

---

# **KBS** TEKNISK RAPPORT

---

**113**

**Studier av keramiska material för  
inkapsling av högaktivt avfall**

Lennart Hydén et al

ASEA -ATOM september 1978

STUDIER AV KERAMISKA MATERIAL FÖR  
INKAPSLING AV HÖGAKTIVT AVFALL

Lennart Hydén et al  
ASEA-ATOM september 1978

Denna rapport utgör redovisning av ett arbete som utförts på uppdrag av KBS. Slutsatser och värderingar i rapporten är författarens och behöver inte nödvändigtvis sammanfalla med uppdragsgivarens.

I slutet av rapporten har bifogats en förteckning över av KBS hittills publicerade tekniska rapporter i denna serie.

I RAPPORTEN INGÅENDE DOKUMENT

- LÄGESRAPPORT AVSEENDE MINERALSTABILITET VID HYDROTHERMAL LÅNGTIDSVERKAN

Lars Bergström  
Göteborgs Universitet

- KERAMERS KEMISKA BESTÄNDIGHET

Roger Carlsson  
Leif Hermansson  
Svenska Silikatforskningsinstitutet

- FÖRSLAG TILL VAL AV MATERIAL FÖR FÖRVARING AV RADIOAKTIVT AVFALL

Roger Carlsson  
Svenska Silikatforskningsinstitutet

- LAKNING AV KERAMER UNDER SIMULERADE DEPONERINGSBETINGELSER

B-M Svensson  
L Dahl  
Studsvik Energiteknik AB

- BESIKTNING I SEM AV KERAMISKA PROV EFTER LAKNINGSTEST I OLIKA MILJÖ

Börje Lehtinen  
Institutet för Metallforskning

- AUGERSTUDIER AV UTLAKADE KERAMPROVER

C Leygraf  
G Hultquist  
Kungliga Tekniska Högskolan

- ESCA-UNDERSÖKNING AV  $Al_2O_3$  EXPONERAT FÖR SIMULERAT GRUNDVATTEN

I Olefjord  
U Rilby  
Chalmers Tekniska Högskola

## Studies of ceramic materials for incapsulation of high-active waste

L Hydén

Canisters with high-active nuclear waste that are buried in the ground, e.g. at 500 m depth in crystalline rock, are exposed to water and, for some time, to elevated temperature. In this case, the temperature is maximized to 80°C. At the time these studies started, the information regarding the chemical composition of the ground water was not complete. Therefore, the leaching tests reported here have been performed in a synthetic ground water somewhat different from the later established "normal" composition.

In order to present the knowledge of "corrosion" on ceramics L Bergström and A Liljestränd compiled a report on stability of minerals at hydrothermal conditions (1) and at Svenska Silikatforskningsinstitutet R Carlsson and L Hermansson made a literature survey on the chemical stability of ceramics (2). R Carlsson also presented a proposal of candidate materials (3).

Bergström and Liljestränd, as a principle, only studied those minerals which are thermodynamically stable at low pressures, low temperatures. This should exclude i.a. mullite (the high-temperature variety of  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ ); cordierite ( $\alpha$ - $\text{Mg}_2(\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18})$ ) as well as the plagioclases (certain Na- and Ca-feldspars). Only  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{TiO}_2$  should meet that requirement. (KBS presents studies on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in other reports.)

An investigation of the resistance of glass-ceramics based on diopside and feldspar is reported by Carlsson and Hermansson; in that report the glass-ceramic material showed a corrosion rate equivalent to 10 mm in 10 000 years in boiling 10% NaOH. No leaching studies were performed on this material, because it should take too long to get the samples.

Samples of cordierite could be obtained quicker as the ceramic group at Metallforskningsinstitutet already worked with cordierite.



Glass-ceramics seemed to be of great interest and contact was established with Corning Glass Works, USA, certainly the most important in this field. It was agreed that Corning should develop the technique to manufacture a full-scale container and investigate the corrosion properties of such a material. The first part of this work soon had to be abandoned for economic reasons, but the corrosion studies are reported in KBS report no 93. Samples of their selected material were incorporated in the corrosion studies performed at Studsvik.

Experience from the manufacture of ceramic bodies this size ( $\varnothing$  0,5 m; L 3 m) had to be considered also. Ifö Electric Högspänning AB had such experience and their porcelain LD was selected for corrosion investigations.

The corrosion testing was performed by AB Atomenergi, Studsvik. The quality of the water to be used was given from the information available for KBS on ground water chemistry in crystalline rock (4). The composition of the water led to the interesting observation that the first period of dissolution was followed throughout the testing by a weight gain from precipitation of new minerals on the surface of the samples. So, the gravimetric methods could not be used for measuring the corrosion rate. The material from Corning, which contains 3,5%  $\text{Li}_2\text{O}$ , could be studied by measuring the content of Li in the water; there is no Li in the synthesized ground water. For the measurements to be valid, the leaching must not be selective. At  $90^\circ$  a loss of material equal to  $11 \pm 6 \mu\text{m}/\text{year}$  was measured between 40 and 150 days (4). The results from Corning's own measurements say 5-18  $\mu\text{m}/\text{year}$ , so the agreement is quite good.

For chemical analysis of the surfaces two electron-spectroscopic methods were selected. Augerelectronspectroscopiæ (AES) is a method to scan the surface with an electron beam ( $\varnothing$  1  $\mu\text{m}$ ), which releases "Augerelectrons" and their energies are analyzed. The depth of information is 5-15 Å (6).

Electron Spectroscopice for Chemical Analysis (ESCA) was also used. This technique is based upon exciting the electrons with X-rays. The smallest area that can be studied is  $1 \text{ mm}^2$  and the depth of information is 10-30 Å (7).

Both methods can be combined with an etching (by argon-ions) of the surface, and if the etching has done no harm to the remaining material, the analysis can be repeated meaningfully. However, the information from these analysis is precluded by the precipitation of new minerals and no information on the corrosion rate of the base materials was gained.

The same phenomenon also disturbed the SEM-studies of the corroded surfaces (5).

In case the studies of glass-ceramics for nuclear waste canisters will be continued, the author wants a few things not to be forgotten: the development of a technique to make a full-size canister looked promising; the material to be used for sealing the lid to the container showed a corrosion resistance similar to that of the base material; an interesting method to measure the corrosion rate without too long testing times is proposed in the report from Corning Glass Works (KBS report 93).

1978-10-05  
LH/VG

## Referenser

1. L Bergström och A Liljestränd: Lägesrapport avseende mineralstabilitet vid hydrotermal långtidsverkan
2. R Carlsson och L Hermansson: Keramers kemiska beständighet
3. R Carlsson: Förslag till val av material för förvaring av radioaktivt avfall
4. B-M Svensson och L Dahl: Lakning av keramer under simulerade deponeringsbetingelser
5. B Lehtinen: Besiktning i SEM av keramiska prov efter laknings-test i olika miljö
6. C Leygraf och G Hultquist: Augerstudier av utläkade keram-prover
7. I Olefjord och U Rilby: ESCA-undersökning av  $Al_2O_3$  exponerat för simulerat grundvatten.

Göteborg 1977-02-21

LÄGESRAPPORT AVSEENDE MINERALSTABILITET VID  
HYDROTHERMAL LÅNGTIDSVERKAN.

## FÖRORD

Uppdraget erhöjls vid samtal 1976-12-08 med K Hannerz och L Hydén ASEA ATOM. Den formella bekräftelsen framgår av brev 1976-12-13 från L Leine till undertecknad L Bergström.

Föreliggande rapport har gemensamt utarbetats av Lars Bergström och Anders Liljestränd. Liljestränd har främst svarat för litteratursöknings- och litteraturreferaten medan Bergström främst svarat för de diskuterande avsnitten. Dock har vi gemensamt diskuterat varje detalj av arbetets uppläggning och genomförande, varför vi valt att gemensamt underteckna rapporten.

Göteborg i februari 1977

Lars Bergström  
Docent

Anders Liljestränd  
Fil kand

## INNEHÅLL

FÖRORD	1
INNEHÅLLSFÖRTECKNING	2
OMFATTNING	3
AVGRÄNSNING AV PROBLEMSTÄLLNINGEN	3
ARBETETS GENOMFÖRANDE	4
GENERELLA SVÅRIGHETER: TIDSASPEKTER	4
GENERELLA SLUTSATSER	5
ÖVERVÄGANDEN AVSEENDE KVARTS, KORUND OCH RUTIL	5
Kvarts	5
Korund	6
Rutil	6
REKOMMENDATIONER	7
A. Fortsatt litteraturstudium	7
B. Termodynamiska överväganden	7
C. Praktiska försök	8
D. Konsult	8
E. Sandwich system för kapseln	8
REFERATDEL:	
KVARTS ( $\text{SiO}_2$ ) LÖSLIGHET OCH STABILITET	9
Slutsatser från utförda experiment	16
REFERENSER	22
KORUND ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) LÖSLIGHET OCH STABILITET	23
REFERENSER	30
RUTIL ( $\text{TiO}_2$ ) LÖSLIGHET OCH STABILITET	31
REFERENSER	34
PLAGIOKLAS ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ - $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) LÖSLIGHET OCH STABILITET	35
REFERENSER	
CORDIERIT ( $(\text{MgFe}^{2+})_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ ) LÖSLIGHET OCH STABILITET	44
REFERENSER	48

## OMFATTNING

Efter samtal med R Carlsson, Silikatforskningsinstitutets förestandare har även de Na-rika plagioklaserna studerats förutom de i brevet specificerade mineralen korund, rutil och kordierit.

Trots att  $\text{SiO}_2$  ej upptogs i den specificerade listan ägnas kvarts ett ganska stort utrymme i den diskuterande delen av rapporten.

Sammanfattning: I föreliggande lägesrapport ges i dess första del sammanfattande diskussioner och rekommendationer och i dess senare del litteraturreferat och referenser.

## AVGRÄNSNING AV PROBLEMSTÄLLNINGEN

Synpunkterna i K Hannerz' PM "Allmänna bakgrund" 76-11-29 och i sammanträdesprotokollet 76-12-02 "Gruppen för avfallskapsel" har varit vägledande.

Tryck- och temperaturregionerna är tämligen väl definierade. I den utförda litteraturundersökningen har dock de angivna tryck- och temperaturangivelserna inte begränsat litteratururvalet. Vi har således tagit med uppsatser som behandlar mineralstabiliteten vid avsevärt mycket högre PT-förhållanden.

Generellt gäller, att de måttliga PT förhållandena, som kan förutses vid lagringsplatsen för radioaktivt avfall, har ringa geologiskt intresse och därför är mängden data i litteraturen från motsvarande PT-förhållanden både fåtaliga och osäkra.

För de flesta mineralomvandlingar är närvaro av vatten en förutsättning. Om vattenfasen kunde elimineras, skulle problematiken förenklas avsevärt. Vi har dock förutsatt, att grundvatten finns närvarande och att dess pH ligger på omkring 8.

Vi har vidare förutsatt, att det sker en kontinuerlig omsättning av vattnet antingen genom konvektion orsakad av uppvärmningen eller genom en kontinuerlig grundvattenström. Möjligheten att uppvärmningen av berggrunden tillsluter sprickor och förhindrar vattenbyte, har vi inte ansett realistisk.

En oroande observation från Storjuktantunneln är, att grundvattnets pH bestämts till 10.4 resp 10.5 vid två provställen. Hur frekventa är sådana extremvärden och/eller kan pH stiga ännu mer?

#### ARBETETS GENOMFÖRANDE

Arbetet har dels genomförts som en konventionell litteraturstudie i geologiska tidskrifter, dels har Chalmers tekniska högskolas bibliotek på vårt uppdrag utfört en datasökning vid de bibliografiska databaserna ESA RECON, CAC och PASCAL i Europa. Genom tillmötesgående från Amerikanska ambassaden hoppas vi få tillgång till bibliografiska databaser i USA, men detta har ännu inte skett.

Ur de dataframtagna referenslistorna har relevanta uppsatser beställts. I många fall har artiklarna varit ryska, varför de måst preliminärt översättas av tillgänglig rysskunnig humanist, vilket givetvis inte underlättat bedömningen av artiklarna. I det refererande avsnittet av denna rapport har endast ett fåtal av de studerade uppsatserna medtagits.

#### GENERELLA SVÅRIGHETER: TIDSASPEKTEN

I de få fall där försök utförts med tidsparameter är denna dels mycket kort (i relation till dem angivna i samband med kärnavfallsavlagringen), dels är tryck, temperatur och aggressiv kemisk miljö av annan storleksordning än vad som beräknas råda vid förvaringsplatsen. I de flesta fall har försök med tidsparameter utförts i slutna system (undantag av andesits påverkan av starkt sura vulkaniska källor, se sid ), där i de flesta fall ett nära jämviktstillstånd uppnåtts och att således reaktionshastigheten successivt minskar. I ett öppet system som troligen råder i lagringsplatsen kan jämvikt ej uppnås i all synnerhet som uppvärmningen kan åstadkomma konvektion. Av detta skäl måste de fåtaliga reaktionshastig-



heterna som finns för aktuella temperaturområden i de flesta fall anses som minimihastigheter.

I geologiska sammanhang är mineralen rutil, korund och kordierit volymmässigt underordnade mineral, varför mycket litet intresse ägnats åt deras stabilitetsförhållanden och vittringsresistens.

#### GENERELLA SLUTSATSER

En allmän princip bör vara att utnyttja mineral, som är stabila vid låga PT-förhållanden. Av detta skäl kan t ex inte mullit (högtemperaturmodifikation av  $Al_2SiO_5$ ) seriöst övervägas som komponent i kapslingsmaterialet. De långa tidsrymderna samt den aktiva strålningsmiljön kan gemensamt inverka så att högtemperaturmodifikationer omvandlas till modifikationer stabila vid lägre PT förhållanden. Av detta skäl bör även kordierit i strikt bemärkelse undandras från diskussionen att kunna användas som kapslingsmaterial.

De i litteraturundersökningen framkomna resultaten anger, att även t ex plagioklaser på grund av sin omvandlingsbarhet bör uteslutas ur detta sammanhang.

Kvarstående mineral efter dessa generella överväganden är lågtemperaturmodifikationerna av kisel-, aluminium- och titanoxider såsom tänkbara mineralkomponenter i kapslingsmaterialet.

#### ÖVERVÄGANDEN AVSEENDE KVARTS, KORUND OCH RUTIL

##### Kvarts

Kvartsens relativa olöslighet framgår av referatdelen. Figurerna 6 och 7 visar dock en starkt ökad löslighet vid de pH värden som t ex observerats i Storjuktan-tunneln. Vidare framgår av litteraturundersökningen, att kristallin kvarts har lägre löslighet än amorf  $SiO_2$  och även lägre än kristobalit och tridymit. Således bör - om  $SiO_2$  användes - en strävan vara att till största del bevara kvartsens kristallina struktur.

En genomgående tendens i denna rapport är, att vattenflöde i görligaste mån bör undvikas vid lagringsplatsen. Om vattenströmning ej kan undvikas, vilket är troligt, kommer detta strömmande grundvatten att nå ett nära jämviktsförhållande i relation till berggrundens kvarts redan före kontakten med kapseln. Om denna utföres med ett hölje av kvarts, kan man förvänta sig, att grundvattnet i det skisserade fallet troligtvis har en liten lösande effekt på kapselmaterialet.

Silikatberggrundens höga kvartshalt torde i sig utgöra en garanti för att hastigheten av sekundär upplösning av kvarts (från en kvartskapsel) torde understiga de hastigheter som framgår av litteraturreferaten. Berggrundens kvartshalt kommer att utgöra en buffert för vidare utlösning.

#### Korund

Litteraturundersökningen visar korundens synnerligen låga löslighet vid de förutsatta tryck- och temperaturförhållandena. Dock ändras lösligheten språngvis vid ökat och minskat pH. (Se fig 7).

Fördelen av korunds lägre löslighet än kvartsens motverkas dock av att grundvattnet ~ på grund av berggrundens avsaknad av korund - knappast kan vara mättat i avseende på  $Al_2O_3$ . Om således grundvattnets pH av en eller annan enledning når de extremvärden, där  $Al_2O_3$  har hög löslighet, kan man förvänta sig, att kapselmaterialet korroderas, om det utförs av korund.

#### Butil

För  $TiO_2$  är de i litteraturstudien framkomna resultaten motsägelsefulla. Syntetisering av rutil visar, att  $TiO_2$  kan transporteras i löst form. Temperaturberoendet framgår dock inte, då resultaten visar mycket stora variationer. Inom pH intervallet 2.5 till 14 uppvisar  $TiO_2$  enligt fig 7 obetydlig löslighet. Lösligheten av rutil är uppenbarligen låg. Analogin med korund är dock uppenbar. Det naturligt förekommande grundvattnet torde inte vara mättat med rutils lösliga komponent, eftersom rutil är ett underordnat eller ofta obefintligt mineral i granitisk berggrund. Härav följer, att vatten i

kontakt med en rutilbelagd kapsel kommer att uppta en liten men dock andel av rutil ifrån kapseln. Processen kommer att fortgå kontinuerligt i ett öppet system och jämvikt kommer inte att inställa sig.

Tidsaspekten för detta förlopp är med föreliggande data omöjlig att kvantifiera.

En sammanfattning av överväganden ger slutsatsen, att

- 1) kunskapen om rutils löslighet är ofullständig
- 2) korund har något bättre känd - och mycket liten - löslighet
- 3) kvartsens egenskaper dels är hyggligt kända och dels att  $\text{SiO}_2$  är överallt närvarande i den kristallina berggrunden, vilket, med upprepning av det föregående, torde medföra ringa upplösning av ett korrosionsskydd av kvarts.

## REKOMMENDATIONER

### A. Fortsatt litteraturstudium

Inom relativt kort tid (1 - 2 månader) kommer ett par amerikanska mot geovetenskap speciellt inriktade databaser att vara kommersiellt tillgängliga för sökning. Fortsatt sökning på dessa rekommenderas liksom inväntan av vad den Amerikanska ambassaden kan uträtta med sin utlovade hjälp från NASA.

### B. Termodynamiska överväganden

Eftersom både rutil och korund har mycket låga lösligheter är det empiriskt svårt att få fram upplösningshastigheter för öppna resp slutna system och olika jonkoncentrationer i lösningsmedlet etc.

För att få fram några parametrar rekommenderas, att de aktuella mineralens egenskaper beräknas utgående från termodynamiska överväganden.

H C Helgesson, Northern University, Evanston, Illinois har publicerat arbeten om termodynamiken i hydrotermala system. Dessa arbeten syns vara vederhäftiga - bekräftat av professor Vannerberg (oorga-

nisk kemi CTH/GU). Av anförda skäl rekommenderar jag, att denne Helgeson får i uppdrag att beräkningsmässigt ta fram värden på löslighet i olika miljöer motsvarande grundvattnets sammansättningsmässiga variationsbredd, samt att genom kända/beräknade termodynamiska data för vissa mineral med mätbara lösningshastigheter genom analogier få fram motsvarande lösningshastigheter för rutil och korund.

#### C. Praktiska försök

Mineralens löslighet bör fastställas i öppna system med förhöjd temperatur och med samtidig radioaktiv strålning vid långtidsförsök.

#### D. Konsult

Professor William S Fyfe, University of Western Ontario, Canada, är ett namn som det aktuella sammanhanget återkommer i uppsats efter uppsats. Han är ursprungligen kemist och nu geolog. Hans kompetens är således synnerligen omfattande, vilket framgår av hans produktion. Fyfe är engagerad i likartade problem i Amerika. Han har vid telefonkontakt sagt sig vara villig ställa sin och även sin institutions kapacitet till förfogande.

#### E. Sandwich system för kapseln

Avfallskapsel bör vara uppbyggd efter flerskiktsprincipen. Ett av skikten bör vara asfalt, vars rheologiska egenskaper och resistens torde vara synnerligen förtjänstfulla i detta sammanhang.

KVARTS ( $\text{SiO}_2$ ) LÖSLIGHET OCH STABILITET

Kvarts löslighet i vatten och vattenlösningar av olika sammansättning har undersökts av ett flertal forskare. Löslichetsförsöken är gjorda dels längs 3-faskurvan, kvarts - vatten - vatten - ånga, dels med avseende på kvarts löslighet vid varierande vätejonaktivitet.

Kvarts termala egenskaper har också behandlats i ett flertal undersökningar. Härvid har stabilitetsområden för de olika  $\text{SiO}_2$  polymorferna noggrant fastställts vid olika tryck och temperatur.

Krauskopf (1955) utförde experiment med naturliga och artificiella kisellösningar i temperaturområdet  $0^\circ - 90^\circ$  vid atmosfärstryck.

Följande slutsatser framkom vid försöken:

- 1) Amorf kisel uppvisade en löslighet på 60 - 80 ppm vid  $0^\circ \text{C}$ , 100 - 140 ppm vid  $25^\circ \text{C}$  och 300 - 380 ppm vid  $90^\circ \text{C}$ . Detta var i form av molekyldispersion, d v s äkta lösning. Det lösta kislet befanns så gott som alltid vara i form av  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ . Kristallina former av  $\text{SiO}_2$  har lägre löslighet. (Se Morey Fournier & Rowe).
- 2) Lösligheten för amorf kisel påverkades mycket litet av pH-variationer mellan 0 - 9 men ökade hastigt vid pH överstigande 9.
- 3) Opal löstes mycket långsammare än kiselgel och kolloidal kisel beroende på dess mindre specifika yta: 3 ppm vid  $25^\circ \text{C}$  på två månader.

Försöksresultaten presenteras i tab (1), (2) och (3) samt i fig (1).

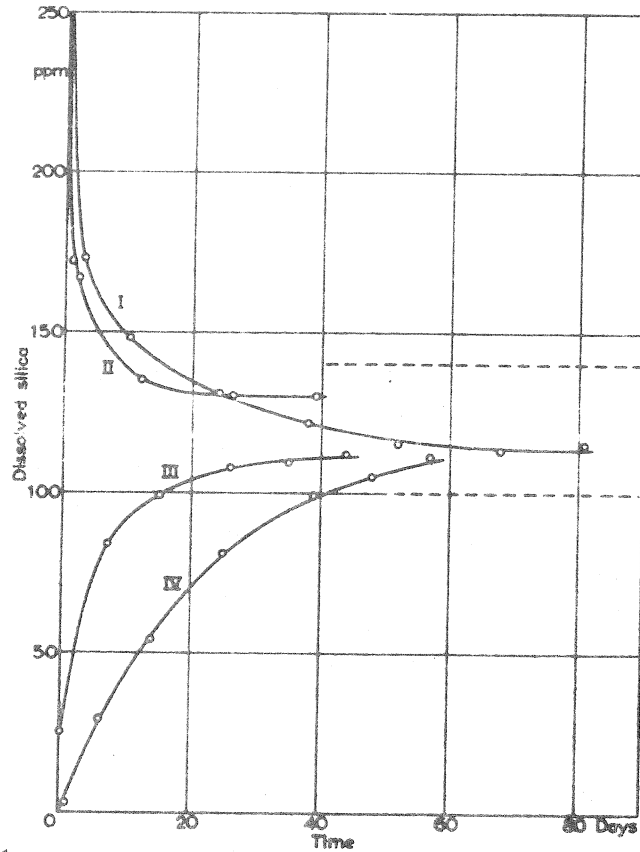


Fig 1 Representative runs showing approach to the solubility equilibrium from both sides. Dashed lines show the solubility range for 25°C. 100-140 p.p.m. SiO<sub>2</sub>, as given by ALEXANDER, HESRON, and ILER (1954).  
 Curve I: Hot-spring water boiled to dissolve most of the silica. Initial total SiO<sub>2</sub> 320 p.p.m.; initial dissolved SiO<sub>2</sub> 284 p.p.m.; pH during run 7.7-8.3.  
 Curve II: Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> solution neutralized with HCl. Initial total SiO<sub>2</sub> 975 p.p.m.; initial soluble SiO<sub>2</sub> 544 p.p.m.; pH during run 7.3-7.9.  
 Curve III: Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> solution neutralized with HCl, aged and diluted. Initial total SiO<sub>2</sub> 187 p.p.m.; initial dissolved SiO<sub>2</sub> 25 p.p.m.; pH 8.3-7.4. Same as Curve I in Fig. 2.  
 Curve IV: Silica gel in distilled water. pH 5.2-5.6.

Tab 1 Disaggregation of silica sols

pH	Initial concentrations of silica		Dissolved silica after						
	Total	Dalvd.	3 days	10 days	24 days	38 days	52 days	68 days	81 days
8.2	150	53	59	66	78	90	93	95	98
7.9	75	27	31	36	51	62	64	68	70

First run: Temperature 22-27°C. Erlenmeyer flasks with cork stoppers. Solutions are diluted hot-spring water. All concentrations in parts per million of SiO<sub>2</sub>.

pH	Initial concentrations of silica		Dissolved silica after						Total after 35 days
	Total	Dalvd.	7 days	15 days	26 days	35 days	44 days	151 days	
7.4	187	25	64	99	108	109	112	113	180
7.1	94	13	47	60	67	67	70	71	90
6.9	47	6	23	30	34	36	37	39	46

Second run: Temperature 22-27°C. Pyrex bottles with glass stoppers. Solutions made by ageing and diluting a Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> solution neutralized with HCl.

Tab 2 Effect of gel on precipitation of silica, and influence of pH on rates of polymerization and precipitation.

	Filtered solution			Solution with gel		
	Total	Dalvd.	pH	Total	Dalvd.	pH
Original	332	332		332	332	
1 day		330	6.6		304	6.8
4 days		326			262	
8 days		296			214	
14 days		296		198	189	
24 days	320	300	6.2	177	172	6.9
24 days	320	300	8.6	177	172	8.3
25 days		268	8.0		169	7.5
28 days		210	8.0		148	7.5
35 days	312	150	7.8	138	133	7.9

Temperature 22-27°C. Erlenmeyer flasks with cork stoppers. Solution obtained from dissolution of silica gel at 90°. First sample filtered, second left in contact with gel. pH changed on the twenty-fourth day by addition of NaOH solution. All concentrations in parts per million of SiO<sub>2</sub>.

Tab 3 Solubility of amorphous silica at 90 ± 5°C and at 0-5°C.

	Dissolved silica after						Total	pH
	1 day	4 days	8 days	12 days	18 days	26 days	18 days	8 days
Blank	2	4	9	30	43	60	43	8.7
Gel	193	284	355	375	330	—	330	7.9
Opal	79	136	181	165	194	334*	194	8.3

\* The bottle containing opal leaked excessively after 18 days, so that the last high reading may be an effect of concentration by evaporation more than of dissolution.

At 90 ± 5°C: Finely crushed opal and commercial silica gel placed in ordinary distilled water in glass-stoppered Pyrex bottles. Bottles shaken once daily. All concentrations in parts per million of SiO<sub>2</sub>.

Dissolved silica after	0 days	8 days	15 days	23 days	32 days
Gel + distilled water	0	22	36	46	56
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> solution	312	96	88	85	84

At 0-5°C: First solution commercial silica gel in distilled water. Second solution prepared by neutralizing with HCl a Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> solution containing initially 1440 p.p.m. SiO<sub>2</sub>. Second solution clear for 15 days; then a heavy gelatinous mass collected on the sides and bottom of the bottle. Both solutions in glass-stoppered Pyrex bottles.

White, Brannock och Muratas undersökningar av kisel i heta källor (1956) uppvisar resultat i stort sett överensstämmande med Krauskopfs experimentella bestämningar av kvarts löslighet i vatten.

Kitahara (1960) utförde löslighetsförsök med kvarts i temperaturintervall 140° - 370° C. Trycket varierades från 4 - 208 atm. Kitahara använde vid försöken kvartsblock om 5 x 10 x 15 mm tillsammans med destillerat vatten i autoklav. Lösligheten bestämdes medelst vikt-förlustmetoden.

Resultaten framgår av tab (4) och fig (2). Vid 140° var lösligheten så liten, att den ej gick att mäta.

Tab 4 The solubility in the three-phase field

Temperature °C	Pressure atm	Time hr	Solubility weight %	
			This work	G. C. Kennedy
140	4	120	0	
160	6	120	0.008	0.007
200	15	120	0.026	0.027
240	33	120	0.045	0.043
280	63	96	0.058	0.063
300	87	96	0.062	0.068
320	113	48	0.065	0.071
340	145	48	0.065	0.071
360	184	24	0.053	0.056
370	208	24	0.025	0.023

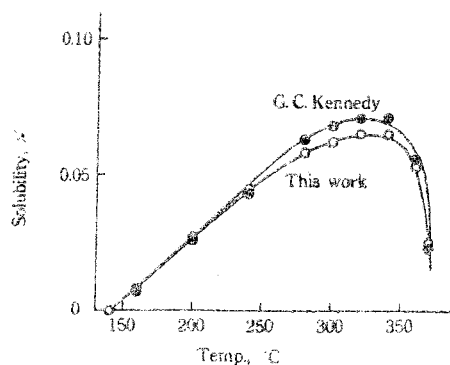


Fig 2 Solubility curves in the three-phase field



Morey, Fournier och Rowe (1962) undersökte lösligheten hos kvarts i vatten genom tre typer av experiment:

- 1) Vid 1 000 atm  $\text{PH}_2\text{O}$  och temperaturer varierande från  $45^\circ\text{C}$  -  $300^\circ\text{C}$ .
- 2) Vid hydrostatiska tryck avpassade för samexistens av tre faser: vattenånga - vatten och kvarts i temperaturområdet  $69^\circ\text{C}$  -  $240^\circ\text{C}$ .
- 3) Långtidsstudie för upplösning av kvartskorn som kontinuerligt agiterats i vatten vid rumstemperatur.

Resultaten redovisas i tab (5), (6) och (7) samt i fig (3).

The solubility of quartz in water in the temperature interval from  $25^\circ$  to  $300^\circ\text{C}$

Tab 5. Solubility of quartz in water at 1000 atm  $\text{P}_{\text{H}_2\text{O}}$

Temperature ( $^\circ\text{C}$ )	Duration of run in days	$\text{SiO}_2$ content of the initial solution p.p.m.	Final $\text{SiO}_2$ content p.p.m.
45	150	0	21
45	46	0	19
45	23	0	19
75	24	19	38
75	12	19	36
90	17	36	57
90	10	36	53
100	46	0	69
100	35	0	66
100	29	0	66
105	7	93	81
110	2	92	80
116	7	100	106
120	17	120	111
120	13	120	112
120	8	120	114
125	21	163	120
125	5	111	120
137	12	91	143
137	11	91	144
137	7	91	147
145	3	163	173
150	7	100	177
160	4	226	206
160	3	226	204
160	11	276	206
160	7	276	210
170	2	165	236
185	4	288	283
180	2	208	288
200	4	636	238
200	3	626	230
225	15	120	444
246	3	34	558
245	6	106	670
270	24	890	730
273	2	825	775
297	2	670	890
297	4	670	890
300	1	775	820
300	1	822	924

Tab 6 Solubility of quartz in liquid water along the three-phase curve,  
gaseous water + liquid + quartz

Temperature (°C)	Water pressure in (atm)	Duration of run in days	SiO <sub>2</sub> content of the initial solution p.p.m.	Final SiO <sub>2</sub> content p.p.m.
69 ± 1	0.29	116	0	23
84	0.55	18	0	29
84	0.55	8	0	23
136	3.1	4	0	99
136	3.1	3	0	100
190	12.4	5	0	236
219	22.5	7	0	332
219	22.5	3	0	318
219	22.5	1	0	208
240	33.0	2	0	440

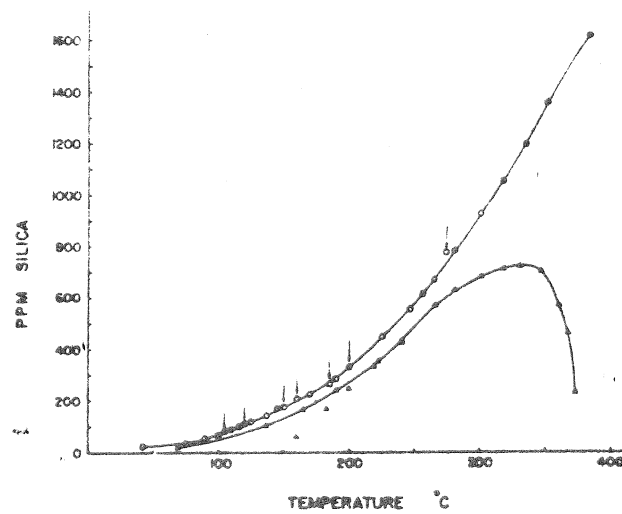


Fig 3 The solubility of quartz in water as a function of temperature at selected pressure. The upper curve, defined by circles, shows the variation of solubility with temperature at a constant pressure of 1000 atm. Arrows indicate runs in which quartz was precipitated from initially supersaturated solutions. The lower curve, defined by triangles, shows the variation in solubility along the three-phase curve: gaseous water + liquid + quartz; above 100°C the pressure at each point along this curve is essentially the vapour pressure of water at the given temperature. The solid circles and triangles are plotted from the results of KENNEDY (1960) and the hollow circles and triangles show the results of the present investigation.

The solubility of quartz in water in the temperature interval from 25° to 300°C

Tab 7 Colorimetric silica dissolved at 25°C from quartz grains placed with 400 ml of water into polyethylene bottles and rotated at 75 rev/min

Run A <sup>a</sup>		Run B <sup>b</sup>		Run C <sup>c</sup>		Run D <sup>d</sup>	
Time in days	Silica p.p.m.	Time in days	Silica p.p.m.	Time in days	Silica p.p.m.	Time in days	Silica p.p.m.
13	6.5	61	5	20	6	20	5
22	12	75	6	38	10	38	9
29	16	110	8	68	16	68	14
36	20	131	9	95	22	95	19
42	23	150	12	123	27	123	26
55	32	167	15	148	32	148	30
64	37	197	17	167	36	167	34
71	40	215	20	181	40	181	36
76	44	230	21	199	45	199	41
85	50	244	24	235	55	235	50
91	53	259	28	249	59	249	52
98	57	266	32	272	68	272	58
106	68	314	37	299	75	299	62
117	71	327	45	327	83	327	69
126	81	369	67	361	94	361	78
148	96	386	80				
161	112	417	5				
187	132	444	5				
215	166	472	5				
229	182	495	5				
260	212	516	6				
279	241	530	6				
296	276						
315	290						
323	329						
347	341						
363	376						
380	372						
394	332						
404	296						
422	271						
437	223						
460	264						
476	300						
492	300						

<sup>a</sup> 15 g quartz, sized 80-104 mesh.

<sup>b</sup> 4 g quartz, sized 80-100 mesh, preheated at 800°C.

<sup>c</sup> 15 g quartz, sized 20-100 mesh.

<sup>d</sup> 15 g quartz, sized 20-100 mesh, preheated at 800°C.

### Slutsatser från utförda experiment

- (1) Över  $150^{\circ}$  uppnås mättade kvartslösningar i jämvikt med kvarts på ganska kort tid.
- (2) Den ökade lösligheten av kvarts vid ökad temperatur och den större benägenheten för transformation i fast tillstånd tenderar att eliminera spänningstillstånd i kvartskornen, vilket kan förändra dess löslighet.
- (3) Det är troligt, att kiselinnehållet i många heta källor styrs av jämvikten mellan kvarts och löst  $\text{SiO}_2$ . Jämviktstemperatur ca  $150^{\circ}$  C. Vattnet i många heta källor och geysrar i Yellowstone är omättat vid temperaturer på  $80 - 95^{\circ}$  C men mättat vid  $175 - 275^{\circ}$  C.
- (4) Kvantiteten löst  $\text{SiO}_2$  i de flesta naturligt förekommande vatten runt  $25^{\circ}$  C beror inte av kvarts löslighet. Det syns här istället vara omvandlingen av andra silikater som t ex fältspater och utfällning av olika lermineral, som styr kiselinnehållet i vattnet.
- (5) Vid ringa eller liten cirkulation i ett  $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  system sker efterhand en utfällning av kvarts.
- (6) I starkt agiterade system kan kvarts överföra en större mängd  $\text{SiO}_2$  i lösning, beroende på en hastigare diffusion.
- (7) Någon  $\text{SiO}_2$ - fas, troligtvis kvarts, uppvisade en löslighet på 6 ppm ( $\pm 1$ ) vid  $25^{\circ}$  C och 1 atm totaltryck.

Holland (1967) presenterar ett sammanställningsdiagram för kvarts löslighet i vatten (fig 4) med utgångspunkt från data av Kennedy (1950) Khitarov (1956), Kitahara (1960), Morey & Hesselgesser (1951), Siever (1962), Morey, Fournier & Rowe (1962) Weill & Fyfe (1964), Anderson & Burnham (1965) och Kennedy, Wasserburg, Heard & Newton (1962). Holland visar även en jämförelse mellan lösligheten för kvarts, kristobalit och amorf kisel i vatten. Temperaturområde  $25^{\circ} - 250^{\circ} \text{C}$ , fig (5).

Tabell (8) visar lösligheten för kvarts i vatten utmed 4 "geotermobarer."

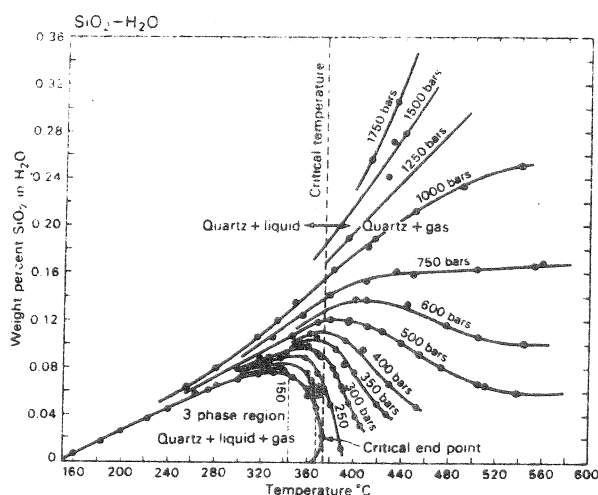


Fig 4' The solubility of quartz in water at temperatures up to  $560^{\circ}\text{C}$  and pressures up to 1750 bars. (From Kennedy, 1950, *Econ. Geol.*, 45, 629-653.)

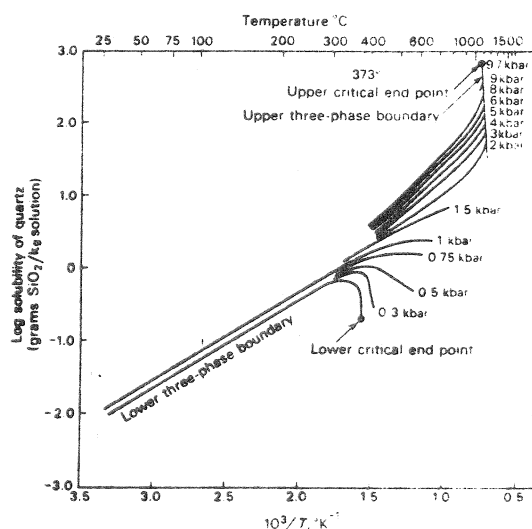


Fig 4'' Summary diagram for the solubility of quartz in water. Data from Kennedy (1950), Khitarov (1956), Kitahara (1960a), Morey and Hesselgesser (1951), Siever (1962), Morey, Fournier, and Rowe (1962), Weill and Fyfe (1964), Anderson and Burnham (1965), and Kennedy, Wasserburg, Heard, and Newton (1962). At the lower critical end point solid quartz is in equilibrium with a fluid phase saturated with quartz and consisting almost entirely of water; at the upper critical end point solid quartz is in equilibrium with a fluid phase saturated with quartz and consisting largely of  $\text{SiO}_2$ .

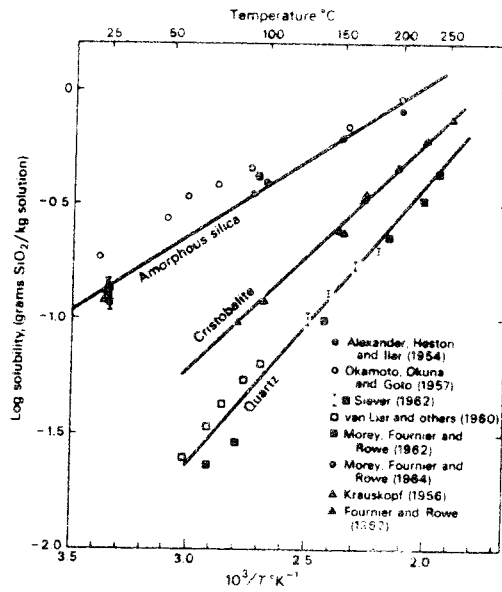


Fig 5 The solubility of quartz, cristobalite, and amorphous silica in water between 25° and 250°C.

Tab8 Solubility of quartz in water along 4 geothermobar

Thermal Gradient:	Solubility (gram SiO <sub>2</sub> /1000 gram solution)			
	35°C/km		100°C/km	
	100 atm/km	300 atm/km	100 atm/km	300 atm/km
Temperature (°C)				
15	0.006	0.006	0.006	0.006
100	0.060	0.064	0.055	0.062
200	0.38	0.40	0.29	0.31
300	0.81	1.3	0.76	0.91
400	1.9	2.8	0.79	1.8
500	3.2	6.9	0.72	3.5
600	5.1	15	0.76	6.0
700	10.2	29	1.20	11

Siegel (1974) visar att lösligheten för kvarts och amorf kisel (opal eller gitterdefekt kristobalit) varierar med vätejonaktiviteten i lösningen. Normalt är lösligheten av amorf kisel ca 20 ggr större än för kvarts, men då pH i lösningen överstiger 9, kommer de båda mineralerna att bete sig lika, med hänsyn tagen till löslighetsgraden och kvantiteten  $\text{SiO}_2$  i lösning. Fig (6) och (7).

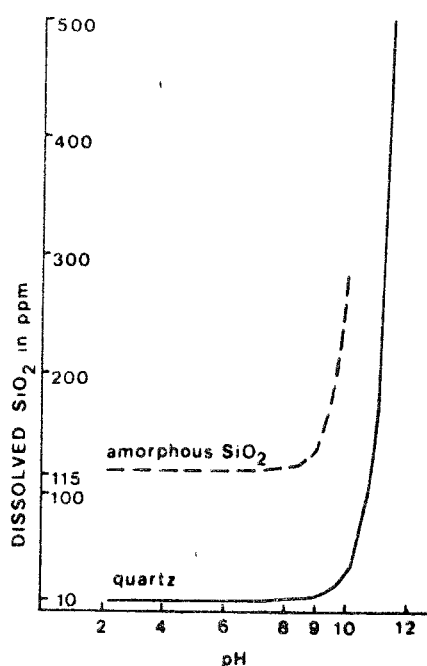


Fig 6. Solubility of crystalline and amorphous silica in relation to pH (at 25°C).

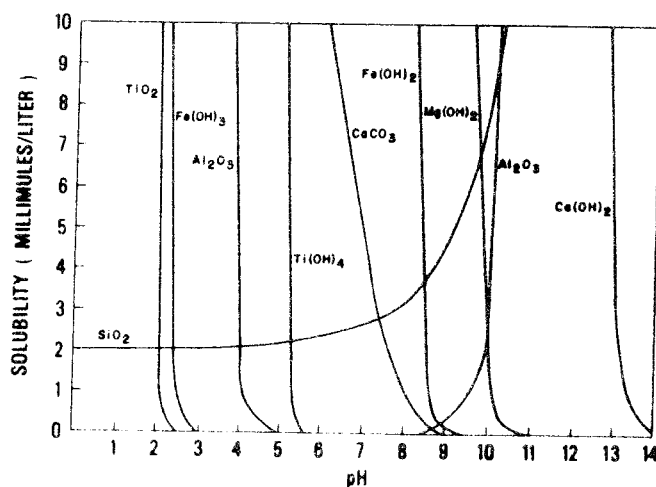


Fig 7. Solubility changes with variation in pH for some components liberated by chemical weathering. (Reproduced from Loughnan, 1969, *Chemical Weathering of the Silicate Minerals*, Elsevier, New York, 154 pp.)

Observera  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dubbelkurva i figur 7

Stabilitetsförhållanden för de olika  $\text{SiO}_2$ -polymorferna har undersökts av många forskare sedan lång tid tillbaka. Resultatet av detta framgår av tab (9) och fig (8)

Tab 9

- $\alpha$ -Quartz: stable at atmospheric temperatures and up to 573°C.  
 $\beta$ -Quartz: stable from 573°C. to 870°C. Can exist metastably above 870°C.  
 $\delta$ -Quartz: a supposed non-piezoelectric form of quartz formed below -183.5°C. (Osterberg, 1936; Balamuth *et al.*, 1936).  
 $\alpha$ -Tridymite: can exist at atmospheric temperatures and up to 117°C. but is not the stable form in this range.  
 $\beta_1$ -Tridymite: can exist between 117° and 163°C. but is not the stable form in this range.  
 $\beta_2$ -Tridymite: can exist above 163°C. and is the stable form from 870° to 1470°C.; above 1470°C. it can exist but is unstable: melts at 1670°C.  
 $\alpha$ -Cristobalite: can exist at atmospheric temperatures and up to 200°-275°C. but is not the stable form in this range.  
 $\beta$ -Cristobalite: can exist above 200°-275°C. and is stable from 1470° to its melting point, 1713°C.  
Keatite (silica K): a high-pressure synthetic phase, not yet found in nature, produced at 380°-585°C. and 5000-18,000 lb./in.<sup>2</sup> pressure. Stability range unknown (Keat, 1954; Sosman, 1954).  
Coesite (silica C): a high-pressure phase, produced at 500°-800°C. and 35,000 atmos. pressure (Coes, 1953; Sosman, 1954) Found in rocks subjected to the impact of large meteorites.  
Amorphous silica: quartz crystals shock-loaded to 360-600 kilobars become amorphous to X-ray diffraction and have  $n$  1.46,  $D$  2.22. This amorphous state is less dense and stable than coesite but more stable than quartz (De Carli and Jamieson, 1959).  
Silica O: common at room temperatures in synthetic products, and represents a solid solution series from  $\text{SiO}_2$  towards  $\text{LiAlO}_2$  (Roy, 1959).  
Stishovite: a high density form of silica,  $D$  4.3, synthesized at 160,000 atmospheres and > 1200°C.; recognized in Meteor Crater, Arizona (Stishov and Popova, 1961; Chao *et al.*, 1962).  
Melanophlogite: a low-temperature cubic polymorph,  $a$  13.402Å,  $Z$  48,  $D$  2.06 (Skinner and Appleman, 1962).  
Silica glass (vitreous silica; lechatelierite): can exist at room temperatures and up to 1000°C. when its rate of crystallization rapidly increases. It is an unstable glass at all temperatures below 1713°C.



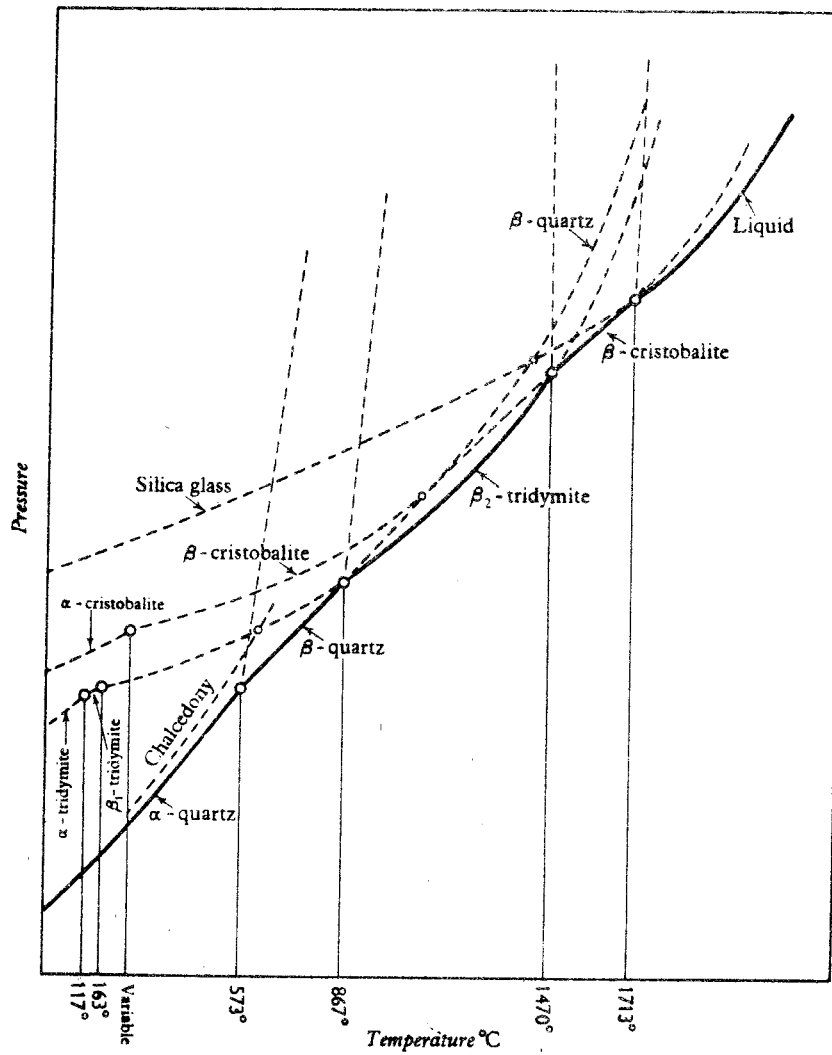


Fig 8' The stability relations of the silica minerals (after Fenner, 1913).

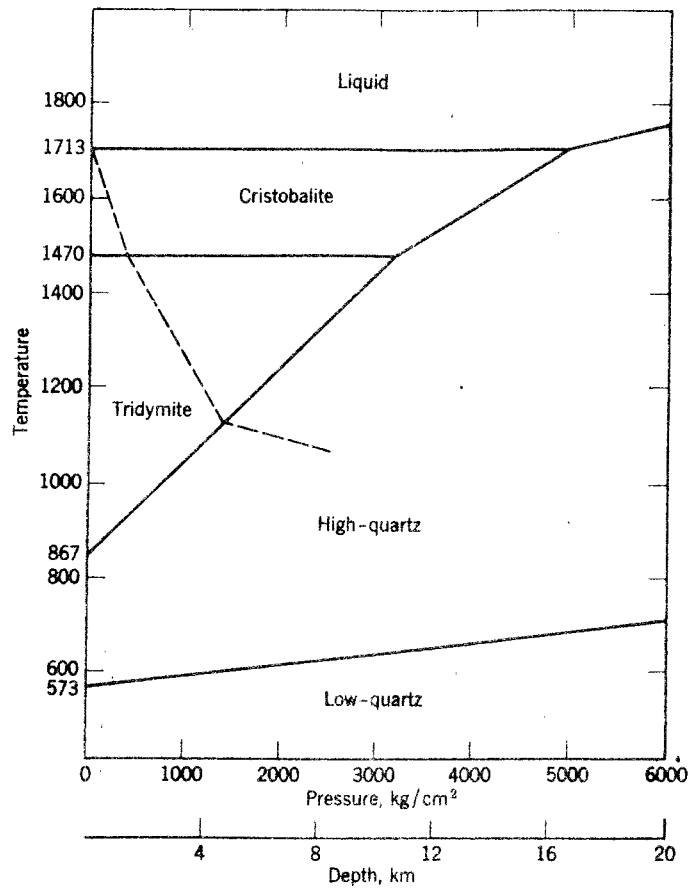


Fig 8'' Stability relations of the different forms of SiO<sub>2</sub>. Solid lines, dry system (*Ann. Rep. Geophys. Lab.* 1952-53, p. 61); dotted lines, liquidus under water-vapor pressure (*Bull. Geol. Soc. Amer.* 66, 149, 1955).

Krauskopf K.B.

Dissolution and precipitation of silica at low temperatures.  
Geochim. et Cosmochim. acta 1965 Vol 10 pp 1-26

White D.E. Brannock & Murata

Silica in hot-spring waters.  
Geochim. et Cosmochim. acta 1965 Vol 10 pp 27 - 59.

Kitahara S.

The solubility of quartz in water at high temperatures and high pressures. The Rev. of Phys. Chem. of Japan 1960 Vol 30:2 pp 109 - 115.

Kennedy, G.C.

A portion of the system silica-water.  
Econ. Geol. 1950 Vol 45 pp 629 - 53.

Morey, G.W., Fournier & Rowe

The solubility of quartz in water in the temperature interval from 25 - 300 degrees C.  
Geochim. et Cosmochim. acta 1962 Vol 26 pp 1029 - 43.

Holland, H.D.

The solubility of quartz and other SiO<sub>2</sub> polymorphs Geochemistry of hydrothermal ore deposits 1967 pp 388 - 393.

Deer, Howie & Sussman

Rock forming minerals 1963 Vol 4 Framework Silicates pp 179 - 230.

Siegel F.R.

Applied Geochemistry, 1974 pp 64 - 120.

Barth T.F.W.

Theoretical Petrology 1962 p 76.

## KORUND ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) LÖSLIGHET OCH STABILITET

Artiklar som behandlar lösligheten av korund i vatten och akvatiska lösningar upptas i huvudsak av undersökningar i temperatur-och tryckområdet  $300^\circ - 800^\circ \text{ C}$  respektive 500 - 6 000 bar.

Den nedre temperaturgränsen vid kinetiska löslighetsförsök med korund sättes till  $300^\circ \text{ C}$ , då lägre temperaturer enligt Rumyantsev skulle innebära att extremt långa tider skulle erfordras för uppnående av jämvikt i lösningen.

Enligt beräkningar av Rumyantsev (1973) baserade på en aktiveringsenergi i lösningen = 33,5 kcal/mol ( $300 - 350^\circ \text{ C}$ ) under  $T = 9$  dygn vid  $300^\circ \text{ C}$  skulle följande tider erfordras för jämvikt:

$250^\circ \text{ C}$	- 150	dagar
$150^\circ \text{ C}$	- 838	år
$100^\circ \text{ C}$	- 175.000	år
$25^\circ \text{ C}$	- 15.400.000	år

Vidare har fasrelationer i systemet  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$  noggrant undersökts av ett flertal forskare bl a av G C Kennedy (1959).

Ganeev och Rumyantsev (1973) har undersökt fasjämvikten  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$  och  $\text{Al}(\text{OH})_3$  - lösningar.

Vid löslighetsförsöken användes en viktminskningsmetod, där 0,5 - 1,0 mm tjocka plattor av syntetisk korund inneslutna i silverinklädda auto-



Efter försöken tvättades kulorna i vatten och sprit, varpå de vägdes. Angiven vikt utgörs av medelvärdet för 3 - 6 vägningar med en standarddeviation på 1 mg. Viktminskningen varierade från 0 - 12 mg.

Skillnaden mellan experimentresultatet vid varje T motsvarar skillnaden i löslighet för motsvarande T.

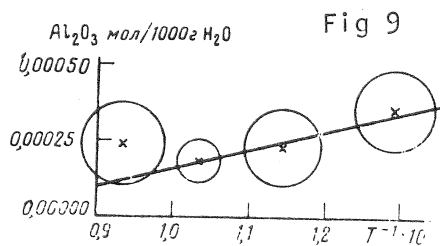
Medelvärdet för lösligheten vid 43 mätningar var 0,0025 vikts % med en standarddeviation på 0,0012 vikts %.

Resultaten framgår av tab (11) och fig (9).

Tab 11 Korunds löslighet i vatten vid 6kbar (vikts%)

500°	600°	700°	800°	500°	600°	700°	800°
0,0059	0,0040	0,0027	0,0051		0,0025	0,0005	
0,0040	0,0014	0,0026	0,0021		0,0019	0,0028	
0,0028	0,0046	0,0014	0,0016		0,0038	0,0023	
0,0023	0,0029	0,0014	0,0014		0,0014	0,0009	
0,0019	0,0028	0,0024	0,0021		0,0008	0,0009	
0,0040	0,0019	0,0009	0,0019				
	0,0010	0,0015	0,0028				
	0,0040	0,0023	0,0038				
	0,0024	0,0015	0,0010				
				<i>Среднее содержание и квадратичная погрешность</i>			
				0,0035	0,0023	0,0017	0,0024
				±0,0014	±0,0012	±0,0005	±0,0013

Medelvärde (kvadratisk avvikelse)



Растворимость корунда в воде при 500—800° и 6 кбар

Rumyantsev (1975) presenterar i sin artikel resultat från experimentella studier av kinetiken vid lösning av korund i NaOH. Temperaturerna var under försöken  $300^{\circ} - 450^{\circ} \text{C}$  vid ett konstant tryck av 500 atm. Vid försöken användes stavar av vit syntetisk safir, 60 mm långa och med 4,5 mm diameter. Dessa var under försöken inneslutna i korrosionsresistenta autoklaver av stål med  $65 (\pm 3)$  ml volym. Resultaten för löslighetsförsöken redovisas i tab (12).

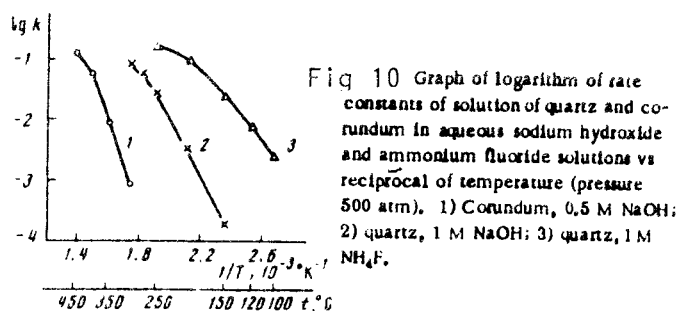
Tab 12 Results of Experiments on Kinetics of Solution of Corundum in Aqueous 0.5 M NaOH at Various Temperatures ( $p = 500$  atm)

$\tau, \text{h}$	$c, \text{g/liter}$	$\tau, \text{h}$	$c, \text{g/liter}$	$\tau, \text{h}$	$C_s, \text{g/liter}$	$\tau, \text{h}$	$C_s, \text{g/liter}$
300° C		350° C		400° C		450° C	
14	1.3	5	6.2	0.5	5.0	0.167	4
39	3.5	10	7.4	1	7.9	0.5	8.6
70	5.1	15	12.1	1.5	11.0	1	12.4
108	8.7	17.5	14.2	2	12.2		
144	11.1	20	13.2	3	14.9		
180	14.3	25	15.9	4	18.7	3	20.2
				5	18.6	5	20.1
234	16.5	30	17.6			7.5	20.9
360	16.5	36	18.7	7	21.1	10	20.6
		48	17.7	9	20.0	15	20.6
		60	17.8	12	20.1		
				18	19.6		
				36	20.7		
				48	20.2		

Note: The printers' rules mark the experiments in which equilibrium was attained. The mean values of  $C_s$  for calculating the solution rate constants were taken to be as follows: 300°C-16.5; 350°C-17.9; 400°C-20.1; 450°C-20.5 g/liter.

Dessa data medger möjlighet till beräkning av löslighetskonstant för korund enligt formel  $dC/dt = kS (C_a - C_T)$  där  $C_a$  är aluminiumoxidinnehållet i den mättade lösningen,  $C_T$  är koncentrationen i lösningen vid tiden T och S är arean för det utsatta mediet.

Resultaten vid beräkning av löslighetskonstant för korund och kvarts är plottade i fig (10).



Ur figuren kan utläsas, att temperaturberoendet för konstituenterna uppvisar ett likartat förlopp. Men den absoluta temperaturen, då de har samma löslighetsvärde, skiljer sig markant i ordning  $\text{SiO}_2(\text{NH}_4\text{F}) - \text{SiO}_2(\text{NaOH}) - \text{Al}_2\text{O}_3(\text{NaOH})$ .

Ganeev, Menkovskij och Rumyantsev (1970) utförde försök på korunds löslighet i alkaliska vattenlösningar vid förhöjda tryck och temperaturer: 400 - 2 000 atm respektive  $460^\circ$  och  $500^\circ \text{C}$  ( $\pm 3^\circ$ ).

Undersökningen utfördes i ångkokare med 50 ml volym. Plattor av syntetisk korund och kemiskt rena reagenser användes. Vid beräkningarna användes vikt förlustmetoden. Uppehållstiden för proven i de angivna tryck och temperaturområdena var 2 - 5 dygn, vilket garanterade jämvikt i systemet.

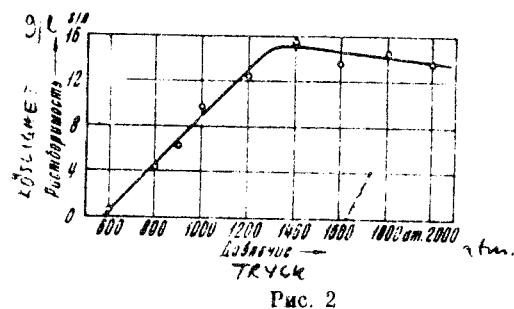
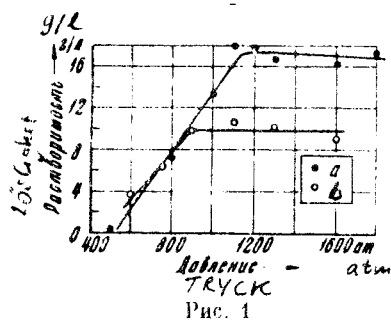


Fig 11 : Tryckberoendet för lösligheten av korund i vattenlösningar av natriumhydroxid vid  $460^\circ\text{C}$  konc a:50 g/l b:25 g/l

Fig 12 : Tryckberoendet för lösligheten av korund i en lösning av 100 g/l  $\text{NaHCO}_3$  vid  $500^\circ\text{C}$

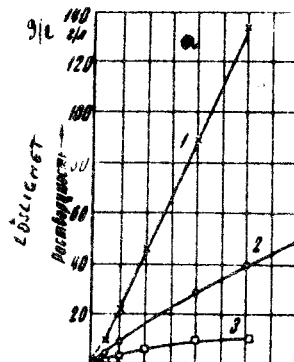
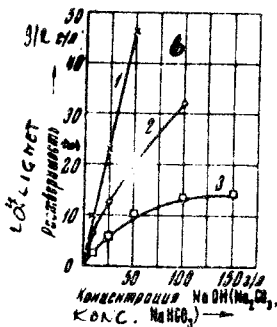


Fig 13 Зависимость растворимости корунда в водных растворах  $\text{NaOH}$  (1),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (2) и  $\text{NaHCO}_3$  (3) от концентрации при температурах  $460^\circ$  (a) и  $500^\circ$  (б) (давление 1600 ат)

Konc.beroendet hos lösligheten för korund i vattenlösningar av  $\text{NaOH}$  (1),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (2),  $\text{NaHCO}_3$  (3) vid temp.  $460^\circ$  (a) och  $500^\circ\text{C}$  (b) tryck: 1600 atm

(1) Löslighetens beroende av trycket i en 3,4 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -lösning uppvisar en komplicerad karaktär, vilket framgår av resultaten som redovisas i fig (11).

(2) Resultatet från studiet av lösligheten i vattenlösningar av  $\text{NaHCO}_3$  beroende av trycket visas i fig (12).

(3) Lösligheten av korund beroende på lösningens koncentration framgår av fig (13).

Författarnas slutsats är, att lösligheten för korund i vattenlösningar av hydrolyserbara salter ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) vid förhöjda tryck och temperaturer helt bestäms av den alkalimetallhydroxid, som ingår i lösningen och medverkar vid hydrolysen.

Kennedy (1959) har studerat fasrelationerna i systemet  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$  vid höga tryck och temperaturer. Resultaten presenteras i två fasdiagram (fig 14, 15), som representerar två undersökta tryckområden: 5 000 - 40 000 atm respektive 0 - 2 000 atm. Temperaturen under försöken varierades mellan  $100^\circ - 600^\circ \text{C}$ .

För att kunna bestämma fasgränserna användes en "piston-anvil" utrustning, vari prover kördes flera hundra gånger. Begynnelsematerialet i alla dessa försök var en blandning av 50 % gibbsit och 50 % bayerit. Gibbsiten utgjordes av Bakeranalyserad "aluminiumhydroxid", och bayeriter var framställd genom neutralisering av  $\text{AlNO}_3$  med  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Försöksresultaten med "piston-anvil" utrustning är listade i tab (12).



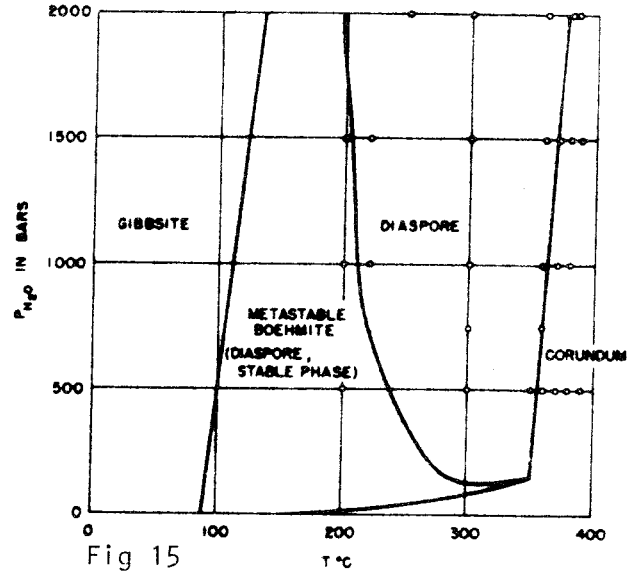
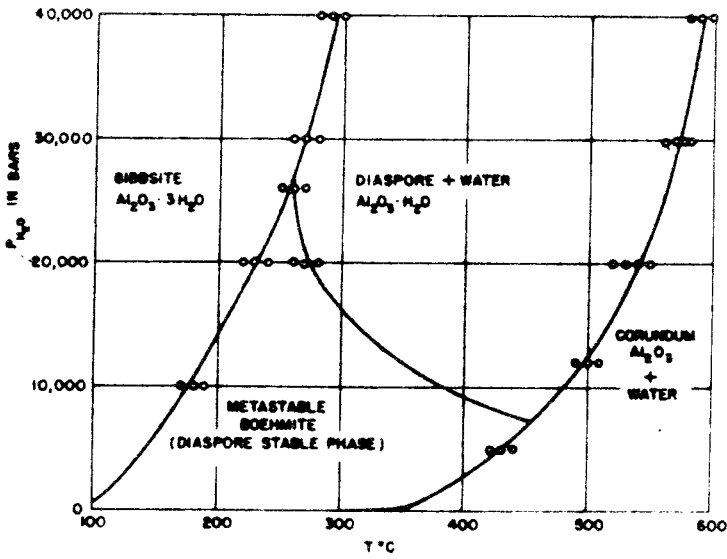


FIGURE 1. PHASE RELATIONS AT HIGH H<sub>2</sub>O PRESSURES IN THE SYSTEM Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O

Fig 15 Phase relations at low H<sub>2</sub>O pressures in the system Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O.

Fig 14 Phase relations at high H<sub>2</sub>O pressures in the system Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O.

Runs with piston-anvil device in system Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O

Temperature C°	Pressure in Kilobars	Products
420	5	Boe
430	5	Boe + Cor
440	5	Cor
170	10	Ba + Gi
180	10	Boe
190	10	Boe
220	20	Ba + Gi
230	20	Ba + Gi + Boe
240	20	Boe
260	20	Boe
270	20	Boe
280	20	Boe + Di
520	20	Di
530	20	Di
540	20	Di
550	20	Cor
250	26	Ba + Gi
260	26	Ba + Gi + Di + Boe
270	26	Boe + Di
260	30	Ba + Gi
270	30	Ba + Gi + Di + Boe
280	30	Boe + Di
560	30	Di
570	30	Di
575	30	Cor
580	30	Cor
280	40	Ba + Gi
290	40	Ba + Gi
300	40	Di
580	40	Di
590	40	Di
600	40	Cor

Gi = Gibbsite  
 Ba = Bayerite  
 Di = Diaspore  
 Boe = Boehmite  
 Cor = Corundum

Tab 12

## REFERENSER

Rumyantsev V.V.

Role of adsorbed water in hydrothermal dissolution and crystallization of quartz and corundum. Kristallografiya 1975 Vol 20 no 4 pp 870-2.

Ganeev I.G. Menkovskij & Rumyantsev

Solubility of Corundum in aqueous alkaline solutions at high pressures and temperatures.  
Dokl. Akad. Nauk. SSSR 1970 Vol 191 no 5 pp 1057 - 9.

Ganeev I.G. Menkovskij & Rumyantsev

Solubility of corundum in high-temperature alkaline solutions.  
Izv. Akad. Nauk. SSSR, Neorg. Mater. 1974  
Vol 10 no 12 pp 2163 - 5.

Burham C.W. Ryzenko & Schittel

Solubility of corundum in water at 500 - 800 degrees and 6 kbars  
Geokhimija SSSR 1973 no 12 p 1880.

Ganev I.G. & Rumyantsev

Solubilitéé du corindon dans l'eau aux températures et pressissions e'levées.  
Geokhimija SSSR 1974 no 9 pp 1402 - 3.

Kennedy G.C.

Phase relations in the system  $Al_2O_3 - H_2O$  at high temperatures and pressures.  
Jour. Am. Sci. 1959 vol 257 pp 563 - 573.

## RUTIL ( $\text{TiO}_2$ ) LÖSLIGHET OCH STABILITET

Angående rutils löslighet och stabilitet har inga uppsatser, som direkt motsvarat den givna frågeställningen, framkommit under den hittills utförda litteraturundersökningen. Två artiklar kommer dock här att refereras, då de kan ge en viss uppfattning om  $\text{TiO}_2$ -polymorfernas fasstabilitet.

Matthews (1976) visar i sina försök med hydrotermal kristallisation av titandioxid, vid  $300^\circ - 600^\circ \text{C}$  och 1 kbar tryck, att reaktionen förlöper i ordning: amorf  $\text{TiO}_2$  - reaktant  $\rightarrow$  anatas  $\rightarrow$  rutil. Transformationen accelererades vid ökande temperatur och vid minskande pH i lösningen.

Två stadier i mekanismen kunde påvisas:

- (1) bildning av anatas genom dehydrering och gradvis strukturomvandling i den amorfa  $\text{TiO}_2$  - reaktantens titan-syregitter.
- (2) upplösning av intermediär anatas och direkt utfällning av rutil.

Resultaten visas i tab (13).

Matthews redovisar även en jämförelse mellan Rutil, Anatas,  $\alpha$ -Kvarts,  $\beta$ -kvarts och  $\alpha$ -kristobalit, med avseende på molarentropi och molarvolym som funktion av temperatur vid 1 atm tryck. Fig (16) och (17).

Tab 13 Results of crystallization experiments

Solutions	Initial pH	Final pH	T <sup>°C</sup> **	t.hrs <sup>*</sup>	Products
1.0 M.HCl	0.0	304	68		Rutile
		406	0.6		Rutile
0.5 M.HCl	0.4	500	0.4		Rutile, small anatase
		502	204		Rutile
0.1 M.HCl	1.0	305	0.3		Anatase developing
		295	1.5		Anatase developing
		295	3		Rutile, poor anatase
		295	14		Rutile, small anatase?
		304	68		Rutile
		404	0.3		Poor anatase, small rutile
		398	72		Rutile
		500	0.4		Rutile, small anatase
		501	216		Rutile
		597	264		Rutile
0.01 M.HCl	2.8	404	168		Anatase
		505	235		Anatase
		597	264		Anatase(75%),rutile(25%)
Water	8.8	302	0.2		Anatase developing
		295	3		Anatase developing
		304	68		Anatase
		410	0.3		Anatase developing
		401	188		Anatase
		502	0.4		Anatase
		501	216		Anatase
597	264		Anatase(90%),rutile(10%)		
0.1 M.Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		500	0.4		Anatase
		505	235		Anatase

\* Time at temperature, i.e. after completion of run up

\*\* Temperature ±5°C

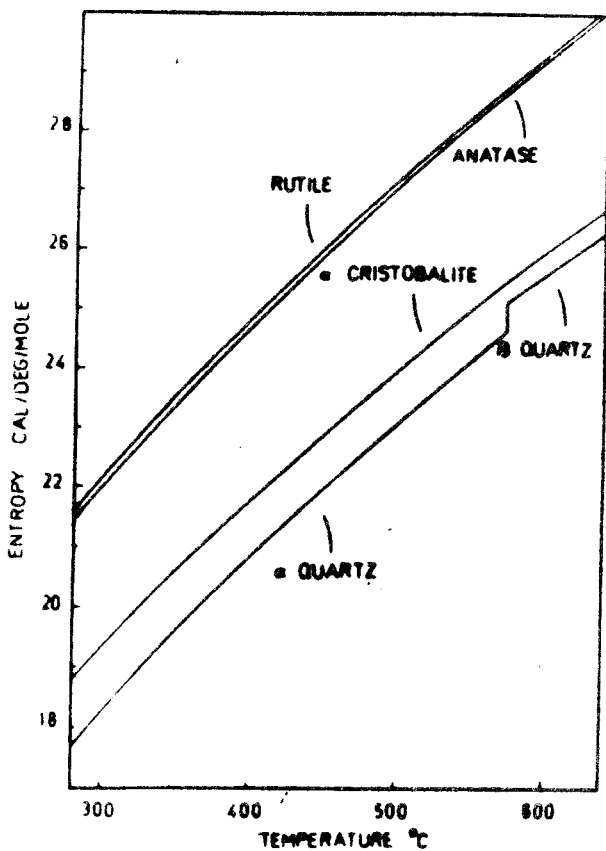


Fig 16 Molar entropies at 1 kbar pressure. The curves were calculated from entropy data at 1 atm, using the relation  $S_{T,1\text{ kbar}} = S_T + \alpha V \Delta P$ , in which  $\alpha$  = thermal expansion coefficient,  $P$  = pressure in bars, and  $V$  = molar volume in cal/bar. Data sources: entropies and molar volumes, Robie and Waldbaum (1968); thermal expansion coefficients for rutile, quartz, and cristobalite, Skinner (1966), and for anatase, Clarke (1928).

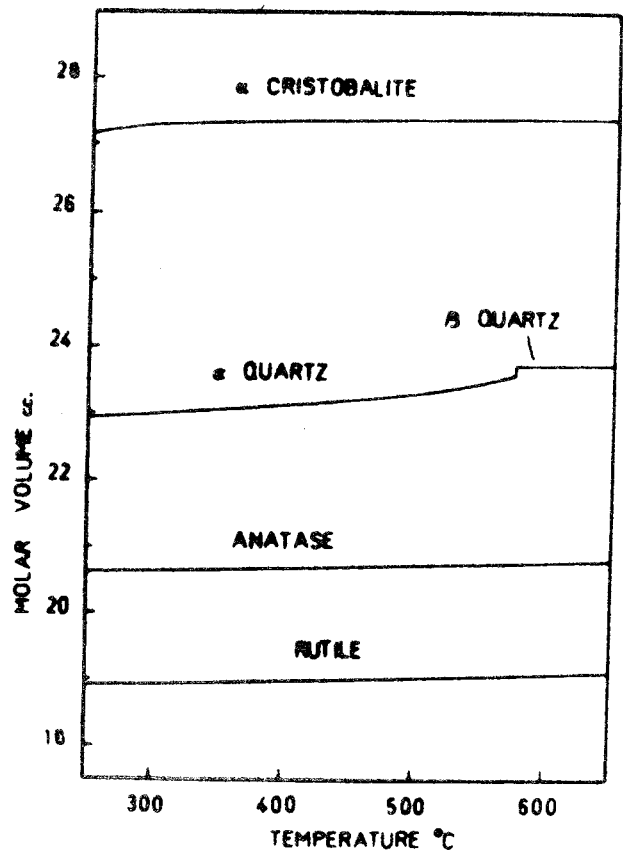
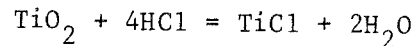


Fig 17 Molar volumes at 1 atm pressure. The curves were calculated from molar volume data at 25°C (Robie and Waldbaum, 1968), and thermal expansion data taken from the sources referred to in Fig. 7.

Wäsch (1972) har i sin artikel beräknat och undersökt reaktionen



Två modifikationer av  $\text{TiO}_2$  syntetiserades: rutil och anatas.

Experimenten utfördes i tillslutna kvartsampuller. Termodynamiken för systemet beskrivs och storleken av transporten beräknades teoretiskt till  $R_T = 0,18 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1}$ . Experimentellt fastställdes transporten till  $R_T = 0,12 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1}$  och sammansättningen titan - syre bestämdes till  $\text{TiO}_{1,95} - \text{TiO}_{1,97}$ .

Stabiliteten för de tre i naturen förekommande  $\text{TiO}_2$  - modifikationerna följer enligt Wäsch ordningen Rutil > Brookit > Anatas. Rutil är den stabila fasen av  $\text{TiO}_2$  från rumstemperatur till smältpunkt. Huruvida anatas existerar som stabil fas, eller om det alltid i förhållande till rutil är metastabilt vid alla temperaturer är ej klargjort. Omvandlings-temperaturen för anatas - rutil ligger mellan  $800^\circ - 900^\circ \text{ C}$ . Angående stabiliteten för brookitfasen finns enbart antaganden, troligtvis ligger den mellan anatas och rutil.

## REFERENSER

Matthews, A.

The crystallization of Anatase and Rutile from amorphous titanium dioxide under hydrothermal conditions.  
Am. Min. 1976 vol 61 pp 419 - 24.

Wäsch, E.

Einkristallzüchtung von Titandioxid durch chemische Transportreaktion.  
Kristall u. Tech. Dtsch. 1972 Vol 7 no 1 - 3 pp 187 - 95.

Ramdohr u. Strunz

Lehrbruch der Mineralogie 1967 p 169.

PLAGIOKLAS ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  -  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) LÖSLIGHET OCH STABILITET

Beträffande fältspaternas löslighet och stabilitet har många studier utförts, dock inga som särskilt behandlar andesin. Här kommer därför de undersökningar på plagioklaser, som kan ha betydelse för problemområdet att refereras.

Fredrickson och Cox (1954) utförde experiment med albits och anortits reaktioner med hetvatten i temperaturområdet  $190^\circ - 350^\circ \text{C}$  vid 300 bar. Försöken gjordes i sluten bomb, vari lämplig kristall suspenderats i destillerat vatten. Försökstiden var ca 100 timmar.

Det visade sig, att efter utfört försök var koncentrationen av utlösta ämnen i vätskan större i botten av kärlet än i den övre delen.

Detta tolkades så, att kristallerna delvis sönderföll i fragment, varav de större av dessa sjönk till botten, medan mindre fragment och soler förblev i suspension.

Den vid högre temperatur ökade lösligheten berodde enligt författarna på ökad vätejonaktivitet. Albits, anortits och kvarts löslighet i vatten inom det ovannämnda temperaturintervallet framgår av fig (19) och (20).

Ett överraskande faktum var enligt Fredrickson & Cox, att lösligheten för albit i vatten uppvisade stor likhet med lösligheten för kvarts. Detta skulle indikera, att dessa båda mineral undergår samma nedbrytningsmekanism vid upplösning i vatten.

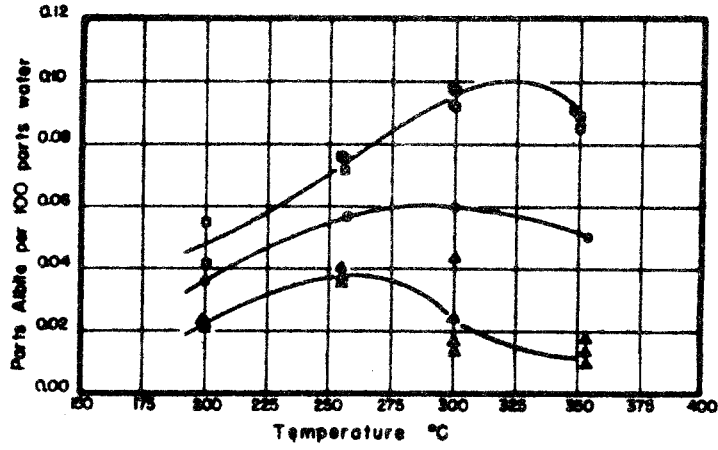


Fig 19 Apparent solubility of albite in distilled water (pressure: 300 bars).  
□ Values for bottom of bomb  
△ Values for top of bomb  
○ Averages of above values

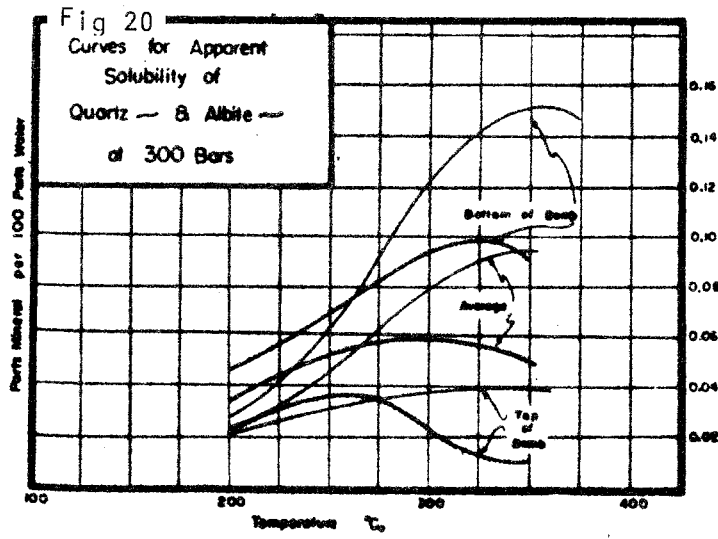


Fig 20  
Curves for Apparent  
Solubility of  
Quartz & Albite  
of 300 Bars



Morey och Chen (1955) undersökte fältspaters löslighet i vatten vid  $100^{\circ} - 350^{\circ} \text{ C}$  ( $\pm 2^{\circ}$ ) och 137 - 343 atm. Vid försöken pumpades vatten under tryck genom en bomb, vari provmaterialet var inneslutet.

Vid det första försöket användes mikrolin ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ). Efter 103 dagar vid  $350^{\circ} \text{ C}$  och 343 atm uppmättes lösligheten till 268 ppm. Residualfragmenten hade delvis omvandlats till muskovit ( $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ ) och boehmit ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ).

Tre separata försök gjordes med albit ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ).

(1) Vid  $350^{\circ} \text{ C}$  och 343 atm. Efter 38 dagar hade 318 ppm gått i lösning och albiten omvandlades delvis till analcim ( $\text{Na}(\text{AlSi}_2\text{O}_6)\text{H}_2\text{O}$ ) boehmit, muskovit och paragonit ( $\text{NaAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ ).

(2) Ett liknande försök vid  $200^{\circ} \text{ C}$  och 137 bar gav 53 ppm i lösning och residualen innehöll enbart albit, boehmit och något kaolinit ( $\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$ ).

(3) Det tredje albitförsöket utfördes vid  $100^{\circ} \text{ C}$  och 3 atm. Den totala mängden upplöst material var 6,4 ppm. Ej heller här förekom någon analcim eller muskovitomvandling utan de omvandlingsprodukter som förekom i residualen var boehmit och kaolinit.

För de sista två försöken angavs ingen tid.

Morey och Fournier (1961) har undersökt albites och mikroklins löslighet och omvandling i destillerat vatten vid  $295^{\circ} \text{ C}$  och 170 atm. Försöken utfördes med utrustning liknande den Morey och Chen använde 1955. Efter 135 dagar hade 243 ppm av albiten gått i lösning och lösningens

pH uppgick till 7,9 (medelvärde). Omvandlingsprodukterna var boehmit, paragonit och amorft material.

Mikrolins löslighet uppmättes till 167 ppm efter samma tid. pH för lösningen var även här 7,9. Omvandlingsprodukt var här muskovit. Resultaten av experimenten framgår av tab (14) och (15) samt fig (21).

Tab 14 ALBITE EXPERIMENTAL DATA

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Total
Average solubility in ppm for first 33 days and 22 collections	178	38	0.7	32	249
Average solubility in ppm for the last 102 days and 39 collections	171	38	0.6	31	241
Average solubility in ppm for the total of all runs*	172	38	0.7	32	243
Grams dissolved in the first 33 days	.637	.137	.003	.114	.891
Grams dissolved in the last 102 days	1.620	.363	.006	.298	2.287
Total grams dissolved	2.257	.500	.009	.412	3.178
Mole ratios for the first 33 days	7.91:1: .02:1.37				
Mole ratios for the last 102 days	7.58:1: .02:1.35				
Mole ratios for the total	7.65:1: .02:1.36				
Temperature: 295° ± 5° C.	Initial weight of sample: 9.257 g.				
Pressure: 2500 ± 200 psi	Weight of liquid pumped over sample:				
Duration of experiment: 135 days	First 33 days — 3,570 g.				
	Last 102 days — 9,497 g.				
	Total — 13,067 g.				

\* Calculated by dividing the total grams dissolved by the total amount of liquid pumped over the sample.

Tab 15 MICROCLINE EXPERIMENTAL DATA

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Total
Average solubility in ppm for first 33 days and 22 collections	147	25	15	12	199
Average solubility in ppm for the last 102 days and 39 collections	108	19	14	10	151
Average solubility in ppm for the total of all runs*	121	21	14	11	167
Grams dissolved in the first 33 days	.578	.098	.058	.049	.783
Grams dissolved in the last 102 days	.924	.161	.122	.085	1.292
Total grams dissolved	1.502	.259	.180	.134	2.075
Mole ratios for the first 33 days	10.00:1: .640: .823				
Mole ratios for the last 102 days	9.74:1: .822: .867				
Mole ratios for the total	9.85:1: .752: .850				
Temperature: 295° ± 5° C.	Initial weight of sample: 8.810 g.				
Pressure: 2500 ± 200 psi	Weight of liquid pumped over sample:				
Duration of experiment: 135 days	First 33 days — 3,941.5 g.				
	Last 102 days — 8,515.5 g.				
	Total — 12,460.0 g.				

\* Calculated by dividing the total grams dissolved by the total amount of liquid pumped over the sample.

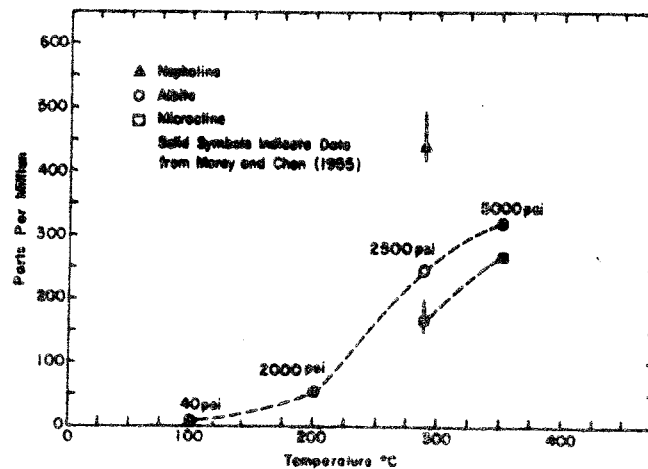


Fig 21 Average total amounts of oxides in solution extracted from microcline from the Derry mine, albite from Amelia County, Va., and nepheline from Bancroft, Ontario. These are not equilibrium values, but rather chemical solution values obtained by decomposition of the samples under the conditions of the experiment.

Correns (1962) har med hjälp av en dialysmetod försökt bestämma lösligheten av albit i olika vattenhaltiga lösningar vid rumstemperatur och atmosfärstryck.

Resultatet framgår av tab (16).

Reaktionen mellan mineral och lösning gick långsamt. På mineralkornen bildades ett amorft skikt, vars tjocklek och sammansättning åskådliggörs i tab (17).

Tab 16 Filtrationsversuche mit Albitpulver  $R < 1 \mu$ . Abhängigkeit der in 4 Litern in Lösung gegangenen Menge in % der Ausgangssubstanz von dem pH, der Durchlaufgeschwindigkeit und der Rührung.

pH	HCl		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		Durchlaufgeschw. ml/Tag	
3	10,3	13			50	gerührt
	7	7			100	ungerührt
	10	13,6			100	gerührt
	8,6	7,1			300	gerührt
	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>				
6		6,4			300	gerührt
	3,3				300	gerührt
6	3,5				100	gerührt
	1,56				300	gerührt

Tab 17 Zusammensetzung und Dicke der Restschicht bei Albit in Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen.

(nach den Untersuchungen von Bieger 1952 berechnet).

Versuchs Nr.	Durchlauf mal in Tag	pH = 3 HCl	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : SiO <sub>2</sub>	Dicke in $\mu$	Konstanz	Menge der lösl. in l.
I	50	gerührt	1:6 -1:7	0,05 -0,09	K	5
II	100	"	1:6,2-1: 8,2	0,043-0,075	K	7
III	200	"	1:6 -1:15,7	0,025-0,042	K	9
		nicht gerührt				
IIa	100	gerührt	1:6,6-1:12,3	0,023-0,036	K	5
		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>				
IV	50	gerührt	1:6 -1: 6,2	0,063-0,202	n-K	5
V	100	"	1:5,7-1: 6,6	0,056-0,150	n-K	7
VI	200	"	1:5,9-1:11,2	0,024-0,041	K	8
		nicht gerührt				
Va	100	gerührt	1:6,2-1:19,1	0,026-0,039	K	8
		pH = 4				
VII	200	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> gerührt	1:5,9-1: 5,3	0,027-0,044	K	7
		H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>				
VIII	200	gerührt	1:5,4-1: 5,5	0,08 -0,02	K	7
		pH = 6				
IX	100	gerührt	1:6,7-1: 5,2	0,018-0,022	K	6
X	200	gerührt	1:5,9-1: 5,7	0,007-0,019	n-K	12

Anmerkung n-K bedeutet, daß die letzten zwei Werte nicht gleich sind. K bedeutet, daß die letzten zwei Werte gleich oder annähernd gleich sind. K bedeutet, daß mehr als die zwei letzten Werte konstant sind.

Minami, Yamada, Ossaka m fl(1973)har utfört experimentella studier på reaktionen mellan berg och heta källor. Studierna har utförts i tidsperioder upp till 6 år. Experimenten har varit förlagda både i fält och laboratorium. Ett av experimenten utfördes i den starkt sura Tamagawa-källan, där man under 6 år exponerade ett 3 000 cm<sup>3</sup> stort prisma, utskuret i andesit. Provet omvandlades i en ca 1 cm tjock ytzon till en vitaktig opalliknande substans, bestående i huvudsak av kisel. Innanför denna befanns en 1,5 cm tjock övergångszon, som övergick i den opåverkade andesitkärnan (bestående i huvudsak av plagioklas och pyroxen). Den kemiska sammansättningen i de olika zonerna framgår av tab (18).

Tab 18 Chemical Composition of the Andesites Altered in Tamagawa Hot-springs. A is for the Unaltered Core, B for the Transitional Zone, and C for the Periphery.

	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
SiO <sub>2</sub>	56.30	80.08	82.64
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.43	3.84	2.19
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.28	2.81	0.28
FeO	4.16	0.61	tr
MgO	2.17	0.68	none
CaO	8.34	0.67	0.08
Na <sub>2</sub> O	2.83	0.43	0.29
K <sub>2</sub> O	0.54	0.16	0.02
H <sub>2</sub> O+	0.36	5.09	6.01
H <sub>2</sub> O-	0.27	4.79	6.27
TiO <sub>2</sub>	1.06	1.22	1.56
MnO	0.10	0.02	none
Total	99.84	100.40	99.34

Ett annat experiment under kortare tid utfördes med andesitkorn om 5 mm diameter. Dessa utsattes för vulkaniska gaser i fumarolen vid Ōwakudani i tidsperioder om 8, 38 och 71 dygn. Resultaten redovisas i tab (19).

I en skärning vid södra sluttningen av Ōwakudani, Hakone, samlades prover i en serie av successivt ökad omvandlingsgrad.

Den kemiska sammansättningen av de insamlade proverna visas i tab (20) och fig (22). Här syns, att SiO<sub>2</sub> - koncentrationen ökas markant mot de senare stadierna.

a. Bulk Composition of Unaltered (A) and Altered (B, C, D, E) Andesites in Hakone District.

Tab 20

	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	<u>E</u>
SiO <sub>2</sub>	57.12	65.92	83.84	85.04	88.62
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.70	12.12	3.58	2.18	1.48
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.08	1.46	1.24	0.68	0.28
FeO	5.39	1.33	0.04	0.04	0.04
MgO	4.42	1.44	0.48	0.29	0.09
CaO	8.46	1.62	0.67	0.22	0.20
Na <sub>2</sub> O	3.00	0.83	0.85	1.15	0.67
K <sub>2</sub> O	0.57	0.04	0.04	0.22	0.05
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	0.12	3.80	2.08	3.36	3.04
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	0.24	9.60	4.24	4.18	3.77
TiO <sub>2</sub>	0.63	0.80	0.98	1.32	1.06
SO <sub>3</sub>	0.16	0.65	1.94	1.15	0.44
Total	99.89	99.79	100.08	99.83	99.74

b. B', C', D', E' are Calculated from B, C, D, E, fixing SiO<sub>2</sub> to 57.12%, that of Unaltered Andesite (A).

	<u>B'</u>	<u>C'</u>	<u>D'</u>	<u>E'</u>
SiO <sub>2</sub>	57.12	57.12	57.12	57.12
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.50	2.44	1.46	0.95
ΣFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.69	0.87	0.48	0.21
MgO	1.25	0.32	0.19	0.05
CaO	1.40	0.45	0.15	0.13
Na <sub>2</sub> O	0.72	0.58	0.77	0.43
K <sub>2</sub> O	0.03	0.03	0.15	0.03

c. The ratio of the residual components to those of the original rocks.

	<u>A/A</u>	<u>B'/A</u>	<u>C'/A</u>	<u>D'/A</u>	<u>E'/A</u>
SiO <sub>2</sub>	100%	100%	100%	100%	100%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	"	59.3	13.8	8.3	0.5
ΣFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	"	33.4	10.8	6.0	2.6
MgO	"	28.3	7.2	4.3	1.4
CaO	"	16.6	5.3	1.8	1.5
Na <sub>2</sub> O	"	24.0	19.3	25.7	14.3
K <sub>2</sub> O	"	5.3	5.3	26.3	5.3

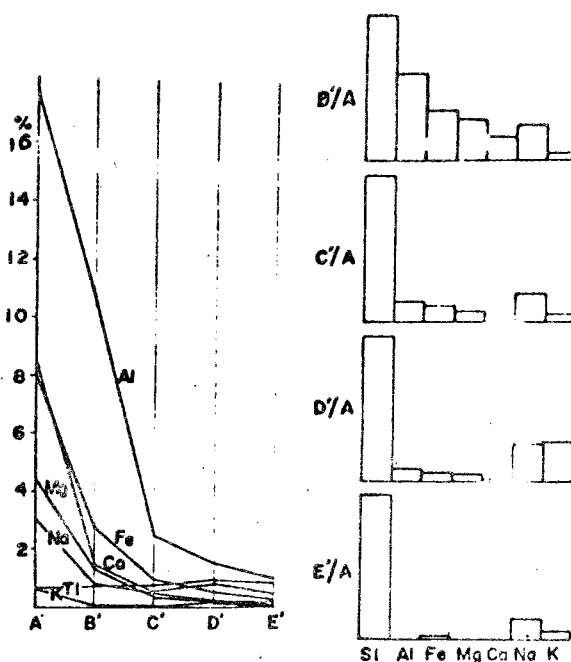


Fig 22  
Graphical representation of Table 1 (b).

Graphical representation of Table 1 (c).

Tab 19

Date	Temp. °C	-H <sub>2</sub> O vol. %	Chemical composition of gaseous components exclusive of water vol. %				
			HCl	SO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	CO <sub>2</sub>	R
Dec. 23, 1965	100.4	98.9	3.4	9.2	7.2	79.0	1.2

Table 4. Chemical Composition of the Andesite Specimens Artificially  
Altered by Volcanic Emanation at Öwakudani,

	<u>0 day</u>	<u>8 days</u>	<u>38 days</u>	<u>71 days</u>
SiO <sub>2</sub>	56.33	59.72	69.32	77.67
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.48	15.92	8.94	3.97
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.61	0.28	0.67	0.11
FeO	4.16	6.49	3.91	2.96
MgO	4.74	4.72	4.20	3.09
CaO	8.29	6.59	3.02	1.44
Na <sub>2</sub> O	2.88	2.94	1.73	0.33
K <sub>2</sub> O	0.74	0.61	0.65	0.15
H <sub>2</sub> O+	0.13	1.64	2.63	3.67
H <sub>2</sub> O-	0.02	0.84	3.75	5.81
TiO <sub>2</sub>	0.85	0.79	0.90	0.94
MnO	0.15	--	0.11	0.08
Total	100.38	100.54	99.83	100.22

(wt. %)

Stabilitetsområden för albit, anortit och ortoklas åskådliggörs i  
fig (23) hämtad ur Dana's manual of mineralogy.

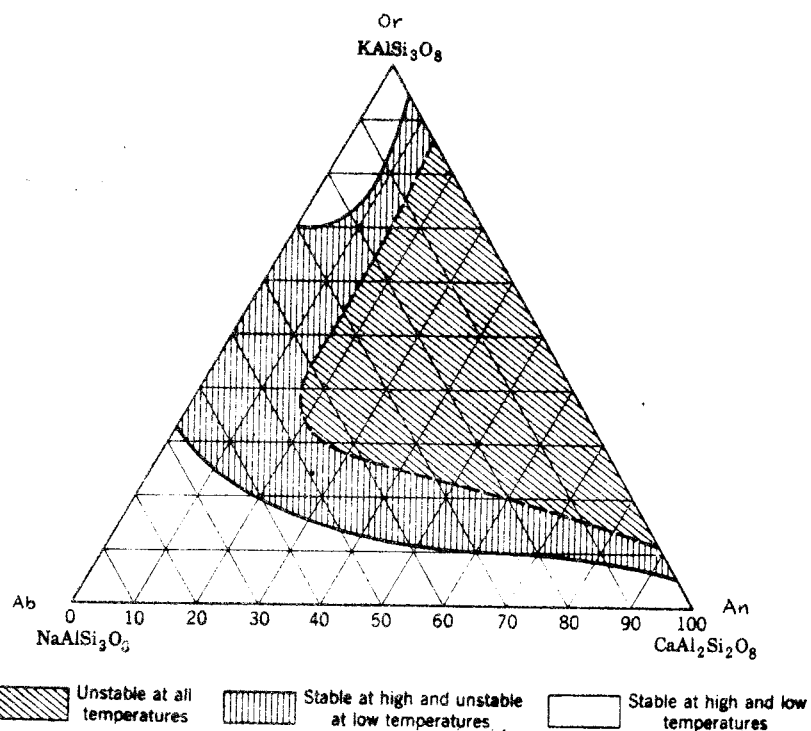


Fig 23 Variation in Composition of Feldspars. [After H. L. Alling, *Jour. Geol.* XXIX, 1921 (modified).]

## REFERENSER

Fredrickson, A.F. Cox I.E.

"Solubility" of albite in hydrothermal solutions.  
Am. Min. 1954 vol 39 pp 738 - 49.

Morey G.W. Chen W.T.

The action of hot water on some feldspars.  
Am. Min. 1955 Vol 40 pp 996 - 1000.

Morey G.W. Fournier R.O.

Decomposition of microcline, albite and  
nepheline in hot water.  
Am. Min. 1961 vol 46 pp 688 - 99

Correns C.W.

Über die chemische Vervitterung von Feldspäten  
Norsk Geol. Tidssk. 1962 vol 42 no 2 pp 272 - 82.

Minami E.A. Yamada H. Osaka J. Osaka T.

Hirabayashi J. Ohira Y.

Experimental studies on the reaction between rocks and  
hot springs.

Symp. Hydrogeochem. Brochem. Proc. Tokyo 1970.

Wash 1973 pp 153 - 64.

Dana's manual of mineralogy

1951 pp 487 - 90.

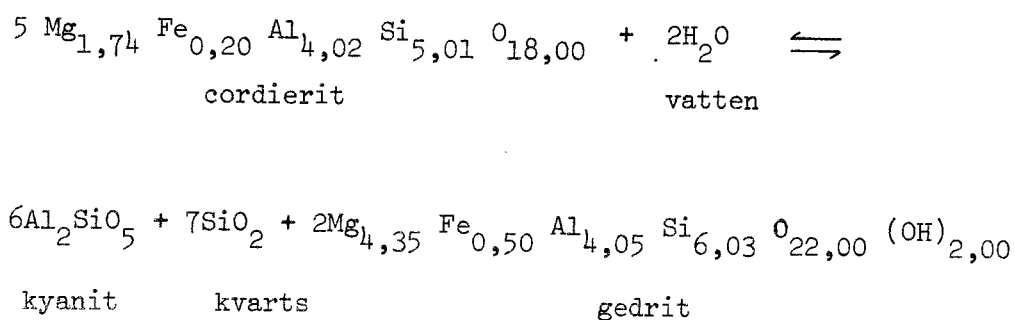
CORDIERIT ((MgFe<sup>2+</sup>)<sub>2</sub> Al<sub>4</sub> Si<sub>5</sub> O<sub>18</sub>) LÖSLIGHET OCH STABILITET

Vad gäller Cordierit har i föreliggande litteraturundersökning inga med de övriga mineralen jämförbara löslighetsförsök under autoklaveringsbetingelser påträffats.

Vernon (1972) har i sin uppsats på petrografisk grund tagit fram belägg för hydreringsreaktionen cordierit + vatten = gedrit + kyanit + kvarts. Den geologiska miljön bestod av bergarter i granulitfacies med enkel mineralogi i stort sett ansluten till MgO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiO<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O systemet. Med hjälp av mikrosond och röntgendiffraktion visar Vernon, att små aggregat av kvarts, kyanit och gedrit på grund av vattentillförelse bildats i cordierit. Aggregaten är lokaliserade till kanterna på cordieritkornen och runt kvartsinklusioner. Detta skulle tyda på att vatten diffunderat intergranulärt i cordieriten.

Då cordierit saknar OH-grupper, måste vattnet tillförts externt.

Utifrån analysdata beräknades följande kemiska reaktion:



Teoretiska tryck-och temperaturförhållanden i tab (21) och fig (24).



## Reaction Involving Hydration of Cordierite and Hypersthene

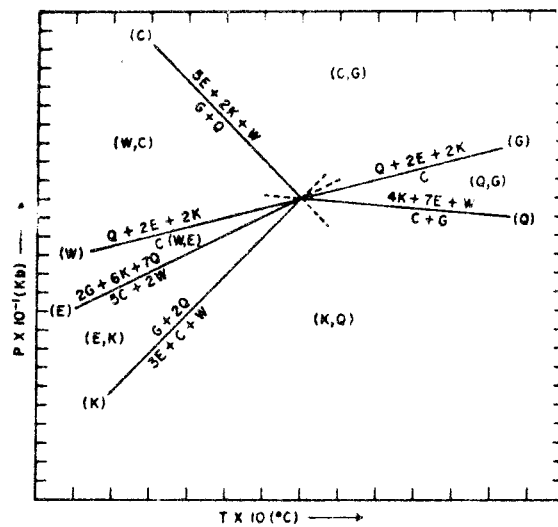


Fig. 24 Topology of part of the system  $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$  involving the phases cordierite (C), kyanite (K), enstatite (E), quartz (Q), gedrite (G), and water (W) based on a Schreinemaker construction, showing calculated slopes of the univariant lines (Table 4)

Tab. 21 Relevant reactions and their calculated  $P$ - $T$  slopes ( $P_{\text{H}_2\text{O}} = P_0$ )

Reaction symbol	Reaction <sup>a</sup>	$dP/dT$ (bars/degree)
(Q)	$C + G = 4K + 7E + W$	- 1.4
(C)	$G + Q = 5E + 2K + W$	- 20.7
(E)	$2G + 6K + 7Q = 5C + 2W$	+ 9.6
(K)	$G + 2Q = 3E + C + W$	+ 19.5
(G)(W)	$C = Q + 2E + 2K$	+ 5.4

<sup>a</sup> Abbreviations as in Table 3.

## Mineral abbreviations, formulae and molar volumes used

Phase	Formula	Molar volume <sup>a</sup> ( $\text{cm}^3/\text{g.f.w.}$ ) at $25.0^\circ\text{C}$
Quartz (Q)	$\text{SiO}_2$	22.7
Enstatite (clinopyroxene) (E)	$\text{MgSiO}_3$	31.5
Kyanite (K)	$\text{Al}_2\text{SiO}_5$	44.1
Cordierite (C)	$\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{18}$	233.2
Gedrite (G)	$\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{Si}_4\text{Al}_2)\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	264.5
Water (W)	$\text{H}_2\text{O}$	20.7 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Values from Robie and Wauldbaum (1968), except for gedrite, which is the value for anthophyllite given by Greenwood (1963, p. 330).

<sup>b</sup> Value for  $\text{H}_2\text{O}$  at  $850^\circ\text{C}$  and 10 kb. from Burnham, Holloway and Davis (1969).

Seifert (1973) redovisar i sin undersökning experimentella data för stabiliteten hos cordierit - korund i  $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  - systemet.

Temperaturen varierades mellan  $520^\circ - 670^\circ \text{C}$  och trycket mellan 2 - 7 kbar.

Resultaten redovisas i tab (22), (23) och fig (25).

Schreyer och Yoder (1959) undersökte stabilitetsgränserna för Mg-cordierit vid 1, 2, 5 och 10 kbar vattentryck. Nedbrytningsprodukterna under  $450^\circ - 525^\circ \text{C}$  vid 5 kbar var klorit (amesit) + pyrophyllite eller klorit + montmorillonit eller montmorillonit i fast lösning (endast vid successivt lägre temperaturer). Vid 10 kbar och  $685^\circ \text{C}$  var omvandlingsprodukterna klorit + metastabil kvarts + korund (= sillimanit).

Schreyer och Yoder (1957 - 58) har även gjort undersökningar på cordierit -  $\text{H}_2\text{O}$  systemet. Artikeln har dock hittills inte kunnat frambringas.

Tab 22 Selected hydrothermal experiments on the stability of cordierite + corundum versus spinel + Al-silicate

Abbreviations: Cord = cordierite, And = andalusite, Sill = sillimanite, Mull = mullite, Sp = spinel, C = corundum, Chl = chlorite.

Run No.	T (°C)	P <sub>H<sub>2</sub>O</sub> (kb)	Duration (hrs)	Condensed products
<b>a) Reaction cordierite + corundum = spinel + andalusite + H<sub>2</sub>O (3a)</b>				
3077	620	4	767	Cord, C+; Sp, And-
2986	700	2	247	Cord, C+; Sp, And-
3167	560	2	1917	Cord, C+; Sp, And-; trace Chl
3159	750	1	1627	Cord, C
3008	650	1	195	Cord, C+; Sp, And-
<b>b) Reaction cordierite + corundum = spinel + sillimanite + H<sub>2</sub>O (3b)</b>				
2998	650	6	394	Cord, C+; Sp, Sill-
2987	700	2	247	Cord, C+; Sp, Sill-
2996	800	1	404	Cord, C+; traces Sp, Sill-
<b>c) Reaction cordierite + corundum = spinel + mullite + H<sub>2</sub>O (3c)</b>				
2988	700	2	247	Cord, C; trace Sp
2997	800	1	404	Cord, C

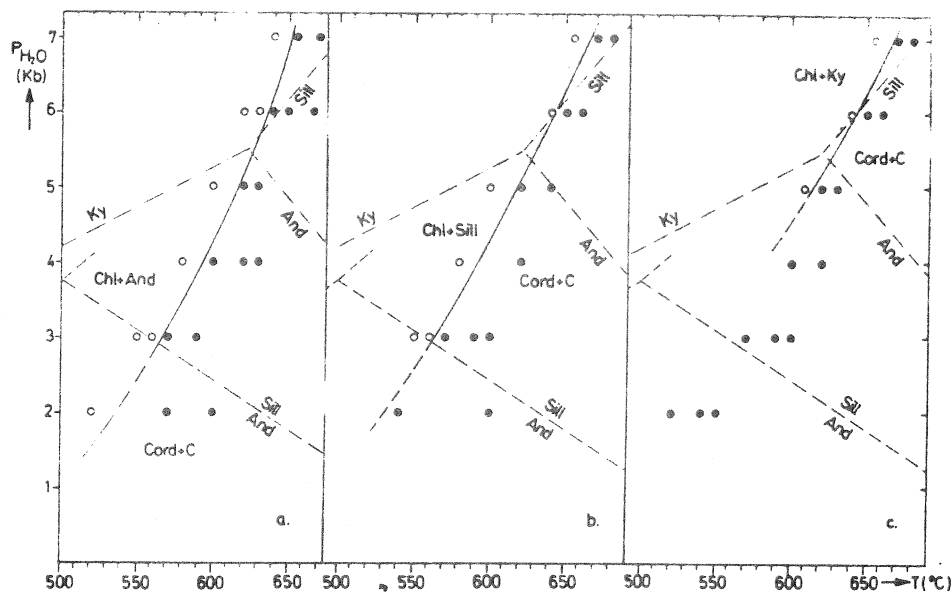
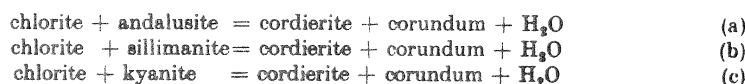


Fig 25 Results of experimental runs on the equilibria



Open circles indicate growth of chlorite + Al-silicate, dots show growth of cordierite + corundum in seeded crystalline mixes. For comparison the stability limits of Al-silicates according to Richardson *et al.* (1968, 1969, dash-dotted lines) and Holdaway (1971, dashed lines) are given. The individual reactions form stable equilibria only within the stability field of the Al-silicate involved. All assemblages given coexist with a hydrous vapor phase. Abbreviations: *Chl* chlorite, *And* andalusite, *Sill* sillimanite, *Ky* kyanite, *Cord* cordierite, *C* corundum

Tab 23 Results of critical hydrothermal runs pertaining to equilibria (1a) to (1c)

Abbreviations: *Chl* = chlorite, *And* = andalusite, *Sill* = sillimanite, *Ky* = kyanite, *Cord* = cordierite, *C* = corundum.

Run No.	T (°C)	P <sub>H<sub>2</sub>O</sub> (kb)	Duration (hrs)	Condensed products
a) Reaction chlorite + andalusite = cordierite + corundum + H <sub>2</sub> O (2a)				
3421	655	7	703	Cord, C +; Chl, And-
3601	640	7	380	Chl, And; traces Cord, C-
3264	650	6	793	Cord, C
3131	640	6	259	Cord, C +; Chl, And -
3557	630	6	1819	Cord, C-; Chl, And +
4055	620	6	1052	Chl, And
3506	620	5	2991	Cord, C +; Chl, And -
3259	610	5	1224	Reaction not detected
3499	600	5	3074	Chl, And
3657	600	4	3024	Cord, C +; Chl, And -
3613	580	4	2423	Chl, And +; Cord, C-
3509	570	3	4946	Cord, C +; Chl, And -
3603	560	3	4390	Chl, And
3327	570	2	1948	Cord, C +; Chl, And -
3886	550	2	4272	Reaction not detected
3666	540	2	5014	Reaction not detected
3661	520	2	5012	Chl, And +; Cord, C-
b) Reaction chlorite + sillimanite = cordierite + corundum + H <sub>2</sub> O (2b)				
3405	670	7	663	Cord, C +; Chl, Sill-
3422	655	7	703	Chl, Sill +; Cord, C-
3265	650	6	793	Cord, C +; Chl, Sill-
3130	640	6	259	Chl, Sill +; Cord, C-
3507	620	5	2991	Cord, C +; Chl, Sill-
3500	600	5	3074	Chl, Sill +; Cord, C-
3510	570	3	4946	Cord, C +; Chl, Sill-
3604	560	3	4390	Chl, Sill +; Cord, C-
3665	540	2	5014	Cord, C +; Chl, Sill-
3662	520	2	5012	Reaction not detected
c) Reaction chlorite + kyanite = cordierite + corundum + H <sub>2</sub> O (2c)				
3406	670	7	663	Cord, C
3533	655	7	551	Chl, Ky +; Cord, C-
3266	650	6	793	Cord, C +; traces Chl, Ky-
3132	640	6	259	Chl, Ky +; Cord, C-
3508	620	5	2991	Cord, C +; traces Chl, Ky-
3258	610	5	1224	Chl, Ky +; Cord, C-
3659	600	4	3024	Cord, C +; Chl, Ky-
3615	580	4	2423	Reaction not detected
3511	570	3	4946	Cord, C +; Chl, Ky-
3610	550	3	2779	Reaction not detected
3663	520	2	5012	Cord, C +; Chl, Ky-

Depending on whether the data on Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> polymorph stabilities given by Richardson *et al.* (1968, 1969) or by Holdaway (1971) are correct, reaction (2b) will be stable either over a very small or a larger PT-range. However, the sequence of Al-silicates appearing as a function of pressure in the low-temperature

## REFERENSER

Vernon R.H.

Reactions involving hydration of cordierite and Hypersthene.  
Contr. Mineral and Petrol 1972 vol 35 pp 125 - 37.

Seifert F

Stability of the assemblage cordierite - corundum in the  
system  $MgO - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$   
Contr. Mineral and Petrol 1973 vol 41 pp 171 - 78.

Schreyer W, Yoder H.S.

Stability of Mg - cordierite  
Bull. Geol. Soc. Amer. vol 70 no 2 p 1672.

Schreyer W, Yoder H.S.

Cordierite -  $H_2O$  system  
Ann. Rep. Dir. Geophys. Lab. 1957 - 58 p 195

## KERAMERS KEMISKA BESTÄNDIGHET

### INLEDNING

Föreliggande litteraturundersökning behandlar den kemiska beständigheten för keramer i sur, neutral och basisk vattenhaltig miljö. Keramerna brukar indelas i fem delområden - konventionella keramiska material, specialkeramer, glaskeramer, glas och emaljer - och eftersom de generella korrosionsegenskaperna till viss del är olika inom dessa områden kommer denna uppdelning att användas i fortsättningen.

Några monografier som i teori och praktik fullständigt behandlar keramers korrosionsegenskaper finns ej men i gängse läroböcker och monografier av sammanfattande karaktär brukar den kemiska beständigheten behandlas åtminstone kvalitativt (1-4).

För att rätt förstå keramers korrosionsegenskaper måste man känna till den ungefärliga uppbyggnaden av materialen. Konventionella keramiska material består av en eller flera kristallina faser samt icke-kristallin fas (glasfas) och därutöver nästan alltid en viss mängd porer medan specialkeramer ofta består av en enda kristallin fas. Glas utgörs av en i regel tät icke-kristallin fas (glasfas) medan en glaskeram till övervägande del är kristallin med en viss kvarvarande glasfas. I likhet med glas saknar de flesta glaskeramer porer. Emaljer består vanligen av ett på ytan tätt men i det inre något poröst glas- eller glaskeramiskt skikt på en metall.

De olika materialen innehåller alltså varierande mängder av kristallina och icke-kristallina beståndsdelar samt porer. Med öppen porositet menas de porer som står i direkt kontakt med atmosfären utanför materialet medan övriga porer ingår i den slutna porositeten. Ur korrosionssynpunkt är givetvis den öppna porositeten av stor betydelse eftersom förekomst av öppna porer ökar angreppsytan. Efterhand som korrosionen fortlöper kommer emellertid även den slutna porositeten att inverka genom att

materialiet korroderar bort och de tidigare slutna porerna öppnas och även de kommer alltså att succesivt medverka till en ökad angreppsytta.

Vad beträffar de kristallina respektive de glasiga beståndsdelarnas beständighet gäller givetvis att den specifika miljön är av stor betydelse men generellt kan sägas att glasfasen i regel har sämre kemisk beständighet än flertalet i keramer ingående kristallina faser. Detta är också helt logiskt eftersom glasfasen endast är metastabil. Eftersom större eller mindre andel glasfas ingår i flertalet keramer är glasfasens korrosionsbeständighet av största betydelse i de flesta sammanhang.

Beträffande de miljömässiga begränsningarna för litteraturundersökningen gäller temperaturintervallet 40-100°C och ett normalt grundvatten med pH ca 7.4. Eftersom mycket få litteraturvärden exakt stämmer in på dessa förutsättningar har vi valt att ta med uppgifter överhuvudtaget om korrosion i sura, neutrala eller basiska lösningar. I litteraturen förekommer ett stort antal uppgifter om hur olika materialens sammansättningar påverkar korrosionsegenskaperna och många av dessa undersökningar är väldigt likartade. Vi har valt att i denna sammanställning endast ta med de mest relevanta referenserna som ger direkta uppgifter om praktiskt uppmätta korrosionshastigheters storleksordning.

Litteraturgenomgången avslutas med en genomgång av olika använda mätmetoder vid korrosionsstudier på keramer.

## GLAS

Sammanfattningsvis kan följande sägas om korrosion av glas i olika miljöer. Glas och även flertalet glasyrer och många emaljer utgörs av en icke-kristallin fas (glasfas) som till stor del byggs upp av sura oxider som  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  etc. Glasfasen som helhet får en sur karaktär vilket medför förhållandevis god beständighet i sur miljö. Det som inträffar är i stort sett ett jonbyte. Vätejoner från den sura lösningen byts mot alkali- och jordalkalijoner från glasfasen (fig 1). Utbytet går givetvis lättare ju mer öppen glasfasens struktur är dvs ju mer stora joner med låg laddning som finns närvarande. Reaktionshastigheten avtar emellertid snabbt eftersom de olika jonlagen får allt längre diffusionsvägar. I glasets yta mot lösningen kommer ett hydratiserat  $\text{SiO}_2$ -skelett att föreligga medan det inre av glasets är mer eller mindre opåverkat av lösningen.

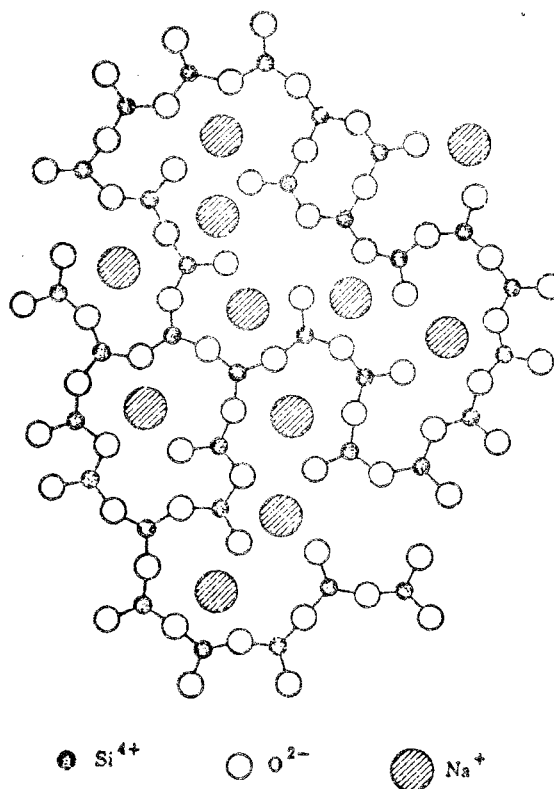


Fig. 5.4. Schematic representation of a sodium silicate glass. After B. E. Warren, reference 3.

Figur 1 Schematisk bild av glasstruktur. Vid korrosion i sur miljö byts  $\text{Na}^+$ -jonerna efterhand ut mot  $\text{H}^+$ -joner.

I praktiken uppvisar de flesta glas, glasyrer och emaljer god resistens i sur miljö och utnyttjas också vid förvaring av sura lösningar inom medicin- och livsmedelsteknik samt för reaktioner i sur miljö vid laboratorier och kemisk industri. Emellertid förekommer en viss utlösning av metaller från glasfasen och om denna innehåller giftiga metaller kan problem uppstå. Detta gäller t ex vissa glasyrer för hushållsbruk där av bl a estetiska skäl glasyren kan innehålla blyoxid, Cd-föreningar m m med vars hjälp glans och vackra färger åstadkomms. För vanliga glas föreligger i regel inga sådana problem eftersom dessa sammansättningar har högre kemisk resistens och de utlösta kvantiteterna följaktligen är mycket lägre.

Ett viktigt undantag till regeln om relativt ringa korrosion av glasfas i sur miljö är inverkan av fluorvätesyra. Både i gasform och i vattenlösning är fluorvätesyra synnerligen korrosiv vilket beror på att  $\text{SiO}_2$ -nätverket direkt bryts ned till flyktiga Si-föreningar.



Även fosforsyra verkar i många fall starkt korroderande på glas.

I basisk (alkalisk) miljö kommer däremot glasfasen, som ju har en övervägande sur karaktär, att brytas ned. Korrosionsprodukterna är i regel vattenlösliga vilket innebär att inte heller några skyddande korrosionsskikt bildas i sådana lösningar. Reaktionshastigheten ökar med omgivningens temperatur och pH-värde. I många praktiska fall är dock reaktionshastigheterna så låga att man kan utnyttja dessa keramer även i basisk miljö.

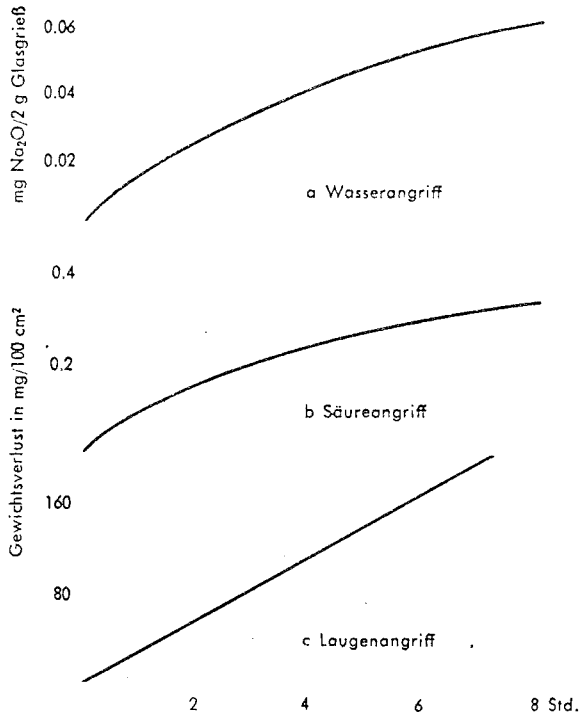
Som exempel kan nämnas hushållsgods av glas, glaserat porslin och emalj, vilka kan diskas för hand i alkaliska lösningar utan att mer allvarliga korrosionsangrepp kan iakttas. Vid användning av diskmaskiner i vilka utnyttjas högre temperaturer och diskmedel med högre pH ökar emellertid reaktionshastigheterna väsentligt. Detta medför bl a att överglasyrdekorer snabbt korroderar. Glas etc lämpar sig inte heller ens vid rumstemperatur för långtidsförvaring av alkaliska lösningar.

Korrosion av glasfas i rent vatten innebär en kombination av tidigare beskrivna mekanismer. Först sker ett jonbyte så att vätejoner går in i och alkalijoner m m lämnar glasytan. Om vattenskiktet närmast glasytan inte förnyas kommer vattnets pH-värde att stiga och en normal alkalisk korrosion vidtar dvs glaset bryts ned. Om situationen är sådan att nytt vatten hela tiden tillförs ytan erhålls däremot ett angrepp motsvarande sur miljö. Korrosionshastigheten blir då mycket låg vilket kanske bäst exemplifieras av planglas i mycket gamla fönster som kan vara helt utan synliga korrosionsangrepp trots att ur korrosionssynpunkt relativt dåliga glassammansättningar har utnyttjats.

Organiska vätskor ger i allmänhet inga korrosionsangrepp på keramer. Några undantag finns där lösliga Si-komplex erhålls.

I figur 2 visas exempel på utlösta materialmängder som funktion av angreppstiden i neutral, sur och basisk miljö (5). I de båda första fallen erhålls en parabolisk hastighetsekvation dvs mängden utlöst material avtar med kvadratroten ur tiden, medan vid alkalisk korrosion ofta inget skyddsskikt byggs upp vilket leder till ett rent linjärt förhållande mellan tiden och mängden utlöst material.



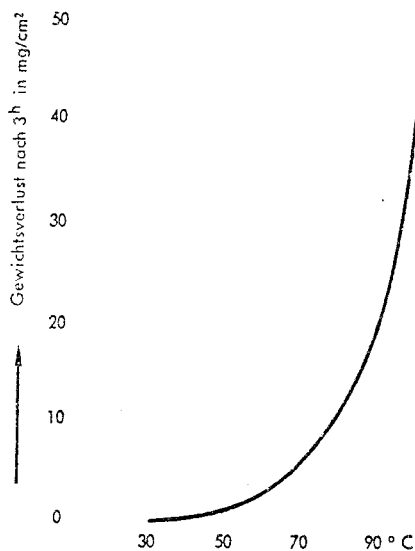


**Fig 2**

Beispiel für den zeitlichen Verlauf des Glasangriffes bei Einwirkung von Wasser, Säuren und Laugen.

Litteratur t o m 1971 rörande korrosion av glas har sammanställts av "International Commission on Glass" (6). Förutom ett inledande teoriavsnitt redovisas 560 referenser.

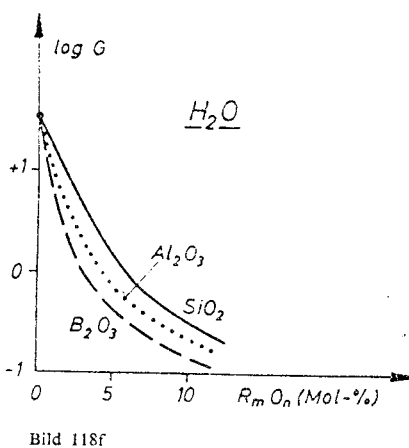
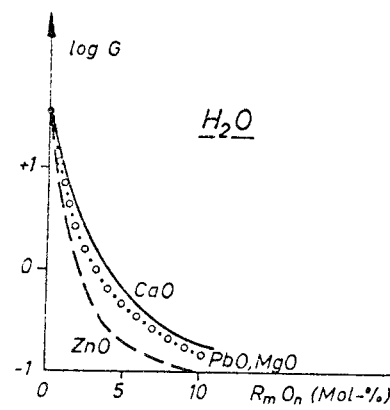
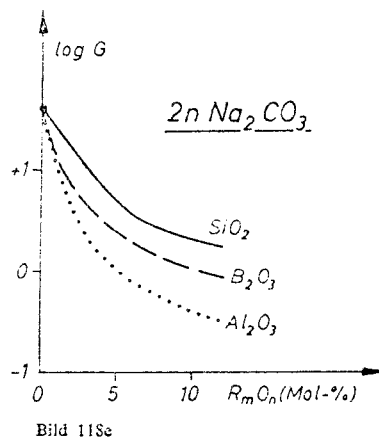
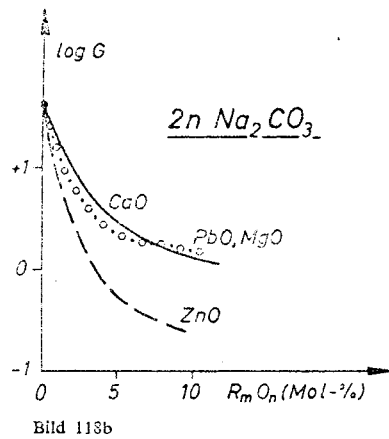
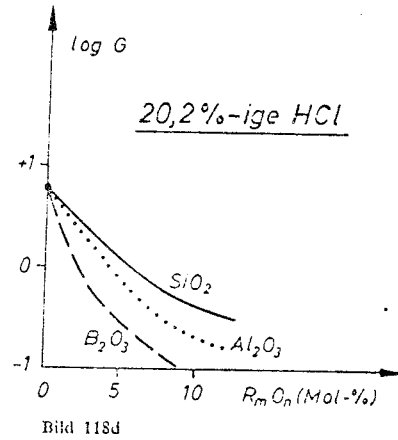
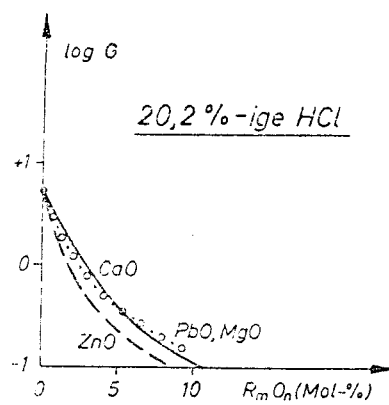
Scholze (3) har i sin bok tagit med många allmänna uppgifter om mätmetoder samt glassammansättningens och temperaturens inverkan på korrosionshastigheten. Normala aktiveringsenergi är av storleksordningen 20 kcal/mol vilket svarar mot aktiveringsenergin för Na<sup>+</sup>-diffusion. I temperaturintervallet 0-100<sup>0</sup>C betyder denna aktiveringsenergi en ökning av korrosionen med faktorn 10 för 20<sup>0</sup>C temperaturhöjning. Se även figur 3 (5).



**Fig 3**

Temperaturabhängigkeit des Laugenangriffes (NaOH und Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> je 0,5 n) an Duran 50.

Exempel på glassammansättnings inverkan framgår av figur 4 där för ett  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  glas  $\text{Na}_2\text{O}$  har ersatts med andra oxider varvid beständigheten ökar (3).



**Fig 4**  
 Änderung der Gewichtsverluste  $G$  (in %) eines  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ -Glases (25:75 Mol-%) beim molmäßigen Ersatz von  $\text{Na}_2\text{O}$  durch andere Oxide nach dem 1-stündigen Kochen von 10 g Glasgrieß (Korngröße 0,5 bis 1 mm) in 500 ml verschiedener Lösungen nach *Dimbleby und Turner* [111]

Den största kemiska resistensen i olika miljöer uppvisar rent kiseldioxidglas (kvarzglas) men eftersom detta glas är mycket besvärligt att smälta och forma används istället vanligen bor-aluminium-silikatsammansättningar, t ex Pyrex för laboratoriebruk och inom kemisk industri. Dessa glas har i sur miljö och rent vatten praktiskt taget samma resistens som kiseldioxidglas p g a en speciell fassetterad struktur (7).

Wessel (8) har behandlat samband mellan strukturen hos olika glas och den kemiska resistensen (tabell 1). Av tabellen framgår bl a att ett glas med god resistens mot angrepp av syror och vatten inte nödvändigtvis uppvisar hög beständighet i basisk miljö. Detta gäller många borsyrerika laboratorieglass som t o m ofta är sämre än vanliga kalk-soda-glas (9). Wessel (8) anger också att man inte i onödan skall värmebehandla bor-aluminium-silikatglas långa tider vid temperaturer över 600°C eftersom då en förändring i fassetterationen inträder som ger sämre kemisk beständighet (tabell 2). För vanliga laboratorieglass anges en utlösning i 1 M NaOH av ca 10 µm per år vid 25°C och över 10 mm per år vid 100°C.

Tabell 1

~~Tabell 1~~ Wasserbeständigkeit nach TGL 14809 II, Laugenbeständigkeit nach TGL 14802 I, Säurebeständigkeit nach TGL 14801 S

Glasart	H	L	S
	Alkalibgabe in µg Na <sub>2</sub> O/g	Gelöstes in 3 h in mg/100 cm <sup>2</sup>	
Quarzglas	—	35 (1)	—
Suprax	16 (1)	148 (2)	0,4 (1)
Pyrex	12 (1)	135 (2)	0,4 (1)
Rasotherm	12 (1)	130 (2)	0,4 (1)
Gerätglas 20	11 (1)	89 (2)	0,3 (1)
„Gehbläser Apparateglas“	211 (3)	96 (2)	0,4 (1)
Normalglas 16 <sup>1)</sup>	115 (3)	99 (2)	0,2 (1)
Fensterglas	688 (5)	70 (1)	0,4 (1)
Hochohmiges Elektroden Glas	9000 (5)	92 (2)	50 (3)

Klassenangabe in Klammern

Tabell 2

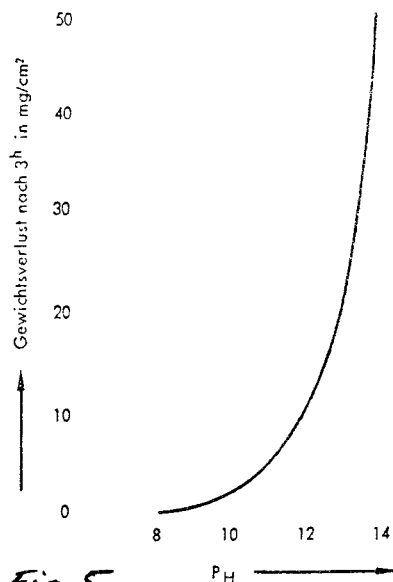
~~Tabell 2~~ Analytisch nachweisbare Entmischungsvorgänge bei technischen Gerätegläsern vom Pyrex-Typ

Glasart	Wasserbeständigkeit nach TGL 14809 Alkalibgabe in µval/g Glasrieß	
	umtempert	getempert, 630 °C, 2 h
Rasotherm	0,4	0,7
Pyrex	0,4	1,9
Duran 50	0,4	1,5
Solidex	0,4	1,2

pH-värdets inverkan på utlösningen i basisk miljö framgår av figur 5 (5).

Ett idag vanligt sätt att öka alkalibeständigheten med mer än 50 % är en tillsats av några % ZrO<sub>2</sub> i glaset. När glaset angrips i basisk miljö bildas då ett skyddande ZrO<sub>2</sub>-skikt (10). Detta utnyttjas bl a till s k alkalibeständiga glasfibrer för armering av betong.

Den kemiska beständigheten för ett glas anges normalt som ett utlösningvärde bestämd enligt en viss norm. Dessa mätmetoder skall senare beskrivas men för att ge en uppfattning om vilka korrosionshastigheter det kan vara fråga om ges följande exempel på utlösning för ett bor-aluminium-silikatglas enligt DIN-normerna.



**Fig 5**

Glasangriff bei Duran 50 in Abhängigkeit vom pH-Wert bei 100°C.

Syrabeständigheten bestäms genom kokning 3 h med 20.4 % HCl. Ett normalt utlösningvärde för laboratorieglass och för glas för kemisk industri är  $0.4 \text{ mg/dm}^2$  (3, 5, 8) vilket vid en linjär extrapolation skulle motsvara en korrosion av  $47 \text{ } \mu\text{m}$  per år vid  $100^\circ\text{C}$ . Vid den sura korrosionen kommer dock korrosionshastigheten att hela tiden minska och om man istället räknar med en parabolisk hastighetsekvation blir korrosionen endast ca  $0.9 \text{ } \mu\text{m}$  under första året vid  $100^\circ\text{C}$ .

Alkalibeständigheten bestäms genom kokning 3 h i en 1 M NaOH- $\text{Na}_2\text{CO}_3$  lösning. Ett normalt utlösningvärde för laboratorieglass och för glas för kemisk industri är  $130 \text{ mg/dm}^2$  (3, 5, 8) vilket motsvarar en korrosion på  $15 \text{ mm/år}$  vid  $100^\circ\text{C}$ .

Beständigheten i rent vatten bestäms med en icke jämförbar metod. Om nytt vatten hela tiden tillförs glaset borde dock korrosionen i rent vatten understiga vad som gäller för den sura miljön dvs värden lägre än  $0.9 \text{ } \mu\text{m}$  under första året vid  $100^\circ\text{C}$ .

#### KONVENTIONELLA KERAMISKA MATERIAL

Många finkeramiska material som flintgods, stengods, kakelplattor etc har en mer eller mindre hög öppen porositet och måste för att kunna utnyttjas

inom sina normala användningsområden förses med en glasyr som ger en tät yta åt materialet. De 100-200  $\mu\text{m}$  tjocka glasyrskikten har vanligen en något sämre kemisk resistens än normala glas och dessa material behandlas inte i fortsättningen.

Exempel på täta finkeramiska material är olika typer av porslin, steatit, kordierit samt syrafast stengods. Samtliga dessa material uppvisar en viss sluten porositet. De är uppbyggda av kristallina faser såsom mullit ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), kvarts ( $\text{SiO}_2$ ), kristobalit ( $\text{SiO}_2$ ), tridymit ( $\text{SiO}_2$ ), enstatit ( $\text{MgSiO}_3$ ), forsterit ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ), kordierit ( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ), korund ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) samt varierande mängder glasfas. Denna glasfas har en hög  $\text{SiO}_2$ -halt men även  $\text{K}_2\text{O}$ -halten är ofta hög vilket leder till en lägre kemisk resistens i sur miljö än för bor-aluminium-silikatglasen. För provning utnyttjas i regel ett finkrossat material som kokas i  $\text{H}_2\text{SO}_4$ - eller  $\text{NaOH}$ -lösning varvid viktsförlusten mäts. Detta gör det svårt att direkt jämföra dessa korrosionsvärden med tidigare redovisade värden för glas. Strienitz (11) har dock i en undersökning i sur miljö även genomfört motsvarande mätningar på glas (tabell 3). De bästa porslinsmaterialen visar där utlösta mängder som ligger ca 10 gånger högre än för laboratorieglass. Mullit uppges ha en dålig kemisk beständighet i den utnyttjade sura miljön.

Tabell 3

~~Tabell 3~~ Löslichkeit einiger silikatischer Werkstoffe in 78%iger, siedender Schwefelsäure, Körnung 0,2-0,4 mm (Werte in Gew.-%)

nach	5	15	30 h
Sinterkorund ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )	36,0	75,8	99,6
Chemisch-technisches Steingut KER 515	6,1	14,9	20,1
Kaolin Oka, gebrannt bei 1500°C	6,6	13,8	20,1
Hartglas 742 c	11,6	17,2	19,1
Spaltplatte, Deutsche Bundesrepublik	3,2	8,9	16,0
Volvic-Lava, Frankreich	7,7	9,9	10,2
Chemisch-technisches Porzellan	1,3	3,4	6,3
Elektroporzellan (Langstab)	0,8	2,1	4,2
Hochfestes, $\text{Al}_2\text{O}_3$ -reiches Porzellan	0,8	2,0	4,1
Feldspatglas (bei etwa 1350 °C geschmolzener Feldspat Nore)	0,45	0,63	0,79
Porphyrtuff, Falkenauer Berg bei Oederan, gebrannt bei 1200°C	0,2	0,4	0,75
Quarz (Bergkristall)	0,09	0,16	0,24
Gerätglas 20	0,10	0,15	0,18

Samme författare (12) redovisar också mer resistent keramiska material med en syraresistens av 1.1-1.4 % vid 30 h korrosion (jämför tabell 3).

En jämförelse mellan olika keramiska material redovisas av Budnikow (13) i enlighet med tabell 4. WIOK-metoden innebär kokning i koncentrerad  $\text{H}_2\text{SO}_4$  under 1 h.

Tabell 4

~~Tabell 38~~

Kennwerte	Steinzeug	Säurefester Stein	Porzellan	Steatit	Cordieritmassen	Forsteritmassen
Säurelöslichkeit in % ....	4—6	5—6	3—4	0,5—0,8	2—3	5—6
Laugelöslichkeit in % ....	12—21	17—19	12—14	5—6	14—15	11—12

Bemerkung: Die Säurelöslichkeit wurde nach der Methode W10K bestimmt. Die Laugelöslichkeit wurde nach folgender Methode bestimmt: 1 g Material (Korngröße Sieb Nr. 20—40) wird 1 Stunde auf dem Wasserbad mit 25 ml 10%iger NaOH-Lösung gekocht. Der Rest wird 15 min mit 50 ml 5%iger HCl behandelt, getrocknet und gewogen.

Gugel et al (14) har undersökt keramiska materials alkaliresistens genom kokning 6 h i NaOH-lösningar av olika koncentrationer (tabell 5). Genom tillsats av  $\text{BaCO}_3$  och talk till en stengodsmassa före bränningen kan alkaliresistensen förbättras från 6 till 0.5 % i 1 %-ig lösning och från 24 till 4.7 % i 10 %-ig lösning. En förbättring i basisk miljö kan även ske genom tillsats av korund.

Tabell 5

~~Tabell 1~~

Löslichkeit einiger handelsüblicher Steinzeugsorten in kochender NaOH-Lösung verschiedener Konzentration

	Laugenlöslichkeit (%) in kochender NaOH				
	1 %ig	5 %ig	10 %ig	20 %ig	30 %ig
Mullit. Steinzeug	6	24	43	58	64
Mullit. Steinzeug m. Korundzusatz	7	14	31	48	56
Indialith- (Cordierit-) Steinzeug	3	14	20	38	57
Techn. Porzellan	2	26	49	57	65

Budnikow et al (15) anger god beständighet för keramiska material baserade på mullit och korund med låg andel glasfas mot vattenånga vid  $250^{\circ}\text{C}$  under 250 h ( $1.8 \text{ mg/cm}^2$  utlösning). Porslin samt steatit-, forsterit- och wollastonitmaterial uppvisar utlösningvärden på över  $10 \text{ mg/cm}^2$ .

Höganäs AB anger för sitt porösa stengods (krossat material) i kokande 70 %-ig  $\text{H}_2\text{SO}_4$  under 6 h en löslighet av 3-4 % medan det täta stengodset har en löslighet av ca 1 % (16).

## SPECIALKERAMIK

Keramer av typ sintrad  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  etc innehåller i regel ingen eller mycket liten andel glasfas. Materialets korrosionsresistens bestäms av

den aktuella oxidens beständighet i en viss miljö samt givetvis eventuell förekomst av öppen porositet.

Som framgår av tabell 3 uppvisar t ex sintrad  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mycket dålig korrosionsbeständighet i starkt sur miljö. Heinker (17) har mätt korrosionshastigheten för  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i starka syror och NaOH-lösningar och uppmätt viktsförluster på 0.01-0.5 mg/cm<sup>2</sup>, dygn. Ingenting är känt om betingelserna vid dessa försök.

Reaktionen  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{Al}(\text{OH})_3$  har ett  $\Delta G^0$ -värde på -9.5 kcal/mol och  $\text{Al}_2\text{O}_3$  är alltså inte stabil i vattenhaltig miljö. Reaktionshastigheten är dock mycket långsam. Malning i vatten under 600 h av ett finkornigt  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -pulver ger ungefär en omvandling till 5 % hydroxid (18).

Ryshkewitch (19) anger att  $\text{Al}_2\text{O}_3$  reagerar med vattenånga över 200°C och att varma vattenlösningar innehållande alkalikarbonat ger synliga angrepp på sintrad  $\text{Al}_2\text{O}_3$  under bildning av lösliga alkalialuminater. Några kvantitativa uppgifter ges ej.

Uppgifterna i litteraturen om specialkeramikens korrosionsbeständighet i vattenlösningar är mycket magra möjligen beroende på att dessa material normalt används vid höga temperaturer och som slitmaterial och inte så ofta i denna typ av korrosiva miljöer. Troligen kan geologisk-mineralogisk litteratur ge kompletterande upplysningar om de aktuella oxidernas korrosionsegenskaper.

#### GLASKERAMER

Flertalet idag använda glaskeramer är baserade på systemen  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  resp  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  huvudsakligen beroende på att material med låga termiska utvidgningskoefficienter erhålls. Vanliga kristallina faser är  $\beta$ -eukryptit ( $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ ),  $\beta$ -spodumen ( $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2$ ) och  $\mu$ -cordierit ( $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$ ) samt kvarvarande glasfas. Materialen har i regel ingen porositet och korrosionsresistensen bestäms av de kristallina fasernas samt i synnerhet glasfasens beständighet.

McMillan (20) anger att glaskeramer i  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  systemet endast har något sämre resistens än borsilikatglas i starkt sur miljö medan glaskeramerna är något mer resistenta i alkalisk miljö.

Kordieritbaserade glaskeramer är något mindre beständiga i både sur och alkalisk miljö än borsilikatglas (20).

Kommersiella material av typ Schott-Jena (21) uppvisar bättre resistens i alkalisk miljö än borsilikatglas (ca  $70 \text{ mg/dm}^2$ , jfr under GLAS) medan syrabeständigheten är något lägre (ca  $2 \text{ mg/dm}^2$ , jfr under GLAS). Dessa värden motsvarar utlösta materialmängder på  $8 \text{ mm/år}$  resp  $4.5 \text{ }\mu\text{m}$  under första året.

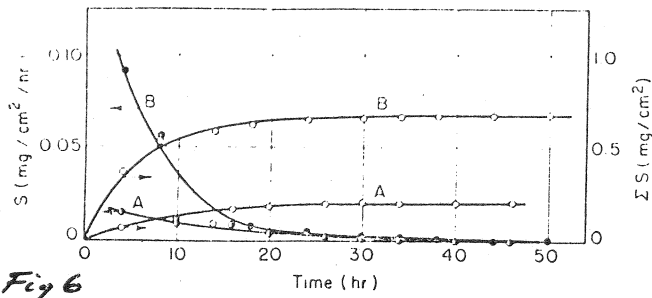
Löcsei (22) har rapporterat om glaskeramiska material på diopsid- och fältspatbasis som uppvisar en mycket god kemisk beständighet i både sur och alkalisk miljö (fig 6-9 samt tabell 6). Av största intresse är att även i alkalisk miljö erhålls ett passiverande skikt som kraftigt minskar reaktionshastigheten i likhet med vad som gäller i sur miljö (fig 9). En beräkning av utlösta materialmängder utgående från värdena i tabell 6 samt tillämpning av en parabolisk avtagande reaktionshastighet ger för 20 % kokande HCl ca  $45 \text{ }\mu\text{m}$  under första året och för 10 % kokande NaOH ca  $95 \text{ }\mu\text{m}$  under första året. Figur 6-9 visar emellertid att en långsammare korrosionshastighet har uppmätts för HCl,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  och NaOH än vad som motsvarar den paraboliska ekvationen vilket indikerar att de verkliga värdena skulle vara ändå lägre.

Oavsett om det korrekta värdet i den sura miljön är  $45 \text{ }\mu\text{m/år}$  eller lägre är det helt klart att korrosionshastigheten är större än för borsilikatglas, vilket ej heller är förvånande eftersom fältspater är något lösliga i syror. Till skillnad mot vad som gäller för en glasfas bör olika syror ge skilda resultat vilket också framgår av figur 6-8.

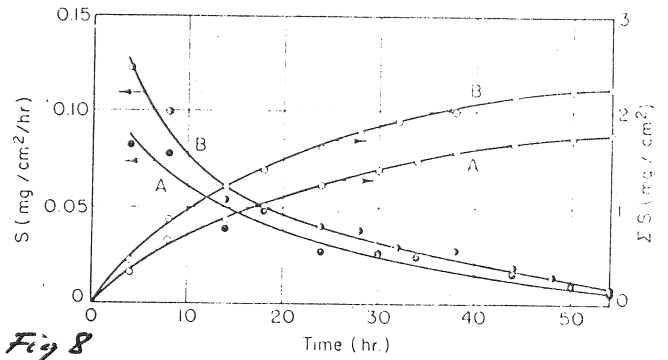
Lika klart är att beständigheten i alkalisk miljö är avsevärt högre än för borsilikatglas. Skillnaderna i utlösta mängder blir givetvis allt större vid ökande tider. För att kunna jämföra resultat från olika arbeten har i denna litteraturundersökning hela tiden korrosionsvärden redovisats efter 1 år. Om vi emellertid skulle jämföra utlösta mängder efter t ex 10 000 år erhålls för borsilikatglaset  $150 \text{ m}$  och för diopsid-fältspatglaskeramen  $9.5 \text{ mm}$ .

Den höga kemiska beständigheten för likartade glaskeramer i alkalisk miljö har också bekräftats vid Svenska Silikatforskningsinstitutet (22) där värden på ca 1 % utlösning erhållits på krossat material (jfr tabell 4 är lägst 5-6 % redovisas).

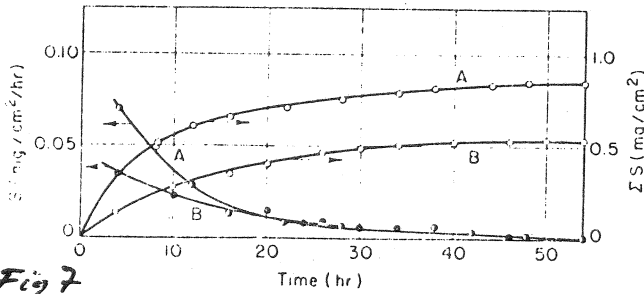




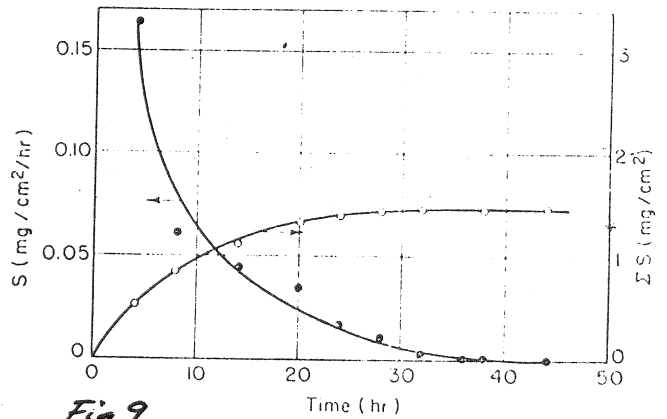
**Fig 6**  
 Chemical resistance of Minelbite to (A) 10% HCl, and (B) 20% HCl. Curves represent material passing into solution from unit surface:  $\blacktriangleright$  and  $\circ$  within one hour,  $\circ$  during entire experiment.



**Fig 8**  
 Chemical resistance of Minelbite to (A) 10% HNO<sub>3</sub>, and (B) 20% HNO<sub>3</sub>. Curves represent amount of material passing into solution from unit surface:  $\blacktriangleright$  and  $\circ$  within one hour,  $\circ$  during entire experiment.



**Fig 7**  
 Chemical resistance of Minelbite to (A) 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, and (B) 20% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Curves represent amount of material passing into solution from unit surface:  $\blacktriangleright$  and  $\circ$  within one hour,  $\circ$  during entire experiment.



**Fig 9**  
 Chemical resistance of Minelbite to 10% NaOH.

**Tabell 6** ~~Table IV~~. Corrosion Resistance of Minelbite 1 with Heat Treatment D

Reagent	Concentration (%)	Average quantity of dissolved material (g/m <sup>2</sup> , 24 hr)	Dissolved material in the first 24 hr (g/m <sup>2</sup> )	Dissolved material in the last 24 hr (g/m <sup>2</sup> )	Solution rate (hr)		
					4	24	48
HCl	10	3.26	1.94	0.10	3.6	0.7	0.02
HCl	20	0.96	6.53	0.26	21.8	1.2	0.1
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10	3.55	7.47	1.58	16.8	1.9	0.5
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20	2.40	4.50	1.34	8.4	2.9	0.5
HNO <sub>3</sub>	10	6.62	12.34	4.58	19.7	6.5	2.2
HNO <sub>3</sub>	20	8.62	16.27	5.69	39.3	9.6	3.4
NaOH	10	7.99	13.97	3.22	36.7	4.1	0.2

Utlösningen för dessa glaskeramer i sur miljö (ca 1 %) var mer jämförbar med övriga material i tabell 4.

## EMALJER

Huvuduppgiften för ett emaljskikt är att ge underliggande metall ett gott korrosionsskydd. I t ex kemisk industri används emaljerad stålplåt i många besvärliga korrosiva miljöer och litteraturen innehåller en hel del uppgifter om korrosionshastigheter. Figur 10-12 visar isokorrosionskurvor i HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> och HNO<sub>3</sub>. Kurvorna anger för olika syrakoncentrationer den temperatur vid vilken korrosionen är 0.1 mm/år. Vid lägre temperaturer erhålls givetvis en lägre korrosion. Endast Ta uppvisar i vissa koncentrationsintervall bättre beständighet än emaljerad stålplåt. Vid lägre koncentrationer av salpetersyra gäller detta också Ti (24, 25).

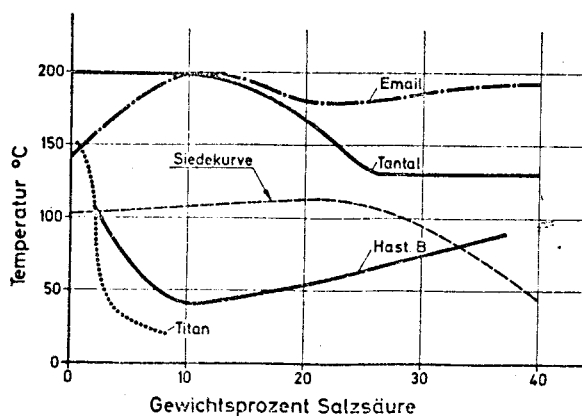


Fig 10 Isokorrosionskurvor in Salzsäure

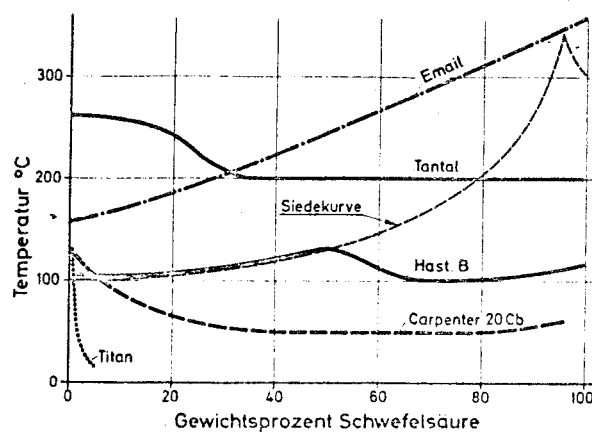


Fig 11 Isokorrosionskurvor in Schwefelsäure

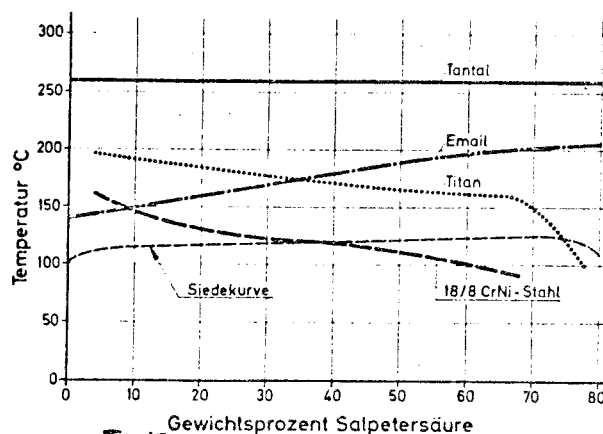


Fig 12 Isokorrosionskurvor in Salpetersäure

För 100°C och 0-10 %-iga lösningar av HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> och HNO<sub>3</sub> erhålls korrosionshastigheter på <math>\le 10 \mu\text{m}/\text{år}</math> (fig 13-15) (26).

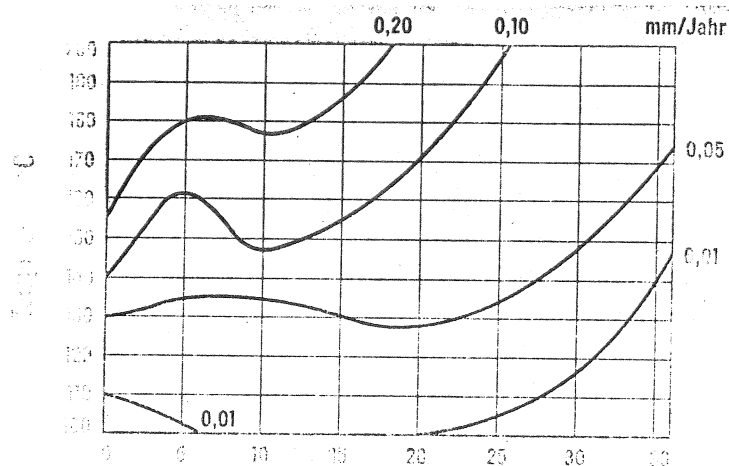


Fig 13 Säurekonzentration Gew.-% HCl

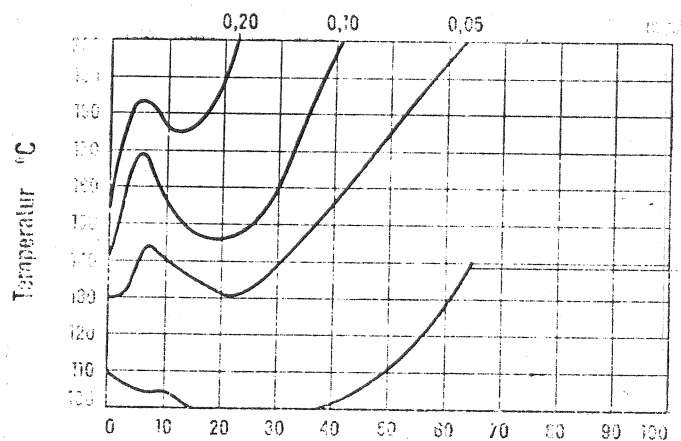


Fig 15 Säurekonzentration Gew.-% HNO<sub>3</sub>

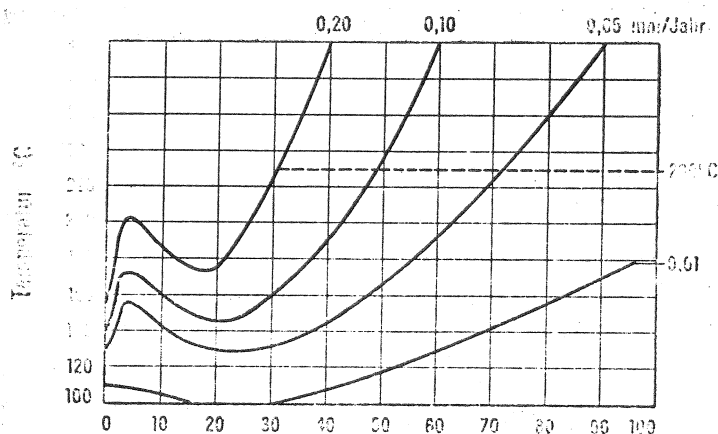


Fig 14 Säurekonzentration Gew.-% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

För 0.4 % NaOH (pH 13) anges en korrosionshastighet av 0.2 mm/år vid 80°C. Korrosionen i karbonatlösningar framgår av figur 16 (26). Vid 100°C och pH 7.5 ligger korrosionshastigheten långt under 10 µm/år.

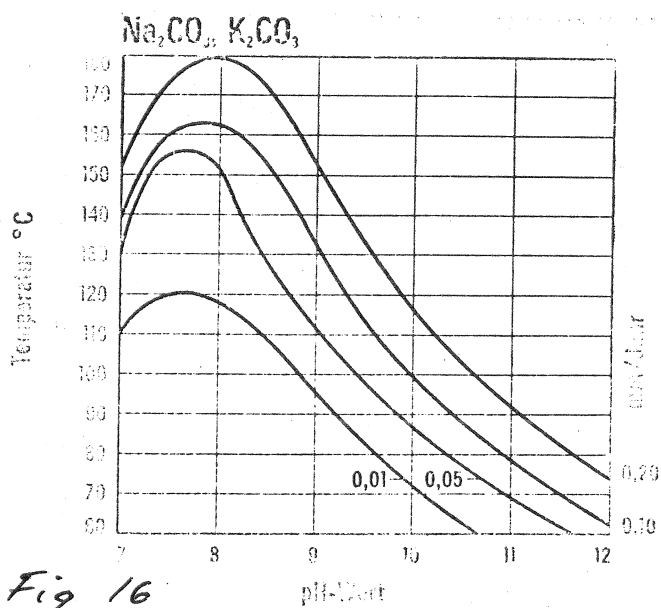
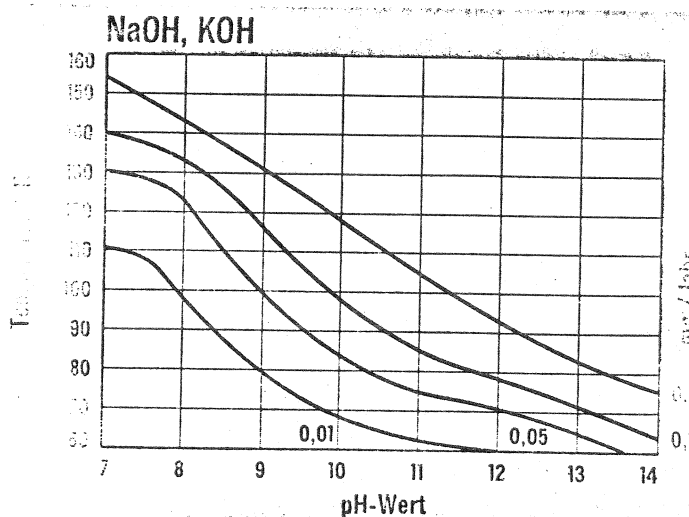


Fig 16



Utförliga undersökningar om korrosion av emaljer har utförts av Oel och Dietzel (27) som även gör jämförelser med glas och senast av Böhmer och Henniche (28), vilka bl a redovisar en litteraturgenomgång omfattande 63 referenser.

För att ge emaljer hög alkaliresistens tillsätts  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$  m fl oxider som bl a medför bildning av skyddande skikt av svårlösliga silikater (29).

Förutom de normala glasiga emaljerna förekommer även glaskeramiska emaljer som har likartad eller något lägre beständighet i sur miljö (30, 31). I basisk miljö är i regel resistensen högre för glaskeramemaljer helt analogt med vad som gäller för vanliga glaskeramer (32). Som exempel anges vid kokning 6 h i 2 M NaOH en viktsförlust av  $0.30 \text{ mg/cm}^2$  för en kristalliserad emalj jämfört med  $0.55 \text{ mg/cm}^2$  för en normal glasig emalj. Utlösningen vid kokning 48 h i 20 % HCl ökar från  $0.25 \text{ mg/cm}^2$  för glasig emalj till  $0.30 \text{ mg/cm}^2$  för kristalliserad emalj.

Basmetallen utgörs i regel av speciell sk emaljeringsbar stålplåt med låg C-halt, men även gjutjärn, aluminium m fl metaller emaljeras. Glaskeramiska emaljer har även applicerats på rostfria stål, Hastelloy och Inconel (30). Även Ti kan förses med glaskeramisk emalj (33).

Normala skiktjocklekar vid emaljering är några tiondels mm men för användning inom kemisk industri utnyttjas emaljskikt på upptill 2 mm (31).

Glasiga emaljer i t ex systemet  $SiO_2-Al_2O_3-ZrO_2-MgO-CaO$  kan också plasmasprutas och ger då ett skikt med mycket låg porositet och god kemisk beständighet (34).

#### MÄTMETODER

Om möjligt bör man vid korrosionsstudier mäta utlösta materialmängder under villkor som liknar verkliga förhållanden. Eftersom korrosionsreaktionerna emellertid i många fall är långsamma brukar man i regel istället använda accelererade metoder vid högre temperatur och högre koncentrationer än vad materialet normalt utsätts för. I många fall ökas också angreppsytan genom att materialet krossas ned till lämplig kornstorlek.

Ett sätt att studera korrosionen under verkliga betingelser är att utnyttja en märkning av materialet med lämplig radioaktiv isotop och sedan mäta radioaktiviteten i korrosionslösningen eller kvarvarande radioaktivitet i det material som utsätts för korrosionen (35). För sådana korrosionsstudier på glas har neutronaktivering använts (36).

Vanligen utnyttjas dock accelererade metoder av vilka flertalet är normerade. I det följande ges exempel på sådana metoder för olika material.

### Glas

ASTM C 225-73: Resistance of glass containers to chemical attack (37).

DIN 12 111: Prüfung von Glas. Griessverfahren zur Prüfung der Wasserbeständigkeit von Glas als Werkstoff bei 98°C und Einteilung der Gläser in hydrolytische Klassen.

DIN 12 116: Prüfung von Glas. Bestimmung der Säurebeständigkeit und Einteilung der Gläser in Säureklasse.

DIN 28 817: Prüfung von Glas. Griessverfahren zur Prüfung der Wasserbeständigkeit von Glas als Werkstoff bei 121°C.

DIN 52 322: Prüfung von Glas. Bestimmung der Laugenbeständigkeit und Einteilung der Gläser in Laugenklassen.

SIS 13 63 21: Glas. Bestämning av vattenresistens. Pulvermetoden.

SIS 13 63 22: Glas. Bestämning av vattenresistens. Ytmetoden.

### Keramiska material

ASTM C 650-71: Resistance of ceramic tile to chemical substances.

DIN 51 102: Prüfung keramischer Roh- und Werkstoffe. Bestimmung der Säurebeständigkeit. Teil 1: Verfahren mit stückigem Prüfgut. Teil 2: Verfahren mit gekörntem Prüfgut.

DIN 51 103: Prüfung keramischer Roh- und Werkstoffe. Bestimmung der Laugenbeständigkeit. Verfahren mit gekörntem Prüfgut.

Emaljer

ASTM C 283-54: Resistance of porcelain enameled utensils to boiling acid.

ASTM C 614-74: Alkali resistance of porcelain enamels.

ISO 2742: Vitreous and porcelain enamels. Determination of resistance to boiling citric acid.

ISO 2743: Vitreous and porcelain enamels. Determination of resistance to boiling hydrochloric acid.

ISO 2744: Vitreous and porcelain enamels. Determination of resistance to boiling water and water vapour.

ISO 2745: Vitreous and porcelain enamels. Determination of resistance to hot sodium hydroxide.

## REFERENSER

- (1) Salmang, H und Scholze, H: "Die Keramik", 5 Aufl., Berlin 1968.
- (2) Berezhnoi, A I: "Glass-Ceramics and Photo-Sittalls", New York 1970, sid 339.
- (3) Scholze, H: "Glas", Braunschweig 1965, sid 245.
- (4) Vargin, V V: "Technology of Enamels", Norwich 1967.
- (5) "Physikalische und chemische Eigenschaften technischer Gläser". Mainz 1959, sid 9.
- (6) "The Chemical Curability of Glass. A bibliographic review of literature.", International Commission on Glass 1972.
- (7) Doremus, R H: "Glass Science", New York 1973, sid 245.
- (8) Wessel, H, Chem. Techn. 23, 17 (1971).
- (9) Steenberg, E och Simmingsköld, B: "Glas", Stockholm 1958, sid 405.
- (10) Spanszus, S: "Werkstoffkunde - Glas", Leipzig 1974, sid 121.

- (11) Strienitz, R, Silikattechnik 21, 84 (1970).
- (12) Strienitz, R, Freiberg Forschungsh. A, 511, 91 (1972).
- (13) Budnikow, P P: "Technology der keramischen Erzeugnisse", Berlin 1953, sid 138.
- (14) Gugel, E, Vogel, H und Osterried, O, Ber. Deutsch. Ker. Ges. 43, 587 (1966).
- (15) Budnikow, P P och Kharitonov, F YA, Stroit. Mater. Silikat. Prom. 7, 11 (1966).
- (16) Höganäs AB. Personlig information.
- (17) Heimker, G, Chem. Anlagen Verfahren 9, 56 (1968); efter CA 70: 22628 h.
- (18) Frisch, B, Ber. Deutsch. Ker. Ges. 42, 149 (1965).
- (19) Ryshkewitch, E: "Oxide Ceramics", New York 1960, sid 184.
- (20) McMillan, P: "Glass Ceramics", Oxford 1964, sid 130.
- (21) Datablad över Schott 8562 och 8559 från Jenaer Glaswerk Schott, Mainz (1971).
- (22) Lócsei, B: "Symposium on Nucleation and Crystallization in Glasses and Melts", American Ceramic Society, Columbus, Ohio 1962, sid 71.
- (23) Hermansson, L, Eklund, L och Carlsson, R, Konfidentiell rapport inom Nordforsk-projektet "Sinterglaskeramer", Göteborg 1976.
- (24) Gräfen, H, Mitt. des Vereins Deutscher Emailfachleute 15, 1 (1967).
- (25) Scharback, H, Klei en Keramik 24, 163 (1974).
- (26) "Pfaudleremail auf Stahl", broschyr från Pfaudler-Werke AG, 1975.
- (27) Oel, H J und Dietzel, A, Mitt. des Vereins Deutscher Emailfachleute 12, 27 (1964).
- (28) Böhmer, H H und Hennicke, H W, Mit. des Vereins Deutscher Emailfachleute 23, 42, 47, 92, 137 (1975).

- (29) Kreuter, J C and Kraaijveld, T B, Bull. Inst. Vitreous Enamellers 21, 49 (1970).
- (30) McWilliams, R J, Proc. Porcelain Enamel Inst. Forum 25, 163 (1963).
- (31) "Nucerite", broschyr från Pfaudler-Werke AG, 1974.
- (32) Zipzer, E and Galcso, I, The Vitreous Enameller 25, 12 (1974).
- (33) Sitnikova, A Ya, Anitov, IS och Sudomoikin, I A, Zh. Prikl. Khim. (Leningrad) 44, 1473 (1971).
- (34) Krauth, A und Meyer, H, Mitt. des Verein Deutscher Emailfachleute 14, 1 (1966).
- (35) Piraux, H: "Radioisotopes and their industrial applications," Eindhoven 1964, sid 189.
- (36) Shnypikov, A D, Kirin, I S och Gussev, Yu K, Steklo Keram. 23, 12, 644 (1966).
- (37) 1976 Annual Book of ASTM Standards, Part 17.
- (38) DIN-normer.
- (39) SIS-normer.
- (40) ISO-normer.



## FÖRSLAG TILL VAL AV MATERIAL FÖR FÖRVARING AV RADIOAKTIVT AVFALL

### INLEDNING

Förslaget baseras på utförd litteraturundersökning rörande keramers kemiska beständighet (bilaga 1) och en speciell utredning om termisk sprutning (bilaga 2) och därutöver på olika erfarenheter och den keramiska kompetensen inom Svenska Silikatforskningsinstitutet.

Fördelar och nackdelar med användning av olika kerammaterial för förvaring av radioaktivt avfall redovisas i tabell 1. Väsentligt ur korrosions synpunkt är följande två förhållanden.

- (1) Olika korrosionsmekanismer föreligger i sur resp basisk miljö för flertalet keramer. Generellt kan sägas att ett material som uppvisar god beständighet i sur miljö tyvärr oftast har dåliga korrosionsegenskaper i basisk miljö och tvärtom en god beständighet i basisk miljö ger normalt sämre beständighet i sur miljö. Man kan räkna ned att inom ett visst intervall omkring ca pH 7 är båda korrosionsmekanismerna av betydelse.
- (2) För att uppnå en god beständighet måste antingen samtliga ingående faser vara mycket svårslösliga i den aktuella lösningen eller så måste vid korrosionen ett tätt diffusionsskikt erhållas. Ett sådant skyddsskikt kan bildas genom direkt urlakning från en befintlig yta eller genom att svårslösliga korrosionsprodukter bygger upp ett skyddsskikt.

1977-02-10 erhöles kompletterande uppgifter från Lennart Hydén avseende pH-värden och sammansättning från olika undersökta grundvatten. Angivna pH-värden låg mellan 5.5 och 8.6. Om man måste räkna med att vid en långtidsförvaring under ex vis 10 000 år så varierande pH-förhållanden kan råda måste uppenbarligen materialet uppvisa acceptabla korrosionsegenskaper både i sur och basisk miljö med tyngdpunkt på den basiska miljön.

## MATERIALFÖRSLAG

De uppställda villkoren utesluter direkt flertalet glas och konventionella keramiska material innehållande hög andel glasfas. Möjligen skulle så kallade alkaliresistenta glas som ger lämpliga skyddsskikt kunna komma ifråga. En osäker faktor är dock om den radioaktiva strålningen kan ge upphov till fassetparation och kristallisation av glaset.

Beträffande specialkeramik i form av rena oxider såsom  $Al_2O_3$  är det oklart om den kemiska resistensen är tillräckligt hög i den aktuella miljön. För plasmaspjutade skikt gäller att en tätning av skikten måste genomföras vilket uppges vara möjligt i vissa fall.

Mest lovande ur korrosionssynpunkt förefaller de glaskeramiska materialen vara. Andelen glasfas är normalt låg och genom att välja lämplig sammansättning kan kristallina faser erhållas som genom bildning av skyddsskikt uppvisar en tillfredsställande beständighet både i sur och basisk miljö. Glaskeramer inom systemet  $Na_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2$  som vid kristallisation ger plagioklasfältspat och diopsid har sålunda visat sig ge mycket goda resultat. Materialet kan framtagas med vanlig glaskeramisk teknik eller via sinterglaskeramtekniken. Detta material torde också vara möjligt att applicera på Zr-plåt och eventuellt på Ti-plåt. Den termiska utvidningen för inconel är alltför hög för att passa ihop med ett plagioklas-diopsid emaljskikt.

I första hand bör studeras möjligheten att utnyttja ett tätt glaskeramiskt material inom plagioklas-diopsid systemet. Vi vet idag att sinterglaskeramteknik kan utnyttjas vid framställningen och troligen kan också normal glaskeramteknik användas. Framtagning av detta material kan t ex genomföras av Svenska Silikatforskningsinstitutet i samarbete med Glasforskningsinstitutet i Växjö. Glasforskningsinstitutet förfogar över lämplig utrustning för smältning av glas i stor skala och karakterisering av glas medan Silikatforskningsinstitutet har utrustning för formning, glassmältning i mindre skala, viss glaskarakterisering, värmebehandling och karakterisering av färdig glaskeram. Nummerade korrosionstestmetoder kan genomföras vid Silikatforskningsinstitutet medan mätning via radioaktiva isotoper kan ske vid Silikatforskningsinstitutet i samarbete med t ex Institutionen för kärnkemi, CTH.

Om ovanstående projekt ger ett material med så låga korrosionshastigheter att skiktjocklekar på 1-2 mm kan bedömas vara tillräckliga för att motstå korrosion under storleksordningen 10 000 år bör i andra hand studeras möjligheten att belägga Zr-plåt med ett kristalliserat emaljskikt via sinterglaskeramteknik. Arbetet kan genomföras vid Silikatforskningsinstitutet i samarbete med Glasforskningsinstitutet.

## RESURSER VID SILIKATFORSKNINGSINSTITUTET

### Utrustning

Institutet förfogar tillsammans med Institutionen för oorganisk kemi, CTH/GU, över flertalet instrument som är av intresse vid normalt materialvetenskapligt utvecklingsarbete.

Korrosionsmätningar via radioaktiva isotoper torde kunna ske vid Institutet efter lån eller anskaffning av behövlig utrustning alternativt vid t ex Institutionen för kärnkemi, CTH.

### Personal

F r o m maj 1977 kan för ett eventuellt projekt disponeras högst

3/4 forskare	(kostnad ca 12 000 per mån inkl overhead <sup>1)</sup> )
1 ingenjör	( " " 11 000 " " " " )
1/2 biträde	( " " 4 000 " " " " )


1) Kostnader för instrument, material och resor tillkommer.

Nämnas kan att Ake Akerström har tidigare sysslat med diffusionsmätningar i både fast och flytande fas med hjälp av radioaktiva isotoper.

F r o m juni 1977 tillkommer 1 nyexaminerad civ.ing., som inom sitt examensarbete arbetar med sinterglaskeramer, samt fr o m september 1977 ytterligare 1 civ.ing. som f n gör militärtjänstgöring men som 1975/76 arbetade med sinterglaskeramer inom det aktuella systemet plagioklas-diopsid.

Vid ett eventuellt större projekt krävs också att ASEA-ATOM går in i Stiftelsen för Silikatforskning med minst 1 andel (1976/77 9.600 kr, 1977/78 11.000 kr). Inga extra pålagor kommer då att drabba projektet utan arbetet genomförs till självkostnad.

Göteborg den 16 februari 1977

  
Roger Carlsson

Tabell 1

Material	Fördelar	Nackdelar
Glas	<ol style="list-style-type: none"> <li>1) Mycket hög resistens i sur miljö och rent vatten (utlösningen för borsilikatglas vid 100°C omräknat till korroderat skikt ger 1 <math>\mu</math> efter 1 år, 20 <math>\mu</math>m efter 500 år och 90 <math>\mu</math>m efter 10 000 år).</li> <li>2) Stora godstjocklekar möjliga.</li> <li>3) Saknar vanligen porer.</li> <li>4) Tätning burk-lock genom igensmältning.</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1) Låg resistens i basisk miljö (spec alkaliresistent glas som ger ett skyddsskikt vid korrosionen uppvisar dock bättre resistens).</li> <li>2) Spec teknik för att producera stora behållare.</li> <li>3) Ev känslighet för radioaktiv strålning. Kan t ex ge okontrollerad fassetparation och kristallisation med förändrade kemiska egenskaper som följd.</li> </ol>
Konventionella keramiska material	<ol style="list-style-type: none"> <li>1) Hög resistens i sur miljö och rent vatten (sämre än borsilikatglas p g a glasfas med lägre resistens och p g a att skyddsskikt inte alltid utbildas vid upplösning av de kristallina faserna).</li> <li>2) Befintlig teknik för produktion av stora behållare.</li> <li>3) Stora godstjocklekar möjliga.</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1) Låg resistens i basisk miljö (dock ofta bättre än än rena glas p g a lägre andel glasfas och kristallina faser med i regel högre alkalibeständighet).</li> <li>2) Ev öppna porer och efterhand även slutna ger ökad angreppsyta.</li> <li>3) Ev känslighet hos ingående glasfas för radioaktiv strålning.</li> <li>4) Svårt med tätning mellan burk och lock.</li> </ol>

## Specialkeramik

- 1) Genom val av lämplig oxid kan ev uppnås tillfredsställande resistens i sur, neutral och basisk miljö ( för t ex  $Al_2O_3$  i sur miljö dock mycket lägre resistens än för glas).
- 2) Stora godstjocklekar möjliga.

- 1) Dyra råmaterial - dyr produktion.
- 2) Spec teknik för att producera stora behållare.
- 3) Ev öppna porer och efterhand även slutna ger ökad angreppsytta.
- 4) Mycket svårt att täta burk-lock (trycksintring el dyl fordras).

## Glaskeramer

- 1) Genom val av lämplig sammansättning kan uppnås tillfredsställande resistens i sur, neutral och basisk miljö (utlösningen för en diopsid-fältspat-glaskeram vid  $100^{\circ}C$  omräknat till korroderat skikt ger i sur miljö 45  $\mu m$  efter 1 år, 1 mm efter 500 år och 4.5 mm efter 10 000 år samt i basisk miljö 0.1 mm efter 1 år, 2 mm efter 500 år och 9.5 mm efter 10 000 år).
- 2) Stora godstjocklekar möjliga.
- 3) Saknar vanligen porer (sinterglaskeramer har dock en viss sluten porositet).
- 4) Vid användning av glaskeramhalvfabrikat (ej kristalliserat material) tätning burk-lock

- 1) Spec teknik för att producera stora behållare (kan också lösas m h a sinterglaskeramer vilka medger användning av befintlig teknik för konventionella keramiska material; troligen fordras då lämpligt ballastmaterial som kvarts eller fibrer för att ge dimensionsstabilitet vid bränningen).
- 2) Svårt med tätning mellan burk och lock vid användning av färdig glaskeram (ev kan tätning ske via sinterglaskeramer av lämplig sammansättning).

## Emaljerad plåt

- 1) Glasig emalj: Mycket hög resistens i sur miljö och rent vatten.

Glaskeramemalj: Genom val av lämplig sammansättning kan uppnås tillfredsställande resistens i sur, neutral och basisk miljö.

- 2) Befintlig teknik för produktion av stora behållare.
- 3) Tätning burk-lock före emaljering.

## Termiskt sprutad plåt

- 1) Genom val av lämplig oxid kan ev uppnås tillfredsställande resistens i sur, neutral och basisk miljö (för t ex  $Al_2O_3$  i sur miljö dock mycket lägre resistens än för glas).
- 2) Befintlig teknik för produktion av stora behållare.
- 3) Tätning burk-lock före emaljering.

- 1) Glasig emalj: Låg resistens i basisk miljö (spec alkaliresistent glas som ger ett skyddsskikt vid korrosionen uppvisar dock bättre resistens).

- 2) Max emaljtjocklek 2 mm.
- 3) Slutna porer ger efterhand något ökad angreppsyta.
- 4) Ev känslighet för radioaktiv strålning. Kan t ex ge okontrollerad fassetparation och kristallisation med förändrade kemiska egenskaper som följd för glasig emalj.

- 1) Dyra råmaterial - dyr produktion.
- 2) Max skiktjocklek 1 mm.
- 3) Viss öppen porositet ger stor angreppsyta.



# Arbetsrapport

Org enh  
och nr

AE -  
M-373  
MS-194

Titel och författare

Lakning av keramer under simulerade deponeringsbetingelser.

B-M Svensson, L Dahl.

Org enh och nr

M-373  
AE-MS-194

Antal ex/antal sid

35/27

Datum

1978-02-14

Godkänd av

Utsändes till

CF 1 ex  
F8 2 ex

## SAMMANFATTNING

På uppdrag av KBS har följande kerammaterial lakats i simulerat grundvatten respektive lerbädd mättad med samma slags vatten, nämligen Kordierit, LD-massa och Corning.

Vid vattenlakning erhålles efter 10 - 30 dygns laktid viktökningar för alla material, med undantag av Corningmaterialet vid pH 6, som visar viktförlust. Viktökningarna beror på utfällningar innehållande höga halter av Si, Mg, Al, Mn och Fe.

Vid lakning i lerbädd erhålles viktsförluster trots att det finns tydliga avlagringar på provskivorna.

Genom Li-analys av laklösningar har korrosionshastigheten för Corningmaterialet kunnat bestämmas trots störningarna på grund av avlagringar. Mellan 40:e och 150:e dygnet beräknas korrosionshastigheten till  $11 \pm 6 \mu\text{m} \text{år}^{-1}$ .



1978-02-14

## 1. INLEDNING

På KBS's uppdrag inom projekt "Utlakning av keramisk kapsling för kärnkraftavfall" har vid Avdelningen för Material följande materials lakningsresistens undersökts:

Kordierit, LD-massa, Corning och  $Al_2O_3$ .

Undersökningen har skett i fortlöpande samråd med KBS, både vid planering och under experimentets gång.

Denna rapport omfattar endast försöken med Kordierit, LD-massa och Corning, då lakningen av  $Al_2O_3$  ännu ej avslutats.

Kerammaterialen har vid  $90^{\circ}C$  lakats i simulerat grundvatten vid pH 8.5 samt i lerpädd mättad med simulerat grundvatten av pH 8.5. Corning-materialet har även lakats i simulerat grundvatten vid pH 6 och pH 10. Lakningstiderna har varierat från 10 till 260 dygn. Lakningarna har omfattat skivor för bestämning av viktsförändringar, ringar för hållfasthetsprov samt plattor för mikroskopiundersökningar. (Hållfasthetsprovning och mikroskopiundersökning har ej ingått i vår arbetsuppgift.)

Ett inledande högtemperaturförsök med Kordierit-material har också utförts (se TPM-MS-148). Avsikten var att snabbt erhålla korroderade ytor för förberedande undersökningar med olika mikroskoperingsmetoder.

För Corning-materialet har kemisk analys av en serie laklösningar gjorts för bestämning av materialets korrosionshastighet. Bestämningen har baserats på laklösningens halt av Li (se TPM-MS-188, Bilaga 1.)

## 2. UTRUSTNING

Apparatur

Lakkärl

Polypropylen- eller TPX-kärl med polyetenlock.

Provhållare av stål SIS 2343.

1978-02-14

Uppvärmning	Termostaterat vattenbad med omrörning.
Våg	Mettler analysvåg noggrannhet 0.0001 g
<u>Provmiljö</u>	
Laklösning	Simulerat grundvatten enligt AP-MS-177, Bilaga 2. Stillastående vatten.
Lerbädd	90 % kvartssand + 10 % bentonit blandas med 25 % simulerat grundvatten pH 8.5 enligt Bilaga 2.
Temperatur	90°C
Laklösningens volym/ provyta	2 ml cm <sup>-2</sup>
Vattenbyte	2 ggr vecka <sup>-1</sup>
<u>Provmaterial</u>	
Material och dimensioner	Kordierit } LD-massa } Sammansättning (se Tabell 1) Corning }
Ytfinhet	Slipade/polerade. Proven levereras och förutsätts vara karakteriserade av KBS.

### 3. PROVBEHANDLING

Rengöring, före	Proven ultraljudtvättas 10 min i aceton sedan 10 min i alkohol.
Torkning	1 h 150°C i värmeskåp, avsvälning i exsickator 16 - 24 h.
Vägning	Mettler analysvåg, noggrannhet 0.0001 g.
Rengöring, efter	Lakade prov avspolas med dejonat under samtidig lätt gnuggning med gummihandsbeklädda händer. Därefter ultraljudtvätt 10 min i dejonat samt avsköljning med alkohol.
Torkning och Vägning	Enligt ovan

### 4. UTFÖRANDE

Lakning i vatten utfördes med 76 st skivor, 38 st ringar och 138 st fyrkanter. Lakning i lera gjordes med 58 st skivor och 26 st ringar. Se detaljerat lakningsschema, Tabell 2.

1978-02-14

Skivor för gravimetrisk undersökningLakning i vatten:

De rengjorda, torkade och vägda proven placerades horisontellt på provhållare av rostfri plåt i lakkärlden. Därefter hälldes varm laklösning på efter att ha filtrerats genom pappersfilter Munktell 100. (Se AP-MS-177, Bilaga 2.) Lakkärlden placerades sedan i termostaterat vattenbad vid  $90 \pm 2^{\circ}\text{C}$ .

Vid vattenbyte 2 ggr vecka<sup>-1</sup> lyftes lakkärlet ur vattenbadet, laklösningen sögs ur med hjälp av vattensug varefter varm nyfiltrerad laklösning tillsattes. Eventuellt utfällt material på provskivorna och på lakkärlens väggar rubbades så lite som möjligt medan eventuell fällning i lösningen avlägsnades vid vattenbytet.

Lakning i lerbädd:

Bentonit, kvartssand och vatten blandades till en homogen, smidig massa, varav ett centimetertjockt lager packades i botten av ett lakkärl. Sedan placerades en provskiva horisontellt på lerytan, lera packades runt om och över provskivan, varefter nästa skiva packades in på samma sätt. Stor omsorg lades ned på att åstadkomma god kontakt lera-provskiva över hela skivans yta.

Efter avslutad lakning rengjordes, torkades och vägdes proven enligt tidigare beskrivet förfarande. Totala viktsförändringar och viktsförändringar per tidsenhet beräknades, (se Tabell 3). Skivorna förvarades därefter i exsickator.

Ringar för hållfasthetsprovning

Ringarna lakades i vatten. De behandlades på samma sätt som skivor enligt ovanstående, bortsett från vägningarna.

1978-02-14

Fyrkanter för mikroskopiundersökning

2 prov i varje lakserie levererades belagda med Au på  $\frac{1}{4}$  av ytan för erhållande av en referensyta. Proven lakades i vatten, placerade i nätkorgar av rostfritt stål. Lakningen utfördes på samma sätt som för skivor enligt ovanstående.

Efter avslutad lakning spolades proven med dejonat, varefter de fick lufttorka. Därefter skickades de till olika laboratorier för mikroskopiundersökningar enligt överenskommelse med KBS.

## 5. RESULTAT

Resultat av de gravimetriska bestämningarna redovisas i Tabell 3 och Figur 1 - 4.

Vid vattenlakning erhålles efter 10 - 30 dygns laktid viktsökningar för alla material vid pH 8.5 och pH 10. Vid pH 6 visar däremot Corning totalt viktsförlust men ej ett enhetligt förlopp. I lakvattnet bildas fällning med höga halter av Si, Mg, Al, Mn och Fe. Utfällning från lakvattnet på provskivorna är det dominerande förloppet och maskerar helt utlösning av kerammaterial.

Vid lakning i lerbädd erhålles viktsförluster trots att provskivorna visar tydliga avlagringar från lerbädden främst på den sida som legat nedåt. Även här maskeras den faktiska utlösningen av en utfällning.

Försöken att bestämma korrosionshastigheten för Corning genom Li-analys av laklösningar redovisas i TPM-MS-188, se Bilaga 1. Under lakningens första dygn utlöses  $1.3 \cdot 10^{-6}$  g Li  $\cdot$  cm<sup>-2</sup>  $\cdot$  dygn<sup>-1</sup>. Därefter sjunker utlakningshastigheten snabbt för att under perioden 40:e till 150:e dygnet vara  $(1.0 \pm 0.5) 10^{-7}$  g Li cm<sup>-2</sup> dygn<sup>-1</sup>. Detta motsvarar en korrosionshastighet av  $11 \pm 6$   $\mu$ m år<sup>-1</sup> om jämn korrosion förutsätts. Utlakningshastigheten sjunker under denna tidsperiod sakta med ca 5 % per 100 dygn.

Ett beräknat totalt utlakningsförlopp baserat på Li-bestämningarna har lagts in på kurvan för Corning-materialets viktsförändringar, Figur 5. Resultatet utesluter inte att Li-utlösningen kan vara selektiv.

Förutom författarna har Eva Söderström och Nils Lagmyr deltagit i undersökningarna. Lennart Hydén KBS (ASEA-ATOM) och Walter Hübner har medverkat vid projektets uppläggning. Råd och anvisningar har dessutom erhållits från Keramgruppen.

1978-02-14

MATERIALÖVERSIKT

Sammansättning

Material →	Kordierit	LD-massa	Corning 9617
Strukturanalys %	Kordierit 81 Steatit 4.5 Anortit 4.5 Glashalt 10	Mullit 20 Korund 20 Kvarts 5 Tridymit 5 Glashalt 50	
Kemisk samman- sättning %			
SiO <sub>2</sub>	51	50	66.9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25	40	20.5
CaO	4	0.7	Li <sub>2</sub> O 3.5
	MgO 20	TiO <sub>2</sub> ~ 2	TiO <sub>2</sub> 4.8
		BaO 5.7	MgO 1.6
		K <sub>2</sub> O 0.9	ZnO 1.2
		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.9	F 0.22
		Na <sub>2</sub> O 0.1	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.4
			Na <sub>2</sub> O 0.25
			K <sub>2</sub> O 0.15
			ZrO <sub>2</sub> 0.20
			Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.035
			B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.04
			} max
Sluten poro- sitet %	2 - 3	5.5	
Densitet g/cm <sup>3</sup>	2.58	2.60	2.6

Tabell 2. Lakningsschema, antal prov

Typ	Skivor								Ringar				Fyrkanter		
	Vatten				Lera				Vatten		Lera		Vatten		
Medium	10 d	30 d	100 d	300 d	10 d	30 d	100 d	300 d	30 d	300 d	30 d	300 d	30 d	100 d	300 d
Laktid															
Material															
pH 8.5															
Kordierit	6	6	6	6	6	6	6	6	5	5	5	5	10	10	10
LD-massa	6	6	6	6	6	6	6	6	5	5	5	5	10	10	10
Corning	2	2	3	3	2	2	3	3	3	3	3	3	10	10	10
pH 6															
Corning	-	3	3	3	-	-	-	-	3	3	-	-	8	8	8
pH 10															
Corning	-	3	3	3	-	-	-	-	3	3	-	-	8	8	8

AB ATOMENERGI

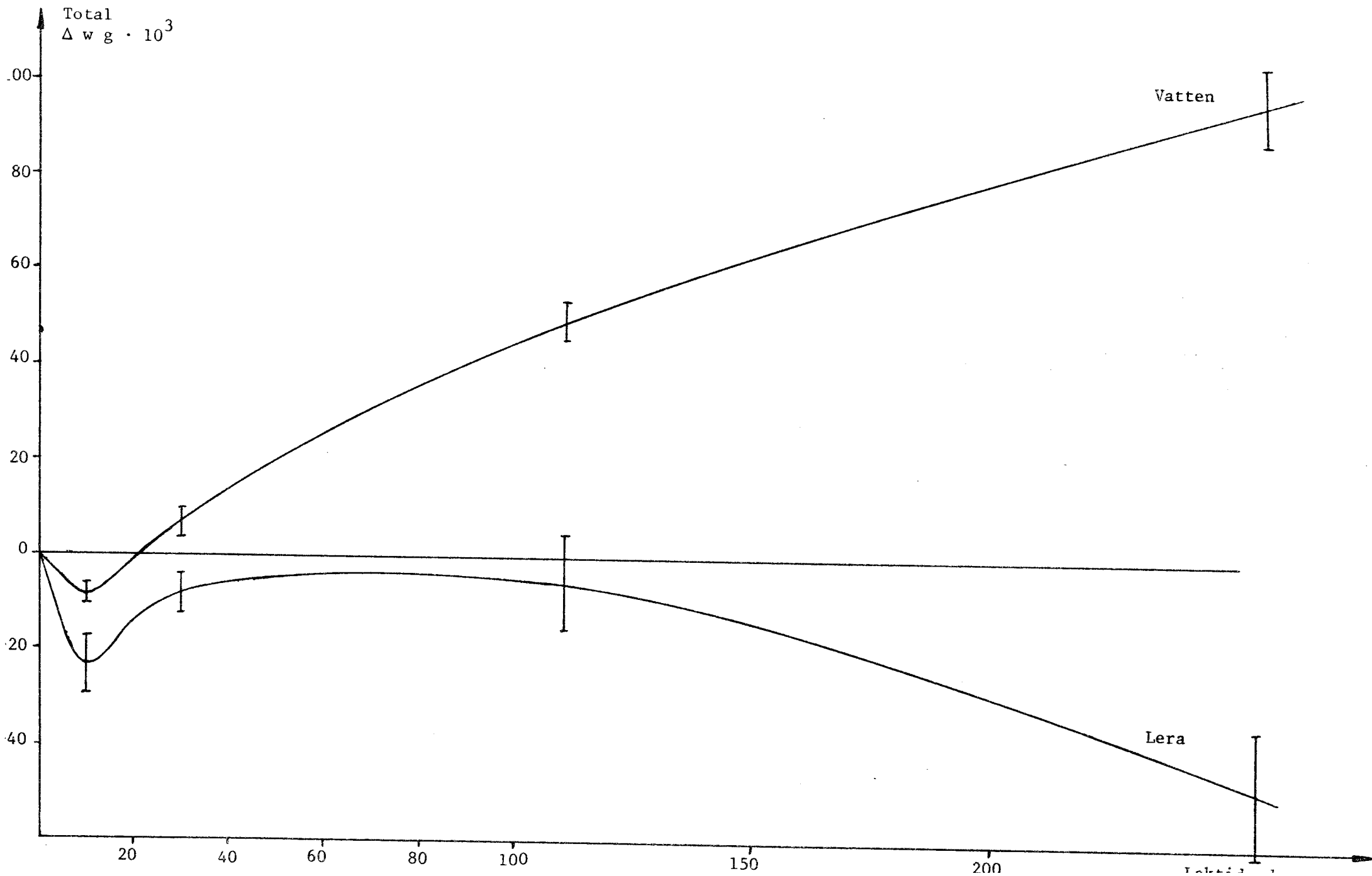
TABELLBLAD A4

		Keramlakning			Tabell 3	
		Gravimetriska resultat				
Material	Lakmiljö		Laktid dygn	Provyta cm <sup>2</sup>	Viktsändring	
	Medium	pH			mg totalt	µg cm <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup>
Kordierit	Vatten	8.5	10	171	-8 ± 2	-5
"	"	"	30	"	7 ± 3	1.4
"	"	"	111	"	50 ± 4	2.6
"	"	"	258	"	97 ± 8	2.2
Kordierit	Lera	8.5	10	171	-23 ± 6	-13
"	"	"	30	"	-8 ± 4	-1.6
"	"	"	111	"	-5 ± 10	-0.3
"	"	"	256	"	-49 ± 14	-1.1
LD-massa	Vatten	8.5	10	180	0 ± 2	0
"	"	"	30	"	-3 ± 4	-0.6
"	"	"	111	"	30 ± 11	1.5
"	"	"	258	"	57 ± 14	1.2
LD-massa	Lera	8.5	10	180	-3 ± 4	-1.7
"	"	"	30	"	-7 ± 3	-1.3
"	"	"	111	"	-20 ± 4	-1.0
"	"	"	257	"	-26 ± 17	-0.6
Corning	Vatten	8.5	10	189	-18 ± 2	-9
"	"	"	30	"	-9 ± 8	-1.6
"	"	"	111	"	36 ± 9	1.7
"	"	"	209	"	62 ± 9	1.6
Corning	Lera	8.5	10	189	-4 ± 2	-2.1
"	"	"	30	"	-9 ± 4	-1.6
"	"	"	111	"	-7 ± 2	-0.3
"	"	"	209	"	3 ± 1	0.1
Corning	Vatten	6	30	189	-29 ± 2	-5
"	"	"	101	"	-12 ± 5	-0.6
"	"	"	138	"	-26 ± 10	-1.0
Corning	Vatten	10	30	189	-3 ± 3	-1.6
"	"	"	101	"	35 ± 3	1.8
"	"	"	138	"	57 ± 19	2.2

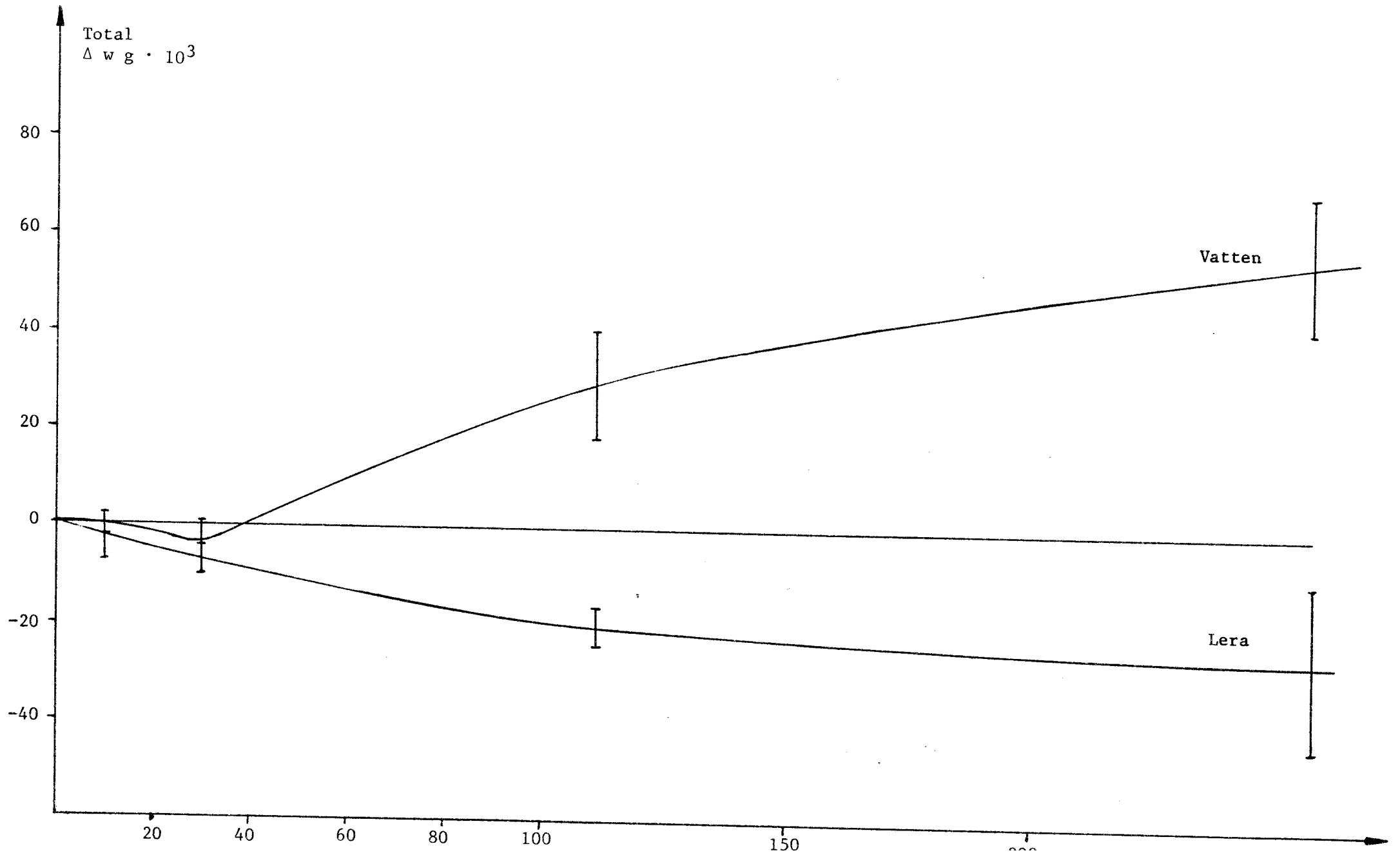
BL 0142



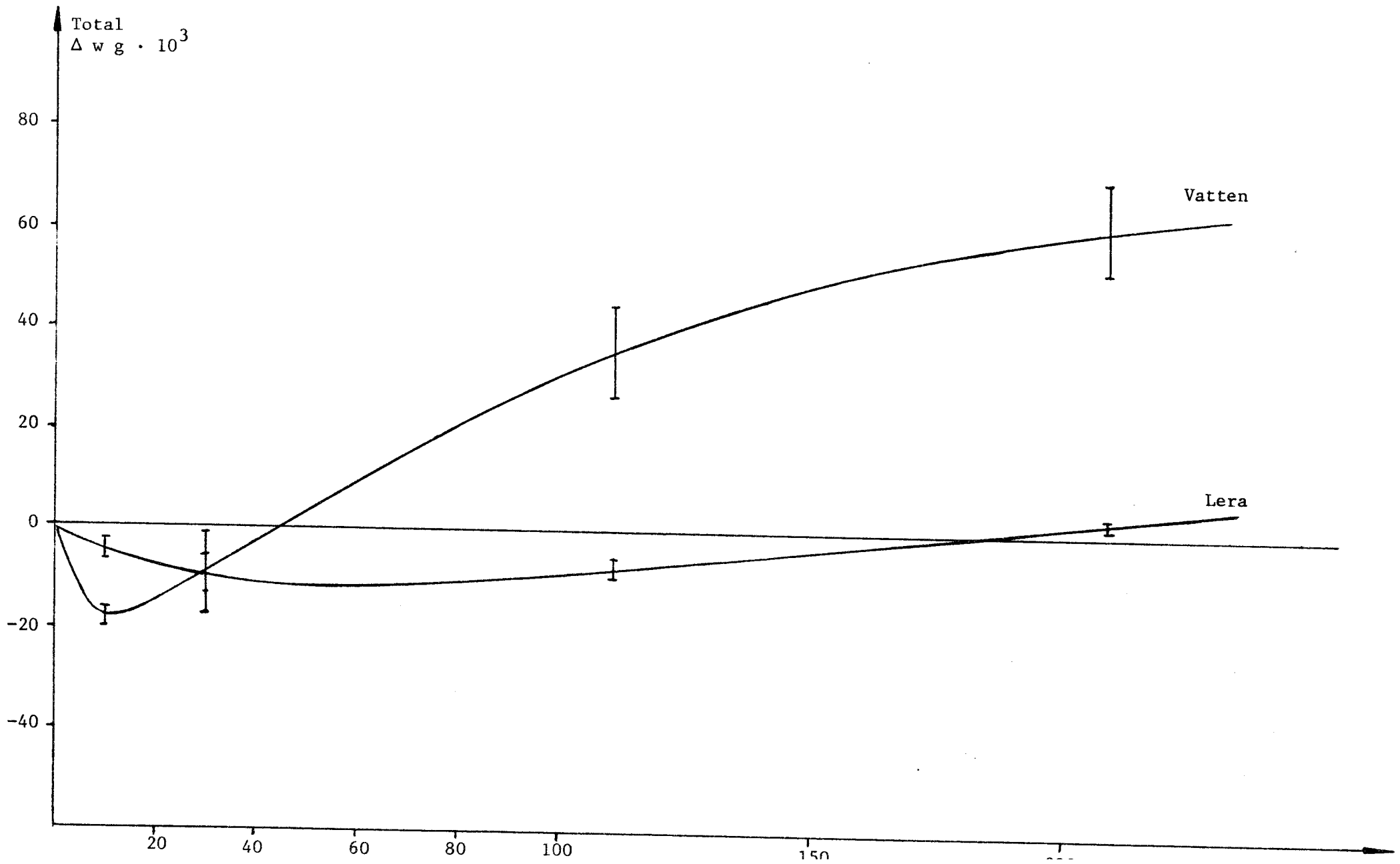
Figur 1. Kordieritskivor. pH 8.5. Provyta 171 cm<sup>2</sup>. Viktsförändringar.



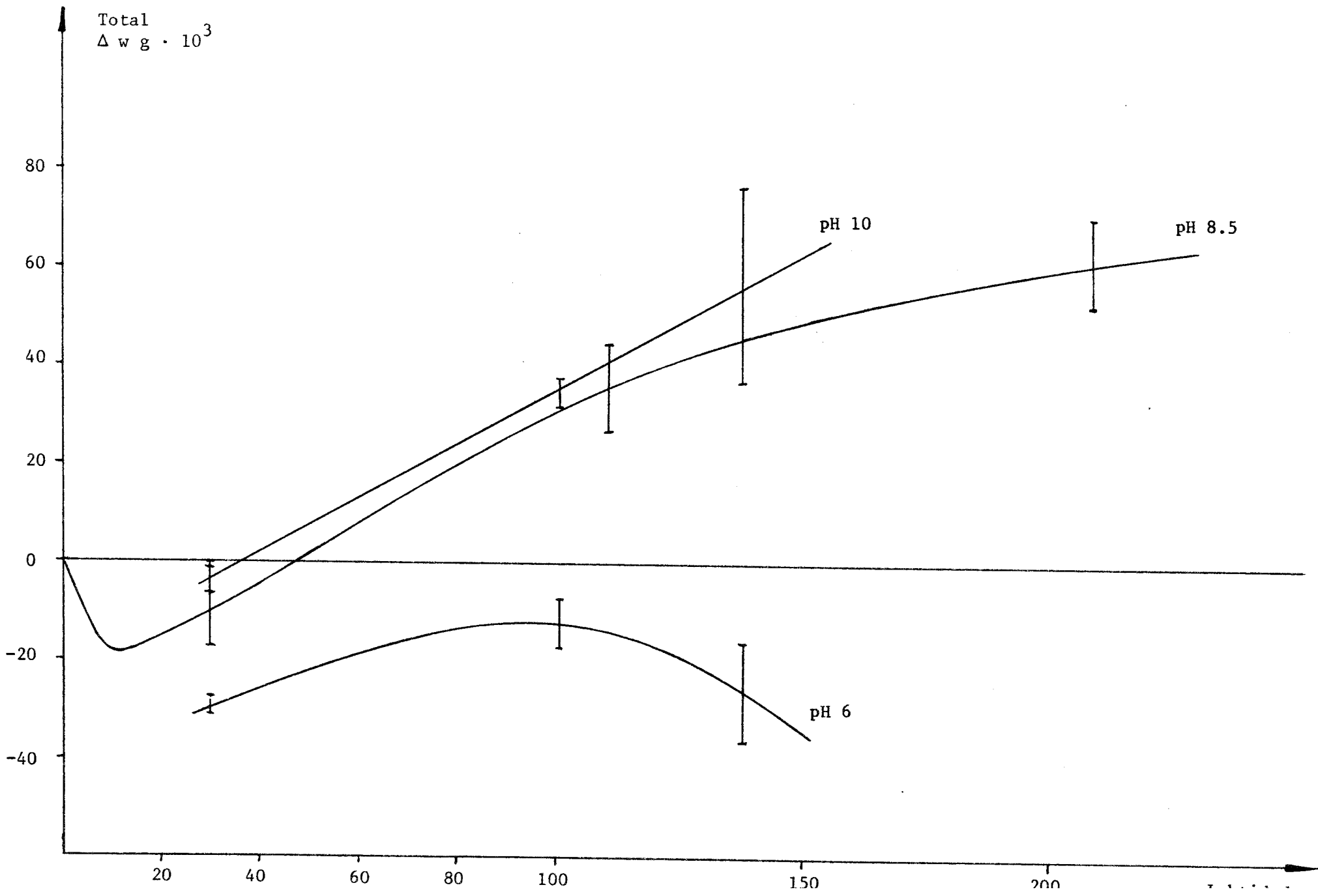
Figur 2. LD-massa, skivor. pH 8.5. Provyta 180 cm<sup>2</sup>. Viktsförändringar.



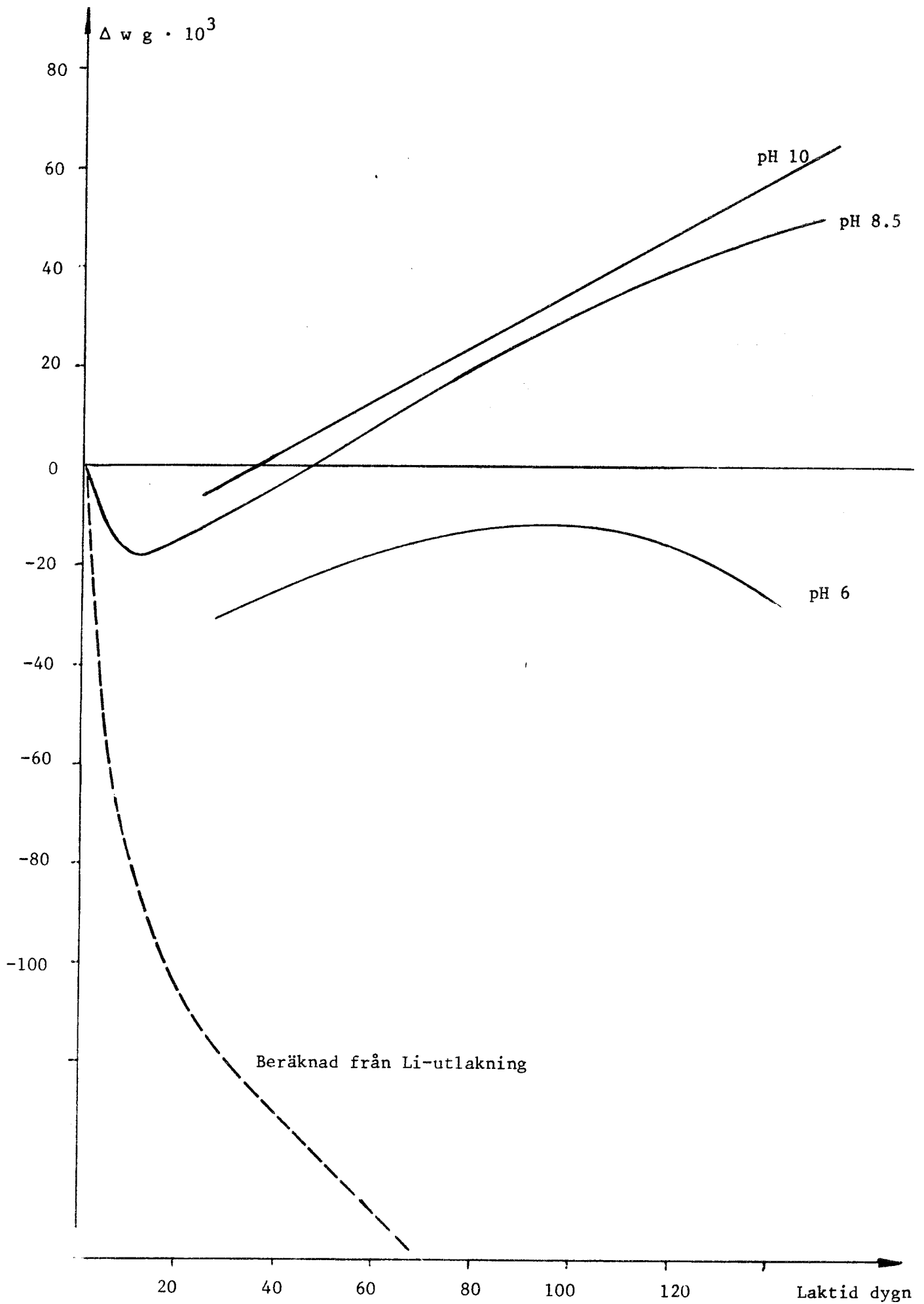
Figur 3. Corning, skivor. pH 8.5. Provyta 189 cm<sup>2</sup>. Viktsförändringar.



Figur 4. Corning, skivor. pH 6, 8.5 och 10. Provyta 189 cm<sup>2</sup>. Viktsförändringar.



Figur 5. Corning. Lakning i vatten.



Titel och författare			Org enh och nr	
KBS-projekt "Utlakning av keramer". Bestämning av Corning-materials korrosionshastighet i simulerat grundvatten genom Li-analys av laktlösning B-M Svensson			TPM-MS-188	
			Antal ex/Antal sid	Datum
			30/8	1978-01-03
Ersätter	Kompletterar	Konto nr	Godkänd av	
		5234003 MS 77/2	<i>Lennart Savel</i>	
Distribueras till				
Text				

## SAMMANFATTNING

Korrosionsförloppet hos Corning-material 9617, ett Li-Al-silikat med 3.5 %  $\text{Li}_2\text{O}$ , vid lakning i simulerat grundvatten, har undersökts med avseende på utlöst Li i laktlösningen. Utlakningen har vid pH 8.5 följts under de första 10 dyggen. Därefter har prover uttagits från pågående långtidsförsök vid tidpunkter från 70 till 140 dygn. Vid pH 6 och pH 10 har prov uttagits efter 75 resp 100 dygns lakning. Under de första dyggen utlakas 0.24 mg Li/skiva · dygn, därefter minskar utlakningshastigheten snabbt. Under perioden 40:e till 150:e dygnet utlakas  $0.018 \pm 0.010$  mg Li/skiva · dygn. Detta motsvarar en korrosionshastighet av  $11 \pm 6 \mu\text{m} \cdot \text{år}^{-1}$ . Utlakningshastigheten sjunker sakta med ca 5 % per 100 dygn.

## INLEDNING

Vår uppgift inom "KBS-projektet: Utlakning av keramer" är att från gravimetriska bestämningar undersöka korrosionshastigheterna för olika kerammaterial vid lakning i simulerat grundvatten vid  $90^\circ\text{C}$ . Vid lakningen går kerammaterial i lösning men samtidigt sker en utfällning från laktlösningen. Denna utfällning är så stor att materialförlusterna helt maskeras och efter ca 30 dygns laktid uppvisar samtliga material viktsökningar på ungefär  $2 \cdot 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ . Ett sätt att bestämma mängden utlöst material vore att analysera laktlösningen med avseende på en i keramen ingående komponent som

1978-01-03

1. Löses
2. Ej återutfälls
3. Ej ingår i "grundvattnet"

Corning innehåller 3.5 %  $\text{Li}_2\text{O}$  (se Tabell 1),  $\text{Li}_2\text{O} \rightarrow \text{LiOH}$  är löslig och Li finns endast som förorening (via Na- och K-salter) i det simulerade grundvattnet. Slutligen kan Li lätt analyseras i vattenlösning med flamfotometri.

På detta grundval startades två 10 dygns lakningar av Corning med Li-analys av alla laklösningar samt kontroll av Li-halterna från pågående lakserier efter ca 70 resp 100 dygns lakning. Under den ena 10 dygnslakningen mättes laklösningens pH nära keramytan under hela lakningen.

### Utrustning

#### Apparatur

Lakkärl	TPX-plastbägare med polyetenlock. Provhållare av stål SIS 2343.
Uppvärmning	Termostaterat vattenbad med omrörning.
pH-mätning	Metrohm plan membranelektrod EA 156 kopplad till Radiometer pH-apparat PHM 63 med skrivare.
Li-analys	Flamfotometer.

#### Provmiljö

Laklösning	Simulerat grundvatten enl AP-MS-177. Stillastående vatten.
Temperatur	90°C.
Laklösningens volym/ provyta	2 ml cm <sup>-2</sup> .
Vattenbyte	2 ggr vecka <sup>-1</sup> .

#### Provmaterial

Material	Corning 9617, kemisk sammansättning se Tabell 1.
Form, yta	Skivor $\phi$ 105 mm tjocklek 5 mm yta 189 cm <sup>2</sup> skiva <sup>-1</sup>

1978-01-03

Ytfinhet Serie I å 10 dygn: Båda sidor slipade.  
Serie II å 10 dygn: Ena sidan slipad,  
andra sidan "knottrig" och blank.

#### Provbehandling

Rengöring, före Proven ultraljudtvättas 10 min i aceton sedan 10 min i alkohol.

Torkning 1 h 150°C i värmeskåp, avsvälning i exsickator 16 - 24 h.

Vägning Mettler analysväg, noggrannhet 0.0001 g.

Rengöring, efter Proven ultraljudtvättas 10 min i dejonat.

Torkning och vägning Enligt ovan.

#### Utförande

Försökuppställningen framgår av Fig 1. 0-prov för Li-analys togs ut före lakning och hela laklösningen togs efter lakningen till Li-analys. Samtliga lösningar filtrerades före Li-bestämningen.

Bestämning av viktsförändringarna är i detta fall ej nödvändiga, men gjordes för jämförelse med tidigare gjorda lakningar.

Serie I, 2 st slipade skivor (C47, C48) lakades vid pH 8.5 med vattenbyte efter 3, 7 och 10 dygn. pH mättes hela tiden nära keramytan. Då registrerade pH-ändringar ej översteg 0.2 pH-enheter slopades denna mätning i serie II.

Serie II, 2 st "knottriga" skivor lakades vid pH 8.5 med vattenbyte efter 3, 8 och 11 dygn.

Från pågående lakserier uttogs prov för Li-analys enl följande:

pH 8.5 efter 76, 107, 111 och 152 dygn  
pH 6 efter 80 och 103 dygn  
pH 10 efter 83 och 103 dygn



1978-01-03

Resultat

Samtliga analysresultat sammanställda i Tabell 2. Där framgår att efter de första dygnens utlakning av ca 0.24 mg Li/skiva · dygn och 0.17 mg Li/skiva · dygn för slipade resp knottriga skivor, sjunker den utlakade mängden Li snabbt och stabiliseras på  $0.018 \pm 0.010$  mg Li/skiva · dygn från 40:e till 150:e dygnet, oavsett ytfinhet. Resultaten från lakningar vid pH 6 och pH 10 ligger även de på samma nivå, se kurva Fig 2.

Utlöst komponent från keramen förutsätts vara  $\text{Li}_2\text{O}$  och korrosionshastigheten vid ovannämnda stabila nivå blir då

$$\frac{\text{g Li} \cdot \text{Li}_2\text{O} \cdot 10^2 \cdot 365 \cdot 10}{2 \text{ Li} \cdot 2.0 \cdot 3.5 \cdot 189} = \frac{18 \cdot 10^{-6} \cdot 30 \cdot 10^2 \cdot 365 \cdot 10}{14 \cdot 2 \cdot 3.5 \cdot 189} =$$

$$= 1.06 \cdot 10^{-2} \text{ mm} \cdot \text{år}^{-1} \text{ eller } 11 \pm 6 \text{ } \mu\text{m} \text{ år}^{-1}$$

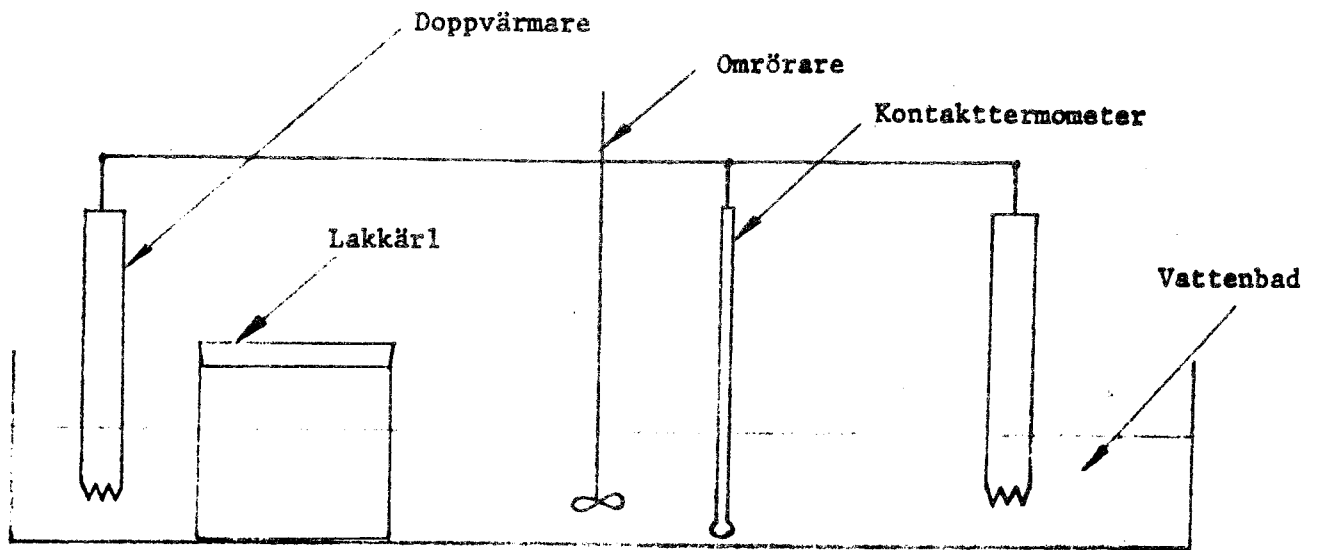
1978-01-03

Tabell 1. Kemisk sammansättning Corning 9617.

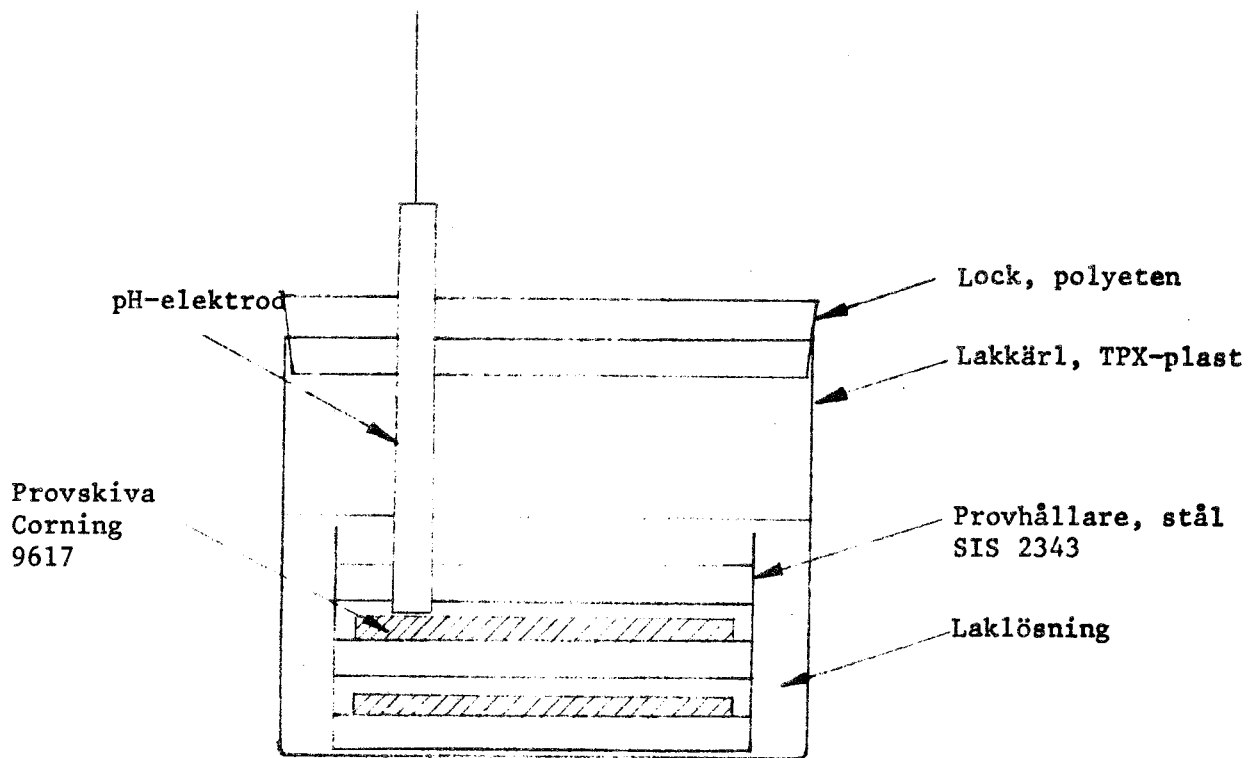
## CHEMICAL COMPOSITION - 909IQY GLASS-CERAMIC

SiO <sub>2</sub>	66.9	± 0.4	}	SPODUMENE FORMING
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20.5	± 0.2		
Li <sub>2</sub> O	3.5	± 0.1		
ZnO	1.2	± 0.05	}	FLUX AIDS
MgO	1.6	± 0.05		
TiO <sub>2</sub>	4.8	± 0.1		NUCLEATING AGENT
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.4 max			FINING AGENT
F	0.22	± 0.02		STRENGTHENING AGENT
Na <sub>2</sub> O	0.25 max		}	IMPURITIES
K <sub>2</sub> O	0.15 max			
ZrO <sub>2</sub>	0.20 max			
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.035 max			
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.04 max			

Provnr	pH	Ytfinhet	Antal skivor	Lakn vol ml	Lakn period d	Funnen Li-mängd				
						mg tot	mg/skiva · d			
C47 + C48	8.5	slipade	2	750	0-3	1.95	0.24 ± 0.015			
"_	8.5	"	2	750	3-7	1.25	0.12 ± 0.014			
"_	8.5	"	2	750	7-10	0.65	0.08 ± 0.012			
Std-lakn	8.5	knottriga	3	1 100	73-76	0.20	0.024 ± 0.012			
"	8.5	"	3	1 100	104-107	0.15	0.019 ± 0.012			
"	8.5	"	3	1 100	107-111	0.15	0.014 ± 0.012			
"	8.5	"	3	1 100	148-152	0.10	0.009 ± 0.009			
C41 + C42	8.5	knottriga	2	750	0-3	1.35	0.17 ± 0.012			
"_	8.5	"	2	750	3-8	0.75	0.056 ± 0.007			
"_	8.5	"	2	750	8-11	0.45	0.056 ± 0.013			
Std-lakn	6	slipade	6	1 500	76-80	0.35	0.022 ± 0.006			
"	6	"	3	1 500	100-103	<0.10	<0.017			
Std-lakn	10	slipade	6	1 500	80-83	0.15	0.013 ± 0.008			
"	10	"	3	1 500	100-103	0.05	0.008 ± 0.017			



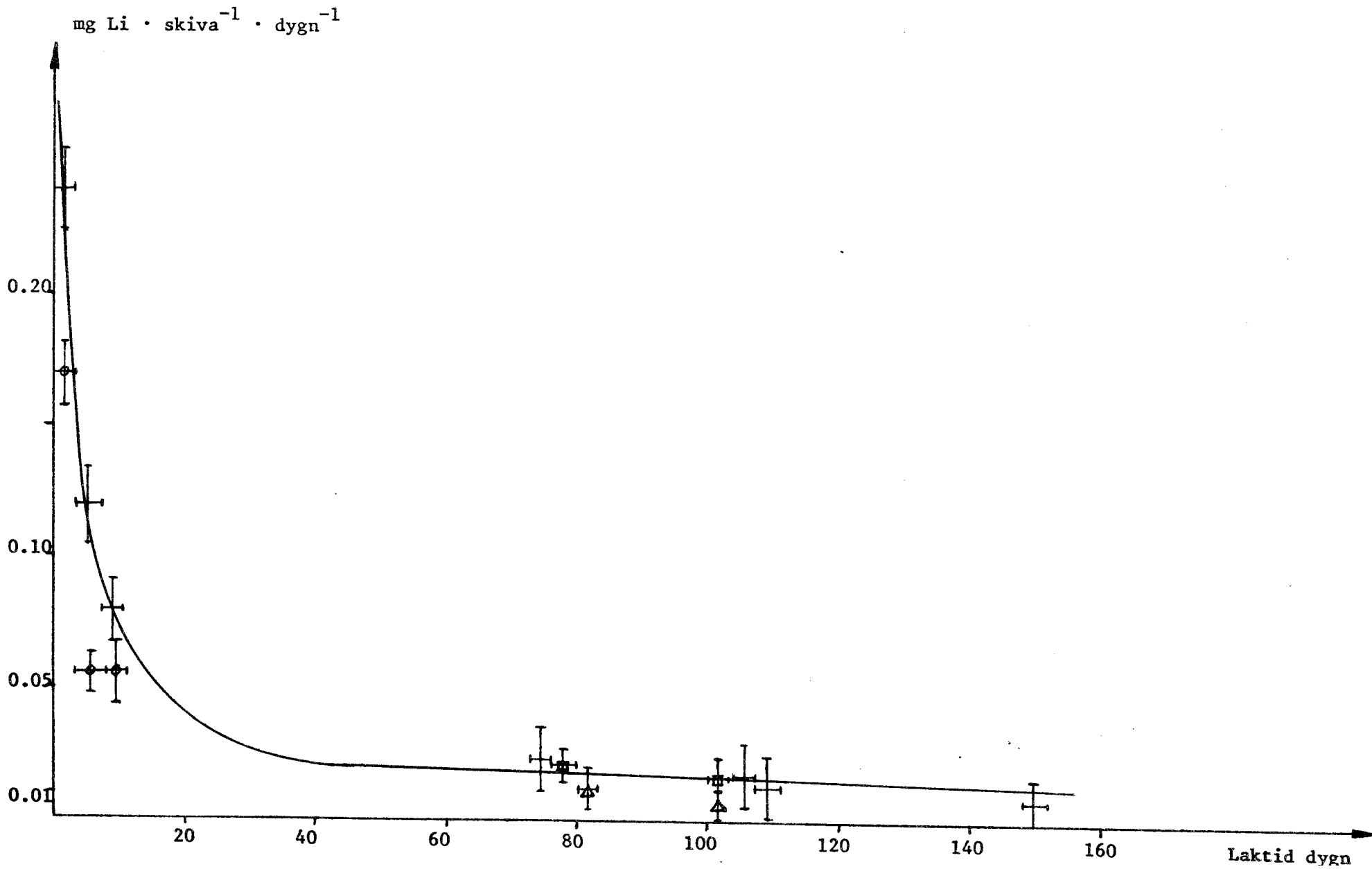
a. Översikt



b. Lakkärl

Fig 1. Försöksuppställning för keramlakningar.

Fig 2. Utlöst Li. Laklösning från Corning-lakning.



Titel och författare		Org enh och nr	
Beredning av simulerat grundvatten för keram- lakningar, KBS projekt		AP-MS-177	
B-M Svensson		Antal ex/Antal sid	Datum
		15/4	1977-10-04
Ersätter	Kompletterar	Konto nr el arb nr	Godkänd av
		5235102 MS 77/6	<i>Lennart</i>
Distribueras till			

Text (till detta protokoll kan ev bifogas loggblad)

Lakningsvattnets sammansättning framgår av Bilagor 1 - 3. Stamlösningar av varje ingående förening har beretts av styrkan 200 eller 1 000 gånger aktuell laklösningkoncentration. Erforderlig mängd stamlösning uttages och späds med avjoniserat vatten i rostfritt förrådskärl, volym 50 l och försett med uppvärmning. Lösningen blandas med hjälp av luftgenombubbling, pH kontrolleras och justeras. Lösningen uppvärms till 90°C och hålls vid denna temperatur tills förbrukning sker, 1 - 2 veckor. pH kontrolleras igen efter ett dygn. Omedelbart före användandet filtreras lakningsvattnet genom pappersfilter Munktell 100.

Simulerat grundvatten pH 6

Samtliga jonslag är angivna i mg/l

Recept ↓ Salter (motsv)	mg/l	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	SiO <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	F <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	
NaHCO <sub>3</sub>	165.2	120			45.23											
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	31.2					14.0										17.19
MnSO <sub>4</sub>	2.8							1.02								1.78
(H <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.37									0.1						0.27
NaF	3.3				1.81								1.49			
NaNO <sub>3</sub>	0.4				0.108						0.292					
NaNO <sub>2</sub>	0.3				0.1									0.2		
SiO <sub>2</sub>	30								30							
CaCl <sub>2</sub>	185.3		66.89									118.41				
MgCl <sub>2</sub>	166.9			30.0								136.93				
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	109.3				35.4											73.9
NaCl	568.1				223.5							344.66				
FeSO <sub>4</sub>	10.9						4.0									6.9
HCl	~70											~70				
		120	66.9	30.0	306.1	14.0	4.0	1.0	30	0.1	0.3	~670	1.5	0.2	100.0	

Simulerat grundvatten pH 8.5

Samtliga jonslag är angivna i mg/l

Recept

Salter (motsv)	mg/l	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	SiO <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	F <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
NaHCO <sub>3</sub>	165.2	120			45.23										
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	31.2					14.0									17.19
MnSO <sub>4</sub>	2.8							1.02							1.78
(H <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.37									0.1					0.27
NaF	3.3				1.81								1.49		
NaNO <sub>3</sub>	0.4				0.108						0.292				
NaNO <sub>2</sub>	0.3				0.1									0.2	
SiO <sub>2</sub>	30								30						
CaCl <sub>2</sub>	185.3		66.89									118.41			
MgCl <sub>2</sub>	166.9			30.0								136.93			
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	109.3				35.4										73.9
NaCl	568.1				223.5							344.66			
FeSO <sub>4</sub>	10.9						4.0								6.9
		120	66.9	30.0	306.1	14.0	4.0	1.0	30	0.1	0.3	600	1.5	0.2	100.0



Simulerat grundvatten pH 10

Samtliga jonslag är angivna i mg/l

Recept

↓ Salter (motsv)	mg/l	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	SiO <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	F <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	
NaHCO <sub>3</sub>	165.2	120			45.23											
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	31.2					14.0										17.19
MnSO <sub>4</sub>	2.8							1.02								1.78
(H <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.37									0.1						0.27
NaF	3.3				1.81								1.49			
NaNO <sub>3</sub>	0.4				0.108						0.292					
NaNO <sub>2</sub>	0.3				0.1									0.2		
SiO <sub>2</sub>	30								30							
CaCl <sub>2</sub>	1.4		0.48									0.9				
MgCl <sub>2</sub>	166.9			30.0								136.93				
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	109.3				35.4											73.9
NaCl	763				300							463				
FeSO <sub>4</sub>	10.9						4.0									6.9
NaOH	~40				~23											
		120	0.48	30.0	383	14.0	4.0	1.0	30	0.1	0.3	600	1.5	0.2	100.0	

# Institutet för Metallforskning

SWEDISH INSTITUTE FOR METALS RESEARCH

BESIKTNING I SEM AV KERAMISKA PROV  
EFTER LAKNINGSTEST I OLIKA MILJÖ

Börje Lehtinen

IM- 1261    Konfidentiell    JAN 1978

**Drottning Kristinas väg 48, 114 28 Stockholm  
(S-114 28 Stockholm, Sweden)**

## INSPECTION OF "LEACH TESTED" CERAMIC SPECIMENS

Börje Lehtinen

Swedish Institute for Metals Research, Stockholm, Sweden

### SUMMARY OF OBSERVATIONS

"Leach tested" specimens of LD-porcelain, cordierite, Corning pyro-ceramics and aluminium oxide have been examined in the SEM. Damage due to the leaching treatment is apparent on the surfaces of all samples, with the exception of the aluminium oxide specimen treated 30 days in water (pH 8,5, 90°C). After 100 days however, some indication of leaching is also observed on this material.

BESIKTNING I SEM AV KERAMISKA PROV EFTER LAKNINGSTEST I OLIKA MILJÖ

Börje Lehtinen

Institutet för Metallforskning, Stockholm

SAMMANFATTNING AV OBSERVATIONER I SEM

På samtliga av de besiktigade keramproven av LD-massa, kordierit, Corning-material och aluminiumoxid, förekommer angrepp som uppstått vid lakningsexperimenten i Studsvik. På aluminiumoxid, efter 30 dygns behandling i simulerat grundvatten, kan dock inga angrepp observeras. Efter 100 dygn vid samma miljö har även detta material skador men i ringa omfattning jämfört med de övriga keramerna.

## INNEHÅLLSFÖRTECKNING

1.	INLEDNING .....	1
2.	PROVBEREDNING .....	1
3.	OBSERVATION AV PROV BEHANDLADE I STUDSVIK	2
	FIGURER	

## 1. INLEDNING

Avsikten med undersökningen har varit att:

- a) Utveckla en provberedningsteknik som under lakningsexperimenten i Studsvik skyddar en del av provytan så att en jämförelse i SEM kan göras mellan exponerat och oexponerat område på samma prov.
- b) Observera vid några inledande försök hur ytstrukturen på keramer förändras vid exponering i NaOH-lösning.
- c) Preparera prov enligt a) för vidare behandling i Studsvik.
- d) Studera provytor i SEM efter det att proven lakningstestats i Studsvik. (KBS-projektet "Lakning av keramer", MS 77/2, TPM 1977-05-26)

## 2. PROVBEREDNING

Keramiska prov med dimensionerna 5x10x2 mm levererades till IM i slipat och polerat tillstånd. Poleringen hade utförts med diamantpasta. I syfte att skydda en del av provet under lakningsprocessen Studsvik försågs den ena halvan av den polerade ytan med ett ca 200 Å tjockt guldsikt genom katodförstoftning. Därefter belades ytan med ytterligare guld till en tjocklek av ca 500 Å genom förångning. Med katodförstoftning är det möjligt att effektivare få in guld i porer och kaviteter än med förångningsteknik.

Efter behandlingen av proven i Studsvik avlägsnades det skyddande guldsiktet genom upplösning i kungsvatten. För att få provet elektriskt ledande vid mikroskoperingen belades nu hela den polerade ytan med ett ca 200 Å tjockt guldsikt. Provytan förändrades inte vid behandlingen i kungsvatten, fig. 1 och 2. Motivet med en skada på ytan valdes med avsikt för att göra testen mera kritisk.

### Inledande försök

I syfte att få en uppfattning om reliefers karaktär vid studium av de polerade provytorna i SEM utfördes några inledande försök med prov av LD-massa som behandlats i NaOH-lösning. Fig. 3 och 4 visar provytan före behandlingen, fig. 5 och 6, efter ett dygn i NaOH-lösning. Ett svagt angrepp kan observeras. Efter fem dygns behandling i samma lösning har angreppet blivit kraftigt, fig. 7, 8 och 9. Företrädesvis är det fasgränser som angripits.

### 3. OBSERVATION AV PROV BEHANDLADE I STUDSVIK

Prov av LD-massa som exponerats 20 dygn i avgasat vatten vid 300°C, 87 atö. har angripits så kraftigt att sannolikt hela det polerade ytskiktet försvunnit. Vid Studsvik utförda vägningar visar en viktsminskning på 53 mg/cm<sup>2</sup>: Vikter för två parallellt testade prov finns efter 3, 8 och 20 dygns autoklivering. Proven har betecknats prov 1 och prov 2 i figurtexten. Provytornas utseende vid olika förstoringar illustreras av fig. 10-17.

LD-massa som exponerats under 30 dygn i simulerat grundvatten vid 90°C och pH 8,5 har fått en beläggning, fig. 18 och 19. Bilderna visar gränsen guldsyddat (ljus kontrast) - icke guldsyddat (mörk kontrast) område och har upptagits innan guldskiktet upplösts i kungsvatten. Fig. 20 visar gränsområdet efter upplösning av guldet. Fig. 21 och 22 är detaljförstoringar av det ej guldsyddade området. Vid jämförelse med icke exponerade provytor, fig. 3 och 4, framgår det att angreppet på dessa prov är kraftigt. Det märkliga är dock att även den med guldskyddade ytan etsats under exponeringen, fig. 23 och 24. Möjligen har guldet inte ordentligt trängt in i alla kaviteter eller också är porerna i materialet inte slutna vilket gjort att vatten kommit in under guldskiktet. Av de keramer som undersökts har LD-massan visat sig ha den högsta frekvensen porer.

Kordierit som behandlats på samma sätt som LD-massan ovan illustreras av fig. 25 och 26. Bilderna visar gränsområdet vid guldsiktet innan det upplösts. Provytan har under exponeringen belagts med produkter till ungefär samma grad som LD-massan. Fig. 27 visar gränsområdet sedan guldet upplösts. Av detaljbilderna, fig. 28 och 29, från det oskyddade området framgår det vid jämförelse med obehandlade ytor, fig. 30 och 31, att materialet kraftigt etsats under exponeringen. Angreppet är dock inte så kraftigt att man kan observera någon nivåskillnad mellan skyddat och oskyddat område. Även den guldskyddade ytan visar en svag etsning, fig. 32 och 33.

Aluminiumoxidprov som behandlats 30 dygn i simulerat grundvatten vid 90°C och pH 8,5 visar ingen skillnad i struktur mellan guldskyddat och oskyddat område. Ingen gräns mellan dessa områden kunde heller upptäckas. Fig. 34-37 är representativa för provet. För kontroll jämfördes ytorna med ett helt obehandlat prov, fig. 38, vilket visade att de exponerade provytorna i det närmaste var opåverkade.

Prov av aluminiumoxid som behandlats 100 dygn vid samma betingelser som ovan hade inte lika opåverkade ytor. Fig. 39-41 indikerar att det särskilt intill skador och kaviteter på den polerade provytan förekommer både angrepp och "etsprodukter". Fig. 42 och 43 visar ett guldskyddat område. Även denna yta har fläckvis påverkats fast i mindre utsträckning än den oskyddade ytan.

På prov av Corning-material, som exponerats 100 dygn i simulerat grundvatten vid 90°C, pH 8,5, framträder den oskyddade ytan i kraftigt nedsänkt relief relativt



den skyddade, fig. 44. Fig. 45 visar det angripna området i lägre förstoring. Det guldskyddade området har fläckvis angripits, fig. 46. Fig. 47 visar området intill en sådan fläck. Fig. 48 visar att Corning-materialet kraftigt angripits redan efter 30 dygn i samma miljö.



Fig. 1  
Före behandlingen i kungsvatten  
vid upplösning av guldsiktet.  
LD-massa. 1 000 x

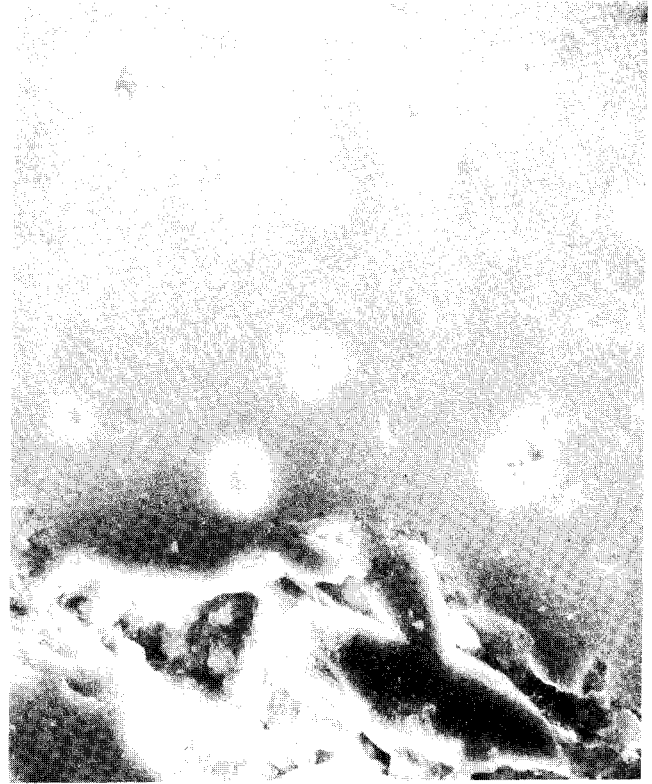


Fig. 2  
Samma område sedan guldet  
upplösts.

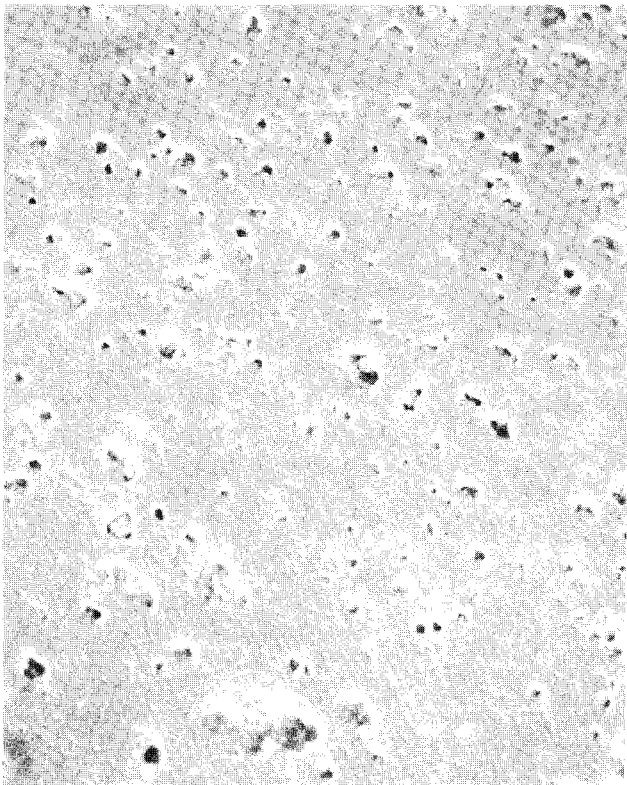


Fig. 3 och 4  
LD-massa. Ytstrukturen efter polering. 300 x resp. 5 000 x

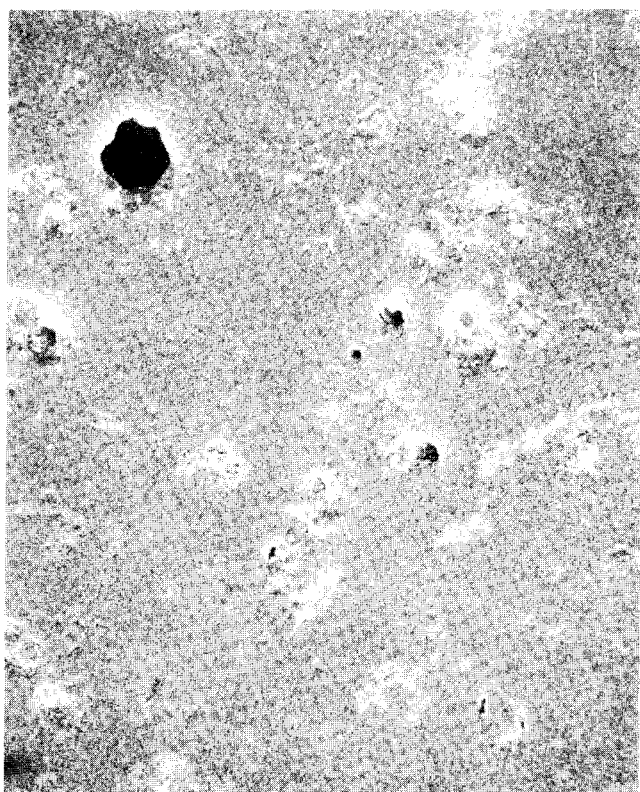


Fig. 5 och 6  
LD-massa efter ett dygn i NaOH-lösning. 1 000 x

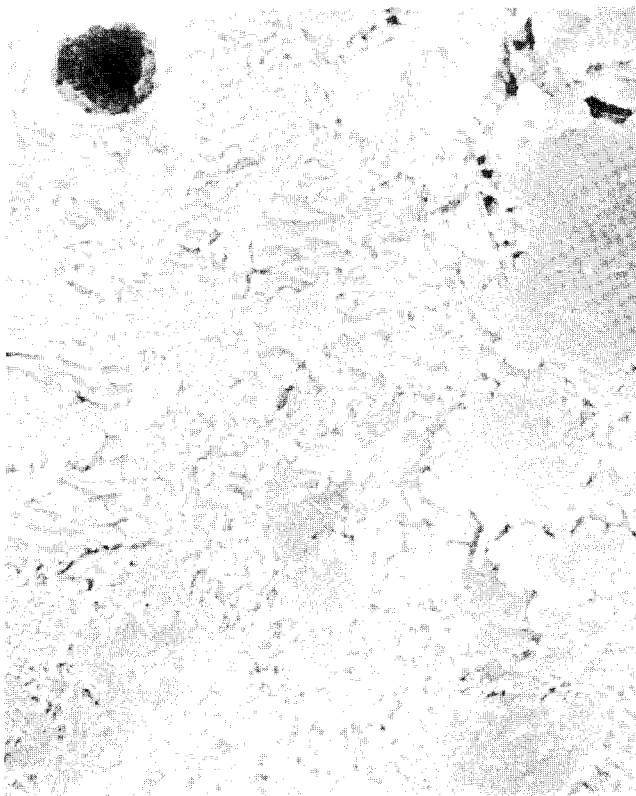
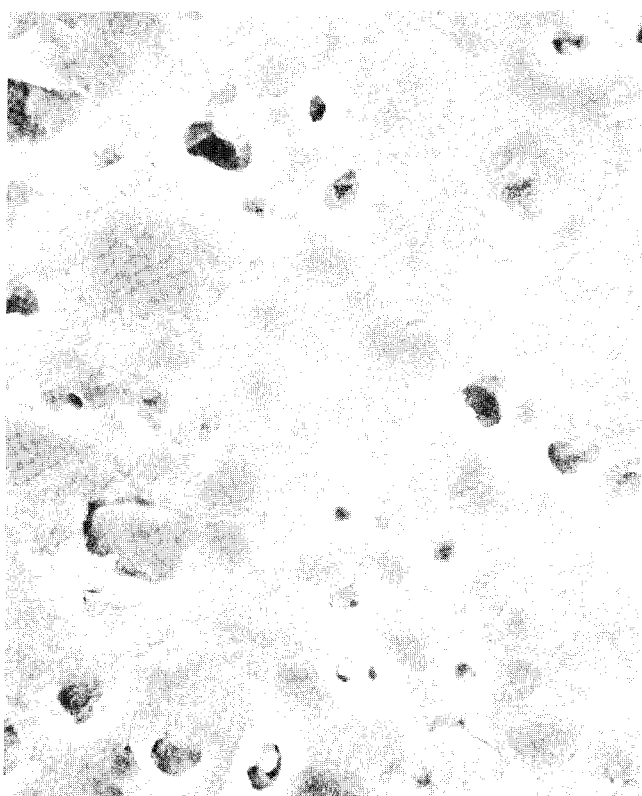


Fig. 7 och 8  
LD-massa efter fem dygn i NaOH-lösning. 1 000 x resp. 5 000 x



Fig. 9  
Detalj ur fig. 8. 50 000 x



Fig. 10  
LD-massa, prov 1. 20 dygn i  
vatten vid 300°C. 87 atö. 100 x  
(Fig. 10-17, testade vid samma  
betingelser)

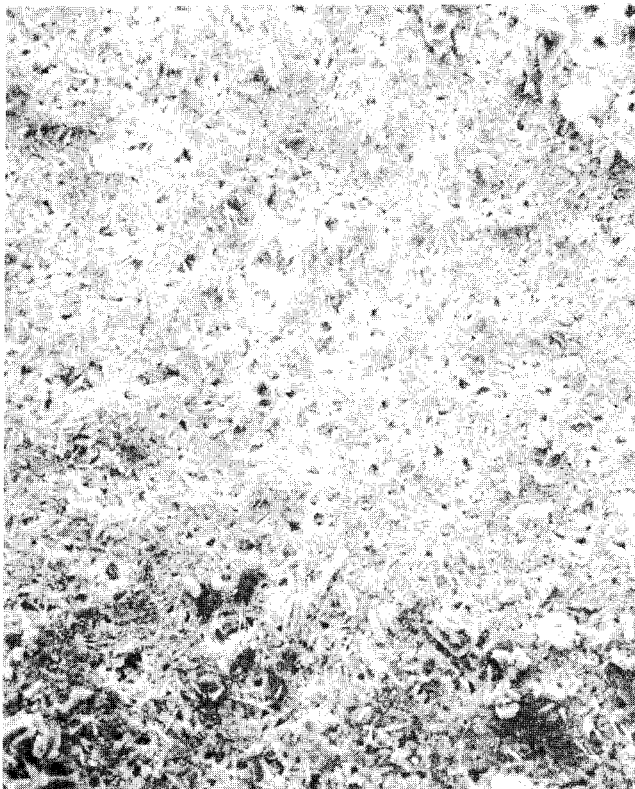


Fig. 11  
LD-massa, prov 1. 300 x

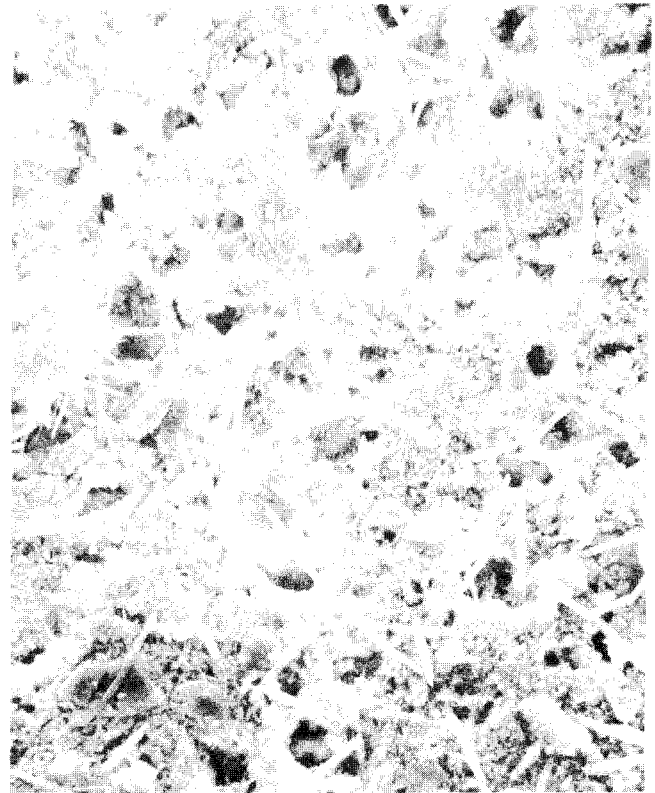


Fig. 12  
LD-massa, prov 1. 1 000 x





Fig. 13  
LD-massa, prov 1. 10 000 x

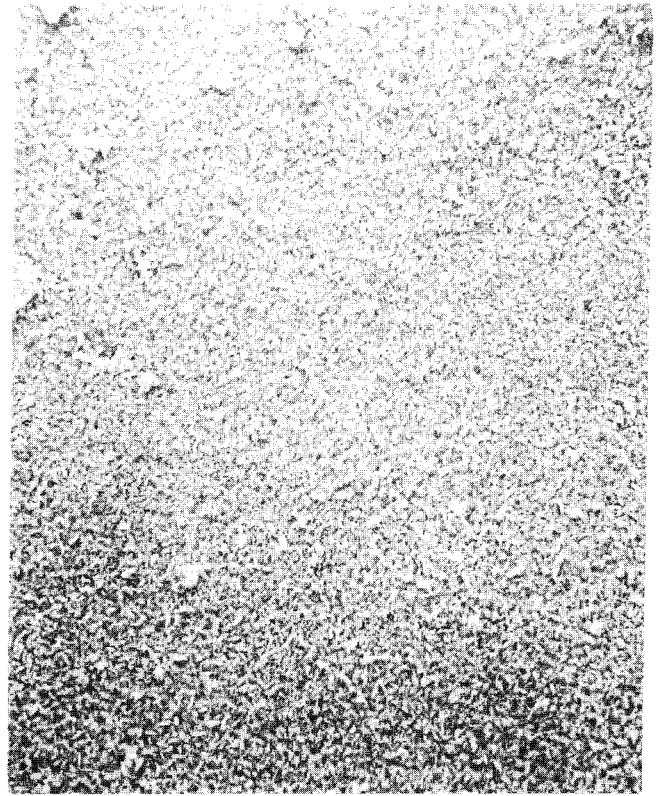


Fig. 14  
LD-massa, prov 2. 100 x

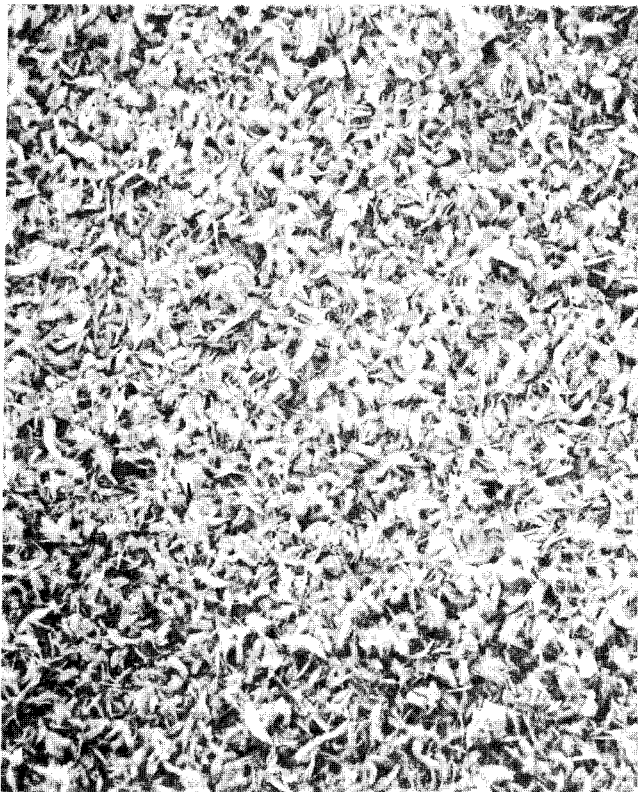


Fig. 15  
LD-massa, prov 2. 300 x



Fig. 16  
LD-massa, prov 2. 1 000 x



Fig. 17  
LD-massa, prov 2. 10 000 x

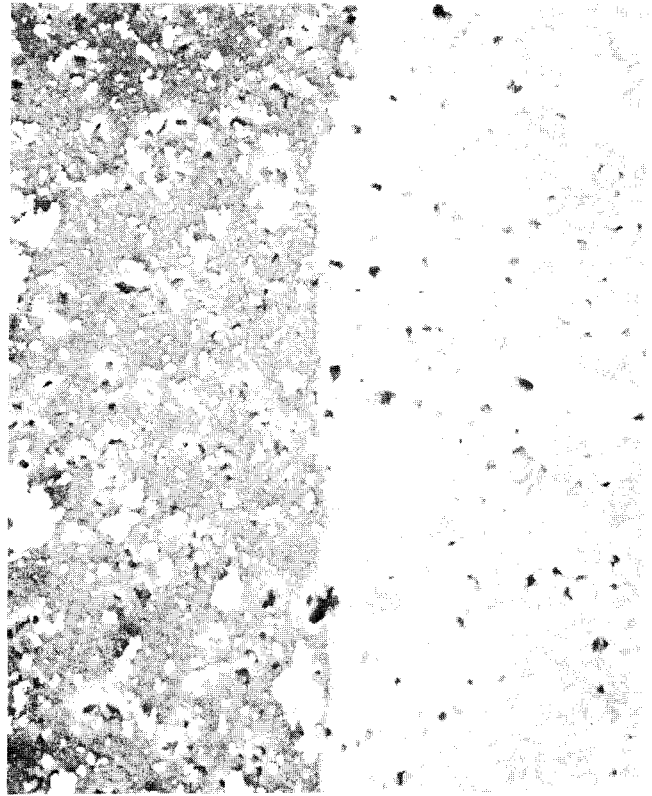


Fig. 18  
LD-massa. 30 dygn i simulerat  
grundvatten vid 90°C, pH 8,5.  
300 x (Fig. 18-24, samma be-  
tingelser)

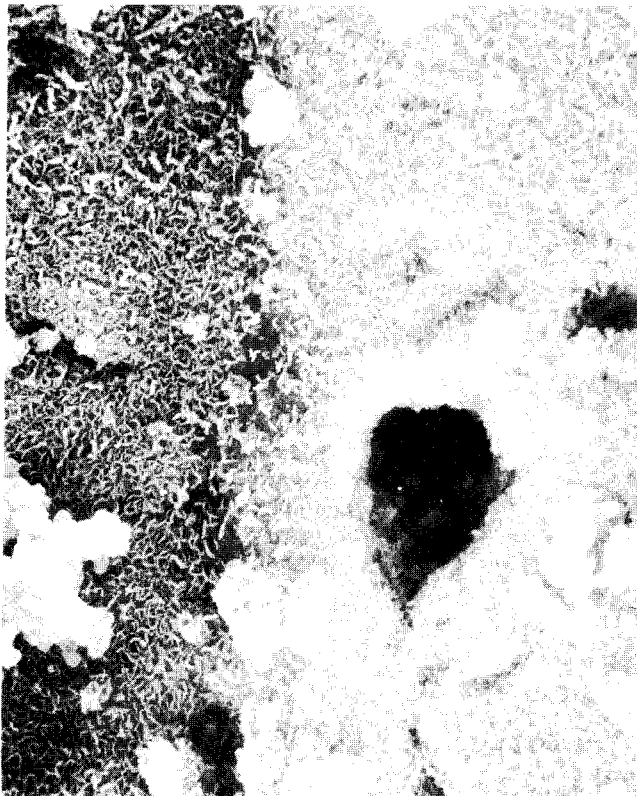


Fig. 19  
LD-massa. 3 000 x

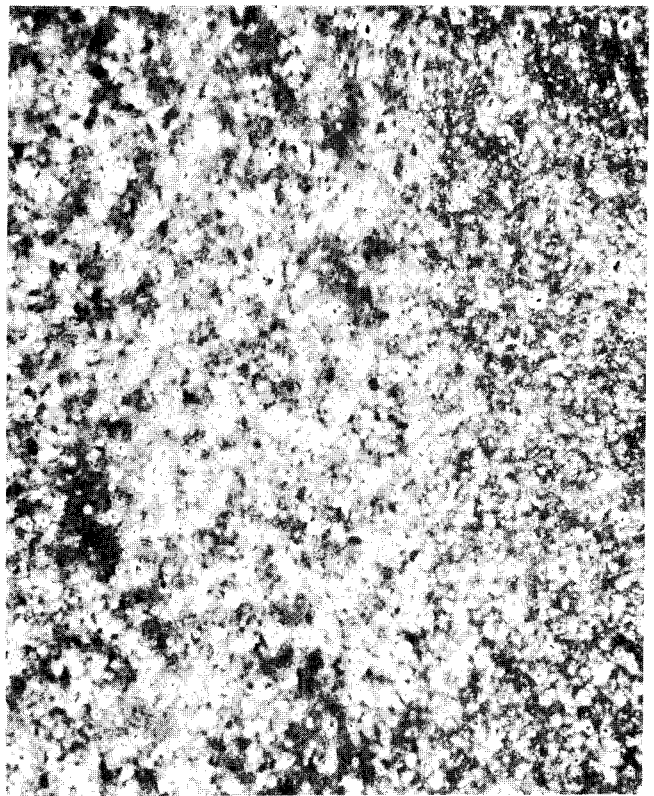


Fig. 20  
LD-massa. 100 x

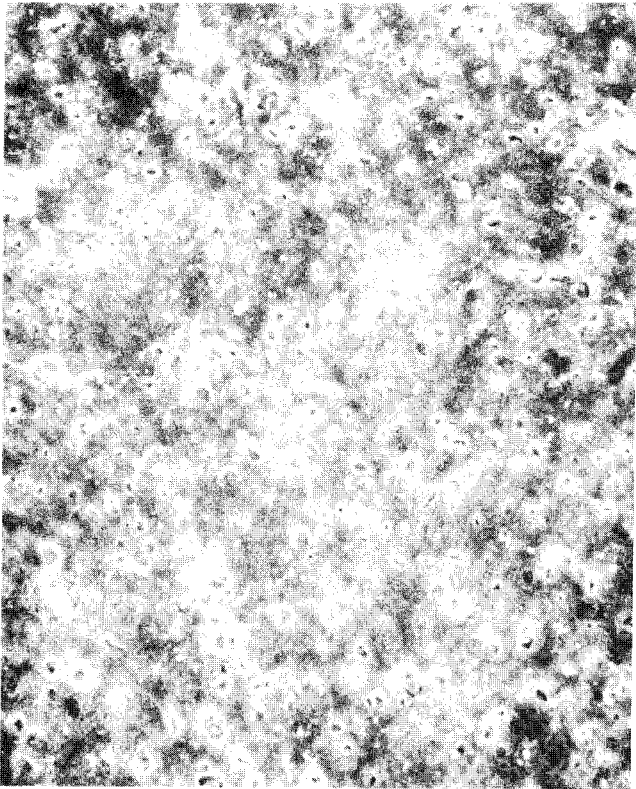


Fig. 21  
LD-massa. 300 x

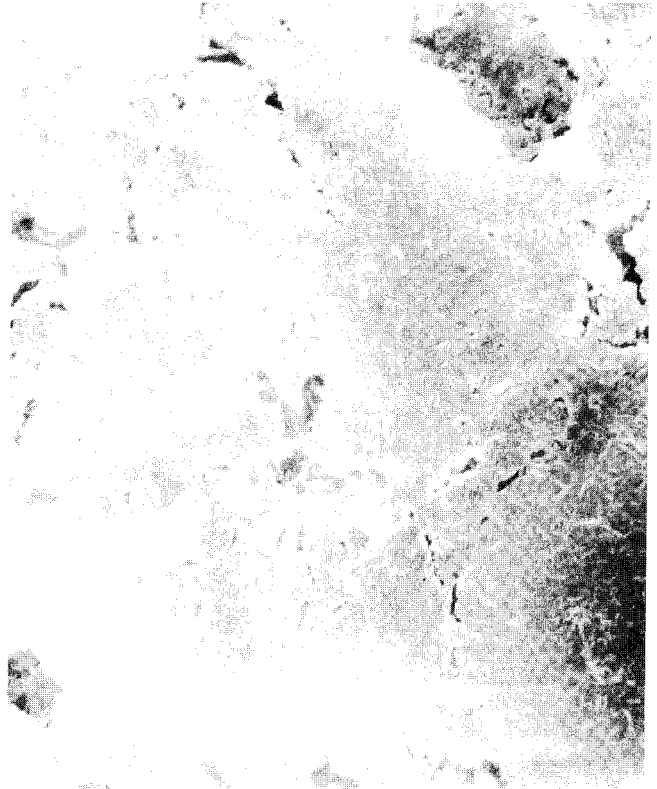


Fig. 22  
LD-massa. 5 000 x

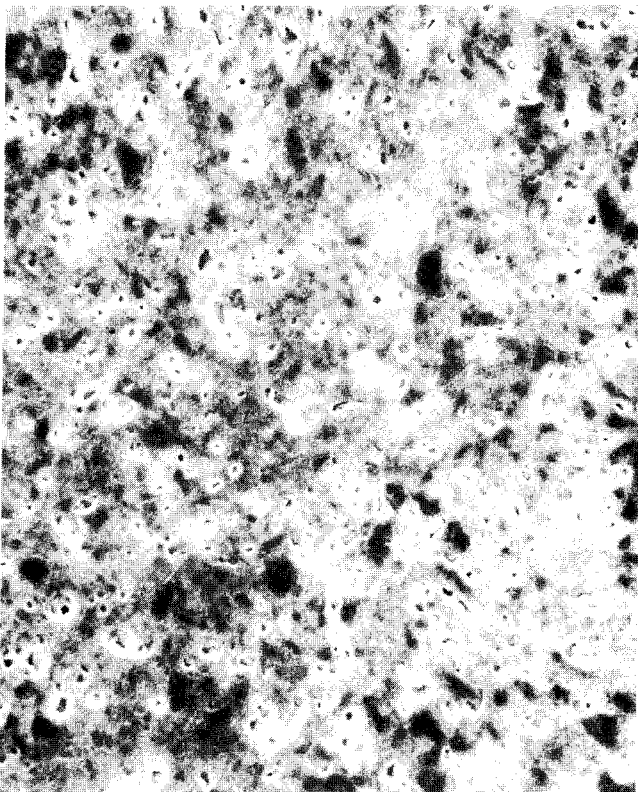


Fig. 23  
LD-massa. 300 x

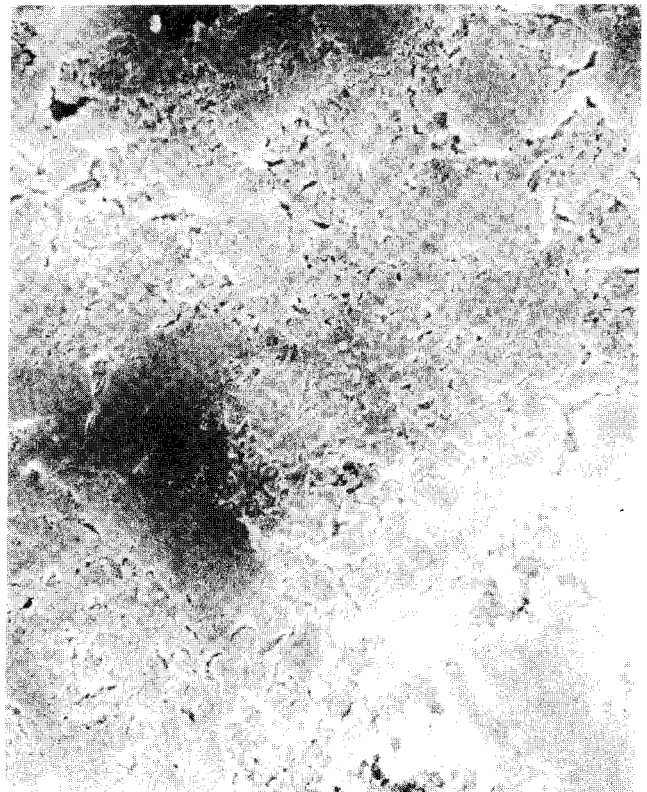


Fig. 24  
LD-massa. 5 000 x



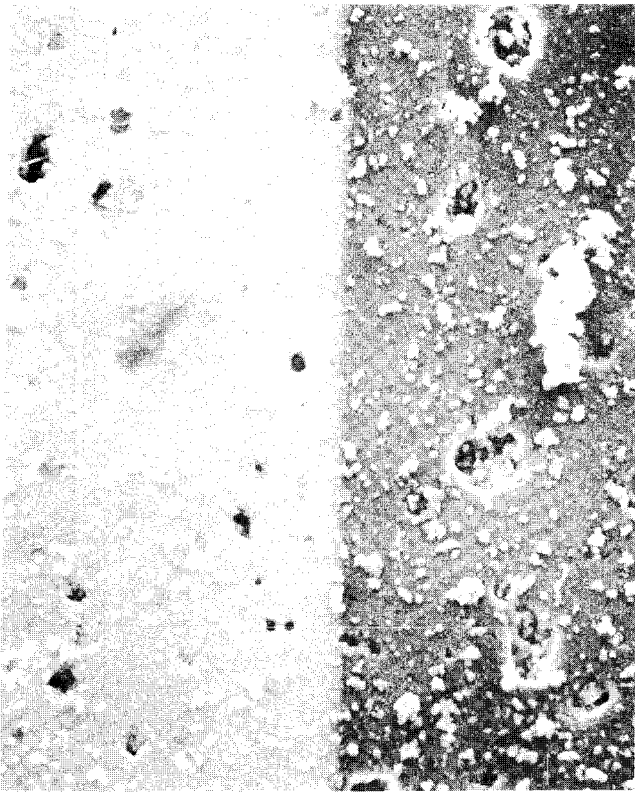


Fig. 25  
Kordierit. 30 dygn i simulerat  
grundvatten vid 90°C, pH 8,5.  
300 x (Fig. 25-29 och 32-33,  
samma betingelser)



Fig. 26  
Kordierit. 3 000 x

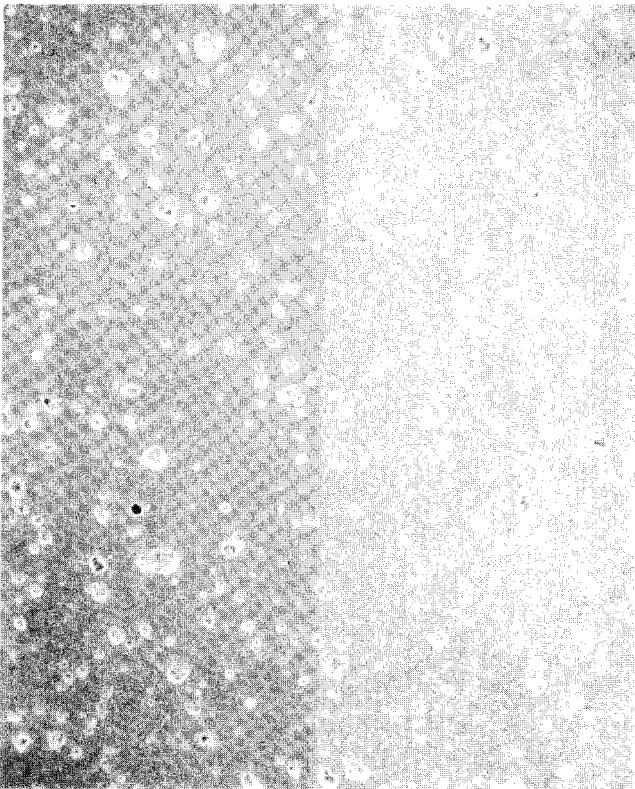


Fig. 27  
Kordierit. 100 x

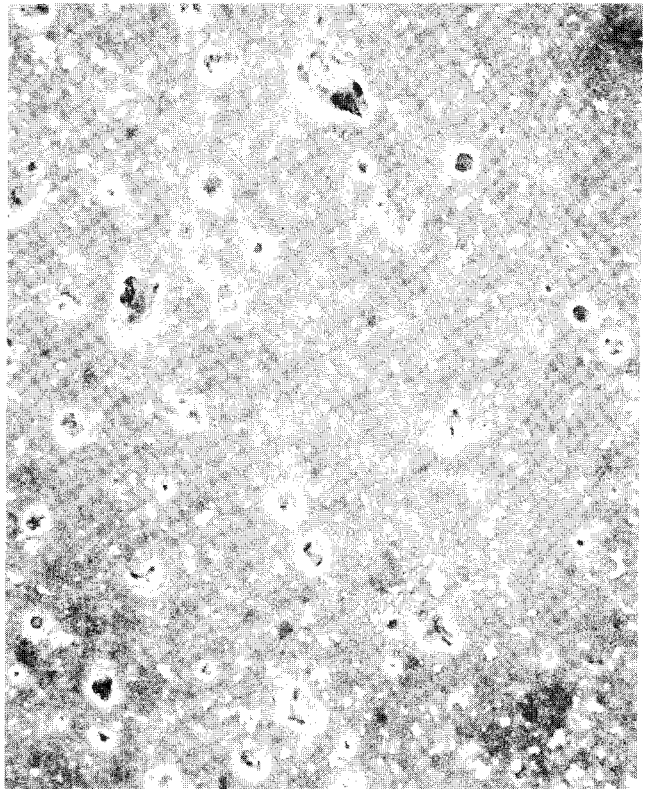


Fig. 28  
Kordierit. 300 x



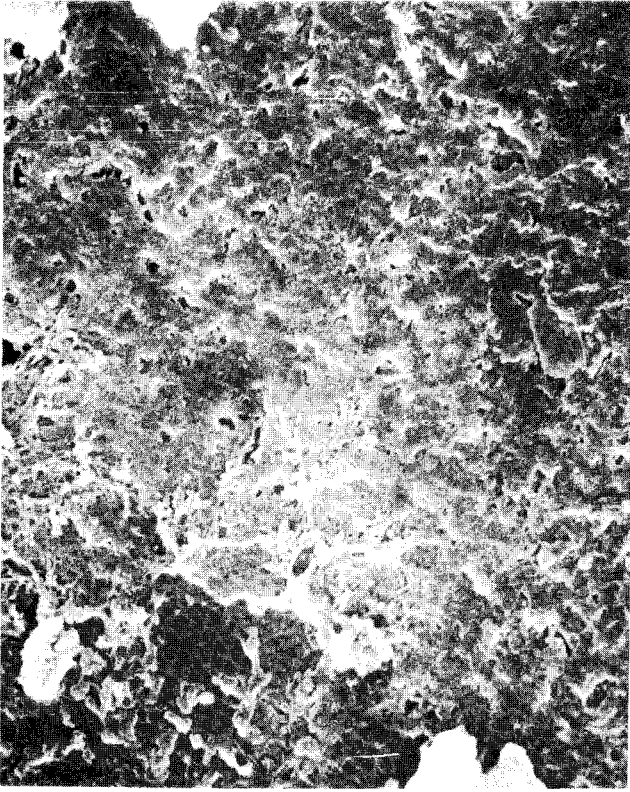


Fig. 29  
Kordierit. 5 000 x

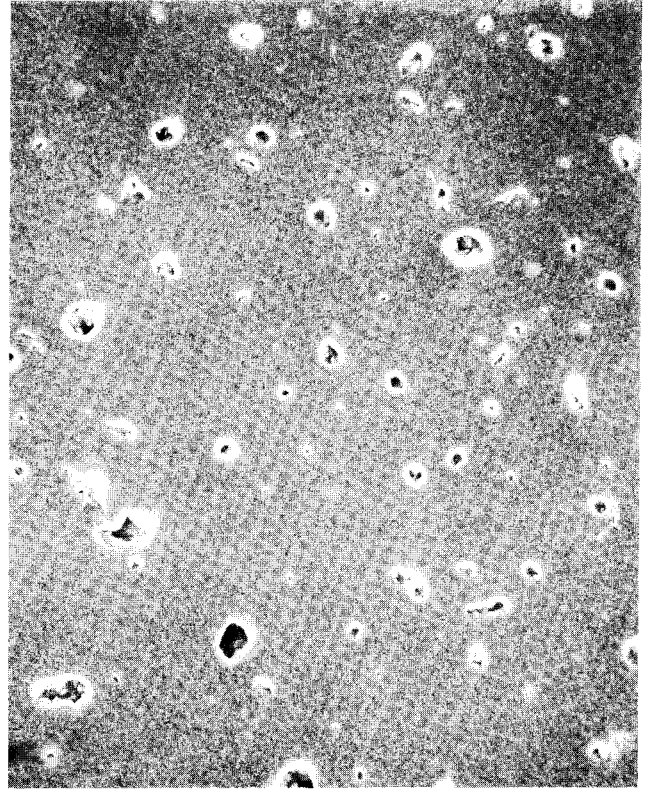


Fig. 30  
Kordierit. Ej testad  
provyta. 300 x



Fig. 31  
Kordierit. Detalj ur fig. 30.  
5 000 x

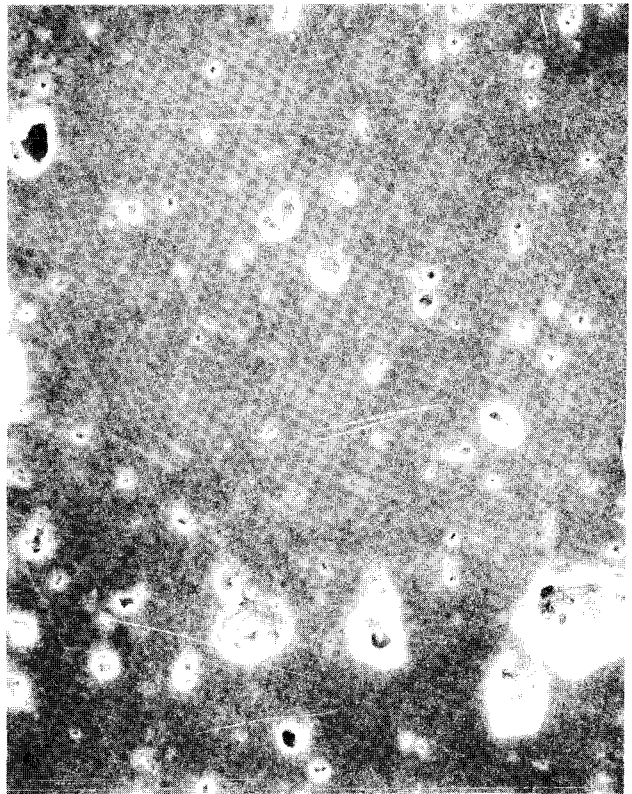


Fig. 32  
Kordierit. 300 x

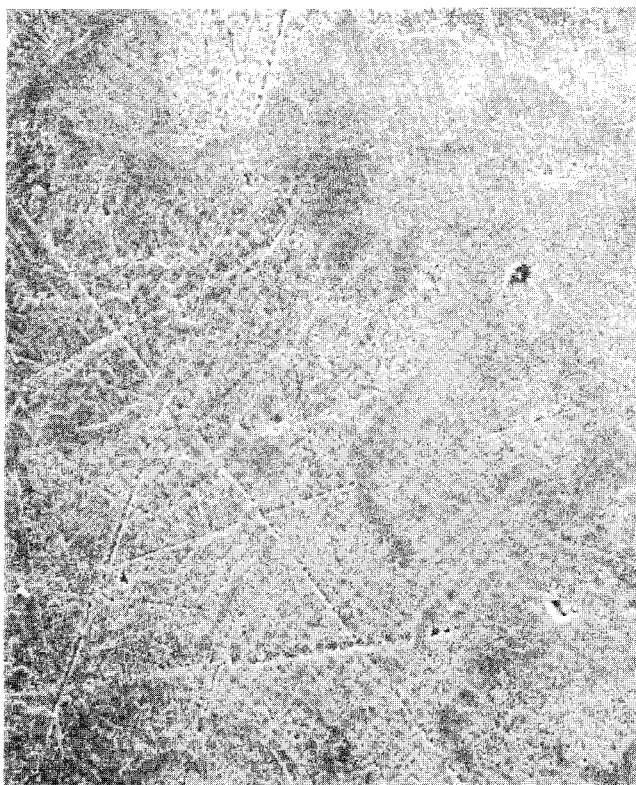


Fig. 33  
Kordierit. 5 000 x



Fig. 34  
Aluminiumoxid. 30 dygn i simu-  
lerat grundvatten vid 90°C,  
pH 8,5. 300 x (Fig. 34-37,  
samma betingelser)

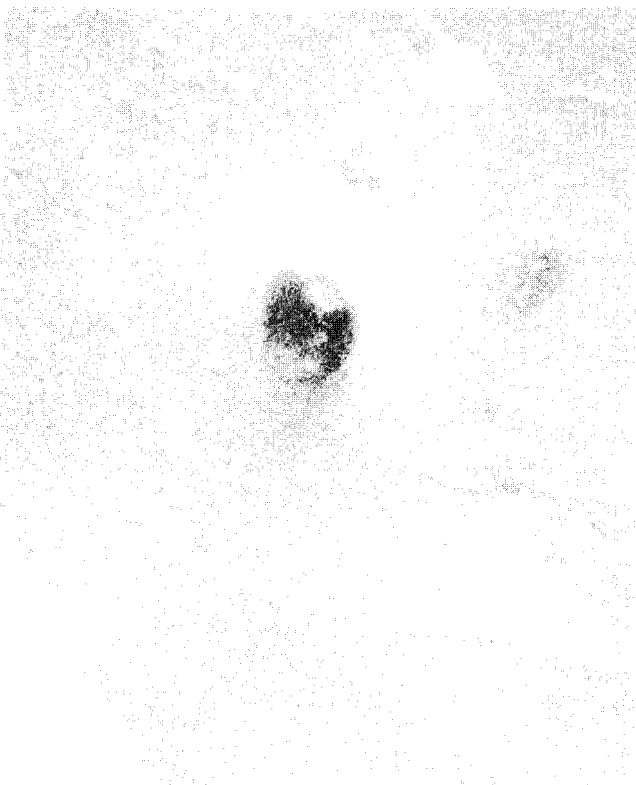


Fig. 35  
Aluminiumoxid. 5 000 x

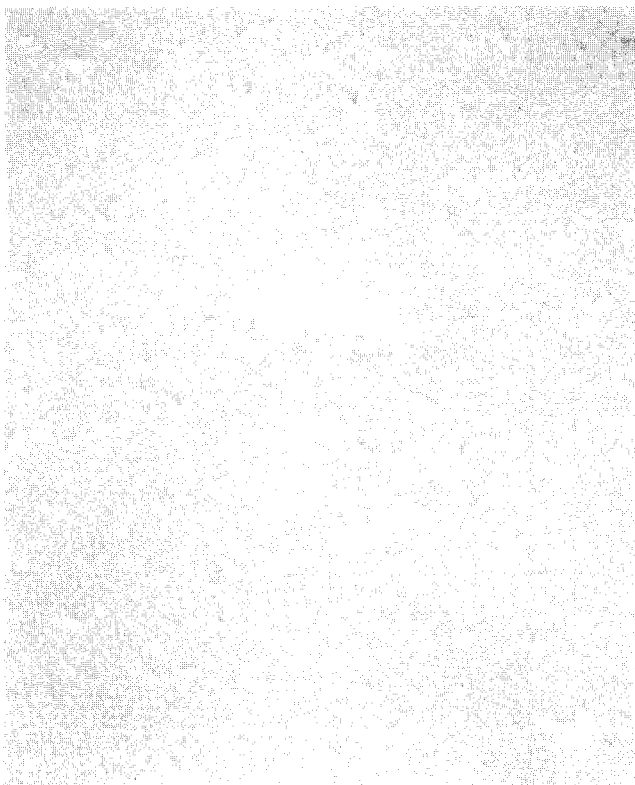


Fig. 36  
Aluminiumoxid. 300 x



Fig. 37  
Aluminiumoxid. 5 000 x



Fig. 38  
Aluminiumoxid. Ej  
testat prov. 5 000 x

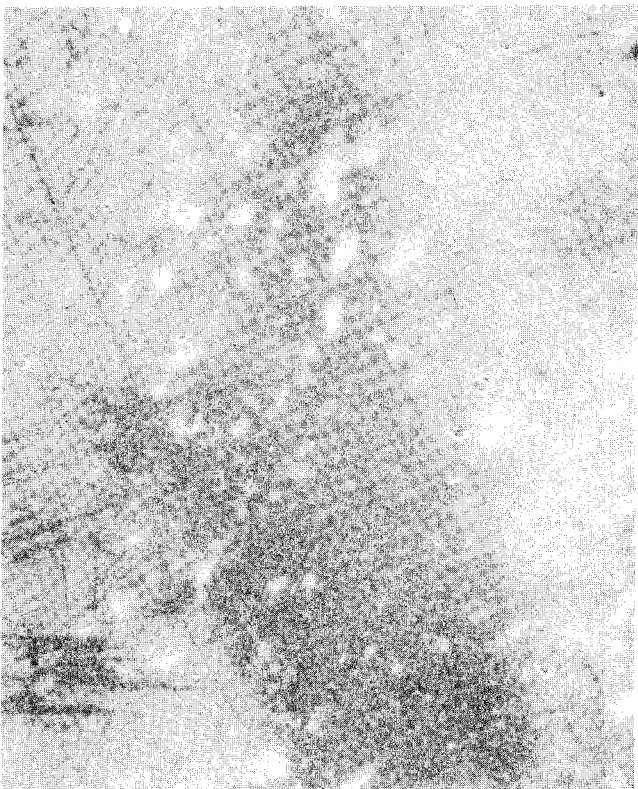


Fig. 39  
Aluminiumoxid. 100 dygn i simu-  
lerat grundvatten vid 90°C,  
pH 8,5. 300 x (Fig. 39-43,  
samma betingelser)



Fig. 40  
Aluminiumoxid. 3 000 x

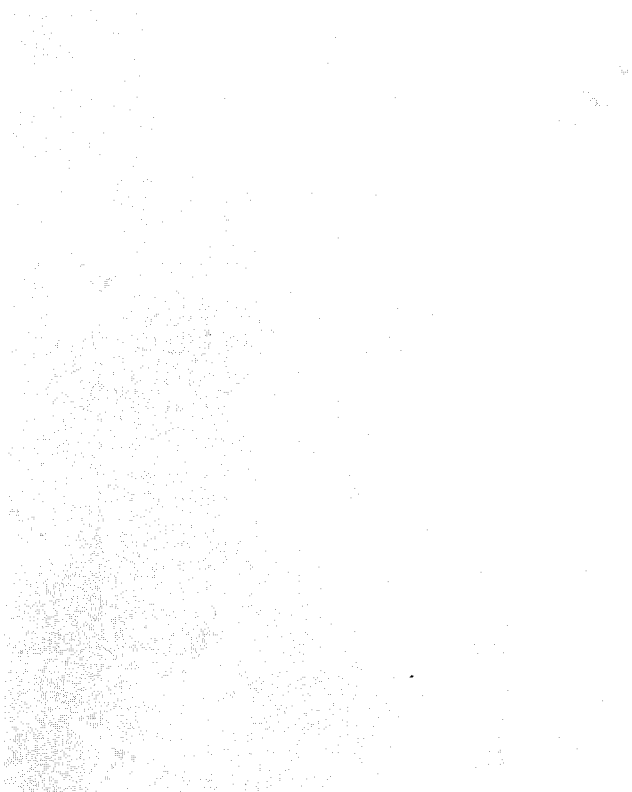


Fig. 41  
Aluminiumoxid. 5 000 x

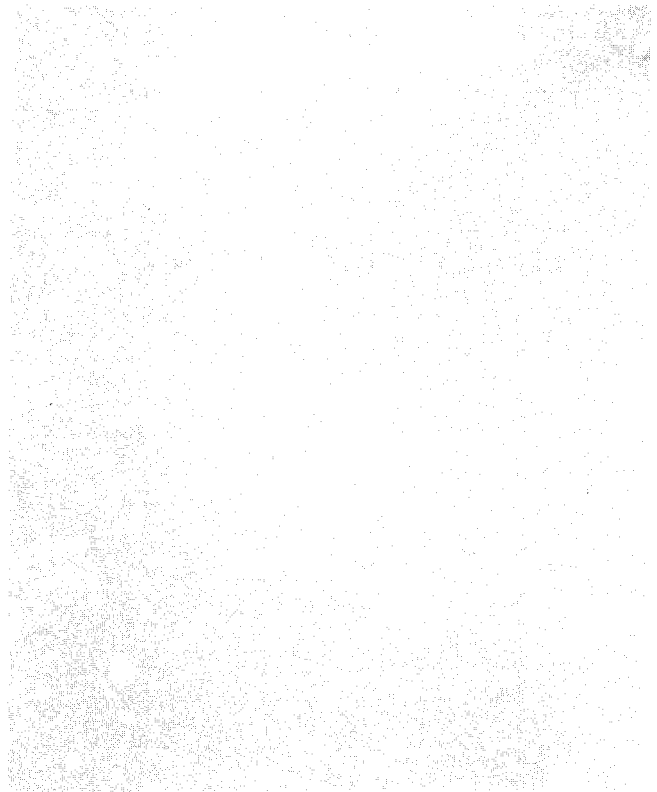


Fig. 42  
Aluminiumoxid. 300 x



Fig. 43  
Aluminiumoxid. 5 000 x

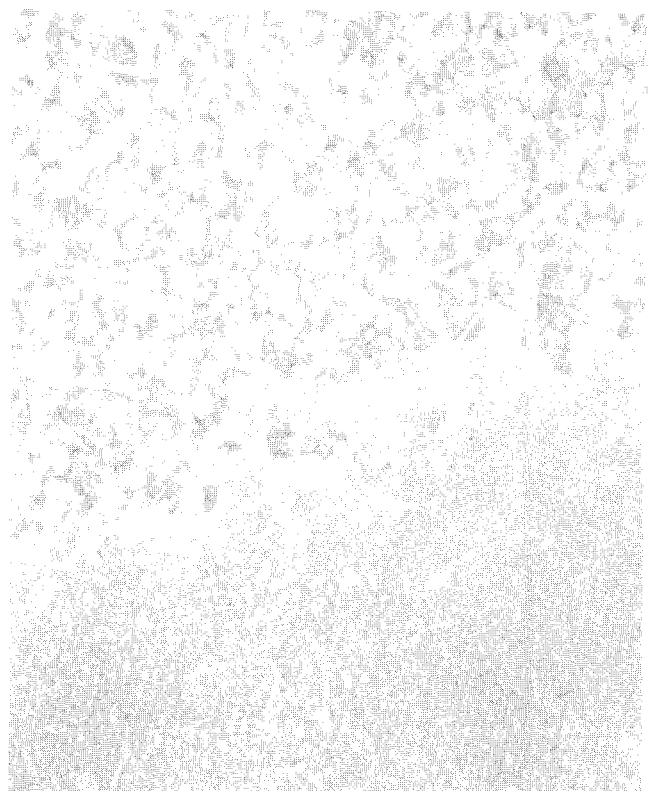


Fig. 44  
Corning. 100 dygn i simulerat  
grundvatten vid 90°C, pH 8,5.  
5 000 x (Fig. 44-48, samma  
betingelser)





Fig. 45  
Corning. 300 x



Fig. 46  
Corning. 300 x

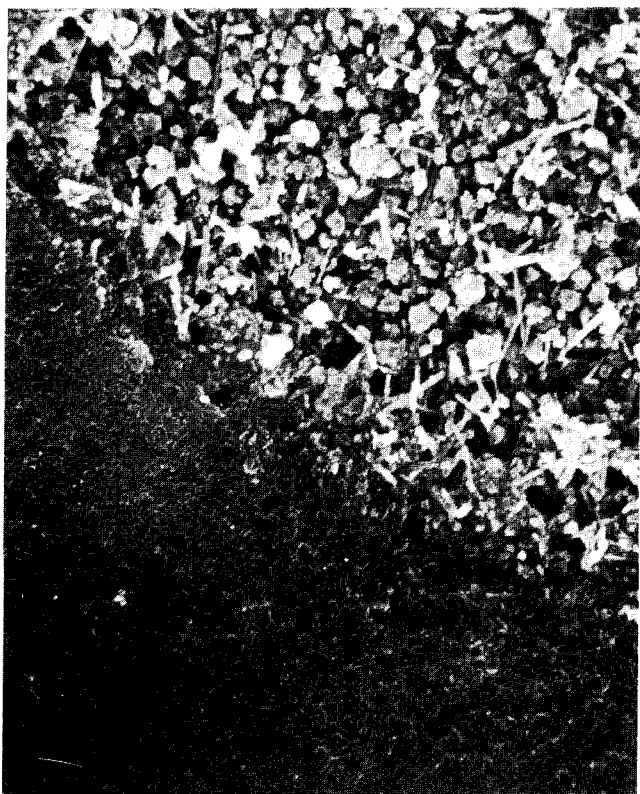


Fig. 47  
Corning. 5 000 x

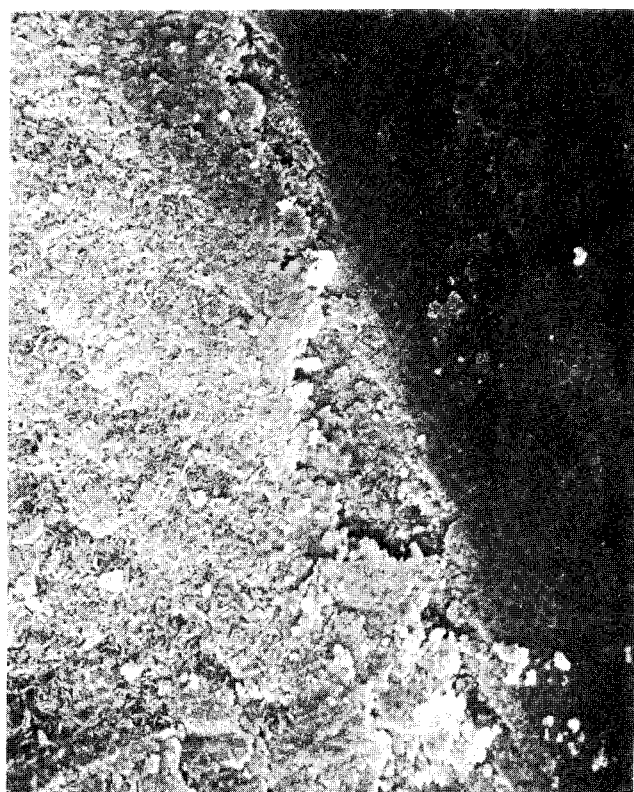


Fig. 48  
Corning. 30 dygn i simulerat  
grundvatten vid 90°C, pH 8,5.  
5 000 x

AUGERSTUDIER AV UTLAKADE KERAMPROVER

C. Leygraf

G. Hultquist

Institutionen för Fysikalisk Kemi  
KUNGL TEKNISKA HÖGSKOLAN  
100 44 STOCKHOLM 70

## 1. FÖRUTSÄTTNINGAR

I samråd med L. Hydén ASEA/Atom, har ett antal keramprover undersökts med Augerelektron-spektroskopi (AES) i syfte att kemiskt analysera den kvarblivande keramytan efter lakning eller utlakningsprodukter utanpå denna. I försöksserien har ingått LD-massa, Kordierit och Corning, som dels utsatts för lakning under 30 dygn i simul erat grundvatten, 90°C och pH 8.5, dels inte utsatts för någon lakning alls.

## 2. EXPERIMENTELLT UTFÖRANDE

Augerstudier har skett i ett Augeranalyssystem (Vacuum Generators) till vilket en elektronkanon (LEG 32) införskaffats och befa tats av KBS. Den starkt defokuserade och intensiva elektronstrålen har kunnat balanseras mot en defokuserad Ar<sup>+</sup>-stråle, varvid knappast några uppladdningsproblem iakttagits under Augermätningarna.

Några tekniska data:

• Accelerationsspänning hos inkommande elektroner	2.7 KeV
• Modulationsspänning	6 V
• Elektronström	10 µA
• Accelerationsspänning hos inkommande Ar <sup>+</sup> -joner	2 KeV
• Ar-tryck	5x10 <sup>-5</sup> torr

Ar<sup>+</sup>-strålen möjliggjorde samtidigt att s k jonetsning av de undersökta ytorna kunde ske. För att undvika uppladdningsproblem fick Ar-jonetsningen ske under samtidig elektron-exponering. Etsningshastigheten under ovanstående betingelser är för de undersökta keramerna av storleksordningen 1 Å/min.

### 3. RESULTAT OCH TOLKNINGSFÖRSLAG

Fig. 1, 2 och 3 beskriver ytsammansättningsvariationer som funktion av etsningstid för LD-massa, Kordierit resp. Corning. Streckade kurvor anger resultat före exponering, heldragna kurvor anger resultat efter 30 dygns exponering av keramproverna i simulerat grundvatten. Augertoppar som observerades var huvudsakligen Mg, Al, Si och O. De tre förstnämnda har här blivit föremål för närmare analys och resultaten presenteras i figurerna som kvoter,  $Mg/Mg+Al+Si$ ,  $Al/Mg+Al+Si$  respektive  $Si/Mg+Al+Si$ . Vid utvärdering har hänsyn tagits till att de tre grundämnena har olika känslighet vid Augeranalys. En jämförelse mellan profilkurvor före samt efter exponering i simulerat grundvatten gav för varje keram följande tolkningsförslag:

#### 3a. LD-massa (Fig. 1)

Icke exponerad LD-massa uppvisar före exponering inga Augertoppar för Mg. LD-massa består därför huvudsakligen av en blandning av  $SiO_2$  och  $Al_2O_3$ . Övriga oxiders närvaro befanns vara under detektionsnivån. Efter exponering finns både  $MgO$ ,  $Al_2O_3$  och  $SiO_2$  närvarande i ungefär samma molfraktioner, vilket indikerar att ett ytskikt med tjocklek av storleksordningen 1000 Å bildats utanpå den del av keramen som inte utlakats under grundvattenexponeringen. En alternativ förklaring vore att Mg från grundvattnet diffunderar in i keramen och ersätter Si till ett djup av ~1000 Å. Denna jonbytareffekt verkar inte trolig om hänsyn tas till resultat från gravimetriska mätningar<sup>1)</sup>. Samtidigt som  $SiO_2$  och  $Al_2O_3$  under grundvattenexponeringen gått ut i lösning har således ett skikt av storleksordningen 1000 Å fällts ut bestående av ungefär lika stora delar  $MgO$ ,  $SiO_2$  och  $Al_2O_3$ .

#### 3b. Kordierit (Fig. 2)

Före exponering finns Augertoppar i växlande amplitud från  $MgO$ ,  $Al_2O_3$  och  $SiO_2$ . Efter exponering har  $MgO$ -signalen



ökat på bekostnad av  $\text{SiO}_2$ -signalen till ett djup av storleksordningen ett par 100 Å under det att  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -signalen verkar vara opåverkad av exponeringen i simulerat grundvatten. Enär en viktsökning observerats även av detta material efter 30 dygns exponering<sup>1)</sup> är den troligaste tolkningen att utfällningar, huvudsakligen bestående av  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  och  $\text{SiO}_2$ , skett i samband med utlakningsprocessen.

### 3c. Corning (fig. 3)

I likhet med LD-massa uppvisar Corning inga signaler från  $\text{MgO}$  före exponeringen. Efter 30 dygns exponering, däremot, observeras en stark  $\text{MgO}$ -signal, vilket visar att  $\text{MgO}$  har fällts ut på den kvarvarande keramytan och/eller  $\text{Mg}$  har diffunderat in i keramens ytzon och ersatt  $\text{Al}$  via en jonbytareffekt. Den förra tolkningen verkar vara den mest rimliga om hänsyn tas till den viktsökning orsakad av utfällningsprodukter, som har observerats av detta material efter 30 dygns exponering<sup>1,2)</sup>.

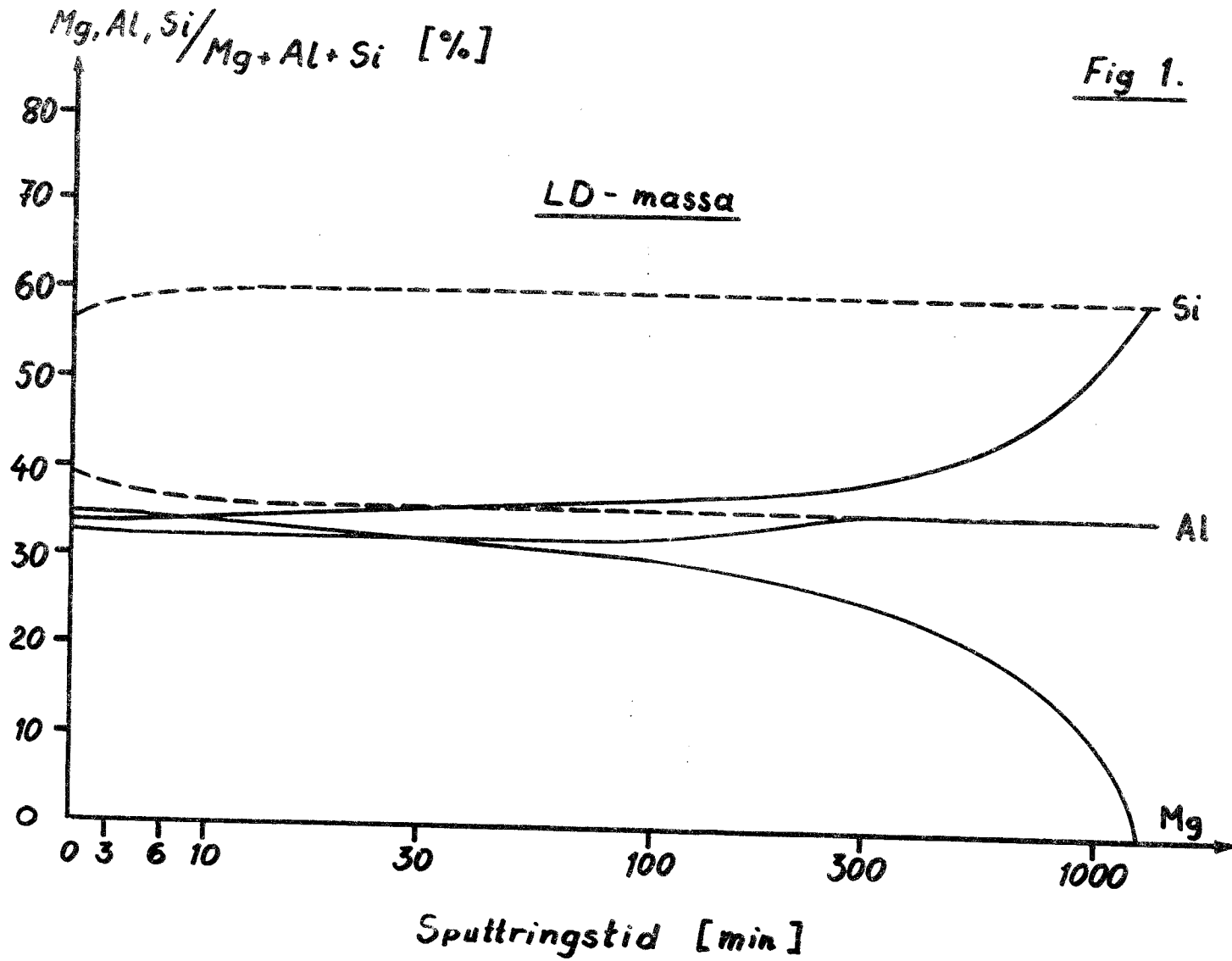
## 4. SAMMANFATTNING AV TOLKNINGSFÖRSLAG

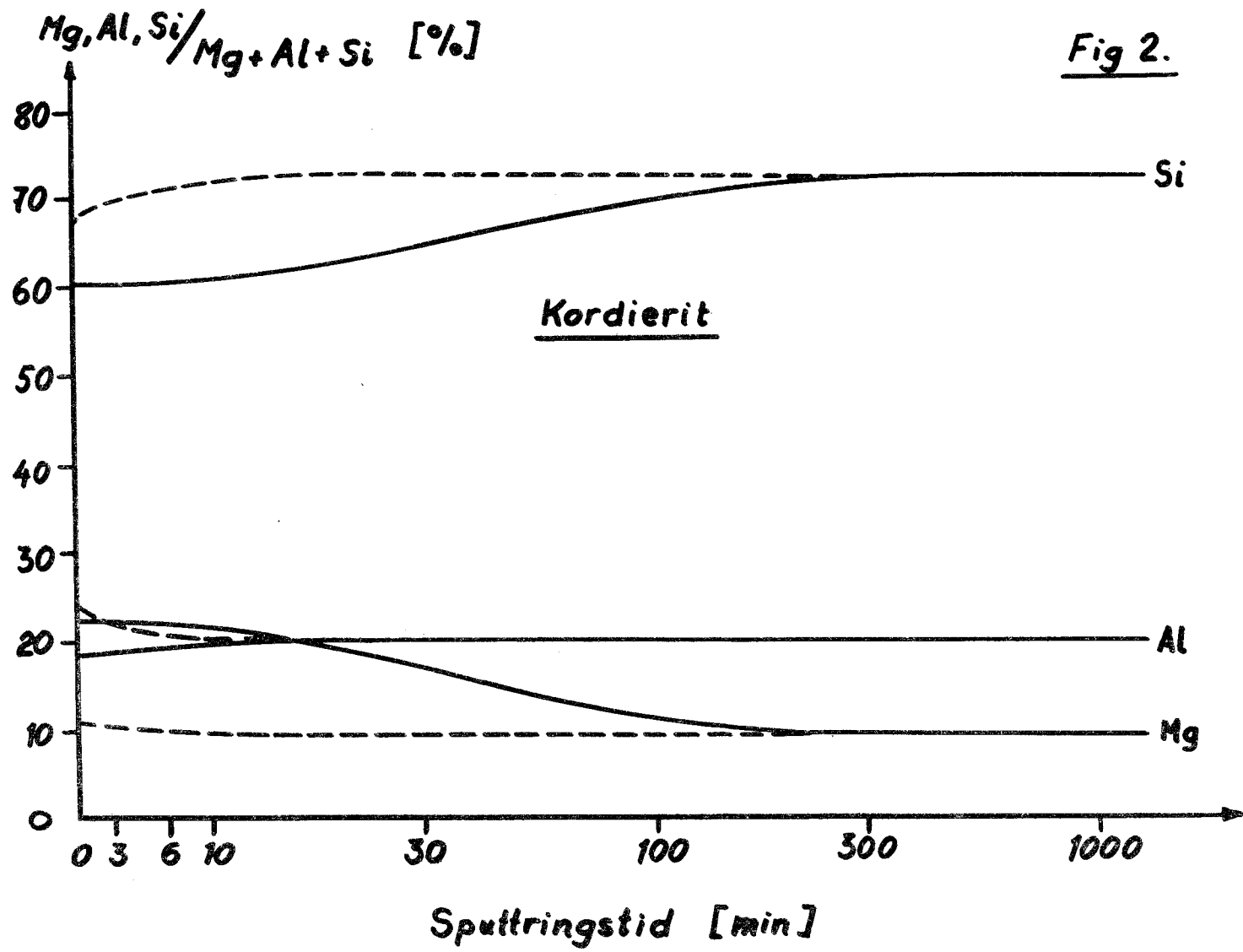
Augerstudier under samtidig jonetsning har utförts av icke-exponerade och exponerade keramprover betecknade LD-massa, Kordierit och Corning. Efter 30 dygns exponering i simulerat grundvatten,  $90^\circ\text{C}$  och  $\text{pH} = 8.5$ , har för samtliga keramprover observerats utfällningar med tjocklekar av storleksordningen ett par hundra Å (Kordierit) upp till storleksordningen 1000 Å (LD-massa, Corning). Utfällningarna består huvudsakligen av  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  och  $\text{MgO}$ . Det bör dock betonas att Auger-elektron-spektroskopi ej kan särskilja oxider från hydroxider eller blandningar därav. I förhållande till keramernas bulksammasättning är utfällningarna anrikade på  $\text{MgO}$  och utarmade på  $\text{SiO}_2$  under det att  $\text{Al}_2\text{O}_3$  fälls ut till en mängd som rätt väl motsvarar bulksammasättningen. Mängden  $\text{MgO}$  i utfällningen i samband med utlakning av LD-massa och Corning är anmärkningsvärt hög om hänsyn tas till den ringa mängd  $\text{MgO}$  i dessa keramer och indikerar att  $\text{Mg}$  i oxid- eller hydroxidform vid utfällning på LD-massa och Corning framför allt här-rör från grundvattenmiljön.

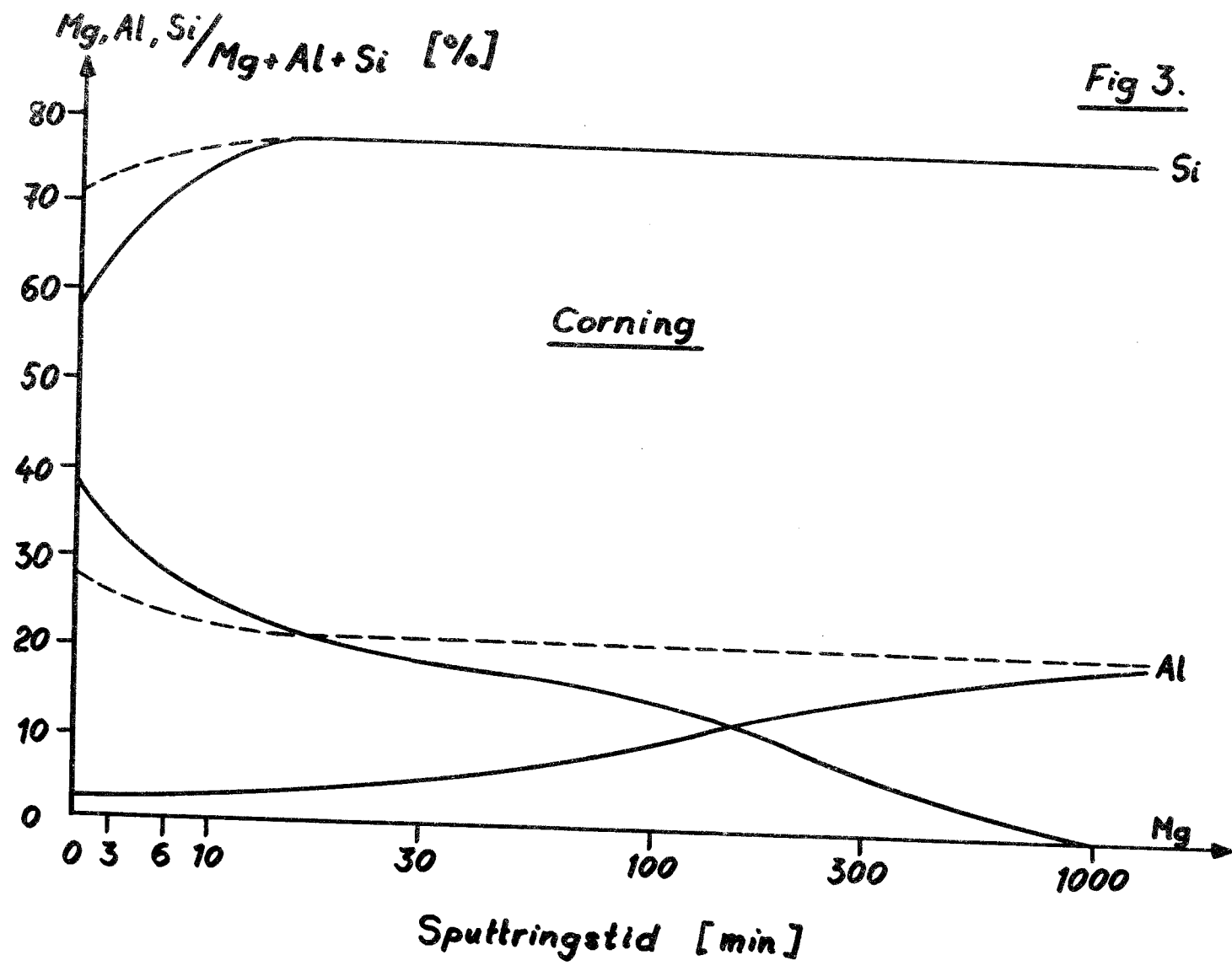
På grund av utfällningarnas tjocklek har ingen signifikant information kunnat tas fram ur den ytzon i keramerna närmast intill utfällningarna.

#### 5. REFERENSER

- 1) B-M Svensson och L Dahl, "Lakning av keramer under simulerade deponeringsbetingelser", AE-M-373 MS 194, 1978-02-14
- 2) B-M Svensson, "Bestämning av Corning -materials korrosionshastighet i simulerat grundvatten genom Li-analys av laklösning", TPM-MS-188, 1978-01-03.







## ESCA-UNDERSÖKNING AV $Al_2O_3$ EXPONERAT FÖR SIMULERAT GRUNDVATTEN

I. Olefjord och U. Rilby, Inst. för Konstruktionsmaterial I,  
Chalmers Tekniska Högskola, Fack, 402 20 Göteborg

### Sammanfattning

$Al_2O_3$  prover exponerade för simulerat grundvatten under 30, 100 och 268 dygn vid  $90^{\circ}C$  och  $pH = 8,5$  har studerats med ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis). ESCA-tekniken har valts som undersökningsmetod på grund av dess ytkänslighet och att metoden ger upplysning om ytskiktets kemiska tillstånd och dess tjocklek. För att möjliggöra säkraställande av ytsammansättningen har det varit nödvändigt att även studera syntetiska oxider och hydroxider samt deras motsvarigheter naturligt bildade på metaller.

Vid exponering av  $Al_2O_3$  i syntetiskt grundvatten utfälls Mg som hydroxid på ytan. I skiktet förekommer även små halter av Si. Skiktets sammansättning och tjocklek har bestämts genom successiv jonetsning och ESCA-analys. Ingen entydig korrelation mellan skiktets tjocklek och exponeringstid kunde erhållas. Den uppmätta max.tjockleken är ca. 7500 Å och erhöles för det prov som exponerats under 268 dygn. För de övriga proven varierade skiktthjockleken mellan 500 Å och 1500 Å. Ytprodukterna föreligger inte som ett jämt skikt på ytan utan som mer eller mindre sammanhängande noder.

För ett av proven, som exponerats 100 dygn, var Mg-förekomsten relativt låg. Analysen av Al och syresignalernas läge visar att ingen hydroxidbildning av Al-oxiden skett efter denna exponeringstid.

### Experiment

Proven har framställts vid ASEA i Robertsfors.  $Al_2O_3$  har exponerats i simulerat grundvatten (bilaga 1) vid Studsvik Energiteknik AB (1). Exponeringstid, temperatur och pH framgår av tabell 1. Det visade sig att vid exponering av  $Al_2O_3$  i syntetiskt grundvatten utfälls Mg och Si-joner på ytan. Det blev därför nödvändigt att göra kalibreringsförsök för dessa element med avseende på det relativa elektronutbytet och deras respektive energilägen. Detta har skett genom att utöver de syntetiska föreningarna  $Al_2O_3$  och  $Al(OH)_3$  resp.  $MgO$  och  $Mg(OH)_2$  även studera oxid och hydroxid-

Tabell 1. Försöksserie utförd i simulerat grundvatten (bilaga 1).

Material	Exp.tid (dygn)	Antal prov	Miljö	pH	Temp. (°C)	Anm.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	17*	---	--	---	grundmaterial
Al(OH) <sub>3</sub>	0	2	---	--	---	kompakterat pulver
MgO	0	1	---	--	---	- " -
Mg(OH) <sub>2</sub>	0	1	---	--	---	- " -
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30	3	sim.gr.v.	8,5	90	
	100	3	"	"	"	
	268	1	"	"	"	

\* Antalet analyser på 2 olika prov.

produkter bildade på Al, Mg och Si. Vid beräkning av elektronutbytesfaktorerna har syre utgjort inre standard i föreningarna Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO och SiO<sub>2</sub>. För Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utfördes 17 mätningar på syntetisk Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> samt 3 mätningar på Al-platta oxiderad vid 25°C i ren syrgas (p=1 atm). För MgO beräknades elektronutbytet genom mätning på Mg-platta (2 prov) oxiderad på samma sätt som ovan nämnda Al-platta. Dessutom har oxidering i syrgas av Al och Mg vid 250°C utförts. Det erhållna yieldförhållandet mellan Al och Mg har kontrollerats genom analys av MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Elektronutbytet för SiO<sub>2</sub> erhöles genom mätning på oxiderad Si-platta (2 prov). Det erhållna förhållandet mellan utbytesfaktorerna för Mg och Al stämmer mycket dåligt överens med de värden som uppgivits i litteraturen (2,3). Våra upprepade mätningar på syntetiska och naturligt bildade oxider har givit goda överensstämmelser varför vi valt våra egna värden vid utvärderingen.

Skiktens tjocklek har bestämts genom successiva jonetsningar och ESCA-analyser ned till den nivå där endast Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> förekommer. Avverkningshastigheten har bestämts genom kalibreringsförsök på oxiderade Si-plattor med känd oxidtjocklek. Enligt litteraturuppgift (4) är avverkningshastigheten för Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ca. 3 ggr lägre än för SiO<sub>2</sub>. Vid bestämning av ytskiktens tjocklek har den av oss experimentellt erhållna avverkningshastigheten använts eftersom skikten även innehåller Si och Mg-föreningar. Etsning med Ar<sup>+</sup>-joner medför inplantation av dessa i materialet. För icke ledande material såsom Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> innebär detta att ytan blir positivt uppladdad, varvid jonerna retarderas med minskad avverkningshastighet som följd. För att undvika denna effekt har uppladdningen kompenserats med termiska elektroner.

Vid ESCA-analys emitteras elektroner varvid ett icke ledande prov erhåller en ytuppladdning. Detta innebär att signalen breddas och förskjutes. Uppladdningen har neutraliserats genom att provytan kontinuerligt bestråls med elektroner under försökets gång.

### Resultat och diskussion

Figur 1 visar spektran från  $\text{Al}(\text{OH})_3$  och  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , vilka bildats på Al-plåt genom exponering i vatten (heldragen linje) respektive i ren syrgas (streckad linje) vid rumstemperatur. I det förra fallet slipades provet under vatten medan i det senare fallet var det jonetsat till nästan ren yta (prickad linje) före oxidation. Dubbelsignalen för Al visar att skikt-tjockleken är av samma storleksordning som fotoelektronernas fria medelväglängd i metallen. Den högra signalen representerar Al i metalliskt tillstånd (117,8 eV) medan den vänstra (högre bindningsenergi) utgör bidrag från Al i oxiderat tillstånd. Av figuren framgår att syresignalens läge är beroende av kristalltypen. För hydroxiden är O 1s signalen belägen vid 1,3 eV högre bindningsenergi än i  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Denna skillnad kan utnyttjas för att avgöra om ytskiktet är en oxid eller hydroxid. Vid analys av syntetisk oexponerad  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (17 försök) och  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (2 försök) erhöles som skillnad mellan energinivåerna O 1s och Al 2s  $411,9 \pm 0,3$  eV samt  $412,8 \pm 0,3$  eV för respektive förening. Motsvarande litteraturvärden (5) är 412,1 för  $\text{Al}_2\text{O}_3$  och 412,8 för  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Överensstämmelsen med våra resultat är således mycket god. Den refererade författaren uppger dessutom att för AlOOH är skillnaden 412,4 eV.

ESCA-mätningen på MgO bildad på en Mg-platta genom oxidation vid  $250^\circ\text{C}$  i syrgas ger  $441,1 \pm 0,3$  eV som skillnad i bindningsenergi mellan nivåerna O 1s och Mg 2s. Motsvarande skillnad i bindningsenergi för  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , som preparerats genom vattenslipning av Mg, är  $443,1 \pm 0,4$  eV. För kompakterat  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -pulver erhöles 443,3 eV.

Fördelen med att utföra kalibreringsmätningar på en tunn oxid bildad på en metall är att de rätta signallägena erhålles eftersom uppladdningseffekten är försumbar. Figur 2a och 2b visar ESCA-upptagningar på syntetisk oexponerad  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . De prickade kurvorna har erhållits genom direkt mätning på provytan. På grund av uppladdning är signalerna förskjutna ca. 7 eV mot högre bindningsenergi jämfört med de som erhållits i figur 1. Denna uppladdningseffekt har kompenseras genom bestrålning av provytan



med lågenergetiska elektroner. I det redovisade försöket har Al 2s signalen förskjutits till samma position som erhöles vid analys av ett tunt oxidskikt (heldragen linje). Av figuren framgår att även syresignalen intar rätt läge. Detta visar att kompensationen är linjär och att de kompenserade differenserna kan användas för att avgöra oxid-hydroxid tillstånd.

#### Analys av korrosionsprodukter på exponerad $Al_2O_3$

Ytanalys av exponerade prover ger att förutom Al och syre även Mg och Si förekommer i yt-zonen. De senare elementen har utfällts från lösningen. Av bilaga 1 framgår att vattnet innehåller 166,9 mg/l  $MgCl_2$  och 30 mg/l  $SiO_2$ . Tabell 2 visar sammansättningen för ytskikten i atomprocent för referensprov samt före jonetsning för de exponerade proven. Proven A, B och C representerar parallellförsök utförda vid samma exponeringstillfälle.

Tabell 2. Sammansättning i atomprocent av ytskikt hos oexponerad och exponerad  $Al_2O_3$ .

Prov	a/o Mg	a/o Si	a/o Al	a/o O
Oexp. (2 prov)	0	0	40	60
$Al_2O_3$ 30 dygn (3 prov)	A 42 B 51 C 27	4 5 3	6 3 2	48 40 68
$Al_2O_3$ 100 dygn (3 prov)	A 11 B 19 C 27	1 2 1	25 16 9	63 63 63
$Al_2O_3$ 100 dygn opolerad sida	30	1	10	59
$Al_2O_3$ 268 dygn (1 prov)	49	2	0	49

Av tabellen framgår att det dominerade elementet är Mg. Frånsett ett försök varierar Mg-halten mellan 20 och 50 procent, medan Si- och Al-halterna endast representerar några procentenheter i ytskiktet. Noggrannheten vid bestämningen är relativt låg beroende på att elektronutbytet för Mg är betydligt lägre än för de övriga elementen. Ett litet fel vid bestämning av intensiteten förstoras därför markant på grund av den höga viktsfaktorn.

Fördelningen av katjonerna i djupled framgår av figurerna 3 till 8. Skiktets tjocklek har antagits motsvara det etsdjup där endast Al (av katjonerna) varit detekterbar. Karakteristiskt för samtliga prover där mätningar utförts efter flera etsningar är att Mg-halten är relativt konstant för de första etspunkterna. Därefter avtar Mg-halten kontinuerligt. Detta kan antingen bero på att skiktets tjocklek varierar över ytan varvid punktvis "genombrott" sker eller att vissa ytområden avverkas snabbare än andra beroende på att ytan inte är mikroskopiskt plan. I båda fallen frilägges den underliggande aluminiumoxiden samtidigt som öar av magnesium och kisel-föreningar förekommer på ytan. En indikation på att ytprodukternas kemiska sammansättning i det närmaste är homogen och att deras tjocklek varierar ges av att aluminium inte var detekterbar i ytzonen på det prov som exponerats under 268 dygn (figur 8). Inte förrän efter etsning till ett djup större än 1500 Ångström tillväxte Al-signalen.

Tabell 3 visar skillnaden i bindningsenergier mellan O 1s och Al 2s samt mellan O 1s och Mg 2s före och efter första etsningen. Ovan har det visats att dessa skillnader är större för hydroxiderna än för oxiderna. Av tabellen framgår att för de exponerade proverna är skillnaderna före jonetsning större än efter etsning. Ett undantag är prov A, som exponerats 100 dygn (figur 5). För detta prov motsvarar skillnaden i bindningsenergi mellan syre och aluminium det värde som erhålles på oexponerad  $Al_2O_3$ . Av tabell 2 och figur 5 framgår att Mg-förekomsten på detta prov är relativt liten och att Mg inte kunde detekteras efter etsning av provet ned till 250 Ångström.

De uppmätta skillnaderna i bindningsenergier som funktion av etsdjupen för samtliga prover återges i figurerna 9a och 10. Av figurerna framgår att ingen noterbar förändring av bindningsenergiskillnaderna kan påvisas efter den första etsningen. Den statistiska fördelningen från 17 analyser av oexponerad  $Al_2O_3$  återges i figur 9b. För dessa upptagningar ligger medianvärdet för den uppmätta bindningsenergiskillnaden några tiondels elektronvolt under de värden som erhållits för de exponerade proverna. Denna skillnad kan förklaras genom närvaron av  $Mg(OH)_2$ , vars position för syresignalen ligger några tiondels elektronvolt över positionen för syre i de övriga syreföreningarna.

Tabell 3. Skillnad i bindningsenergi mellan O 1s och Al 2s respektive O 1s och Mg 2s-nivåerna före och efter första etsningen.

Prov	Före etsning		Efter etsning		Skiktthjocklek (Å)	
	$(BE)_{O1s} - (BE)_{Al2s}$ (eV)	$(BE)_{O1s} - (BE)_{Mg2s}$ (eV)	$(BE)_{O1s} - (BE)_{Al2s}$ (eV)	$(BE)_{O1s} - (BE)_{Mg2s}$ (eV)		
Exp. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A	412,5	442,8	412,0	441,9	500
30 d.	B	412,8	442,5	412,2	---	---***)
(3 prov)	C	412,6	443,0	412,0	439,4	1200
Exp. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A	412,1	442,5	412,1	---	< 250
100 d.	B	412,6	443,2	412,2	442,3	1500
(3 prov)	C	412,5	443,1	411,2	438,3	1300
Exp Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 100 d opolerad sida	A	412,5	442,7	---*)	---	---***)
Exp Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 268 d (1 prov)		---**)	442,7	412,0	441,5	7500

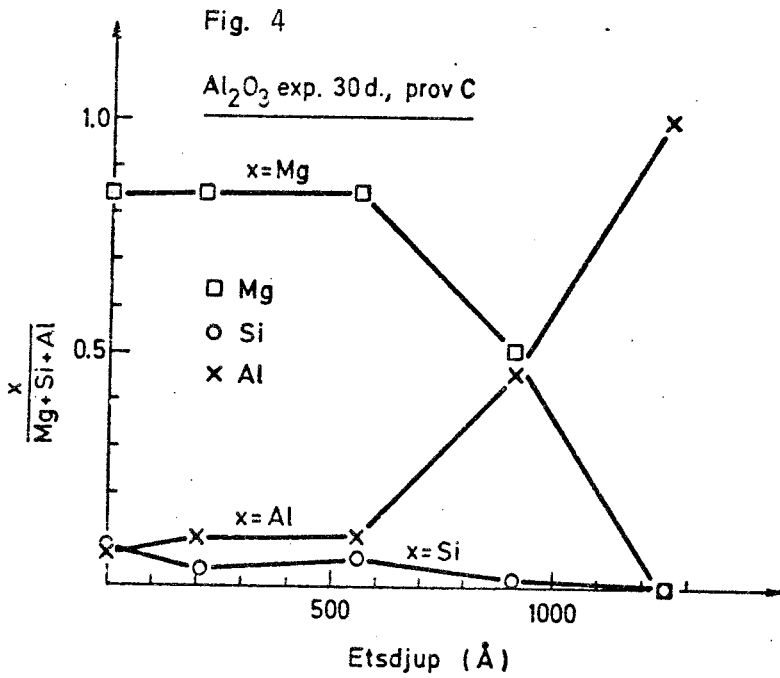
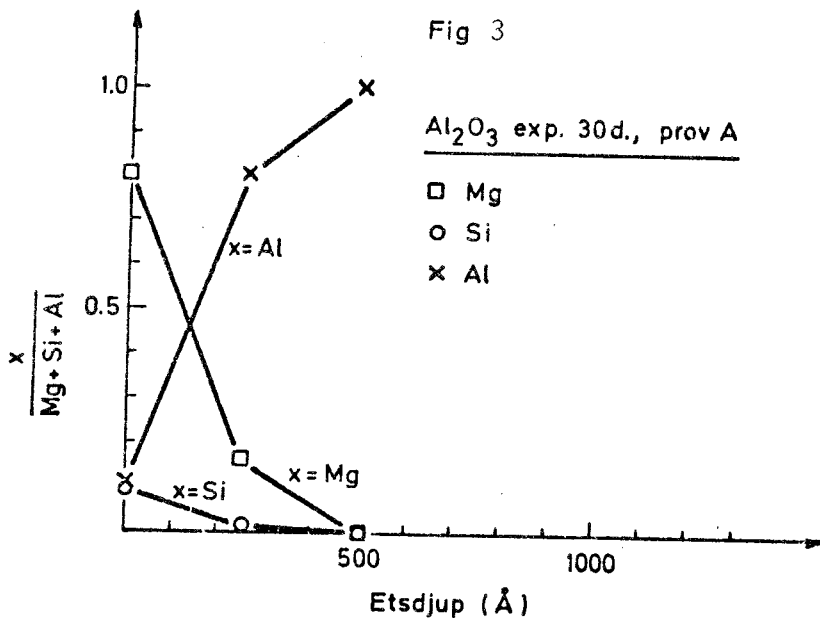
\*) Ej etsat    \*\*) Ingen signal från Al 2s-områden    \*\*\*) Skiktthjockleken har ej bestämts

### Slutsats

Skillnaden i bindningsenergi mellan syre och magnesium visar att ytprodukten till största delen består av  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Kisel förekommer i sitt fyrvärda tillstånd. Däremot är det inte möjligt att avgöra i vilken förening Si ingår. På grund av att ytan till största delen täcks av  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  efter exponering är det inte möjligt att avgöra om även aluminium förekommer som hydroxid. En indikation på att ingen förändring av aluminiumoxidens ytillstånd äger rum framgår av resultatet från det prov som exponerats 100 dygn, och på vars yta mycket lite  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  utskiljts. För detta prov kan inte hydroxidbildning påvisas eftersom syresignalens lägen före och efter jonetsning överensstämmer med de som erhålles vid analys av oexponerad aluminiumoxid.

### Referenser

1. Svensson, B-M, Dahl, L., Lakning av  $\text{Al}_2\text{O}_3$  under simulerade deponeringsbetingelser, Arbetsrapport MS-78/213, AB Atomenergi (1978).
2. Nefedov, V.I. et al., Journal of Electron Spectroscopic and Related Phenomena, 7 (1975) 175.
3. Jörgensen, C. and Berthon, H., Faradays Discussions of the Chemical Society, No. 54, The Photoelectron Spectroscopy of Molecules, 1972.
4. Davidse, P.D. and Maissel, J.I., The Journal of Vacuum Science and Technology, 4 (1967) 33.
5. Pitton, O., Jörgensen, C.K. and Berthon, H., Chimia, 12 (1976) 540.



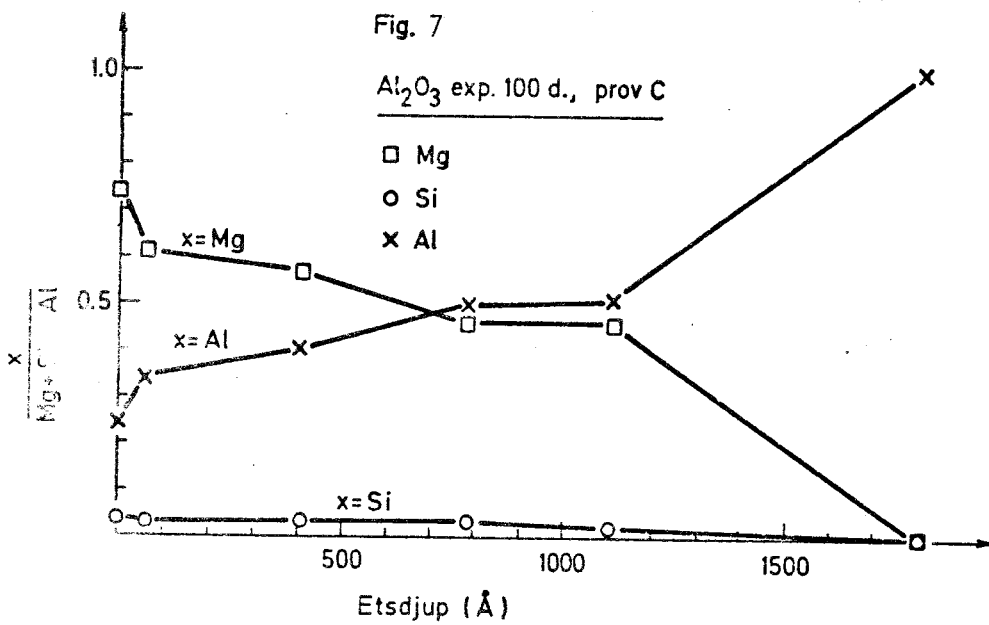
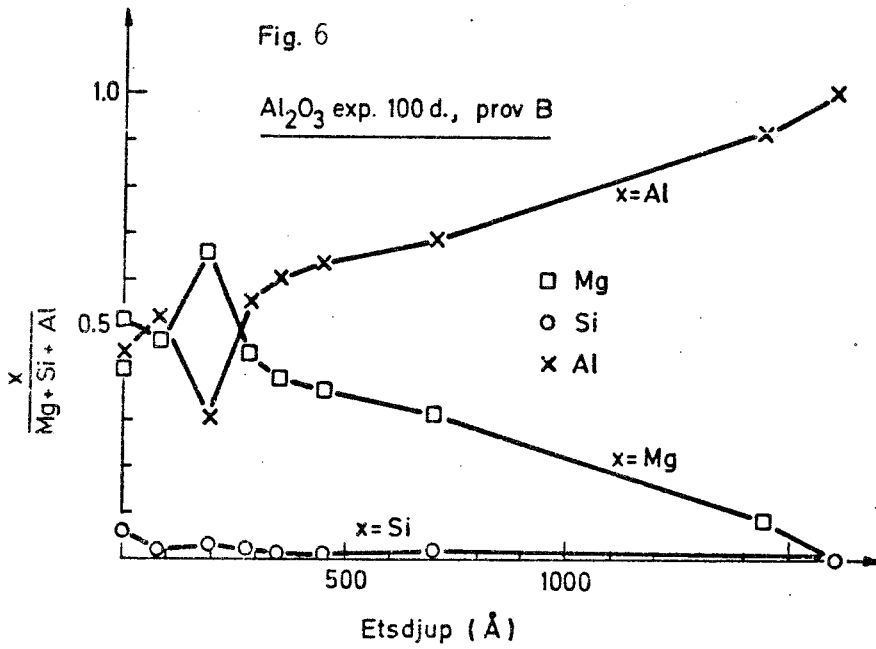
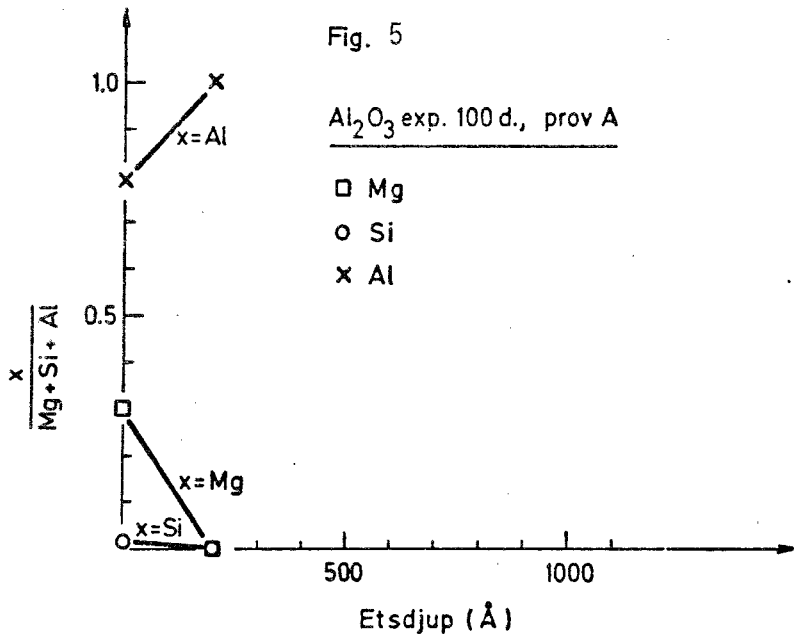


Fig. 8 Exp.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  268 d.

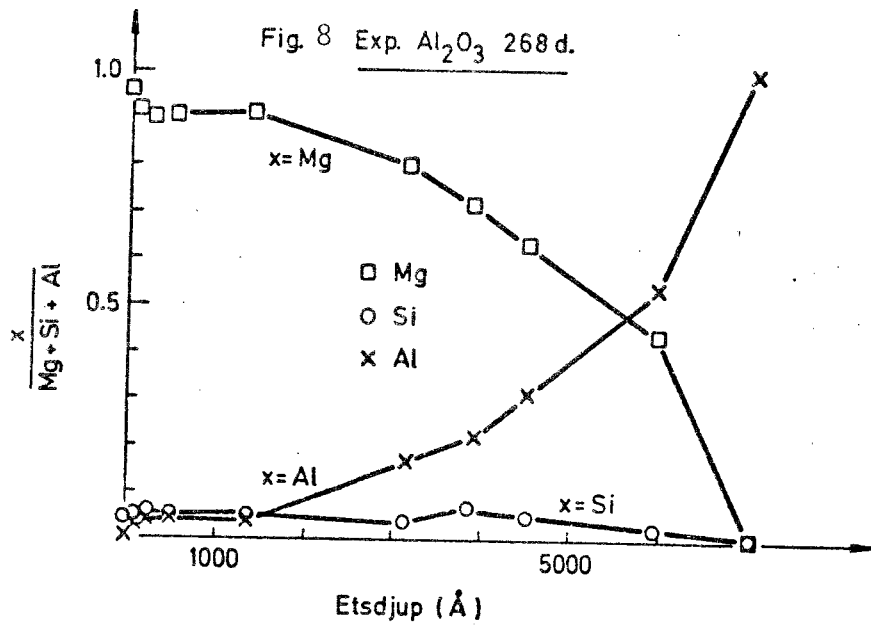


Fig. 9a. Skillnad i bindningsenergi mellan O 1s och Al 2s nivån på olika etsdjup för samtliga exponerade prov.

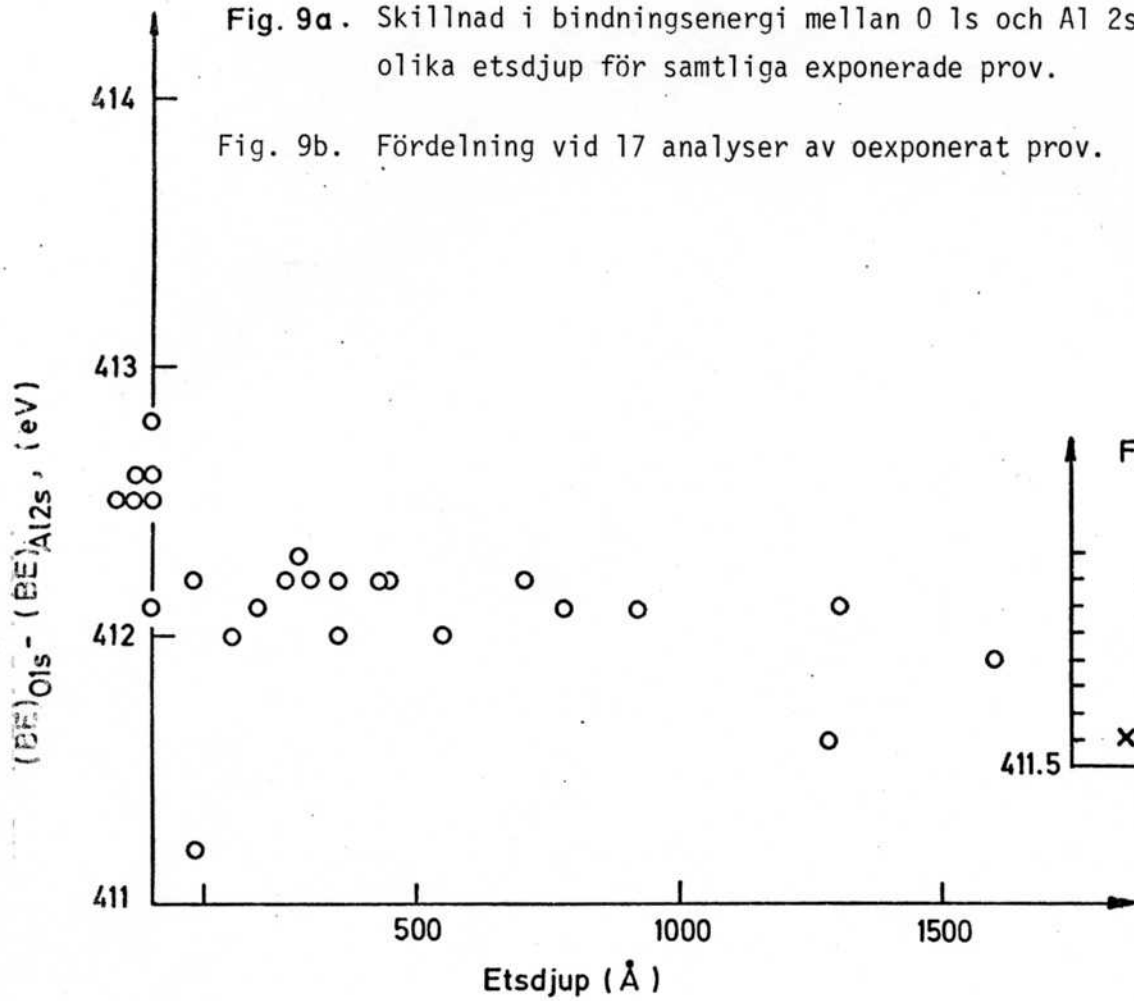
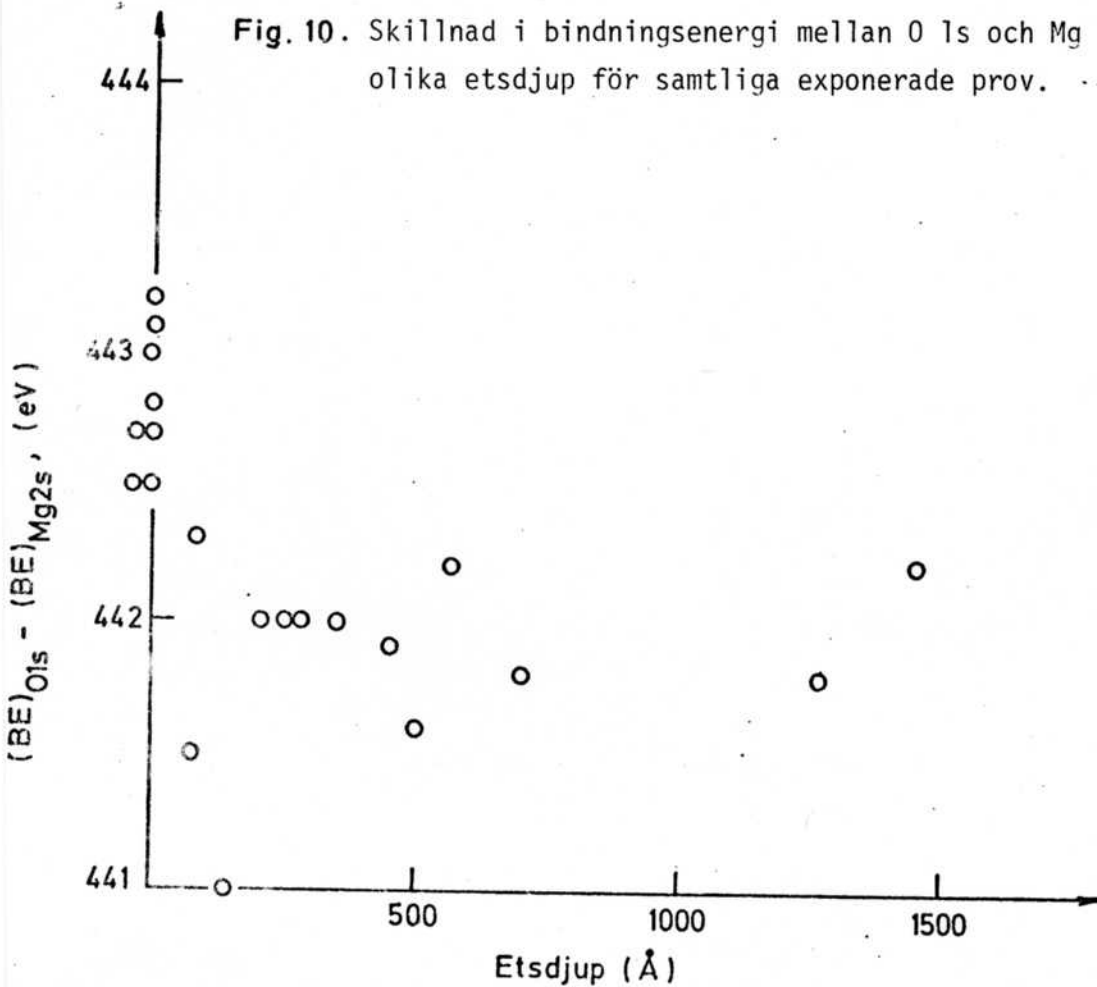


Fig. 10. Skillnad i bindningsenergi mellan O 1s och Mg 2s-nivån på olika etsdjup för samtliga exponerade prov.





Simulerat grundvatten pH 8.5

Samtliga jonslag är angivna i mg/l

Recept

Salter (motsv)	mg/l	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	SiO <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	F <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	
NaHCO <sub>3</sub>	165.2	120			45.23											
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	31.2					14.0										17.19
MnSO <sub>4</sub>	2.8							1.02								1.78
(H <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.37									0.1						0.27
NaF	3.3				1.81								1.49			
NaNO <sub>3</sub>	0.4				0.108						0.292					
NaNO <sub>2</sub>	0.3				0.1									0.2		
SiO <sub>2</sub>	30								30							
CaCl <sub>2</sub>	185.3		66.89										118.41			
MgCl <sub>2</sub>	166.9			30.0									136.93			
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	109.3				35.4											73.9
NaCl	568.1				223.5								344.66			
FeSO <sub>4</sub>	10.9						4.0									6.9
		120	66.9	30.0	306.1	14.0	4.0	1.0	30	0.1	0.3	600	1.5	0.2	100.0	

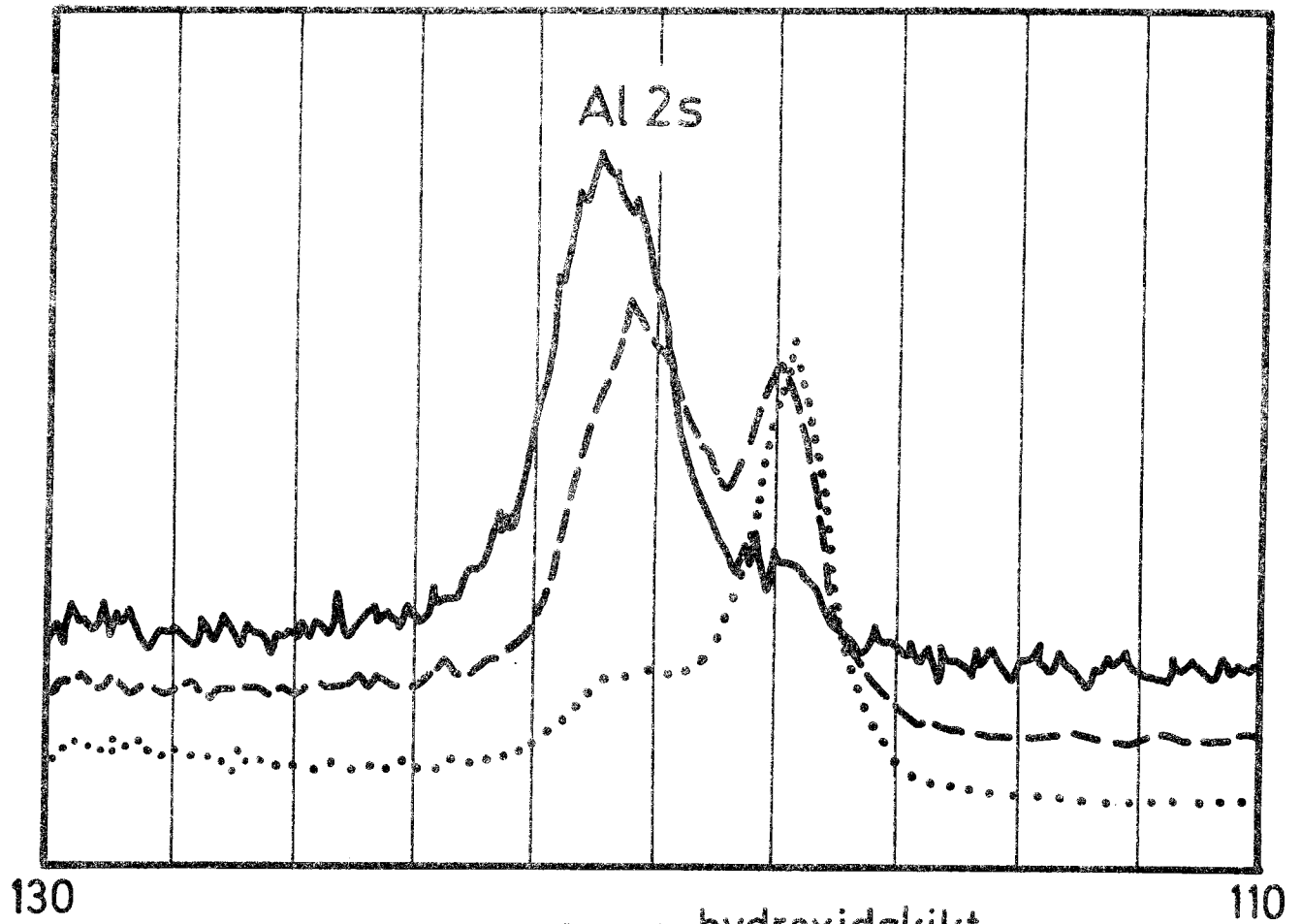
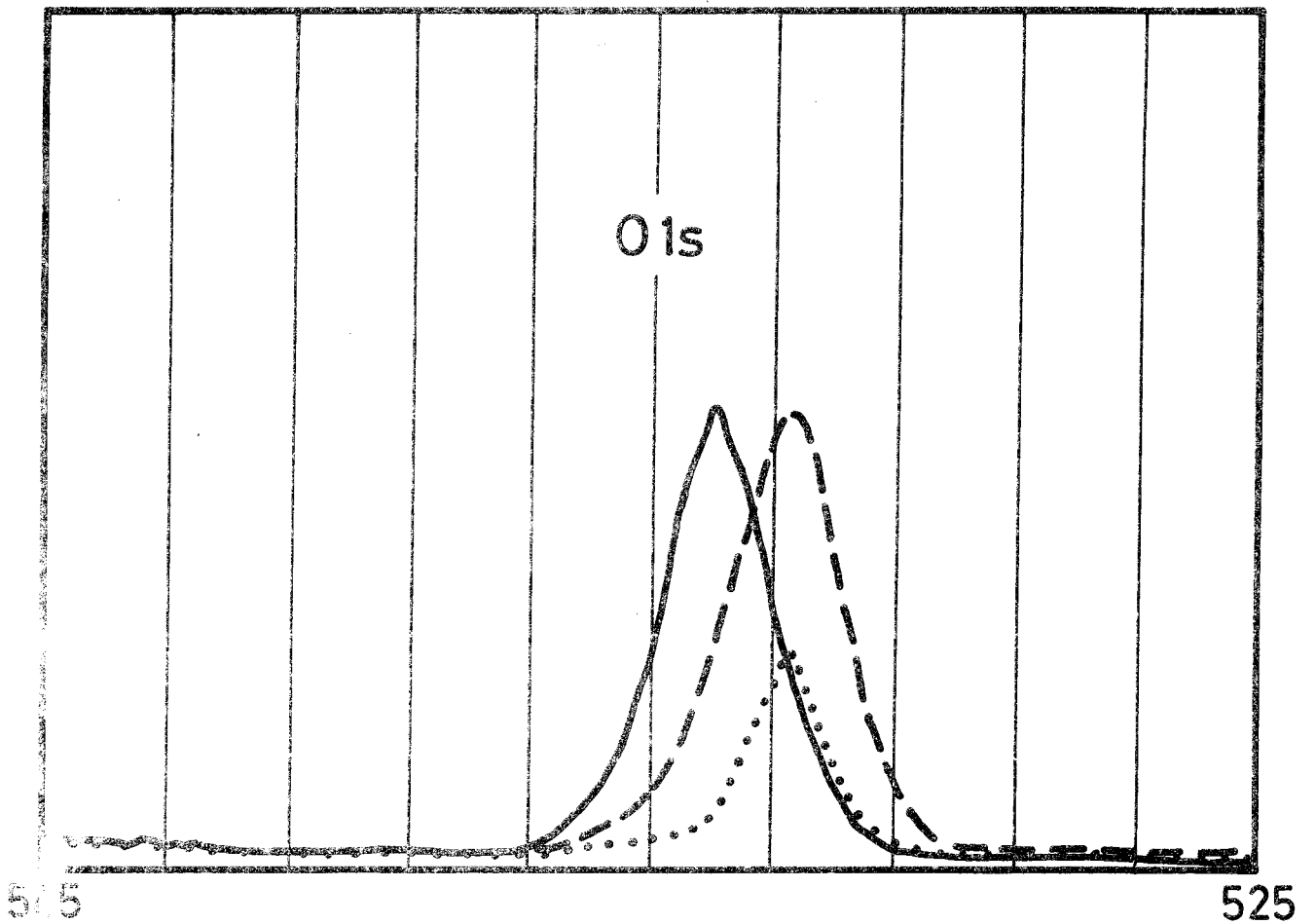


Fig.1 Al-platta



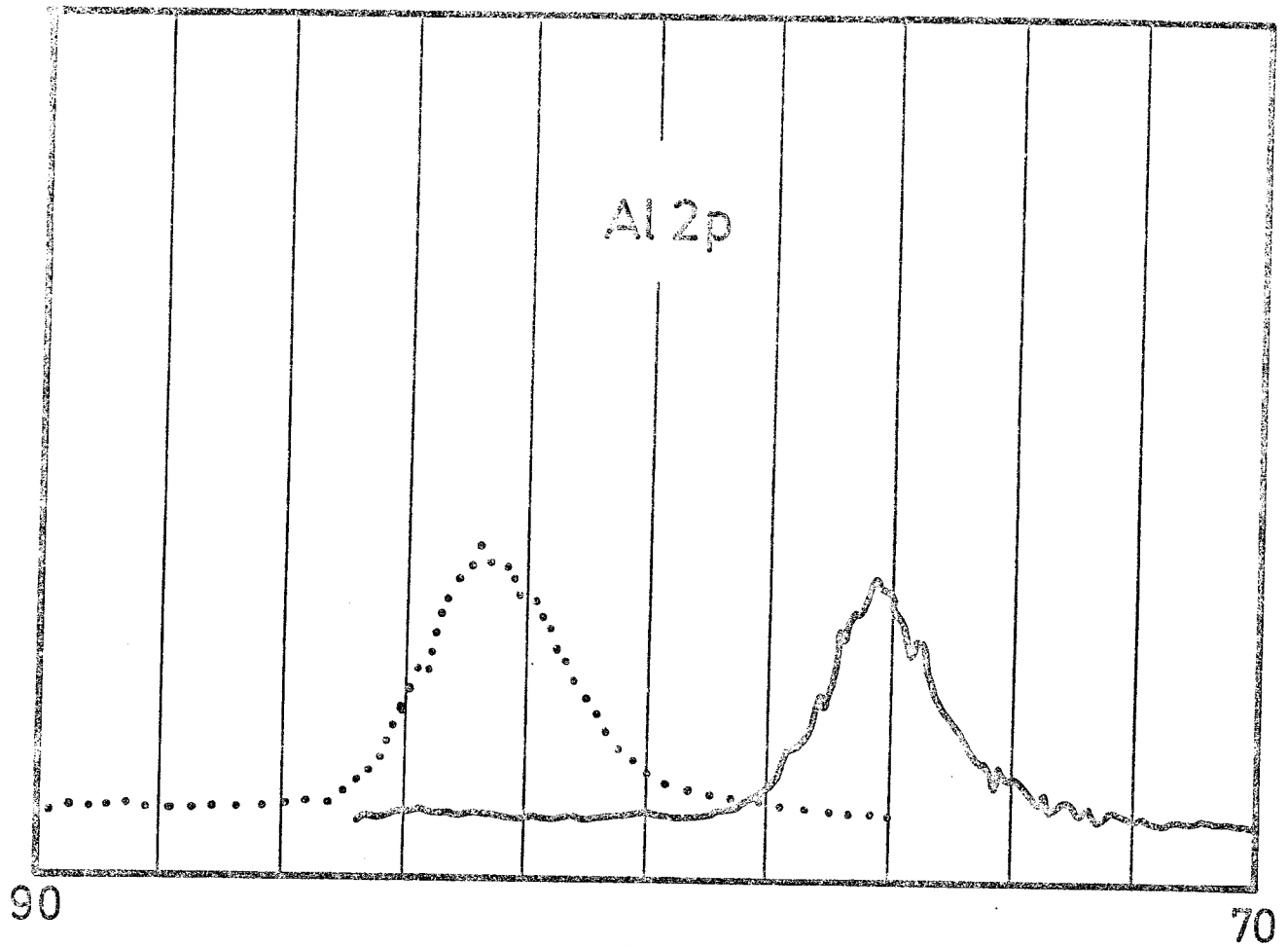
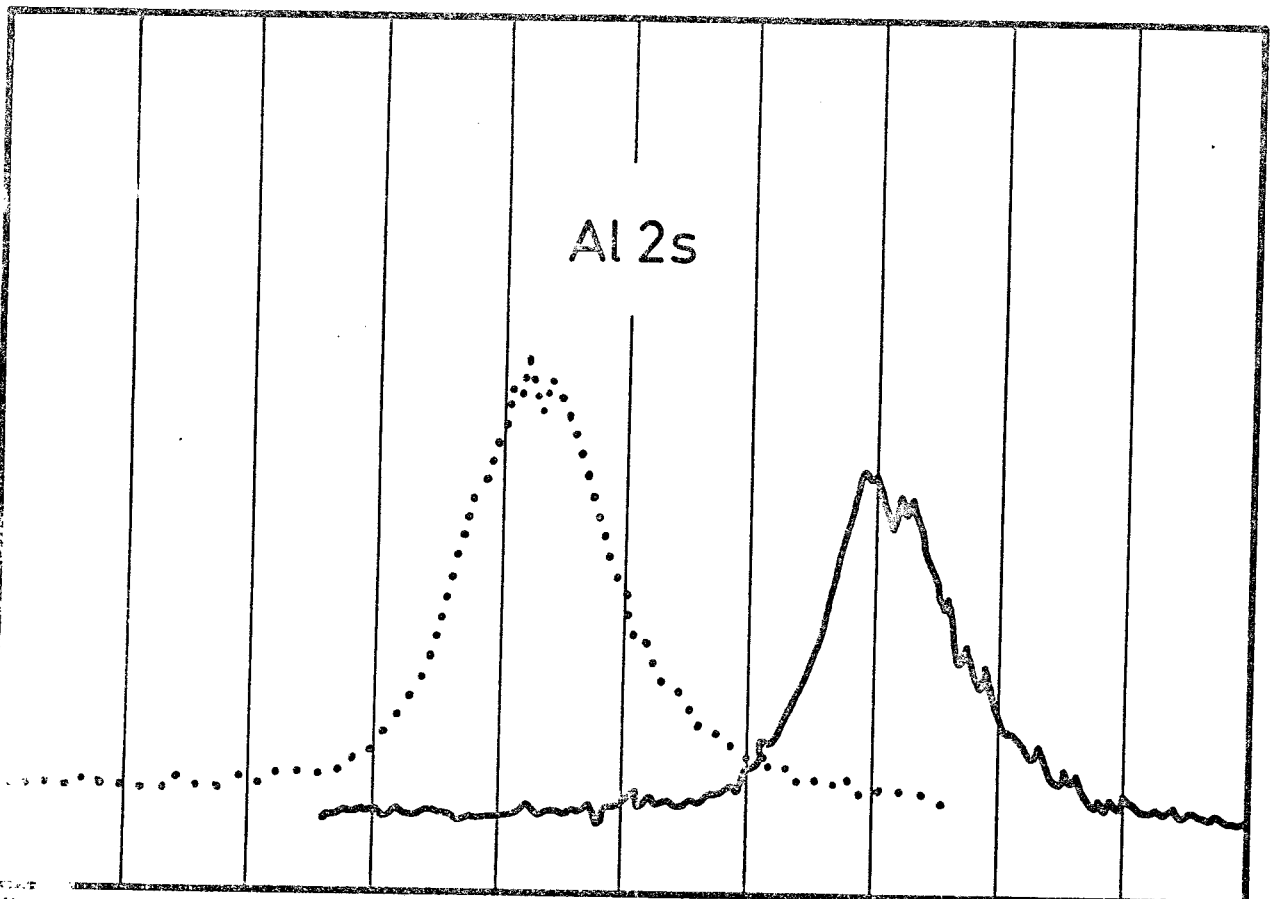


Fig.2a Oexp.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ——— kompenserad för uppladdning  
 ..... ej ——— " ———



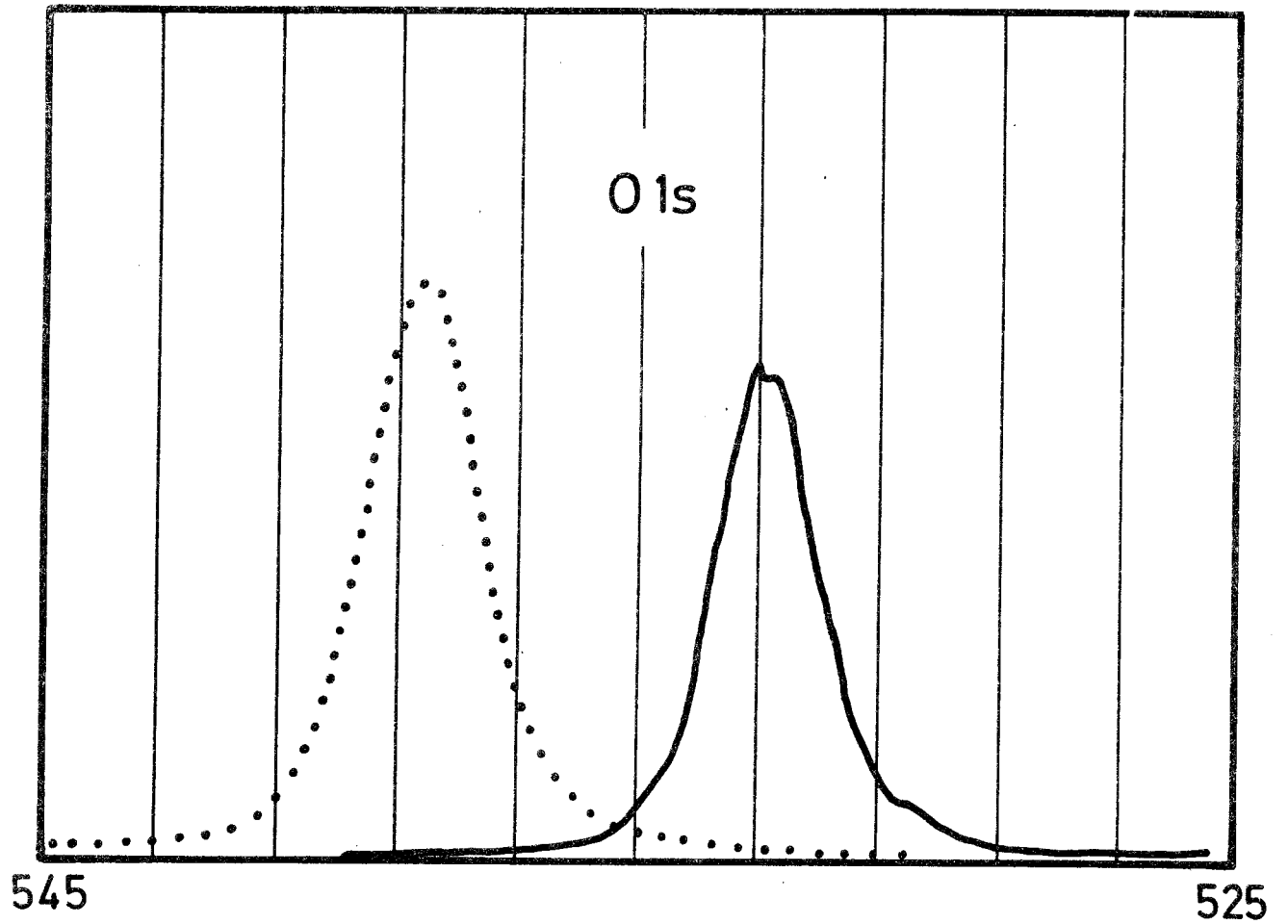
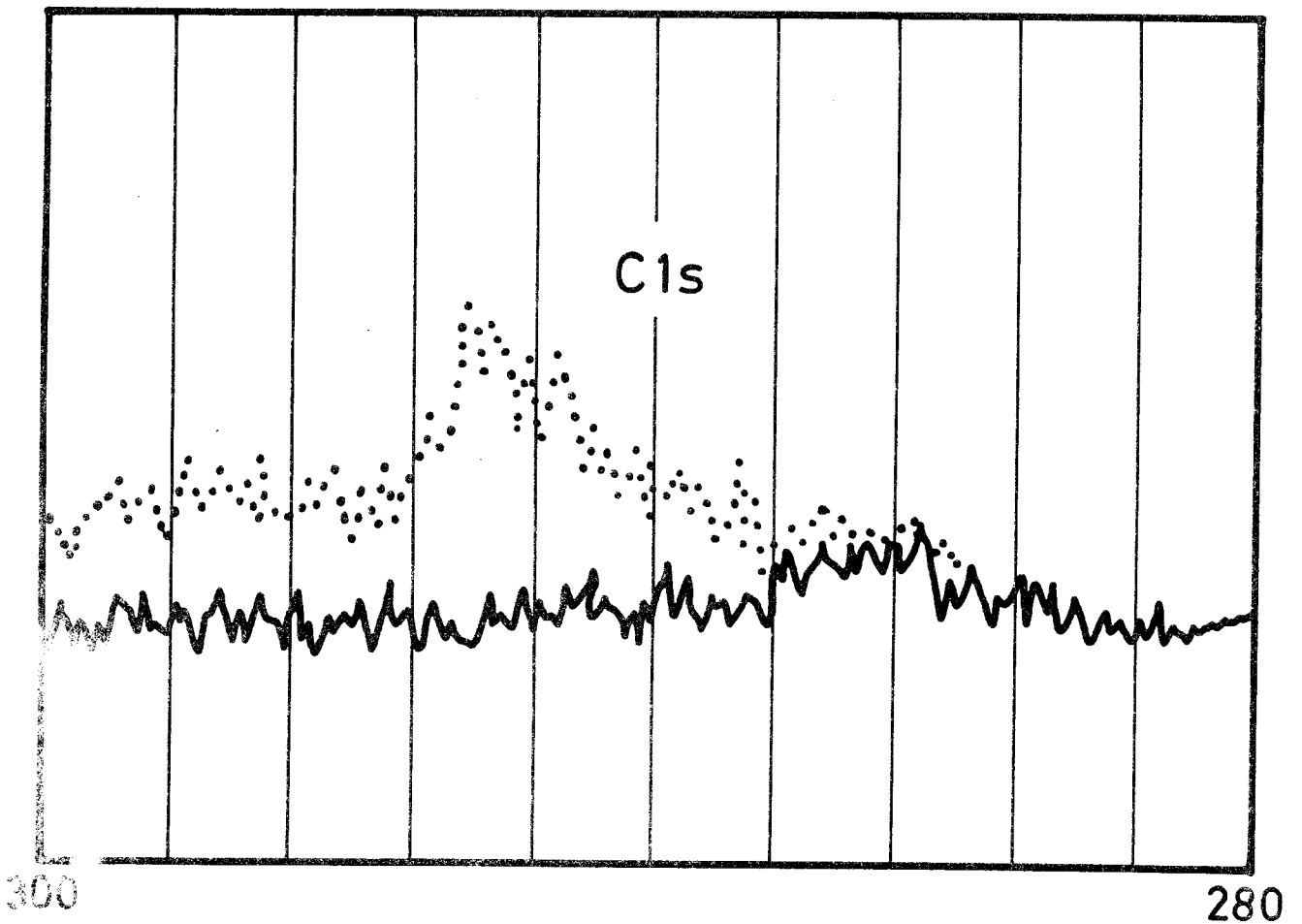


Fig. 2b Oexp.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — kompenserad för uppladdning  
 ... ej — " —



## LIST OF KBS TECHNICAL REPORTS

- 01 Källstyrkor i utbränt bränsle och högaktivt avfall från en PWR beräknade med ORIGEN  
Nils Kjellbert  
AB Atomenergi 77-04-05
- 02 PM angående värmeledningstal hos jordmaterial  
Sven Knutsson  
Roland Pusch  
Högskolan i Luleå 77-04-15
- 03 Deponering av högaktivt avfall i borrhål med buffertsubstans  
Arvid Jacobsson  
Roland Pusch  
Högskolan i Luleå 77-05-27
- 04 Deponering av högaktivt avfall i tunnlar med buffertsubstans  
Arvid Jacobsson  
Roland Pusch  
Högskolan i Luleå 77-06-01
- 05 Orienterande temperaturberäkningar för slutförvaring i berg av radioaktivt avfall, Rapport 1  
Roland Blomquist  
AB Atomenergi 77-03-17
- 06 Groundwater movements around a repository, Phase 1, State of the art and detailed study plan  
Ulf Lindblom  
Hagconsult AB 77-02-28
- 07 Resteffektstudier för KBS  
Del 1 Litteraturgenomgång  
Del 2 Beräkningar  
Kim Ekberg  
Nils Kjellbert  
Göran Olsson  
AB Atomenergi 77-04-19
- 08 Utlakning av franskt, engelskt och kanadensiskt glas med högaktivt avfall  
Göran Blomqvist  
AB Atomenergi 77-05-02

- 09 Diffusion of soluble materials in a fluid filling a porous medium  
Hans Häggblom  
AB Atomenergi 77-03-24
- 10 Translation and development of the BNWL-Geosphere Model  
Bertil Grundfelt  
Kemakta Konsult AB 77-02-05
- 11 Utredning rörande titans lämplighet som korrosionshärdig kapsling för kärnbränsleavfall  
Sture Henriksson  
Kjell Pettersson  
AB Atomenergi 77-08-24
- 12 Bedömning av egenskaper och funktion hos betong i samband med slutlig förvaring av kärnbränsleavfall i berg  
Sven G Bergström  
Göran Fagerlund  
Lars Rombén  
Cement- och Betonginstitutet 77-06-22
- 13 Urlakning av använt kärnbränsle (bestrålad uranoxid) vid direktdeponering  
Ragnar Gelin  
AB Atomenergi 77-06-08
- 14 Influence of cementation on the deformation properties of bentonite/quartz buffer substance  
Roland Pusch  
Högskolan i Luleå 77-06-20
- 15 Orienterande temperaturberäkningar för slutförvaring i berg av radioaktivt avfall  
Rapport 2  
Roland Blomquist  
AB Atomenergi 77-05-17
- 16 Översikt av utländska riskanalyser samt planer och projekt rörande slutförvaring  
Åke Hultgren  
AB Atomenergi augusti 1977
- 17 The gravity field in Fennoscandia and postglacial crustal movements  
Arne Bjerhammar  
Stockholm augusti 1977
- 18 Rörelser och instabilitet i den svenska berggrunden  
Nils-Axel Mörner  
Stockholms Universitet augusti 1977
- 19 Studier av neotektonisk aktivitet i mellersta och norra Sverige, flygbildsgenomgång och geofysisk tolkning av recenta förkastningar  
Roberg Lagerbäck  
Herbert Henkel  
Sveriges Geologiska Undersökning september 1977

- 20 Tektonisk analys av södra Sverige, Vättern - Norra Skåne  
Kennert Röshoff  
Erik Lagerlund  
Lunds Universitet och Högskolan i Luleå september 1977
- 21 Earthquakes of Sweden 1891 - 1957, 1963 - 1972  
Ota Kulhánek  
Rutger Wahlström  
Uppsala Universitet september 1977
- 22 The influence of rock movement on the stress/strain situation in tunnels or bore holes with radioactive canisters embedded in a bentonite/quartz buffer mass  
Roland Pusch  
Högskolan i Luleå 1977-08-22
- 23 Water uptake in a bentonite buffer mass  
A model study  
Roland Pusch  
Högskolan i Luleå 1977-08-22
- 24 Beräkning av utlakning av vissa fissionsprodukter och aktinider från en cylinder av franskt glas  
Göran Blomqvist  
AB Atomenergi 1977-07-27
- 25 Blekinge kustgnejs, geologi och hydrogeologi  
Ingemar Larsson KTH  
Tom Lundgren SGU  
Ulf Wiklander SGU  
Stockholm augusti 1977
- 26 Bedömning av risken för fördröjt brott i titan  
Kjell Pettersson  
AB Atomenergi 1977-08-25
- 27 A short review of the formation, stability and cementing properties of natural zeolites  
Arvid Jacobsson  
Högskolan i Luleå 1977-10-03
- 28 Värmeledningsförsök på buffertsubstans av bentonit/pitesilt  
Sven Knutsson  
Högskolan i Luleå 1977-09-20
- 29 Deformationer i sprickigt berg  
Ove Stephansson  
Högskolan i Luleå 1977-09-28
- 30 Retardation of escaping nuclides from a final depository  
Ivars Neretnieks  
Kungliga Tekniska Högskolan Stockholm 1977-09-14
- 31 Bedömning av korrosionsbeständigheten hos material avsedda för kapsling av kärnbränsleavfall. Lägesrapport 1977-09-27 samt kompletterande yttranden  
Korrosionsinstitutet och dess referensgrupp

- 32 Egenskaper hos bentonitbaserat buffertmaterial  
Arvid Jacobsson  
Roland Pusch  
Högskolan i Luleå 1978-06-10
- 33 Required physical and mechanical properties of buffer masses  
Roland Pusch  
Högskolan i Luleå 1977-10-19
- 34 Tillverkning av bly-titankapsel  
Folke Sandelin AB  
VBB  
ASEA-Kabel  
Institutet för metallforskning  
Stockholm november 1977
- 35 Project for the handling and storage of vitrified high-level waste  
Saint Gobain Techniques Nouvelles, October 1977
- 36 Sammansättning av grundvatten på större djup i granitisk berggrund  
Jan Rennerfelt  
Orrje & Co, Stockholm 1977-11-07
- 37 Hantering av buffertmaterial av bentonit och kvarts  
Hans Fagerström, VBB  
Björn Lundahl, Stabilator  
Stockholm oktober 1977
- 38 Utformning av bergrumsanläggningar  
Alf Engelbrektson, VBB  
Arne Finné, KBS  
Stockholm december 1977
- 39 Konstruktionsstudier, direktdeponering  
Bengt Lönnerberg  
ASEA-ATOM Västerås september 1978
- 40 Ekologisk transport och stråldoser från grundvattenburna radioaktiva ämnen  
Ronny Bergman  
Ulla Bergström  
Sverker Evans  
AB Atomenergi 1977-12-20
- 41 Säkerhet och strålskydd inom kärnkraftområdet.  
Lagar, normer och bedömningsgrunder  
Christina Gyllander  
Siegfried F Johnson  
Stig Rolandson  
AB Atomenergi och ASEA-ATOM 1977-10-13



- 42 Säkerhet vid hantering, lagring och transport av använt kärnbränsle och förglasat högaktivt avfall  
Ann-Margret Ericsson  
Kemakta Konsult AB november 1977
- 43 Transport av radioaktiva ämnen med grundvatten från ett bergförvar  
Bertil Grundfelt  
Kemakta Konsult AB 1977-12-13
- 44 Beständighet hos borsilikatglas  
Tibor Lakatos  
Glasforskningsinstitutet, Växjö december 1977
- 45 Beräkning av temperaturer i ett envånings slutförvar i berg för förglasat radioaktivt avfall. Rapport 3  
Roland Blomquist  
AB Atomenergi 1977-10-19
- 46 Temperaturberäkningar för slutförvar för använt bränsle  
Taivo Tarandi  
Vattenbyggnadsbyrån Stockholm juni 1978
- 47 Investigations of groundwater flow in rock around repositories for nuclear waste  
John Stokes  
Roger Thunvik  
Inst för Kulturteknik KTH maj 1978
- 48 The mechanical properties of the rocks in Stripa, Kråkemåla, Finnsjön and Blekinge  
Graham Swan  
Högskolan i Luleå 1977-09-14
- 49 Bergspänningsmätningar i Stripa gruva  
Hans Carlsson  
Högskolan i Luleå 1977-08-29
- 50 Läckningsförsök med högaktivt franskt glas i Studsvik  
Göran Blomqvist  
AB Atomenergi november 1977
- 51 Seismotectonic risk modelling for nuclear waste disposal in the Swedish bedrock  
F Ringdal  
H Gjöystdal  
E S Husebye  
Royal Norwegian Council for scientific and industrial research oktober 1977
- 52 Calculations of nuclide migration in rock and porous media, penetrated by water  
H Häggblom  
AB Atomenergi 1977-09-14
- 53 Mätning av diffusionshastighet för silver i lera-sandblandning  
Bert Allard  
Heino Kipatsi  
Chalmers tekniska högskola 1977-10-15

- 54 Groundwater movements around a repository
- 54:01 Geological and geotechnical conditions  
Håkan Stille  
Anthony Burgess  
Ulf E Lindblom  
Hagconsult AB september 1977
- 54:02 Thermal analyses  
Part 1 Conduction heat transfer  
Part 2 Advective heat transfer  
Joe L Ratigan  
Hagconsult AB september 1977
- 54:03 Regional groundwater flow analyses  
Part 1 Initial conditions  
Part 2 Long term residual conditions  
Anthony Burgess  
Hagconsult AB oktober 1977
- 54:04 Rock mechanics analyses  
Joe L Ratigan  
Hagconsult AB september 1977
- 54:05 Repository domain groundwater flow analyses  
Part 1 Permeability perturbations  
Part 2 Inflow to repository  
Part 3 Thermally induced flow  
Joe L Ratigan  
Anthony S Burgess  
Edward L Skiba  
Robin Charlwood  
Hagconsult AB september 1977
- 54:06 Final report  
Ulf Lindblom et al  
Hagconsult AB oktober 1977
- 55 Sorption av långlivade radionuklider i lera och berg, Del 1  
Bert Allard  
Heino Kipatsi  
Jan Rydberg  
Chalmers tekniska högskola 1977-10-10
- 56 Radiolys av utfyllnadsmaterial  
Bert Allard  
Heino Kipatsi  
Jan Rydberg  
Chalmers tekniska högskola 1977-10-15
- 57 Stråldoser vid haveri under sjötransport av kärnbränsle  
Anders Appelgren  
Ulla Bergström  
Lennart Devell  
AB Atomenergi 1978-01-09
- 58 Strålrisker och högsta tillåtliga stråldoser för människan  
Gunnar Walinder  
FOA 4 november 1977

- 59 Tectonic Lineaments in the Baltic from Gävle to Simrishamn  
Tom Flodén  
Stockholms Universitet 1977-12-15
- 60 Förarbeten för platsval, berggrundsundersökningar  
Sören Scherman
- Berggrundvattenförhållanden i Finnsjöområdets  
nordöstra del  
Carl-Erik Klockars  
Ove Persson  
Sveriges Geologiska Undersökning januari 1978
- 61 Permeabilitetsbestämningar  
Anders Hult  
Gunnar Gidlund  
Ulf Thoregren
- Geofysisk borrhålmätning  
Kurt-Åke Magnusson  
Oscar Duran  
Sveriges Geologiska Undersökning januari 1978
- 62 Analyser och åldersbestämningar av grundvatten på stora djup  
Gunnar Gidlund  
Sveriges Geologiska Undersökning 1978-02-14
- 63 Geologisk och hydrogeologisk grunddokumentation av Stripa  
försöksstation  
Andrei Olkiewicz  
Kenth Hansson  
Karl-Erik Almén  
Gunnar Gidlund  
Sveriges Geologiska Undersökning februari 1978
- 64 Spänningsmätningar i skandinavisk berggrund - förutsättningar  
resultat och tolkning  
Sten G A Bergman  
Stockholm november 1977
- 65 Säkerhetsanalys av inkapslingsprocesser  
Göran Carleson  
AB Atomenergi 1978-01-27
- 66 Några synpunkter på mekanisk säkerhet hos kapsel för kärn-  
bränsleavfall  
Fred Nilsson  
Kungl Tekniska Högskolan Stockholm februari 1978
- 67 Mätning av galvanisk korrosion mellan titan och bly samt  
mätning av titans korrosionspotential under  $\gamma$ -bestrålning  
3 st tekniska PM  
Sture Henrikson  
Stefan Poturaj  
Maths Åsberg  
Derek Lewis  
AB Atomenergi januari-februari 1978

- 68 Degraderingsmekanismer vid bassänglagring och hantering av utbränt kraftreaktorbränsle  
Gunnar Vesterlund  
Torsten Olsson  
ASEA-ATOM 1978-01-18
- 69 A three-dimensional method for calculating the hydraulic gradient in porous and cracked media  
Hans Häggblom  
AB Atomenergi 1978-01-26
- 70 Lakning av bestrålat  $UO_2$ -bränsle  
Ulla-Britt Eklund  
Roland Forsyth  
AB Atomenergi 1978-02-24
- 71 Bergspricktätning med bentonit  
Roland Pusch  
Högskolan i Luleå 1977-11-16
- 72 Värmeledningsförsök på buffertsubstans av kompakterad bentonit  
Sven Knutsson  
Högskolan i Luleå 1977-11-18
- 73 Self-injection of highly compacted bentonite into rock joints  
Roland Pusch  
Högskolan i Luleå 1978-02-25
- 74 Highly compacted Na bentonite as buffer substance  
Roland Pusch  
Högskolan i Luleå 1978-02-25
- 75 Small-scale bentonite injection test on rock  
Roland Pusch  
Högskolan i Luleå 1978-03-02
- 76 Experimental determination of the stress/strain situation in a sheared tunnel model with canister  
Roland Pusch  
Högskolan i Luleå 1978-03-02
- 77 Nuklidvandring från ett bergförvar för utbränt bränsle  
Bertil Grundfelt  
Kemakta Konsult AB, Stockholm 1978-08-31
- 78 Bedömning av radiolys i grundvatten  
Hilbert Christensen  
AB Atomenergi 1978-02-17
- 79 Transport of oxidants and radionuclides through a clay barrier  
Ivars Neretnieks  
Kungl Tekniska Högskolan Stockholm 1978-02-20

- 80 Utdiffusion av svårlösliga nuklider ur kapsel efter kapselgenombrott  
Karin Andersson  
Ivars Neretnieks  
Kungl Tekniska Högskolan Stockholm 1978-03-07
- 81 Tillverkning av kopparkapsel för slutförvaring av använt bränsle  
Jan Bergström  
Lennart Gillander  
Kåre Hannerz  
Liberth Karlsson  
Bengt Lönnerberg  
Gunnar Nilsson  
Sven Olsson  
Stefan Sehlstedt  
ASEA, ASEA-ATOM juni 1978
- 82 Hantering och slutförvaring av aktiva metalldelar  
Bengt Lönnerberg  
Alf Engelbrektson  
ASEA-ATOM, VBB, KTH juni 1978
- 83 Hantering av kapslar med använt bränsle i slutförvaret  
Alf Engelbrektson  
VBB Stockholm april 1978
- 84 Tillverkning och hantering av bentonitblock  
VBB  
ASEA  
ASEA-ATOM  
Gränges Mineralprocesser  
Juni 1978
- 85 Beräkning av kryphastigheten hos ett blyhölje innehållande en glaskropp under inverkan av tyngdkraften  
Anders Samuelsson  
  
Förändring av krypegenskaperna hos ett blyhölje som följd av en mekanisk skada  
Göran Eklund  
Institutet för Metallforskning september 1977 - april 1978
- 86 Diffusivitetmätningar av metan och väte i våt lera  
Ivars Neretnieks  
Christina Skagius  
Kungl Tekniska Högskolan Stockholm 1978-01-09
- 87 Diffusivitetmätningar i våt lera Na-lignosulfonat,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Cs}^+$   
Ivars Neretnieks  
Christina Skagius  
Kungl Tekniska Högskolan Stockholm 1978-03-16
- 88 Ground water chemistry at depth in granites and gneisses  
Gunnar Jacks  
Kungl Tekniska Högskolan Stockholm april 1978

- 89 Inverkan av glaciation på en deponeringsanläggning belägen i urberg 500 m under markytan  
Roland Pusch  
Högskolan i Luleå 1978-03-16
- 90 Koppar som kapslingsmaterial för icke upparbetat kärnbränsleavfall - bedömning ur korrosionssynpunkt  
Lägesrapport 1978-03-31  
Korrosionsinstitutet och dess referensgrupp
- 91 Korttidsvariationer i grundvattnets trycknivå  
Lars Y Nilsson  
Kungliga Tekniska Högskolan Stockholm september 1977
- 92 Termisk utvidgning hos granitoida bergarter  
Ove Stephansson  
Högskolan i Luleå april 1978
- 93 Preliminary corrosion studies of glass ceramic code 9617 and a sealing frit for nuclear waste canisters  
I D Sundquist  
Corning Glass Works 78-03-14
- 94 Avfallsströmmar i upparbetningsprocessen  
Birgitta Andersson  
Ann-Margret Ericsson  
Kemakta Konsult AB mars 1978
- 95 Separering av C-14 vid upparbetningsprocessen  
Sven Brandberg  
Ann-Margret Ericsson  
Kemakta Konsult AB mars 1978
- 96 Korrosionsprovning av olegerat titan i simulerade deponeringsmiljöer för upparbetat kärnbränsleavfall  
Sture Henrikson  
Marian de Pourbaix  
ABB Atomenergi 1978-04-24
- 97 Colloid chemical aspects of the "confined bentonite concept"  
Jean C Le Bell  
Ytkemiska Institutet 1978-03-07
- 98 Sorption av långlivade radionuklider i lera och berg Del 2  
Bert Allard  
Heino Kipatsi  
Börje Torstenfelt  
Chalmers Tekniska Högskola 1978-04-20
- 99 Lakning av högaktivt franskt glas  
Lägesrapport 1978-06-01  
Göran Blomqvist  
AB Atomenergi 1978-06-19

- 100 Dos och dosintekning från grundvattenburna radioaktiva ämnen vid slutförvaring av använt kärnbränsle  
Ronny Bergman  
Ulla Bergström  
Sverker Evans  
Studsvik Energiteknik AB 1978-10-06
- 101 Utläckning av Ni-59 från ett bergförvar  
Ivars Neretnieks  
Karin Andersson  
Lennart Henstam  
Kungl Tekniska Högskolan Stockholm 1978-04-24
- 102 Metod att bocka bestrålade bränslestavar  
Torsten Olsson  
ASEA-ATOM 1978-03-29
- 103 Some aspects on colloids as a means for transporting radio nuclides  
Ivars Neretnieks  
Kungl Tekniska Högskolan Stockholm 1978-08-08
- 104 Finit elementanalys av bentonitfyllt bergförvar  
Ove Stephansson  
Kenneth Mäki  
Tommy Groth  
Per Johansson  
Högskolan i Luleå juli 1978
- 105 Neutroninducerad aktivitet i bränsleelementdetaljer  
Nils Kjellbert  
AB Atomenergi 1978-03-30
- 106 Strålningsnivå och till vatten deponerad strålningsenergi utanför kapslar i slutförvaret  
Klas Lundgren  
ASEA-ATOM 1978-05-29
- 107 Blyinfodrad titankapsel för upparbetat och glasat kärnbränsleavfall - Bedömning ur korrosionssynpunkt  
Korrosionsinstitutet och dess referensgrupp. Slutrapport  
1978-05-25
- 108 Criticality in a spent fuel repository in wet crystalline rock  
Peter Behrenz  
Kåre Hannerz  
ASEA-ATOM 1978-05-30
- 109 Lakningsbar spaltaktivitet  
Lennart Devell  
Rolf Hesböl  
Studsvik Energiteknik AB oktober 1978

- 110 In situ experiments on nuclide migration in fractured crystalline rocks  
Ove Landström  
Carl-Erik Klockars  
Karl-Erik Holmberg  
Stefan Westerberg  
Studsvik Energiteknik and  
The Geological Survey of Sweden juli 1978
- 111 Nuklidhalter i använt LWR-bränsle och i högaktivt avfall från återcyklning av plutonium i PWR  
Nils Kjellbert  
Studsvik Energiteknik AB 1978-07-26
- 112 Säkerhetsanalys av hanteringsförfarandet vid inkapsling av utbränt bränsle i kopparkapsel  
Erik Nordesjö  
ASEA-ATOM 1978-03-20
- 113 Studier av keramiska material för inkapsling av högaktivt avfall  
Lennart Hydén et al  
ASEA-ATOM september 1978
- 114  $\gamma$ -radiolysis of organic compounds and  $\alpha$ -radiolysis of water  
Hilbert Christensen  
Studsvik Energiteknik AB 1978-09-07
- 115 Accelererad utlösning av uran från  $\alpha$ -aktivt  $UO_2$   
Gösta Nilsson  
Studsvik Energiteknik AB 1978-04-27
- 116 Lakning av  $Al_2O_3$  under simulerande deponeringsbetingelser  
Britt-Marie Svensson  
Lennart Dahl  
Studsvik Energiteknik AB 1978-06-02
- 117 Lakning av  $Al_2O_3$  i dubbeldestillerat vatten  
Britt-Marie Svensson  
Göran Blomqvist  
Studsvik Energiteknik AB 1978-05-29
- 118 Slutrapport  $Al_2O_3$  kapsel  
Korrosionsinstitutet och dess referensgrupp
- 119 Slutförvaring av aktiverade ståldetaljer  
Lars Rombén  
Kyösti Tuutti  
Cement- och Betonginstitutet 1978-07-14
- 120 Some notes in connection with the KBS studies of final disposal of spent fuel  
Ivars Neretnieks  
Kungl Tekniska Högskolan september 1978