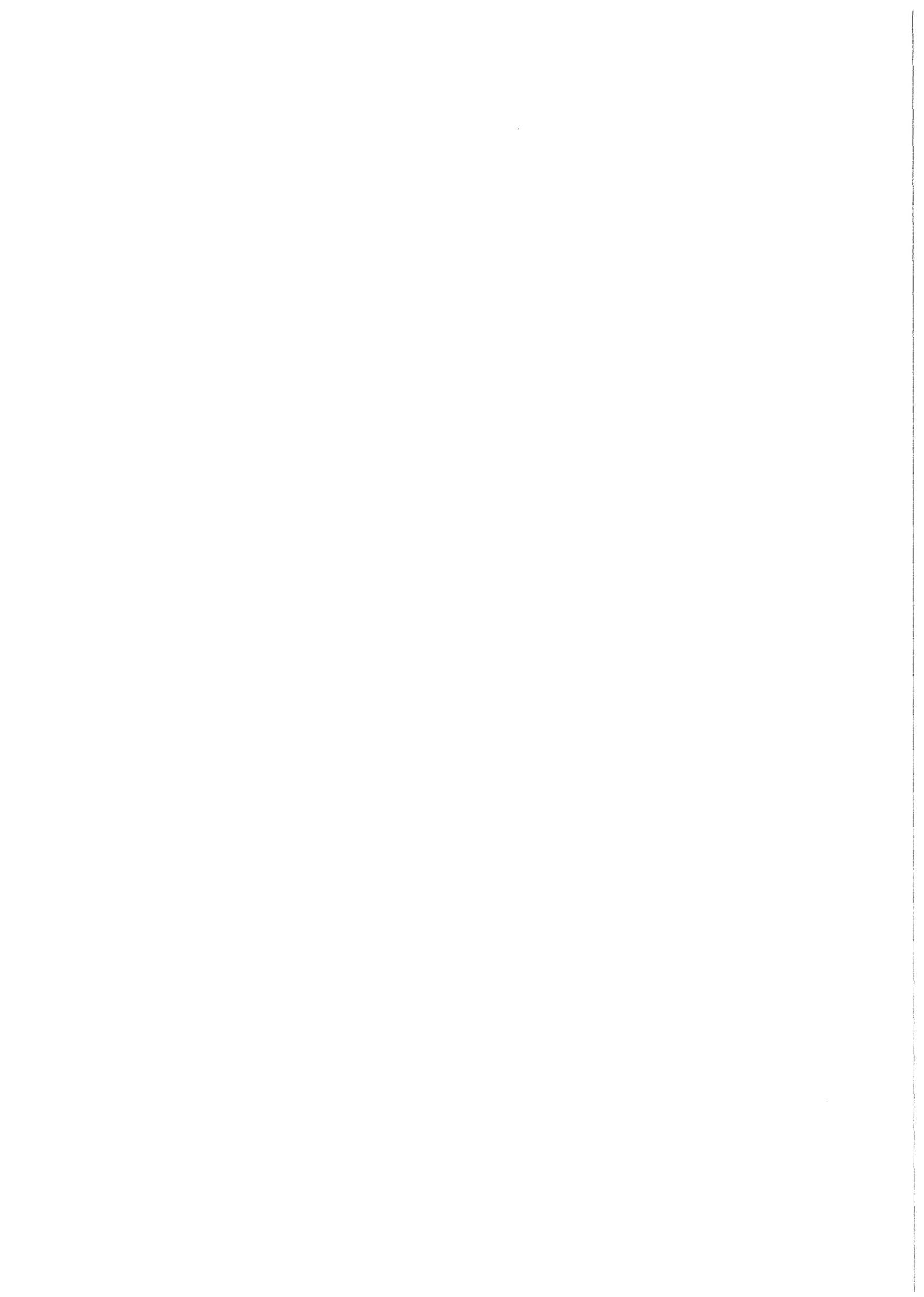


KfK 4583
Juli 1989

Stoffliche Wechselwirkungen in einem keramischen Schmelzer zwischen Systemkomponenten und Glasproduktschmelzen

R. Knitter
Institut für Nukleare Entsorgungstechnik
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

Kernforschungszentrum Karlsruhe



Kernforschungszentrum Karlsruhe
Institut für Nukleare Entsorgungstechnik

Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

KfK 4583

PWA 39/89

**Stoffliche Wechselwirkungen in einem keramischen Schmelzer
zwischen Systemkomponenten und Glasproduktschmelzen**

Regina Knitter

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

Von der Mathematischen-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Westfälischen Wilhelms-Universität zu Münster
genehmigte Dissertation

Als Manuskript vervielfältigt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

A B S T R A C T

Stoffliche Wechselwirkungen in einem keramischen Schmelzer zwischen Systemkomponenten und Glasproduktschmelzen

Die Wechselwirkungen von keramischen und metallischen Komponenten eines keramischen Schmelzers zur Verglasung von H(igh) A(ctive) W(aste) sind in Kontakt mit simulierten Glasproduktschmelzen in statischen Tiegelversuchen bei 1000°C und 1150°C untersucht worden.

Die Korrosion der schmelzgegossenen $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-}$ bzw. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-}$ Steine (ER 1711 und ER 2161) ist durch homogene chemische Auflösung und Diffusion über die Glasphase der Keramik gekennzeichnet. Die entstehenden Grenzschichtzusammensetzungen führen zu charakteristischen Phasenum- und Phasenneubildungen, sowohl innerhalb der Keramik als auch in der Glasschmelze.

Der Angriff der Glasschmelze auf das Elektrodenmaterial, eine Ni-Cr-Fe-Legierung Inconel 690, erfolgt über Korngrenzen und führt zur Oxidation des Cr und Bildung von $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-}$ Kristallen an der Grenzfläche.

Edelmetalle, die der Glasschmelze zugesetzt wurden, können mit der Legierung Mischkristalle unterschiedlicher Zusammensetzung bilden.

A B S T R A C T

Material Interactions Between System Components and Glass Product Melts in a Ceramic Melter

The interactions of the ceramic and metallic components of a ceramic melter for the vitrification of High Active Waste were investigated with simulated glass product melts in static crucible tests at 1000°C and 1150°C.

Corrosion of the fusion-cast $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-}$ and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-refractories}$ (ER 1711 and ER 2161) is characterized by homogeneous chemical dissolution and diffusion through the glass matrix of the refractory. The resulting boundary compositions lead to characteristic modification and formation of phases, not only inside the refractory but also in the glass melt.

The attack of the electrode material, a Ni-Cr-Fe-alloy **Inconel 690**, by the glass melt takes place via grain boundaries and leads to the oxidation of Cr and growth of $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-crystals}$ at the boundary layer.

Noble metals, added to the glass melt can form solid solutions with the alloy with varying compositions.

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

	Seite
A E I N L E I T U N G.....	1
B L I T E R A T U R Ü B E R S I C H T.....	3
1 S C H M E L Z G E G O S S E N E K E R A M I K.....	3
2 K O R R O S I O N A N K E R A M I K.....	6
2.1 E i n f l u ß d e r K o n v e k t i o n.....	6
2.2 K o r r o s i o n s p h ä n o m e n e.....	8
2.2.1 G l a s f e h l e r.....	8
2.2.2 B e v o r z u g t e K o r r o s i o n i n e i n e r R i c h t u n g.....	9
2.3 D i f f u s i o n s v o r g ä n g e i n d e r G r e n z s c h i c h t.....	12
2.4 E i n f l u ß d e r T e m p e r a t u r.....	13
3 P R Ü F V E R F A H R E N.....	14
4 D I F F U S I O N I N G L Ä S E R N.....	14
C E X P E R I M E N T E L L E M E T H O D E N.....	17
1 S T A T I S C H E T I E G E L V E R S U C H E.....	18
1.1 P r o b e n p r ä p a r a t i o n.....	18
1.2 T e m p e r u n g d e r P r o b e n.....	20
2 U N T E R S U C H U N G S M E T H O D E N.....	21
2.1 R ö n t g e n o g r a p h i e.....	21
2.1.1 P u l v e r m e t h o d e n.....	21
2.1.2 E i n k r i s t a l l m e t h o d e n.....	21
2.2 L i c h t m i k r o s k o p i e.....	21
2.3 E l e k t r o n e n m i k r o s k o p i e.....	22
2.3.1 R a s t e r e l e k t r o n e n m i k r o s k o p i e.....	24
2.3.2 E l e k t r o n e n s t r a h l m i k r o s o n d e n - U n t e r s u c h u n g e n.....	25
D P R O B E N M A T E R I A L.....	26
1 K E R A M I S C H E K O M P O N E N T E N.....	26
1.1 A Z S - S t e i n e.....	30
1.1.1 E R 1681.....	30
1.1.2 E R 1711.....	33
1.2 A Z S C - S t e i n e.....	36
1.2.1 E R 216.....	36
1.2.2 E R 2161.....	38

	Seite
2 METALLE	40
2.1 INCONEL 690.....	40
2.2 Die Legierungen 44 und 37.....	41
2.3 ϵ -Phase.....	42
3 GLASPRODUKTSCHMELZEN.....	43
3.1 Salzschnmelzen.....	44
E U N T E R S U C H U N G S E R G E B N I S S E.....	45
1 LICHT- UND RASTERELEKTRONENMIKROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN.....	45
1.1 Beobachtungen an den keramischen Komponenten.....	45
1.1.1 ER 1711 / GP 98/12.2.....	45
1.1.1.1 Ergebnisse der 1000°C-Serie.....	46
1.1.1.2 Ergebnisse der 1150°C-Serie.....	51
1.1.2 ER 2161 / GP 98/12.2.....	55
1.1.2.1 Ergebnisse der 1000°C-Serie.....	55
1.1.2.2 Ergebnisse der 1150°C-Serie.....	63
1.1.3 ER 2161 / GP 98/12.2Li.....	68
1.2 Beobachtungen an den metallischen Komponenten.....	70
1.2.1 INCONEL 690 / GP 98/12.2.....	70
1.2.1.1 INCONEL 690 / GP 98/12.2 + Legierung 44.....	72
1.2.1.2 INCONEL 690 / GP 98/12.2 + Legierung 37.....	78
1.2.1.3 ER 2161 / GP 98/12.2 + INCONEL 690 + Legierung 37.....	80
1.2.2 ER 2161 / GP 98/12.2 + ϵ -Phase.....	82
1.2.3 ER 2161 / GP 98/12.2 + INCONEL 690 + gelbe Phase.....	86
1.2.3.1 ER 2161 / GP 98/12.2 + gelbe Phase.....	88
2 ELEKTRONENSTRAHLMIKROSONDEN-UNTERSUCHUNGEN.....	89
2.1 Element-Profile im Phasengrenzbereich	
ER 1711 / GP 98/12.2.....	89
2.2 Element-Profile im Phasengrenzbereich	
ER 2161 / GP 98/12.2.....	95
2.3 Oxid-Konzentrationen im Phasengrenzbereich zwischen	
Keramik und Glasproduktschnmelze.....	100
3 UNTERSUCHUNGEN AN DER SEKUNDÄR GEBILDETEN PHASE X.....	103

	Seite
F D I S K U S S I O N	109
1 WECHSELWIRKUNGEN ZWISCHEN KERAMISCHEN PRODUKTEN UND GLASPRODUKTSCHMELZEN	109
2 WECHSELWIRKUNGEN ZWISCHEN METALLEN UND GLASPRODUKTSCHMELZEN...	116
3 BEDEUTUNG DER BEFUNDE FÜR DEN BETRIEB DES SCHMELZERSYSTEMS....	121
G Z U S A M M E N F A S S U N G	123
H L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S	125
I A N H A N G	137

A EINLEITUNG

Die bei der Kerntechnik im Reaktorbereich und bei der Wiederaufbereitung von abgebrannten Brennelementen anfallenden radioaktiven Abfälle lassen sich nach ihrer spezifischen Aktivität in die drei Gruppen schwach-, mittel- und hochaktiv einteilen. Diese Abfälle müssen aus der Biosphäre ausgeschlossen werden. Um eine Lagerung zu ermöglichen, werden sie in eine feste Abfallform überführt. Der radioaktive Abfall wird soweit wie möglich im Volumen reduziert und anschließend verfestigt. Während die schwach- und mittelaktiven Abfälle in Zementprodukte überführt werden können, wird der hochaktive Abfall (HAW) durch Verglasung konditioniert (zur Übersicht s. PENTINGHAUS, 1987a). Dies geschieht durch das Zusammenschmelzen der salpetersauren HAW-Lösung mit einem speziell dafür entwickelten Grundglas (KAHL et. al., 1982).

Zu diesem Zweck ist im Institut für Nukleare Entsorgungstechnik des Kernforschungszentrums Karlsruhe ein einstufiges Schmelzersystem LFCM (liquid fed ceramic melter) entwickelt worden (WEISENBURGER, 1982). Es handelt sich dabei um einen direkt beheizten keramischen Glasschmelzofen, der kontinuierlich mit HAW-Lösung und Glasperlen beschickt wird (Abb. A 1).

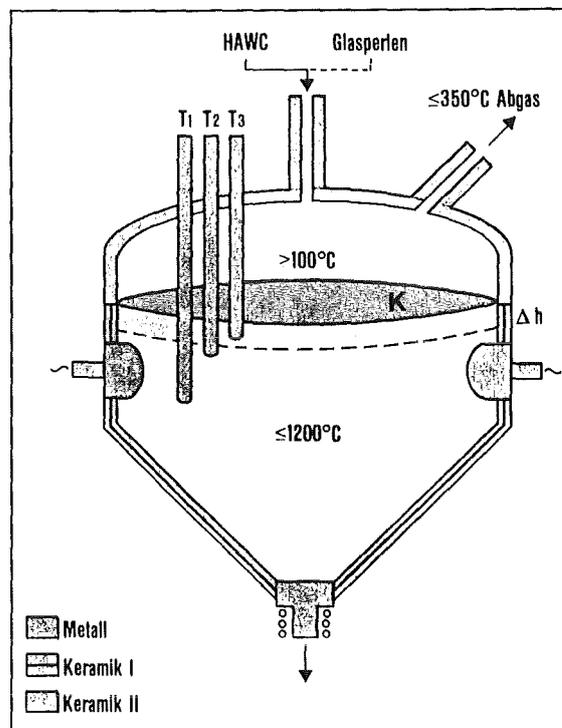


Abb. A 1 Schematische Darstellung des einstufigen Schmelzersystems.

Die Schmelztemperaturen werden durch elektrische Direktbeheizung über eingetauchte Elektroden auf Temperaturen von maximal 1200°C gehalten. Die heiße Schmelzbadoberfläche dient als Verdampfer für H_2O/HNO_3 , wodurch die Temperaturen im Oberofen niedrig gehalten werden. Auf dem Schmelzbad bildet sich eine "Kalte Kappe" aus, die durch Konvektionsströmungen im Glasbad kontinuierlich abgetragen wird. Auf diese Art wird eine vollständige Auflösung löslicher Bestandteile und eine möglichst homogene Verteilung unlöslicher Edelmetallphasen erreicht. Stoffe, die ins Abgas gehen, werden über ein Reinigungssystem geschickt und die Radionuklide dem Prozeß wieder zugeführt.

Das fertige Glasprodukt wird nach einer mittleren Verweilzeit von 36 Stunden im Ofen über einen Bodenauslauf in Edelstahlkanister abgefüllt. Dabei sorgt der geneigte Boden des Ofens für das Abfließen möglicher Agglomerationen unlöslicher Bestandteile. Die abgefüllten Kokillen werden gasdicht verschweißt und die Rißbildung im Glas durch eine anschließende thermische Behandlung minimal gehalten.

Für Simulationen dieses Verglasungsprozesses werden alle zu erwartenden Elemente, die inaktiv verfügbar sind, eingesetzt. Dies bedeutet, daß man auf die Elemente, die nur aktive Isotope bilden, verzichtet (Transuranelemente und Technetium).

Um das Verhalten der verschiedenen, in der HAW-Lösung enthaltenen Komponenten beim Verglasungsprozeß zu untersuchen, ist am Institut für Nukleare Entsorgungstechnik zusätzlich ein Laborschmelzer im Maßstab 1:10 gebaut worden.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist hingegen die Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen den am Verglasungsprozeß des HAW beteiligten Komponenten. Den Schwerpunkt bilden dabei Phasenum- und Phasenneubildungen, die beim Kontakt der keramischen Ofenauskleidung und dem Elektrodenmaterial einerseits und der Glasproduktschmelze andererseits auftreten. Die Ergebnisse, die aus Versuchen mit dem Laborschmelzer gewonnen wurden, werden dabei teilweise einbezogen.

B L I T E R A T U R Ü B E R S I C H T

In diesem Kapitel wird zunächst ein Überblick über die Literatur gegeben, die sich mit der Korrosion an Keramik, insbesondere an schmelzgegossenen Steinen durch Glasschmelzen beschäftigt. Danach wird kurz auf die Probleme der Diffusion in Gläsern eingegangen.

Aufgrund der Bedeutung für die Glasindustrie sind in der Literatur zahlreiche Untersuchungen an feuerfesten Steinen mit unterschiedlicher Fragestellung zu finden. Die theoretisch orientierten Arbeiten beschäftigen sich vorwiegend mit den Wechselwirkungsmechanismen zwischen Glasschmelze und Feuerfestmaterial im Hinblick auf chemische Veränderungen in der Grenzschicht und dem Einfluß der Konvektion auf die Korrosionsraten. Andere Arbeiten berichten über steinspezifische Ursachen der Korrosion und deren mögliche Behebung, sowie über die Entwicklung und Anwendung von Prüfverfahren. Weitere Fragestellungen sind die Einsatzmöglichkeiten der verschiedenen Steinsorten in Abhängigkeit von den chemischen und physikalischen Anforderungen, die durch die Verfahrenstechnik gestellt werden (BROWN & SANDMEYER; 1969, JEANVOINE & GARDIOL, 1977, KRINGS, 1980, BUTTA & KLEINHEISTERKAMP, 1983, JEANVOINE & BONY, 1985, FAIZULLAH & BOGGUM, 1986). Darauf soll hier nicht näher eingegangen werden. Für zusammenfassende Darstellungen sei auf KRINGS et al. (1973) und BUSBY (1979 u. 1987) verwiesen.

B 1 SCHMELZGEGOSSENE KERAMIK

Feuerfestes Material für den Glasschmelzprozeß muß fünf charakteristische Eigenschaften aufweisen (SCHMID, 1980). Es muß :

- in der Feuerfestigkeit höher sein als die Schmelztemperatur des Glases,
- in der Glasschmelze möglichst wenig Glasfehler verursachen wie Steinchen, Blasen, Knoten und Schlieren,
- sich möglichst wenig, aber gleichmäßig auflösen bzw. angegriffen werden,
- jederzeit in der geforderten Qualität und Menge wiederbeschafft werden können,
- im Preis den Qualitäten gerecht sein.

Mit dem Aufkommen der kontinuierlichen Glasschmelzwannen um die Jahrhundertwende wurden größere Ansprüche an die Korrosionsbeständigkeit des Feuerfestmaterials gestellt. Einen wesentlichen Fortschritt brachte die Entwicklung von schmelzgegossenen Materialien ab ca. 1925.

Diese werden aus Oxiden hergestellt, die im Lichtbogenofen bei Temperaturen bis zu 2400°C geschmolzen und anschließend in Formen gegossen werden.

Bei den aus dem Schmelzfluß erstarrten Steinen gibt es im Gegensatz zu den keramisch gebundenen keine offenen Poren. Auch wenn große Anstrengungen unternommen werden, um lunkerfreie Steine zu erzeugen, besitzen sie dennoch, bedingt durch die mit der Abkühlung verbundene Volumenverminderung, eine geschlossenen Porosität von 2,6-2,9 %. Da das Gefüge von erstarrten Schmelzen sehr stark von der Abkühlungsgeschwindigkeit abhängig ist, ist bei schmelzgegossenen Steinen kein homogenes Gefüge zu erwarten. So zeigen Proben nahe der Außenhaut eines erstarrten Körpers aufgrund der schnellen Abkühlung ein deutlich feineres Gefüge als solche aus der Mitte.

Die Suche nach einem korrosionsbeständigerem Material führte zu der Entwicklung schmelzgegossener Steine auf der Basis von Al_2O_3 , ZrO_2 und SiO_2 ("AZS-Steine"), die seit etwa 1947 in Glaswannen eingebaut werden. Eine konsequente Weiterentwicklung stellen die chromhaltigen AZS-Steine (auch "AZSC-Steine" genannt) dar, in denen ein Teil des Korunds durch Chromoxid ersetzt worden ist.

Die Kristalle der Hauptphasen ZrO_2 und Al_2O_3 bzw. $(\text{Al,Cr})_2\text{O}_3$ sind interkristallin gebunden. Die in schmelzgegossenen Steinen enthaltene Glasphase hat keine bindende Funktion, sondern füllt nur die Hohlräume zwischen den einzelnen Kristallen aus.

Da bei der Korrosion der Keramik der Angriff der Glasschmelze über die Glasphase erfolgt und diese somit den eigentlichen "Korrosionspfad" darstellt, war sie Objekt zahlreicher Untersuchungen. SCHWIETE (1961) bestimmte die Zusammensetzung der Glasphase durch Lösen der Keramik in HF. Den dabei gemessenen ZrO_2 -Gehalt erklärte er durch die teilweise Lösung des Baddeleyits in HF. Bei hohen Temperaturen wird jedoch ein geringer Teil des Baddeleyits in der Glasphase gelöst, so daß der Gehalt an ZrO_2 ansteigt. Damit verändert sich auch die Viskosität (SCHOLZE & MULFINGER, 1961). LÖFFLER (1961) unterscheidet deshalb zwischen "Glasphase" bei niedrigen Temperaturen und "flüssiger Phase" bei hohen Temperaturen.

Während SCHWIETE (1961) beim Ausschwitzen der Glasphase Blasenbildung

beobachtete, berichteten MEYER & POEHNITZSCH (1965), daß der Glasaustritt in reduzierender Atmosphäre nicht erfolgt. Sie sahen deshalb die Ursache für das Austreten der Glasphase in der Reaktion von Sauerstoff mit Verunreinigungen der Keramik. Die dabei im Inneren des Steins entstehenden Gase CO_2 , SO_2 und N_2 drücken die Glasphase heraus. Die Temperatur, bei der das Aus Schwitzen erfolgt, und die Menge der austretenden Glasphase ist unterschiedlich bei verschiedenen AZS-Qualitäten (SCHMID, 1965). Neuere Untersuchungen von DUNKL (1987) haben gezeigt, daß weitaus größere Mengen Glasphase bei zyklischem Aufheizen der Steine durch Gasbildung herausgedrückt werden. Die Gasblasen bestehen zum größten Teil aus O_2 . Redoxvorgänge von Eisen und Titan in der Glasphase werden als mögliche Ursachen angesehen.

Um die Korrosionsbeständigkeit von AZS-Steinen zu verbessern, stehen zwei Möglichkeiten zur Verfügung : die Herabsetzung des Glasanteils oder die Erhöhung des ZrO_2 -Gehaltes.

Etwas abgeänderte, synthetische Glasphasen zeigen bei entsprechender Wärmebehandlung intensive Kristallisation. BARTUŠKA et al. (1970) schlagen deshalb vor, den Anteil der Glasphase durch eine Temperung der Steine bei $1300\text{--}1400^\circ\text{C}$ zu vermindern. Mit einem modifizierten Gießverfahren können Steine mit geringerem SiO_2 -Gehalt hergestellt werden. Ein Stein mit 6 Gew% SiO_2 und 30 Gew% ZrO_2 ist im Korrosionsverhalten einem mit 15 Gew% SiO_2 und 41 Gew% ZrO_2 ähnlich (LÖCSEI, 1975 u. 1981). SHATOVA & POPOV (1973) zeigten, daß bei einem Gehalt von ca. 52 Gew% ZrO_2 deutlich bessere Korrosionseigenschaften für AZS-Steine resultieren als bei einem Gehalt von 31 bzw. 46 Gew%. MANFREDO & McNALLY (1984) haben nachgewiesen, daß eine Erhöhung des ZrO_2 -Anteils über 50 Gew% keine Verbesserung in der Korrosionsbeständigkeit mehr ergibt. Bei hohen Gehalten von ZrO_2 und entsprechend geringeren von Al_2O_3 in der Keramik ist die Menge der in Lösung gehenden Ionen proportional zu dem Anteil dieser Elemente in der Keramik, und die Summen von Al^{4+} und Zr^{3+} in der Glasschmelze sind nahezu konstant. Die Erhöhung des ZrO_2 -Anteils ist aber auch aus wirtschaftlichen Gründen nicht sinnvoll, da als Rohstoff beinahe ausschließlich Zirkon (ZrSiO_4) zur Verfügung steht. Wenn nicht eine gleichzeitige Erhöhung des SiO_2 -Anteils erfolgen soll, muß der Zirkon zunächst in ZrO_2 umgewandelt werden. (Der Baddeleyit (ZrO_2) tritt in der Natur sehr selten auf; einzig nennenswerter Fundort ist *Minas Gerais*, Brasilien).

B 2 KORROSION AN KERAMIK

Die Korrosion feuerfester Baustoffe durch Glasschmelzen kann allgemein als chemische Auflösung, verbunden mit einem konvektiv-diffusiven Transportvorgang, aufgefaßt werden. Die Korrosionsgeschwindigkeit wird dabei maßgeblich durch die Kinetik des Abtransportes bestimmt und ist damit eine Funktion der Konzentration, Dichte, Oberflächenspannung und Viskosität der angreifenden Glasschmelze. Für die Auflösungs geschwindigkeit der kristallinen Komponenten ist neben den chemischen und physikalischen Eigenschaften der Glasschmelze auch das Gefüge der Keramik entscheidend.

B 2.1 Einfluß der Konvektion

Wird ein Festkörper in einer Flüssigkeit gelöst, so ist die Auflösungs geschwindigkeit abhängig von der Geschwindigkeit, mit der die gelösten Teilchen durch Diffusion und Konvektion von der Grenzfläche ins Innere der Lösung gelangen. Der Konzentrationsverlauf in der Grenzschicht wird durch beide Transportmechanismen bestimmt. Erfolgt die Diffusion senkrecht zur Wand des Festkörpers und senkrecht zur Richtung der Konvektionsströmung, so gilt für den stationären Zustand (d. h. $\partial c / \partial t = 0$) :

$$D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = v_y \frac{\partial c}{\partial y} ;$$

D	Diffusionskonstante
v_y	Strömungsgeschwindigkeit längs der Wand
c	Konzentration des gelösten Stoffes in der Flüssigkeit

Dabei kommt es zur Ausbildung der Nernstschen Diffusionsschicht mit der Dicke δ_N :

$$\delta_N = c_\infty / \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} .$$

Die Ausdehnung der Nernstschen Diffusionsschicht ist abhängig von dem vorliegenden Strömungsfeld. Die Geschwindigkeitsverteilung in diesem Strömungsfeld wird durch die Dicke der Prandtlschen Grenzschicht δ_{Pr} charakterisiert. Bei laminarer Strömung gilt :

$$\delta_{Pr} = v_\infty / \left(\frac{\partial v}{\partial x} \right)_{x=0} .$$

Aus der Ähnlichkeitstheorie folgt (PRANDTL, 1944) :

$$\delta_N = \delta_{Pr} Pr^{-1/3} .$$

Pr	= ν / D Prandtlkennzahl
ν	kinematische Zähigkeit

Für die Auflösungsgeschwindigkeit Q (in g/s) gilt die Näherungslösung der Noyes-Nernst-Gleichung (VIELSTICH, 1953), in die der entsprechende Wert für δ_N , in Abhängigkeit von den vorliegenden Strömungsverhältnissen, einzusetzen ist :

$$Q = \frac{dm}{dt} = \frac{DF}{\delta_N} (c_s - c_\infty) ;$$

D	Diffusionskoeffizient der langsamsten Komponente
F	korrodierte Fläche
c_s	Sättigungskonzentration
c_∞	mittlere Konzentration in der Flüssigkeit

Je größer die Konvektionsgeschwindigkeit v ist, desto kleiner wird die Nernstsche Diffusionsschichtdicke und desto größer die Korrosionsrate.

Die Prandtlsche Grenzschichtdicke bei erzwungener Konvektion ist für eine rotierende Scheibe von COCHRAN (1934) und LEVICH (1962) und für die Mantelfläche eines rotierenden Zylinders von KINGERY (1959) abgeleitet worden. Eine mathematische Beschreibung diffusionsgesteuerter Auflösung in Abhängigkeit von der Konvektion geben BRÜCKNER (1980a) und COOPER (1981).

Den Einfluß der Porosität von Zirkon-Keramiken und des $ZrSiO_4$ -Gehaltes der Schmelze auf die Korrosionsraten untersuchten VAGO & GRIFFITH (1961) in dynamischen Versuchen unter erzwungener Konvektion.

COOPER & KINGERY (1964) untersuchten die Auflösung eines Saphir-Einkristalls in einer $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ -Schmelze unter freier und auch unter erzwungener Konvektion. Sie zeigten, wie auch schon REED & BARRETT (1955), daß die Auflösungsgeschwindigkeit von den Transportprozessen kontrolliert wird.

Bei der Bestimmung von Korrosionsraten an feuerfesten Materialien zeigt sich sowohl bei erzwungener Konvektion als auch bei freier Grenzflächenkonvektion eine lineare Zeitabhängigkeit (DUNKL & BRÜCKNER 1980, 1985 u. 1987). Positive oder negative Abweichungen von der Linearität zu Beginn der Korrosion (Anlaufeffekte) sind auf den Aufbau der Diffusionsschichten, auf Infiltration sowie andere steinspezifische Ursachen zurückzuführen. In Versuchen mit erzwungener Konvektion wurde eine lineare Abhängigkeit von der Rotationsgeschwindigkeit beobachtet (GORRIS et al., 1978, DUNKL & BRÜCKNER 1982).

B 2.2 Korrosionsphänomene

Bei der Wechselwirkung von Glasschmelze und feuerfestem Material werden im einzelnen folgende Korrosionsphänomene beobachtet :

- Steinchenbildung,
- Blasenbildung,
- Spülkantenerosion und
- Blasen- und Metalltropfenbohren.

Die ersten beiden Phänomene werden unter dem Begriff "Glasfehler" zusammengefaßt, während die beiden anderen Mechanismen durch eine bevorzugte Korrosion in einer bestimmten Richtung gekennzeichnet sind.

B 2.2.1 Glasfehler

Von Steinchenbildung spricht man, wenn sich Teile der Keramik ablösen und diese im Glas nicht mehr gelöst werden. Spezifisch schwere Teilchen sinken auf den Boden der Glasschmelze und bleiben dort als kristalline Einschlüsse im Glas erhalten. Im Kontaktbereich Glasschmelze/Keramik können sich aber auch neue Phasen bilden (z. B. reagieren Alkalien aus der Schmelze mit tonerdehaltigen Steinen zu Feldspäten), die sich allmählich von der Keramik ablösen.

Wird aus einer Keramik, die aus zwei kristallinen Phasen besteht, eine gelöst, so neigt die zweite, korrosionsbeständigere Phase zur Steinchenbildung. Da die Lösung der ersten Phase abhängig ist von der Zusammensetzung der Schmelze, ist auch die Tendenz zur Steinchenbildung davon abhängig (RECANSENS et al., 1969, LEXOW & BRÜCKNER, 1985).

Zur Blasenbildung neigen alle organischen Verunreinigungen auf der Stein-oberfläche. Die in den Poren der Keramik enthaltene Luft kann ebenso zur Blasenbildung führen wie die Stoffe mit einem Redoxpotential bei Änderung des Oxidationszustands der Schmelze.

Auch der Sauerstoff der Ofenatmosphäre kann mit Carbiden, Sulfiden und Nitriden, die in geringen Mengen in der Keramik enthalten sind, reagieren und dabei CO_2 , SO_2 und N_2 freisetzen (MEYER & POEHNITZSCH, 1965).

B 2.2.2 Bevorzugte Korrosion in einer Richtung

Die Spülfugenerosion wird in Höhe der Spiegellinie der Glasschmelze beobachtet. Sie bewirkt eine bevorzugte Korrosion in horizontaler Richtung.

Beim Blasen- bzw. Metalltropfenbohren kommt es zu einer vertikalen, aufwärts bzw. abwärts gerichteten Korrosion, dem sogenannten Lochfraß.

Während BUSBY (1962) die Ursache für den verstärkten Angriff in den Dichteunterschieden zwischen Glas und der sich bei der Auflösung der Keramik ausbildenden Grenzschicht sah, erklärte LÖFFLER (1965) die Effekte mit der "Alkalipumpe". Das in Lösung gehende Al_2O_3 zieht seiner Meinung nach Alkalien aus der Glasschmelze an, um eine Viererkoordination zu erreichen, und führt so zu der Ausbildung einer alkali-alumosilikatischen und einer alkaliarmen Grenzschicht. In die an Alkalien verarmte Grenzschicht diffundieren dann neue Alkalien aus der Schmelze. Der erneute Alkali-Verbrauch "saugt" frische Glasschmelze an und setzt dadurch die "Alkalipumpe" in Gang. JEBSEN-MARWEDEL (1966) deutete seine Beobachtungen durch die permanente Umnetzung zweier Grenzschichtzusammensetzungen aufgrund unterschiedlicher Oberflächenspannungen.

Bei beiden Mechanismen handelt es sich um grenzflächenkonvektive Vorgänge, wie sie stets an zwei- oder dreiphasigen Dreistoffgrenzflächen ablaufen: z. B. Gasphase und zwei Schmelzen bei der Spülfugenerosion und dem Blasenbohren, metallische Schmelze und zwei Schmelzen beim Metalltropfenbohren.

In Modellversuchen wurde gezeigt, daß ein NaCl-Kristall im Kontakt mit Wasser/Alkohol- bzw. Wasser/Aceton-Gemischen starken Erosionswirkungen in der Höhe des Flüssigkeitsspiegels ausgesetzt ist (BRÜCKNER, 1961).

NaCl löst sich in der wässrigen Lösung und bildet eine NaCl-reiche Schlierenschicht, die in unmittelbarer Wandnähe absinkt und dabei Alkohol bzw. Aceton aus diesem Bereich verdrängt (BRÜCKNER 1980a u. b). Durch die Verschiebung des Lösungsgleichgewichtes wird an der Oberfläche wegen der unterschiedlichen Oberflächenspannungen der NaCl-reichen und der alkohol- bzw. acetonreichen Bereiche starke Grenzflächenkonvektion ausgelöst (Entstehung von Wirbeln). Der Grenzflächenkonvektionsstrom wird durch den aufwärts gerichteten alkohol- bzw. acetonreichen und den abwärts gerichteten NaCl-reichen Dichtekonvektionsstrom unterstützt. Da der untere Teil des NaCl-Kristalls mit den NaCl-reichen Schlieren in Berührung steht, wird er weniger stark angegriffen und ist deshalb dicker als der obere Teil.

Ist bei der Auflösung eines Festkörpers der Dichtekonvektionsstrom nach oben gerichtet, entsteht ein umgekehrtes Korrosionsprofil. Der Festkörper besitzt dann nach dem Versuch eine nach unten verbreiterte Form.

Die Betrachtungen an diesem Modellsystem sind direkt übertragbar auf das System Glasschmelze/Keramik. BRÜCKNER (1980a) teilt die Spülkantenerosion in drei Abschnitte ein :

1. Benetzung des Festkörpers A (Keramik) durch die Flüssigkeit C (Glasschmelze), wobei sich ein entsprechender Meniskus und wegen der Löslichkeit der Benetzungswinkel Null einstellt. Durch den Auflösungsprozeß entsteht die Schicht B (Al_2O_3 -reiche Schmelze), die mit der Flüssigkeit C an der Dreistoffgrenze zur Grenzflächenkonvektion führt. Hierdurch wird die Nernstsche Diffusionsschicht im Bereich des Flüssigkeitsspiegel wesentlich geringer und der Auflösungsvorgang schneller als in den darunterliegenden Bereichen.
2. Die entstandene Schicht B fließt wegen der Dichte- und Grenzflächenkonvektionen teilweise ab.
3. Frisches Lösungsmittel C wird an die Dreistoffgrenze herangeführt, und der Vorgang beginnt von neuem.

Der Drehsinn der dabei auftretenden Wirbel wird durch das Verhältnis der Oberflächenspannungen bestimmt ($\sigma_B > \sigma_C$) i. o. Teil bzw. ($\sigma_B < \sigma_C$) i. u. Teil der Abb. B 1).

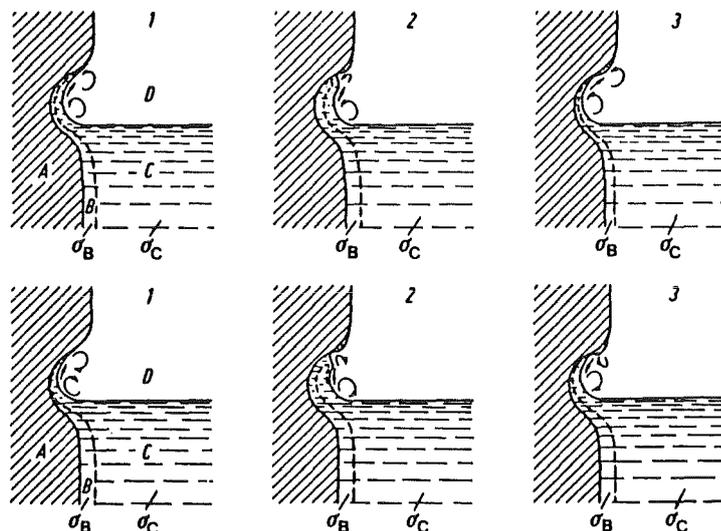


Abb. B 1

Schematische Darstellung der bevorzugten Korrosion in horizontaler Richtung durch Grenzflächenkonvektion an der Spülkante in drei zeitlichen Stadien. Das Verhältnis der Oberflächenspannungen bestimmt den Drehsinn der Wirbel.

$\sigma_B > \sigma_C$ ergibt oben ein negatives Zeichen für den Drehsinn der Wirbel. (nach BRÜCKNER, 1980b)

Bei der Ofenkonstruktion wird versucht, die Ausbildung der Spülkante durch Wannensteine, die in Höhe der Spiegellinie nach außen abgeschrägt sind, zu verlangsamen (LIEHN, 1972). Dadurch wird erreicht, daß sich kein positiver Meniskus entwickeln kann.

Die vertikal gerichtete Korrosion beim Bohren gehorcht den gleichen Gesetzmäßigkeiten wie die horizontale Korrosion an der Spülfuge. Auch hier kommt es zur Ausbildung zweier Schmelzen, die aufgrund unterschiedlicher Oberflächenspannungen Grenzflächenkonvektion hervorrufen (Abb. B 2).

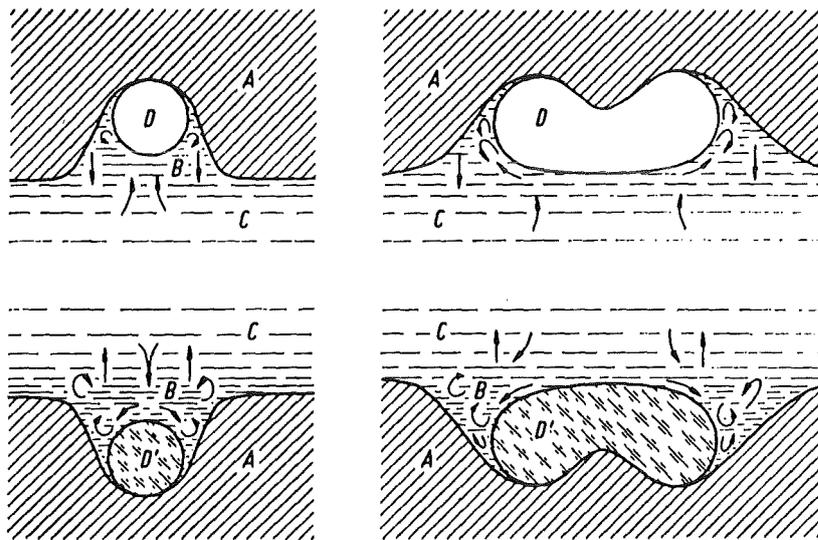


Abb. B 2 Schematische Darstellung der bevorzugten Korrosion in vertikaler Richtung durch Grenzflächenkonvektion um kleine und große Gasblasen bzw. Flüssigkeitstropfen. Bei großen Blasen und Tropfen erfolgt Zapfenbildung. (A Keramik, C Glasschmelze, B Lösung aus A und C, D Gasblase, D' mit C nicht oder nicht vollständig mischbarer Flüssigkeitstropfen) (nach BRÜCKNER, 1980b)

Die Korrosionsgeschwindigkeit ist dabei abhängig von der Größe der Blasen bzw. Metalltropfen. BUSBY & BARBER (1966) fanden die größten "Bohrgeschwindigkeiten" bei mittelgroßen Gasblasen. Die kleinsten Blasen tanzen durch die Konvektion wegen ihres geringen Auftriebs auf und nieder und haben auf diese Weise im zeitlichen Mittel eine geringere Verweilzeit an der Grenzfläche. Die größten wirken im Mittelteil ihrer Berührungsfläche korrosionsschützend und führen dort zur Zapfenbildung (BRÜCKNER 1980a u. b). Eine Untersuchung von SCHULTE (1977) zeigt, daß es auch bei dem Metalltropfenbohren von Pb und Sn zur Ausbildung von Zapfen kommt, bis sich große Tropfen in zwei kleinere teilen. Die "Bohrgeschwindigkeit" steigt mit

der Tropfengröße und ist bei geschmolzenen Metallen größer als bei noch nicht geschmolzenen. Alle Metalle oxidieren, und die entstehenden Oxide werden im Glas gelöst und rufen so eine Verfärbung hervor. Die Metalle Al, Zn und Mo oxidieren so schnell, daß eine Grenzflächenkonvektion nicht entsteht oder aber rasch unterbrochen wird.

Die kleinsten Tropfen bohren sich zwar am schnellsten in das feuerfeste Material, doch erlahmt die Bohrwirkung mit zunehmender Eindringtiefe, da die Schmelze an der Grenzfläche wegen der hohen Dichte mit steigender Lochtiefe immer schlechter heraustransportiert werden kann (LEXOW & BRÜCKNER, 1984). Bei den Metallen Pb und Sn, mit besonders niedrigen Schmelzpunkten, ist beobachtet worden, daß sie im Wannenboden bis in die untersten Isolierschichten vordringen können (MOREAU, 1986). Die Eindringtiefe von Metalltropfen steht in direkter Beziehung zur Korrosionsbeständigkeit des feuerfesten Materials gegenüber Glas (JEANVOINE et al., 1980).

Eine mathematische Beschreibung der Korrosion von feuerfesten Materialien unter dem Einfluß freier und erzwungener Konvektion lieferten HRMA (1972) und COOPER (1981).

B 2.3 Diffusionsvorgänge in der Grenzschicht

Der Auflösungsprozeß der schmelzgegossenen Steine ist durch Diffusion der Alkalien in die Glasphase gekennzeichnet. Die Erhöhung des Alkali-Gehaltes in der Glasphase führt jedoch zu einer Erniedrigung der Viskosität, die das Ausschwitzen dieser Glasphase begünstigt (SCHWIETE, 1961). Auf die wichtige Rolle der Alkalien bei der Korrosion wies bereits LÖFFLER (1965) hin.

Untersuchungen im Kontaktbereich Glasschmelze/Keramik bestätigen, daß es an der Korrosionsfront zur Ausbildung charakteristischer Grenzschichtzusammensetzungen kommt, die u. a. durch Extremwerte der Alkali-Konzentrationen gekennzeichnet sind. Diese Bergaufdiffusion ist nur durch eine Abnahme der partiellen molaren freien Enthalpie zu erklären.

CLAUS & SALGE (1974) gehen davon aus, daß das chemische Potential des Na_2O in der Glasschmelze größer ist als in der Al-reicheren Glasphase der Keramik, und daß deshalb das System bemüht ist, durch Diffusion gegen das Konzentrationsgefälle das thermodynamische Gleichgewicht zu erreichen. Da in der Kontaktzone der Korund infolge des hohen Alkali-Gehaltes bevorzugt gelöst wird, wird die Bergaufdiffusion noch verstärkt.

SCHRÖDER et al. (1982 u. 1984) bestimmten Viskosität, Dichte und Oberflä-

chenspannung von ermittelten Grenzschichtzusammensetzungen im Kontaktbereich AZS-Stein/Alkalisilikat- bzw. Alkaliborosilikatglas. Nach ihren Untersuchungen fällt das Maximum der Na-Konzentration mit dem Maximum der Aluminium-Konzentration zusammen. In diesem Bereich der Kontaktfläche steigen wegen des hohen Al-Gehaltes Viskosität und Dichte gegenüber der Glasschmelze deutlich an. Sie schließen daraus auf eine korrosionsschützende Funktion dieser alkali- und Al_2O_3 -reichen Schicht.

Die Kristallisation von Nephelin durch die Alkalidiffusion beobachteten BRÜCKNER et al. (1984) an AZS-Steinen sowohl an der Grenzfläche als auch im Steininneren, obwohl die analytischen Untersuchungen der Grenzschicht Zusammensetzungen ergaben, die einer Plagioklasschmelze ähnlich waren.

Den Einfluß der Konvektion auf die Höhe des Natrium-Maximums beobachteten RÖTTENBACHER et al. (1976) am System SiO_2 /Natriumsilikatglas.

HAMMERSCHMIDT & HAUSNER (1982) untersuchten die Leitfähigkeit in einem AZS-Stein nach der Wannenreise in Abhängigkeit von der Steintiefe. Sie konnten zeigen, daß durch die Zunahme des Alkali-Gehaltes in der Glasphase die Leitfähigkeit in Richtung der Glasschmelze stetig zunimmt.

AZS-Steine weisen im Kontakt mit FeO-reichen Schmelzen deutlich höhere Korrosionsraten auf (LEXOW & BRÜCKNER, 1985). Durch die geringe Viskosität dieser Schmelzen kommt es nicht zur Ausbildung einer hochviskosen Grenzschicht, die korrosionshemmend wirkt. Außerdem steigt die Löslichkeit des Baddeleyits mit zunehmendem FeO-Gehalt an.

B 2.4 Einfluß der Temperatur

Die Temperaturabhängigkeit der Korrosionsgeschwindigkeit ist in Laborversuchen kaum untersucht worden. DUNKL & BRÜCKNER (1980) beobachteten eine Zunahme der Korrosionsgeschwindigkeit um den Faktor 10 bei einer Steigerung der Versuchstemperatur von 1400°C auf 1500°C . In der Praxis wird jedoch durch Isolierung oder sogar Kühlung der Ofenwände eine Herabsetzung der Steintemperatur angestrebt. Eine Erniedrigung der Grenzschichttemperatur bewirkt aber zwei gegenläufige Effekte (DAUDANS, 1972). Der diffusionsgesteuerte Prozeß der Korrosion wird verlangsamt, aber gleichzeitig werden durch die erzeugte Temperaturdifferenz Konvektionsströmungen in der Glasschmelze hervorgerufen, die der korrosionshemmenden Wirkung der Kühlung entgegen wirken. Erst wenn durch weitere Temperaturerniedrigung eine Zunahme der Viskosität der Glasschmelze in der Grenzschicht erfolgt und damit

die Konvektion herabgesetzt wird, ist ein positiver Einfluß der Kühlung auf die Korrosion zu verzeichnen.

B 3 PRÜFVERFAHREN

Die in der Praxis vorliegenden Bedingungen bei der Korrosion von feuerfestem Material durch Glasschmelzen sind in der Regel so komplex, daß sie sich (abgesehen von den aufwendigen Korrosionsversuchen in Labor-Schmelzwannen) nicht in Versuchen nachvollziehen lassen. Um dennoch Aussagen über die Korrosionsbeständigkeit von Keramik machen zu können, sind zahlreiche Prüfverfahren entwickelt worden (VAGO & GRIFFITH, 1961, RECANSENS et al., 1969, POPOV et al., 1983). Einerseits ist die Aussagekraft der daraus zu gewinnenden Ergebnisse im Hinblick auf ihre Übertragbarkeit in die Praxis recht unterschiedlich, da diese Laborversuche nur einzelne Teilaspekte des Korrosionsprozesses simulieren können. Andererseits sind aber die verschiedenen Vorgänge oft nur dann zu deuten, wenn die sich überlagernden Einflüsse getrennt betrachtet werden.

BUSBY & TURNER (1981) weisen darauf hin, daß die ermittelten Korrosionsraten von der verwendeten Methode abhängig sind. So kann z. B. eine Keramik, die in statischen Tests hohe Beständigkeit zeigt, in dynamischen Tests anderen Materialien unterlegen sein. Die Ergebnisse dynamischer Tests besitzen häufig eine größere Reproduzierbarkeit als solche aus statischen Versuchen (DUNKL, 1986). Bei der Entscheidung zugunsten eines Verfahrens sind sowohl die gewünschten Informationen als auch Dauer, Schwierigkeitsgrad und Kosten des Versuchs wichtige Kriterien (AUERBACH et al., 1972).

Für die Qualitätsprüfung schmelzgegossener Steine vor dem Einbau in Glasschmelzwannen entwickelten HÄDRICH & RÖPKE (1985) ein Ultraschallverfahren.

B 4 DIFFUSION IN GLÄSERN

Der wesentliche Unterschied zwischen der Diffusion in kristallinen Festkörpern und der in Gläsern besteht darin, daß die Bewegung eines Teilchens in der Glasstruktur irreversible Veränderungen in der Anordnung von Netzwerkbildnern und/oder Netzwerkwandlern hervorruft, wohingegen im Kristall die

ursprüngliche Struktur nach der Wanderung eines Defektes wiederhergestellt wird.

Die treibende Kraft der Diffusion ist das Gefälle des chemischen Potentials, das nur in Ausnahmefällen durch das Konzentrationsgefälle ersetzt werden kann. Im Gegensatz zur Selbstdiffusion, bei der kein Materialtransport stattfindet, führt die chemische Diffusion aufgrund der sich ändernden Zusammensetzung zu konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten, die in komplizierter Weise von den Selbstdiffusionskoeffizienten abhängen. Eine mathematische Beschreibung in Multikomponenten-Systemen ist in vielen Fällen nur durch vereinfachende Annahmen möglich (COOPER, 1965 und 1974; COOPER & VARSHNEYA, 1968; KIRKALDY, 1970; GUPTA & COOPER, 1971; VARSHNEYA & COOPER, 1972a u. b).

Einen Überblick über die möglichen Mechanismen der Selbstdiffusion und die Abhängigkeit der Diffusionskoeffizienten von der Zusammensetzung der Gläser gibt FRISCHAT (1979).

Bei der chemischen Diffusion in Gläsern bleibt das Gerüst meistens nahezu unverändert erhalten, so daß die Netzwerk wandler die geschwindigkeitsbestimmenden Spezies darstellen. Während in binären Systemen das langsame Kation das schnellere abbremst, sind in ternären Systemen die beiden schnellsten Teilchen für die Geschwindigkeit des Prozesses verantwortlich (ENGELKE & SCHAEFFER; 1980). Diese Effekte werden aber beeinflusst, wenn die Netzwerk bildner an der Diffusion beteiligt sind.

In silikatischen Schmelzen ist die Diffusion von Silizium und Sauerstoff abhängig vom Charakter der Bindung. Mit steigendem kovalenten Anteil dieser Bindung, der durch die Anwesenheit von Netzwerk wandlern beeinflusst wird, nimmt der Ionenradius des Sauerstoffs ab und seine Beweglichkeit zu (SCHAEFFER, 1984). Bei der Betrachtung der Sauerstoff-Diffusion muß man zwischen der Bewegung des Gerüst-Sauerstoffes und des physikalisch gelösten, molekularen Sauerstoffes unterscheiden. Letzterer diffundiert entlang Kanälen und Hohlräumen durch die Schmelze und besitzt einen erheblich höheren Diffusionskoeffizienten (SCHREIBER et al., 1986).

OISHI et al. (1982) diskutierten die Diffusion in Glasschmelzen anhand verschiedener Modelle. Die beste Übereinstimmung der Ergebnisse mit den theoretischen Berechnungen wird unter der Annahme erreicht, daß Silizium und Aluminium als M_xO_y -Ionen diffundieren. HENDERSON et al. (1985) sehen die Abhängigkeit der Diffusionsraten von der Kationenfeldstärke als Beweis für die Bewegung monoatomarer Ionen und halten einen direkten Platzwechselme-

chanismus, vergleichbar mit dem Mechanismus der Volumen-Diffusion in Kristallen, für wahrscheinlich. Die Beweglichkeit der Kationen steigt mit Ausnahme der Alkalien mit dem Gehalt von Netzwerkbildnern an. Deshalb nehmen sie für die Alkalien eine Diffusion über Leerstellen an.

Bei der Anwesenheit von mehr als einem Alkali-Ion werden häufig nicht lineare Zusammenhänge zwischen Diffusionskoeffizienten und der Zusammensetzung beobachtet. Auf diesen Mischalkali-Effekt weisen YONG JUAN DU & FRISCHAT (1987) im System $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ bei der Bestimmung von Selbst- und Interdiffusions-Koeffizienten hin.

Eine der wichtigsten Größen, die die Diffusion in Glasschmelzen beeinflusst, ist die Viskosität. (Bei STURM (1980) ist ein Überblick über verschiedene, theoretisch und empirisch ermittelte Beziehungen zwischen Temperatur und der Viskosität von Flüssigkeiten zu finden.) Es ist jedoch wenig darüber bekannt, wie sich die Struktur der Gläser in Abhängigkeit von der Temperatur verändert. HUNOLD & BRÜCKNER (1980) ermittelten einen unterschiedlichen Einfluß der Struktur der Schmelze auf die Diffusion von Aluminium und Natrium.

C E X P E R I M E N T E L L E M E T H O D E N

Das Ziel der Experimente ist die Erfassung der zeit- und temperaturabhängigen Wechselwirkungsmechanismen zwischen Glasproduktschmelzen und den beteiligten Komponenten des keramischen Schmelzers. Den Schwerpunkt sollten dabei die diffusionsgesteuerten Prozesse bilden.

Die Experimente mußten folgende Bedingungen erfüllen :

1. Sie mußten variabel sein, um die Vielzahl der beteiligten Komponenten unter identischen Bedingungen berücksichtigen zu können,
2. eine Abschätzung der Reichweite der Wechselwirkungen zwischen Glas- schmelze einerseits und Keramik bzw. Elektrodenmaterial andererseits ermöglichen und
3. die Beobachtung von Phasenumwandlungen und Phasenneubildungen gewährleisten.
4. Der Einfluß der Konvektion sollte minimal sein.
5. Der Aufbau der Meßzelle sollte so beschaffen sein, daß eine große Anzahl in akzeptabler Zeit hergestellt werden konnten.
6. Eine einfache Präparation der zu untersuchenden Proben sollte sichergestellt sein.

Die Entscheidung fiel deshalb zugunsten des statischen Tiegeltests aus. Für die Wechselwirkungsexperimente wurden die Keramiken ER 1711 und ER 2161, die im Oberofen bzw. als Wannenstein im keramischen Schmelzer eingebaut sind, und das Elektrodenmaterial INCONEL 690 als Tiegelmateriale ausgewählt. Die Tiegel wurden mit Glasproduktschmelze gefüllt, der verschiedenen Materialien zugesetzt wurden, um die gegenseitigen Wechselwirkungen der bei der Verglasung des HAW beteiligten Komponenten untersuchen zu können. Da die mittlere Betriebstemperatur des keramischen Schmelzers 1150°C beträgt und die gekühlten Elektroden eine maximale Temperatur von 1035°C erreichen, wurden die Proben bei 1000°C oder 1150°C auslagert.

Eine Übersicht über die durchgeführten Experimente und die dabei beteiligten Komponenten liefert Tabelle C 1.

Alle Proben wurden hinsichtlich der Gefügeveränderungen sowohl licht- als auch elektronenmikroskopisch untersucht. Zusätzlich erfolgten an einigen keramischen Proben Mikrosondenuntersuchungen, um die Veränderung der chemischen Zusammensetzung im Phasengrenzbereich zu erfassen.

Dafür wurde jeweils eine Kurzzeit- (1 bzw. 8 Tage) und eine Langzeitprobe (64 Tage) der beiden untersuchten Keramiken ER 2161 und ER 1711 bei 1000°C und 1150°C ausgewählt.

Die in den Experimenten neu auftretenden kristallinen Phasen wurden z. T. röntgenographisch bestimmt.

Tabelle C 1: Zusammenstellung der durchgeführten Experimente

Tiegelmaterial	Glasprodukt-schmelze	Auslagerungszeit [Tage]	Temperatur [°C]	Zusätze
ER 1711	GP 98/12.2	1,2,4	1150	-
"	"	8,16,32,64,128	1000 u. 1150	-
ER 2161	"	1,2,4	1150	-
"	"	8,16,32,64,128	1000 u. 1150	-
"	"	64	1000	33 Gew% ER 2161*
"	GP 98/12.2Li	32,64	1150	-
"	GP 98/12.2	16,32	1150	100 bzw. 150 mg ϵ -Ph.
"	"	8,16,32,64,128	1000	INC. 690 + Leg. 37 [†]
"	"	32	1150	"gelbe Phase" [†]
"	"	32	1150	INC. 690 + gelbe Ph [†]
INC. 690	"	8,16,32,64,128	1000	-
"	"	8,16,32,64	1000	Leg. 44 [†]
"	"	8,16,32,64,128	1000	Leg. 37 [†]

*Der Tiegel wurde mit 66 Gew% GP 98/12.2 und 33 Gew% ER 2161 gefüllt.

[†]Es wurden ca. 400 mg des jeweiligen Materials zugesetzt.

C 1 STATISCHE TIEGELVERSUCHE

C 1.1 Probenpräparation

Für die statischen Tiegelversuche wurden zylindrische Proben des zu untersuchenden Materials mit einer Bohrung des gewünschten Durchmessers und der gewünschten Tiefe versehen, der Bohrkern herausgebrochen und mit Glasscherben gefüllt.

Die keramischen Produkte wurden mit Diamantwerkzeugen wie beschrieben bearbeitet, die Stahltiegel wurden gedreht.

Der Innendurchmesser der keramischen Tiegel beträgt 14 mm, die Wandstärke 4 mm beim ER 1711 und 3 mm beim ER 2161, die Tiefe der Bohrung 30 mm.

Aus INCONEL 690 wurden Tiegel in zwei verschiedenen Größen mit einer Wandstärke von 3 mm hergestellt. Der Innendurchmesser beträgt dabei 8 bzw. 6 mm, die Innenhöhe 11 bzw. 5 mm. Der Boden der größeren Tiegel ist 4 mm dick.

Die keramischen Tiegel wurden mit Scherben einer Glasproduktschmelze aufgefüllt und diese in einem Ofen bei 900°C erschmolzen. Um den Tiegel zu füllen, waren mehrmaliges Aufschmelzen und erneutes Auffüllen erforderlich. Die Tiegel wurden mit einem Deckel aus dem entsprechenden Material verschlossen und in einen Korund-Tiegel gestellt. Zwischen beide Tiegel wurde zusätzlich noch Korund-Pulver gegeben, um bei einem evtl. Glasaustritt beide trennen zu können (Abb. C 1a). Die kleineren INCONEL 690-Tiegel wurden in Tiegel aus ER 2161 gestellt, und anschließend beide mit Glasprodukt aufgefüllt (Abb. C 1b). Eventuelle Zusätze wurden vor dem Auffüllen mit Glas in die Tiegel gegeben.

Die größeren INCONEL 690-Tiegel wurden ebenfalls in der oben beschriebenen Art mit der Glasproduktschmelze gefüllt. Hier wurde in einigen Versuchen eine Metallegierung zugesetzt. Als Abdeckung diente eine Platte aus ER 2161 (Abb. C 1c).

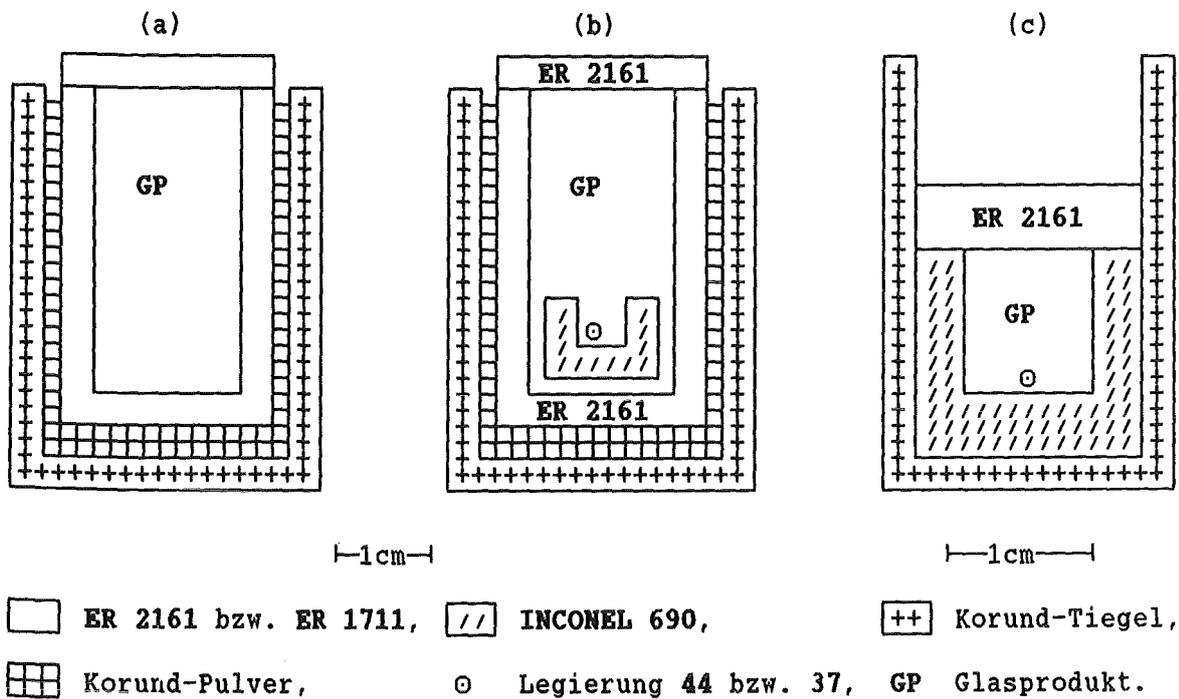


Abb. C 1 Schematische Darstellung der Meßzellen für die Wechselwirkungsexperimente zwischen (a) Keramik und Glasprodukt, (b) ER 2161, GP 98/12.2, INCONEL 690 und Legierung 37, (c) INCONEL 690 und GP 98/12.2 und Legierung 44 bzw 37.

C 1.2 Temperung der Proben

Die Temperung der Proben erfolgte in einem elektrisch beheizten Ofen (Fa. *NABER*) mit einem Innenvolumen von ca. $25 \times 25 \times 25 \text{ cm}^3$.

Als Meß- und auch als Regelement diente ein Pt/Rh9-Pt/Rh27 (EL 18) Thermoelement. Beide Elemente zeigten eine Temperaturschwankung von maximal $\pm 8^\circ\text{C}$ innerhalb von 60-70 sec an. Um die Temperaturschwankung innerhalb der Proben abschätzen zu können, wurde die Temperatur in einem Korund-Tiegel gemessen. Die dort feststellbare Abweichung von der Solltemperatur betrug nur noch max. $\pm 3^\circ\text{C}$. Es ist somit anzunehmen, daß die Temperatur in den glasgefüllten Keramik-Tiegeln nahezu konstant war. Zwischen Tiegelboden und -oberkante war keine Temperaturdifferenz festzustellen. Allerdings betrug der Temperaturgradient zwischen Ofenmitte und dem Regelement, das zwischen den Heizwicklungen angebracht war, ca. 0.9 K/cm . Dieser Gradient führt dazu, daß die Tiegel, die in der Mitte des Ofens stehen, eine etwas niedrigere Temperatur besitzen als diejenigen am Rand.

Nach Beendigung des Versuchs wurde jede Probe halbiert, indem ein Schnitt durch die Achsen der Bohrungen gelegt wurde, und aus der Mitte ein Schliff von ca. 1 mm Höhe hergestellt (Abb. C 2).

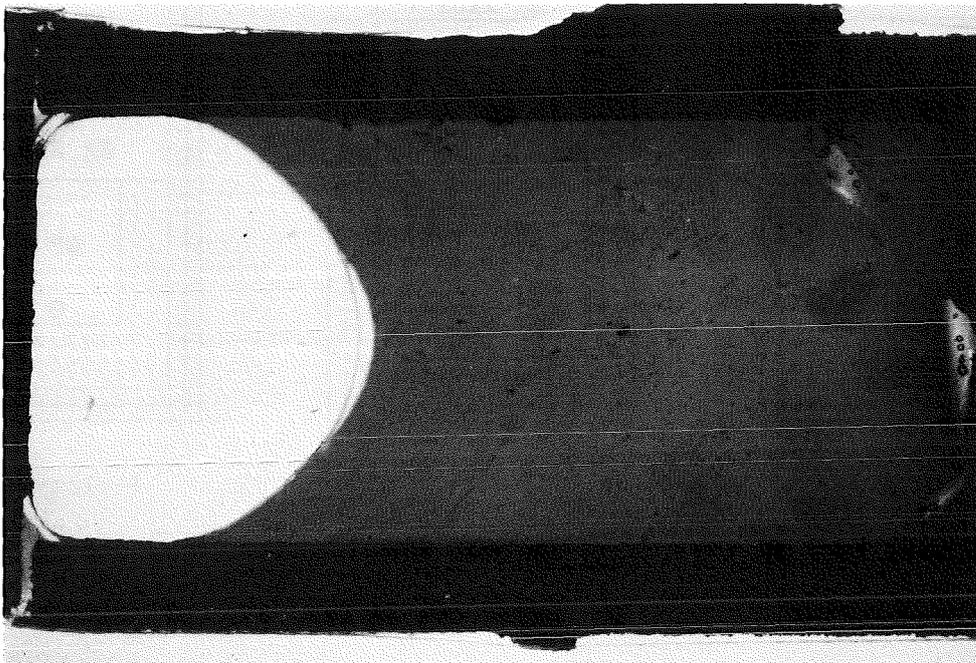


Abb. C 2 *Dickschliff eines ER 2161-Tiegels nach der Temperung. Der Gasraum unterhalb des Deckels ist u. a. durch die Kontraktion der Glasschmelze beim Abkühlen der Probe entstanden.*

C 2 UNTERSUCHUNGSMETHODEN

C 2.1 Röntgenographie

C 2.1.1 Pulvermethoden

Die Pulveraufnahmen wurden mit einer Guinier-Jagodziniski-Kamera angefertigt. Dabei dienten Quarz oder auch Silizium als innerer Standard. Die auf dem Film abgelesenen 2θ -Werte wurden auf systematische Fehler korrigiert (Programm *JAGOKOR*, KROLL, 1968), anhand von berechneten 2θ -Werten indiziert (Programm *PUDI*, BIEDL, 1967), und anschließend mit Hilfe eines Programms (*LCC*, BURNHAM, 1962) die Gitterkonstanten nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert.

C 2.1.2 Einkristallmethoden

Der Datensatz der "Phase X" (s. Kap. E 3) wurde mit Hilfe eines automatischen 4-Kreis Einkristalldiffraktometer (Fa. *STOE*) mit $\text{Mo-K}\alpha$ -Strahlung bei Raumtemperatur gesammelt. Für die Strukturbestimmung wurden in einer Halbkugel ($\pm h, \pm k, \pm l$) im Bereich $2\theta \leq 70^\circ$ 8947 Reflexe gemessen. Nach einer numerischen Absorptionskorrektur blieben bei der Mittelung in der Laue-Klasse $2/m$ 3580 symmetrieunabhängige Reflexe übrig. Der interne R-Wert betrug 0.056. Die beobachteten systematischen Auslöschungen weisen auf die Raumgruppe $P 2_1/c$ hin. Die Strukturbestimmung erfolgte durch direkte Methoden und Fourier-Synthesen. Die Verfeinerung der Strukturparameter und der isotropen Extinktionskorrektur mittels least squares-Methoden ergab folgende R-Werte :

$$R_{(F)} = 0.041 \text{ und } R_{w(F)} = 0.032 \quad (1/\sigma^2 - \text{Gewichte}).$$

Die Zeichnungen der Struktur wurden mit dem Programm *ORTEP* (JOHNSON, 1965) angefertigt.

C 2.2 Lichtmikroskopie

Für die optischen Untersuchungen im polarisierten Licht stand ein Fotomikroskop *Axiophot Pol* (Fa. *ZEISS*) zur Verfügung. Mit diesem Gerät konnten die farblichen Veränderungen der Phasen im Durchlicht und Auflicht verfolgt und dokumentiert werden.

C 2.3 Elektronenmikroskopie

Für die Aussagekraft der durchgeführten elektronenmikroskopischen Untersuchungen ist die Qualität der dabei empfangenen Signale entscheidend. Deshalb soll an dieser Stelle zunächst allgemein auf die Entstehung und die möglichen Fehlerquellen der Signale eingegangen werden, die bei der Wechselwirkung zwischen Probe und Elektronenstrahl entstehen.

Bei der Wechselwirkung zwischen Elektronenstrahl und Festkörper treten folgende Effekte auf :

- Ein Teil der Elektronen führt zur Ionisation in den inneren Schalen der Probenatome. Dabei kann es entweder zur Aussendung der *charakteristischen Röntgenstrahlung*, oder aber zur Erzeugung von *Auger-Elektronen* kommen. Die bei der Wiederauffüllung der Schale durch ein Elektron aus einem höheren Niveau freigesetzte Energie kann entweder zur Aussendung von Röntgenstrahlung führen oder auf ein anderes Elektron eines höheren Niveaus übertragen werden. Nach Maßgabe der beteiligten Niveaus verläßt dieses Elektron die Probe mit einer charakteristischen Energie. Dadurch ist die Wahrscheinlichkeit des letztgenannten Effektes bis zur Ordnungszahl 13 nahezu 1, und erst ab der Ordnungszahl 32 überwiegt die Röntgenemission. Die Wellenlänge der dabei ausgesendeten Strahlung ist in beiden Fällen charakteristisch für das betrachtete Element, da sie der Differenz zweier Energieniveaus entspricht. Die Intensität der emittierten Linie ist in erster Näherung ein Maß für die Konzentration des Elementes im betrachteten Volumen.
- Ein weiterer Teil der Elektronen wird durch das Kernfeld der Atome abgebremst, dabei wird die Energie in Photonen umgewandelt und verläßt als *Röntgenbremsstrahlung* die Probe. Die maximale Wellenlänge, die bei völliger Abbremsung entsteht, entspricht der Primärenergie des Elektronenstrahls. Das emittierte Energiespektrum ist kontinuierlich, da bei der Wechselwirkung jede Energie zwischen 0 und E_0 freigesetzt werden kann; es stellt den Untergrund bei jeder Röntgenanalyse dar.
- Werden die Elektronen im Valenzband der Probe angeregt, so kann es zum Phänomen der *Kathodolumineszenz* kommen. Bei Übergängen vom Leitungsband ins Valenzband wird hierbei häufig eine Wellenlänge im sichtbaren Bereich emittiert.
- Ein erheblicher Anteil der Primärelektronen erleidet elastische Streuung im Coulombfeld der Atomkerne ohne Energieverlust. Sowohl die Primärelektronen

als auch die elastisch gestreuten Elektronen können inelastische Streuung an der Elektronenhülle erfahren. Die Ausbeute und die Energieverteilung dieser *Rückstreuelektronen* (Rückstreukoeffizient) sind abhängig von der Ordnungszahl des Elementes und können damit zur Abbildung eines Materialkontrastes genutzt werden. Durch Mehrfachstreuung können die Rückstreuelektronen jede Energie zwischen 0 und E_0 besitzen.

- Sowohl die Primärelektronen als auch die durch inelastische Prozesse abgebremsten Elektronen können die Elektronen an der Fermikante zum Austritt aus der Probe anregen. Die Wahrscheinlichkeit dieses Prozesses ist für diejenigen abgebremsten Elektronen am größten, deren Energie nicht viel größer ist als die für die Austrittsarbeit notwendige Energie (~ 5 eV). Infolgedessen erscheinen die *Sekundärelektronen* am niederenergetischen Ende des Spektrums. Aufgrund der geringen Energie werden diese Elektronen in der Probe stark absorbiert, und das Signal ist somit nur oberflächenspezifisch. Die Intensität wird einerseits durch die Höhe der Primärenergie und andererseits durch die Intensität und die Energie der Rückstreuelektronen beeinflusst. Dadurch kommt ein schwacher Materialkontrast zustande.

Die Trennung zwischen Sekundär- und Rückstreuelektronen erfolgt laut Konvention bei 50 eV.

Auf die elastische Reflexion und die Plasmonenerzeugung, die bei den Methoden LEED (Low Energy Electron Diffraction) bzw. EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) genutzt werden, soll hier nicht näher eingegangen werden.

Will man die charakteristische Röntgenstrahlung nicht nur zur Identifikation eines Elementes, sondern zur quantitativen Analyse nutzen, muß man berücksichtigen, daß folgende Effekte die Intensität der charakteristischen Röntgenstrahlung beeinflussen :

- (1) Die Wahrscheinlichkeit der Ionisation in einer bestimmten Schale ist abhängig von der Primärenergie und der Ordnungszahl des betrachteten Elementes. Sie ist aber unabhängig von der Matrix, d. h. von der Konzentration des Elementes in der Probe, und kann durch Vergleich mit Eichproben (Standards) ermittelt werden.
- (2) Die Eindringtiefe des Elektronenstrahls wird durch das Abbremsvermögen der Probe bestimmt, welches proportional zur Elektronendichte, d. h. der (mittleren) Ordnungszahl (Z) des Festkörpers ist.
- (3) Die emittierte Strahlung unterliegt beim Verlassen der Probe der Absorp-

tion (A). Dadurch ist die beobachtete Intensität kleiner als die erzeugte Primärintensität.

(4) Als Sekundäreffekt kann die Fluoreszenz (*F*) auftreten. Darunter versteht man die Ionisation durch Bremsstrahlung oder durch die charakteristische Röntgenstrahlung von anderen in der Probe vorhandenen Elementen, deren Wellenlänge kürzer ist als die Absorptionskante des betrachteten Elementes. Die beobachtete Intensität wird dadurch verstärkt.

Um die gemessenen Intensitäten in Konzentrationen umrechnen zu können, müssen die unter (2)-(4) genannten Punkte durch eine ZAF-Korrektur berücksichtigt werden.

C 2.3.1 Rasterelektronenmikroskopie

Die elektronenoptischen Untersuchungen wurden an einem Rasterelektronenmikroskop *Stereoscan 250 Mk2* (Fa. CAMBRIDGE) mit angeschlossenen qualitativen, energiedispersivem Analysesystem (Fa. LINK) durchgeführt.

Dieses Gerät gestattet außer der Wiedergabe des Sekundärelektronen (*SE*)- und des Rückstreuelektronen (*RE*)- Signals auch die Aufzeichnung von Element-Verteilungsbildern. Dabei werden die emittierten Röntgenquanten eines festzulegenden Energie-Bereiches an ihrem Austrittsort auf der Probe elektronisch aufgezeichnet.

Die Beobachtung der Präparate erfolgte vorwiegend mit dem Rückstreuelektronensignal, um den Materialkontrast zu erfassen.

Um eine Aufladung der Proben zu verhindern, wurden sie mit Kohlenstoff bedampft. Sowohl die Analysen als auch die Aufnahmen erfolgten bis auf wenige Ausnahmen mit einer Beschleunigungsspannung von 20 kV und einem Kippwinkel von 20° bei einem Arbeitsabstand von 20 mm. Durch die Kippung gilt der auf den Aufnahmen eingeblendete Maßstab nur in horizontaler Richtung. Aus Eichaufnahmen wurde deshalb ein Verzerrungsfaktor von 1.06 für die vertikale Richtung berechnet. Für die angegebenen Entfernungen ist diese Verzerrung berücksichtigt worden.

Die quantitative, energiedispersive Analyse der "Phase X" wurde mit einem Rasterelektronenmikroskop *DV 4* (Fa. CAMSCAN) mit dem standardlosen Analysesystem *EDAX 9900* (Fa. EDAX) durchgeführt. Dazu wurden aus der 128-Tage Probe des bei 1000°C ausgelagerten Wannensteins ER 2161 von 9 Kri-

stallen Spektren aufgenommen und nach der Festlegung des Untergrundes aus den Intensitäten durch ein ZAF-Korrekturprogramm die Konzentrationen berechnet.

C 2.3.2 Elektronenstrahlmikrosonden-Untersuchungen

Die Messungen wurden an einer Elektronenstrahlmikrosonde *Camebax* (CAMECA, Paris) mit einer Beschleunigungsspannung von 15 keV und einem Abnahmewinkel von 40° durchgeführt. Als Standards dienten bei der winkeldispersiven Analyse vorwiegend mineralogische Proben, nur das Element Zr wurde mit einer metallischen Referenzprobe gemessen. Die Beobachtung der Probe erfolgte hauptsächlich durch das RE-Signal.

Es wurden jeweils Profile von 4000 μm am Tiegelboden gemessen und mit einem Plotter die relativen Zählraten von 4 bzw. 5 Elementen aufgezeichnet. Im Falle des Oberofensteins waren dies die Elemente Na, Al, Zr und Si, für den Wannenstein ER 2161 wurde zusätzlich noch Cr berücksichtigt.

Dazu wurde ein Meßfenster von 200x20 μm^2 gewählt und die Probe senkrecht zur Kontaktfläche bewegt. An ausgewählten Stellen in der Keramik und in der Glasproduktschmelze wurde das Glas analysiert. Hier wurde der Strahl defokussiert und eine Fläche von 20x20 μm^2 abgerastert. Aus den ermittelten Zählraten wurden durch das ZAF-Korrekturprogramm die Konzentrationen der gemessenen elf Elemente bzw. Oxide berechnet. Bei dieser Korrektur wurden als Matrix nur die gemessenen Elemente und der Sauerstoff berücksichtigt. Punktmessungen kamen nicht in Frage, da der tatsächliche Na-Gehalt besonders in Gläsern aufgrund der hohen Diffusion dieses Ions bei einer solchen Flächenbelastung nicht erfaßbar ist.

Die Auswahl der Analysepunkte wurde dadurch erschwert, daß besonders die Glasphase des Wannensteins ER 2161 nicht homogen ist. An vielen Stellen liegen innerhalb der Glasphase nur wenige μm große $(\text{Al,Cr})_2\text{O}_3$ -Kristalle vor, die bei einer Flächenanalyse die gemessenen Konzentrationen verfälschen. Auch wenn im RE-Bild keine Kristalle sichtbar sind, ist es bei der Analyse der Glasphase in der Keramik nicht auszuschließen, daß kristalline Bereiche mit erfaßt wurden, da bei der charakteristischen Röntgenstrahlung die Informationstiefe größer ist als bei den Rückstreuelektronen, deren Austrittstiefe nur einige μm beträgt.

D P R O B E N M A T E R I A L

Die Wechselwirkungsmöglichkeiten im keramischen Schmelzer sind aufgrund der zahlreichen beteiligten Komponenten vielfältig.

Für die Untersuchung des Ausgangsmaterials wurden vier Keramiken und das Elektrodenmaterial des keramischen Schmelzers ausgewählt. Bei der Verglasung des HAW tritt ein Teil dieser keramischen Phasen und das metallische Elektroden-Material in Wechselwirkung mit der Glasproduktschmelze. Diese kann in Abhängigkeit von der Art der Verglasungskampagne noch metallische Legierungen enthalten. Außerdem wurde in die Untersuchung die sogenannte "gelbe Phase" einbezogen, die bei Simulatverglasungen in der Glasproduktschmelze beobachtet wurde.

D 1 K E R A M I S C H E K O M P O N E N T E N

Vier schmelzgegossene Steine (Fa. *S.E.P.R.*, Paris) sind untersucht worden. Als Grundlage für die Beschreibung der Wechselwirkungen zwischen Keramik und Glasschmelze wurden für die keramischen Produkte zunächst Gefügecharakteristika und Phasenbestände durch licht- und elektronenmikroskopische Untersuchungen ermittelt. Außerdem wurden von allen keramischen Materialien röntgenographische Pulveraufnahmen angefertigt. Die daraus berechneten Gitterkonstanten sind in Tabelle I 1 zusammengefaßt.

Bei den hier untersuchten Keramiken handelt es sich um die zwei AZS-Steine ER 1681 und ER 1711 mit 32,5 bzw. 41 Gew% ZrO_2 und die beiden AZSC-Steine ER 216 und ER 2161. Die chemische Zusammensetzung und der Phasenbestand sind nach Angaben des Herstellers in Tabelle I 2 angegeben.

Die vier Steine bestehen zu über 96 Gew% aus den Oxiden Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 bzw. Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 und Cr_2O_3 . Das Gefüge der Keramiken ist abhängig von der Ausscheidungsfolge der einzelnen Phasen und von der Abkühlungsgeschwindigkeit. Die Ausscheidungsfolge der kristallinen Phasen wird durch die Zusammensetzung der Schmelze bestimmt.

ZrO_2 durchläuft bei ca. 1000°C eine reversible Phasenumwandlung von der tetragonalen zur monoklinen Tieftemperatur-Struktur (RUFF & EBERT, 1929). GARVIE (1978) diskutiert die Temperaturabhängigkeit dieser martensitischen

Umwandlung von Korngröße und Vorgeschichte der Probe. Diese Transformation weist eine Hysterese auf und ist beim Übergang von der monoklinen zur tetragonalen Struktur mit einer Volumenschrumpfung von ca. 10 % verbunden. Als displazive Umwandlung kann sie durch Abschrecken nicht unterdrückt werden. Die tetragonale Phase kann aber durch den Einbau von Ca, Mg, Y oder seltenen Erden zum Teil bis auf Raumtemperatur stabilisiert werden (GARVIE & NICHOLSON, 1972, STUBICAN & RAY, 1977, BISCHOFF & RÜHLE, 1983, PASCUAL & DURAN, 1983, RUH et al., 1984, BLOCK et al., 1985). Bei ca. 2300°C findet eine weitere Phasenumwandlung in die kubische Hochtemperaturphase statt.

Alle ZrO_2 -haltigen Keramiken, in denen die tetragonale Phase nicht stabilisiert ist, haben deshalb ein nicht stetiges Ausdehnungsverhalten.

Im System ZrO_2-SiO_2 ist der Zirkon ($ZrSiO_4$) die einzige intermediäre Verbindung. Sie zersetzt sich oberhalb 1676°C in ZrO_2 und SiO_2 (BUTTERMAN & FOSTER, 1967).

Im System $Al_2O_3-SiO_2$ ist Mullit die einzige intermediäre Verbindung. Nach Untersuchungen von ARAMAKI & ROY (1962) schmilzt Mullit bei 1850°C kongruent, KLUG et al. (1987) beobachteten jedoch das inkongruente Schmelzen dieser Phase bei 1890°C. MacDOWELL & BEALL (1969) fanden beim Abschrecken einer Schmelze eine metastabile Mischungslücke im Bereich zwischen 7 und 55 mol% Al_2O_3 . In Abhängigkeit von der Zusammensetzung kristallisiert Mullit hier über Keimbildung und Wachstum oder durch spinodale Entmischung. Bei einer Festkörperreaktion zwischen Cristobalit und Korund im Subsolidusbereich erfolgt partielles Aufschmelzen der Phasen. Da die Anwesenheit dieser Schmelze eine notwendige Voraussetzung für die Kristallisation des Mullits ist, wurde von DAVIS & PASK (1972) ein metastabiles Phasendiagramm ohne Auftreten des Mullits vorgeschlagen.

Das binäre Phasendiagramm $Al_2O_3-Cr_2O_3$ zeigt lückenlose Mischbarkeit über den gesamten Zusammensetzungsbereich (BUNTING, 1931). Kühlt man in diesem System eine Schmelze ab, so bilden sich aufgrund des höheren Schmelzpunktes von Cr_2O_3 Keime mit Korundstruktur, die Cr-reicher sind als die mit den Keimen bei dieser Temperatur im Gleichgewicht vorliegende Schmelze. Bei weiterer Temperaturerniedrigung reichert sich die Schmelze noch mehr mit Al_2O_3 an. Nur wenn die Abkühlung genügend langsam erfolgt oder bei anschließender Temperung können sich durch Festkörperdiffusion homogene Mischkristalle bilden, die die Zusammensetzung der ursprünglichen Schmelze besitzen.

Abbildung D 1 zeigt das Schmelzdiagramm des ternären Systems $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ mit einem eutektischen Punkt im SiO_2 -armen Gebiet (CEVALES, 1975). Im SiO_2 -reichen Gebiet ist von QURESHI & BRETT (1968) ein Primärausscheidungsgebiet für Zirkon gefunden worden, das durch drei Invarianzpunkte eingegrenzt wird.

Das quaternäre System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ ist von KLUTE (1982) untersucht worden. Im System $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ existiert nur ein Eutektikum im SiO_2 -reichen Gebiet bei 1696°C (Abb. D 2).

Alle handelsüblichen AZS- bzw. AZSC-Steine liegen mit ihrer Zusammensetzung im SiO_2 -armen Bereich der betreffenden Systeme, in denen entweder das ZrO_2 oder der Korund bzw. der Eskolait die Primärausscheidungen darstellen. Da das System $(\text{Al,Cr})_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ aus der Literatur nur unvollständig bekannt ist, wird die Ausscheidungsfolge an den beiden ternären System diskutiert.

Die Zusammensetzung des ER 1681 liegt sehr nahe am eutektischen Punkt (Abb. D 1). Bei rascher Abkühlung bildet sich hier ein eutektisches Gefüge von Al_2O_3 und ZrO_2 , wenn die Bildung von Mullit unterdrückt wird. Die restliche SiO_2 -reiche Schmelze erstarrt amorph.

Beim ER 1711 ist ZrO_2 die Primärausscheidung. Die ZrO_2 -ärmere Schmelze nähert sich dann der Koexistenzlinie von Korund und ZrO_2 , so daß bei weiterer Abkühlung hier ebenfalls ein eutektisches Gefüge von Al_2O_3 und ZrO_2 entsteht.

Die Zusammensetzungen der AZSC-Steine ER 216 und ER 2161 sind in die beiden Schmelzdiagramme der ternären Systeme $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ und $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ eingetragen (s. Abb. D 1 u. D 2). Dazu wurden die Al_2O_3 - und Cr_2O_3 -Konzentrationen addiert.

Für die Ausscheidungsfolge der beiden Keramiken ist entscheidend, daß die Zusammensetzungen der Schmelzen in den Phasenfeldern des Korunds bzw. des Eskolaites liegen. Primär werden hier also $(\text{Al,Cr})_2\text{O}_3$ -Mischkristalle ausgeschieden, erst bei weiterer Abkühlung kristallisiert ZrO_2 .

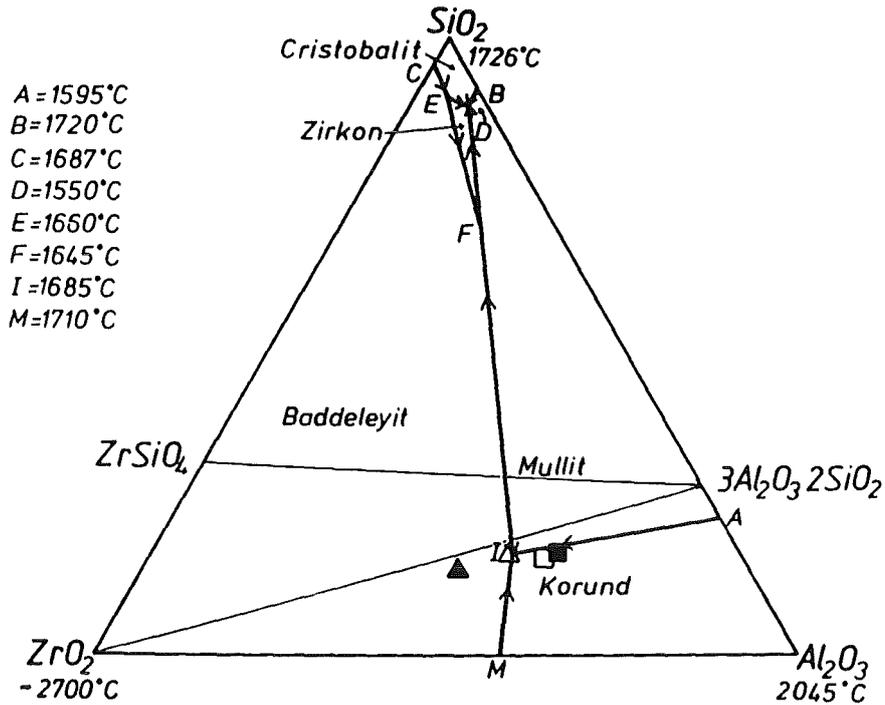


Abb. D 1 Das Phasendiagramm des Systems $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ (aus KLUTE, 1982). Es sind die Zusammensetzungen der keramischen Produkte eingezeichnet. Bei den AZSC-Steinen wurden dazu die Al_2O_3 - und Cr_2O_3 -Konzentrationen addiert. \blacktriangle ER 1711, \triangle ER 1681, \blacksquare ER 2161, \square ER 216

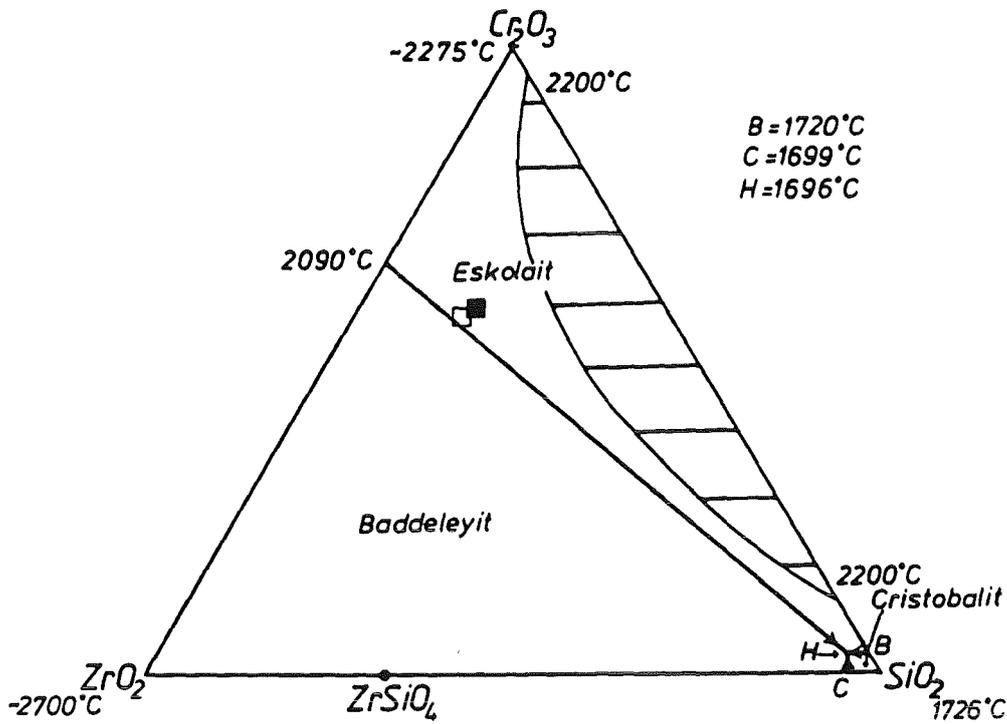


Abb. D 2 Das Phasendiagramm des Systems $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ (aus KLUTE, 1982; die Einzeichnung der flüssigen Mischungslücke erfolgte willkürlich). Die Al_2O_3 - und Cr_2O_3 -Konzentrationen des ER 2161 und des ER 216 wurden addiert. \blacksquare ER 2161, \square ER 216

D 1.1 AZS-Steine

Die beiden hellen Korund-Baddeleyit-Steine ER 1681 und ER 1711, die im Oberofenbereich des keramischen Schmelzers eingebaut sind, besitzen einen ZrO_2 -Gehalt von 32,5 bzw. 41 Gew%. Den Hauptbestandteil dieser Keramiken bildet der hexagonale Korund, der mit dem monoklinen Baddeleyit als "Siebtextur" verwachsen ist. Die innerhalb der Glasphase kristallisierten ZrO_2 -Dendriten sind bis zu 200 μm groß. Diese beiden kristallinen Phasen konnten auch in den Röntgenaufnahmen nachgewiesen werden.

D 1.1.1 ER 1681

Der Oberofenstein ER 1681 besitzt ein ineinander verschachteltes, inhomogenes Gefüge, in dem die Korund- und Baddeleyit-Kristalle regellos verteilt sind (Abb. D 3). Bis auf wenige Baddeleyite, die in der Glasphase kristallisiert sind, ist vorwiegend ein eutektisches Gefüge vorhanden, in dem ZrO_2 und Al_2O_3 verwachsen sind.

Da sich der Rückstreuelektronen-Koeffizient von Al_2O_3 von dem der SiO_2 -reichen Glasschmelze aufgrund der ähnlichen mittleren Ordnungszahl kaum unterscheidet, sind die Korundkristalle in den RE-Aufnahmen nur am etwas dunkleren Grauton zu erkennen; die Baddeleyite erscheinen hell. Bei stärkerer Vergrößerung wird die innige Verwachsung von Al_2O_3 mit ZrO_2 deutlich (Abb. D 4). Die Korundkristalle weisen, entsprechend ihrer Symmetrie, häufig hexagonale Umrisse auf und sind von nahezu parallel angeordneten ZrO_2 -Kristallen durchwachsen.

Abbildung D 5 zeigt das "Siebtextur"-Gefüge an einem Bruchstück. Die Porosität ist bedingt durch die Volumenverringerung beim Abkühlen des Materials.

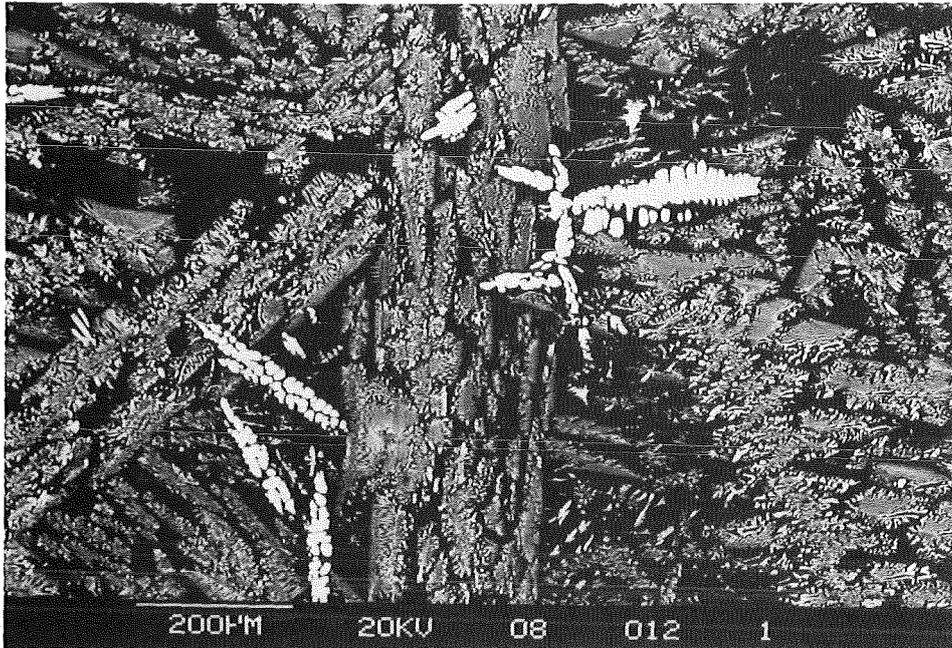


Abb. D 3 Gefüge des ER 1681 in Anschliff. Die ZrO_2 -Dendriten erscheinen hell, die Glasphase dunkel. (RE)

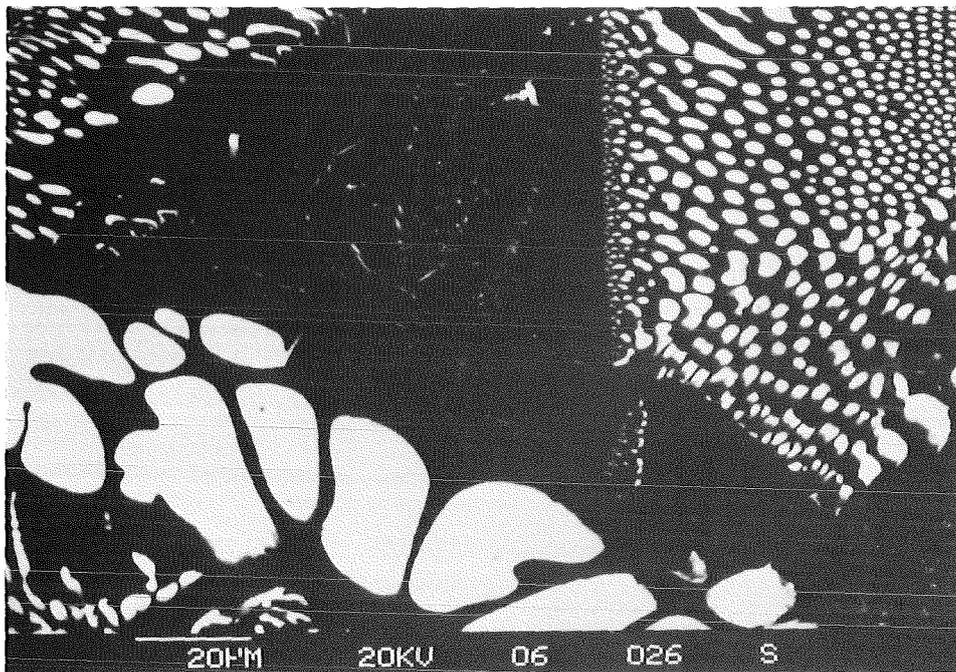


Abb. D 4 Gefüge des ER 1681 in Anschliff. Die Baddleyite sind meist mit dem Korund verwachsen, die großen ZrO_2 -Dendriten sind in der Glasphase kristallisiert. (RE)

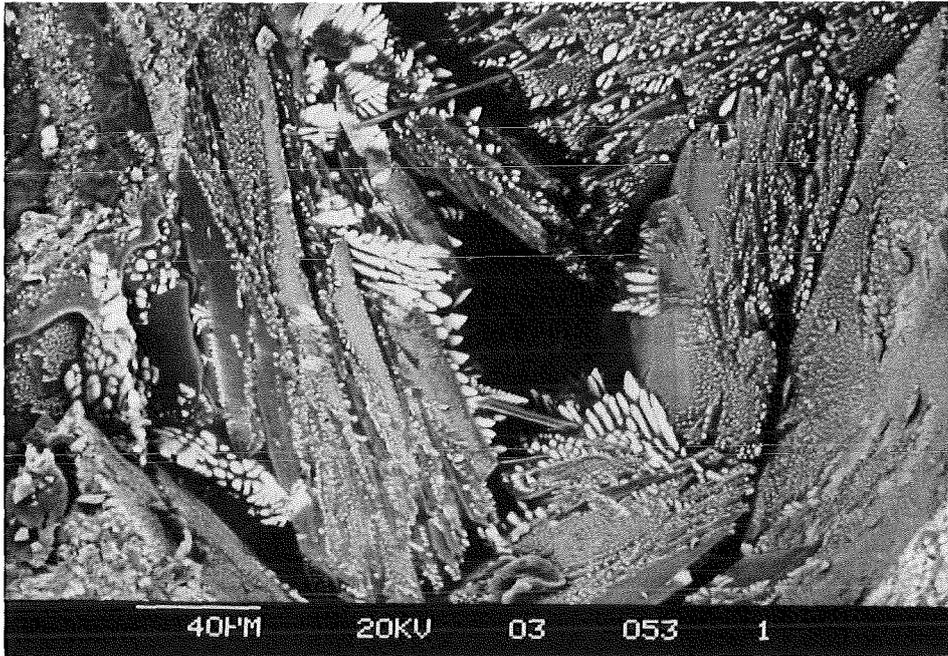


Abb. D 5 *An einem Bruchstück des ER 1681 fällt die "Siebtextur" besonders deutlich auf. (RE)*

D 1.1.2 ER 1711

Der Oberofenstein ER 1711 unterscheidet sich von ER 1681 lediglich durch einen herabgesetzten Glasanteil und den höheren ZrO_2 -Gehalt von 41 Gew%. Deshalb liegen bei diesem Material mehr Baddeleyit-Dendriten in der Glasphase vor. Die von den ZrO_2 -Stäbchen durchdrungenen Korund-Kristalle können durch den zufällig gewählten Schnitt "gepunktet" oder auch "gestreift" erscheinen, innerhalb eines Korund-Kristalls weisen diese Stäbe jedoch eine mehr oder weniger strenge Parallelanordnung auf (Abb. D 6). Die großen Dendriten zeigen nach Entfernung der Glasphase durch eine HF-Ätzung keine glatte Oberfläche mehr. Sie erscheinen porös mit einer strukturierten Oberfläche (Abb. D 7).

BLASCHKE (1977 u. 1981) sieht hierin den Beweis, daß diese runden ZrO_2 -Dendriten polykristallin in der Glasphase gewachsen sind und dieses Erscheinungsbild nicht durch die martensitische Umwandlung hervorgerufen wird.

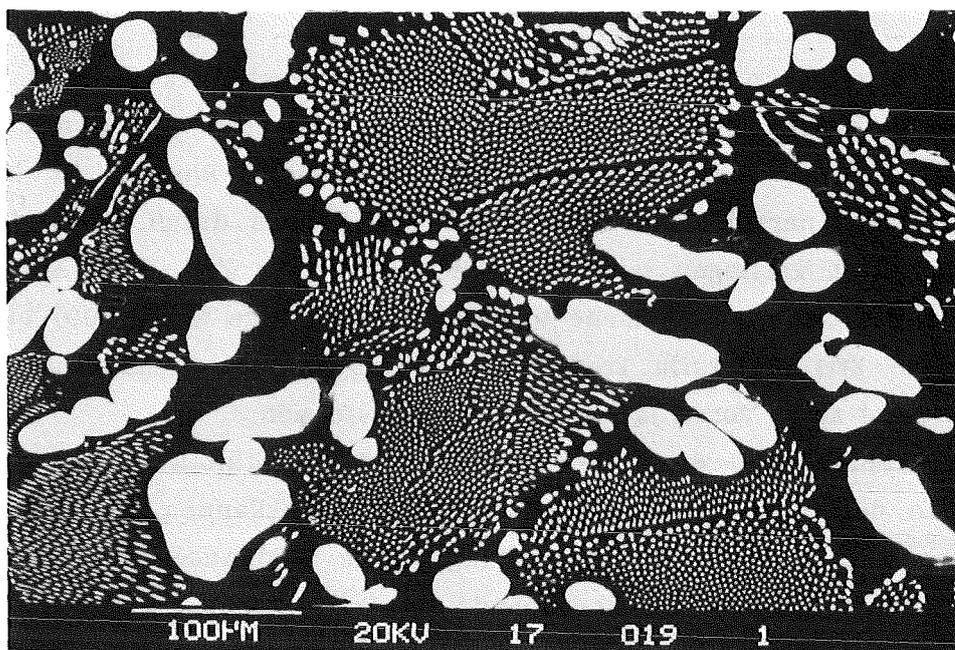


Abb. D 6 *Gefüge des ER 1711 im Anschliff. Die Baddeleyite sind meist mit dem Korund verwachsen, einige der großen ZrO_2 -Dendriten sind in der Glasphase kristallisiert. (RE)*

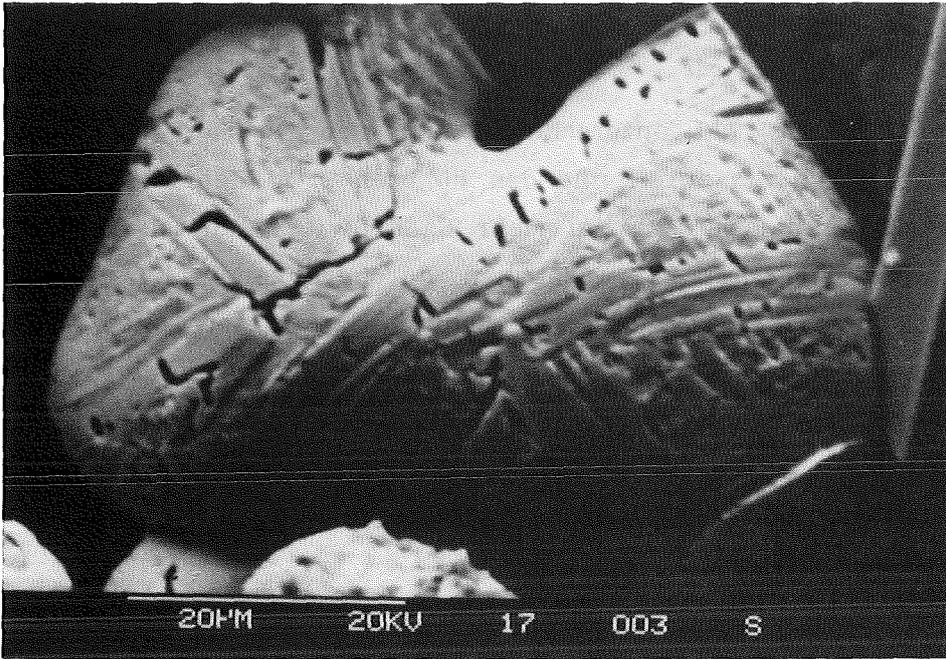


Abb. D 7 *Polykristallin gewachsener Baddeleyit nach dem Anätzen von ER 1711 mit HF. (SE)*

Abbildung D 8 zeigt an einem mit HF angeätzten Bruchstück die ZrO_2 -Einwachsungen im Korund. BLASCHKE erklärt die stäbchenförmigen Einwachsungen des ZrO_2 durch simultanes Wachstum der beiden Phasen. Er konnte nachweisen, daß einerseits die Baddeleyite vom Korund durch einen dünnen Glassaum getrennt vorliegen und daß andererseits der ZrO_2 beim Abkühlen des Steins durch die martensitische Umwandlung Zwillinge nach (100) bildet. Nicht nur die ZrO_2 -Kristalle treten mit unterschiedlicher Morphologie auf auch der Korund zeigt verschiedene Erscheinungsformen.

Während in Abbildung D 8 an den großen Al_2O_3 -Kristallen die hexagonale Symmetrie an den Kanten und Wachstumsstufen zu erkennen ist, sieht man in Abbildung D 9 nach der HF-Behandlung dünne, ineinander verschachtelte Korundplättchen. Eine solche Morphologie ist ein Zeichen für eine große Keimbildungshäufigkeit und geringes Kristallwachstum, wie es bei großer Unterkühlung und damit herabgesetzter Diffusion auftritt. Es ist deshalb anzunehmen, daß sich diese Kristalle am Ende der Ausscheidungsfolge gebildet haben. Dieses feine "Kartenhaus"-Gefüge ist an polierten Schliffen wegen der ebenen Oberfläche nur schwer zu beobachten.

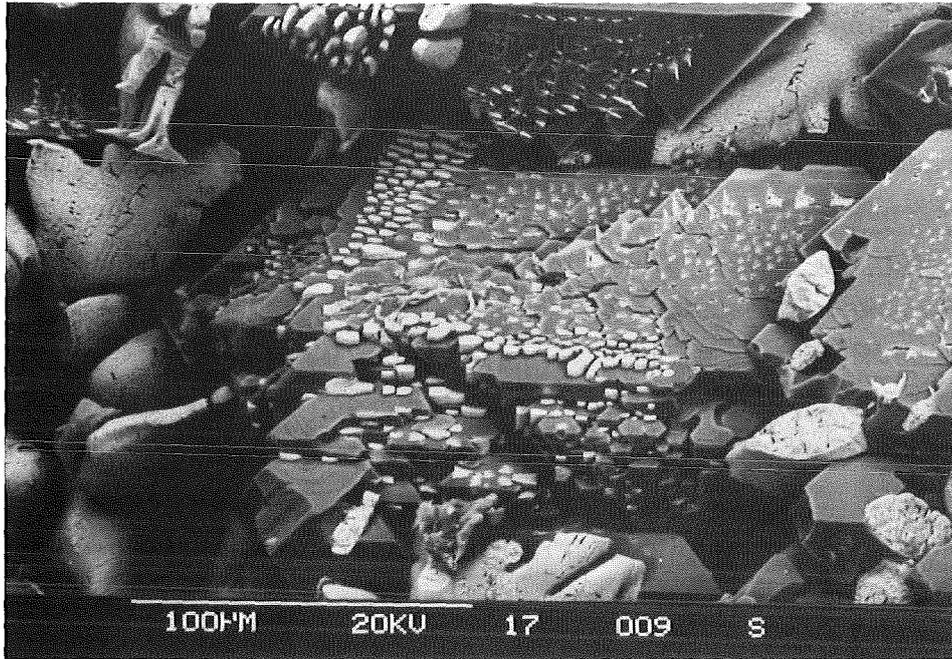


Abb. D 8 *Stäbchenförmige ZrO_2 -Einwachsungen im Korund und große polykristalline ZrO_2 -Dendriten eines Bruchstücks des ER 1711 nach einer HF-Behandlung. (SE+RE)*

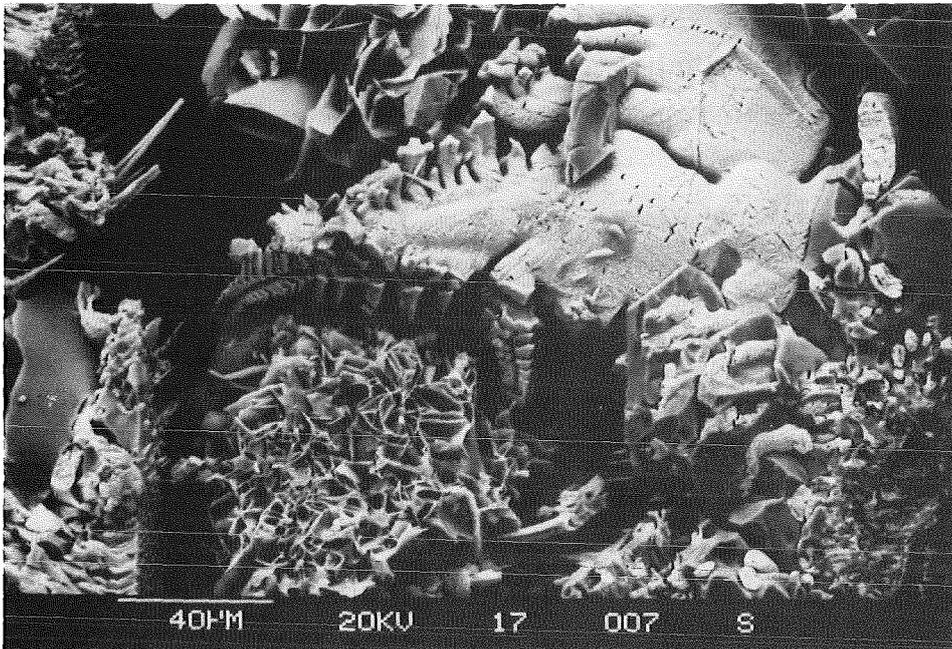


Abb. D 9 *Das "Kartenhaus"-Gefüge der Korund-Plättchen in ER 1711 nach einer HF-Behandlung. (SE+RE)*

D 1.2 AZSC-Steine

Bei den beiden untersuchten grünen Chromkorund-Baddeleyit-Steinen handelt es sich um ER 216 und ER 2161. Der jetzt im Handel erhältliche ER 2161 besitzt gegenüber dem früheren Produkt einen um 2 Gew% geringeren ZrO_2 -Gehalt und ein etwas größeres Al_2O_3/Cr_2O_3 -Verhältnis. Er ist im keramischen Schmelzer als Wannenstein eingesetzt.

In den betrachteten Keramiken sind $(Al,Cr)_2O_3$ -Mischkristalle unterschiedlicher Zusammensetzung mit einer Korngröße von ca. 50 - 150 μm zu finden. Die Bestimmung der Gitterkonstanten wurde durch zwei Effekte stark behindert. Erstens koinzidieren einige Reflexe des Baddeleyits mit denen der Chromkorund-Mischkristalle und zweitens sind durch die wechselnden Gehalte von Cr_2O_3 und Al_2O_3 die Linien sehr diffus. Die Reflexe der hexagonalen Korundstruktur verschieben sich mit steigendem Cr-Gehalt nahezu linear zu größeren d-Werten (z. B. THILO et al., 1955, STEINWEHR, 1967, HENNICKE & STURHAHN, 1971). Für die in Tabelle I 2 angegebenen Daten der Mischkristalle sind die auf dem Film beobachteten Intensitätsmaxima ausgewertet worden. Sie geben dadurch lediglich Mittelwerte an.

Im Lichtmikroskop ist ein Zonarbau mit einem Cr-reichen, grünen Kern und einem Al-reichen, bräunlich-roten Rand zu erkennen. Die meisten Körner zeigen bei gekreuzten Polarisatoren eine homogene Auslöschung.

D 1.2.1 ER 216

Im Rasterelektronenmikroskop sind beim ER 216 neben der dunklen Glasphase und den hellen Baddeleyiten der Zonarbau der $(Al,Cr)_2O_3$ -Mischkristalle zu beobachten. Der Cr-reiche Kern besitzt einen höheren Rückstreuoeffizienten als der Al-reiche Rand. Die ZrO_2 -Phase ist hauptsächlich in Form von großen Dendriten in der Glasphase kristallisiert. Die "Siebtextur" ist durch die unterschiedliche Ausscheidungsfolge weit geringer ausgeprägt als in den AZS-Steinen (Abb. D10). Auch in diesem Stein gibt es neben den großen $(Al,Cr)_2O_3$ -Kristallen Bereiche, in denen diese Phase ein "Kartenhaus"-Gefüge bildet (Abb. D11).

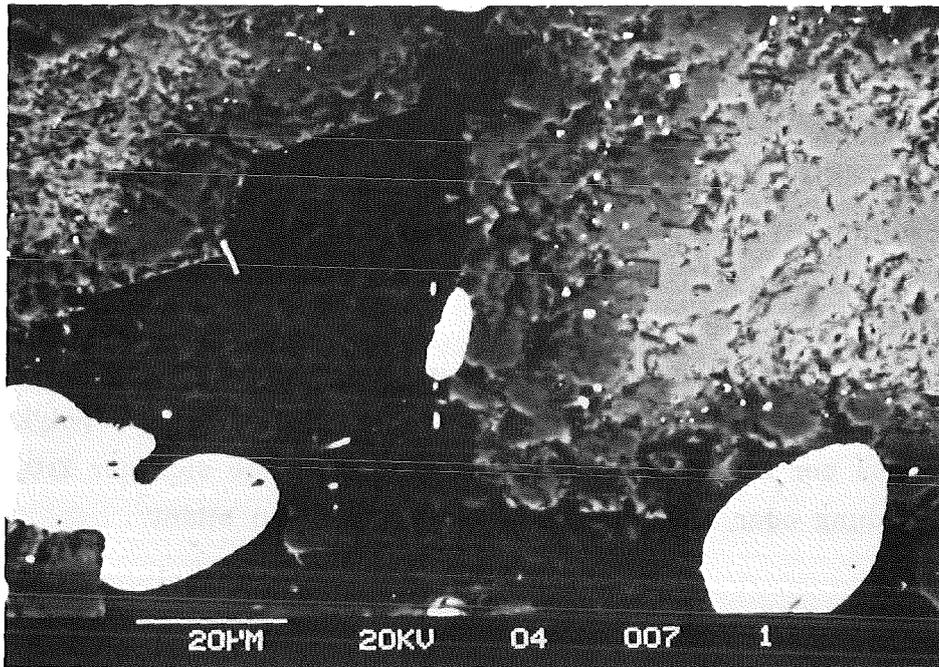


Abb. D10 Das Gefüge des ER 216 im Anschliff. Der Cr-reiche Kern der zonar gebauten $(Al, Cr)_2O_3$ -Mischkristalle erscheint heller als der Al-reichere Rand. (RE)

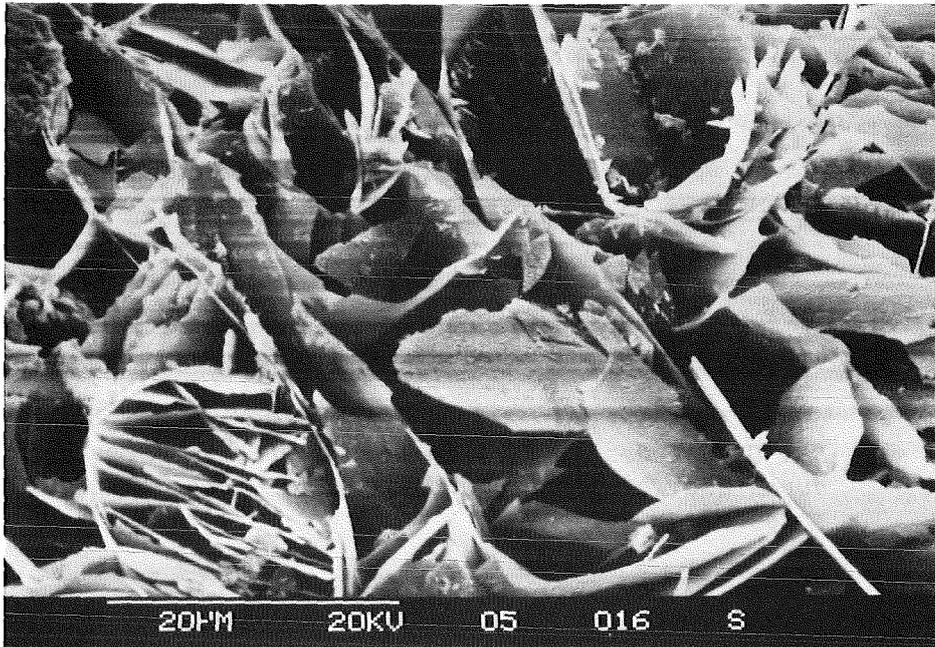


Abb. D11 Das "Kartentisch"-Gefüge der $(Al, Cr)_2O_3$ -Kristalle in einem mit HF angeätzten Bruchstück des ER 216. (SE)

D 1.2.2 ER 2161

Der Wannenstein ER 2161 besitzt erwartungsgemäß ein ähnliches Gefüge wie ER 216, auch hier ist der Baddeleyit vorwiegend in der Glasphase zu finden und nur selten mit den zonargebauten Mischkristallen verwachsen. Außerdem fällt die durch die Volumenverminderung bei der Abkühlung hervorgerufene Porosität auf (Abb. D12 u. D13).

In angeätzten Bruchstücken wird auch in dieser Keramik der polykristalline Aufbau der ZrO_2 -Dendriten deutlich (Abb. D14). Dieses polykristalline Wachstum aus der Glasphase ist unabhängig davon, ob sich der ZrO_2 als Primärausscheidung oder erst zusammen mit dem Korund bildet.

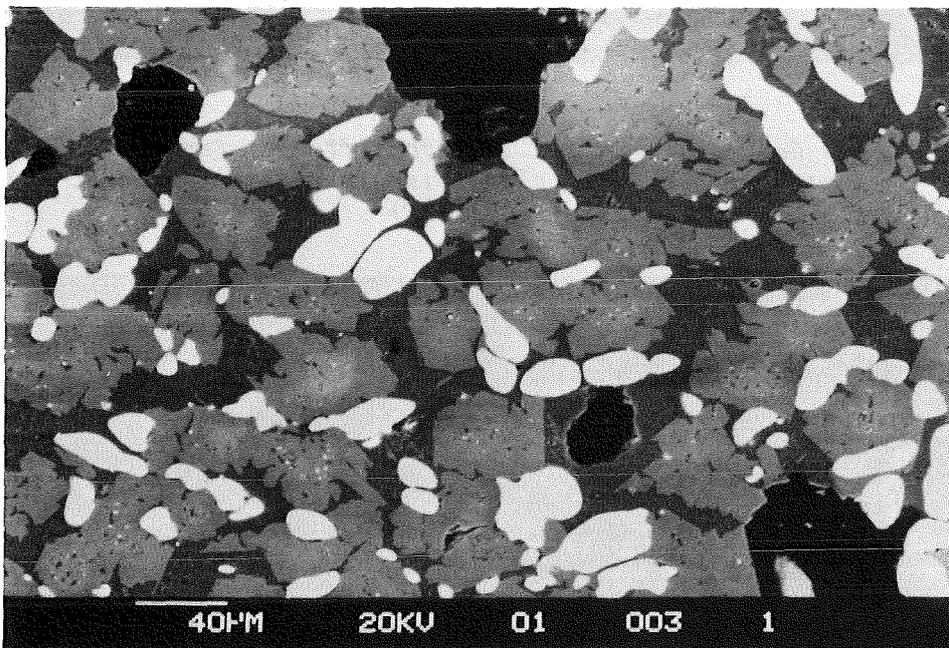


Abb. D12 *Das Gefüge des ER 2161 im Anschliff. Die Porosität ist durch die Volumenverminderung beim Gießen des Steins hervorgerufen. (RE)*

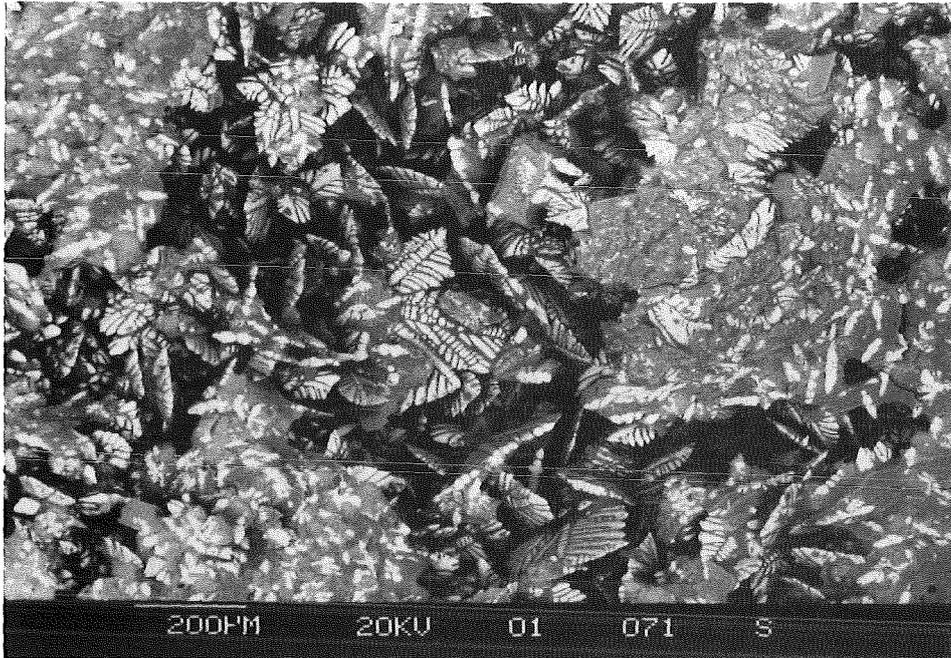


Abb. D13 *Das Gefüge des ER 2161 an einem Bruchstück. Die ZrO_2 -Dendriten sind in den porösen Bereichen besonders gut zu erkennen. (RE)*

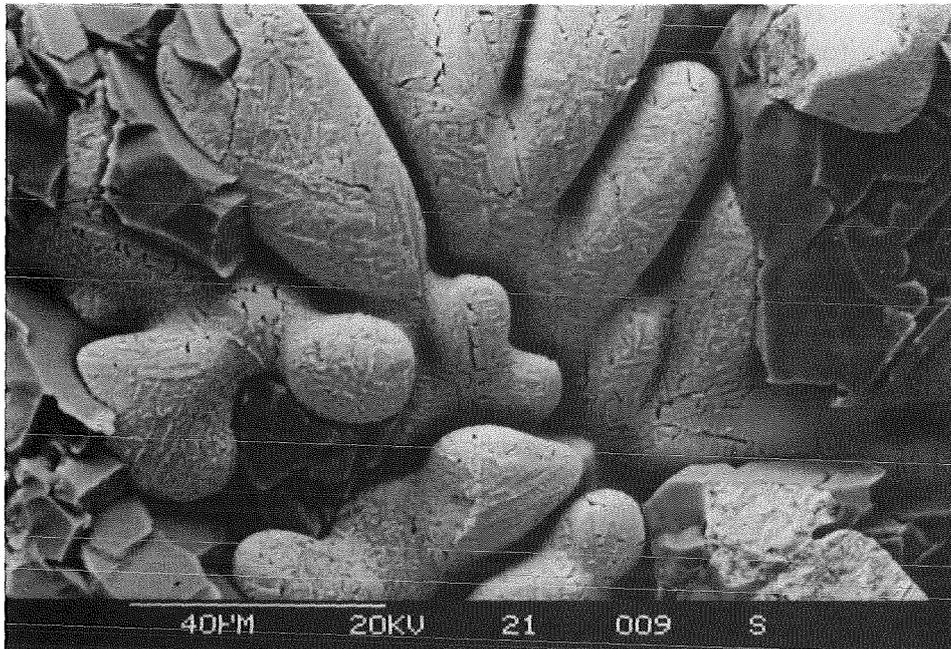


Abb. D14 *Polykristallin gewachsener Baddeleyit nach dem Anätzen von ER 2161 mit HF. (SE+RE)*

D 2 METALLE

Für die Wechselwirkungen kommen als metallische Komponenten einerseits das Elektroden-Material des keramischen Schmelzers und andererseits Telluride in Frage, die sich im Verlauf des Prozesses bilden, außerdem mögliche unlösliche metallische Bestandteile der HAW-Lösung, auf die im folgenden näher eingegangen werden soll.

D 2.1 INCONEL 690

Die Elektroden des direkt beheizten Schmelzers bestehen aus dem Ni-Cr-Fe-Stahl INCONEL 690 (Fa. *Huntington Alloys*). (Zusammensetzung s. Tab. D 1). Dieses Material ist polykristallin aufgebaut und besitzt eine Korngröße von 20-100 μm . Es enthält in geringem Maße kleine Einschlüsse von Carbiden und Ti-Nitriden.

Nach einer Ätzbehandlung treten neben den Korngrenzen die parallelen Zwillingslamellen der Kristalle hervor (Abb. D15).

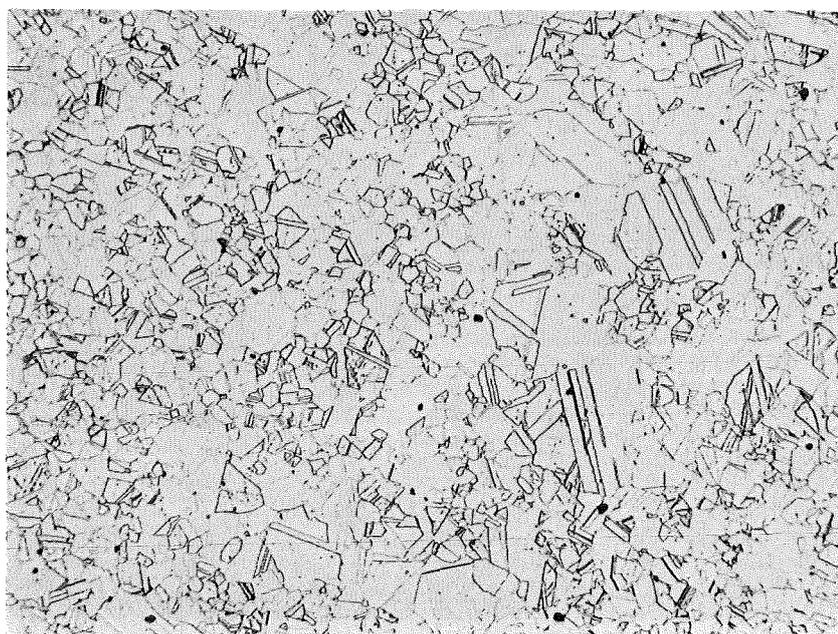


Abb. D15

Das Gefüge von INCONEL 690 im Anschliff. (Auflicht)
|—500 μm —|

D 2.2 Die Legierungen 44 und 37

Aus den HAW-Oxiden bilden sich während des Verglasungsprozesses Telluride (PENTINGHAUS, 1987b; KLEYKAMP, 1987). Diese liegen im keramischen Schmelzer zumeist in flüssiger Form vor, da auf der Pd-reichen Seite des binären Phasendiagramms Pd-Te bei ca. 800°C ein Eutektikum existiert.

Um Aussagen über mögliche Wechselwirkungen zwischen den in Glasmelzen unlöslichen Edelmetalltelluriden und dem Elektroden-Material bzw. der Keramik machen zu können, wurden zwei unterschiedliche Pd-Rh-Te-Modellegierungen in die Experimente einbezogen (Leg. 44 u. 37, s. Tab. D 2). Die verwendeten Legierungen waren vor dem Einsatz in eine Pd-Rh- und eine Pd-Te-Phase entmischt (Abb. D 16).

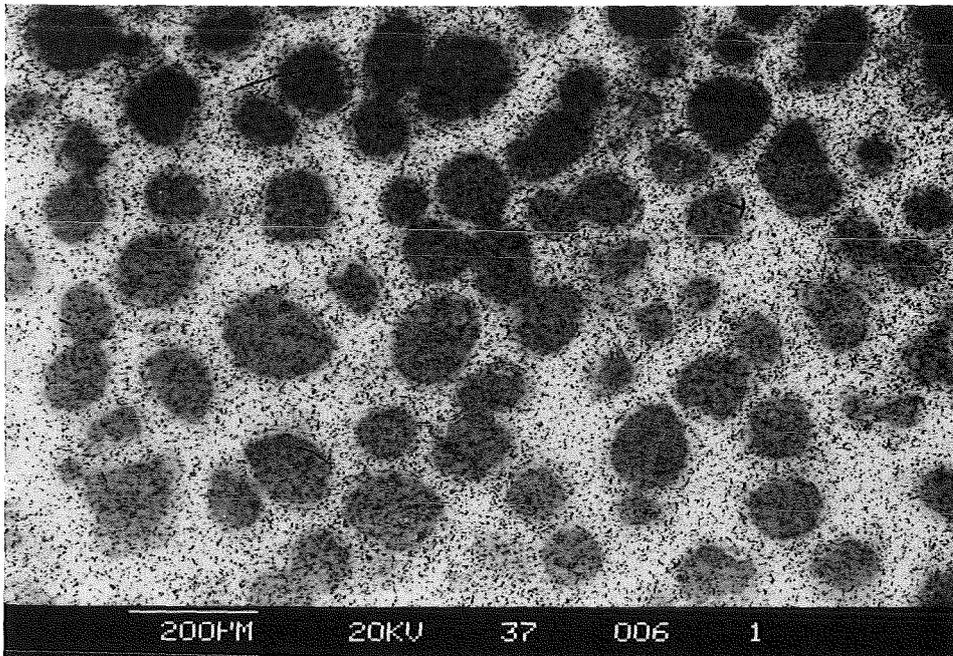


Abb. D16 Die Legierung 37 ist in zwei Phasen entmischt. Die helle Matrix aus Pd,Te enthält dunkle RH,Pd-Einschlüsse. (RE)

D 2.3 ϵ -Phase

In bestrahlten Oxidbrennstoffen treten "white inclusions" auf, die hauptsächlich aus den Elementen Ru, Mo, Tc, Rh und Pd wechselnder Zusammensetzung bestehen (KLEYKAMP, 1985 u. 1987). Diese Legierung tritt als Auflöserückstand nach der Lösung der Brennelemente in HNO_3 auf. PASCHOAL (1983) konnte im quaternären System Mo-Ru-Rh-Pd nachweisen, daß bei 1700°C ein zusammenhängender Phasenraum der hexagonalen ϵ -Phase existiert (s. a. PASCHOAL et al., 1983).

Um das Verhalten dieser metallischen Spaltproduktphasen bei der Verglasung zu untersuchen, wurde eine simulierte ϵ -Phase in die Experimente einbezogen. Da das Element Tc nicht als stabiles Isotop auftritt, wurde es nicht berücksichtigt. Die Zusammensetzung der hier verwendeten ϵ -Phase ist in Tabelle D 2 angegeben.

Tabelle D 1: Chemische Zusammensetzung von Inconel 690

	Ni	Cr	Fe	Si, Mn, Cu	C	S
Gew%	min. 58.0	27-31	7-11	max. 0.5	max. 0.05	max. 0.015

(außerdem sind Spuren von Ti enthalten)

Tabelle D 2: Chemische Zusammensetzung der Legierungen

Gew%	Pd	Te	Rh	Mo	Ru
Leg. 44	62.4	20.0	17.6	-	-
Leg. 37	70.2	10.0	19.8	-	-
ϵ -Phase	15	-	15	35	35

D 3 GLASPRODUKTSCHMELZEN

Bei der Entwicklung der Grundgläser müssen folgende Kriterien berücksichtigt werden :

- Das Grundglas muß bei der Betriebstemperatur des Schmelzers eine der Verfahrenstechnik angepaßte Viskosität und Leitfähigkeit besitzen,
- es muß möglichst viel HAW-Lösung aufnehmen können, damit das Volumen des so verfestigten HAW gering ist,
- es muß eine geringe Auslaugrate aufweisen, um eine sichere Endlagerung zu gewährleisten,
- und es darf auch mit HAW-Beladung weder entmischen noch kristallisieren.

Für die Verglasung des HAW sind u. a. zwei verschiedene Borosilikat-Gläser erprobt worden (VG 98/12.2 und VG 98/12.2Li, Abb. D17 u. Tab. I 3), denen im keramischen Schmelzer ca. 15 Gew% HAW zugegeben werden. Diese Grundgläser besitzen generell eine geringe Löslichkeit für Cr_2O_3 und MoO_3 , so daß der Beladungsgrad der Gläser durch den hohen Gehalt von Molybdän im Abfall bestimmt wird. Da außerdem die Löslichkeit einiger Elemente z. T. stark von ihren Oxidationsstufen abhängt, spielt die Sauerstoff-Fugazität in der Glasschmelze eine wichtige Rolle.

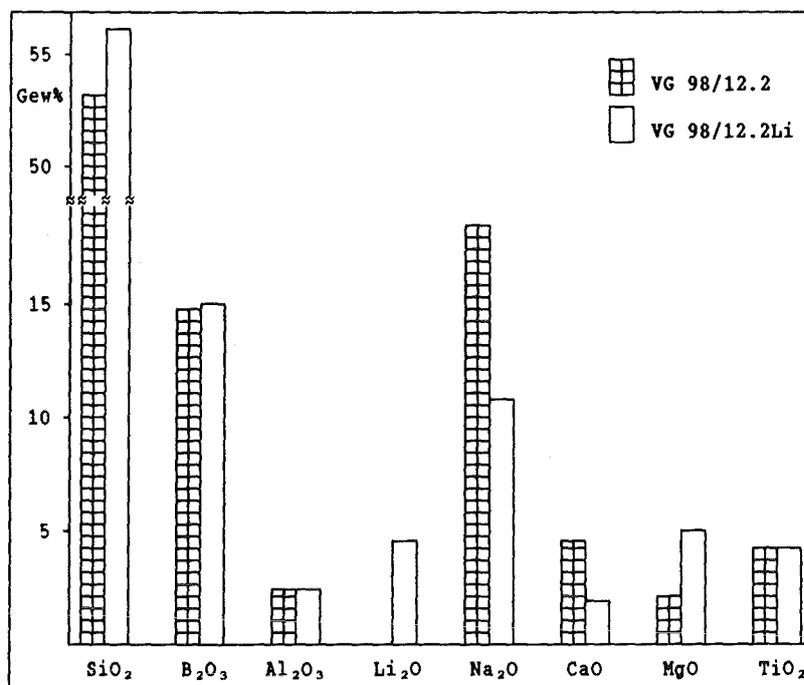


Abb. D17 *Zusammensetzung der Grundgläser VG 98/12.2 u. VG 98/12.2Li.*

In den Wechselwirkungsexperimenten wurde das simulierte Glasprodukt GP 98/12.2 des keramischen Schmelzers aus der Kampagne V 103/8 eingesetzt. Für zwei Experimente wurde das Li-reichere Glasprodukt GP 98/12.2Li aus dem technischen Versuch W2/32 benutzt (Zusammensetzung s. Tab. I 3). Diese Glasschmelzen sind sogenannte "kurze Gläser" mit einer starken Temperatur-Abhängigkeit der Viskosität (Abb. D18 u. Tab I 4). Sie besitzen bei der Betriebstemperatur von ca. 1150°C Viskositäten von 5.5 bzw. 3.6 Pa·s.

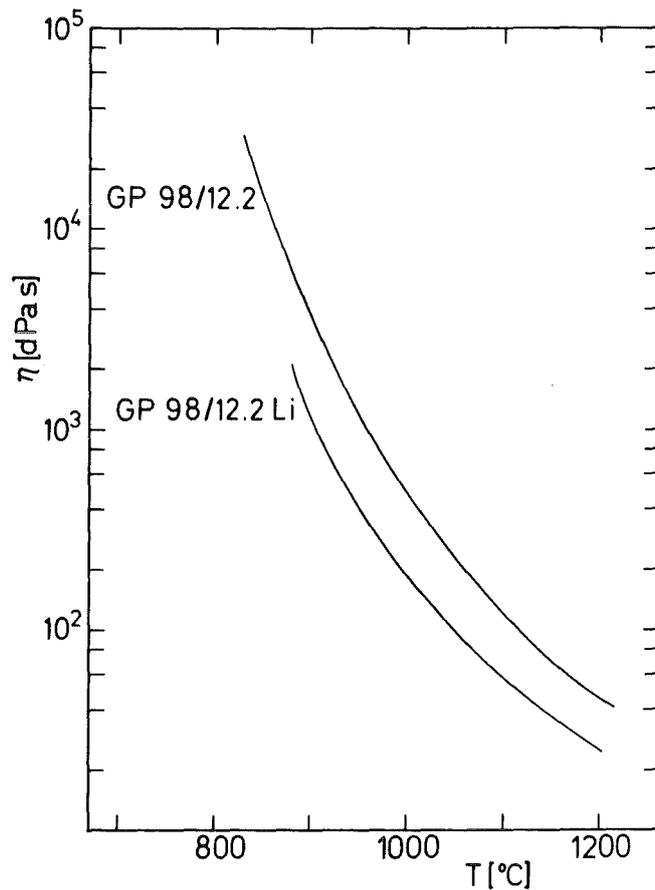


Abb. D18 *Temperaturabhängigkeit der Viskositäten der Glasproduktschmelzen GP 98/12.2 und GP 98/12.2Li.*

D 3.1 Salzschnmelzen

Bei der Simulatverglasung im keramischen Schmelzer wurde in der Glasproduktschmelze die sogenannte "gelbe Phase" beobachtet, die aus Alkali- und Erdalkali-Molybdaten und Chromaten besteht (PENTINGHAUS, 1987b). Sie ist wasserlöslich und liegt bei der Betriebstemperatur des keramischen Schmelzers als schwerlösliche Salzschnmelze vor. In den Experimenten wurde synthetisches Alkali- und Erdalkali-Molybdat eingesetzt (Tab. I 3).

E U N T E R S U C H U N G S E R G E B N I S S E

E 1 L I C H T - U N D R A S T E R E L E K T R O N E N M I K R O S K O P I S C H E E R G E B N I S S E

Da das Verhältnis von Glasinhalt zur Kontaktfläche des Tiegels relativ klein ist, kommt es besonders in den Langzeitproben zur Kristallisation sekundärer Phasen in der Glasproduktschmelze, in einigen Fällen auch innerhalb der korrodierten Keramik. Diese Sättigungseffekte beeinflussen die Korrosionsgeschwindigkeiten des Tiegelmateri als.

In der Glasproduktschmelze der bei 1000°C ausgelagerten Proben trat eine, mit der hier ermittelten Zusammensetzung, noch nicht beschriebene Phase auf, die im folgenden als "Phase X" bezeichnet wird. Sie wird in Kapitel E 3 gesondert behandelt.

E 1.1 Beobachtungen an den keramischen Komponenten

Die Korrosion der beiden AZS- bzw. AZSC-Steine ist durch die unterschiedlichen Auflösungsgeschwindigkeiten der Phasen gekennzeichnet. In allen Versuchen wurde Al_2O_3 am schnellsten gelöst.

E 1.1.1 ER 1711 / GP 98/12.2

Im Kontakt mit der Glasproduktschmelze stellt der Baddeleyit im ER 1711 die korrosionsbeständigste Phase dar. Die rasche Auflösung der Korund-Kristalle führt vor allem in den Langzeitproben der höheren Temperatur zur Ablösung der ZrO_2 -Dendriten und damit zur Steinchenbildung am Boden des Tiegels.

Die Auflösung des Korunds läßt sich jedoch sowohl lichtoptisch als auch mit dem RE-Signal nur schlecht beobachten. Das Reflexionsvermögen der Glasschmelze ist nur geringfügig kleiner als das des Korunds, und der Rückstreuungskoeffizient der Glasschmelze ist wegen der ähnlichen mittleren Ordnungszahl nur wenig größer.

Mit steigender Auslagerungszeit ist eine Zunahme der Porosität festzustellen.

E 1.1.1.1 Ergebnisse der 1000°C-Serie

Bei dieser Temperatur besitzt der Oberofenstein ER 1711 nur eine geringe Tendenz zur Steinchenbildung. Auch nach 64 Tagen sind am Boden des Tiegels nur wenige ZrO_2 -Dendriten aus dem Gefüge abgelöst (Abb. E 1).

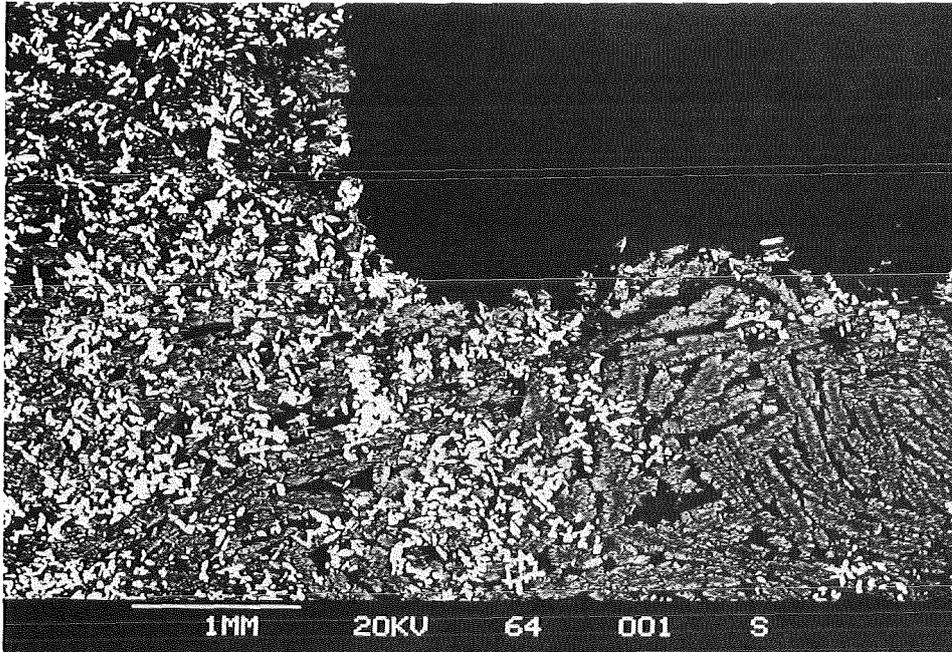


Abb. E 1 *Der ER 1711 zeigt bei 1000°C am Tiegelboden (unten) nur eine geringe Tendenz zur Steinchenbildung. (64/1000) (RE)*

Die Abbildungen (E 2 u. E 3) zeigen im Vergleich von RE-Signal und Aluminium-Verteilungsbild, daß der Korund nach 32 Tagen am Boden des Tiegels über einen Bereich von ca. 160 μm aufgelöst ist, und auch die Baddeleyite erscheinen randlich angelöst.

An der unmittelbaren Grenzfläche zwischen Keramik und Glasschmelze ist eine neue Phase auskristallisiert, die im RE-Bild einen mittleren Rückstreuungskoeffizienten aufweist. Diese Kristalle treten bei allen Proben der Temperserie in diesem engen Bereich der Korrosionsfront zwischen Glasschmelze und Keramik auf, in dem der Korund bereits gelöst ist. Sie bilden sich jedoch an der gesamten Tiegelwand.

Da diese neugebildete Phase bei der ED-Analyse die Elemente Na, Al, Si, Mo, Ca und Cr zeigt und optisch isotrop ist, lag der Verdacht nahe, daß es sich hier um eine mit der Sodalithgruppe isotype Kristallart handelt.

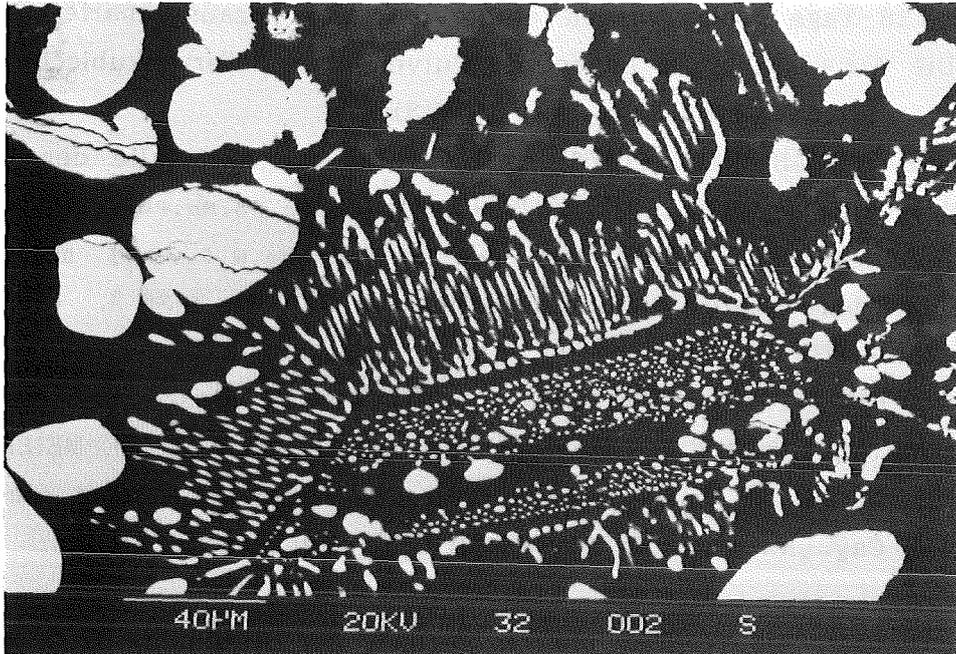


Abb. E 2 Korrosionsbereich des ER 1711 am Tiegelboden. Die sekundär gebildete Sodalithphase (mittlerer Rückstreukoeffizient) bildet sich an der direkten Grenzfläche. (32/1000) (RE)

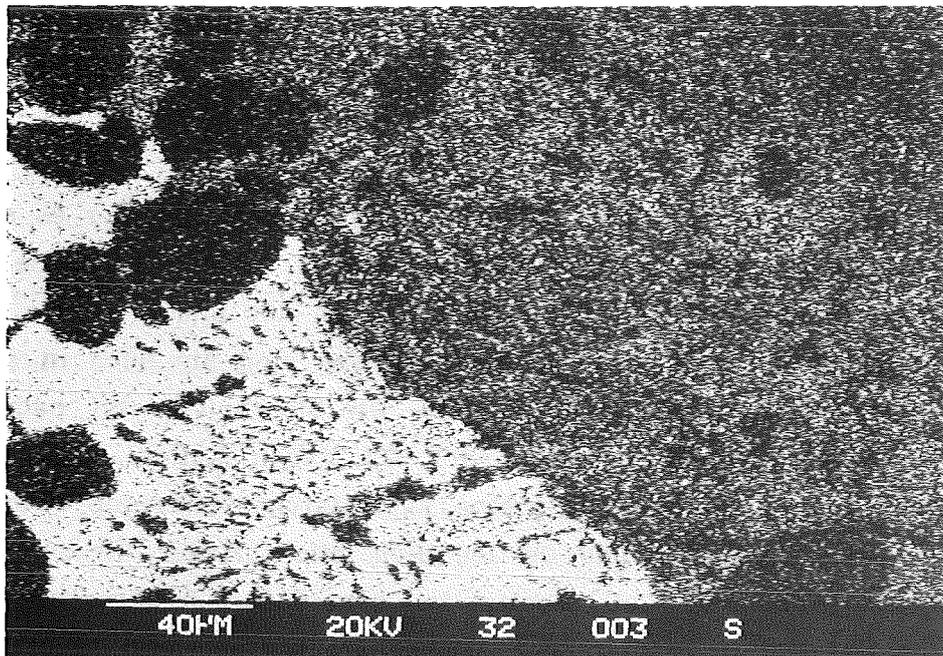


Abb. E 3 Al-Verteilungsbild des in Abb. E 2 gezeigten Korrosionsbereiches des ER 1711 am Tiegelboden. Neben dem Bereich des Korunds (unten links) erkennt man in der Glasschmelze (oben rechts) eine geringere Al-Konzentration als in den Bereichen unterhalb der Sodalithe. (32/1000) (x)

Aus der 128-Tage Probe wurden einige Kristalle herauspräpariert und geröntgt. Die Auswertung der Lagen der Pulverlinien lieferte kubische Symmetrie mit der Gitterkonstanten $a_0 = 9.1677(3) \text{ \AA}$.

NEURGAONKAR & HUMMEL (1976) untersuchten Mischkristalle der Formel : $M_2^+(Na, M^+)_6(Al, M^{3+})_6M_6^{4+}O_{24}(XO_4)_2$ [mit $M^{2+}=(Ca, Sr, Cd, Mn, Pb)$, $M^+=(Na, Li, K, Ag, Cs)$, $M^{3+}=(Ga, Fe)$, $M^{4+}=(Si, Ge)$ und $X=(S, Cr, Mo, W, Se, Te)$] mit Hauyn-Struktur und berechneten Gitterkonstanten von 9.09 bis 9.36 Å.

Die von ihnen für $Ca_2Na_6Al_6Si_6O_{24}(MoO_4)_2$ angegebene Gitterkonstante liegt mit $a_0 = 9.135 \text{ \AA}$ für den hier berechneten Wert zu niedrig. Mit steigendem Al/Si-Verhältnis nimmt die Gitterkonstante jedoch zu (z. B. DEPMEIER et al., 1987). Für die in der Temperreihe auftretende Phase kann somit die Zusammensetzung $Ca_{8-x}Na_xAl_{12-x}Si_xO_{24}((Mo, Cr)O_4)_2$ angenommen werden.

Die Glasschmelze im rechten oberen Bereich der Abbildung E 2 erscheint etwas heller als die Glasphase unterhalb der neuen Phase. Im Verteilungsbild ist eine geringere Ausbeute an charakteristischer Strahlung für das Element Aluminium zu beobachten. Der Reaktionsfortschritt zwischen Glasproduktschmelze und Glasphase wird offensichtlich durch die neue Phase deutlich behindert. Die geringere Diffusion der Glasproduktschmelze in die Keramik bewirkt eine langsamere Auflösung des Korunds und damit eine herabgesetzte Korrosionsrate.

Nach 16 Tagen ist eine weitere Phase auskristallisiert, bei der es sich vermutlich um ein Ce-haltiges Zr,Ca-Titanat handelt (Abb. E 4). Diese braunen Kristalle bilden sich vereinzelt zunächst nur an der unmittelbaren Kontaktfläche zur Keramik, nach längeren Temperzeiten sind sie auch in der Glasschmelze anzutreffen (Abb. E 5 u. E 6). Die Morphologie ist nadelig oder hexagonal-tafelig. Daneben treten nach 32 Tagen außerdem in geringem Maße Kristalle auf, die zumeist kleine skelettartige Oktaeder ausbilden. In ihnen ist neben dem Element Ce lediglich ein geringer Zirkonium-Gehalt nachzuweisen (Abb. E 7). CeO_2 besitzt kubische Fluoritstruktur und wird als feuerfestes Material in oxidierender Atmosphäre bis oberhalb 1900°C benutzt (GMELIN, 1974). Eine Mischkristallbildung zwischen kubischem ZrO_2 und CeO_2 ist denkbar. COLLONGUES et al. (1965) berichteten von einer kubischen Phase der Zusammensetzung $Ce_2Zr_2O_7$.

In den Langzeitproben (64 und 128 Tage) ist in der Glasproduktschmelze vereinzelt die "Phase X" zu beobachten (s. Kap. E 3).

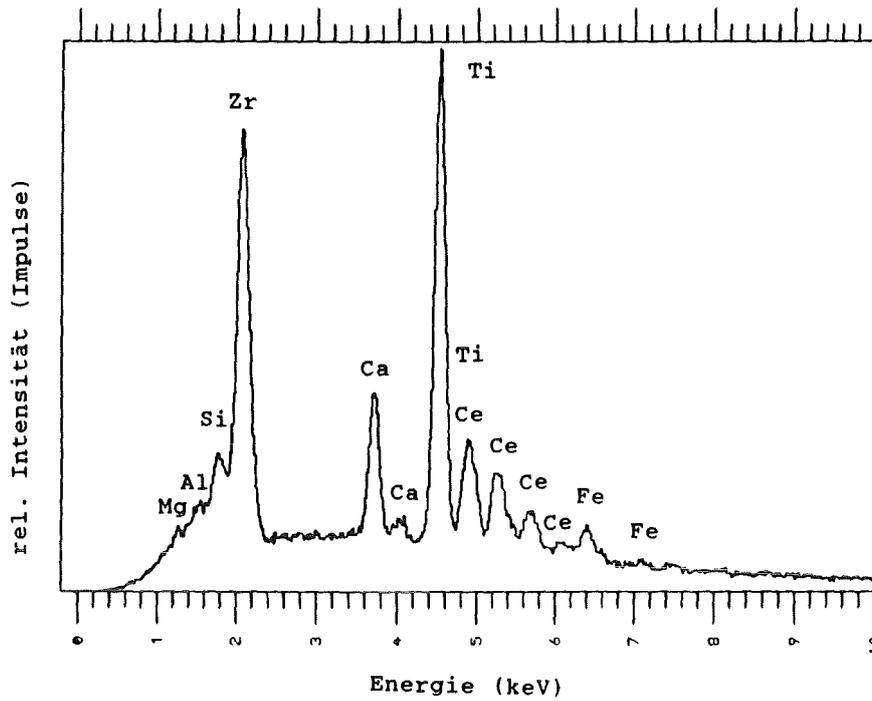


Abb. E 4 ED-Spektrum der Cer-haltigen Titanate.

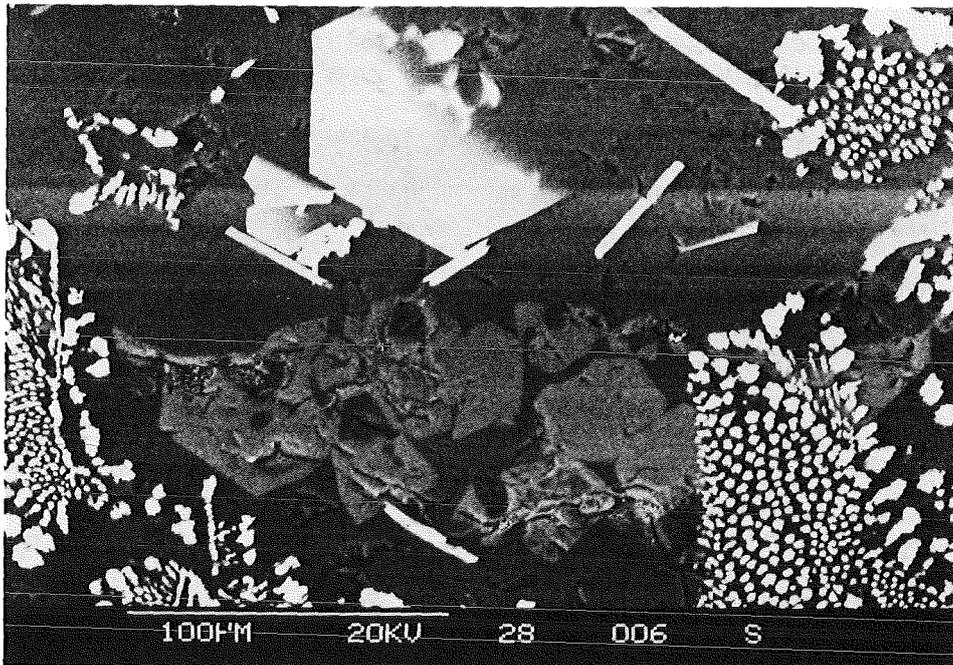


Abb. E 5 Ausschnitt aus der Kontaktfläche zwischen ER 1711 (unten) und Glasschmelze. Die Titanat-Phase kristallisiert z. T. in Form von hexagonalen Plättchen. Die Sodalithe (im unteren Teil) weisen eine kubische Morphologie auf. (128/1000) (RE)

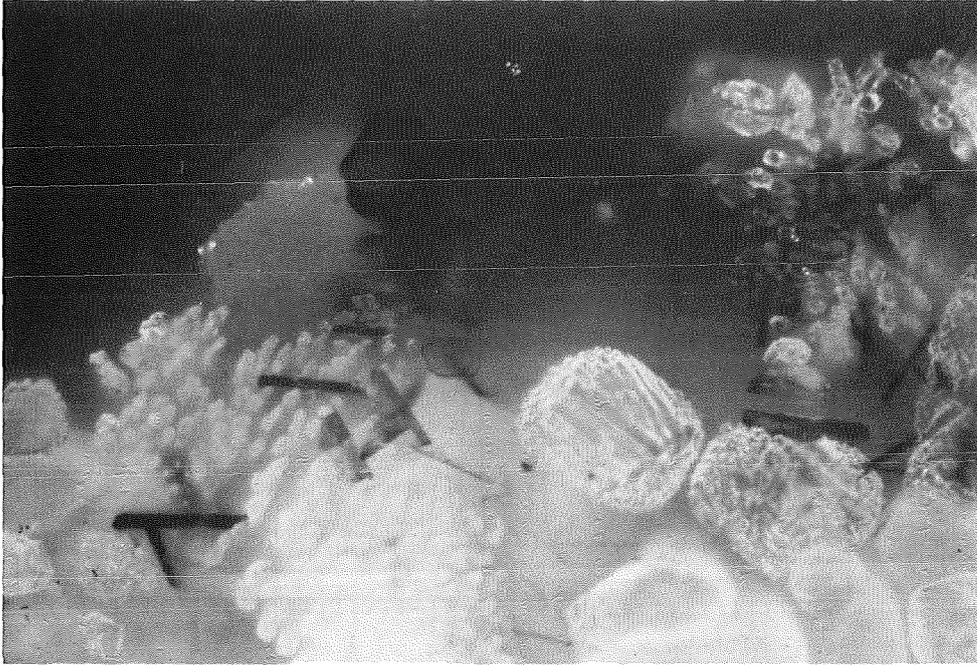


Abb. E 6 Braune Titanat-Kristalle an der Kontaktfläche zwischen ER 1711 (unten) und Glasproduktschmelze. Die in der Glasphase isoliert vorliegenden Baddeleyite zeigen Lösungerscheinungen, die ihr polykristallines Wachstum hervorheben. (16/1000) (Auflicht +) |—50µm—|

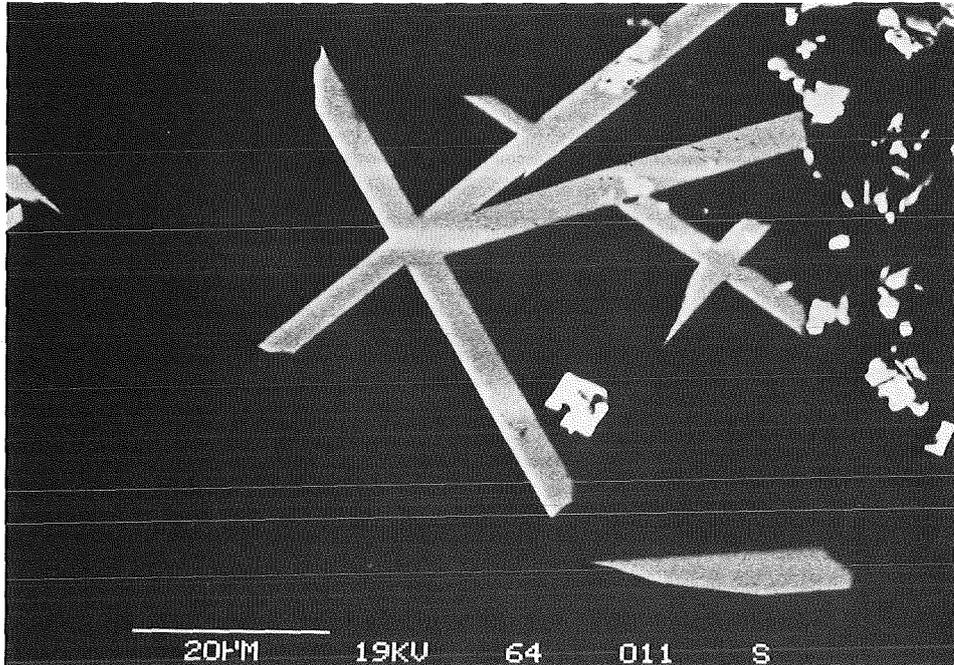


Abb. E 7 Neben den Ce-haltigen Titanaten (Leisten) treten Ce,Zr-Oxide auf (oktaedrisch). (64/1000) (RE)

E 1.1.1.2 Ergebnisse der 1150°C-Serie

Die Proben des bei 1150°C ausgelagerten ER 1711 zeigen im Kontakt mit der Glasproduktschmelze deutlich stärkere Korrosionserscheinungen als die Proben der 1000°C-Serie. Sowohl die Auflösung der Korunds als auch die des Baddeleyits erfolgt wesentlich schneller. Deshalb lösen sich von der 16-Tage Probe an ZrO₂-Dendriten von der Tiegelwand. Mit steigender Auslagerungszeit nimmt ihre Zahl zu, so daß es in den Langzeitproben am Boden des Tiegels vermehrt zur Steinchenbildung kommt (Abb. E 8).

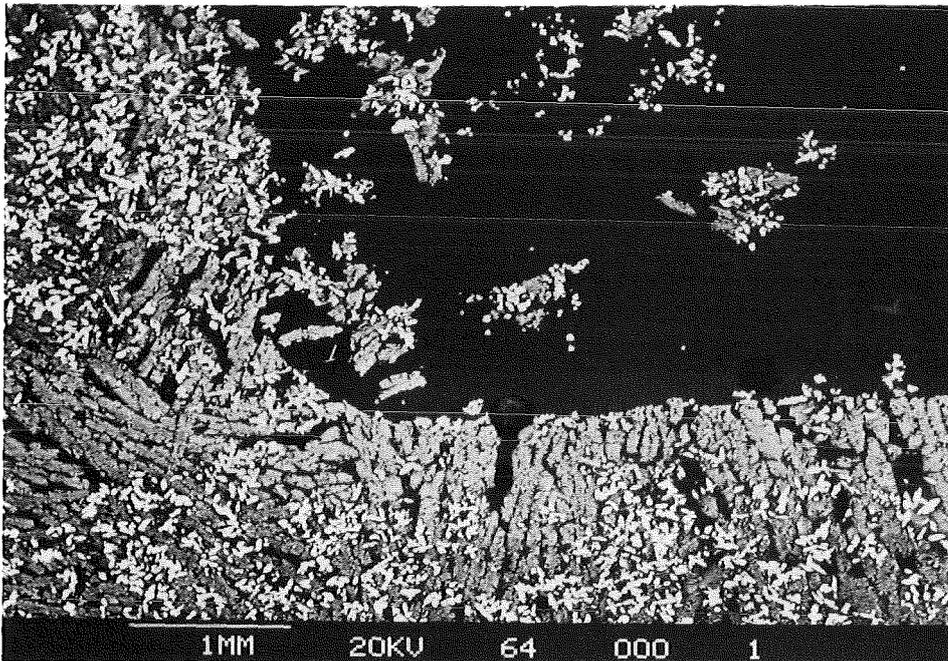


Abb. E 8 *Der ER 1711 neigt bei 1150°C am Tiegelboden (links) zur Steinchenbildung (vgl. Abb. E 1). (64/1150) (RE)*

Gleichzeitig steigt die Anzahl sekundär gebildeter ZrO₂-Kristalle wegen der zunehmenden Übersättigung der Glasschmelze. Diese Kristalle sind nicht nur in der Nähe des abgelösten Baddeleyits zu finden, sondern in der gesamten Glasproduktschmelze. Sie fallen durch ihre deutlich andere Morphologie auf. Der sekundäre Baddeleyit bildet hier zumeist kleine pseudo-kubische Oktaeder (Abb. E 9), die mit zunehmender Zeit dendritisch wachsen. Aus der Literatur ist bekannt, daß durch den Einbau von MgO, CaO oder Y₂O₃ sowohl die kubische als auch die tetragonale Phase z. T. bis weit unter die vorliegende Versuchstemperatur stabilisiert werden können (STUBICAN & RAY, 1977, RUH et. al., 1984). In den hier untersuchten Kristallen konnte aber nur Zirkonium

nachgewiesen werden. Da sich die Gitterkonstanten auch in der monoklinen Phase nur gering unterscheiden, kann man auch durch die Kombination der Formen $\{111\}$ und $\{1\bar{1}\bar{1}\}$ oder $\{101\}$, $\{\bar{1}01\}$ und $\{011\}$ einen nur leicht verzerrten Oktaeder erhalten. In der Natur kommen überwiegend die Formen $\{100\}$, $\{110\}$, $\{\bar{1}02\}$, $\{011\}$ und $\{001\}$ vor (SCHRÖCKE & WEINER, 1981).

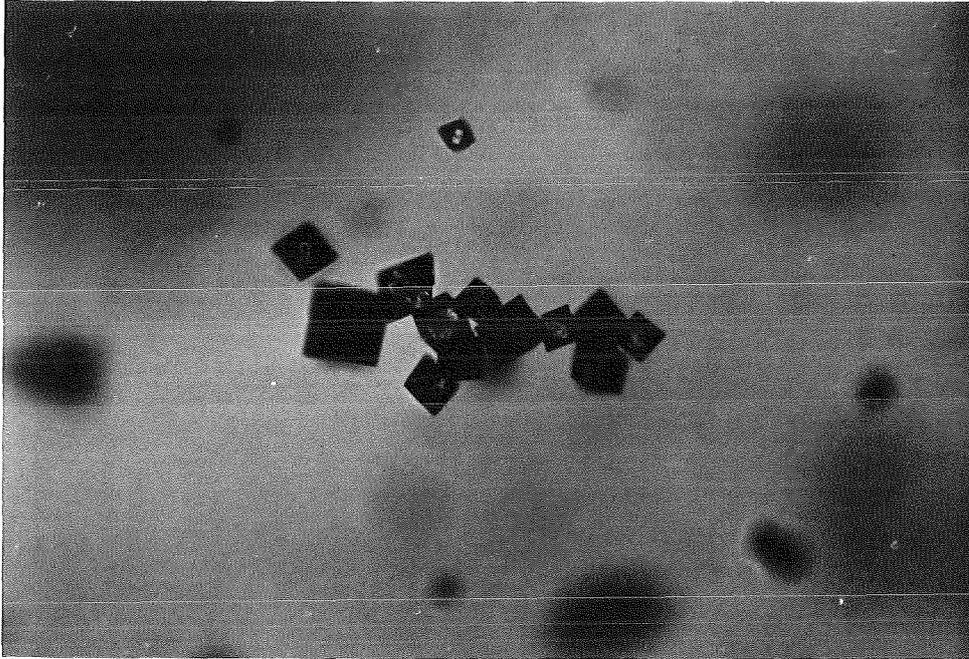


Abb. E 9 *Pseudo-oktaedrische, sekundär gebildete Baddeleyite in der Glasproduktschmelze. (32/1150) (Durchlicht) $\leftarrow 100\mu\text{m} \rightarrow$*

Das keramische Material wird mit zunehmender Temperzeit poröser und in der Glasschmelze sind im Kontaktbereich zur Keramik Blasen zu beobachten (Abb. E10). Die vermutlich durch Redox-Vorgänge im Stein entstehenden Gase führen zum Ausschwitzen eines Teil der Glasphase und zur Blasenbildung in der Glasschmelze (DUNKL, 1987).

In der Reaktionschicht, in der der Korund bereits aufgelöst ist, bildet sich nach 16 Tagen eine neue Phase. Diese braunen, tafeligen Kristalle sind z. T. mit dem Baddeleyit verwachsen. Die ED-Analyse zeigt neben Al und Mg die Elemente Cr, Fe, und Ni. Die Vermutung liegt nahe, daß es sich hier um einen Spinell handelt, da von Al_2MgO_4 Mischkristalle mit den genannten Elementen bekannt sind, seine Löslichkeit für Zirkonium jedoch sehr gering ist (TASSOT, 1983; TASSOT et al., 1986) (Abb. E11). Der Bereich, in dem dieser Spinell gebildet wird, wandert mit fortschreitender Auflösung des Korunds weiter in die Keramik hinein.

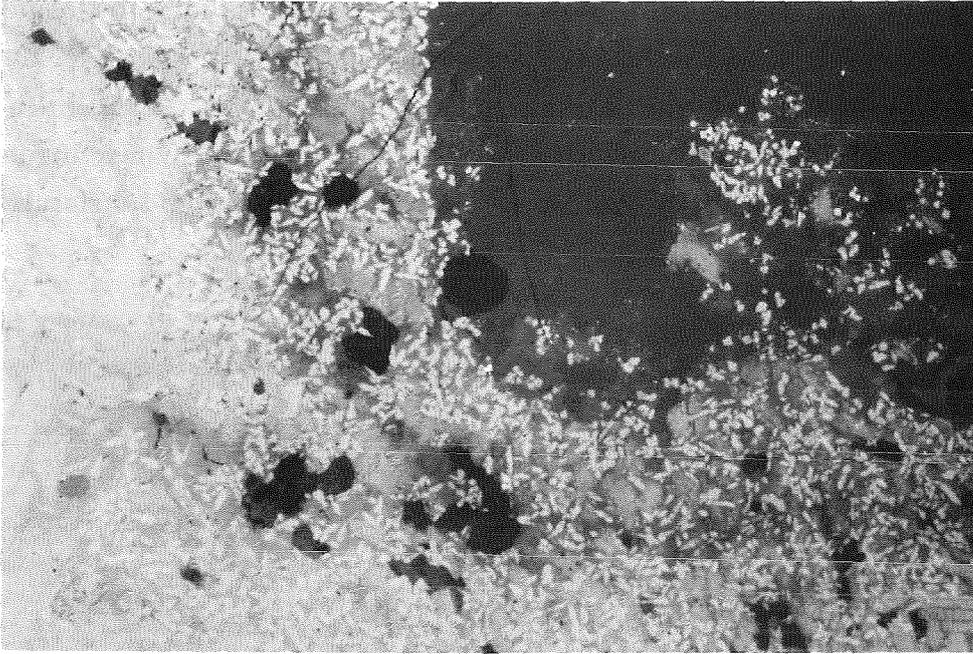


Abb. E10 Überblick über Tiegelboden (unten) und Tiegelwand (links). Mit steigender Temperzeit nehmen die Porosität innerhalb des ER 1711 und die Blasenbildung in der Glasschmelze deutlich zu. (64/1150) (Auflicht +) $\longleftarrow 1\text{mm} \longrightarrow$

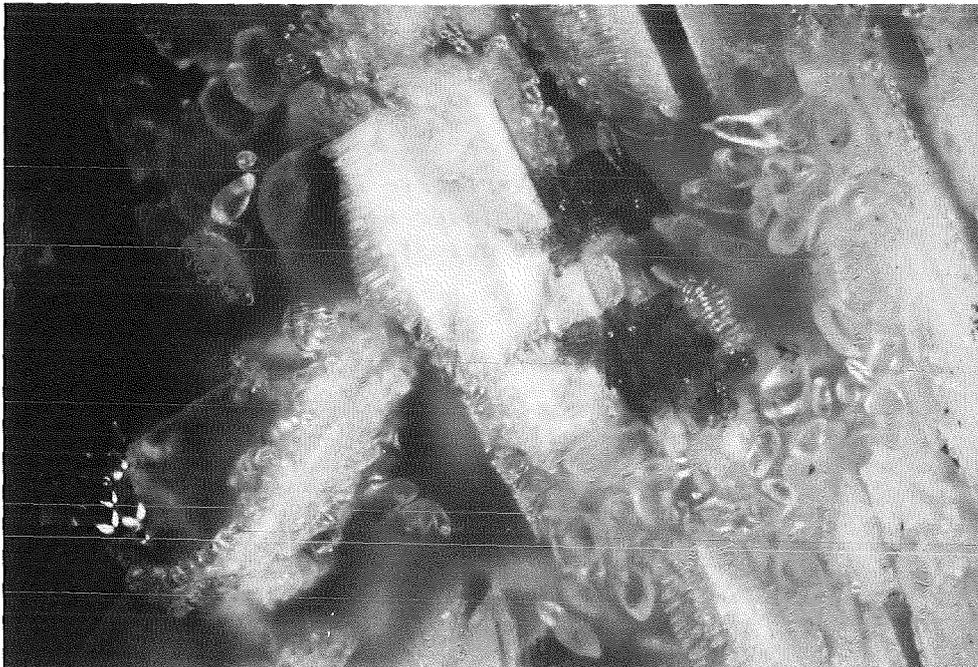


Abb. E11 Mg-reiche Spinelle in ER 1711. Der Korund ist durch die von links angreifende Glasschmelze in diesem Bereich bereits gelöst. Nur am rechten Bildrand sind die Badeleyite noch mit Al_2O_3 verwachsen. (32/1150) (Auflicht +) $\longleftarrow 100\mu\text{m} \longrightarrow$

In den Proben mit Auslagerungszeiten über 16 Tagen ist die Auflösungsfront des Korunds durch einen rubinroten Saum gekennzeichnet, der sich über den gesamten Tiegel parallel zur Kontaktfläche hinzieht. Die Beobachtungen im Lichtmikroskop zeigen, daß es sich hier nicht um eine Phasenneubildung, sondern um eine Verfärbung der noch nicht gelösten Korund-Kristalle handelt (Abb. E12).

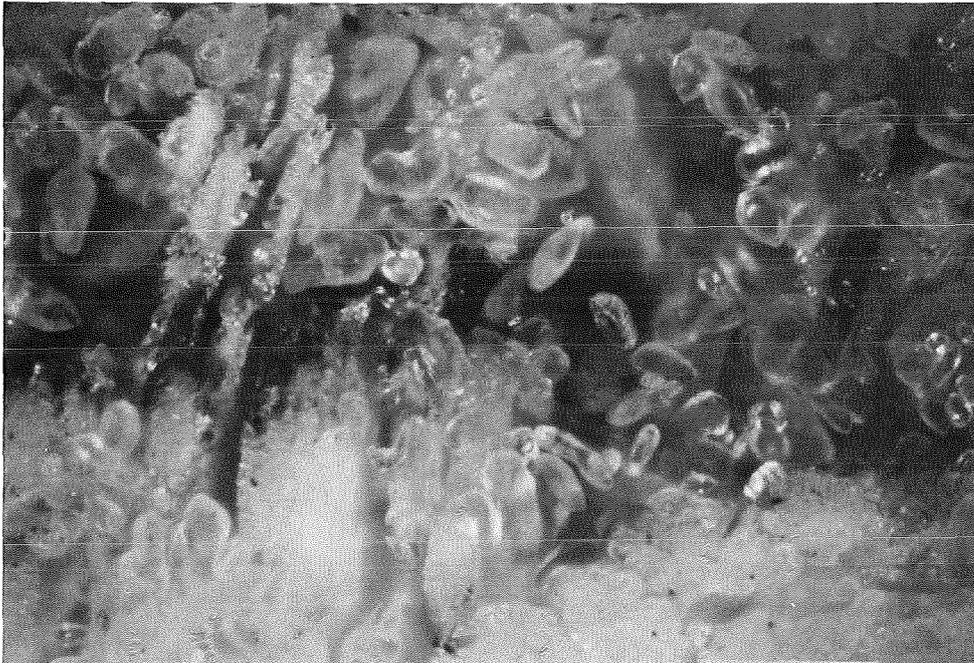


Abb. E12 *Durch Chrom rubinrot verfärbte Korund-Kristalle in ER 1711. Der Korund ist bis zu diesem Bereich durch die von oben angreifende Glasschmelze gelöst. (64/1150) (Auflicht +)*
└—100µm—┘

E 1.1.2 ER 2161 / GP 98/12.2

Die Korrosionserscheinungen am Cr-haltigen Wannenstein ER 2161 zeichnen sich durch eine Lösung der Chromkorund-Mischkristalle $((Al,Cr)_2O_3)$ und der langsameren Auflösung des Baddeleyits aus. Bei der Lösung der Mischkristalle kristallisiert Cr_2O_3 erneut an der Lösungsfront in Form von einigen μm großen Kristallen aufgrund der niedrigen Löslichkeit der Glasschmelze für Cr. Obwohl die Cr_2O_3 -Kristalle nach der Auflösung der Baddeleyite ohne Verbund in der Glasphase vorliegen, neigen sie nur sehr wenig zur Steinchenbildung und markieren somit auch in den Langzeitproben noch die ehemalige Kontaktfläche. Hier wird deutlich, daß im Gegensatz zu den keramisch gebundenen Steinen eine Auflösung bestimmter Phasen nicht notwendig mit der Zerstörung des Gefüges verbunden ist.

E 1.1.2.1 Ergebnisse der 1000°C-Serie

Schon nach einer Auslagerungszeit von 8 Tagen sind sowohl an den Chromkorund-Mischkristallen als auch an den Baddeleyiten deutliche Lösungserscheinungen zu beobachten (Abb. E13).

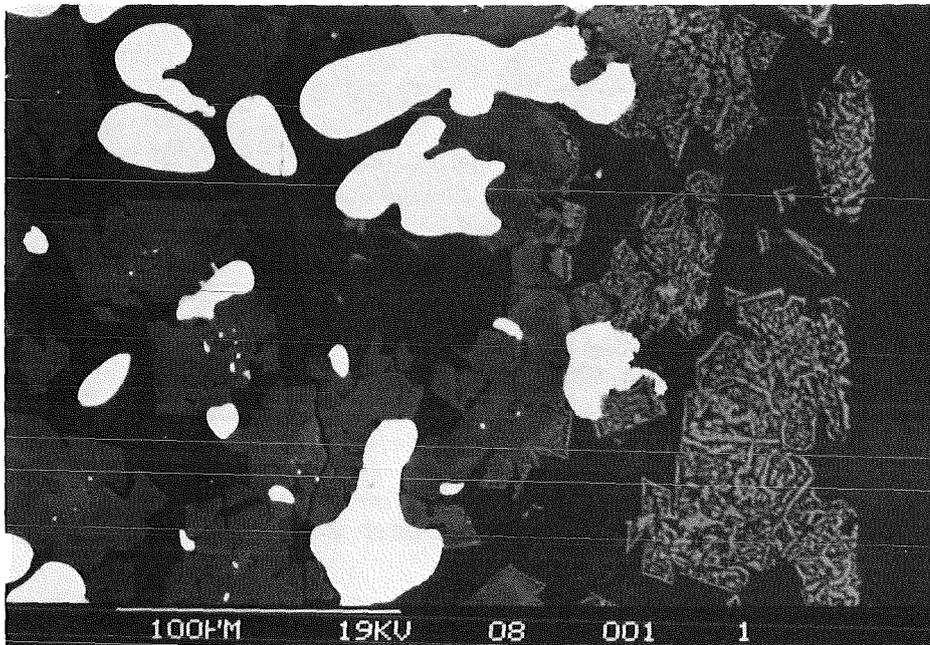


Abb. E13 *Korrosionsbereich des ER 2161. An der direkten Kontaktfläche sind nur noch Cr_2O_3 -Kristalle erhalten, die den Bereich des ursprünglichen Mischkristalls dekorieren. (8/1000) (RE)*

Bei der raschen Lösung der zonar gebauten Mischkristalle kristallisiert Cr_2O_3 direkt an der Lösungsfront. Die Keimbildungshäufigkeit von Cr_2O_3 ist wegen der geringen Löslichkeit für Chrom in der Glasphase sehr hoch. Die äußere Form des ursprünglichen Mischkristalls wird - dekoriert durch die Cr_2O_3 -Kristalle - scheinbar beibehalten und das Volumen dabei skelettartig von den Eskolait-Körnern und der Glasphase ausgefüllt. Innerhalb einer solchen Anhäufung nimmt die Korngröße von außen nach innen meistens zu, da bei der Auflösung des Al-reichen Randes das Cr-Angebot in der Glasphase geringer ist als bei der Lösung des Cr-reichen Kerns.

Nach längeren Auslagerungszeiten bildet sich eine Korrosionsschicht, die man in drei Zonen einteilen kann (Abb. E14) :

(1) Im vorderen Korrosionsbereich sind sowohl die Baddeleyite als auch die Mischkristalle vollständig gelöst. Als einzige kristalline Phase liegt der Eskolait vor.

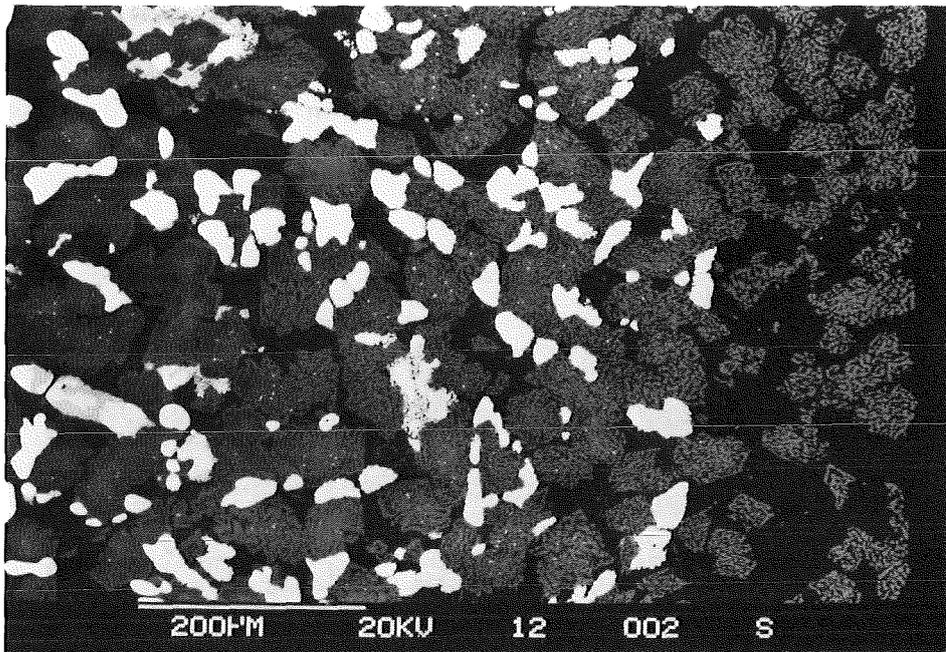


Abb. E14 *Überblick über den korrodierten Bereich in ER 2161 mit der Ausbildung dreier verschiedener Zonen (s. Text). (RE)*

(2) Daran schließt sich ein Bereich an, in dem die Baddeleyite im RE-Bild randlich korrodiert erscheinen und z. T. sogar nur noch eine Korngröße von 1-5 μm besitzen. Im Lichtmikroskop wird deutlich, daß auch die ZrO_2 -Dendriten, die nur eine randliche Korrosion zeigen, in kleine Körner zerfallen sind. Sie zeigen wegen ihrer geringen Größe Innenreflexe (Abb. E15). (Dieses

Phänomen tritt trotz des polykristallinen Aufbaus nicht an den im unveränderten Bereich der Keramik befindlichen Dendriten auf.)

Die Mischkristalle dieser Zone zeigen alle Übergangsstadien zwischen vollständiger und randlicher Auflösung.

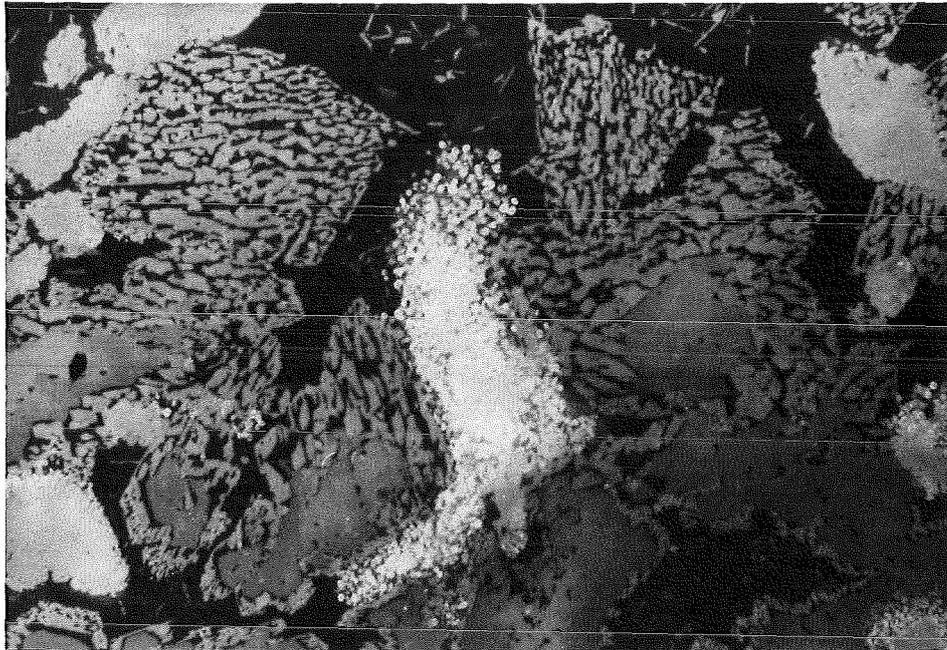


Abb. E15 Die Baddeleyite der Zone (2) sind in wenige μm große Kristalle zerfallen und zeigen deutliche Innenreflexe. (Auflicht) $\text{---}50\mu\text{m}\text{---}$

(3) Die dritte Zone bildet den Übergangsbereich zum unveränderten Gefüge. Die ZrO_2 -Dendriten dieser Zone haben sich teilweise unter Beibehaltung der Morphologie durch Reaktion mit SiO_2 aus der Glasphase in Zirkon umgewandelt. Diese Umwandlung erfaßt zumeist nur Teile eines Kornes. Abbildung E16 zeigt das typische Erscheinungsbild eines umgewandelten Baddeleyits. Neben den hellen ZrO_2 -Bereichen weisen Teile des Kornes einen deutlich schwächeren Rückstreuelektronenkoeffizienten auf. Die ED-Analyse zeigt hier nur die Elemente Zr und Si an. Im oberen, der Glasschmelze zugewandten Bereich, ist der Kristall in kleine ZrO_2 -Körner zerfallen.

In der lichtoptischen Aufnahme derselben Stelle (Abb. E17) besitzt der Baddeleyit ein ähnliches Reflexionsvermögen wie die Cr-reichen Bereiche der Mischkristalle, während der Zirkon sich im Reflexionsvermögen kaum von den Al-reichen Stellen unterscheidet. Lediglich die kleinen ZrO_2 -Kristalle zeigen Innenreflexe und erscheinen dadurch deutlich heller.

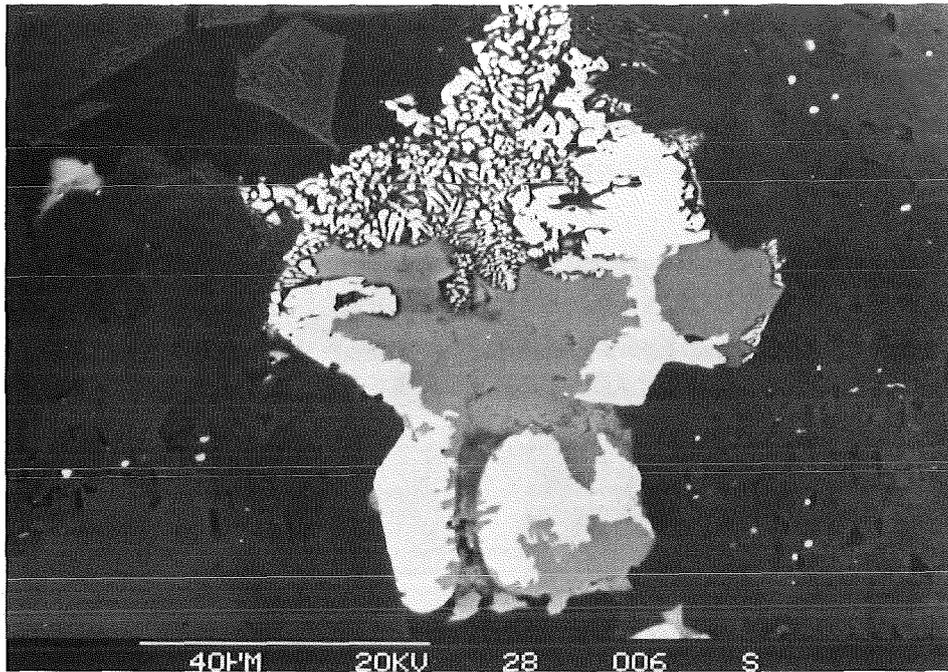


Abb. E16 Teilweise in Zirkon (hellgrau) umgewandelter Baddeleyit (weiß) der Zone (3). (128/1000) (RE)

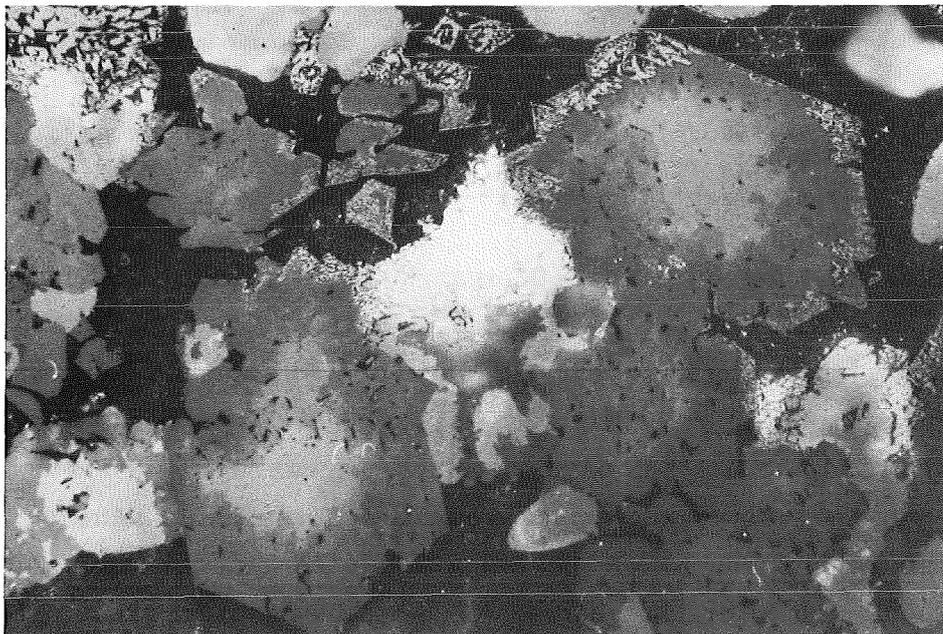


Abb. E17 Teilweise umgewandelter Baddeleyit der Abb. E16. Das Reflexionsvermögen von $ZrSiO_4$ bzw. ZrO_2 unterscheidet sich kaum von den Al-reichen bzw. Cr-reichen Mischkristallen. Die kleinen Baddeleyite zeigen Innenreflexe. (128/1000) (Auflicht) $\leftarrow 50\mu m \rightarrow$

Da der Zirkon an dieser Stelle keine charakteristische Morphologie besitzt, ist nur mit dem RE-Signal ein eindeutiges Aufsuchen dieser Phase möglich. Die Mischkristalle weisen nur geringe randliche Lösungserscheinungen auf. Diese drei Zonen der Korrosionsschicht verbreitern sich mit zunehmender Auslagerungszeit und erstrecken sich nach 64 Tagen über ca. 800 μm in die Keramik.

In der Langzeitprobe (128 Tage) tritt Zirkon zusätzlich noch im Grenzbereich zwischen Zone (1) und (2) auf (Abb. E18). Hier besitzt er eine deutlich andere Morphologie. Die oft idiomorphen Körner sind vier-, sechs- oder achteckig, wobei zwei Kanten meist nahezu parallel verlaufen, und die Winkel mit der tetragonalen Symmetrie des Zirkons im Einklang stehen. (Eine Kombination z. B. der Formen $\{110\}$ und $\{101\}$, die beim natürlichen Zirkon häufig auftritt, ergibt je nach Schnittlage und Ausbildung der Flächen einen vier-, sechs- oder achteckigen Umriß.)

Häufig besitzen diese Kristalle einen ZrO_2 -Kern, der vermutlich als Kristallisationskeim gedient hat (Abb. E19 u. E20).

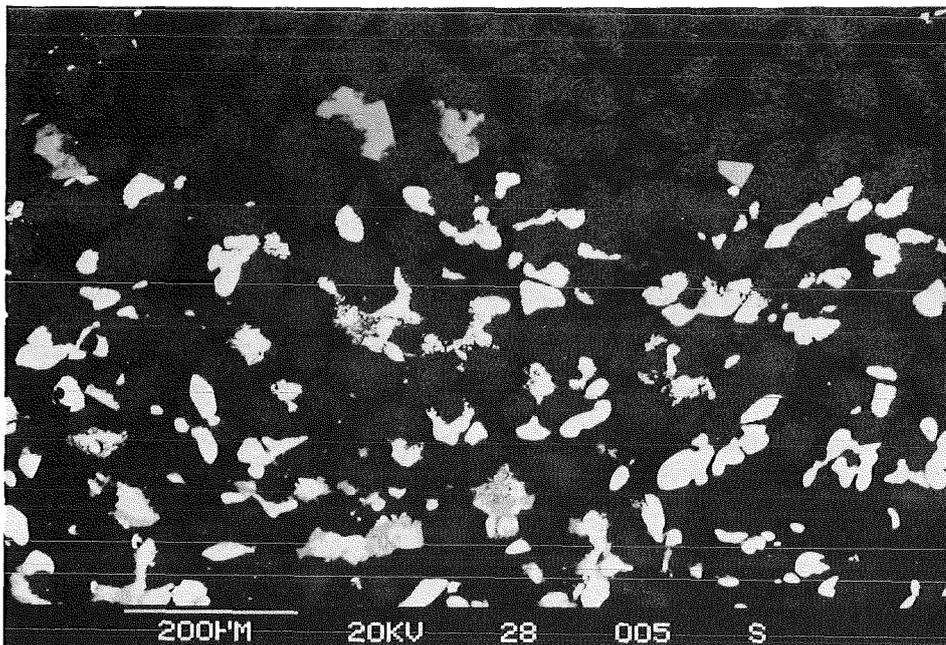


Abb. E18 *Korrosionsbereich des ER 2161 nach 128 Tagen. Der Zirkon tritt in der Zone (3) und zwischen den Zonen (1) und (2) mit unterschiedlicher Morphologie auf. (An der unmittelbaren Grenze zwischen Glasschmelze und Tiegelboden ist die "Phase X" auskristallisiert.) (128/1000) (RE)*

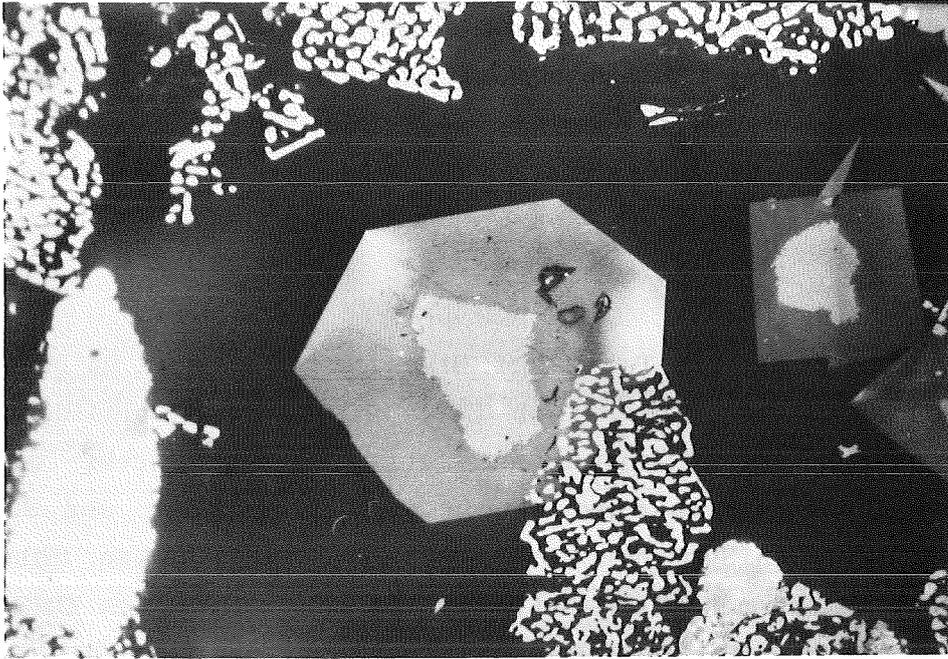


Abb. E19 *Idiomorph kristallisierter Zirkon mit einem Kern aus ZrO_2 zwischen den Zonen (1) und (2). (Auflicht) —50 μ m—*

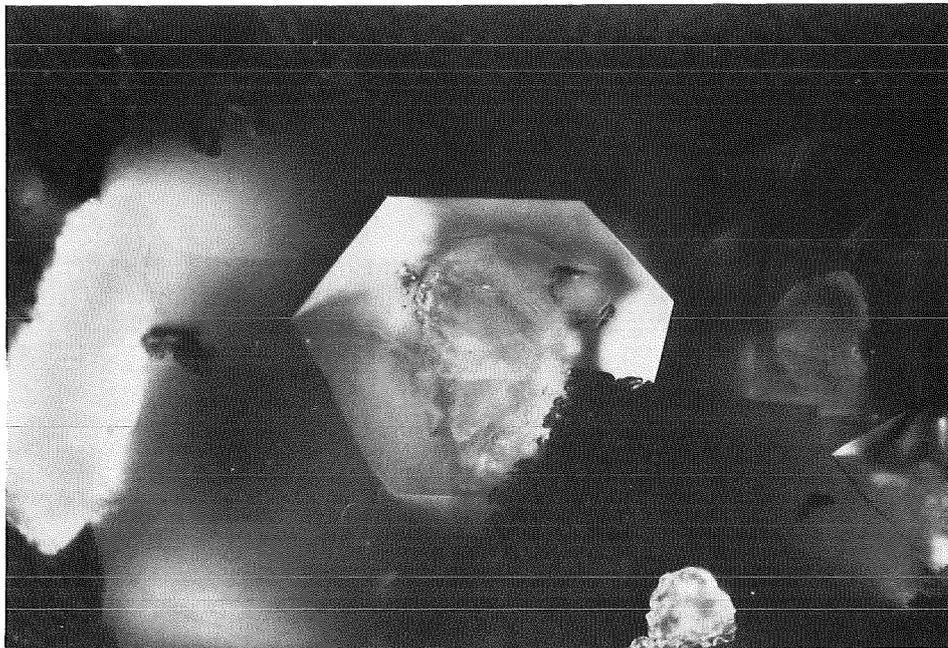


Abb. E20 *Idiomorph kristallisierter Zirkon mit einem Kern aus ZrO_2 zwischen den Zonen (1) und (2). (Auflicht +) —50 μ m—*

Im Vergleich der Aufnahmen mit parallelen und gekreuzten Polarisatoren wird deutlich, daß der Baddeleyit nicht nur auf der polierten Oberfläche erscheint, sondern wirklich als Einschluß im Zirkon vorliegt.

In der Glasproduktschmelze dieser Temperserie tritt nach 32 Tagen die "Phase X" auf (s. Kap. E 3).

Um den Einfluß der Übersättigung auf die Veränderungen in der Keramik zu untersuchen, wurde ein Tiegel mit 2/3 Glasproduktschmelze und 1/3 ER 2161-Pulver aufgefüllt und 64 Tage ausgelagert.

In der Keramik ist nur in einem Bereich von ca. 100 μm der $(\text{Al,Cr})_2\text{O}_3$ -Mischkristall vollständig gelöst. Wegen der Übersättigung des Glasproduktes an Zirkonium ist die Zone (1) nicht zu beobachten, es kommt jedoch in einer Entfernung von 400-450 μm von der Kontaktfläche zur Reaktion zwischen ZrO_2 und SiO_2 und damit zur Bildung von ZrSiO_4 (Abb. E21).

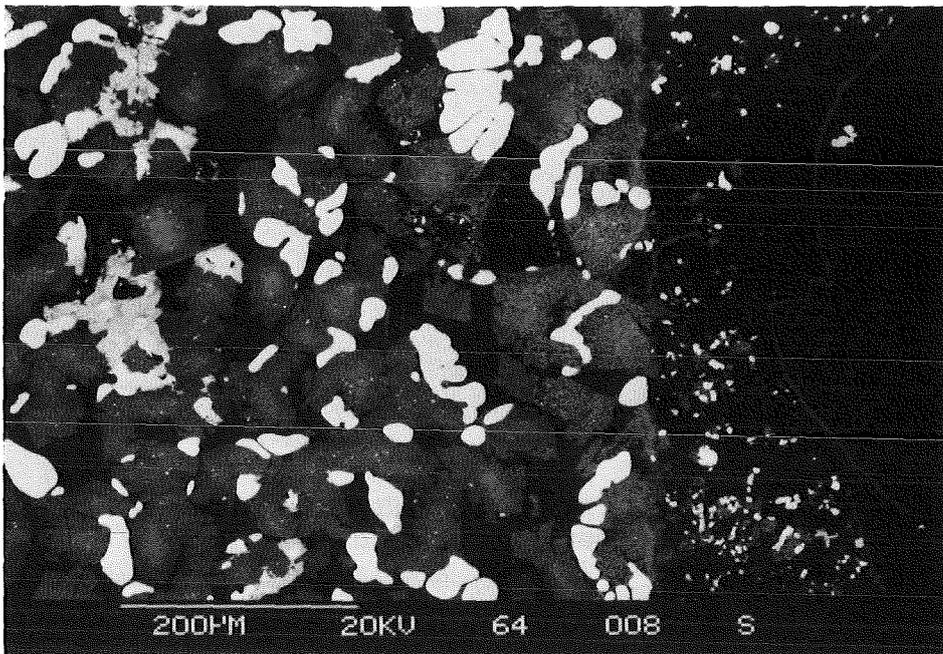


Abb. E21

Im Korrosionsbereich des ER 2161 kommt es bei einer Übersättigung der Glasschmelze kaum zur Ausbildung der Zonen (1) und (2). Die durch die Zirkonbildung charakterisierte Zone (3) tritt jedoch auf. Innerhalb der Glasschmelze sind Bereiche unterschiedlichen Al-Gehaltes durch "bänder"-förmige Sodalithe getrennt. (64/1000) (RE)

Die Glasproduktschmelze enthält nach dem Versuch mehrere kristalline Komponenten und ist nicht transparent. Neben ZrO_2 , $ZrSiO_4$, Cr_2O_3 und einem Cr-reichen Spinell sind sowohl die "Phase X" als auch die Sodalithphase vorhanden, die in den Versuchen mit ER 1711 auftritt.

Die Sodalithe kristallisieren sowohl idiomorph (Abb. E22) als auch "bänder"-förmig (Abb. E21). Schon am unterschiedlichen Rückstreuoeffizienten ist zu erkennen, daß diese Kristalle zwei Glasschmelzen mit unterschiedlicher Zusammensetzung trennen. Mit der ED-Analyse ist auf der Seite, die dem Tiegel zugewandt ist, mehr Aluminium nachzuweisen.

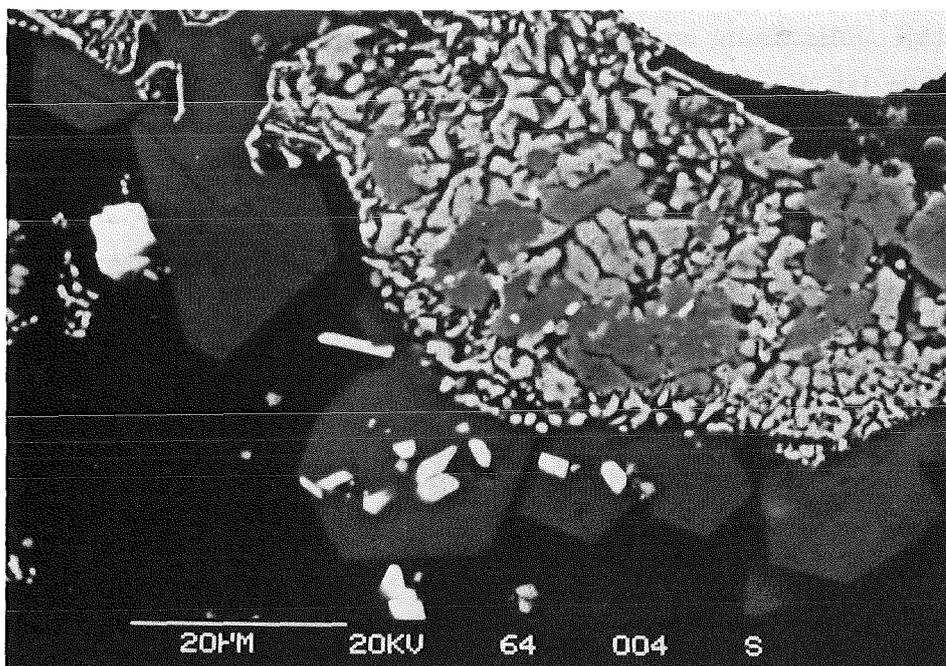


Abb. E22 *An der Grenzfläche zwischen übersättigter Glasschmelze und ER 2161 sind innerhalb der Cr_2O_3 -Anhäufungen Cr-reiche Spinelle auskristallisiert. Hier zeigen die Sodalithe die erwartete kubische Morphologie. (64/1000) (RE)*

E 1.1.2.2 Ergebnisse der 1150°C-Serie

Bei dieser Temperatur verläuft die Korrosion am Wannenstein ER 2161 deutlich schneller als bei der tieferen Temperatur. Innerhalb des Korrosionsbereiches bilden sich ebenfalls die drei beschriebenen Zonen (Abb. E23). Die Abbildungen E24 und E25 zeigen Baddeleyite aus den Zonen (2) und (3) der Korrosionsfront nach einer Auslagerungszeit von 16 Tagen.

Als Sekundärbildungen treten in dieser Temperreihe nach 16 Tagen Cr_2O_3 und nach 32 Tagen ZrO_2 auf. Der Eskolaït bildet in der gesamten Glas-schmelze bis zu 100 μm große, dünne hexagonale Tafeln aus (Abb. E26).

Die sekundären Baddeleyite bilden sich besonders im Bodenbereich des Tiegels und haben dasselbe Erscheinungsbild wie die in den 1150°C-Proben des ER 1711 (Abb. E27 u. E28)

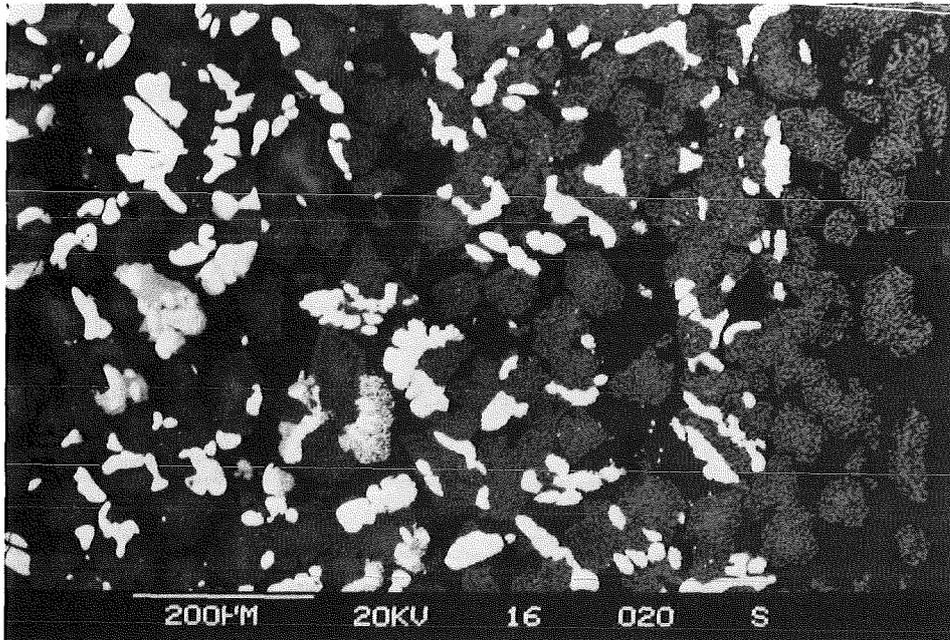


Abb. E23 *Korrosionsbereich des ER 2161 nach einer Auslagerungszeit von 16 Tagen. (16/1150) (RE)*

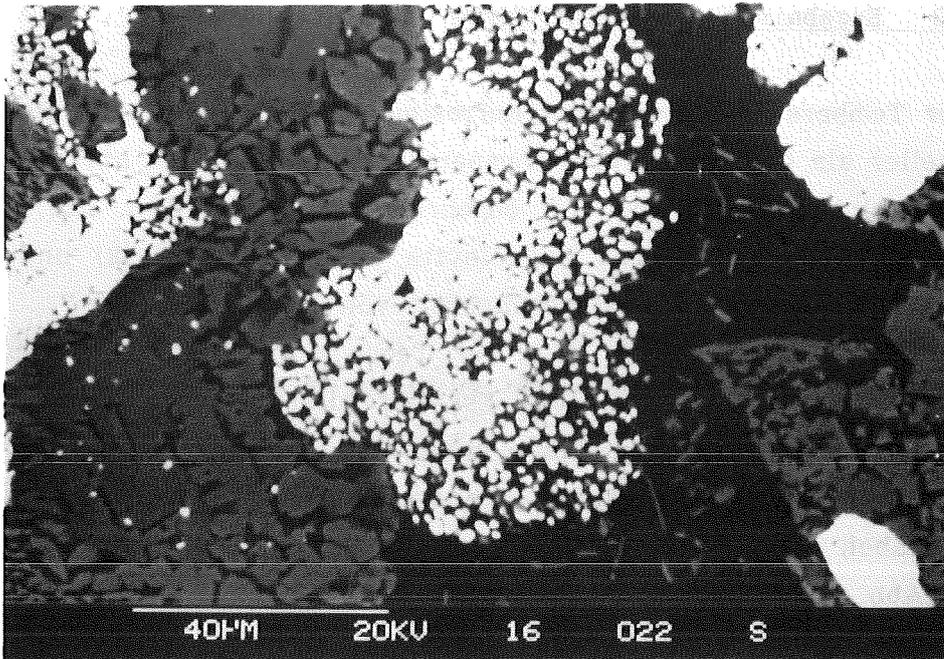


Abb. E24 *In wenige μm große Kristalle zerfallener Baddeleyit der Zone (2). Die Entfernung von der Grenzfläche beträgt ca. $600 \mu\text{m}$ (s. Abb. E23). (16/1150) (RE)*

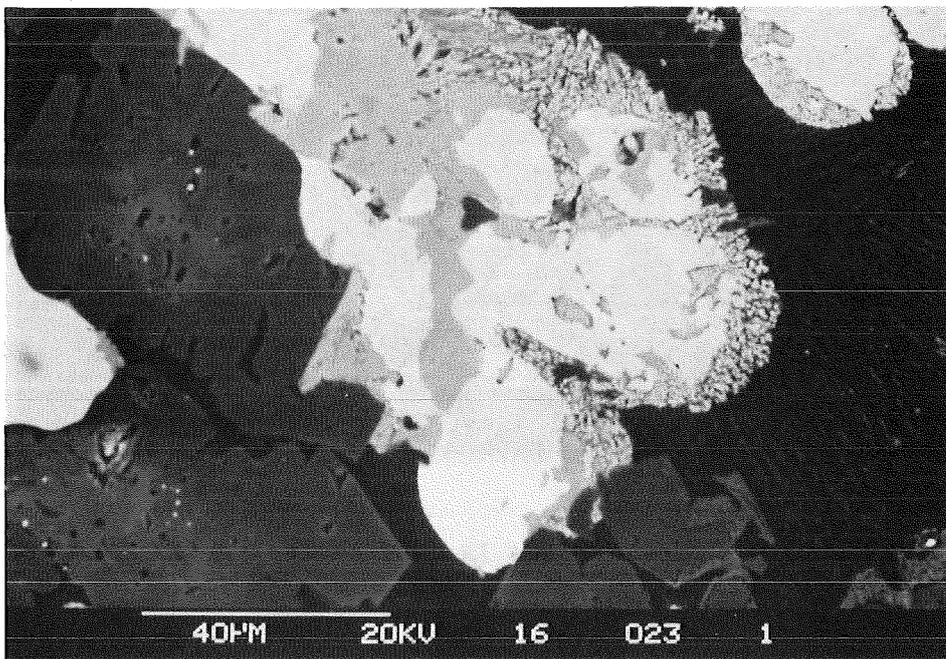


Abb. E25 *Teilweise in Zirkon umgewandelter Baddeleyit der Zone (3), ca. $800 \mu\text{m}$ von der Grenzfläche entfernt (s. Abb. E23). (16/1150) (RE)*

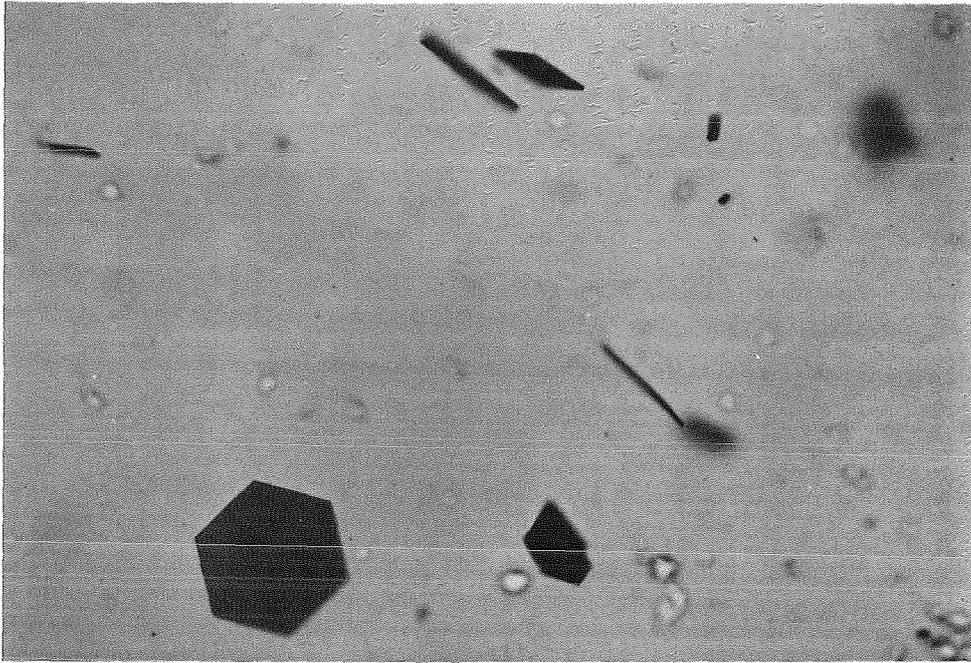


Abb. E26 *Idiomorphe, sekundär gebildete Cr_2O_3 -Kristalle in der Glasschmelze. (16/1150) (Durchlicht) $\leftarrow 100\mu\text{m} \rightarrow$*

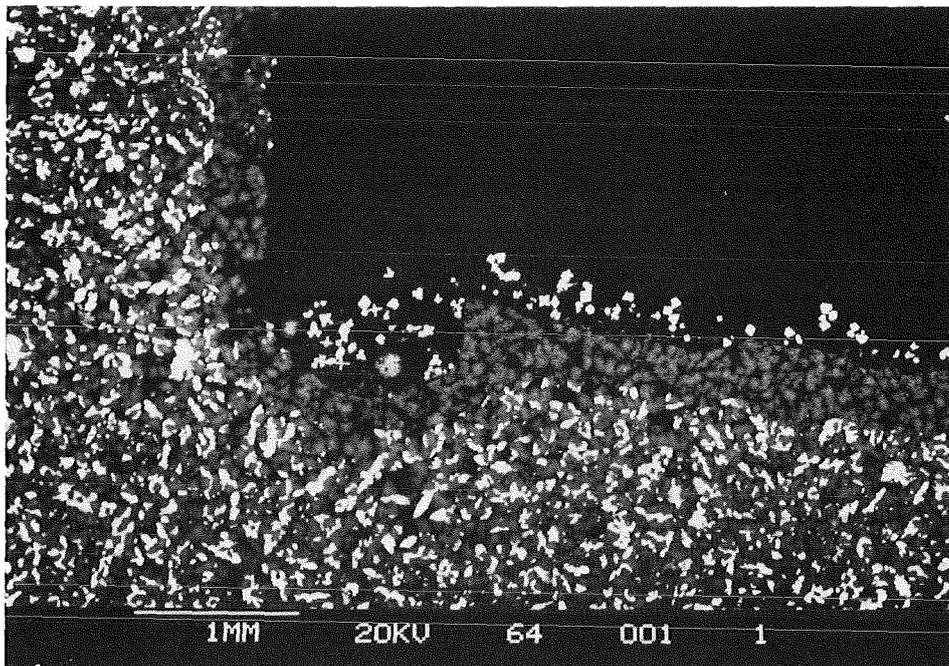


Abb. E27 *Überblick über Tiegelboden (unten) und Tiegelwand (links) des ER 2161 nach 64 Tagen. In der Glasschmelze ist durch die zunehmende Übersättigung besonders am Boden des Tiegels ZrO_2 auskristallisiert. (64/1150) (RE)*

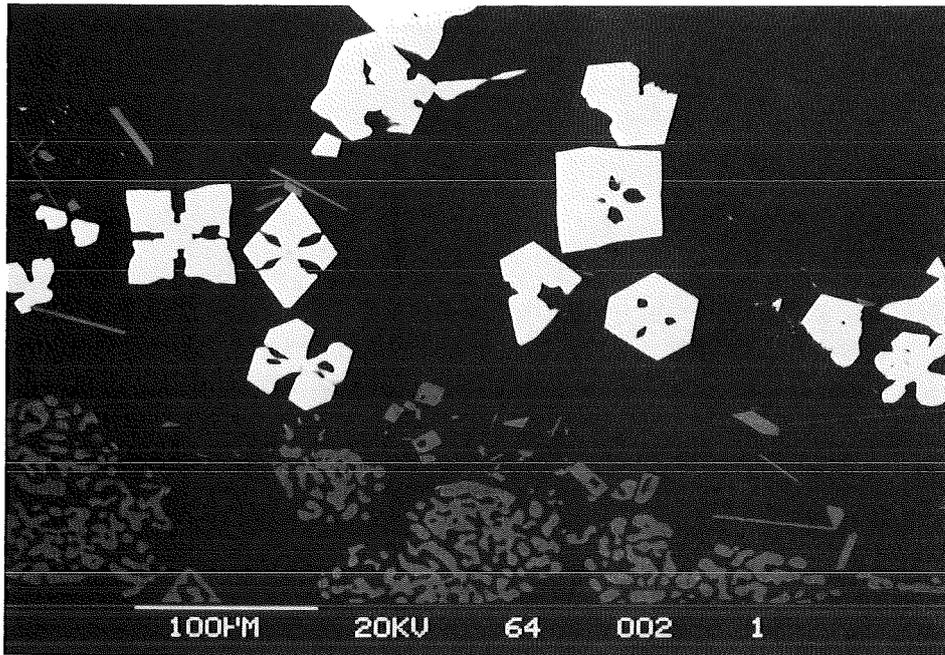


Abb. E28 *Sekundär gebildete Baddeleyite (weiß) und Cr_2O_3 -Kristalle (hellgrau) am Tiegelboden (s. Abb E27). (64/1150) (RE)*

In den Langzeitproben (64 und 128 Tage) dieser Temperatur treten innerhalb der Keramik an einigen Stellen neben dem Zirkon zwei weitere Phasen auf. Dabei handelt es sich um einen Cr,Mg-Spinell und die "Phase X", die sonst nur in der Glasproduktschmelze der 1000°C-Proben kristallisiert (Abb. E29). Die Morphologie der Zirkone ist eher typisch für eine Kristallisation aus der Glasphase als für eine Reaktion mit Baddeleyit. Da die Tiegelwand an einigen dieser Stellen über die gesamte Breite korrodiert ist, muß man annehmen, daß hier die Glasschmelze aus dem Tiegel getreten ist. Dabei erfolgte der Transport eher über Konvektion als über Diffusion. Somit kann das Auftreten dieser Phasen für diese Proben nicht als repräsentativ angesehen werden. In anderen Bereichen ist die Korrosionsschicht in die zu erwartenden drei Zonen aufteilbar (Abb. E30).

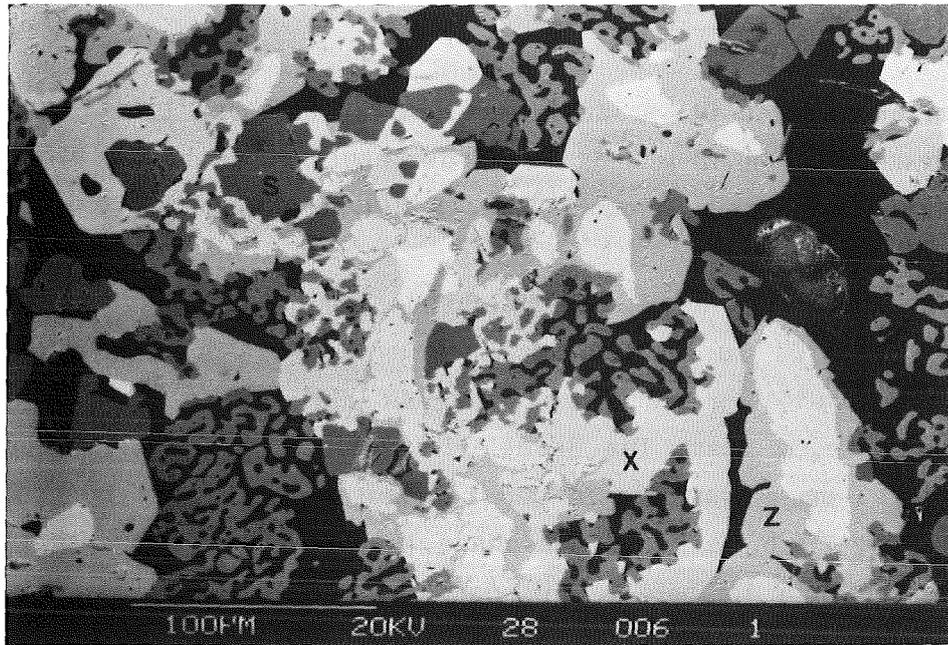


Abb. E29 *Ausschnitt aus der Tiegelwand des ER 2161 nach 128 Tagen. Neben dem Zirkon (Z) und Cr-reichen Spinellen (S) tritt auch die "Phase X" (X) auf. (128/1150) (RE)*

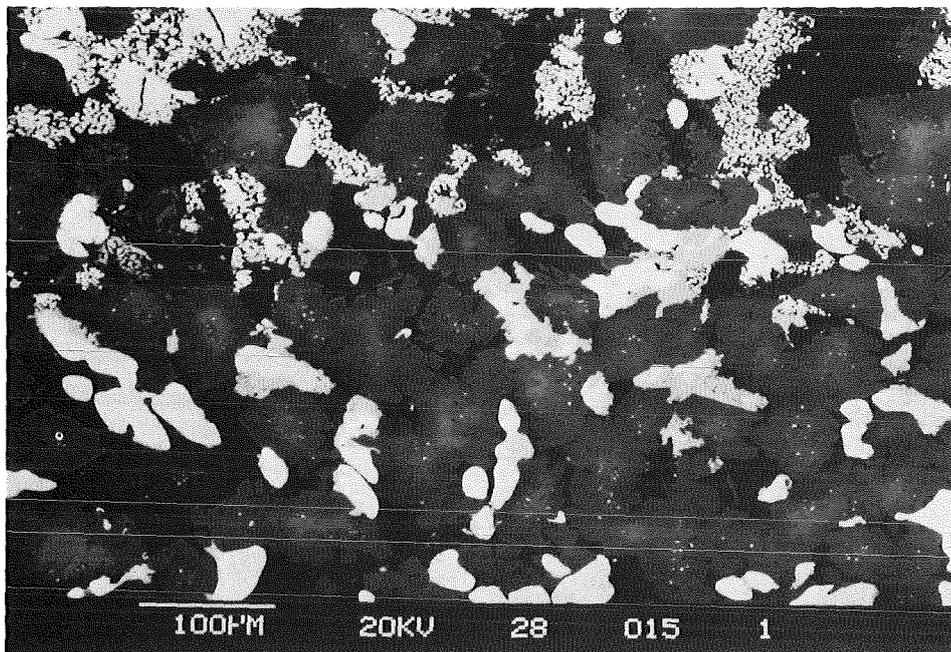


Abb. E30 *Ausschnitt aus den Zonen (2) und (3) des Korrosionsbereiches am Tiegelboden des ER 2161 nach 128 Tagen. (128/1150) (RE)*

E 1.1.3 ER 2161 / GP 98/12.2Li

Mit dem Li-haltigen Glasprodukt wurden zwei Versuche bei 1150°C mit Auslagerungszeiten von 32 und 64 Tagen durchgeführt. In beiden Tiegeln ist das Glasvolumen nach dem Versuch um etwa 2/3 gegenüber dem eingesetzten Volumen verringert.

Nach 32 Tagen sind bereits weitreichende Korrosionserscheinungen am Wannenstein ER 2161 zu beobachten. Auch im Kontakt mit dieser Glasschmelze findet eine Auflösung der Chromkorund-Mischkristalle mit erneuter Kristallisation von Cr_2O_3 statt. Die Baddeleyite sind am Boden über einen Bereich von ca. 250 μm gelöst. Wie in den Langzeitproben mit GP 98/12.2 kann die Bildung von Zirkon aus der Glasphase in der Zone (2) beobachtet werden. Auch hier dienen die bereits teilweise korrodierten Baddeleyite als Kristallisationskeime (Abb. E31). In dieser Zone (2) sind vermehrt Cr-reiche Al,Mg-Spinelle zu beobachten, die helle Einschlüsse aus $(\text{Al,Cr})_2\text{O}_3$ besitzen (Abb. E32). Die Reaktion zwischen ZrO_2 und SiO_2 mit teilweiser Übernahme der Morphologie der Baddeleyite in der Zone (3) unterbleibt.

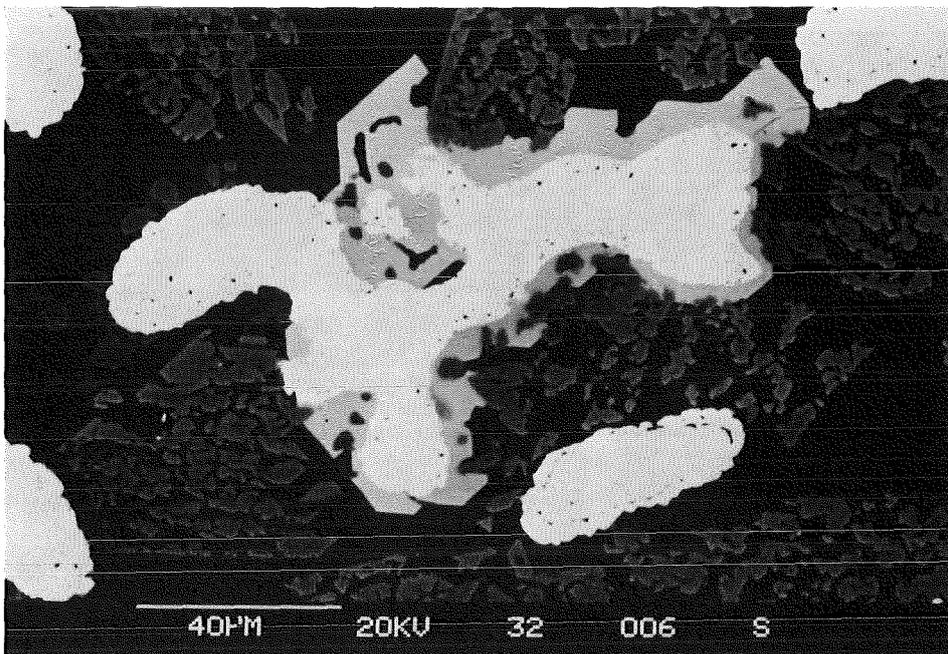


Abb. E31 *Der Zirkon kristallisiert in der Zone (2) an korrodierten Baddeleyiten. (32/1150) (RE)*

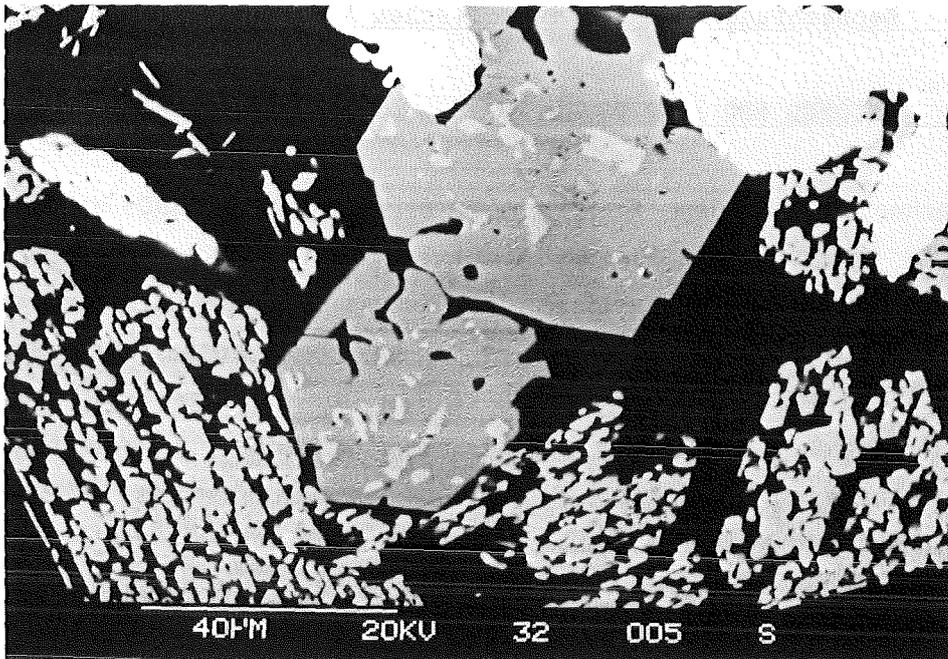


Abb. E32 *Cr-reiche Spinelle der Zone (2) mit Einschlüssen aus $(Al,Cr)_2O_3$. (32/1150) (RE)*

Da an einigen Stellen der Tiegelwand die Mischkristalle über die gesamte Breite von 3 mm randlich gelöst sind, kann angenommen werden, daß hier die Glasschmelze aus dem Tiegel trat und sich dadurch das Glasvolumen verringerte. Dadurch erfolgte eine rasche Übersättigung der Glasschmelze und es kam schneller zur Sekundär-Bildung von ZrO_2 und Cr_2O_3 als in der $1150^\circ C$ -Serie mit GP 98/12.2.

E 1.2 Beobachtungen an den metallischen Komponenten

E 1.2.1 INCONEL 690 / GP 98/12.2

Alle Experimente mit dem Elektrodenmaterial INCONEL 690 erfolgten bei 1000°C. Die Korrosion an diesem Ni-Cr-Fe-Stahl durch die Glasproduktschmelze ist durch das Herauslösen des Chroms aus der Legierung gekennzeichnet. Das Chrom besitzt von den in der Legierung enthaltenen Elementen die größte Affinität zum Sauerstoff. Durch die geringe Löslichkeit der Schmelze für Chrom kommt es in unmittelbarer Wandnähe zur Ausbildung gekröster Anhäufungen von Cr_2O_3 , die denen des Wannensteins ER 2161 sehr ähnlich sind. Diese Kristalle können sich von der Tiegelwand ablösen und Steinchenbildung verursachen. Da der Angriff der Glasschmelze über die Korngrenzen erfolgt, erscheint die Legierung im Cr-verarmten Randbereich porös (Abb. E33).

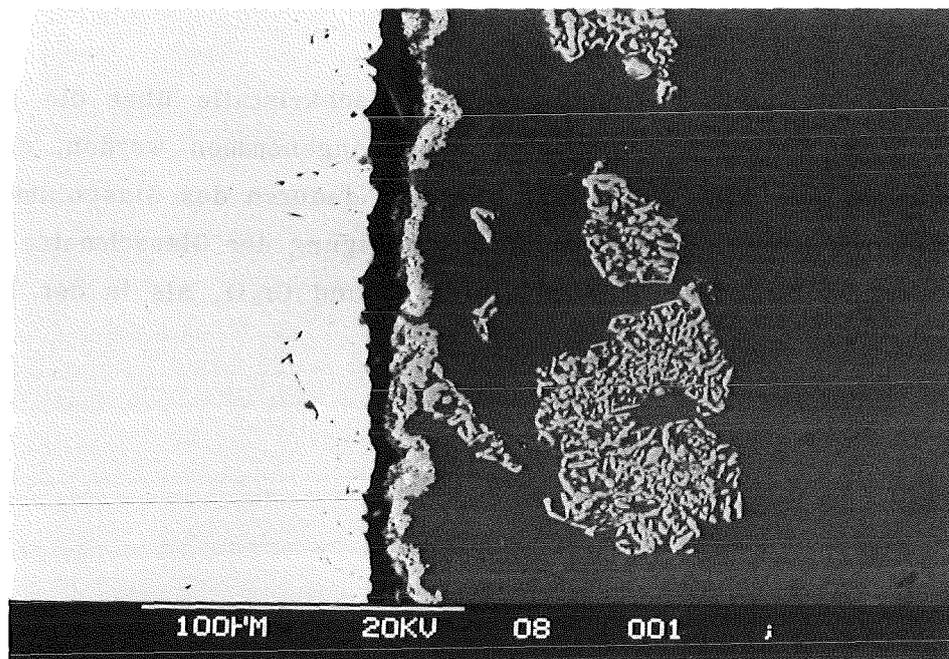


Abb. E33 *Gekröste Cr_2O_3 -Anhäufungen in der Glasschmelze in unmittelbarer Nähe der INCONEL 690-Tiegelwand (links). Der Bereich der Tiegelwand, aus dem Cr gelöst ist, erscheint porös. (Aufgrund des unterschiedlichen Ausdehnungsverhaltens der Materialien beim Abkühlen der Probe, platzt das Glas von der Legierung ab. Der dunkle Saum ist bedingt durch die Präparation, bei der der Zwischenraum mit Kunstharz ausgefüllt wird.) (RE)*

Mit zunehmender Auslagerungszeit werden auch die anderen Komponenten aus dem Stahl gelöst. So kann man an einigen Stellen vor der Korrosionsfront neben Cr_2O_3 auch Ni- und Fe-Oxide finden (Abb E34). In der an Chrom verarmten Tiegelwand haben sich zwei Zonen gebildet. Dunkel erscheint die durch innere Oxidation entstandene Cr_2O_3 -Schicht. Daran schließt sich ein poröser Bereich von metallischem Nickel an, der mit Cr_2O_3 durchsetzt ist. Diese Cr_2O_3 -Einschlüsse treten im Stahl neben Al,Ti,Cr-Oxiden wechselnder Zusammensetzung bis zu einer Entfernung von ca. 150 μm zur Grenzschicht auf.

Als Sekundär-Bildungen treten nach 16 Tagen hexagonale Plättchen aus Cr_2O_3 und nach 64 Tagen die "Phase X" auf.

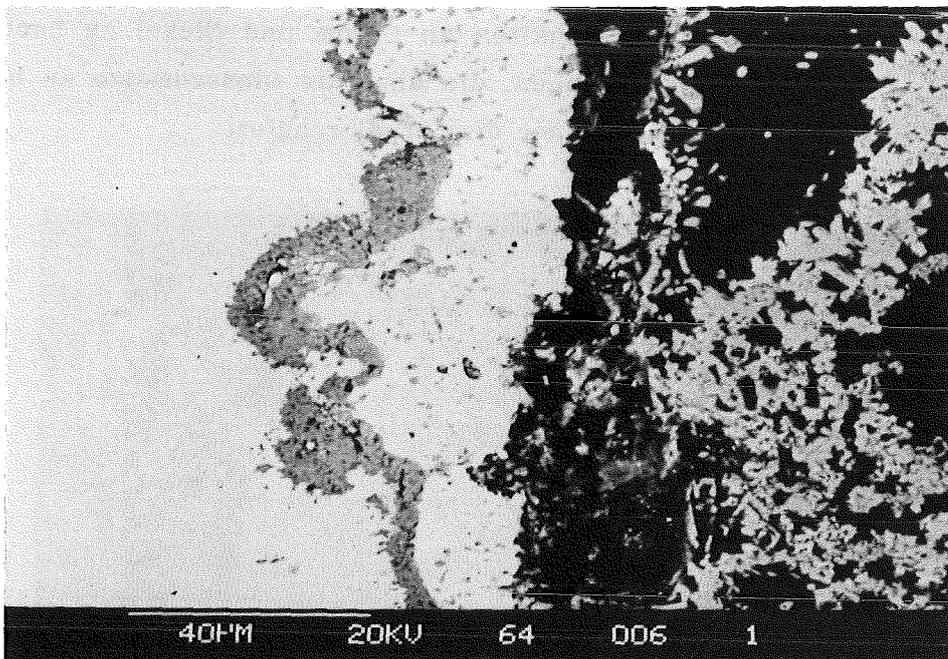


Abb. E34 *Mit zunehmender Auslagerungszeit bilden sich neben Cr_2O_3 auch Nickel- und Eisen-Oxide. Innerhalb der Tiegelwand sind zwei Schichten entstanden, in denen Cr_2O_3 (dunkelgrau) oder Ni (weiß) angereichert sind. (64/1000) (RE)*

E 1.2.1.1 INCONEL 690 / GP 98/12.2 + Legierung 44

Die Wechselwirkungen zwischen der Edelmetallegierung 44 ($\text{Pd}_{62.4}\text{Rh}_{17.6}\text{Te}_{20}$) und dem Elektrodenmaterial sind abhängig davon, ob beide während des Experimentes direkten Kontakt hatten oder durch einen Glassaum voneinander getrennt waren.

Im ersten Fall hat die Anwesenheit der Legierung 44 nur einen geringen Einfluß auf die Korrosion des Stahls. Die Legierung liegt bei der Versuchstemperatur in flüssiger Form vor und besitzt nach dem Abkühlen Tropfengestalt. Die spezifisch schwereren Rh,Pd-Entmischungen sind vor allem im unteren Bereich anzutreffen; sie liegen in einer Matrix aus Pd,Te (Abb. E35).

Nach 64 Tagen sind im Elektrodenmaterial außer Cr_2O_3 -Kristallen auch Pd,Te-Phasen mit wechselnden Gehalten an Chrom und Nickel zu beobachten (Abb. E36). Einzelne Pd,Te-Tröpfchen, die über die Glasschmelze an die Tiegelwand gelangt sind, haben dort mit dem Stahl reagiert.

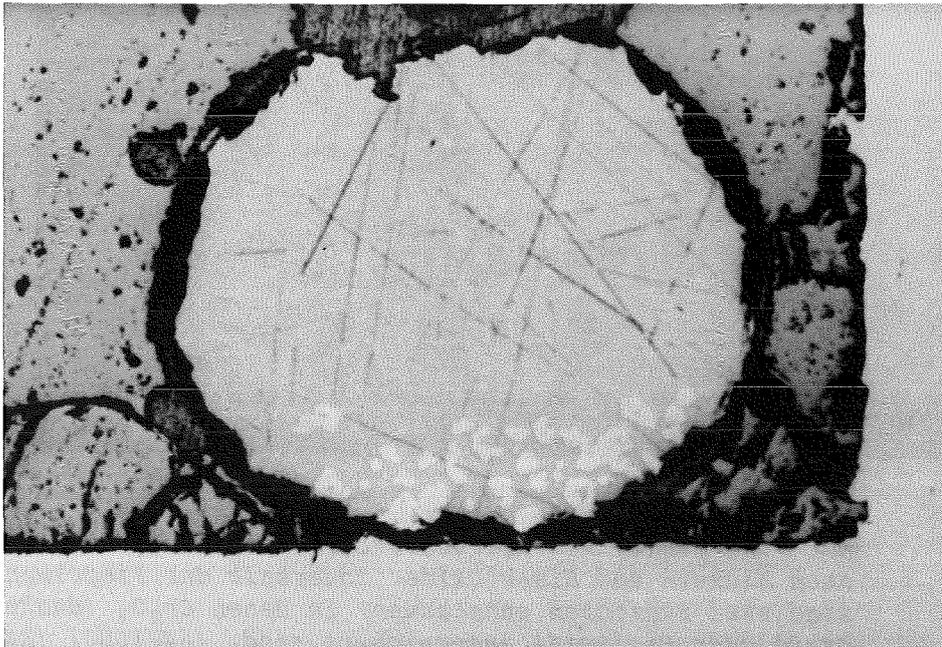


Abb. E35 Die Legierung 44 besitzt nach dem Versuch Tropfengestalt und ist in eine Rh,Pd- (hell) und eine Pd,Te-Phase (dunkel) entmischt. Sie ist vom Tiegelboden aus INCONEL 690 durch einen Glassaum getrennt. (32/1000) (Auflicht) |——1mm——|

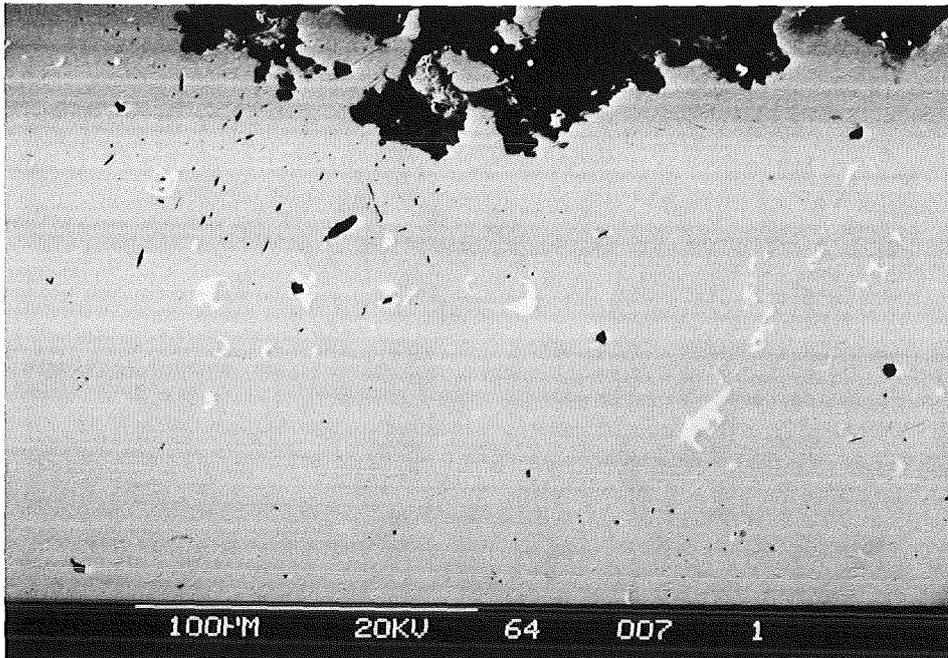


Abb. E36 *Im porösen Bereich der INCONEL 690-Tiegelwand liegen helle Pd,Te-Einschlüsse mit unterschiedlichen Gehalten an Ni und Cr vor. An der Grenzfläche zur Glasschmelze tritt Cr_2O_3 auf. (64/1000) (RE)*

Bei der 16-Tage Probe hat ein direkter, diffusiver Austausch zwischen Nickel, Chrom und Eisen auf der einen Seite und Palladium und Tellur auf der anderen Seite stattgefunden. Die zugesetzte Edelmetallegierung besitzt hier nach dem Versuch keine Tropfenform. Das gesamte der Glasschmelze zugewandte Tiegelmaterial erscheint im Rückstreuelektronenbild wegen der enthaltenen Edelmetalle aufgehellt. Dieser Bereich beträgt ca. 600 μm am Boden und ca. 100 μm in der Tiegelwand und ist deutlich poröser als das restliche Tiegelmaterial (Abb. E37). Sowohl an der Tiegelwand als auch in der Nähe der Legierung sind Anhäufungen von Cr_2O_3 zu finden. Der Zusatz der Edelmetallegierung hat keinen Einfluß auf die Sekundärbildungen von Cr_2O_3 und der "Phase X" innerhalb der Glasproduktschmelze.

Im Korrosionsbereich des Tiegels ist außer Nickel, Chrom und Eisen noch Palladium enthalten. Die hellen Einschlüsse bestehen nur aus den Elementen Te und Cr oder aus Pd,Te mit wechselnden Gehalten an Chrom und/oder Nickel. Die Entmischung der weißen Bereiche in Pd,Te- und Pd,Te,Ni-Phasen ist in der Abbildung E38 kaum sichtbar. Rhodium ist im Tiegelmaterial nicht nachzuweisen.

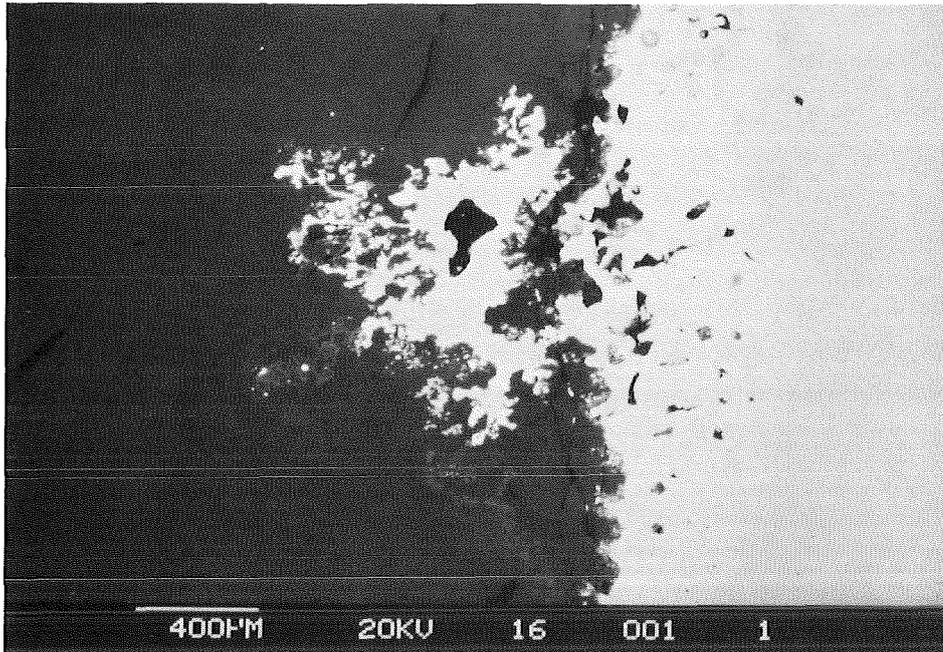


Abb. E37 *Überblick über den Tiegelboden (rechts) der 16-Tage Probe. Am Tiegelboden erscheinen die Bereiche, in die Pd und Te diffundiert sind, aufgehellte und poröse. Sowohl in der Nähe des Bodens als auch in der Nähe der Edelmetallegierung ist Cr_2O_3 zu beobachten. (16/1000) (RE)*

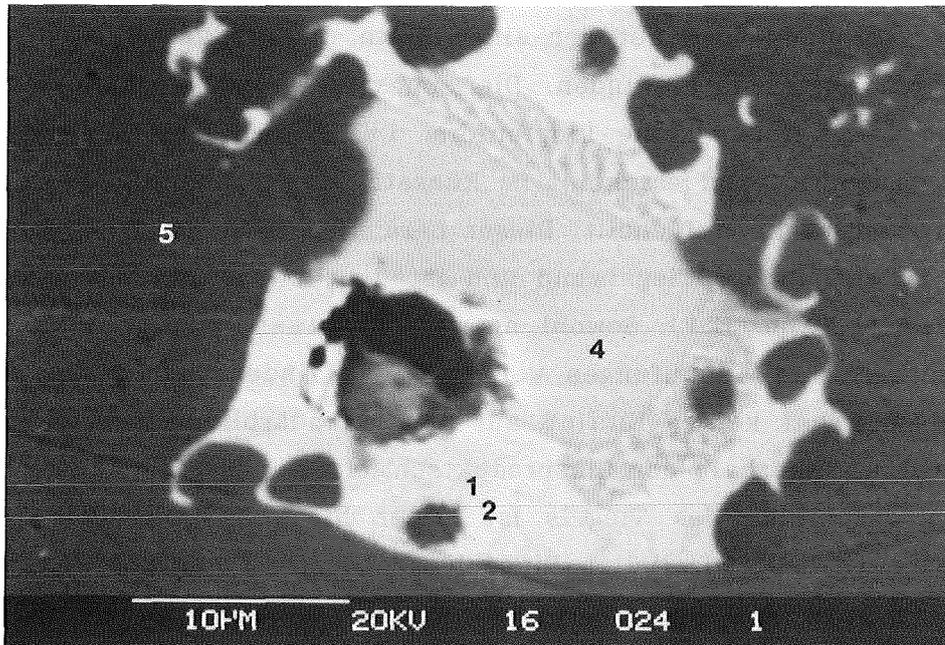


Abb. E38 *Der Bodenbereich des Tiegels enthält Einschlüsse aus Pd, Te-Phasen mit wechselndem Ni-Gehalt (weiß) und Cr-Tellurid (hellgrau). Die dunklen Bereiche enthalten außer Ni, Cr und Fe noch Pd. (16/1000) (RE)*

Im Bereich der ursprünglichen Legierung **44** liegen hauptsächlich zwei Mischkristalle der Elemente Rh, Pd, Ni, Cr, Fe auf, die sich im Pd-Gehalt unterscheiden. Vor allem die Randbereiche sind in Cr,Te- und verschiedene Pd,Te,Ni-Phasen entmischt. Die Abbildungen E39 und E40 zeigen einen Bereich der Legierung bei unterschiedlicher Einstellung des Kontrastes. Während in Abb. E39 neben der Glasschmelze und Cr_2O_3 nur die Te-haltigen und Te-freien Bereiche zu unterscheiden sind, treten bei einer Erhöhung des Kontrastes die Entmischungen der Te-haltigen Phasen deutlich hervor. Die Nummern in den Abbildungen E38-E40 bezeichnen die ED-Spektren der auftretenden Phasen, die in Abbildung E41 dargestellt sind.

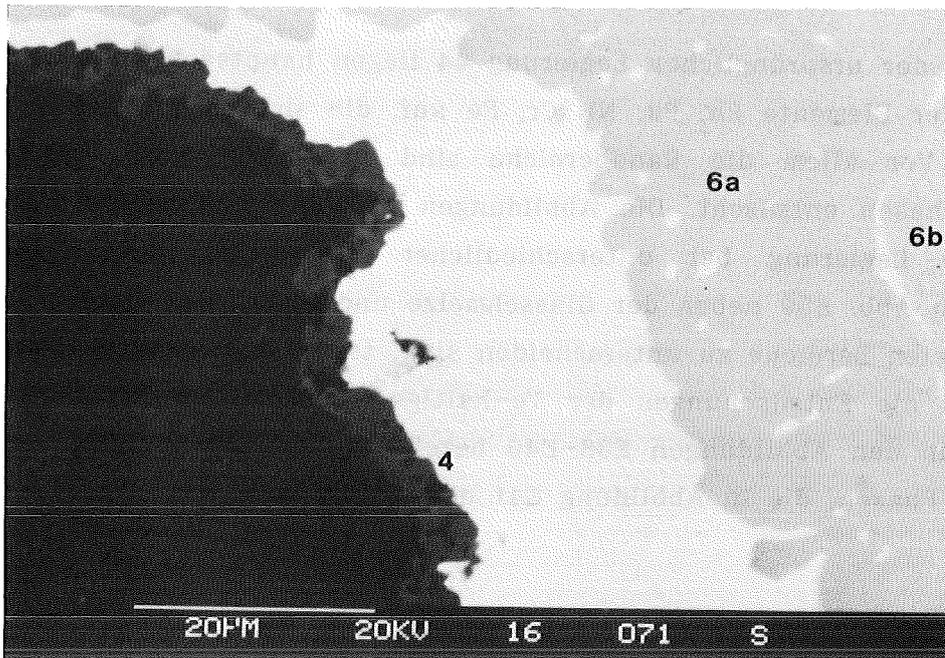


Abb. E39 Die Edelmetallegierung ist nach 16 Tagen in Te-haltige (weiß) und Te-freie (hellgrau) Bereiche entmischt. In den hellgrauen Phasen sind neben Ni, Cr, Fe und Rh unterschiedliche Gehalte von Pd nachweisbar. An der Grenze zur Glas-schmelze ist ebenfalls Cr_2O_3 kristallisiert. (16/1000) (RE)

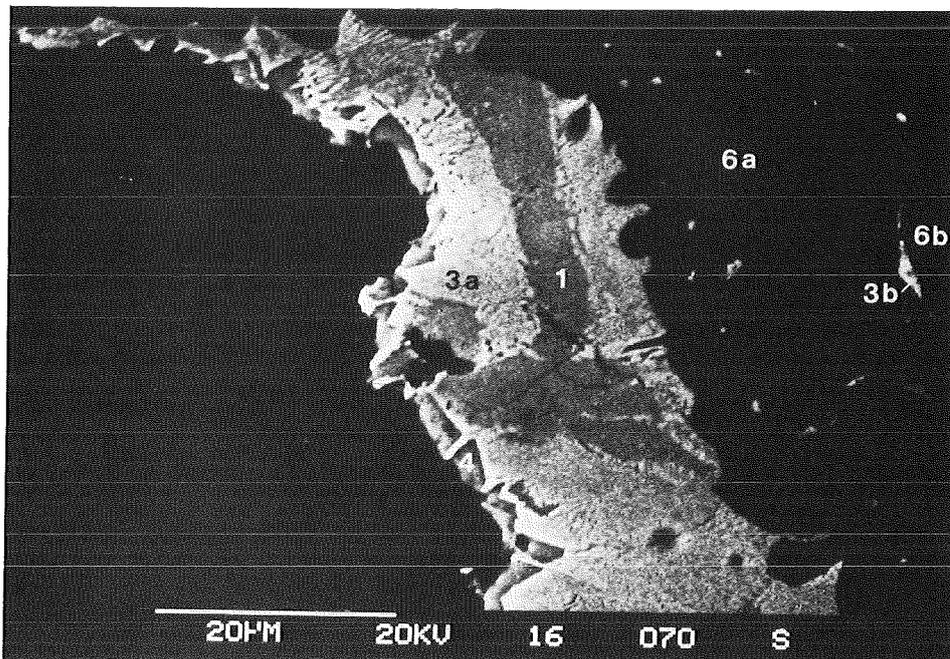


Abb. E40 Bei Erhöhung des Kontrastes sind in den Te-haltigen Bereichen weitere Phasen zu erkennen (vgl. Abb. E39). Neben zwei Pd,Te-Phasen mit unterschiedlichem Ni-Gehalt (die Pd-reiche Phase erscheint hellgrau), tritt an der Grenze zur Glaspro-duktschmelze eine Te,Cr-Phase auf. (16/1000) (RE)

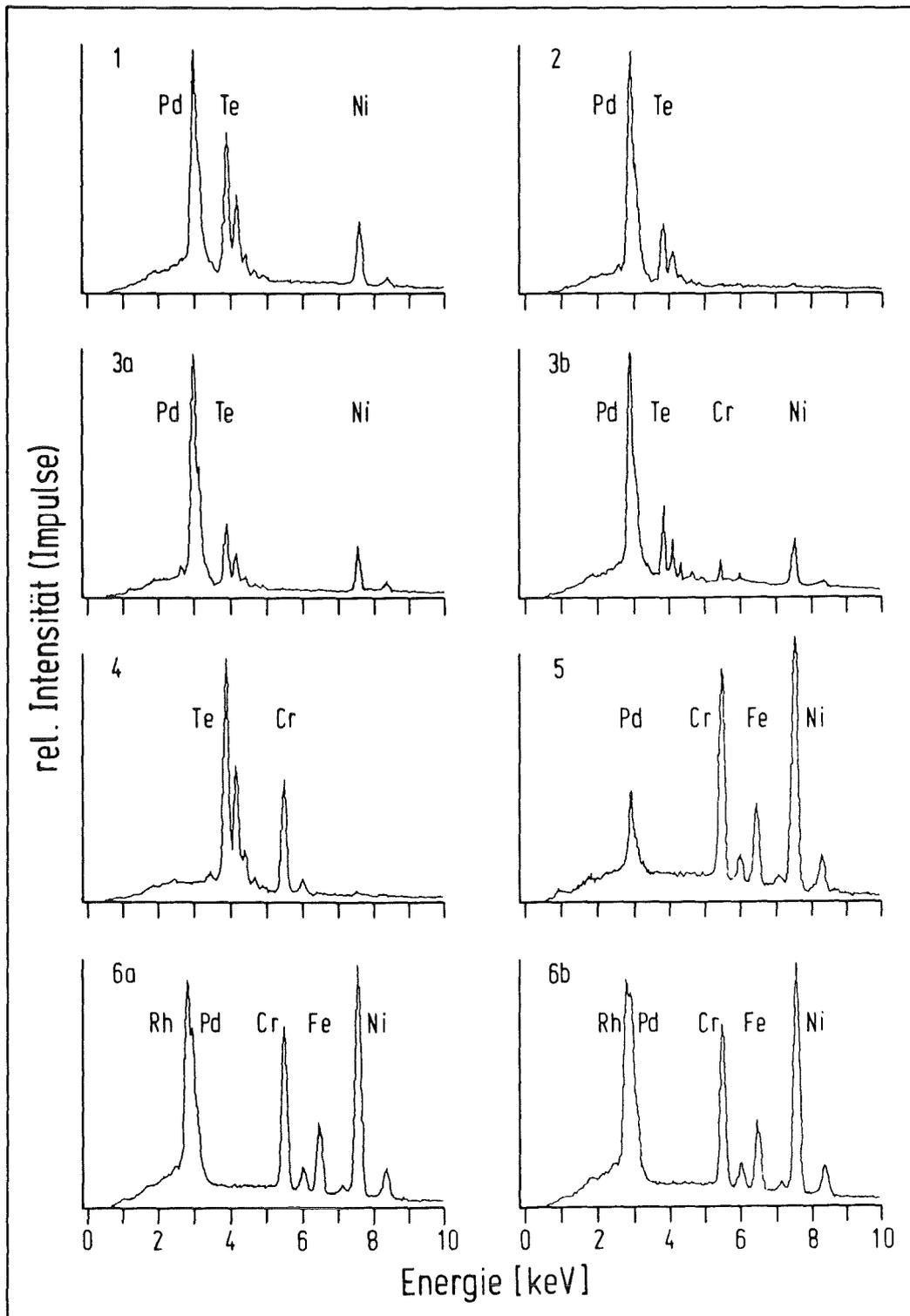


Abb. E41

Darstellung der ED-Analysen, der in der 16-Tage Probe auftretenden Phasen. Aufgezeichnet wurden die $K_{\alpha 1/2}$ - und $K_{\beta 1/2}$ -Linien der Elemente Cr, Fe und Ni, die $L_{\alpha 1}$ - und $L_{\beta 1}$ -Linien der Elemente Rh und Pd, von denen die Rh $L_{\beta 1}$ -Linie von der Pd $L_{\alpha 1}$ -Linie überlagert wird, sowie die $L_{\alpha 1}$ -, $L_{\beta 1}$ -, $L_{\beta 2/5}$ -, $L_{\gamma 1}$ -, $L_{\gamma 2}$ -Linien des Elementes Te. Die Nummern bezeichnen die Phasen in den Abbn. E38-E40.

E 1.2.1.2 INCONEL 690 / GP 98/12.2 + Legierung 37

Die Korrosion des Elektrodenmaterials verläuft unabhängig von der Zusammensetzung der Edelmetallegierung. In der Glasschmelze sind neben sekundären Cr_2O_3 -Plättchen vereinzelt einige μm große Pd,Te-Tropfen zu finden (Abb. E42). Mit zunehmender Temperzeit liegen im Tiegelmateriale wie in den Versuchen mit der Legierung 44 Pd,Te-Einschlüsse mit wechselnden Ni- und Cr-Gehalten neben Te,Cr-Phasen vor.

Die zugesetzte Legierung 37 ($\text{Pd}_{70.2}\text{Rh}_{19.8}\text{Te}_{10}$) besitzt nach dem Versuch keine Tropfengestalt, sondern erscheint lediglich randlich angeschmolzen und weist größere Poren auf (Abb. E43). Nach dem Versuch ist die Pd,Te-Phase in mindestens zwei Phasen mit unterschiedlichem Te-Gehalt entmischt; die Rh,Pd-Phase erscheint dunkel (Abb. E44).

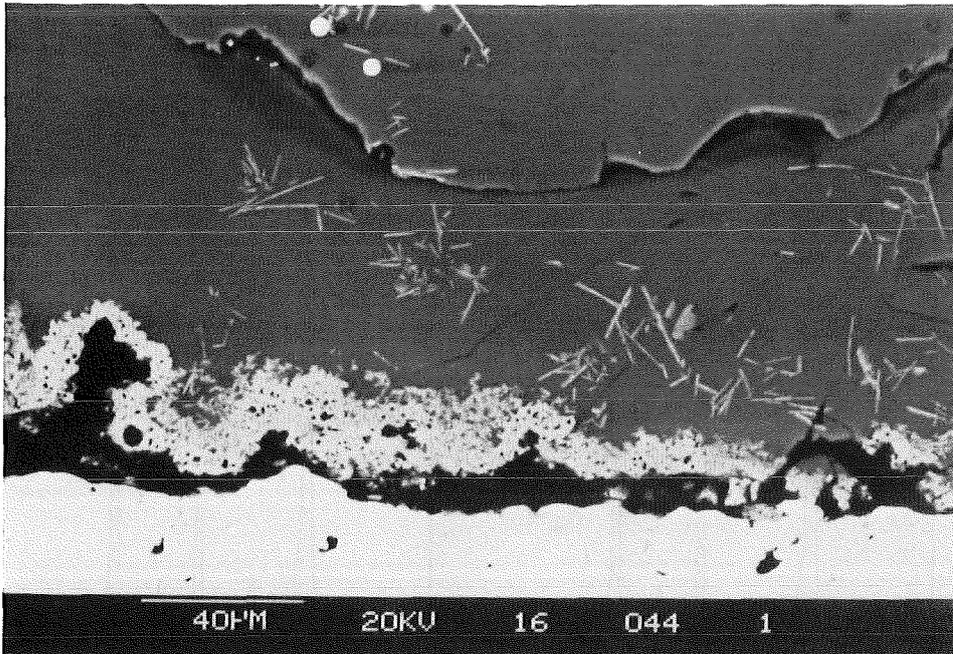


Abb. E42

In der Glasproduktschmelze treten neben Cr_2O_3 -Kristallen Pd,Te-Tröpfchen auf, die durch Konvektion an das Tiegelmateriale INCONEL 690 (unten) gelangen können. (RE)

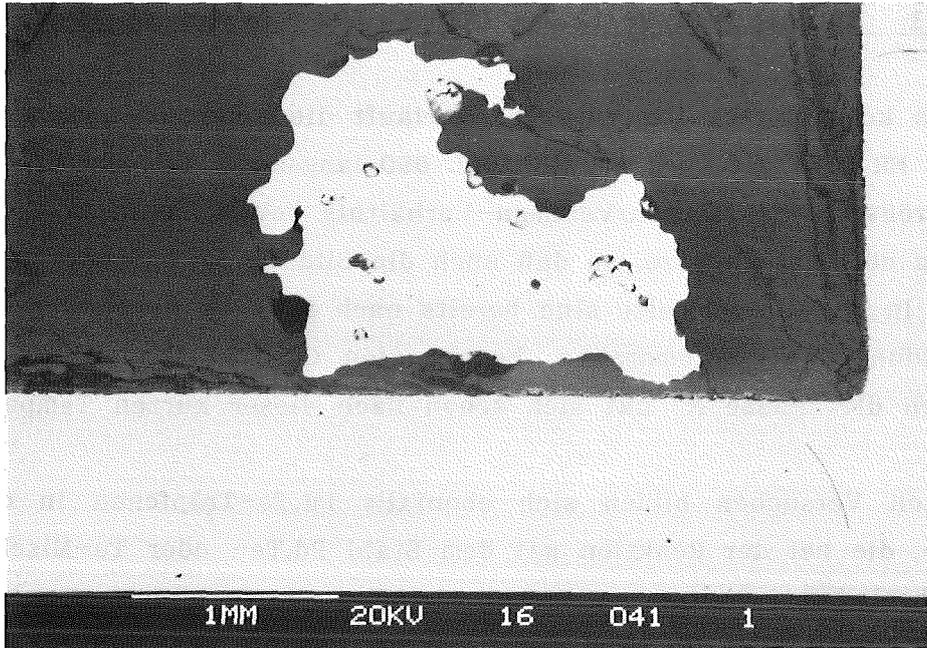


Abb. E43 Die Legierung 37 über dem INCONEL 690-Tiegelboden erscheint nach dem Versuch porös. (16/1000) (RE)

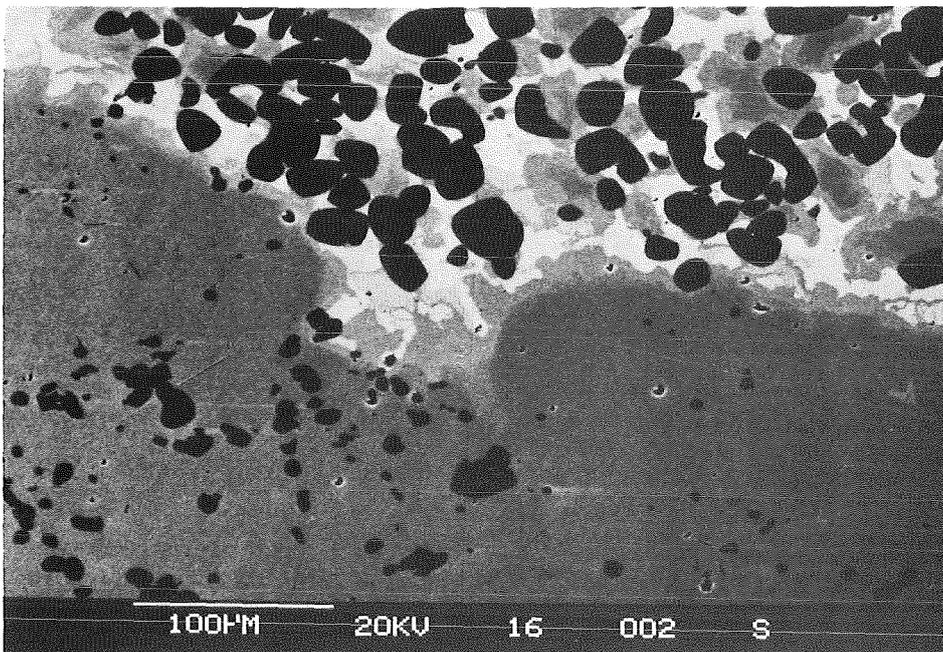


Abb. E44 Die Legierung 37 ist in Pd,Te-Phasen unterschiedlicher Zusammensetzung (weiß und hellgrau) und eine Pd,Rh-Phase entmischt (dunkel). (16/1000) (RE)

E 1.2.1.3 ER 2161 / GP 98/12.2 + INCONEL 690 + Legierung 37

In diesen kombinierten Experimenten verläuft die Korrosion sowohl am Wannenstein ER 2161 als auch am INCONEL 690 langsamer. Das um den Stahltiegel vergrößerte Oberflächen/Volumen-Verhältnis bewirkt eine raschere Übersättigung der Glasschmelze, so daß auch die Bildung sekundärer Phasen eher auftritt. In der Glasschmelze sind bereits nach 8 Tagen neben den gekrösten Ausscheidungen die idiomorphen, hexagonalen Cr_2O_3 -Plättchen zu beobachten. Auch die "Phase X" hat sich schon nach dieser kurzen Temperzeit gebildet.

Bei diesen Versuchen bilden sich ebenfalls Pd,Te-Tröpfchen in der Glasschmelze, die bei der Reaktion mit dem Stahl Pd,Te- oder Te-Mischkristalle mit wechselnden Gehalten an Nickel und/oder Chrom bilden. Aus Abbildung E45 geht hervor, daß die Lösung des Chroms und die Reaktion mit den Edelmetallen bevorzugt entlang der Korngrenzen im Elektrodenmaterial abläuft.

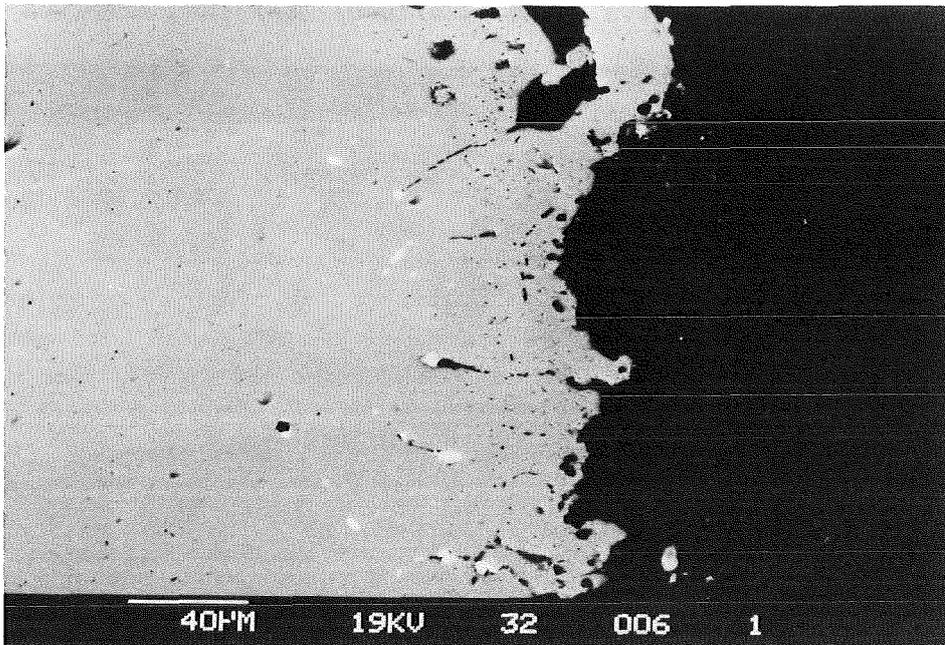


Abb. E45

Die Reaktion der Pd,Te-Tropfen mit INCONEL 690 erfolgt entlang der Korngrenzen und führt zur Bildung von Ni- und Cr-Telluriden unterschiedlicher Zusammensetzung. (Die Cr_2O_3 -Kristalle sind bei der hier gewählten Kontrasteinstellung nicht sichtbar.) (RE)

Die Korrosionsgeschwindigkeit der Keramik ist gegenüber den Experimenten ohne INCONEL 690 deutlich vermindert. Obwohl die Austauschgeschwindigkeit zwischen Glasschmelze und Glasphase der Keramik durch die geometrischen Verhältnisse in diesen Versuchen herabgesetzt ist, treten die durch Übersättigung bedingten Phasenneubildungen früher auf. Das zwischen Keramik- und Stahl-Tiegel verbleibende Glasvolumen ist schnell gesättigt, und "frische Schmelze" kann nur sehr langsam nachgeliefert werden. Die Korrosionserscheinungen sind deshalb im Bodenbereich nur schwach ausgeprägt. In den Bereichen oberhalb des INCONEL-Tiegels zeigt die Keramik einen stärkeren Angriff.

Die Ausbildung der drei durch die Veränderung des Baddeleyits charakterisierten Zonen ist in diesen Versuchen nach 32 Tagen vergleichbar mit der in der 16-Tage Probe des ER 2161 derselben Temperatur. Der idiomorphe Zirkon in der vorderen Korrosionszone bildet sich im Vergleich mit der ER 2161-Serie jedoch früher (Abb. E46).

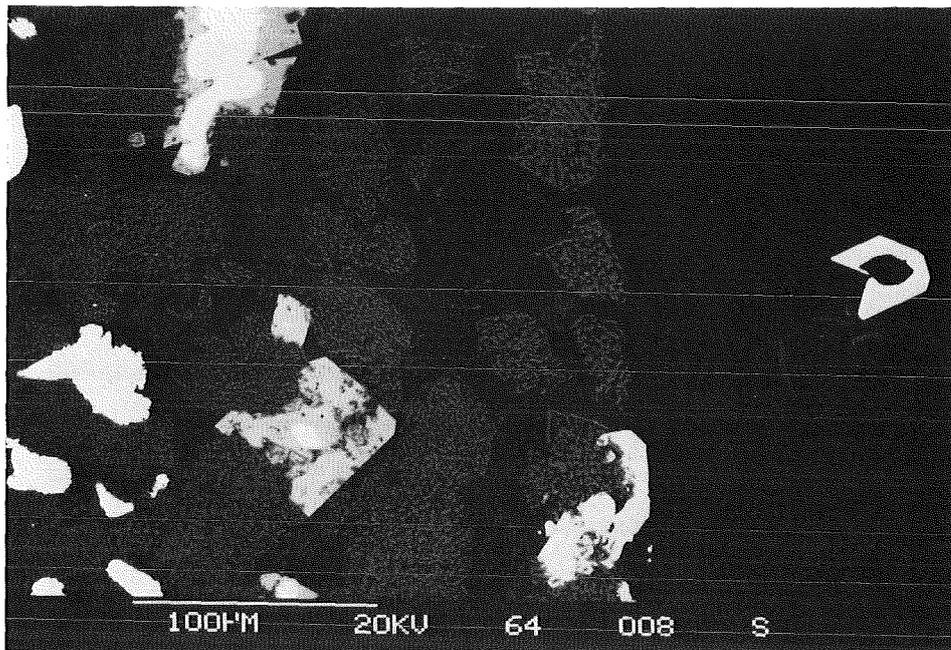


Abb. E46 *Sekundär gebildeter Zirkon in ER 2161. (In der Glasschmelze ist die "Phase X" auskristallisiert.) (64/1000) (RE)*

E 1.2.2 ER 2161 / GP 98/12.2 + ϵ -Phase

Die als möglicher Rückstand in der HAW-Lösung enthaltene ϵ -Phase wurde in zwei Versuchen als Modellegierung bei 1150°C dem Wannenstein ER 2161 zugegeben. Metalltropfenbohren war nicht zu erwarten, da in diesem quaternären System keine niedrig schmelzende Phase beobachtet worden ist (PASCHOAL, 1983).

Die Legierung erscheint in beiden Proben nach der Temperung stark angegriffen und porös. In der 32-Tage Probe sind zusätzlich in der Nähe der metallischen Phase mehrere mm große Blasen und eine rotbraune Verfärbung der Glasschmelze zu erkennen (Abb. E47 u. E48).

Nach 16 Tagen ist eine Entmischung in zwei Phasen zu beobachten. In den dunkleren Bereichen der Abbildung E49 sind neben Ruthenium und Rhodium nur sehr geringe Mo-Gehalte nachzuweisen. Die heller erscheinende Phase besteht aus Palladium mit einem geringen, aus der Schmelze stammenden Anteil Tellur.

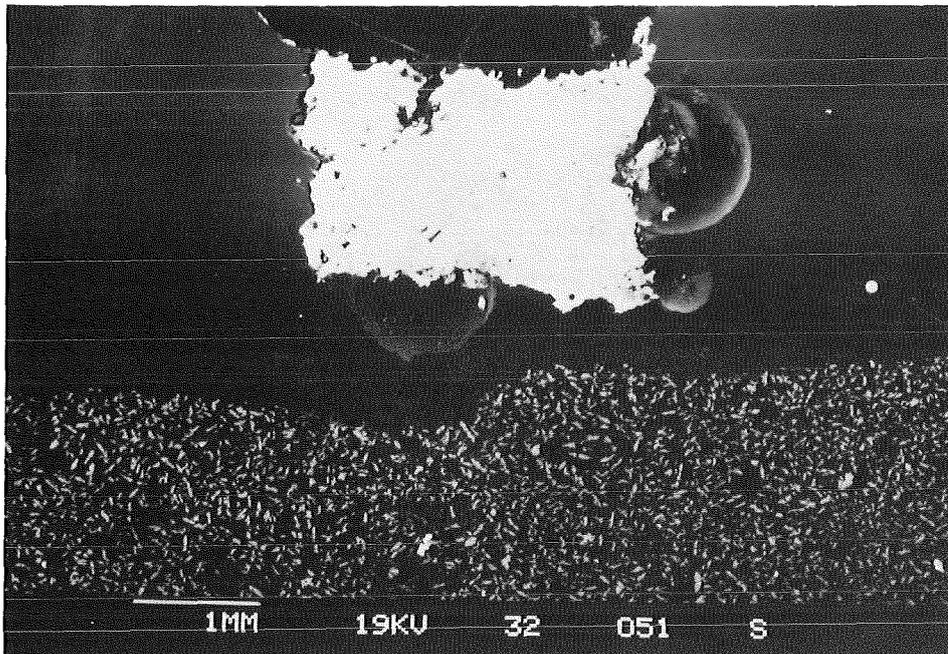


Abb. E47 Die ursprüngliche ϵ -Phase erscheint stark porös und in der Nähe sind zahlreiche Blasen zu beobachten. (32/1150) (RE)

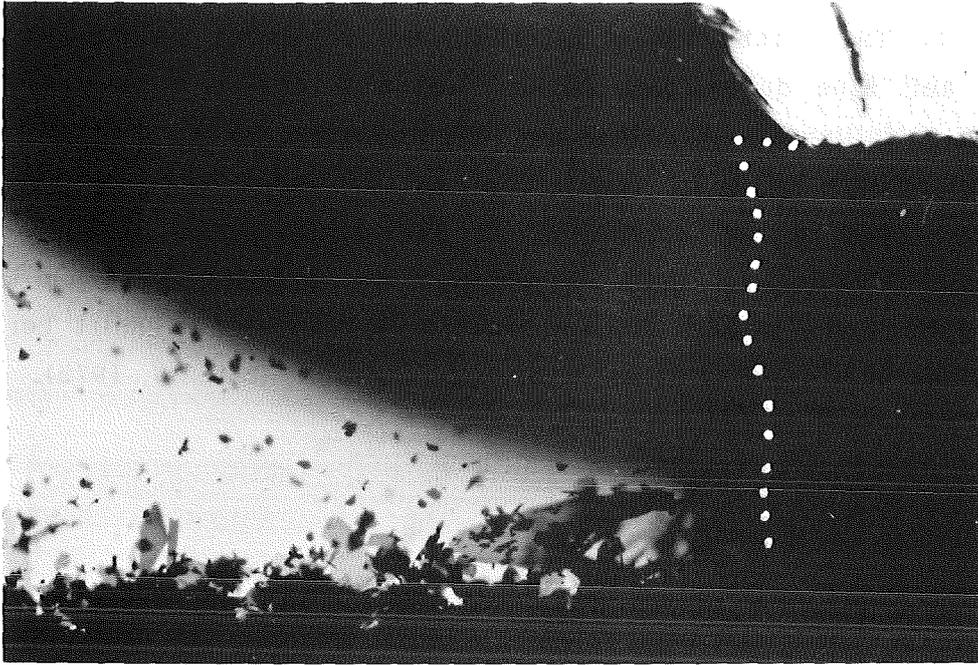


Abb. E48 Die Glasproduktschmelze ist in der Umgebung der Legierung rotbraun verfärbt. Sie enthält außerdem sekundär gebildete ZrO_2 - und Cr_2O_3 -Kristalle. Oberhalb der Legierung ist eine große Blase zu erkennen. Der Bereich der ϵ -Phase ist gepunktet. (32/1150) (Durchlicht) \leftarrow 1mm \rightarrow

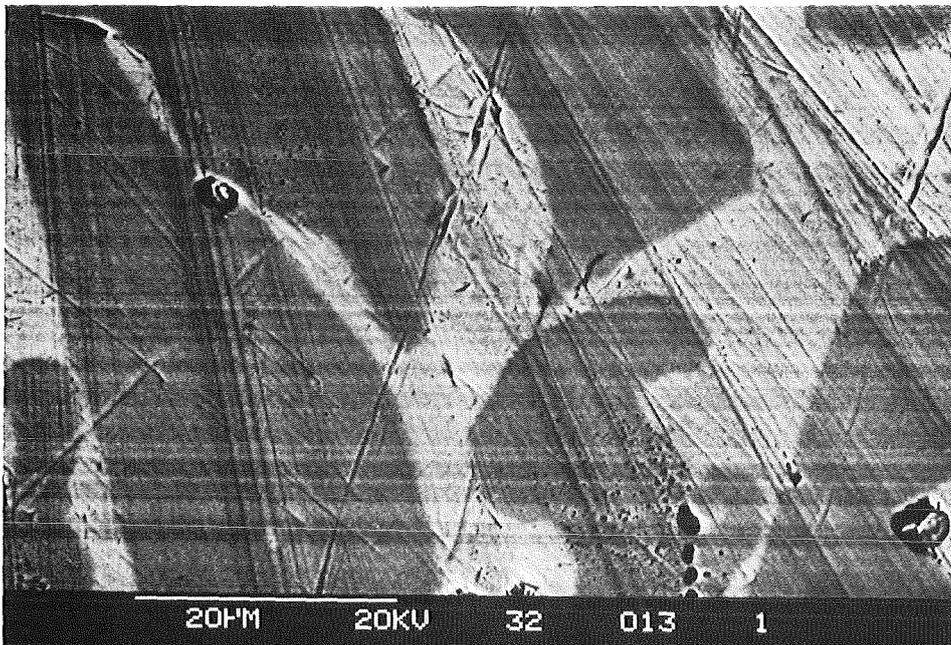


Abb. E49 In der 16-Tage Probe ist die ϵ -Phase in eine Pd,Te- (hell) und eine Ru,Rh-Phase entmischt. Letztere enthält nur geringe Anteile Mo. (16/1150) (RE)

Bei der 32-Tage Probe treten innerhalb der Legierung weitere Mo-haltige Phasen auf. Eine dunkelgraue Mo,Rh- und eine dunkle Mo,Ni-Phase bilden die "Zwickelfüllungen" in Abbildung E50. Außerdem ist eine Phase entstanden, in der nur Molybdän nachweisbar ist. Da metallisches Molybdän auch bei 1150°C eine geringe Löslichkeit für Edelmetalle besitzt, handelt es sich hier wahrscheinlich um MoO₂. Oberhalb 800°C existiert lediglich MoO₂ in fester Form, MoO₃ besitzt einen hohen Dampfdruck und schmilzt bei 795°C, intermediäre Oxide sind nur unterhalb 800°C stabil. (GMELIN, 1975).

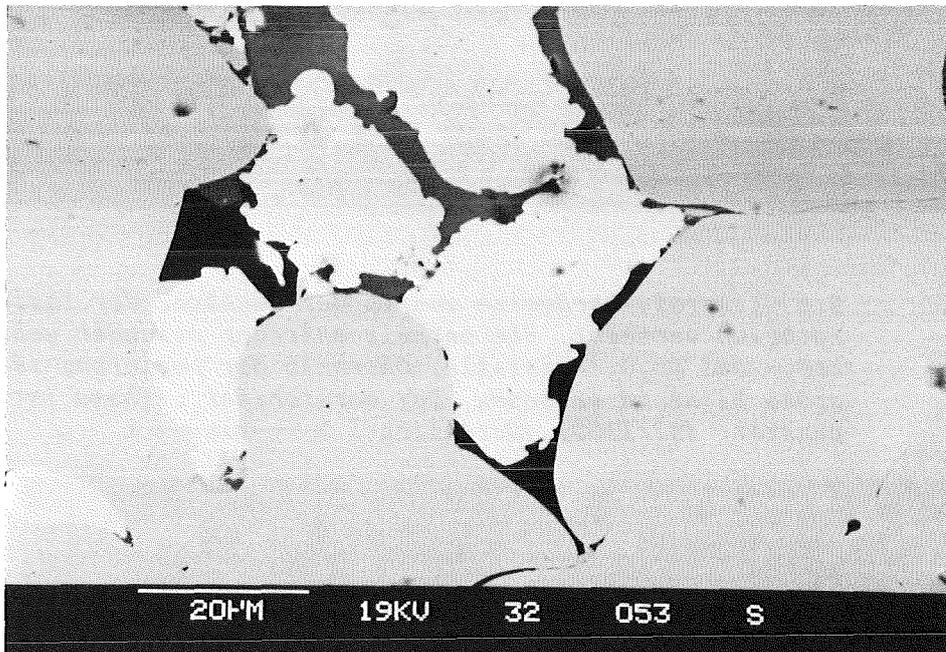


Abb. E50 *In der 32-Tage Probe treten neben den Pd,Te- (weiß) und den Ru,Rh-Phasen (hellgrau) Mo-haltige Phasen auf, die Rh oder Ni enthalten. (32/1150) (RE)*

Das Auftreten von Te- bzw. Ni-haltigen Phasen kann nur durch Reduktion dieser Elemente aus der Glasschmelze erklärt werden. Gleichzeitig wird Molybdän oxidiert und in der Schmelze gelöst. Da aber die Löslichkeit im Glasprodukt begrenzt ist, kommt es zur Bildung von Molybdänoxid. Auch die Verfärbung der Schmelze in der 32-Tage Probe in der Nähe der Legierung kann auf das Lösen von Molybdän zurückgeführt werden, da Kurzzeitversuche mit reinen Mo-Zusätzen ähnliche Verfärbungen der Glasschmelzen zeigten. Die Bildung der Gasblasen kann durch gasförmige Mo-Oxide hervorgerufen sein. Die Bildung von RuO₂ konnte in beiden Versuchen nicht beobachtet werden, da das Sauerstoff-Angebot für die Oxidation nicht ausreicht.

Das unterschiedliche Lösungsverhalten des Molybdäns in den beiden Versuchen kann darin begründet sein, daß in der 32-Tage Probe mehr ϵ -Phase zugesetzt wurde. Außerdem ist nach der längeren Auslagerungsdauer eine höhere Sättigung der Schmelze durch die fortschreitende Auflösung der Keramik erreicht. Deshalb tritt neben Cr_2O_3 nach 32 Tagen als sekundäre Phase dendritisch gewachsener Baddeleyit auf (Abb. E51).

Ein Einfluß auf die Korrosionsgeschwindigkeit des ER 2161 durch die Zugabe der ϵ -Phase konnte in diesen Versuchen nicht festgestellt werden. Die Anwesenheit der Gasblase unterhalb der Legierung scheint jedoch ein geringes Bohren verursacht zu haben (s. Abb. E47).

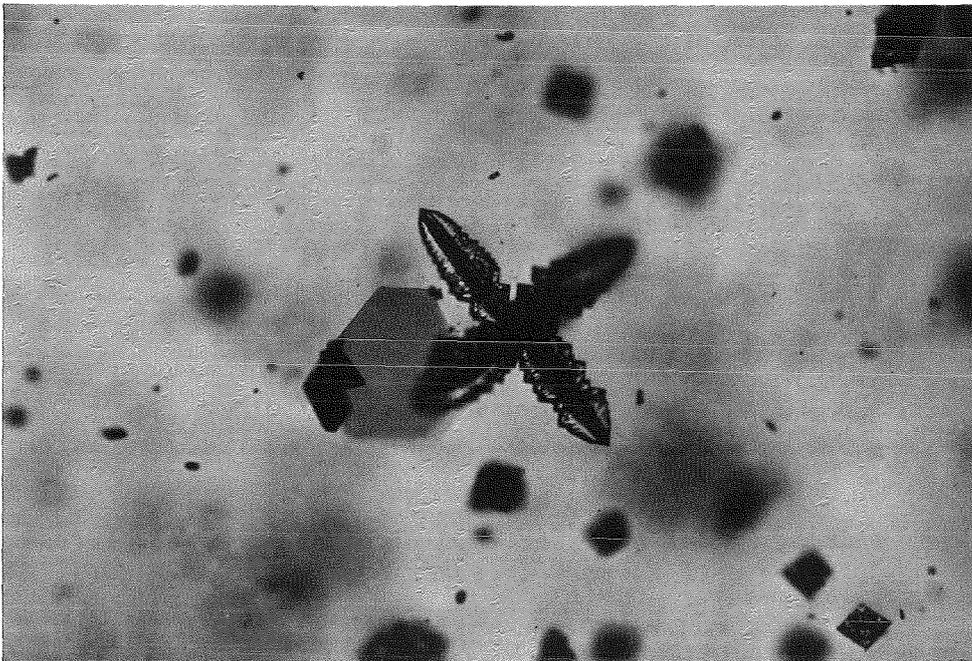


Abb. E51 *In der Glasschmelze sind neben grünen Cr_2O_3 -Plättchen nach 32 Tagen vermehrt dendritisch gewachsene ZrO_2 -Kristalle zu beobachten. (Durchlicht) $\text{---}100\mu\text{m---}$*

E 1.2.3 ER 2161 / GP 98/12.2 + INCONEL 690 + gelbe Phase

Die Glasproduktschmelze erscheint nach dem Versuch durch die zugesetzten 400 mg Molybdat bläulich verfärbt und trüb. Mit dem RE-Signal lassen sich in Abbildung E52 neben Eskolait auch vereinzelt Zirkone im Glasprodukt beobachten.

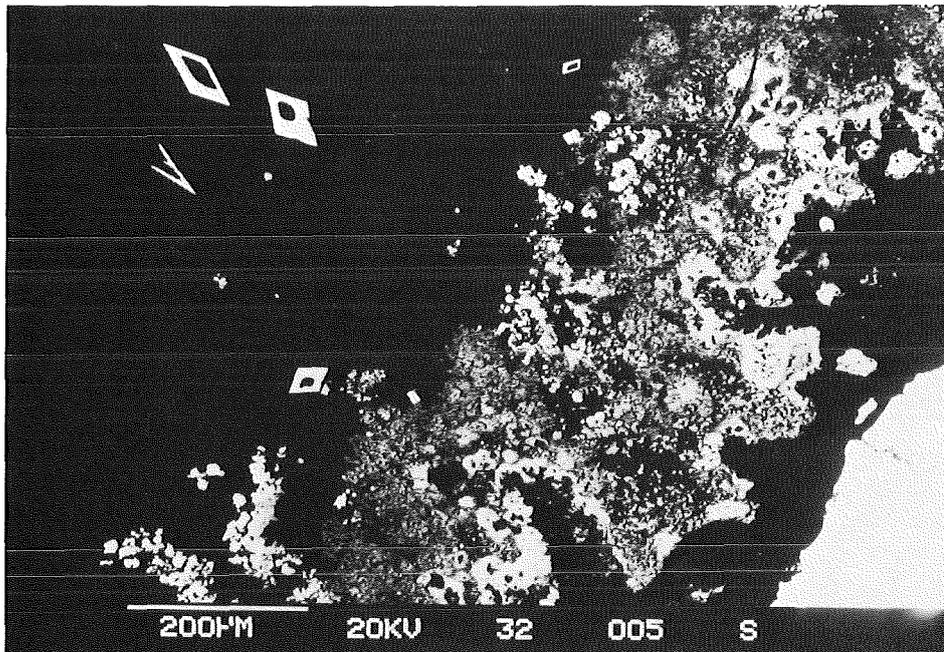


Abb. E52 Cr_2O_3 in der Nähe der INCONEL 690-Tiegelwand. Vereinzelt treten auch Zirkone im Glasprodukt auf. (32/1150) (RE)

Innerhalb des Glasproduktes treten Nickeltellurid-Tröpfchen auf. Eine Wechselwirkung mit dem Elektroden-Material konnte nicht festgestellt werden. In der INCONEL-Legierung liegen wie in den Versuchen ohne Molybdatzusatz im Grenzbereich Einschlüsse aus Cr_2O_3 und Ti,Cr,Al-Oxiden vor (Abb. E53).

Trotz der Trübung konnte kein ungelöstes Molybdat nachgewiesen werden. In dieser Probe tritt innerhalb der Glasschmelze zum ersten Mal die "Phase X" bei der Versuchstemperatur von 1150°C auf.

Insgesamt erscheint des Elektroden-Material etwas stärker korrodiert als in vergleichbaren Versuchen ohne Zusatz.

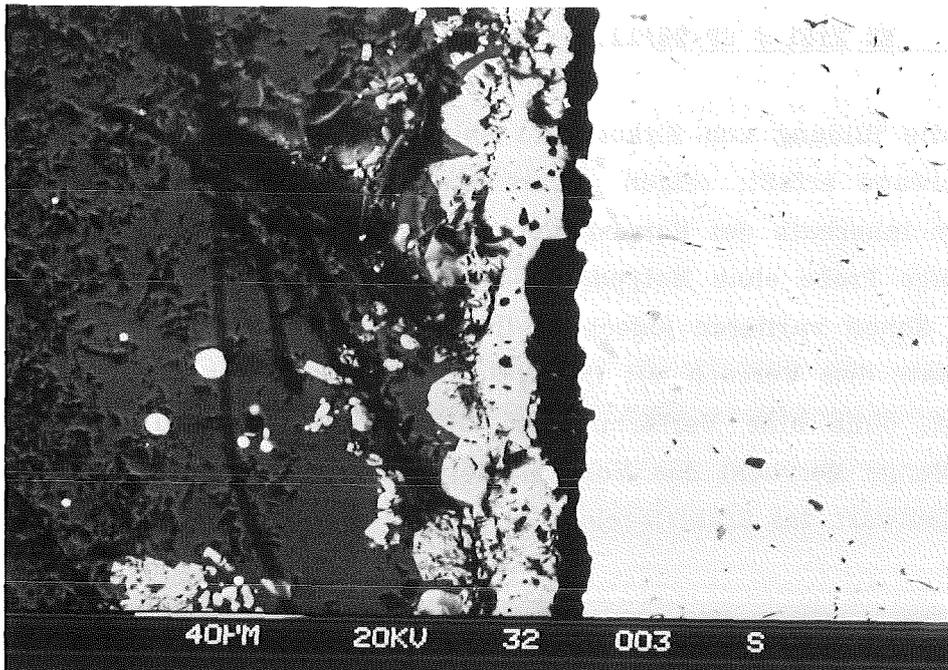


Abb. E53 *In der INCONEL 690-Tiegelwand liegen Einschlüsse aus Cr- und Ti,Al,Cr-Oxiden, im Glasprodukt vereinzelt Nickel-tellurid-Tröpfchen vor. (32/1150) (RE)*

E 1.2.3.1 ER 2161 / GP 98/12.2 + gelbe Phase

Während die Bildung von Zirkon und Spinell an einigen Stellen große Teile der Tiegelwand erfaßt, zeigen andere Stellen die erwartete Ausbildung der drei Zonen innerhalb des Korrosionsbereiches. Diese Ausbildung ist mit der in der 32-Tage Probe ohne Molybdatzusatz vergleichbar. Die Schichtdicken der einzelnen Zonen variieren jedoch in ihrer Ausdehnung erheblich (Abb. E54). Im Gegensatz dem Versuch mit INCONEL 690 hat sich das Molybdat vollständig gelöst, ohne eine Verfärbung im Glasprodukt zu verursachen, da bei gleicher Menge Molybdat das Volumen des Glasproduktes ca. 60 % größer ist als in Gegenwart des Stahltiegels.

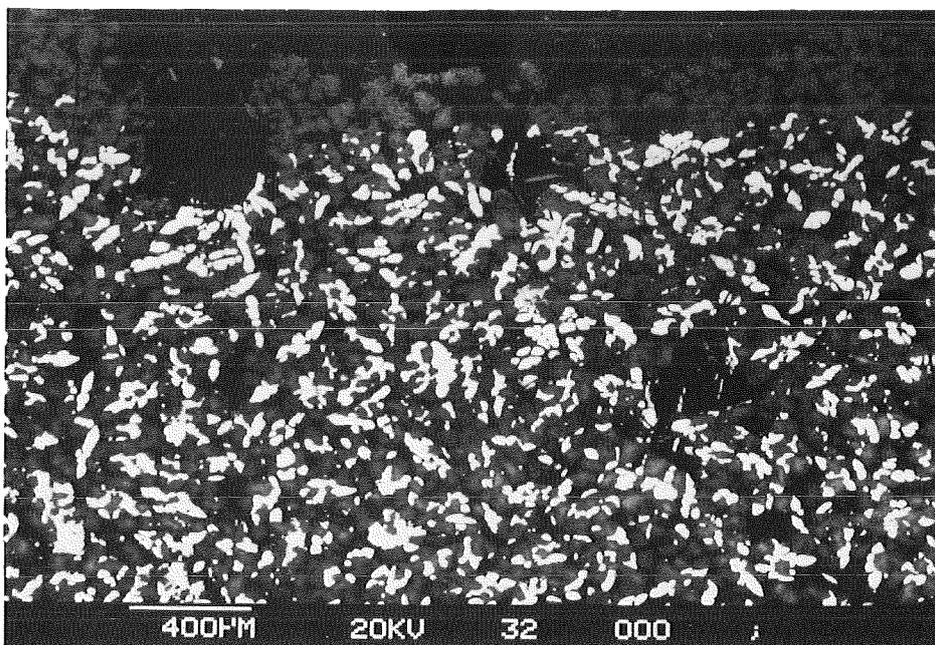


Abb. E54 *Korrosionsbereich am Boden des ER 2161-Tiegels nach einer Auslagerungszeit von 32 Tagen. Die Bildung der Zirkone in der Zone (3) tritt in unterschiedlicher Entfernung zur Grenzfläche auf. (32/1150) (RE)*

E 2 ELEKTRONENSTRAHLMIKROSONDEN-ERGEBNISSE

Mit der Mikrosonde wurden Impulsraten-Profile der Elemente Si, Na, Al und Zr für den Oberofenstein ER 1711 bzw. der Elemente Si, Na, Al, Cr, Zr für den Wannenstein ER 2161 aufgezeichnet. Außerdem wurden die Konzentrationen der an der Korrosion maßgeblich beteiligten Oxide in Glasphase bzw. -schmelze gemessen (Tab. I 5-I12). Für eine übersichtliche Darstellung sind in den Abbildungen E55-E62 die Nulllinien der Impulsraten vertikal verschoben worden. Wie zu erwarten war, ist der Übergang Glasschmelze/Keramik bei ca. 2000 μm in allen Fällen durch starke Konzentrationsänderungen einzelner Elemente gekennzeichnet. Im folgenden wird der Verlauf der einzelnen Profile von der Keramik hin zur Glasschmelze diskutiert.

Bei der Interpretation der Profile sind zwei Fakten zu berücksichtigen. Erstens wurden lediglich die relativen Zählraten der 4 bzw. 5 Elemente aufgenommen. Diese stellen nicht die wahren Konzentrationen dar und lassen somit nur qualitative Aussagen zu. Zweitens wird durch den Flächenscan die mittlere Zählrate eines Elementes im beobachteten Volumenelement erfaßt. Da das gewählte Fenster von 200x20 μm^2 für einen repräsentativen Ausschnitt zu klein ist, bedeutet ein Minimum der Zählrate also nicht unbedingt ein Minimum der Konzentration dieses Elementes an der betrachteten Stelle des Korrosionsbereiches. Dominiert eine bestimmte Phase im betrachteten Volumen, so sinkt die Zählrate der Elemente, die in dieser Phase nicht enthalten sind. Bei den Elementen, die sowohl in der Glasphase als auch kristallin vorliegen, ist eine Aussage über Konzentrationen in der Glasphase noch schwerer zu treffen, da sich der Anteil der Glasphase in der Keramik verändert durch die mit zunehmender Auslagerungszeit fortschreitende Auflösung der kristallinen Phasen.

E 2.1 Element-Profile im Phasengrenzbereich ER 1711 / GP 98/12.2

Die Profile der Kurzzeitproben zeigen im Grenzbereich starke Konzentrationsänderungen aller gemessenen Elemente (Abb. E55 u. E56). Die Na-Zählraten sind bei beiden Proben über den gesamten Meßbereich mit den Si-Zählraten korreliert; ca. 250 μm vor der Grenzfläche erfolgt jedoch in beiden Proben ein deutlicher Anstieg im Na-Profil. Während der Zr-Gehalt an der Grenzfläche stark sinkt, fällt der Al-Gehalt, vor allem bei der 1000°C-Probe, dis-

kontinuierlich zur Glasschmelze hin etwas ab. Insgesamt erscheinen im Grenzbereich die Profile der 1000°C-Probe etwas flacher als die der 1150°C Kurzzeitprobe.

Das Na-Profil der 64-Tage Probe, ausgelagert bei 1000°C, ist über den gesamten Meßbereich mit dem Si-Profil korreliert (Abb. E57). Ca. 150 μm vor der Grenzfläche ist die Zunahme der Na-Zählrate jedoch deutlich höher als die der Si-Zählrate; der Al-Gehalt fällt hier stark ab. Das Zr-Profil weist nur im Übergangsbereich zwischen Glasphase und Glasschmelze eine große Änderung in der Impulsrate auf. Die im REM beobachtete Sodalithphase spiegelt sich in diesen Profilen nicht wider, da sie nur in einem sehr engen Bereich der Korrosionsfront auftritt und auch dort nur einen geringen Volumenanteil besitzt.

Abbildung E58 zeigt für die Langzeitprobe der 1150°C-Serie sehr viel flachere Kurven. Der Na-Gehalt ist bereits 2000 μm vor der Grenzfläche deutlich höher als in den Kurzzeitproben. Bei etwa 1350 μm ist ein Anstieg in den Zählraten der Elemente Si und Na und eine Verringerung der Al-Zählrate zu beobachten. Das Zr-Profil weist in der Grenzfläche ein relatives Minimum auf, doch steigt die Zr-Zählrate danach wieder deutlich an.

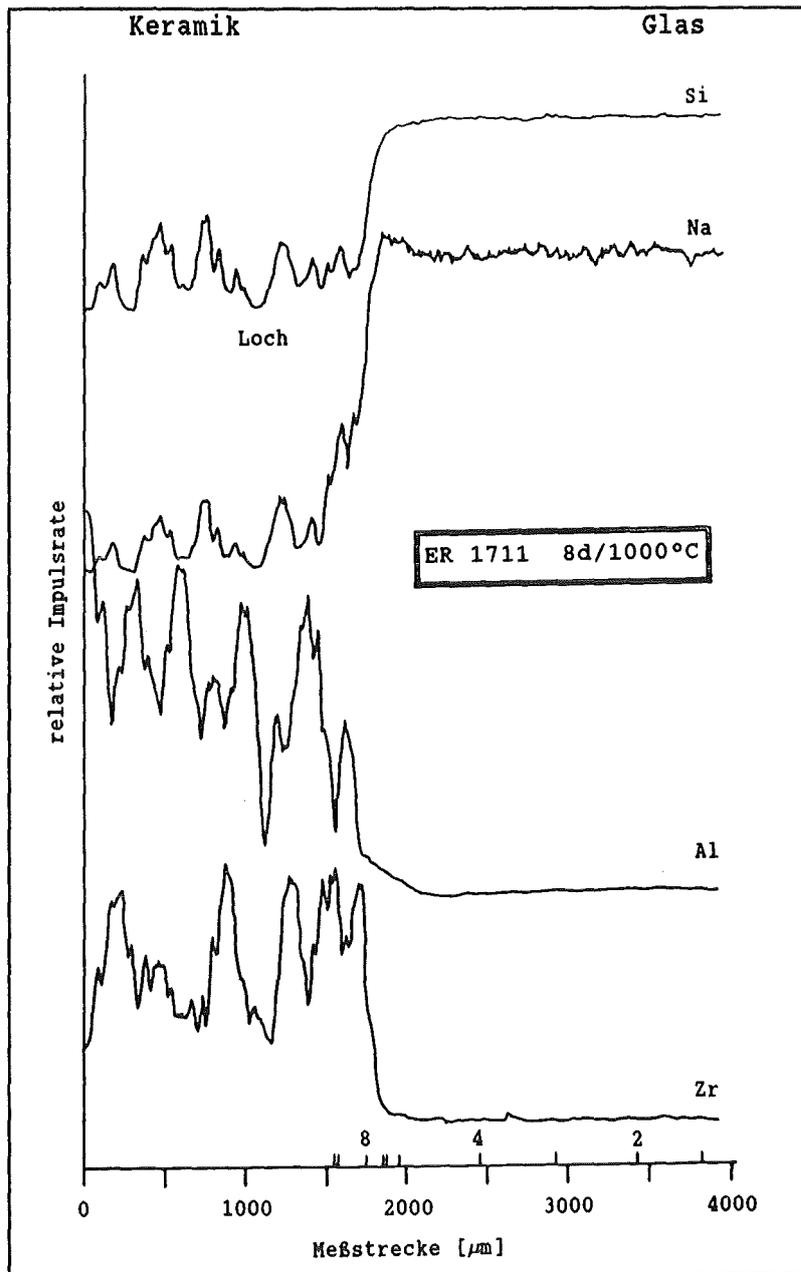


Abb. E55

Impulsraten-Profile der Elemente Si, Na, Al und Zr im Phasengrenzbereich GP 98/12.2 / ER 1711 (8/1000) am Boden des Tiegels. Die Stellen der quantitativen Analysen sind an der Abszisse angegeben.

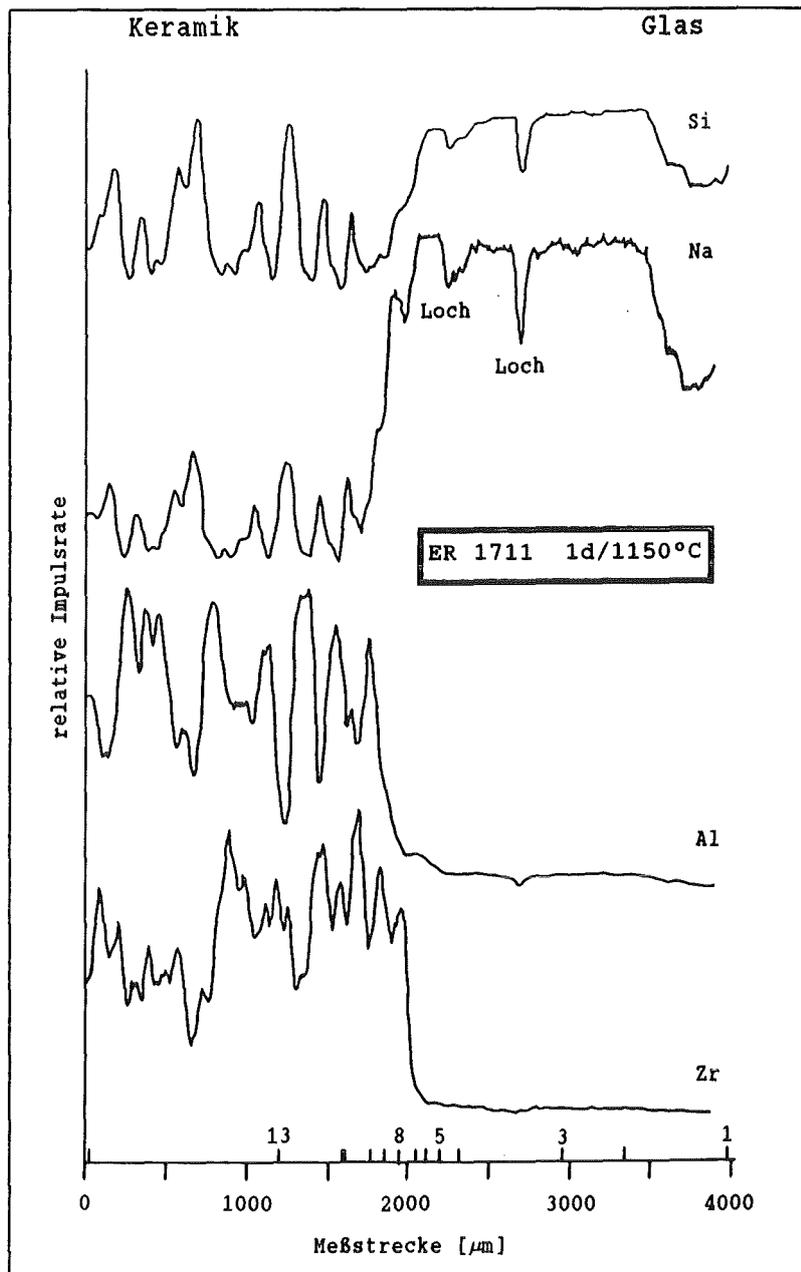


Abb. E56

Impulsraten-Profile der Elemente Si, Na, Al und Zr im Phasengrenzbereich GP 98/12.2 / ER 1711 (1/1150) am Boden des Tiegels. Die Stellen der quantitativen Analysen sind an der Abszisse angegeben.

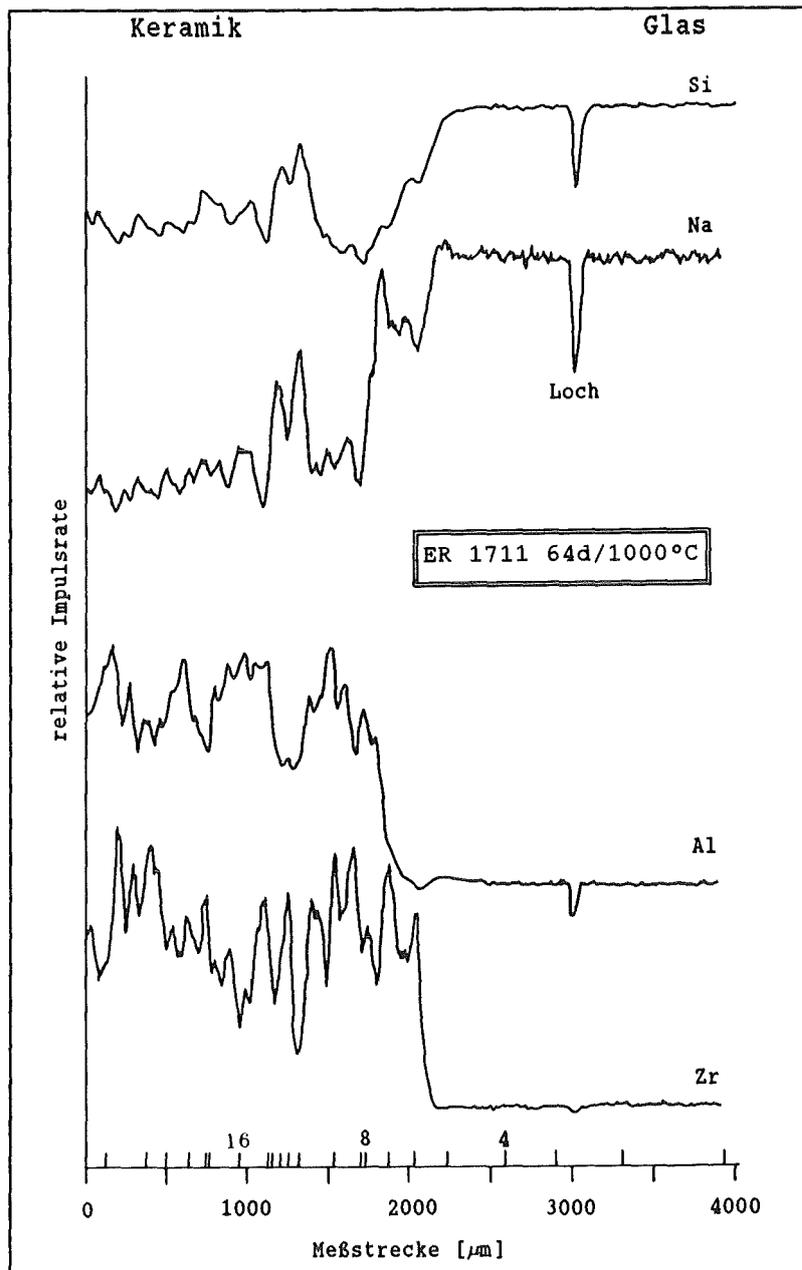


Abb. E57

Impulsraten-Profile der Elemente Si, Na, Al und Zr im Phasengrenzbereich GP 98/12.2 / ER 1711 (64/1000) am Boden des Tiegels. Die Stellen der quantitativen Analysen sind an der Abszisse angegeben.

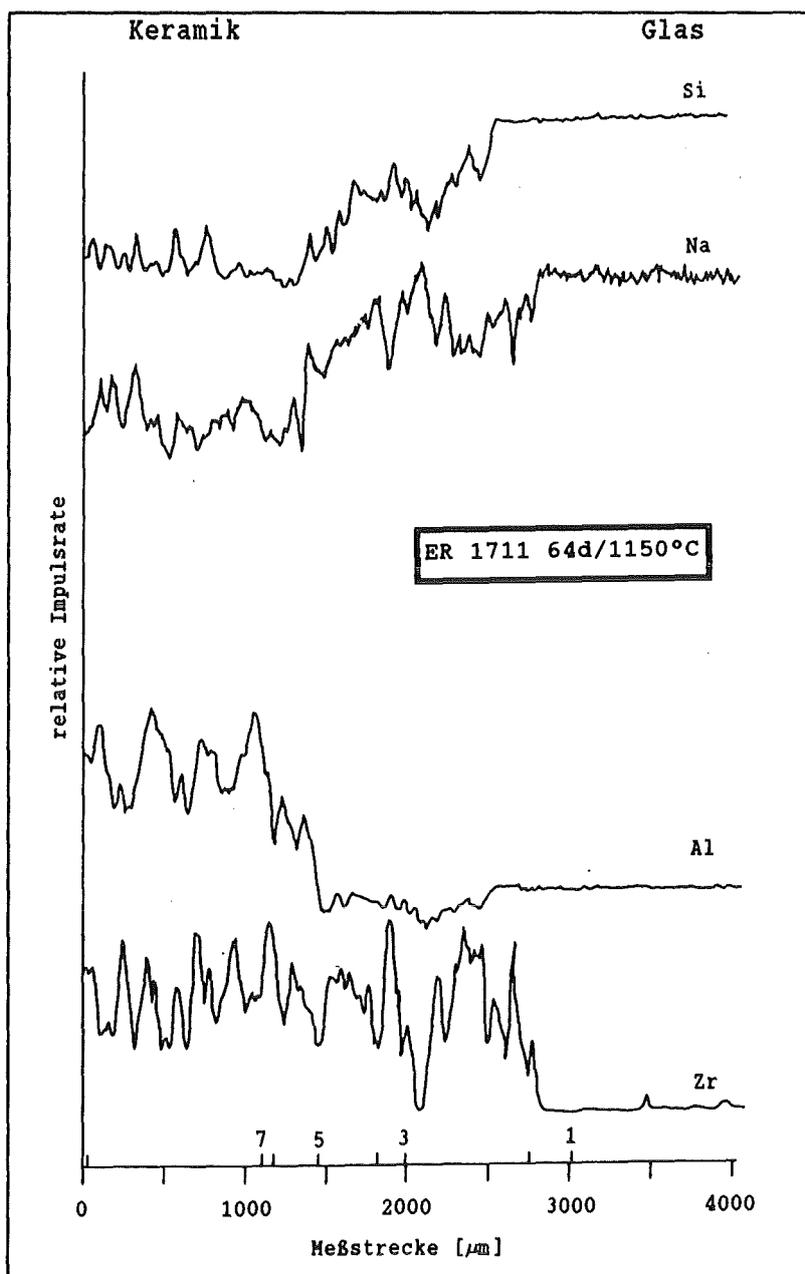


Abb. E58

Impulsraten-Profil der Elemente Si, Na, Al und Zr im Phasengrenzbereich GP 98/12.2 / ER 1711 (64/1150) am Boden des Tiegels. Die Stellen der quantitativen Analysen sind an der Abszisse angegeben.

E 2.2 Element-Profile im Phasengrenzbereich ER 2161 / GP 98/12.2

Die Linienprofile der Kurzzeitproben des Wannensteins bei 1000°C und 1150°C (Abb. E59 u. E60) zeichnen sich durch starke Änderungen der Impulsraten innerhalb eines engen Bereiches aus. Die Na-Gehalte steigen in der Keramik ca. 350 μm vor der Grenzfläche stark an und sind danach mit den Si-Profilen korreliert. Die Zählraten der Elemente Al und Cr sind bis zu diesem Bereich stark korreliert. Während die Al-Profile bei 1850 μm abfallen, bleibt das Cr-Profil unverändert bis zur Kontaktfläche. Die Zr-Zählraten sinken erst ca. 100 μm vor der Grenzfläche.

Bei der 64-Tage Probe von 1000°C (Abb. E61) liegt der Anstieg des Na-Gehaltes in der Keramik schon in einer Entfernung von ca. 550 μm vor der Grenzfläche und verläuft dann parallel zu dem Si-Profil. Die Al-Zählrate ist nur über die ersten 1600 μm mit der des Chroms korreliert, letztere sinkt erst in der Grenzfläche stark ab, bis sie bei ca. 2300 μm einen konstanten Wert erreicht. Die Zr-Zählrate sinkt ca. 200 μm vor der Grenzfläche.

Die Abbildung E62 der 1150°C-Probe zeigt, daß die Profile der Elemente Si, Na und Al viel flacher verlaufen als bei der 1000°C-Probe gleicher Auslagerungszeit. Die Na-Zählrate ist nach ca. 200 μm mit der Si-Zählrate korreliert und steigt parallel mit dieser langsam an. Bereits nach ca. 600 μm sinkt die Al-Zählrate. Das Cr-Profil zeigt wie das der anderen Proben eine unverändert starke Konzentrationsänderung an der Phasengrenzfläche. Die Impulsrate von Zirkonium sinkt ca. 300 μm vor der Grenzfläche, steigt in der Glasschmelze jedoch wieder an und erreicht erst bei ca. 2500 μm einen konstanten Wert.

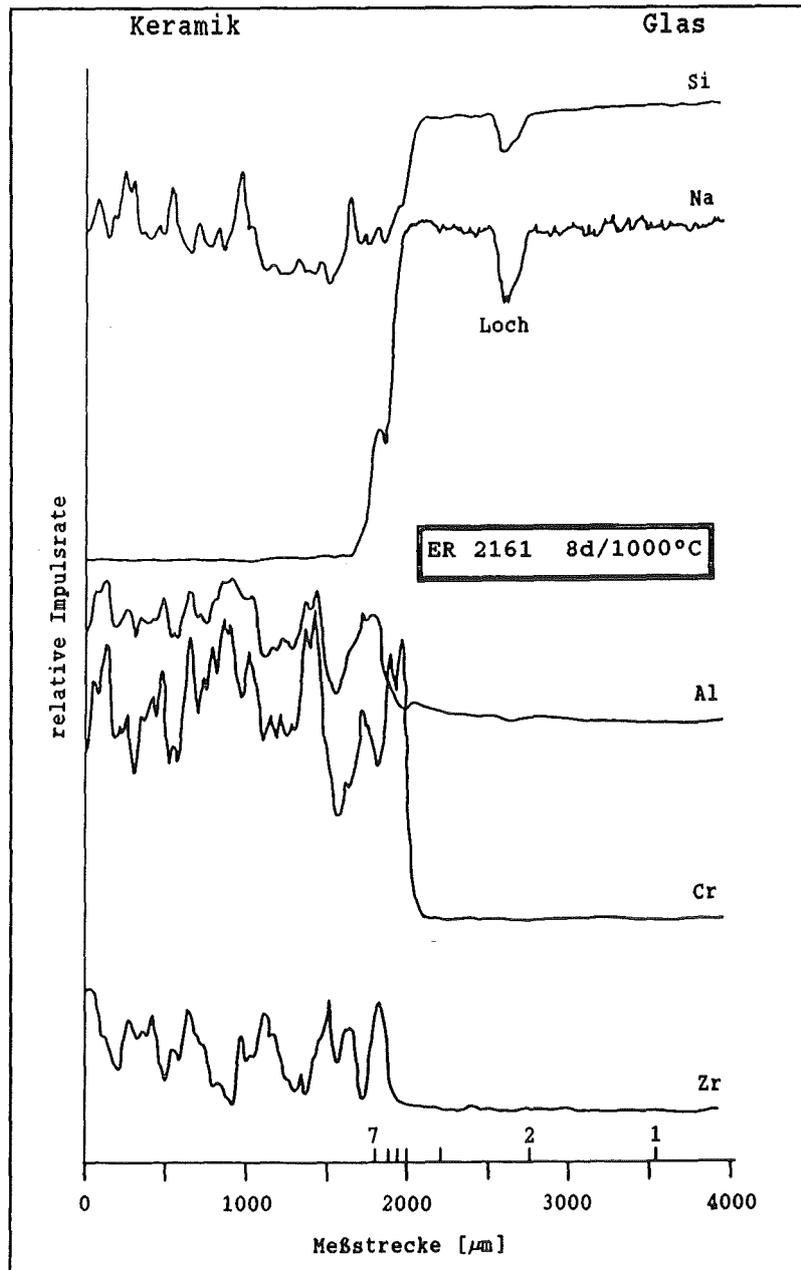


Abb. E59

Impulsraten-Profil der Elemente Si, Na, Al, Cr und Zr im Phasengrenzbereich GP 98/12.2 / ER 2161 (8/1000) am Boden des Tiegels. Die Stellen der quantitativen Analysen sind an der Abszisse angegeben.

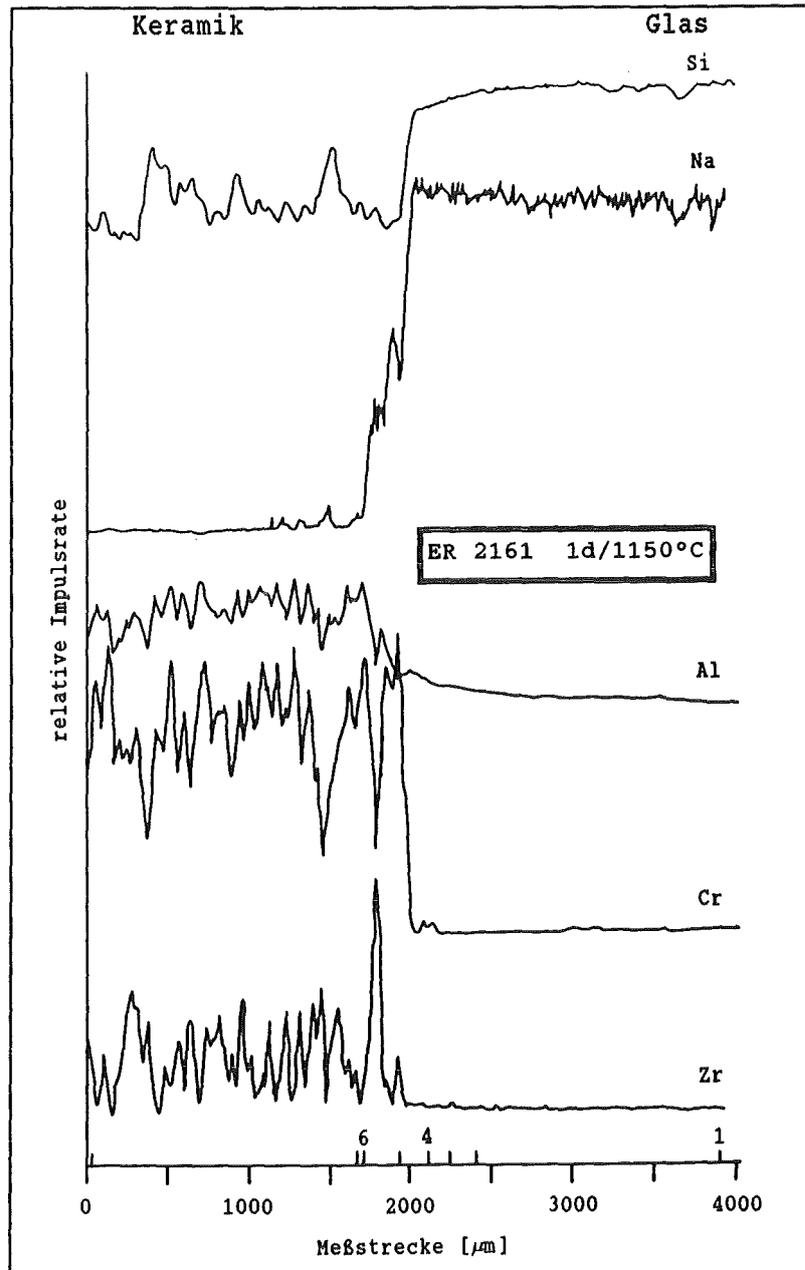


Abb. E60

Impulsraten-Profile der Elemente Si, Na, Al, Cr und Zr im Phasengrenzbereich GP 98/12.2 / ER 2161 (1/1150) am Boden des Tiegels. Die Stellen der quantitativen Analysen sind an der Abszisse angegeben.

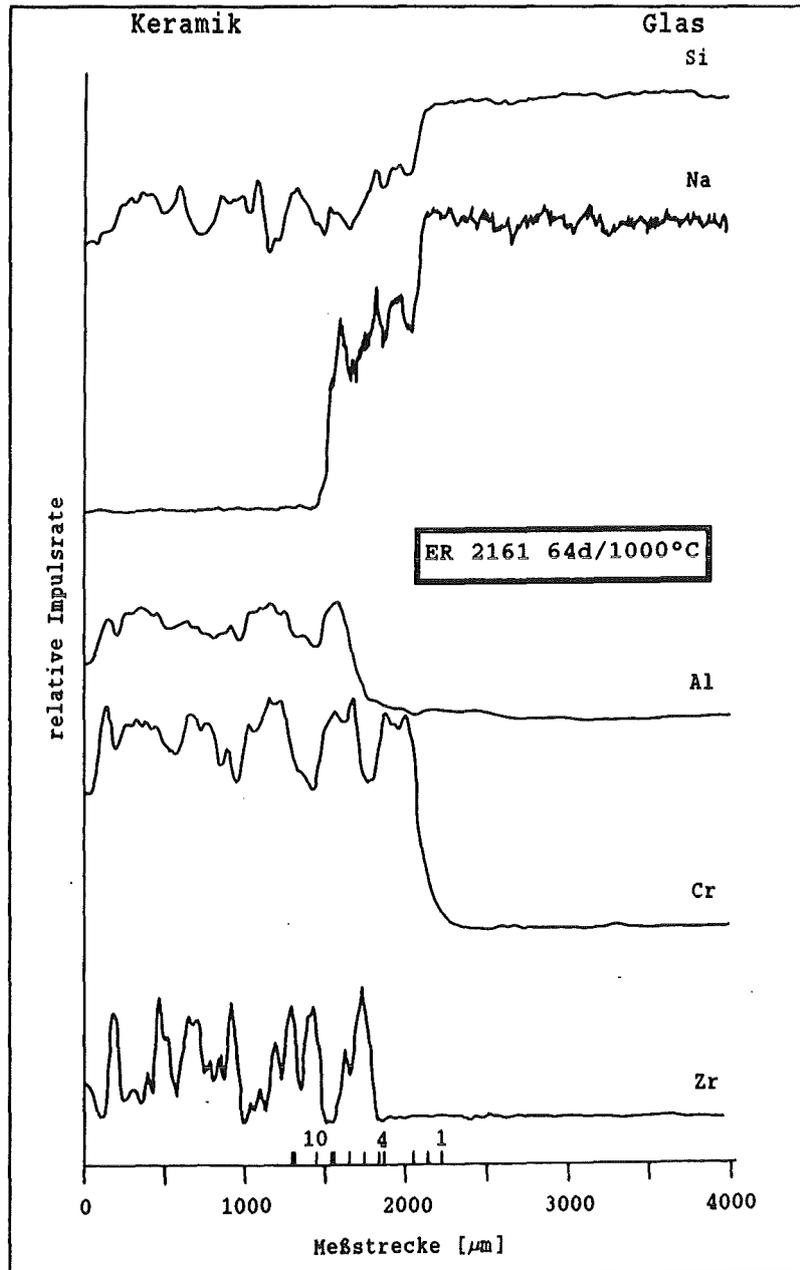


Abb. E61

Impulsraten-Profile der Elemente Si, Na, Al, Cr und Zr im Phasengrenzbereich GP 98/12.2 / ER 2161 (64/1000) am Boden des Tiegels. Die Stellen der quantitativen Analysen sind an der Abszisse angegeben.

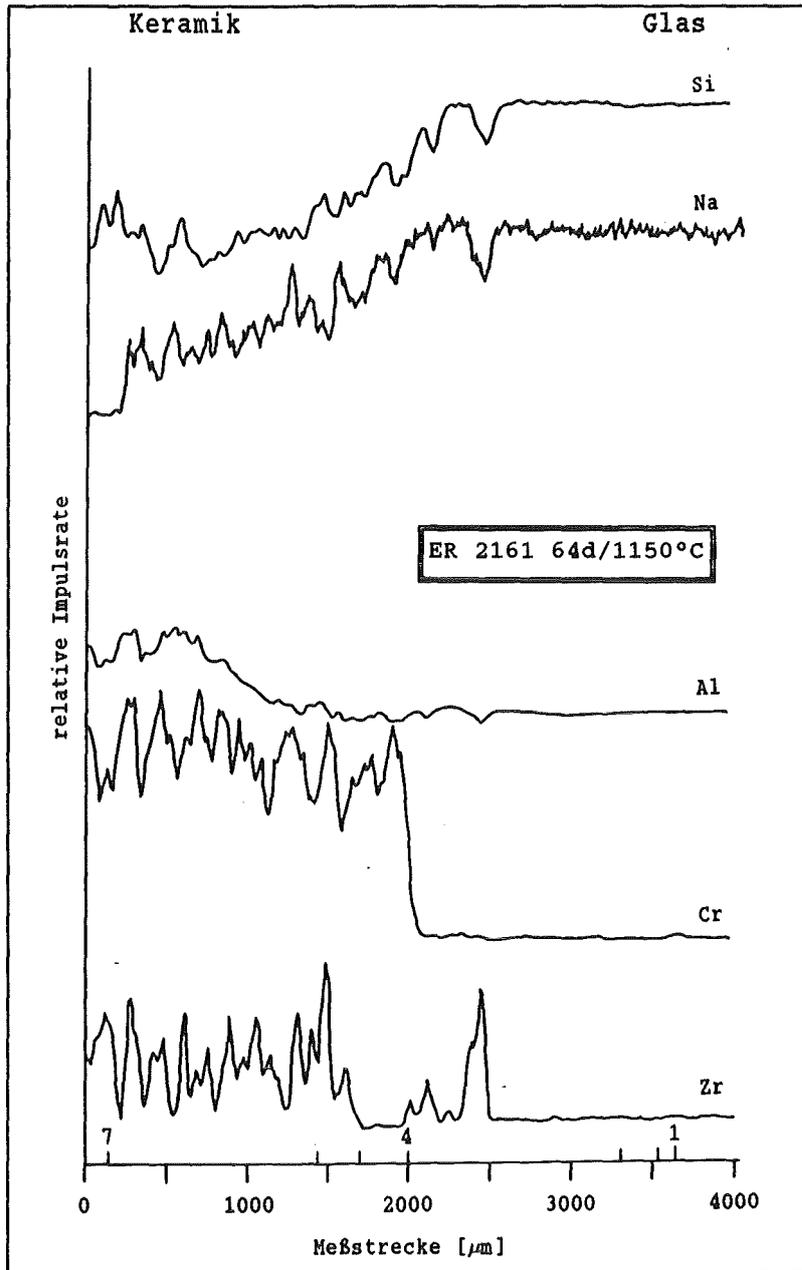


Abb. E62

Impulsraten-Profile der Elemente Si, Na, Al, Cr und Zr im Phasengrenzbereich GP 98/12.2 / ER 2161 (64/1150) am Boden des Tiegels. Die Stellen der quantitativen Analysen sind an der Abszisse angegeben.

E 2.3 Oxid-Konzentrationen im Phasengrenzbereich zwischen Keramik und Glasproduktschmelze

Für die Phasenumwandlungen in der Keramik ist die Zusammensetzung der Glasphase von entscheidender Bedeutung und nicht die aus den Profilen deduzierbare mittlere Änderung in der Konzentration der Elemente. Die bei den Rastermessungen in Glasphase und -schmelze gewonnenen quantitativen Daten geben zum Teil einen gänzlich anderen Verlauf der Oxid-Konzentrationen wieder (Tab. I 5 bis I12). Hier wird deutlich, daß es im Grenzbereich Keramik/Glasschmelze zur Ausbildung charakteristischer Zusammensetzungen kommt, die durch Extremwerte der Element-Konzentrationen in der Glasphase gekennzeichnet sind. Am auffälligsten ist die Diskrepanz zwischen den bei den Flächenscans aufgenommenen Zählraten des Elementes Si und den im Glas gemessenen Konzentrationen. Die SiO_2 -Konzentration steigt in allen Proben von ca. 47 Gew% in der Glasproduktschmelze auf ca. 70 Gew% in der Glasphase der Keramik an. Beide Steine enthalten jedoch nur ca. 20 Gew% Glasphase, so daß bei der gemittelten Zählrate der Profile nur ca. 14 Gew% SiO_2 erfaßt werden. Für das Profil bedeutet dies ein Ansteigen der Zählrate von der Keramik zur Glasschmelze hin, während die Konzentration von SiO_2 abnimmt und dabei in der Keramik ein Minimum durchläuft. In diesem Bereich weisen die Na- und Al-Konzentrationen Maxima auf. Die Linienprofile zeigen diesen Sachverhalt nicht, da im Bereich dieser Extremwerte der Gesamtgehalt an Glasphase durch die Lösung des Korunds und die teilweise Lösung der Baddeleyite zugenommen hat. Deshalb wird beim Flächenscan mehr Glasphase pro Volumeneinheit erfaßt.

Ein Vergleich von Profil und quantitativen Messungen soll hier am Beispiel der 1-Tag/1150°C-Probe des ER 1711 durchgeführt werden. In Abbildung E63 sind die Konzentrationen der Oxide dargestellt, deren Element-Impulsraten bei den Profilen ermittelt wurden (s. Tab I 6). Im Gegensatz zu den gemittelten Zählraten der Profile, weisen die Oxid-Konzentrationen definierte Extremwerte auf, die in einer Entfernung von ca. 150 μm zur Kontaktfläche innerhalb der Keramik liegen. Hier fallen die Minima der Konzentrationen von SiO_2 und ZrO_2 mit den Maxima der Na_2O - und Al_2O_3 -Konzentration zusammen. Im Verlauf der Zr_2O -Konzentration ist in der Glasschmelze ein weiterer Extremwert zu beobachten. Während der Anstieg der Na_2O -Konzentration durch das gemessene Element-Profil in der Tendenz richtig wiedergegeben wird, wird bei der Al-Zählrate lediglich das Absinken an der Grenzfläche er-

faßt. Auch der Verlauf der Zr-Zählrate ist durch die Mittelung über amorphe und kristalline Bereiche gegenüber dem Konzentrationsverlauf von ZrO_2 deutlich verändert.

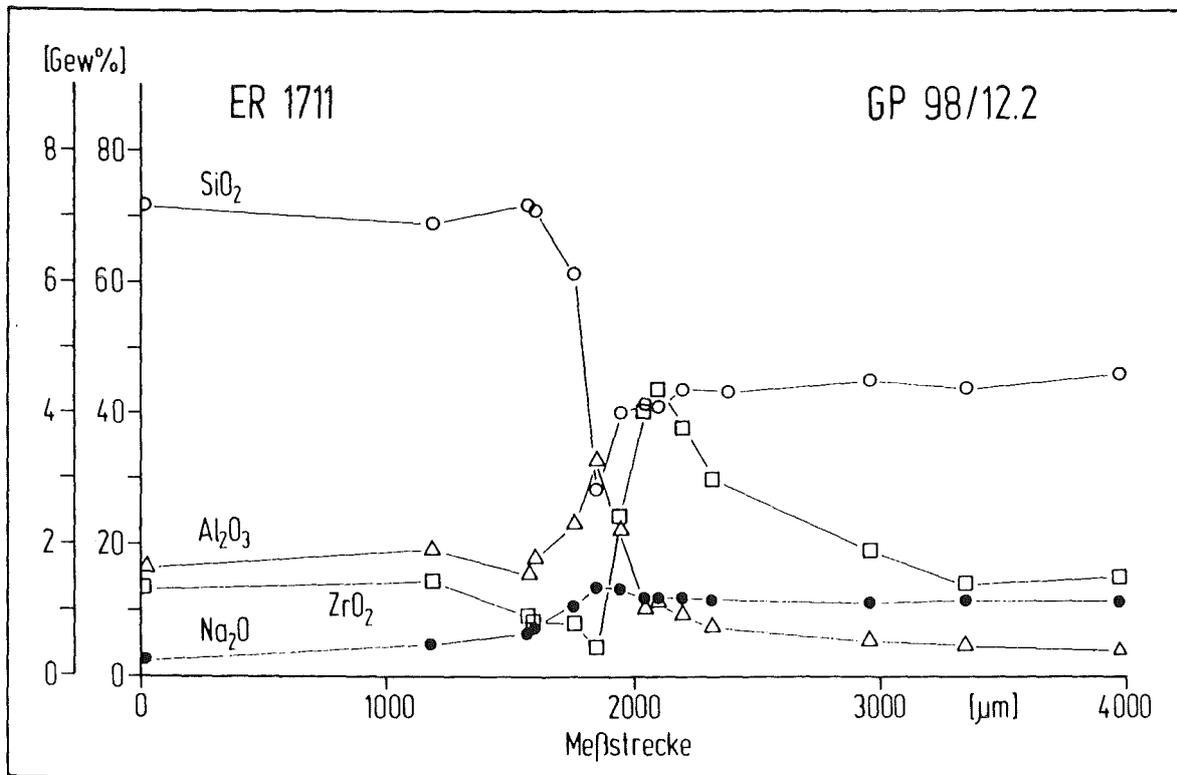


Abb. E63 Verlauf der SiO_2 -, Na_2O -, Al_2O_3 - und ZrO_2 -Konzentrationen im Phasengrenzbereich GP 98/12.2 / ER 1711 (1/1150) am Boden des Tiegels. Im Gegensatz zu Abb. E56 werden hier die Extremwerte im Verlauf der Grenzschichtzusammensetzungen deutlich. (Die ZrO_2 -Konzentration wurde für eine bessere Darstellung mit dem Faktor 10 multipliziert.)

Die Summe der Oxide K_2O , CaO , TiO_2 , MgO , Fe_2O_3 und MnO sinkt bei allen Proben von der Glasschmelze zur Glaspase hin kontinuierlich ab. Lediglich bei der 64-Tage/1150°C-Probe des Oberofensteins ER 1711 ist ein deutliches Maximum in der Konzentration dieser Oxide und der Cr_2O_3 -Konzentration bei ca. 1450 μm festzustellen (Tab. I 8). Ein Vergleich mit optischen Untersuchungen zeigt, daß in diesem Bereich häufig Mg-reiche Spinelle auftreten. Die z. T. relativ hohen Cr_2O_3 -Konzentrationen der Glaspase des ER 2161 sind darauf zurückzuführen, daß hier kristalline Bereiche mit erfaßt wurden (s. Tab. I10 u. I11).

Bei allen Proben, vor allem aber bei langer Auslagerungszeit, weichen die in der Glasproduktschmelze am Ende der Meßstrecke gemessenen Konzentratio-

nen z. T. erheblich von den Referenzmessungen in GP 98/12.2 ab (Tab. I13). Da die Profile in diesem Bereich jedoch nahezu konstant sind, kann man davon ausgehen, daß sich die Zusammensetzung der Glasschmelze im gesamten Tiegel aufgrund des großen Oberflächen/Volumen-Verhältnisses verändert hat. Deshalb wird insbesondere in den Langzeitproben die Kristallisation sekundärer Phasen begünstigt. Der in einigen Proben relativ geringe Na_2O -Gehalt der Glasschmelze ist teilweise auch durch Verdampfung aus der Schmelze während der Auslagerung bedingt.

Da "nur" 11 Elemente analysiert wurden, erhält man als Summe der in der Glasproduktschmelze gemessenen Oxid-Konzentrationen nur ca. 70 Gew%. Das ZAF-Programm kann jedoch nur die möglichen Matrixeffekte der gemessenen Oxide berücksichtigen, dadurch sind besonders die in der Glasschmelze gemessenen Konzentrationen mit einem zusätzlichen Fehler behaftet.

Der unterschiedliche Verlauf der SiO_2 - und Na_2O -Konzentrationen bzw. der Silizium- und Natrium-Zählraten in den Profilen resultiert aus den mit zunehmender Zeit und Temperatur verstärkten Austauschreaktionen zwischen Glasphase und Glasproduktschmelze. Die Auflösung des Korunds wird durch diese Diffusion gefördert und bewirkt vor der Grenzfläche das Absinken der gemittelten Aluminium-Zählraten bzw. den Anstieg der Al_2O_3 -Konzentration innerhalb der Glasphase. Die hohe Zirkonium-Zählrate in den Profilen der 1150°C Langzeitproben ist durch die Bildung sekundärer Baddeleyite in der Glasschmelze zu erklären. Beim ER 1711 liegen zusätzlich noch die aus dem Gefüge gelösten ZrO_2 -Dendriten vor. Das bei der Auflösung der Mischkristalle im ER 2161 kristallisierte Cr_2O_3 markiert die Phasengrenzfläche, und das Cr-Profil bleibt somit in allen Proben nahezu unverändert.

Die im Rasterelektronenmikroskop sichtbare vollständige Auflösung des Korunds fällt in den Bereich, in dem die Al-Zählrate abnimmt. Das Abfallen des Zr-Profils liegt ebenfalls an der Stelle, wo die Auflösung der Baddeleyite beobachtet wird. Der Anstieg der Na-Konzentration in der Glasphase des ER 2161 korreliert mit der in diesem Bereich beobachteten Zirkon-Bildung.

Abschließend sei bemerkt, daß gerade bei den Kurzzeitproben der wahre Konzentrationsverlauf durch die Element-Profile nur tendenziell wiedergeben wird, da sich die Änderungen in der Zusammensetzung der Glasphase in relativ kleinen Bereichen abspielen. Aussagen über diese Veränderungen sind nur durch Vergleich verschiedener Element-Profile einer Probe und anschließende Korrelations-Analyse zu machen.

E 3 UNTERSUCHUNGEN AN DER SEKUNDÄR GEBILDETEN "PHASE X"

In allen Langzeitproben mit einer Auslagerungstemperatur von 1000°C tritt eine Phase auf, die nadelige, meist radialstrahlige Kristallaggregate in der Glasproduktschmelze GP 98/12.2 bildet. Diese "Phase X" kristallisiert zunächst am Boden des Tiegels, ist aber später im gesamten Volumen der Schmelze anzutreffen (Abb. E64). Die Nadeln sind z. T. über 1 mm lang und bis zu 200 µm breit.



Abb. E64 *Die "Phase X" kristallisiert zunächst am Tiegelboden der 1000°C-Proben, bildet dann aber auch innerhalb der Glasschmelze radialstrahlige Aggregate. (s. auch Abb. E18) (ER 2161 / GP 98/12.2 64/1000) (Durchlicht) |——1mm——|*

In Abbildung E65 fällt die Krümmung der ganz dünnen, radialstrahlig gewachsenen Kristalle auf. Eventuelle Erschütterungen bei der Probenentnahme aus dem Ofen könnten bei der geringen Viskosität der Glasschmelze zu Konvektionen und dadurch zum Verbiegen der feinen Nadeln geführt haben. Aufgrund der raschen Zunahme der Viskosität beim Abkühlen der Probe wären dann die Kristalle daran gehindert worden, sich wieder gerade auszurichten. Whisker-Wachstum kann hier jedoch auch nicht ausgeschlossen werden.

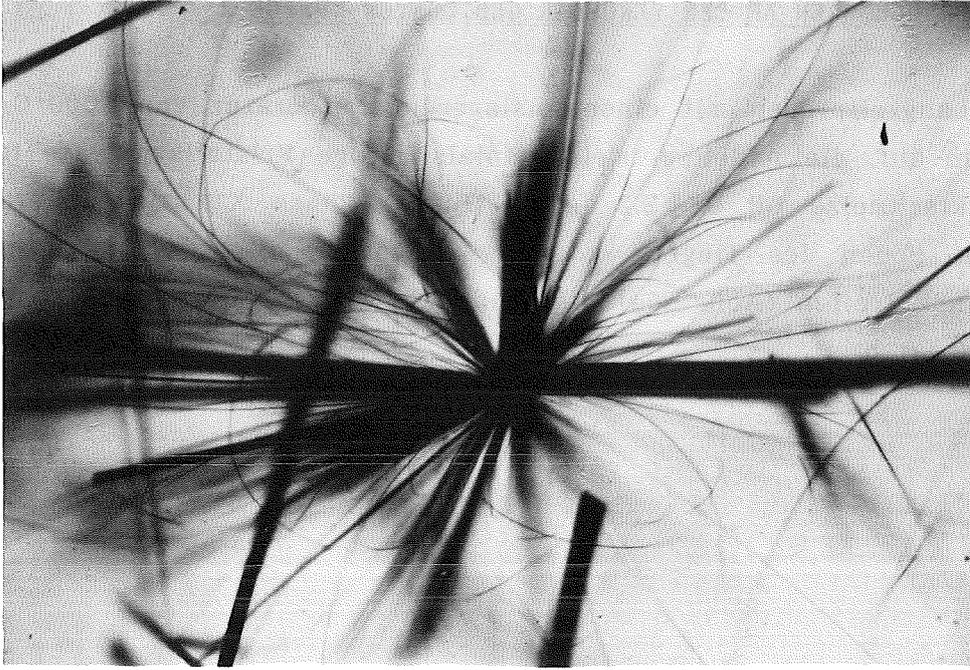


Abb. E65 *Radialstrahlig gewachsenen Kristalle der "Phase X". Die ganz dünnen Nadeln sind häufig stark gekrümmt.*
 (ER 2161 / GP 98/12.2 128/1000) (Durchlicht) $\longleftarrow 200\mu\text{m} \longrightarrow$

Die Phase zeigt deutlichen Pleochroismus von olivgrün nach rotbraun, in einigen Schnittlagen gerade Auslöschung und ist optisch zweiachsig (Abb. E66 u. E67). Eine monokline Symmetrie erschien deshalb wahrscheinlich.

Quantitative ED-Analysen der Kristalle aus der 128-Tage Probe des Wannensteins ER 2161 ergaben als Hauptbestandteile die Elemente Si, Ti, Ca und Cr neben einem relativ hohen Gehalt an Seltenen Erden und einem geringen Zr-Anteil (s. Tab. I14). Die Ergebnisse der Analysen mehrerer Kristalle innerhalb dieser Probe zeigen nur eine ganz geringe Streuung. Vergleicht man jedoch die ED-Spektren aus Versuchen mit unterschiedlichem Tiegelmaterial miteinander, so fällt auf, daß die "Phase X" in den Versuchen mit ER 1711 weniger Cr und in denjenigen mit INCONEL 690 weniger Zr besitzt. Ein gegenseitiger Ersatz dieser Elemente scheint somit möglich zu sein. Der Versuch, einige Nadeln aus dem Glas herauszupräparieren, scheiterte wegen der bevorzugten Spaltbarkeit parallel zur Nadelachse. Nachdem sichergestellt war, daß diese Phase keine merkliche Löslichkeit in HF besitzt, wurde das Glas damit gelöst, und die so erhaltenen Kristalle wurden geröntgt.

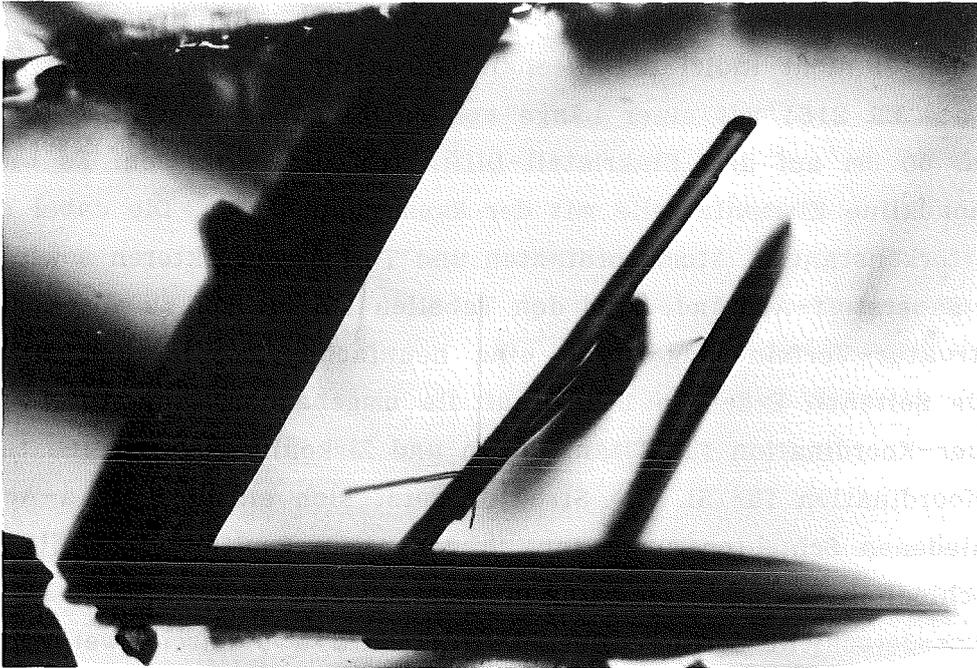


Abb. E66 *Im Vergleich mit Abb. E67 fällt der deutliche Pleochroismus der "Phase X" auf.*
 (ER 2161 / GP 98/12.2 128/1000) (Durchlicht) $\leftarrow 100\mu\text{m} \rightarrow$

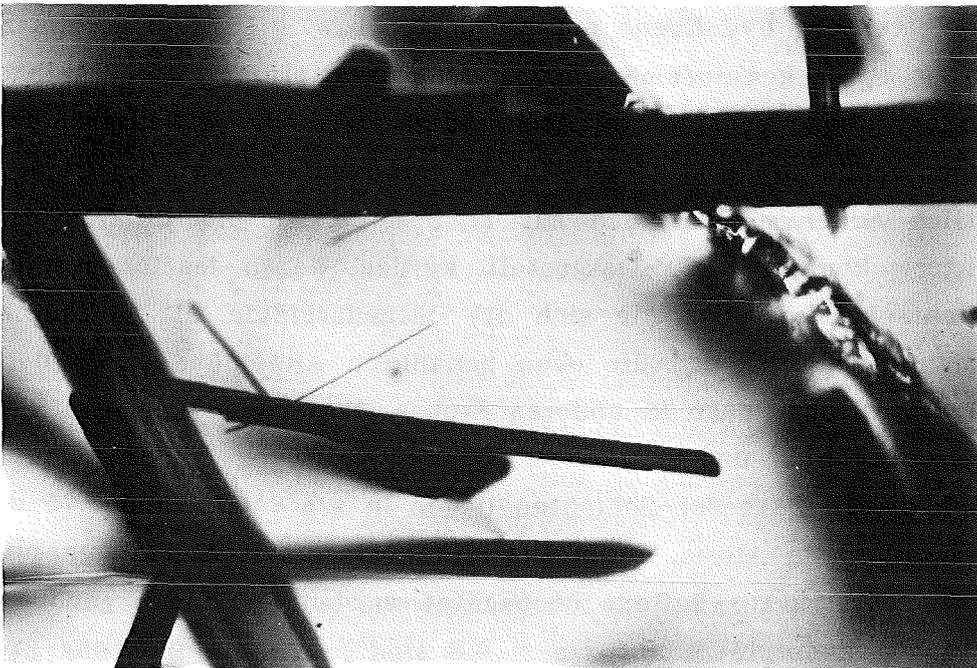


Abb. E67 *Die Probe ist gegenüber Abb. E66 um 45° gedreht.*
 (ER 2161 / GP 98/12.2 128/1000) (Durchlicht) $\leftarrow 100\mu\text{m} \rightarrow$

Das Pulverdiagramm zeigt scharfe Reflexe, läßt sich jedoch mittels der JCPDS-Kartei nicht indizieren. Deshalb wurde ein Kristall aus der 128-Tage Probe des ER 2161 mit einer Länge von ca. 300 μm und einem Durchmesser von ca. 60 μm auf dem Einkristall-Diffraktometer vermessen. Es resultierte eine monokline Elementarzelle mit der Raumgruppe $P2_1/c$. Die dabei ermittelten Gitterkonstanten, Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren sowie die Kationen/Sauerstoff-Abstände sind den Tabellen I15 bis I17 zu entnehmen.

Die Struktur-Verfeinerung ergab eine neunfache Koordination für Calcium und die Seltenen Erden in bezug auf die umgebenden Sauerstoffatome, eine Oktaeder-Koordination für Titan, Chrom und Zirkonium, sowie eine tetraedrische Koordination für Si. Die Struktur setzt sich entlang der a-Achse aus verschiedenen Schichten zusammen, in denen die Positionen jeweils von den unterschiedlich koordinierten Atomen besetzt werden.

Die Oktaederschicht der b-c-Ebene wird in $x/a = 0$ durch zwei verschiedene, kantenverknüpfte Oktaederketten in $z/c \approx 0$ bzw. 0.5 und 0.25 bzw. 0.75 gebildet, die untereinander entlang der c-Achse über Ecken verknüpft sind (Abb. E68). Dieser Bauverband ist topologisch identisch mit der (110) Schicht des Rutil; er ist im vorliegenden Fall allerdings charakteristisch deformiert. In den Ketten der b-c-Ebene auf $z/c \approx 0.25$ bzw. 0.75 sind jeweils zwei Oktaeder mit einem gemeinsamen SiO_4 -Tetraeder alternierend oberhalb oder unterhalb der Ebene eckenverknüpft. Da diese Oktaeder etwas größer sind als diejenigen in der b-c-Ebene mit Ti besetzten auf $z/c = 0$ bzw. 0.5, sind sie vermutlich außer mit Ti auch mit Zr besetzt. Die Koordinaten der Zirkonium-Atome konnten nicht festgestellt werden. Wegen des Ionenradius' ist es aber wahrscheinlich, daß sie sich die Oktaederplätze mit Ti und eventuell auch mit Cr teilen. Auch die oben genannten Abweichungen in der Zusammensetzung dieser Phase in anderen Proben, lassen den gegenseitigen Ersatz der Elemente Ti, Cr und Zr vermuten.

Zwischen diesen Oktaeder-Schichten liegen in $x/a \approx 0.25$ und 0.75 die neunfach koordinierten Atome, deren Verteilung als statistisch angenommen wird, da keine Überstruktur-Reflexe beobachtet wurden. Die vorwiegend mit Chrom besetzten Oktaederplätze auf $x/a = 0.5$ sind jeweils in Richtung [201] über ein SiO_4 -Tetraeder mit zwei Oktaedern auf $x/a = 0$ verknüpft. Die SiO_4 -Tetraeder sind zu Si_2O_7 -Gruppen eckenverknüpft und entlang [101] orientiert (Abb. E69). Für die "Phase X" ergibt sich damit aus der Strukturbestimmung die Formel $(\text{Ca},\text{Nd},\text{Pr},\text{Ce})_4(\text{Ti},\text{Zr})_4\text{Cr}[\text{Si}_2\text{O}_7]_2\text{O}_8$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Diese Struktur ist von CALVO & FAGGIANA (1974)

als Struktur des Minerals Chevkinite, $2[\text{Co}_2\text{Nd}_4\text{Ti}_3\text{Si}_4\text{O}_{22}]$, mit Co und Ti in oktaedrischer Koordination, beschrieben worden.

Nach der aus der Strukturbestimmung gewonnenen Formel $\text{A}_4\text{M}_5\text{Si}_4\text{O}_{22}$, müßten die Kationen im Verhältnis 30.8 : 38.5 : 30.8 vorliegen. Der Vergleich mit der Analyse zeigt, daß der gemessene Wert von 29 At% Si etwas zu klein und die Summe der A-Kationen mit 31 At% und die der B-Kationen mit 39 At% etwas zu groß ist. Der Grund hierfür ist sicherlich einerseits in der standardlosen Analyse und andererseits im Abweichen der Platz-Besetzungswahrscheinlichkeiten von eins zu suchen.

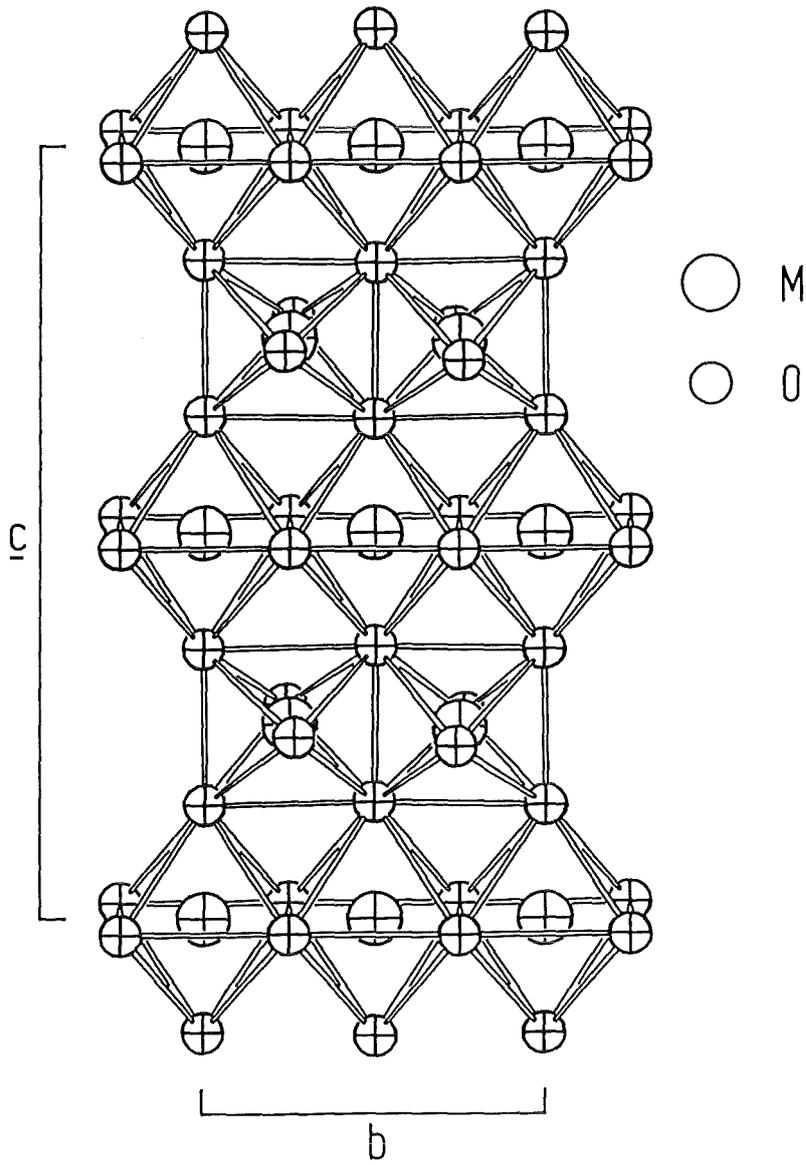
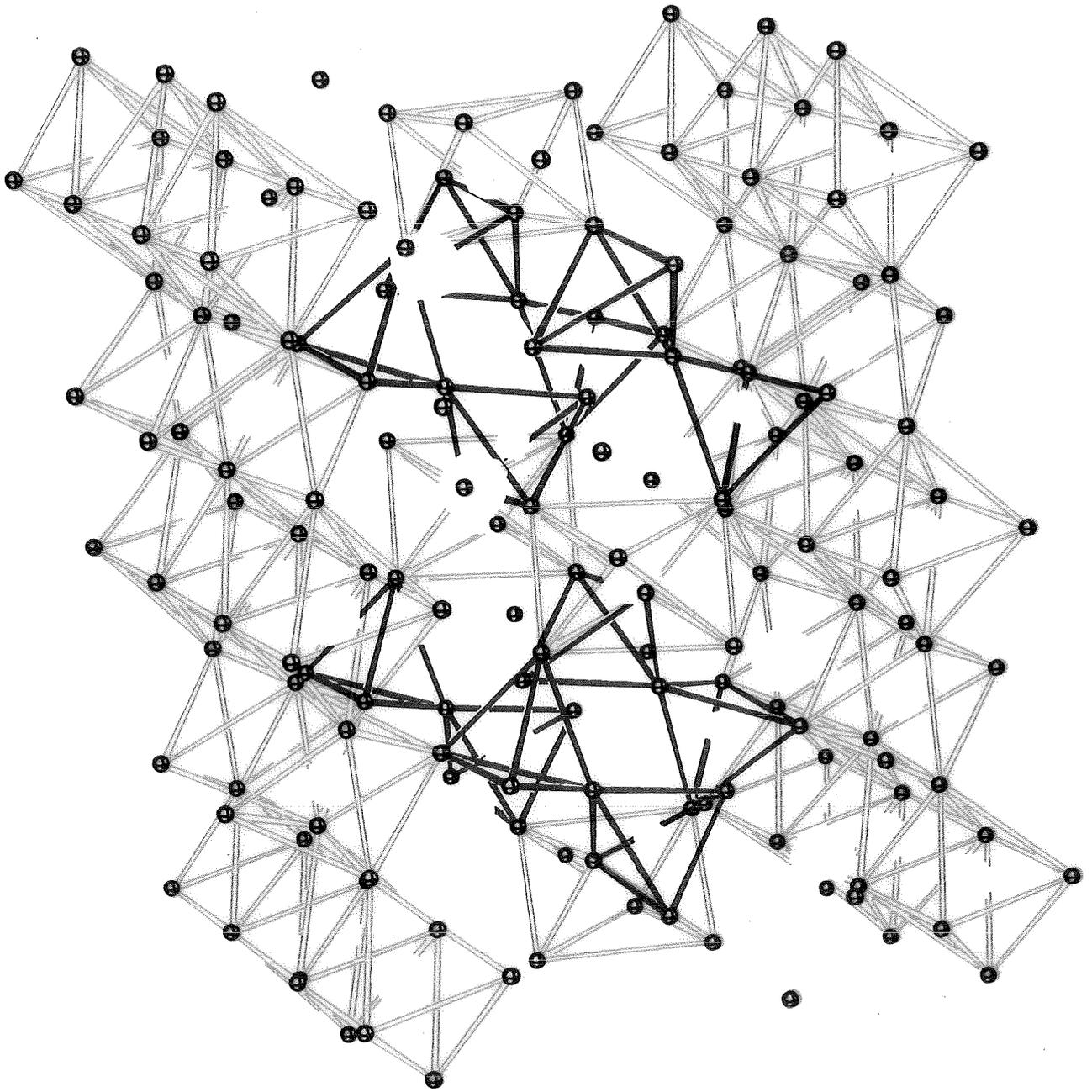
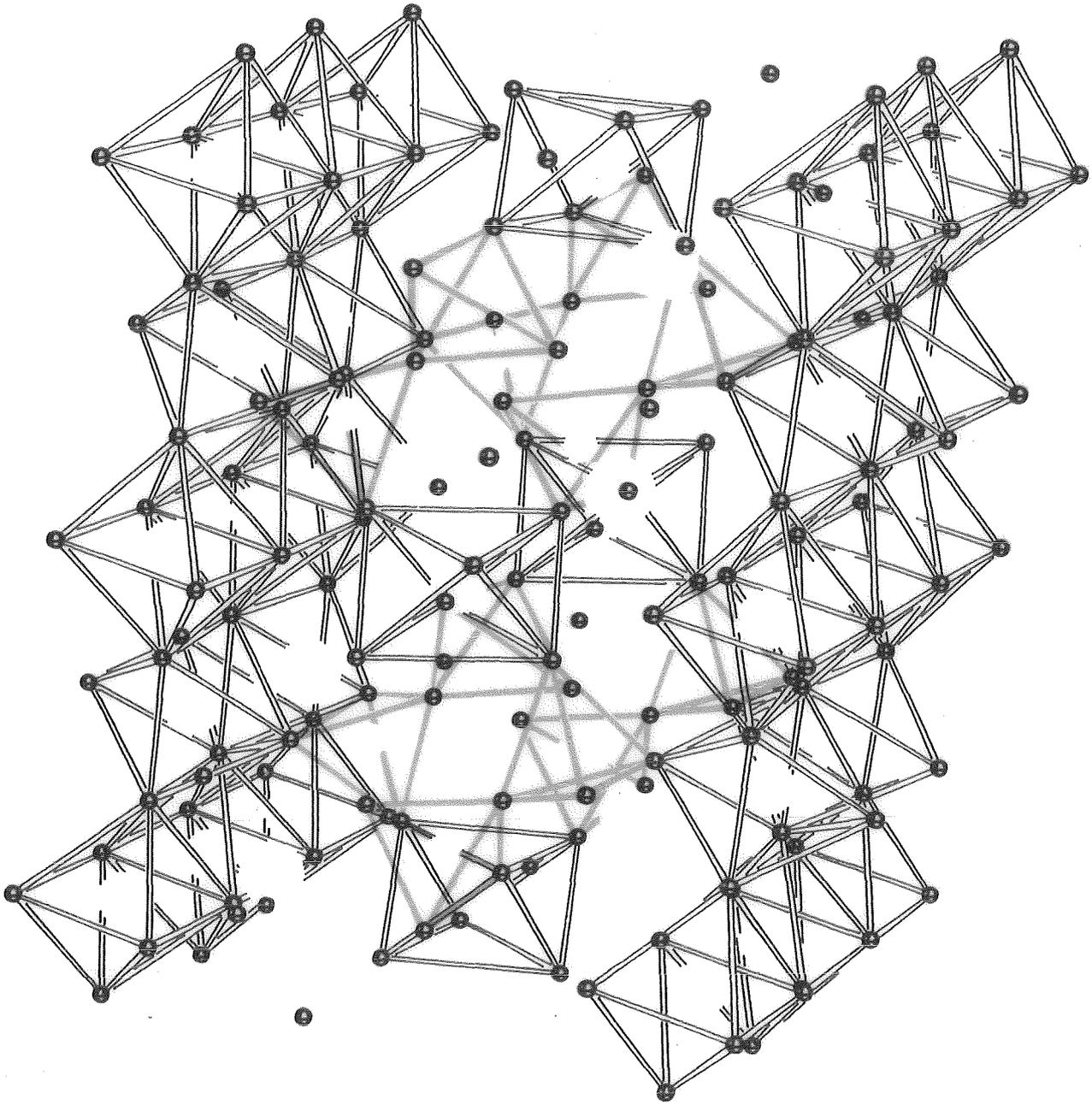


Abb. E68

Projektion der Oktaederschicht der "Phase X" $\parallel \underline{a}^*$.
Die Temperaturfaktoren sind willkürlich gewählt.
($M = \text{Ti}, \text{Cr}, \text{Zr}$)





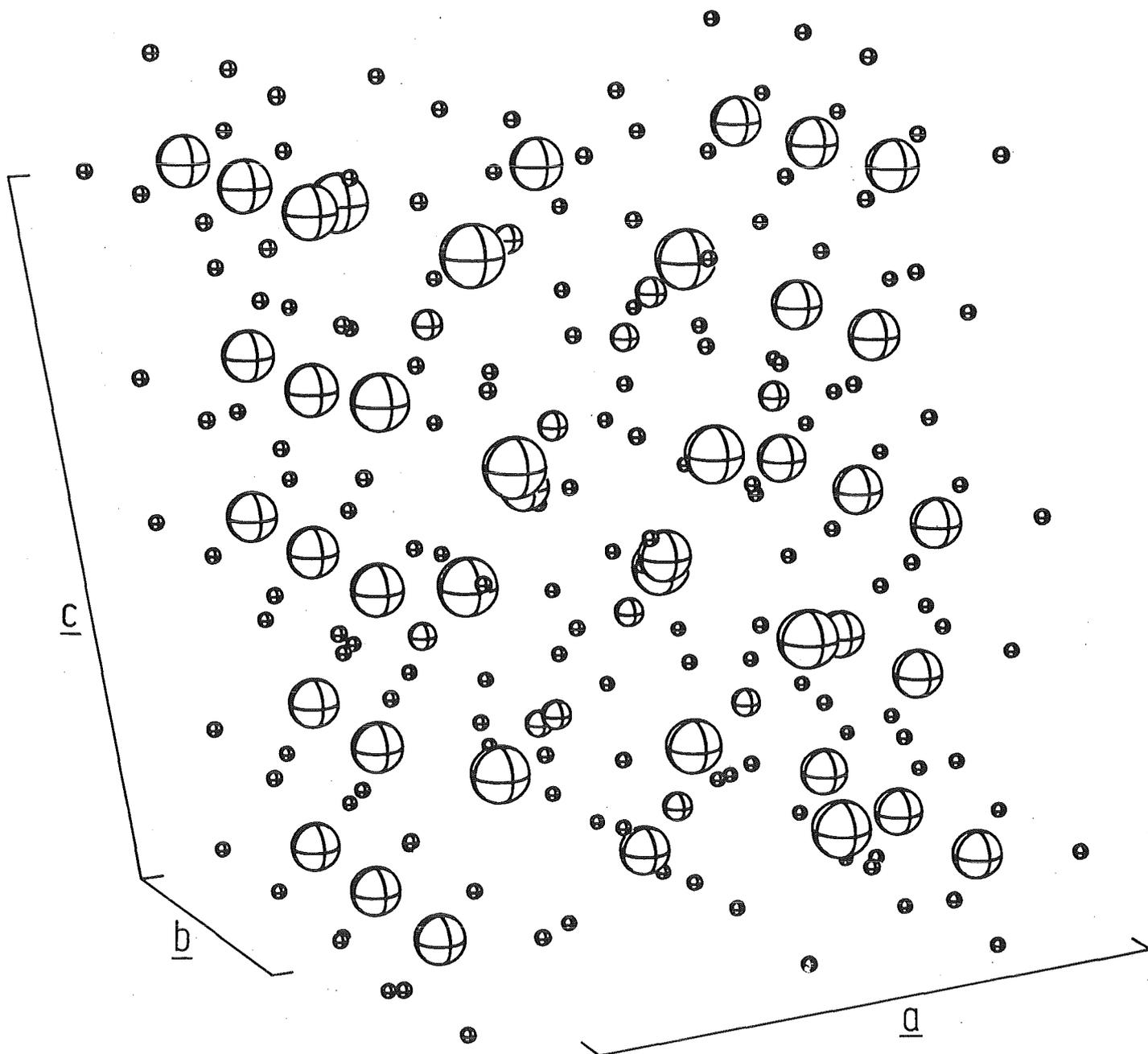
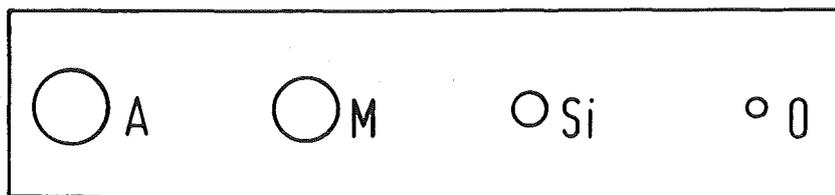


Abb. E69

Dreidimensionale Darstellung der "Phase X". Die Oktaeder-
 schicht auf $x/a = 0$ wird durch Si_2O_7 -Gruppen mit den Okta-
 edern auf $x/a = 0.5$ verknüpft.
 Alle Sauerstoffatome sind unabhängig von ihrer Höhe einge-
 zeichnet. Die Temperaturfaktoren sind willkürlich gewählt.
 (A = Ca, Nd, Pr, Ce; M = Ti, Cr, Zr)

F D I S K U S S I O N

F 1 WECHSELWIRKUNGEN ZWISCHEN KERAMISCHEN PRODUKTEN UND GLASPRODUKT-SCHMELZEN

Bei schmelzgegossenen Steinen stellt die Glasphase den Korrosionspfad für die angreifende Glasschmelze dar. Charakteristisch für den Austauschprozeß zwischen der Glasphase, der Keramik und der Glasproduktschmelze ist die voreilende Bergauf-Diffusion des Natriums. Die sich dadurch verändernde Zusammensetzung der Glasphase beschleunigt den Auflösungsprozeß des Korunds in beiden keramischen Produkten, so daß das Maximum der Na_2O -Konzentration, das Maximum der Al_2O_3 -Konzentration und das Minimum der SiO_2 -Konzentration in der Zone (3) des Korrosionsbereiches zusammenfallen. Die Diffusion gegen das Konzentrationsgefälle ist durch eine Abnahme der freien partiellen molaren Enthalpie zu erklären. Einen ähnlichen Verlauf der Grenzschichtkonzentrationen beobachteten CLAUS & SALGE (1974), SCHRÖDER et al. (1982 u. 1984) und BRÜCKNER et al. (1984) an AZS-Steinen im Kontakt mit Glasschmelzen. CLAUS & SALGE (1974) erklären die Bergauf-Diffusion des Natriums durch das Bemühen des Systems, den thermodynamischen Gleichgewichtszustand einzunehmen. Da die Aktivität des Natriums in der Al_2O_3 -reichen Glasphase des Steins geringer ist als in der Glasschmelze, erfolgt ein Aktivitätsausgleich durch die Diffusion des Natriums. Durch den steigenden Natrium-Gehalt in der Glasphase wird die Lösung des Korunds beschleunigt und dadurch der Aktivitätsunterschied vergrößert und die Bergauf-Diffusion des Natriums noch verstärkt. LÖFFLER (1969) nimmt an, daß die Al^{3+} -Ionen bestrebt sind in der Schmelze eine Vierer-Koordination zu erreichen. Die leicht beweglichen Alkali-Ionen stellen dabei die zum Ladungsausgleich benötigten Kationen dar.

Bei der Korrosion der beiden untersuchten Keramiken ER 1711 und ER 2161 im Kontakt mit Glasproduktschmelzen findet eine weitreichende Auflösung des Korunds statt. Die Löslichkeit des Baddeleyits in der Glasschmelze ist begrenzt, so daß der ZrO_2 die resistenterere Phase darstellt.

Die besondere Korrosionsbeständigkeit des ER 1711 beruht auf der "Siebtex-
tur", der innigen Verwachsung von Korund und Baddeleyit im eutektischen Gefüge. Ein reiner Korund-Kristall ist in einer Glasschmelze leichter aufzu-

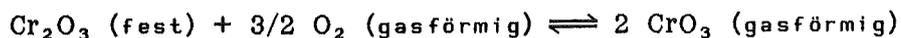
lösen als einer, der mit einer schwerlöslichen Phase verwachsen ist. MÜLLER & SCHMID (1963) untersuchten das Gefüge von neuen und gebrauchten AZS-Steinen. Sie beobachteten dabei einen verstärkten Angriff auf die Keramik in den Bereichen, in denen die Siebtextur weniger gut ausgeprägt war.

Die rasche Auflösung des Korunds führt vor allem in den Langzeitproben der 1150°C-Serie zur Steinchenbildung im Glasprodukt, da die Baddeleyite aus dem Gefüge abgelöst werden.

Die Verfärbung der Korund-Kristalle in einem engen Bereich der Korrosionsfront der 1150°C-Proben ist dadurch zu erklären, daß Cr^{3+} -Ionen ins Al_2O_3 -Gitter diffundieren. Nach THILO et al. (1955) wird Al_2O_3 bis zu einem Gehalt von 8 Mol% Cr_2O_3 rubinrot verfärbt. Diese Verfärbung ist auf eine Blauverschiebung der Absorptionsbanden infolge der Kompression des Cr^{3+} auf dem Gitterplatz des Al^{3+} zurückzuführen (LEHMANN, 1978).

CAPLAN & COHEN (1961) beobachteten die Verflüchtigung von Cr(VI)O_3 beim Tempern von Cr_2O_3 zwischen 1100°C und 1200°C. Die Verdampfungsrate von CrO_3 steigt mit dem Sauerstoff-Partialdruck und besitzt einen höheren Dampfdruck als metallisches Chrom und seine Suboxide (GRAHAM & DAVIS, 1971). Auch aus Magnesia-Chromsteinen von Flachglaswannen findet oberhalb von 1100°C eine Verflüchtigung von Cr_2O_3 statt (GEBHARDT, 1976).

Die Verflüchtigungsrate steigt mit zunehmender Temperatur und zunehmendem O_2 - und H_2O -Partialdruck (KESSLER et al., 1978). Obwohl CrO_3 nur bei niedrigeren Temperaturen thermodynamisch stabil ist, wird die Bildung von CrO_3 durch die starke Zunahme der Entropie bei der Reaktion :



begünstigt. Der Reaktionsablauf wird in dynamischen Versuchen ferner durch das Wegführen des CrO_3 beeinflusst. In den hier vorliegenden Proben verfärbt sich der Korund jedoch nicht nur im Gasraum oberhalb der Spiegellinie, sondern auch im Bereich der Schmelze. Eine Oxidation des Cr^{3+} aus der Schmelze zu Cr^{6+} würde einerseits bei erhöhtem Dampfdruck des CrO_3 in der Gasphase die stärkere Ausbildung der "Rubin-Saumes" oberhalb der Spiegellinie und andererseits bei höherer Aktivität des CrO_3 in der Schmelze die Verfärbung im unteren Bereich des Tiegels erklären. Vor dem Einbau in das Kristallgitter des Korunds muß Cr^{6+} zu Cr^{3+} reduziert werden. Obwohl der herrschende Sauerstoffpartialdruck nur zur Bildung eines geringen Anteiles Cr(VI)O_3 ausreichen sollte, sprechen die Blasenbildung innerhalb der Schmelze und die zunehmende Porosität der Keramik in den Langzeitproben für ablaufende Redoxvorgänge. Aber auch ohne Beteiligung des Sauerstoffs sind

Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Redoxpaaren denkbar, die zu einer Verschiebung des Gleichgewichtes führen.

Auch im Chrom-haltigen Wannenstein ER 2161 werden die $(Al,Cr)_2O_3$ -Mischkristalle vor den Baddeleyiten gelöst. Dabei kristallisiert Cr_2O_3 wegen seiner geringen Löslichkeit in der Schmelze an der direkten Lösungsfront und dekoriert so die Form des ursprünglichen Kristalls. Die große Keimbildungshäufigkeit und die geringe Kristallitgröße dieser Eskolaite deuten auf eine rasche Übersättigung der Glasschmelze hin. Durch den Zonarbau der Mischkristalle steigt die Kristallitgröße innerhalb einer solchen Anhäufung meist von außen nach innen an, da bei der Lösung des Cr-reichen Kerns mehr Cr zur Verfügung steht als bei der Lösung des Al-reichen Randes. Eine Ostwald-Reifung, d. h. ein Wachstum der großen Kristalle auf Kosten der kleineren zur Minimierung der Grenzflächenenergie, ist auch in den Langzeitproben innerhalb der Korrosionsfront nicht zu beobachten. Die Cr_2O_3 -Anhäufungen bilden auch in den Langzeitproben noch den geometrischen Ort der ursprünglichen Mischkristalle ab und scheinen somit von Konvektionsströmungen unbeeinflusst zu sein. Da sie jedoch die Austauschreaktionen zwischen Glasschmelze und Glasphase verringern, können sie in erster Näherung als Partikel einer Suspension aufgefaßt werden, die die Viskosität der Glasschmelze erhöhen. Unter der Annahme, daß nur 2 Gew% des Eskolaits der Keramik gelöst werden, liegen in der Zone (1) bezogen auf GP 98/12.2 noch ca. 30 Gew% (\approx 18 Vol%) Cr_2O_3 mit einer Korngröße von 1 bis 10 μm vor. Um diesen Effekt abschätzen zu können, wurden die Viskositäten von vier Suspensionen gemessen. Dazu wurden dem Glasprodukt 5 bzw. 10 Gew% Cr_2O_3 mit einer Korngröße von 0.4 bzw. 5 μm zugegeben. Die Suspensionen mit 5 bzw. 10 Gew% Cr_2O_3 der größeren Partikel erhöhen die Viskosität des Glasproduktes bei 1150°C um den Faktor 1.2 bzw. 1.6 (Abb. F 1, Tab. I18).

EINSTEIN (1906) ging davon aus, daß die Viskosität von Suspensionen kugelförmiger Teilchen unabhängig von deren Durchmesser ist, solange die Konzentration genügend klein ist :

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + \frac{5}{2} p ,$$

$$p = \frac{4\pi r^3}{3} c .$$

- η Viskosität der Suspension
- η_0 Viskosität der Flüssigkeit
- p Verhältnis des Volumens der Partikel zum Volumen der Suspension
- r Radius der suspendierten Partikel
- c Konzentration der Suspension (Zahl der Partikel im Einheitsvolumen)

Daraus erhält man für die Erhöhung der Viskosität der Suspensionen mit 5 bzw. 10 Gew% (\approx 2.7 bzw. 5.6 Vol%) Cr_2O_3 den Faktor 1.07 bzw. 1.14 und für eine Suspension mit 18 Vol% Cr_2O_3 den Faktor 1.45. Ein Vergleich mit den gemessenen Werten zeigt, daß die Erhöhung der Viskosität nicht unabhängig von der Teilchengröße ist und daß die theoretisch berechneten Faktoren zu klein sind. Dennoch kann man eine Erhöhung der Viskosität in der Zone (1) um den Faktor 2 annehmen.

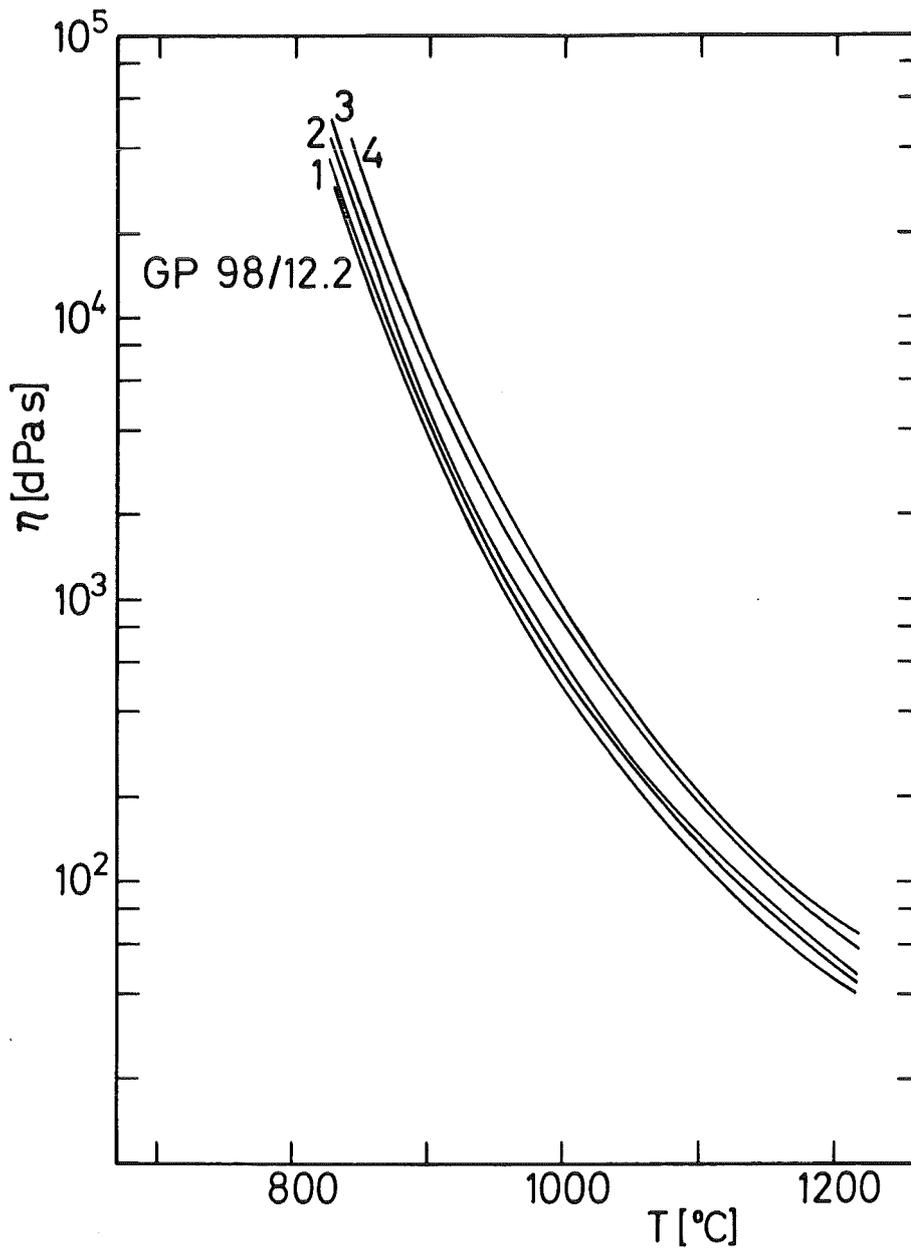


Abb. F 1 *Temperaturabhängigkeit der Viskositäten von GP 98/12.2 und der Cr_2O_3 -haltigen Suspensionen.*

- (1) 5 Gew% Cr_2O_3 , $5\ \mu\text{m}$; (2) 5 Gew% Cr_2O_3 , $0.4\ \mu\text{m}$
 (3) 10 Gew% Cr_2O_3 , $5\ \mu\text{m}$; (4) 10 Gew% Cr_2O_3 , $0.4\ \mu\text{m}$

POPOV & FROLOVA (1985) beschrieben ebenfalls eine Lösung des ZrO_2 und eine weitreichende Al-Verarmung von Chromkorund-Mischkristallen im Kontaktbereich zur Glasschmelze an einem schmelzgegossenen Stein mit ähnlichem Gefüge, aber höherem Cr_2O_3 -Gehalt. Sie vermuteten, daß die Glasphase entlang von Mikrodefekten in die Mischkristalle eindringt.

LEISTNER & ELSTNER (1981) sahen die gute Korrosionsbeständigkeit des Cr_2O_3 darin begründet, daß Chrom kaum Verbindungen eingeht und Cr_2O_3 gegenüber Al_2O_3 und ZrO_2 durch seine hohe Oberflächenspannung schlecht benetzbar ist. Sie beobachteten an gesinterten $ZrO_2-Al_2O_3$ -Werkstoffen eine deutlich höhere Neigung zur Infiltration als bei $ZrO_2-Cr_2O_3$ -Werkstoffen.

Der Baddeleyit zeigt bei der Korrosion charakteristische Phasenumbildungen. In der fortschreitenden Korrosionsfront ist in allen Proben, die mit dem Glasprodukt GP 98/12.2 in Kontakt stehen in einem relativ engen Bereich durch die Reaktion mit SiO_2 aus der Glasphase die Bildung von Zirkon zu beobachten. Diese Zone (3) ist in den Profilen durch das Ansteigen der Natrium-Konzentration gekennzeichnet.

Ein kausaler Zusammenhang zwischen der Bildung von Zirkon und der Natrium-Konzentration wird durch das Auftreten eines primären Phasenfeldes im SiO_2 -reichen Gebiet des Systems $ZrO_2-SiO_2-Na_2O$ bestätigt. Dieses Gebiet erstreckt sich im Liquidusbereich von ca. 0 bis 25 Gew% Na_2O (SIRCAR & BRETT, 1970). Ein ähnliches primäres Phasenfeld des Zirkons existiert ebenfalls in den Systemen $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$ (QURESHI & BRETT, 1968) (Abb. D 1) und ZrO_2-SiO_2-MnO (SHULTZ & MUAN, 1971). Im binären System ZrO_2-SiO_2 ist der Zirkon bei Temperaturen unterhalb $1676^\circ C$ thermodynamisch stabil (BUTTERMAN & FOSTER, 1967). Die Bildung dieser Phase wird aber durch den Herstellungsprozeß ebenso wie die Bildung von Mullit unterdrückt. WANKLYN (1977) erhielt bei Züchtungsversuchen von Zirkon in einem Flußmittel aus PbO und PbF_2 ZrO_2 -Kristalle, wenn die SiO_2 -Konzentration unter 34 Mol% SiO_2 lag. Die Versuche an ER 2161 mit der Produktschmelze GP 98/12.2Li führen ebensowenig zur Zirkonbildung in der Zone (3) des Korrosionsbereiches wie Versuche mit ER 1711. Auslagerungsversuche des ER 2161 in Abwesenheit einer Glasproduktschmelze haben gezeigt, daß zwar das Ausschwitzen der Glasphase, jedoch keine Bildung von Zirkon stattfindet. Daran ist ersichtlich, daß die Bildungsbedingungen des Zirkons stark von der chemischen Zusammensetzung der anwesenden Glasphase abhängig sind. Da sich diese Zusammensetzung jedoch während der Auslagerungszeit durch die fortschreitende Auflösung der verschiedenen Komponenten und den Austauschprozeß

mit dem Glasprodukt ständig ändert, lassen sich in dem hier vorliegenden Multikomponentensystem keine genaueren Aussagen über die Bildungsbedingungen des Zirkons machen.

Untersuchungen im pseudobinären System $\text{ZrSiO}_4\text{-TiO}_2$ haben gezeigt, wie stark die Stabilität des Zirkons durch die Anwesenheit von TiO_2 beeinflusst wird (SUGAI et al., 1973). Durch die Zugabe von TiO_2 zerfällt Zirkon bei Temperaturen oberhalb 1460°C in ZrO_2 und SiO_2 . Die genannten verschiedenen Einflußgrößen für die Stabilität des Zirkon machen auch die Zersetzung bzw. Auflösung dieser Phase in der Zone (2) des Korrosionsbereiches verständlich.

Im Gegensatz zu der in ER 2161 beobachteten Zirkonbildung in der Zone (3) des Korrosionsbereiches sind die anderen Phasenneubildungen auf Übersättigungseffekte der Glasschmelze bzw. -phase zurückzuführen. Die Übersättigung der Glasphase der Keramik an Chrom bzw. Zirkonium ist, zumeist bedingt durch den langsamen Austausch mit der Glasproduktschmelze, auf enge Bereiche begrenzt.

Eine Berechnung der durch den Auflösungsprozeß von ER 2161 veränderten Zusammensetzung von GP 98/12.2 ergibt eine Zunahme des ZrO_2 -Gehaltes um 3-5 Gew% und des Cr_2O_3 -Gehaltes um 0.2-0.4 Gew% (s. Tab. I19). Die berechnete Na_2O -Konzentration von 14-15 Gew% ist sicherlich zu groß, da eine weitreichendere Diffusion der Na^+ -Ionen stattfindet, als in der Berechnung angenommen wurde. Ein Vergleich der Rechnung mit der 1150°C -Langzeitprobe (s. Tab. I12) und die Beobachtungen im REM zeigen, daß auch die Auflösung der Mischkristalle einen größeren Bereich erfaßt und somit die für Al_2O_3 berechnete Konzentration zu klein ist.

Die begrenzten Löslichkeiten von Cr_2O_3 und ZrO_2 im Glasprodukt verursachen mit zunehmender Temperatur bei veränderter Zusammensetzung der Glasschmelze die Bildung verschiedener Phasen, die die Elemente Cr und/oder Zr enthalten. Die in der Glasschmelze und der Keramik sekundär gebildeten Phasen sind in Tabelle F 1 angegeben. In den 1000°C -Proben des ER 1711 treten neben geringen Mengen Ce,Zr-Oxiden vorwiegend Zr-haltige Titanate in der Glasschmelze auf. Aber auch die "Phase X" enthält hier verhältnismäßig viel Zirkonium. Im Kontaktbereich zwischen Glasschmelze und Keramik bilden sich bei dieser Temperatur Cr-haltige Sodalithe. Bei 1150°C wird die Übersättigung an ZrO_2 durch die Kristallisation des Baddeleyits abgebaut.

Im Kontakt mit dem Cr-haltigen ER 2161 tritt im Glasprodukt bei 1000°C die "Phase X" auf, die hier weniger Zirkonium dafür aber mehr Chrom enthält. Die Übersättigung führt bei 1150°C zur Kristallisation von sekundärem Eskolait und Baddeleyit. Bei beiden Temperaturen kristallisiert außerdem im Bereich der Zonen (1) und (2) sekundärer Zirkon aus der Glasphase. Diese Phase benutzt noch vorhandene Baddeleyit-Relikte als Kristallisationskeim. Die Kristalle sind hier, im Gegensatz zu denen der Zone (3), idiomorph ausgebildet. Im Vergleich zu den Versuchen mit GP 98/12.2 erfolgt in den Proben mit GP 98/12.2Li eine stärkere Korrosion der Keramik, die durch die größere Beweglichkeit der Lithium-Ionen verursacht sein kann. Infolgedessen treten auch die Übersättigungseffekte eher ein.

In beiden Keramiken sind bei 1150°C in den Langzeitproben Spinelle unterschiedlicher Zusammensetzung anzutreffen. BARTUŠKA & SMRČEK (1974) beobachten bei ihren Untersuchungen an gebrauchten AZS-Steinen ebenfalls eine Auflösung der Korund-Kristalle und die Bildung von Spinellen.

In den Proben beider Keramiken erfassen die beobachtbaren Phasenumwandlungen im Boden des Tiegels größere Bereiche als in den Tiegelwänden. Man muß deshalb annehmen, daß die Glasproduktschmelze am Boden des Tiegels weniger übersättigt ist als in den darüberliegenden Bereichen. Wenn die Dichte der Glasschmelze im Phasengrenzbereich durch die Austauschreaktionen mit der Glasphase der Keramik abnimmt, ist diese Beobachtung mit einer nach oben gerichteten Dichtekonvektion zu erklären und stimmt mit Untersuchungen an Modellsystemen von BRÜCKNER (1961) überein.

Die vorliegenden Untersuchungen ergaben keine Hinweise darauf, daß sich die martensitische Phasenumwandlung von ZrO_2 im Bereich zwischen 1070°C und 1150°C negativ auf die Korrosionsbeständigkeit der keramischen Materialien auswirkt, obwohl diese Transformation von der monoklinen zur tetragonalen Struktur mit einer Volumenverminderung von theoretisch ca. 10% verbunden ist. Die mögliche Alternative, den Baddeleyit in den AZS- bzw. AZSC-Steinen durch teilstabilisierten ZrO_2 zu ersetzen, um diese Phasentransformation zu unterdrücken, ist zudem fragwürdig, da eine Wechselwirkung zwischen dem Stabilisator, z. B. MgO oder CaO, und der Glasschmelze nicht auszuschließen ist. Neben der Destabilisierung des ZrO_2 kann es dabei zur Bildung von $nCaO \cdot SiO_2$ - oder $nMgO \cdot SiO_2$ -Phasen kommen (LEISTNER & ELSTNER, 1981). WEICHERT (1982) berichtete, daß Calcium-stabilisierter ZrO_2 in Anwesenheit von SiO_2 -haltigen Mörteln zu $ZrSiO_4$ reagieren kann.

F 2 WECHSELWIRKUNGEN ZWISCHEN METALLEN UND GLASPRODUKTSCHMELZEN

Bei der Ni-Cr-Fe-Legierung **INCONEL 690** erfolgt im Kontakt mit **GP 98/12.2** eine Oxidation des Chroms, die zur Kristallisation von Eskolait in der Nähe der Tiegelwand führt. Da die Fe- und Ni-Oxide eine höhere freie Standard-Bildungsenthalpie besitzen, erfolgt die Oxidation dieser Elemente sehr viel langsamer. Die Kristallisation dieser Oxide ist nur vereinzelt in den Langzeitproben zu beobachten. Der Angriff der Glasschmelze erfolgt über Korngrenzen, führt jedoch zu einem homogenen "Abtrag" der Legierung. Durch die bevorzugte Lösung des Chroms wird das Material im Kontaktbereich zunehmend poröser.

Untersuchungen zum Korrosionsverhalten von **INCONEL 690**-Elektroden im Kontakt mit Glasproduktschmelzen unter Strombelastung zeigen, daß das Verhältnis der Korrosionsverluste der Elemente Nickel und Chrom im Temperaturbereich zwischen 1000°C und 1125°C zwischen 3:1 und 0.7:1 variieren kann (SCHOLZE, 1979). Dabei sind Rekristallisation und Sekundärkorrosion, insbesondere durch Legierungsbildungen mit den Elementen Te und Mo, aufgetreten. WATKINS & LOEHMAN (1986) beobachteten bei 1000°C ebenfalls eine stärkere Oxidation des Chroms als der Elemente Nickel und Eisen beim Kontakt eines **INCONEL**-Stahls ähnlicher Zusammensetzung mit einer Lithium-Silikat-Glaskeramik.

Die dem Glasprodukt zugesetzten Pd,Te,Rh-Legierungen (Leg. 44 und 37) entmischen im Versuch in Pd,Te- und Pd,Rh-Bereiche. Dies scheint eine Grundeigenschaft des ternären Systems Pd-Te-Rh zu sein. Die Pd,Te-reichen Phasen sind bei der Versuchstemperatur von 1000°C flüssig. Das Ausmaß der Wechselwirkungen zwischen den Edelmetallegierungen ist davon abhängig, ob ein direkter Kontakt zwischen den metallischen Komponenten zustande kommt. Sind beide Legierungen durch einen Glassaum getrennt, reagieren lediglich kleine Tröpfchen der Edelmetalle, die durch Konvektion an die Tiegelwand gelangen, mit dem Elektrodenmaterial über Korngrenzen, wobei Pd,Te-Einschlüsse mit wechselnden Gehalten von Ni und/oder Cr gebildet werden. Im Falle eines direkten Kontaktes erfolgt jedoch eine weitreichende Diffusion aller Elemente mit Ausnahme des Rhodiums. Sowohl im Bereich der ursprünglichen Edelmetallegierung als auch im Stahl entstehen dann Mischkristalle unterschiedlicher Zusammensetzung. Bei Korrosionsversuchen an **INCONEL 690** im Kontakt mit Palladiumtellurid- und Glasproduktschmelzen

wurde die Kristallisation von Nickeltellurid aus Pd,Te,Ni-Phasen beim Abkühlen der Proben von 1150°C beobachtet (PENTINGHAUS et al., 1987). In den hier vorliegenden Versuchen bei 1000°C konnten im Gegensatz dazu im Stahl nur Mischkristalle aus Nickel, Palladium und Tellur beobachtet werden. Lediglich in der Glasschmelze treten bei den 1000°C-Versuchen mit der Legierung 37 und bei Zusatz von Molybdat zur Glasproduktschmelze bei 1150°C vereinzelt Ni,Te-Tröpfchen auf. Die Ursache für das unterschiedliche Verhalten, liegt möglicherweise darin begründet, daß die Entmischung in Ni,Te- und Pd,Te-Phasen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung und der Temperatur durch eine Festkörperreaktion oder durch Kristallisation aus der Schmelze erfolgen muß.

Da bei diesen Versuchen durch die Korrosion des Stahls lediglich die Chromkonzentration des Glasproduktes merklich verändert wird, kristallisiert der Eskolait neben den gekrösten Anhäufungen in der Nähe der Tiegelwand auch idiomorph in Form von hexagonalen Plättchen. Erst in den Langzeitproben bildet sich die "Phase X". Interessant ist dabei, daß sich der Eskolait in der 128-Tage Probe zugunsten dieser Phase wieder gelöst hat.

Bei der ϵ -Phase kommt es im Kontakt mit dem Glasprodukt zu einer Oxidation des Molybdäns aus der Legierung bei gleichzeitiger Reduktion der Elemente Nickel und Tellur aus dem Glasprodukt. Dabei bilden sich Pd,Te- und Mo,Ni- und Ru,Rh-Phasen. Das oxidierte Molybdän wird teilweise im Glas gelöst oder liegt wegen des hohen Dampfdrucks der Oxide gasförmig vor.

Bei der Lösung von größeren Mengen Molybdän verfärbt sich das Glasprodukt unter Wechselwirkungen mit den Übergangselementen rotbraun. Die Farbe von gelösten Mo-Oxiden hängt neben der Oxidationsstufe stark von der Zusammensetzung der Glasschmelze ab (VOLF, 1984). Es treten neben Gelb-, Rot- und Brauntönen auch Grün- und Blautöne auf. Untersuchungen über die Korrosion von Molybdän-Elektroden in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung der Glasschmelze zeigen, daß ein besonders starker Angriff bei Anwesenheit von NiO erfolgt. HIERL et al. (1979) beobachteten einerseits eine Reduktion von Ni^{2+} zum Element und andererseits die Bildung von niedrigschmelzenden Mo,Ni-Legierungen. KAHL & PETZOLD (1978) weisen bei ihren Untersuchungen auf den Einfluß der Viskosität und des Benetzungsvermögens der verwendeten Glasschmelze hin.

Die in zwei Versuchen dem Glasprodukt zugesetzte "gelbe Phase" bewirkt in ER 2161 eine verstärkte Korrosion. Dabei erfaßt die Bildung von Zirkon und Spinell an einigen Stellen große Teile der Tiegelwand. Der durch den Zusatz der Molybdate erhöhte Alkali-Gehalt kann hier als Ursache für die stärkeren Wechselwirkungen angenommen werden. Während im keramischen Tiegel innerhalb der Glasschmelze keine sichtbare Veränderung eintritt, ist das Glasprodukt im Versuch mit INCONEL 690 aufgrund des größeren Oberflächen/Volumen-Verhältnisses trüb und bläulich verfärbt. Die Verfärbung ist auch hier auf das Element Mo zurückzuführen.

In Versuchen mit dem Laborschmelzer des INE wurde eine starke Wechselwirkung zwischen der Molybdatschmelze und der Keramik beobachtet.

Abbildung F 2 zeigt einen solchen durchgesägten, mit Glasprodukt gefüllten Schmelzertiegel. Die gelbe Phase am Boden des Ofens, die sich während des Versuchs bildet, führt zum Tropfenbohren im ER 2161. Die Konglomerate von RuO_2 und der Edelmetalltelluride am Boden besitzen eine geringere Korngröße als die oberhalb des geneigten Bodens. Letztere sind zu einem früheren Zeitpunkt entstanden, und die Ostwald-Reifung hat ein Wachstum der großen Tropfen auf Kosten der kleineren bewirkt.

Tabelle F 1: Zusammenstellung der sekundär gebildeten Phasen

Temperatur	1000°C											1150°C										
sek. Phase	B	C	E	R	S	Sp	T	X	Z _U	Z _N	B	C	E	R	S	Sp	T	X	Z _U	Z _N		
ER 1711 / GP 98/12.2																						
8-Tage					K						G											
16-Tage					K		G				G					K						
32-Tage		G			K		G				G					K						
64-Tage		G			K		G	G			G			K		K						
128-Tage		G			K		G	G			G			K		K						
ER 2161 / GP 98/12.2																						
8-Tage									K											K		
16-Tage									K				G							K		
32-Tage								G	K		G		G							K		
64-Tage								G	K		G		G			K				K	K	
128-Tage								G	K	K	G		G			K			K	K	K	
ER 2161 / GP 98/12.2Li																						
32-Tage						*					G		G			K					K	
64-Tage						*					G		G			K					K	
ER 2161 / GP 98/12.2 + ε-Phase																						
16-Tage						*					G		G									
32-Tage						*					G		G									
INCONEL 690 / GP 98/12.2 ± Leg. 44 bzw. ± Leg. 37																						
8-Tage			G													*						
16-Tage			G													*						
32-Tage			G													*						
64-Tage			G					G								*						
128-Tage								G								*						

* bei dieser Temperatur ist kein Experiment durchgeführt worden

G die Kristalle bilden sich zunächst in der Nähe des Tiegelmaterials, sind jedoch mit zunehmender Temperatur ± in der ganzen Glasschmelze verteilt

K diese Phasen bilden sich innerhalb der Keramik

- B Baddeleyit (ZrO_2),
 C Ceroxid ($(Ce, Zr)O_2$),
 E Eskolait (Cr_2O_3),
 R "Rubin" ($(Al, Cr)_2O_3$),
 S Sodalith ($Ca_{8-x}Na_xAl_{12-x}Si_xO_{24}((Mo, Cr)O_4)_2$),
 Sp Spinell ($(Al, Cr)_2(Mg, Fe, Ni, Zn)O_4$),
 T Titanat (mit den Elementen Ti, Zr, Ca, Ce, Mg, Al, Fe und Sauerstoff),
 X Phase X ($(Ca, Nd, Pr, Ce)_4(Cr, Zr)(Ti, Zr)_4Si_4O_{22}$),
 Z_U Zirkon ($ZrSiO_4$), umgewandelter ZrO_2 ,
 Z_N Zirkon ($ZrSiO_4$), neugebildet.

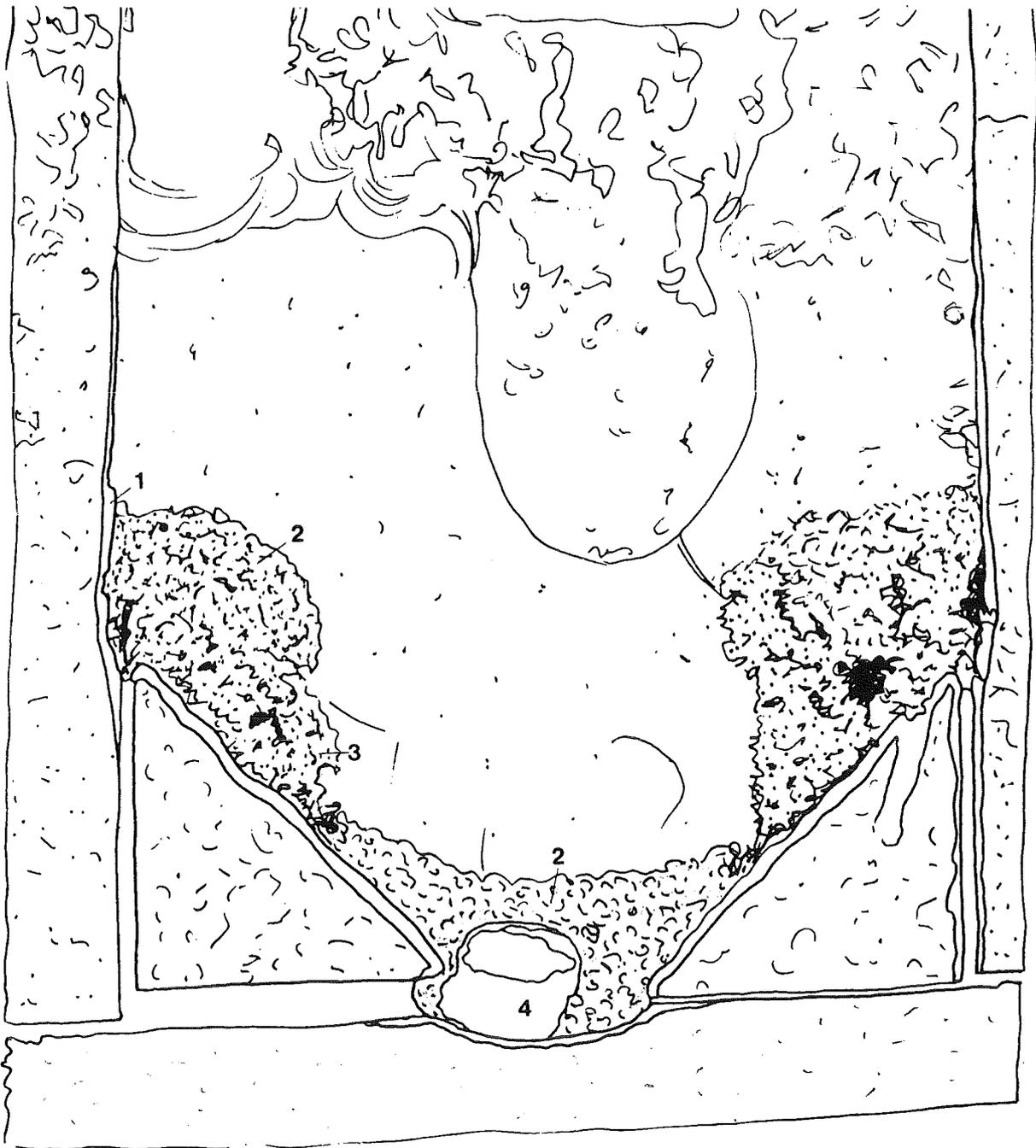


Abb. F 2

Schematische Darstellung eines Schnittes durch einen mit Glasprodukt gefüllten Laborschmelzer.

Die gelbe Phase am Boden des Ofens hat in ER 2161 Tropfenbohren verursacht. Die große Blase in der Mitte des Glasproduktes ist auf die Volumenverringerung beim Abkühlen zurückzuführen.

- (1) Cr_2O_3 -Schicht,
- (2) lockere Suspension von RuO_2 und Edelmetalltelluriden,
- (3) gealterte Suspension von RuO_2 und Edelmetalltelluriden,
- (4) gelbe Phase.

F 3 BEDEUTUNG DER BEFUNDE FÜR DEN BETRIEB DES SCHMELZERSYSTEMS

Die gewonnenen Ergebnisse lassen sich nur z. T. auf den keramischen Schmelzer übertragen. In den durchgeführten Versuchen wurde bewußt auf den Einfluß der erzwungenen Konvektion verzichtet, um den Einfluß der Diffusion auf die Phasenum- und Phasenneubildungen untersuchen zu können. Im Schmelzersystem herrschen jedoch Konvektionsströmungen, die durch Temperaturunterschiede zwischen "Kalter Kappe" und Glasschmelze hervorgerufen werden. Aber auch die kontinuierliche Einspeisung von HAW-Lösung und Glasperlen sowie die diskontinuierliche Entnahme des Glasproduktes sind dafür verantwortlich. Diese ständige Zufuhr "frischer Schmelze" verhindert eine Übersättigung der Glasschmelze für Cr_2O_3 und ZrO_2 und erhöht damit die Korrosionsraten im Vergleich zu den Tiegelversuchen. Andererseits herrscht in der Ofenwand durch die Isolierung ein starker Temperaturgradient, der mit zunehmender Wandstärke die Viskosität der Glasphase erhöht, die Diffusionsraten erniedrigt und so die möglichen Austauschreaktionen mit zunehmender Eindringtiefe "einfrieren" läßt. Wie in den statischen Tiegelversuchen wird auch im keramischen Schmelzer die Viskosität der Glasschmelze im Kontaktbereich mit der Keramik durch die Ausbildung einer Cr_2O_3 -Schicht herabgesetzt.

Die in den Tiegeltests durch das große Oberflächen/Volumen-Verhältnis schnell erreichte Übersättigung des Glasproduktes führt zur Kristallisation sekundärer Phasen. Aber auch im keramischen Schmelzer kann in Stillstandzeiten die Sättigungsgrenze der Glasproduktschmelze überschritten werden. Dabei ist sowohl die Bildung von idiomorphen Cr_2O_3 -Kristallen als auch die Kristallisation der "Phase X" beobachtet worden (persönliche Mitteilung, Dr. W. Bernotat, INE). Da beide Phasen eine größere Dichte besitzen als das Glasprodukt, besteht die Gefahr der Sedimentation. Eine dadurch hervorgerufene lokale Viskositätserhöhung kann möglicherweise zu einer Störung bei der Glasschmelzentnahme über den Bodenauslauf führen. Die Bildung der "Phase X" bedeutet gegenüber der Bildung des Eskolaits eine Erhöhung des kristallinen Volumenanteils um den Faktor 10, wenn gleiche Mengen Cr_2O_3 aus der Schmelze in kristalline Phasen umgewandelt werden.

Durch die Oxidation des Chroms aus dem Elektrodenmaterial **INCONEL 690** wird das Elektrodenmaterial poröser. Diese Oxidation ist in erster Linie eine Folge der niedrigen freien Standardbildungsenthalpie des Oxids. Die fehlende Übersättigung im keramischen Schmelzer beeinflußt dabei nur die Kristallisa-

tion dieser Phase. Da sich im Tiegeltest nicht nur ein chemisches Gleichgewicht zwischen Auflösung und Kristallisation einstellt, sondern auch in Bezug auf die Redoxreaktion zwischen metallischem Chrom und den Übergangselementen der Schmelze, ist ein Einfluß der ständigen Zufuhr "frischer Glasschmelze" im keramischen Schmelzer nicht auszuschließen. Die Lage des Gleichgewichtes ist abhängig vom herrschenden Sauerstoffpartialdruck, der Konzentration multivalenter Elemente und ihrer gegenseitigen Wechselwirkung (SCHREIBER et al., 1987). Die Kinetik wird durch die konzentrationsunabhängige Diffusion des Sauerstoffs in der Glasschmelze bestimmt. SCHREIBER et al. (1986) halten die Diffusion physikalisch gelöster O_2 -Moleküle durch Kanäle und Löcher der Schmelze für den geschwindigkeitsbestimmenden Faktor zur Erreichung des Redox-Gleichgewichtes.

Im technischen Prozeß wird auch die Stromdichte der Elektroden einen Einfluß auf die Korrosion haben. Hier sei darauf verwiesen, daß bei der Korrosion von Molybdänelektroden eine starke Abhängigkeit von der Stromstärke beobachtet worden ist (KAHL & PETZOLD, 1978).

Nach den vorliegenden Untersuchungen bewirkt die Verglasung der Edelmetallegierungen und der ϵ -Phase keine Korrosionssteigerung beim Wannenstein ER 2161. Ein Tropfenbohren durch flüssige Telluride ist aber nicht auszuschließen. Treten die Edelmetalle jedoch in Wechselwirkung mit dem Elektrodenmaterial INCONEL 690, kommt es zur Bildung verschiedener Legierungen aus den Elementen Ni, Cr, Fe, Pd und Te.

G ZUSAMMENFASSUNG

Die Wechselwirkungen von keramischen und metallischen Komponenten eines keramischen Schmelzersystems zur Verglasung von HAW sind im Kontakt mit simulierten Glasproduktschmelzen in statischen Tiegelversuchen bei 1000°C und 1150°C untersucht worden. Das Probenmaterial wurde sowohl lichtoptisch als auch elektronenmikroskopisch charakterisiert.

Die Korrosion der Keramiken durch Glasschmelzen ist durch chemische Auflösung verbunden mit diffusiven Transportvorgängen gekennzeichnet. Dabei bilden sich charakteristische Grenzschichtkonzentrationen aus.

Der Kontakt mit der Glasproduktschmelze GP 98/12.2 führt im schmelzgegossenen AZS-Stein ER 1711 zu einer raschen Auflösung der Korund-Kristalle. Die Baddeleyite stellen die korrosionsbeständigere Phase dar, neigen aber, bedingt durch die Auflösung des Korunds, zur Steinchenbildung in der Glasschmelze. Insbesondere oberhalb der Spiegellinie konnte in den Langzeitproben der 1150°C-Serie eine rubinrote Verfärbung der Korund-Kristalle beobachtet werden, die primär durch die Verdampfung von Chrom(VI)oxid aus dem Glasprodukt hervorgerufen wird.

Bei dem schmelzgegossenen AZSC-Stein ER 2161 erfolgt durch den Angriff der Glasschmelze eine rasche Auflösung der Chrom-Korund-Mischkristalle. Aufgrund der geringen Löslichkeit von Chrom in der Glasproduktschmelze kristallisiert Cr_2O_3 an der direkten Lösungsfront und dekoriert so den Bereich des ursprünglichen Mischkristalls. Die Baddeleyite werden z. T. ebenfalls gelöst oder reagieren in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Glasphase mit dem darin enthaltenen SiO_2 zu Zirkon. Der Korrosionsbereich kann in drei Zonen eingeteilt werden, die durch die Umwandlungen des Baddeleyits charakterisiert sind.

Der Grund für die bessere Korrosionsbeständigkeit des ER 2161 ist einerseits in der gegenüber dem Korund langsameren Auflösung von $(\text{Al,Cr})_2\text{O}_3$ und andererseits in den herabgesetzten Austauschgeschwindigkeiten durch die in der Grenzschicht vorhandenen Cr_2O_3 -Kristalle zu sehen.

Durch das kleine Verhältnis von Glasschmelzvolumen zur Probenoberfläche, die mit dem Glas in Kontakt steht, verändert sich die Zusammensetzung während des Auflösungsprozesses nicht nur innerhalb des Grenzflächenbereiches, sondern auch im gesamten Tiegel. Dies führt bei beiden Keramiken, vor

allem in den Langzeitproben, zu einer Übersättigung der Glasproduktschmelze und dadurch zur Kristallisation sekundärer Phasen sowohl in der Glasschmelze als auch in der Keramik und zu einer Herabsetzung der Korrosionsgeschwindigkeit.

In den Versuchen mit ER 1711 kristallisieren im Glasprodukt vorwiegend Zr-reiche Phasen. Während sich bei 1000°C (Ce,Zr)O₂-Mischkristalle und Titanate bilden, wird die Übersättigung bei der höheren Temperatur durch die Kristallisation von Baddeleyit abgebaut.

In den Proben der 1150°C-Serie des Cr-haltigen ER 2161 treten neben sekundären ZrO₂-Kristallen idiomorphe Cr₂O₃-Plättchen auf. In allen 1000°C-Proben mit längerer Auslagerungszeit kristallisiert dagegen eine bisher nicht beschriebene Phase, die neben Ca, Ti, Si und Zr relativ große Mengen Seltener Erden enthält. Von dieser "Phase X" wurde eine Strukturverfeinerung in der monoklinen Raumgruppe P 2₁/c durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen, daß diese Phase die Struktur des Minerals Chevkinite besitzt.

Die Veränderung der Zusammensetzungen von Glasschmelze und der in der Keramik enthaltenen Glasphase wurde im Phasengrenzbereich durch Mikrosondenuntersuchungen ermittelt. Die erhaltenen Diffusionsprofile korrelieren sehr gut mit den elektronenmikroskopischen Beobachtungen und geben Aufschluß über die Ursache der Phasenum- und Phasenneubildungen.

Bei der Korrosion der Ni-Cr-Fe-Legierung INCONEL 690 durch die Glasproduktschmelze findet eine Oxidation des Chroms statt, die zur Kristallisation von Cr₂O₃ an der Grenzfläche führt. Der Glasschmelze zugesetzte Edelmetalltelluride können durch Diffusion oder Konvektion mit der Legierung Mischkristalle unterschiedlicher Zusammensetzung bilden. Der Angriff der Glasschmelze und der Telluride erfolgt über die Korngrenzen der Legierung.

Die als Auflöserückstand im HAW enthaltene Mo,Rh,Pd,Ru-Legierung entmischt im Experiment unter weitgehender Oxidation und Lösung des Molybdäns. In der Glasschmelze werden gleichzeitig Tellur und Nickel reduziert, wodurch es zur Bildung von Pd,Te- und Mo,Ni-Legierungen kommt. Im Gegensatz zu Versuchen im Laborschmelzer konnte beim Zusatz von Molybdatschmelzen zur Glasproduktschmelze wegen der vollständigen Auflösung dieser Salzschnmelzen kein Tropfenbohren beobachtet werden.

H L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

- ARAMAKI, S.; ROY, R. (1962) : *Revised phase diagram for the system $Al_2O_3-SiO_2$.*
J. Am. Ceram. Soc. 45, 229-242.
- AUERBACH, A.; RECASENS, J.; KRINGS, A. (1972) : *Versuche zur Ermittlung des Korrosionsverhaltens von feuerfesten Materialien gegenüber Glas.*
Vortrag im Fachausschuß II der DGG am 20.10.72 in Frankfurt.
- BARTUŠKA, M.; RŮŽEK, J.; SILNÁ, G. (1970) : *Kristallisation der Glasphase schmelzgegossener Korund-Baddeleyit-Steine.*
Silikáty 14, 231-239. (Ref. Glastechn. Ber 44 (1971), 209)
- BARTUŠKA, M.; SMRČEK, A. (1974) : *Korrosion schmelzgegossener Korund-Baddeleyit-Steine durch Reduktion. Teil I : Zerstörung der Brennerereinfassungen von Glasschmelzwannen. Teil II : Laboruntersuchungen über den Einfluß reduzierender Bedingungen.*
Glastechn. Ber. 47, 153-172.
- BIEDL, A. (1967) : *Programm zur Berechnung des Pulverdiagramms aus Gitterkonstanten.*
Inst. f. Min., Universität Bochum.
- BISCHOFF, E.; RÜHLE, M. (1983) : *Twin boundaries in monoclinic ZrO_2 particles confined in a mullite matrix.*
J. Am. Ceram. Soc. 66, 123-127.
- BLASCHKE, R. (1977) : *Die Anwendung der analytischen Elektronenmikroskopie in der technischen Mineralogie.*
Mineralogie und Technik 4, DMG, 5-38.
- BLASCHKE, R. (1981) : *TEM-Untersuchungen zur heterogenen Kristallkeimbildung.*
BEDO 14, 263-274.
- BLOCK, S.; DA JORNADA, J. A. H.; PIERMARINI, G. J. (1985) : *Pressure-temperature phase diagram of zirconia.*
J. Am. Ceram. Soc. 68, 497-499.
- BROWN, R. W.; SANDMEYER, K. H. (1969) : *Applications of fused-cast refractories.*
Chem. Eng. 76, 106-114.
- BRÜCKNER, R. (1961) : *Zur Kinetik des Stoffaustausches an den Grenzflächen zwischen Silikatglas- und Salzschnmelzen und des Stofftransportes in Silikatglasschnmelzen unter besonderer Berücksichtigung des Verhaltens von Na_2SO_4 und seinen Zersetzungsprodukten.*
Glastechn. Ber. 34, 438-456.

- BRÜCKNER, R. (1980)a : *Wechselwirkung zwischen Glasschmelze und Feuerfestmaterial.*
Glastechn. Ber. 53, 77-88.
- BRÜCKNER, R. (1980)b : *Die besondere Rolle der Grenzflächenkonvektion bei der Korrosion von Feuerfestmaterial durch Glasschmelzen.*
In : Glastechnische Fabrikationsfehler. (H. Jebsen-Marwedel u. R. Brückner, ed.) Springer-Verlag, 362-370.
- BRÜCKNER, R.; DUNKL, M.; LEXOW, J.; WOHLLEBEN, K. (1984) : *Sättigungskonzentration an der Phasengrenze feuerfester Materialien und Hohl-glasschmelze.*
Glastechn. Ber. 57, 112-120.
- BUNTING, E. N. (1931) : *Phase equilibria in the system $Al_2O_3-Cr_2O_3$.*
J. Res. Natl. Bur. Stand. 5, 325-327.
- BURNHAM, C. W. (1962) : *IBM computer program for least squares refinement of crystallographic lattice constants.*
Geophys. Lab. Carnegie Inst. Washington, D.C.,
Yearbook 61, 132-135.
- BUSBY, T. S. (1962) : *Flux line corrosion.*
Glass 39, 182-189
- BUSBY, T. S. (1979) : *Progress of glass making refractories.*
Glass Technol. 20, 117-131.
- BUSBY, T. S. (1987) : *Progress in refractory usage in the glass industry.*
Glass Technol. 28, 30-37.
- BUSBY, T. S.; BARBER, J. (1966) : *Simulative studies of upwards drilling.*
J. Am. Ceram. Soc. 49, 441-446.
- BUSBY, T. S.; TURNER, R. J. (1981) : *The development of a rotating corrosion test for glass contact refractories.*
Glass Technol. 22, 15-23.
- BUTTA, R.; KLEINHEISTERKAMP, L. (1983) : *Verhalten schmelzgegossener Feuerfestmaterialien in Kontakt mit Email und keramischen Glasuren.*
Sprechsaal 116, 869-873.
- BUTTERMAN, W. C.; FOSTER, W. R. (1967) : *Zircon stability and the ZrO_2-SiO_2 phase diagram.*
Am. Mineral. 52, 880-885.
- CALVA, C.; FAGGIANI, R. (1974) : *A re-investigation of the crystal structure of chevkinite and perrierite.*
Am. Mineral. 59, 1277-1285.
- CAPLAN, D.; COHEN, M. (1961) : *The volatilization of chromium oxide.*
J. Electrochem. Soc. 108, 438-442.

- CEVALES, G. (1975) : *Neue Untersuchungen im System $Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2$* .
Ber. Dt. Keram. Ges. 52, 319-321.
- CLAUS, H.; SALGE, H. (1974) : *Elektronenmikroanalytische Untersuchungen zum Auflösungsverhalten schmelzgegossener Glaswanensteine. Teil I: Diffusionsversuche nach einem vereinfachten Modellsystem. Teil II: Versuchsergebnisse.*
Glastechn. Ber. 47, 159-181.
- COCHRAN, W.G. (1934) : *The flow due to a rotating disc.*
Proc. Cambr. Phil.Soc. 30, 365-375.
- COLLOGUES, R.; QUEYROUX, F.; PEREZ, M.; JORBA, Y.; GILIES, J.-C. (1965) : *Structures et propriétés des composés formés par les oxydes de terres rares avec les oxydes des éléments du groupe IVA.*
Bull. Soc. Chim., 1141-1149.
- COOPER, A. R. (1965) : *Model for multi-component diffusion.*
Phys. Chem. Glasses 6, 55-61.
- COOPER, A. R. (1974) : *Vector space treatment of multicomponent diffusion.*
In: *Geochemical Transport and Kinetics*, eds. A.W. Hofmann et al. Carnegie Inst Wash., 15-30.
- COOPER, A. R. (1981) : *Kinetics of refractory corrosion.*
Ceram. Eng. Sci. Proc. 2, 1063-1089.
- COOPER, A. R.; KINGERY, W. D. (1964) : *Dissolution in ceramic systems: I, Molecular diffusion, natural convection and forced convection studies of sapphire dissolution in calcium aluminum silicate.*
J. Am. Ceram. Soc. 47, 37-43.
- COOPER, A. R.; VARSHNEYA, A. K. (1968) : *Diffusion in the system $K_2O-SrO-SiO_2$: I, Effective binary diffusion coefficients.*
J. Am. Ceram. Soc. 51, 103-110.
- DAUDANS, J. (1972) : *Einfluß der Kühlung schmelzgegossener Steine auf Steininnentemperatur und Steinhaltbarkeit.*
Glastechn. Ber 45, 433-438.
- DAVIS, R. F.; PASK, J. A. (1972) : *Diffusion and reaction studies in the system $Al_2O_3-SiO_2$.*
J. Am. Ceram. Soc. 55, 525-531.
- DEPMEIER, W.; SCHMID, H.; SETTER, N.; WERK, M. L. (1987) : *Structure of cubic aluminate sodalite, $Sr_8[Al_{12}O_{24}](CrO_4)_2$.*
Acta Cryst. C43, 2251-2255.
- DUNKL, M. (1986) : *Reproduzierbarkeit von Korrosionstests an feuerfesten Steinen.*
Vortrag am 23.10.86 in Andernach, Fachausschuß II, der DGG.

- DUNKL, M. (1987) : *Untersuchungen über das Ausschwitzverhalten von schmelzgegossenen AZS-Steinen.*
Vortrag am 23.09.87 in Berlin, gemeinsame Jahrestagung der DKG und DGG.
- DUNKL, M.; BRÜCKNER, R. (1980) : *Bestimmung der Korrosionsrate von feuerfesten Baustoffen durch Glasschmelzen bei freier laminarer Dichte- und Grenzflächenkonvektion.*
Glastechn. Ber. 53, 321-328.
- DUNKL, M.; BRÜCKNER, R. (1982) : *Korrosion von feuerfestem Material durch Glasschmelzen bei erzwungener laminarer Konvektion nach der Methode der rotierenden Zylinderstirnfläche.*
Glastechn. Ber. 55, 21-29.
- DUNKL, M.; BRÜCKNER, R. (1985) : *Bestimmung der Korrosionsrate feuerfester Baustoffe durch Glasschmelzen bei freier laminarer Dichte- und Grenzflächenkonvektion unter besonderer Berücksichtigung von Gefügeeinflüssen.*
Glastechn. Ber. 58, 273-281.
- DUNKL, M.; BRÜCKNER, R. (1987) : *Corrosion of refractory material under the action of forced convection flow by means of the rotating cylinder face area at 1500°C.*
Glastechn. Ber. 60, 261-267.
- EINSTEIN, A. (1906) : *Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierter Teilchen.*
Ann. d. Phys. 17, 549-560.
- ENGELKE, H.; SCHAEFFER, A. (1980) : *Chemische Diffusion in Oxidgläsern.*
Glastechn. Ber. 53, 45-57.
- FAIZULLAH, M.; BOGGUM, P. P. (1986) : *Bonded AZS refractory materials for bottom and superstructure of soda lime glass melting furnaces.*
Sprechsaal 119, 694-695.
- FRISCHAT, G. H. (1979) : *Selbstdiffusion in Gläsern.*
Glastechn. Ber. 52, 143-154.
- GARVIE, R. C. (1978) : *Stabilization of the tetragonal structure in zirconia microcrystals.*
J. Phys. Chem. 82, 218-223.
- GARVIE, R. C.; NICHOLSON, P. S. (1972) : *Phase analysis in zirconia systems.*
J. Am. Ceram. Soc. 55, 303-305.
- GEBHARDT, F. (1976) : *Über das Verhalten basischer Steine in den Regenerativkammern von Flachglaswannen.*
Glastechn. Ber. 49, 53-59.
- GMEIN Handbuch der Anorganischen Chemie (1974) : *Seltenerdelemente.*
Teil C 1, 8. Auflage, Springer-Verlag.

- GMELIN Handbuch der Anorganischen Chemie (1975) : *Molybdän*.
Ergänzungsband, Teil B 1, 8. Auflage, Springer-Verlag.
- GORRIS, R.; BRÜCKNER, R.; DUNKL, M. (1978) : *Bestimmung der Korrosionsrate von feuerfestem Material durch Glasschmelzen bei erzwungener Konvektion*.
Glastechn. Ber. 51, 294-302.
- GRAHAM, H. C.; DAVIS, H. H. (1971) : *Oxidation/vaporization kinetics of Cr₂O₃*.
J. Am. Ceram. Soc. 54, 89-93.
- GUPTA, P. K.; COOPER, A. R. (1971) : *The [D] matrix for multicomponent diffusion*.
Physica 54, 39-59.
- HÄDRICH, H.; RÖPKE, H. (1985) : *Entwicklung eines Verfahrens zur zerstörungsfreien Eingangsprüfung schmelzgegossener Steine für Glasschmelzöfen*.
Glastechn. Ber. 58, 282-287.
- HAMMERSCHMIDT, R.; HAUSNER, H. (1982) : *Elektrische Leitfähigkeit von Wannensteinen vor und nach dem Einsatz in Glasschmelzwannen*.
Glastechn. Ber. 55, 30-36.
- HENDERSON, P.; NOLAN, J.; CUNNINGHAM, G. C.; LOWRY, R. K. (1985) : *Structural controls and mechanisms of diffusion in natural silicate melts*.
Contrib. Mineral. Petrol. 89, 263-272.
- HENNICKE, H. W.; STURHAHN, H. H. (1971) : *Untersuchungen von Transportvorgängen im System Al₂O₃-Cr₂O₃, Teil I: Mischbarkeit der Oxide Al₂O₃ und Cr₂O₃*.
Tonind. Ztg. 95, 99-105.
- HIERL, G.; HAUKE, K.-P.; SCHOLZE, H. (1979) : *Untersuchungen zur Korrosion von Molybdänelektroden in Kalk-Natronglasschmelzen*.
Glastechn. Ber. 52, 55-62.
- HRMA, P. (1972) : *Anwendung einer integralen Bilanzierungsmethode für die Lösung von Problemen bei der Korrosion feuerfester Materialien durch Schmelzflüsse*.
Silikáty 16, 331-346, (Ref. Glastechn. Ber. 46 (1973), 104).
- HUNOLD, K.; BRÜCKNER, R. (1980) : *Chemische Diffusion von Natrium- und Aluminiumionen in Natrium-Alumosilikatschmelzen*.
Glastechn. Ber. 53, 207-219.
- JEANVOINE, P.; BONY, P. (1985) : *Vanadium in heavy fuel oils used for glass furnaces: influence on the durability of regenerator packing*.
Glass Udyog. 14, 15-21.

- JEANVOINE, P.; GARDIOL, M. (1977) : *Verhalten von chromoxidhaltigen feuerfesten Materialien in Kontakt mit verschiedenen Gläsern.*
Glastechn. Ber. 50, 171-175.
- JEANVOINE, P.; GUIGONIS, J.; KRINGS, A. (1980) : *Beitrag zur Verbesserung der Bodenhaltbarkeit in Glasschmelzwannen.*
Glastechn. Ber. 53, 89-94.
- JEBSSEN-MARWEDEL, H. (1966) : *Deutung der zusätzlichen Korrosion an der Spülkante von Glasschmelzen und durch Lochfraß von Blasen als Transportvorgang durch permanente Umnetzung.*
Glastechn. Ber. 39, 399-402.
- JOHNSON, C. K. (1965) : *Fortran thermal-ellipsoid plot program for crystal structure illustration.*
Report ORNL-3794, Oak-Ridge.
- KAHL, L.; RUIZ-LOPEZ, M. C.; SAIDL, J.; DIPPEL, Th. (1981) : *Herstellung und Charakterisierung eines verbesserten Borosilikatglases zur Verfestigung von hochradioaktiven Spaltlösungen, Teil 2.*
KfK 3251.
- KAHL, W.; PETZOLD, A. (1978) : *Zum Verhalten von Molybdän gegenüber Glasschmelzen.*
Silikattechnik 29, 76-78.
- KESSLER, W.; JANTSCH, W.; GEBHARDT, F.; MAJDIC, A. (1978) : *Verdampfungsuntersuchungen in den Systemen Cr_2O_3 , $MgO-Cr_2O_3$ und $SiO_2-Al_2O_3-ZrO_2$ mit einem HF-Plasmabrenner.*
Glastechn. Ber. 51, 289-293.
- KINGERY, W. D. (1959) : *Kinetics of high-temperature processes.*
N.Y.: Wiley; London: Chapman & Hall, pp 326,
(Ref. Glastechn. Ber. 38 (1965), 228).
- KIRKALDY, J. S. (1970) : *Isothermal diffusion in multicomponent systems.*
Adv. Mater. Res. 4, 55.
- KLEYKAMP, H. (1985) : *The chemical state of the fission products in oxide fuels.*
J. Nucl. Mater. 131, 221-246.
- KLEYKAMP, H. (1987) : *The chemical state of the fission products in oxide fuels within the different stages of the nuclear fuel cycle.*
High Tech Ceramics, 2769-2783.
- KLUG, F. J.; PROCHAZKA, S.; DOREMUS, R. H. (1987) : *Alumina-silica phase diagram in the mullite region.*
J. Am. Ceram. Soc. 70, 750-759.
- KLUTE, R. (1982) : *Phasenbeziehungen im System $Al_2O_3-Cr_2O_3-SiO_2-ZrO_2$ unter besonderer Berücksichtigung des korundhaltigen Bereichs.*
Diplomarbeit, Technische Hochschule Aachen.

- KRINGS, A. (1980) : *Erfahrungen mit dem Einsatz schmelzgegossener Materialien in Speiservorherden.*
Glastechn. Ber. 53, 95.
- KRINGS, A.; LIEHN, W.; MEISTER, R.; MERKER, L.; SCHMID, O. (1973) :
Schmelzgegossene Steine für den Glasofenbau - Eigenschaften und Anwendung.
Fachausschußbericht Nr.69 der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft E.V , 925-951.
- KROLL, H. (1968) : *Programm zur Dehnungs-Schrumpfungskorrektur von Röntgenfilmen (Pulverdiagramm).*
Inst. f. Min., Universität Münster.
- LEHMANN, G. (1978) : *Farben von Mineralen und ihre Ursachen.*
Fortschr. Miner. 56, 172-252.
- LEISTNER, H.; ELSTNER, I. (1981) : *Korrosionsverhalten feinkeramischer $ZrO_2-Al_2O_3-Cr_2O_3$ -Werkstoffe gegenüber sauren und basischen Schlacken.*
Sonderbände der Prakt. Metallogr. 13, 371-383.
- LEVICH, U. G. (1962) : *Solution of the equation for convective diffusion to the surface of a rotating disk.*
Physicochemical Hydrodynamics, Prentice Hall , 60-72.
- LEXOW, J.; BRÜCKNER, R. (1984) : *Korrosion feuerfester Steine durch Metalltropfenbohren.*
Glastechn. Ber. 57, 81-95.
- LEXOW, J.; BRÜCKNER, R. (1985) : *Korrosion feuerfester Steine durch fayalitische Schmelzen und in Gegenwart von Eisentropfen.*
Glastechn. Ber. 58, 1-14.
- LIEHN, W. (1972) : *Konstruktive Maßnahmen zur Verbesserung der Kühlwirkung und Verminderung des Glasangriffes an schmelzgegossenen Wannensteinen.*
Glastechn. Ber. 45, 444-449.
- LÖCSEI, B. P. (1975) : *Entwicklung neuer hochbeanspruchbarer schmelzgegossener feuerfester Steine. I. Schmelzgegossene Zirkon-Korund-Steine mit herabgesetztem Glasphasenanteil.*
Keram. Z. 27, 529-533.
- LÖCSEI, B. P. (1981) : *Role of mineralizers in some processes of silicate chemistry. III. Improvement of resistance to corrosion of fused cast refractories containing zirconium dioxide.*
InterCeram 30, 116-117.
- LÖFFLER, J. (1961) : *Flüssige Phase in schmelzflüssig gegossenen Steinen.*
Glastechn. Ber. 34, 39.
- LÖFFLER, J. (1965) : *Physikalische und chemische Reaktionen, die in Glaswannen zur Ausbildung von Spülfugen oder zum Lochfraß führen.*
Glastechn. Ber. 38, 398-405.

- LÖFFLER, J. (1969) : *Reaktionen zwischen Glas und feuerfesten Wänden aus Corhart-Standard.*
Glastechn. Ber. 42, 363-368.
- MacDOWELL, J. F.; BEALL, G. H. (1969) : *Immiscibility and crystallization in Al_2O_3 - SiO_2 glasses.*
J. Am. Ceram. Soc. 52, 17-25.
- MANFREDO, L. J.; McNALLY, R. N. (1984) : *The corrosion resistance of high ZrO_2 fusion-cast alumina-zirconia-silica glassrefractories in soda lime glass.*
J. Mater. Sci. 19, 1272-1276.
- MEYER, H.; POEHNITZSCH, H. (1965) : *Über die Ursache des Glasaustritts und der Blasenbildung an schmelzgegossenen Steinen bei hohen Temperaturen.*
Glastechn. Ber. 38, 393-397.
- MOREAU, R. (1986) : *Verschleiß von Wannböden - Technische Gegenmaßnahmen.*
Sprechsaal 119, 696-701.
- MÜLLER, N.; SCHMID, O. (1963) : *Betrachtungen über den Glasangriff eines schmelzflüssig gegossenen Zirkon-Korundsteines.*
Glas-Email-Keramo-Techn. 14, 330-334.
- NEURGAONKAR, R. R.; HUMMEL, F. A. (1976) : *Substitutions in the $Ca_2Na_6Al_6Si_6O_{24}(SO)_2$ hayne structure.*
Mater. Res. Bull. 11, 61-66.
- OISHI, Y.; NANBA, M.; PASK, J. A. (1982) : *Analysis of liquid-state interdiffusion in the system CaO - Al_2O_3 - SiO_2 using multiatomic ion models.*
J. Am. Ceram. Soc. 65, 247-253.
- PASCHOAL, J. O. A. (1983) : *Der Aufbau der Systeme Mo-Ru-Rh-Pd und UO_2 - ZrO_2 - MoO_2 -BaO und ihre Korrelation mit Spaltproduktauscheidungen in bestrahlten Brennstoffen.*
KfK 3473.
- PASCHOAL, J. O. A.; KLEYKAMP, H.; THÜMLER, F. (1983) : *Phase equilibria in the quaternary molybdenum-ruthenium-rhodium-palladium system.*
Z. Metallkd. 74, 652-664.
- PASCUAL, C.; DURAN, P. (1983) : *Subsolidus phase equilibria and ordering in the system ZrO_2 - Y_2O_3 .*
J. Am. Ceram. Soc. 66, 23-27.
- PENTINGHAUS, H. (1987)a : *Hochradioaktive Abfälle in sicherer Abfallform : Borosilikatglasprodukte.*
In : *Wie sicher ist die Entsorgung?*
3. Auflage, KfK-Broschüre, 35-39.
- PENTINGHAUS, H. (1987)b : *Zur Chemie der Verglasung von HAWC.*
KfK 4177, 148-185.

- PENTINGHAUS, H.; BERNOTAT, W.; SAIDL, J. (1987) : *Reaktionen von Palladiumtelluriden mit INCONEL-690.*
Fortschr. Mineral. 65, 149.
- POPOV, O. N.; FROLOVA, V. P. (1985) : *Reactions of a chromium-aluminum-zirconium refractory with a molten alkali-free borosilicate glass.*
Inorg. Mater, 411-413.
- POPOV, O. N.; MARTYNOV, V. P.; TOKAREV, YU. S. (1983) : *Method of determining the corrosion resistance of refractories in corroding gaseous atmospheres.*
Refractories 24, 575-576.
- PRANDTL, L. (1944) : *Führer durch die Strömungslehre.*
2. Auflage, Vieweg-Verlag, Braunschweig.
- QURESHI, M. H.; BRETT, N. H. (1968) : *Phasengleichgewichte in ternären Systemen mit ZrO_2 und SiO_2 : II. Das System Al_2O_3 - ZrO_2 - SiO_2 .*
Trans. Brit. Ceram. Soc. 67, 569-578.
- RECASENS, J.; SEVIN, A.; GARDIOL, M. (1969) : *Verhalten von feuerfestem Material in Kontakt mit verschiedenen Gläsern bei Schmelztemperatur.*
Verres et Réfr 23.
- REED, L.; BARRETT, L.R. (1955) : *The slagging of refractories.*
Trans. Brit. Ceram. Soc. 54, 671-676.
- RÖTTENBACHER, R.; MÖRTEL, H.; SCHAEFFER, H. A. (1976) : *Reaktionsvorgänge zwischen SiO_2 und einer Natriumsilikatschmelze.*
Glastechn. Ber. 49, 278-284.
- RUFF, O.; EBERT, F. (1929) : *Die Formen des Zirkonoxyds.*
Z. Anorg. u. Allg. Chem. 180, 19-41.
- RUH, R.; MAZDIYASNI, K. S.; VALENTINE, P. G.; BIELSTEIN, H. O. (1984) : *Phase relations in the system ZrO_2 - Y_2O_3 at low Y_2O_3 contents.*
J. Am. Ceram. Soc. 67C, 190-192.
- SCHAEFFER, H. A. (1984) : *Diffusion-controlled processes in glass forming melts.*
J. Non-Cryst. Solids 67, 19-33.
- SCHMID, O. (1965) : *Über die Glasphase in schmelzflüssig gegossenen Aluminiumoxyd-Zirkonoxydsteinen.*
Glastechn. Ber. 38, 200-206.
- SCHMID, O. (1980) : *Feuerfestes Material.*
In : Glastechnische Fabrikationsfehler. (H. Jepsen-Marwedel u. R. Brückner, ed.) Springer-Verlag, 358-362.
- SCHOLZE, H. (1980) : *Untersuchungen der Korrosion von Molybdän-Elektroden in einer HAW-Schmelze.*
Bericht vom Fraunhofer-Institut für Silikatforschung, Würzburg

- SCHOLZE, H.; MULFINGER, H.-O. (1961) : *Zur Frage der schmelzflüssigen Phase in Corhart-ZAC-Steinen.*
Glastechn. Ber. 34, 37-38.
- SCHREIBER, H. D.; KOJAK, S. J.; FRITCHMAN, A. L.; GOLDMAN, D. S.; SCHAEFFER, H. A. (1986) : *Redox kinetics and oxygen diffusion in a borosilicate melt.*
Phys. Chem. Glasses 27, 152-177.
- SCHREIBER, H. D.; MERKEL, R. C.; SCHREIBER, V. L.; BALAZS, G. B. (1987) : *Mutual interactions of redox couples via electron exchange in silicate melts : Models for geochemical melt systems.*
J. Geophys. Res. 92, 9233-9245.
- SCHRÖCKE, H.; WEINER, K. L. (1981) : *Mineralogie.*
Walter de Gruyter Verlag, 469-471.
- SCHRÖDER, W.; DANĚK, V.; LIČKO, T. (1982) : *Hochtemperaturverhalten der bei der Korrosion von Baddeleyit-Korund-Feuerfestmaterialien durch Alkalikalksilikatglasschmelze gebildeten Grenzschichtzusammensetzungen.*
Silikattechnik 33, 75-78.
- SCHRÖDER, W.; DANĚK, V.; LIČKO, T. (1984) : *Hochtemperaturverhalten der bei der Korrosion von Baddeleyit-Korund-Feuerfestmaterialien durch Alkaliborosilikatglasschmelze gebildeten Grenzschichtzusammensetzungen.*
Silikattechnik 35, 77-79.
- SCHULTE, K. (1977) : *Voreilende Bodenkorrosion im Glasschmelzöfen durch Metalle.*
Glastechn. Ber. 50, 181-185.
- SCHWIETE, H.-E. (1961) : *Über die Glasphase in schmelzflüssig gegossenen Wannensteinen.*
Glastechn. Ber. 34, 30-37.
- SHATOVA, N. P.; POPOV, O. N. (1973) : *Mechanism of corrosion in electro-fused baddeleyite-corundum refractories by sodium-calcium silicate glass at temperatures up to 1600°C.*
Ogneupory 7, 49-54.
- SHULTZ, R. L.; MUAN, A. (1971) : *Phase equilibriums in the system MnO-"FeO"-ZrO₂-SiO₂.*
J. Am. Ceram. Soc. 54, 504-510.
- SIRCAR, A.; BRETT, N. H. (1970) : *Phase equilibriums in ternary systems containing zirconia and silica. IV. A preliminary study of the system Na₂O-ZrO₂-SiO₂.*
Trans. Brit. Ceram. Soc. 69, 131-135.
- STEINWEHR v., H. E. (1967) : *Gitterkonstanten im System α -(Al,Fe,Cr)₂O₃ und ihr Abweichen von der Vegardregel.*
Z. Kristallogr. 125, 377-403.

- STUBICAN, V. S.; RAY, S. P. (1977) : *Phase equilibria and ordering in the system ZrO_2 -CaO*.
J. Am. Ceram. Soc. 60, 534-537.
- STURM, K. G. (1980) : *Zur Temperaturabhängigkeit der Viskosität von Flüssigkeiten*.
Glastechn. Ber. 53, 63-76.
- SUGAI, M.; NAITO, R.; HIRANO, S.; SŌMIYA, S. (1973) : *Phase relations in the system ZrO_2 - SiO_2 - TiO_2 , especially the system $ZrSiO_4$ - TiO_2* .
Bull. Tokyo Inst. Technol. 117, 63-71.
- TASSOT, P. (1983) : *Phasenbeziehungen in den Systemen Al_2O_3 - Cr_2O_3 - ZrO_2 , MgO - Cr_2O_3 - ZrO_2 und MgO - Al_2O_3 - ZrO_2 zwischen 1600 und 1900°C und ihre Bedeutung für die Herstellung hochfeuerfester Werkstoffe*.
Dissertation, Universität Kiel
- TASSOT, P.; KÖNIG, G.; SEIFERT, F.; LIEBAU, F. (1986) : *Subsolidus, high temperature phase relations in the system Al_2O_3 - Cr_2O_3 - ZrO_2 , MgO - Cr_2O_3 - ZrO_2 and MgO - Al_2O_3 - ZrO_2* .
J. Mater. Sci. 21, 3479-3482.
- THILO, E.; JANDER, J.; SEEMANN, H. (1955) : *Die Farbe des Rubins und der $(Al, Cr)_2O_3$ -Mischkristalle*.
Z. Anorg. u. Allg. Chem. 279, 2-17.
- VAGO, E.; GRIFFITH, C. F. (1961) : *The corrosion of zircon refractories by molten glasses, Part 1 and 2*.
Glass Technol 2, 218-234.
- VARSHNEYA, A. K.; COOPER, A. R. (1972)a : *Diffusion in the system K_2O - SrO - SiO_2 : II, Cation self-diffusion coefficients*.
J. Am. Ceram. Soc. 55, 220-223.
- VARSHNEYA, A. K.; COOPER, A. R. (1972)b : *Diffusion in the system K_2O - SrO - SiO_2 : III, Interdiffusion coefficients*.
J. Am. Ceram. Soc. 55, 312-317.
- VIELSTICH, W. (1953) : *Der Zusammenhang zwischen Nernstscher Diffusionschicht und Prandtlscher Strömungsgrenzschicht*.
Z. Electrochem. 57, 646-655.
- VOLF, M. B. (1984) : *Chemical approach to glass, 24. Molybdenum and tungsten*.
Glass Science and Technology 7, 372-378.
- WANKKLYN, B. M. (1977) : *Growth of silicate and germanate crystals from PbO - SiO_2 (GeO_2) fluxes*.
J. Crystal Growth 37, 51-56.
- WATKINS, R. D.; LOEHMAN, R. E. (1986) : *Interfacial reactions between a complex lithium silicate glass-ceramic and Inconel 718*.
Adv. Ceram. Mat. 1, 77-80.

- WEICHERT, J. (1982) : *Wechselwirkung von calciumstabilisiertem kubischen ZrO_2 mit SiO_2 -haltigen Mörteln bei hohen Temperaturen.*
Glastechn. Ber. 55, 37-40.
- WEISENBURGER, S (1982) : *Nuclear waste vitrification in a ceramic-lined electric melter.*
IEEE Transaction on Industry Applications, IA-18.
- YONG JUAN DU; FRISCHAT, G. H. (1987) : *Self diffusion and ion exchange in the glass system LiO_2 - Na_2O - Al_2O_3 - SiO_2 .*
Glastechn. Ber. 60, 64-68.

I ANHANG

Tabelle I 1: Gitterkonstanten der untersuchten keramischen Produkte

	a_0 [Å]	b_0 [Å]	c_0 [Å]	β [°]	V [Å ³]	$\langle \text{Al}_2\text{O}_3 \rangle$
ER 1681						
ZrO ₂	5.145 (1)	5.208 (1)	5.320 (1)	99.24 (2)	140.67 (3)	
Al ₂ O ₃	4.759 (1)		12.988 (3)		254.77 (5)	1.00
ER 1711						
ZrO ₂	5.147 (1)	5.208 (1)	5.317 (1)	99.23 (1)	140.69 (2)	
Al ₂ O ₃	4.759 (0)		12.998 (2)		254.92 (4)	1.00
ER 216						
ZrO ₂	5.151 (1)	5.205 (1)	5.319 (1)	99.22 (1)	140.75 (3)	
(Al,Cr) ₂ O ₃	4.910 (0)		13.422 (1)		280.23 (3)	0.25
(Al,Cr) ₂ O ₃	4.839 (1)		13.190 (4)		267.43 (7)	0.62
ER 2161						
ZrO ₂	5.150 (1)	5.205 (1)	5.320 (1)	99.30 (2)	140.72 (3)	
(Al,Cr) ₂ O ₃	4.841 (1)		13.200 (2)		267.93 (3)	0.60

Tabelle I 2: Chemische Zusammensetzung und mineralogische Zusammensetzung der keramischen Produkte*

Gew%	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	Cr ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	CaO	MgO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃
ER 1681	50.6	32.5		15.6	1.1	Spuren	Spuren	0.07	0.08
ER 1711	45.5	41.0		12.2	0.8	"	"	0.08	0.08
ER 216	28.3	28.0	28.0	14.5	1.1	"	"	0.05	0.05
ER 2161	31.5	26.0	26.0	13.0	1.1	"	"	0.05	0.05

Gew%	Korund	Baddeleyit	(Al,Cr) ₂ O ₃	Glasphase
ER 1681	47	32		21
ER 1711	42	41		17
ER 216		27.5	52.5	20
ER 2161		25	56	19

* nach Angaben des Herstellers S.E.P.R.

Tabelle I 3: Zusammensetzungen des Grundglases VG 98/12.2, der Glasproduktschmelzen GP 98/12.2⁺ und GP 98/12.2Li⁺⁺ und der eingesetzten "gelben Phase"

Gew%	VG 98/12.2	GP 98/12.2	Gew%	GP 98/12.2Li
Ag ₂ O		0.026	Al ₂ O ₃	2.29
Al ₂ O ₃ **	2.4	2.180	B ₂ O ₃	13.79
B ₂ O ₃ *	14.8	13.109	CaO	4.59
BaO		0.676	Li ₂ O	4.13
CaO**	4.5	4.026	MgO	1.83
CdO		0.041	Na ₂ O	9.90
CeO ₂		1.039	SiO ₂	51.35
Cr ₂ O ₃		0.191	TiO ₂	3.85
Cs ₂ O		0.857	HAW-Oxide	8.30
Fe ₂ O ₃		0.715		
Gd ₂ O ₃		0.065	Gew%	gelbe Phase
K ₂ O		0.034	BaO	2.49
La ₂ O ₃		0.509	CaO	2.52
MgO**	2.2	1.996	CrO ₃	6.65
MnO ₂		0.023	Cs ₂ O	15.36
MoO ₃		1.989	K ₂ O	0.56
Na ₂ O**	18.6	16.514	MgO	0.18
NiO		0.092	MoO ₃	48.33
Nd ₂ O ₃		1.647	Na ₂ O	21.77
Pr ₆ O ₁₁		0.491	Rb ₂ O	0.37
Sb ₂ O ₃		0.005	SeO ₂	1.11
SeO ₂		0.024	SrO	0.65
SiO ₂ **	53.2	47.123		
Sm ₂ O ₃		0.357		
SnO		0.022		
SrO		0.311		
TeO ₂		0.256		
TiO ₂ *	4.3	3.809		
Y ₂ O ₃		0.191		
ZrO ₂		1.680		
HAW-Anteil		11.423		

* Grundglasbestandteil, ** Grundglas- und HAW-Bestandteil

+ aus der Kampagne V 103/8, ++ aus der Kampagne W2/32

Tabelle I 4: Viskositäten der Glasproduktschmelzen GP 98/12.2⁺ und GP 98/12.2Li⁺⁺

Glasprodukt- schmelze	Viskosität [dPa·s]							
	Temperatur [°C]							
	1200	1150	1100	1050	1000	950	900	850
GP 98/12.2	44	69	121	226	470	1154	3950	16260
GP 98/12.2Li	25	36	56	95	178	394	1247	

+ aus der Kampagne V 103/8, ++ aus der Kampagne W2/32

Tabelle I 5: Chemische Zusammensetzung von Glasschmelze bzw. Glasphase des Phasengrenzbereichs GP 98/12.2 / ER 1711 (8/1000)

Koordinate [μm]	ZrO ₂	Na ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	$\Sigma\text{M}_x\text{O}_y^*$	Summe	Analysen- punkt
	[Gew% Oxid]							
3825	2.17	11.01	47.82	5.32	0.00	11.68	77.99	1
3425	2.57	11.93	47.63	5.64	0.26	10.57	78.61	2
2925	2.63	12.17	47.32	6.24	0.23	10.38	78.97	3
2450	2.65	12.23	46.51	5.31	0.59	11.56	78.85	4
1950	2.77	12.13	46.34	8.71	0.00	7.73	77.67	5
1876	5.04	12.67	45.19	10.78	0.00	8.00	81.68	6
1845	3.88	12.64	46.44	9.89	0.67	8.39	81.90	7
1753	3.90	12.19	46.19	15.74	0.15	6.39	84.56	8
1579	0.29	16.21	31.04	34.99	0.02	3.05	85.60	9
1548	1.00	8.79	67.05	21.90	0.00	0.93	99.68	10

* Summe der Oxide K₂O, CaO, TiO₂, MgO, Fe₂O₃ und MnO

Tabelle I 6: Chemische Zusammensetzung von Glasschmelze bzw. Glasphase des Phasengrenzbereichs GP 98/12.2 / ER 1711 (1/1150)

Koordinate [μm]	ZrO ₂	Na ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	$\Sigma\text{M}_x\text{O}_y^*$	Summe	Analysen- punkt
	[Gew% Oxid]							
3975	1.50	11.32	46.03	4.06	0.28	11.33	74.52	1
3350	1.40	11.39	43.79	4.76	0.30	11.10	72.74	2
2960	1.88	11.33	44.88	5.35	0.26	11.01	74.72	3
2320	2.98	11.63	43.18	7.63	0.22	9.95	75.58	4
2200	3.78	11.88	43.78	9.38	0.29	9.78	78.89	5
2100	4.38	11.97	40.84	11.67	0.11	8.63	77.61	6
2050	4.06	11.82	41.19	10.19	0.24	9.20	76.70	7
1948	2.43	13.27	40.05	22.16	0.09	5.39	83.29	8
1850	0.45	13.60	28.29	32.85	0.13	5.11	80.44	9
1758	0.82	10.57	61.32	23.01	0.00	1.30	97.03	10
1598	0.77	7.24	71.04	17.81	0.02	0.75	97.62	11
1574	0.92	6.63	72.11	15.58	0.03	0.93	96.20	12
1182	1.44	4.81	68.93	19.30	0.02	1.28	95.79	13
18	1.36	2.55	72.70	16.58	0.05	1.18	94.41	14

* Summe der Oxide K₂O, CaO, TiO₂, MgO, Fe₂O₃ und MnO

Tabelle I 7: Chemische Zusammensetzung von Glasschmelze bzw. Glasphase des Phasengrenzbereichs GP 98/12.2 / ER 1711 (64/1000)

Koordinate [μm]	ZrO ₂	Na ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	$\Sigma\text{M}_x\text{O}_y^*$	Summe	Analysen- punkt
	[Gew% Oxid]							
3925	2.69	8.75	47.97	10.37	0.23	10.02	80.03	1
3300	3.66	10.49	47.96	11.11	0.00	10.48	82.70	2
2890	3.45	10.62	48.26	10.94	0.20	9.89	83.36	3
2575	3.51	10.20	48.20	11.05	0.00	10.02	83.16	4
2225	3.69	10.35	47.79	11.73	0.21	9.87	83.63	5
2025	2.94	9.69	50.70	16.64	0.60	8.14	88.69	6
1860	0.52	12.57	34.63	32.26	0.10	5.98	86.05	7
1860	0.61	14.97	36.34	33.11	0.03	4.98	90.03	8
1720	1.07	12.43	61.31	21.95	0.00	1.96	98.73	9
1690	0.67	12.96	57.35	22.59	0.00	1.57	95.15	10
1525	0.93	9.13	62.53	33.89	0.18	1.07	107.73	11
1310	0.52	8.10	71.20	21.01	0.00	1.29	102.11	12
1250	0.52	6.96	65.09	29.48	0.00	0.97	103.01	13
1200	0.53	4.90	75.42	19.25	0.01	1.10	101.21	14
1150	0.99	7.87	75.79	18.28	0.01	1.01	103.93	15
1125	1.33	3.96	77.01	16.52	0.07	1.13	102.77	16
950	0.88	7.83	73.85	19.04	0.00	0.93	102.53	17
760	0.76	6.57	77.66	16.56	0.00	0.96	102.51	18
740	0.89	5.83	76.87	16.74	0.00	1.12	101.46	19
640	0.93	7.39	74.05	18.63	0.00	1.03	102.02	20
500	0.95	7.64	73.75	18.22	0.00	1.22	101.77	21
375	0.86	7.03	72.89	20.13	0.05	1.07	102.03	22
125	0.60	6.35	77.93	18.22	0.00	1.13	104.22	23

* Summe der Oxide K₂O, CaO, TiO₂, MgO, Fe₂O₃ und MnO

Tabelle I 8: Chemische Zusammensetzung von Glasschmelze bzw. Glasphase des Phasengrenzbereichs GP 98/12.2 / ER 1711 (64/1150)

Koordinate [μm]	ZrO ₂	Na ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	$\Sigma\text{M}_x\text{O}_y^*$	Summe	Analysen- punkt
	[Gew% Oxid]							
3000	1.35	6.12	45.58	16.16	0.42	8.27	77.91	1
2750	0.85	2.66	42.85	12.03	0.13	6.97	65.49	2
2000	1.06	4.94	44.93	19.94	0.00	7.60	78.46	3
1820	1.12	8.17	43.80	22.42	0.11	8.17	83.80	4
1453	1.58	5.56	27.86	36.16	2.78	13.71	87.65	5
1178	0.73	8.68	43.46	25.51	0.00	7.23	85.61	6
1102	0.74	9.16	45.76	25.73	0.12	6.73	88.23	7
28	0.63	9.04	66.69	18.43	0.00	1.26	96.05	8

* Summe der Oxide K₂O, CaO, TiO₂, MgO, Fe₂O₃ und MnO

Tabelle I 9: Chemische Zusammensetzung von Glasschmelze bzw. Glasphase des Phasengrenzbereichs GP 98/12.2 / ER 2161 (8/1000)

Koordinate [μm]	ZrO ₂	Na ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	$\Sigma\text{M}_x\text{O}_y^*$	Summe	Analysen- punkt
	[Gew% Oxid]							
3545	1.89	11.09	49.19	4.58	0.14	12.04	79.16	1
2760	2.45	12.05	47.46	5.53	0.11	11.11	78.72	2
2200	2.77	12.55	47.32	6.15	0.00	10.82	79.60	3
2000	3.34	13.34	46.50	8.74	1.85	8.68	82.44	4
1945	4.10	13.03	47.46	10.10	0.62	7.90	83.22	5
1890	4.56	12.61	47.85	13.54	0.82	7.21	86.59	6
1810	0.79	16.11	36.94	28.93	1.99	2.65	87.41	7

* Summe der Oxide K₂O, CaO, TiO₂, MgO, Fe₂O₃ und MnO

Tabelle I10: Chemische Zusammensetzung von Glasschmelze bzw. Glasphase des Phasengrenzbereichs GP 98/12.2 / ER 2161 (1/1150)

Koordinate [μm]	ZrO ₂	Na ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	$\Sigma\text{M}_x\text{O}_y^*$	Summe	Analysen- punkt
	[Gew% Oxid]							
3900	1.98	13.35	47.48	4.23	1.32	11.28	79.63	1
2404	3.80	13.31	43.92	6.22	0.27	10.73	78.25	2
2243	3.27	13.03	45.46	7.76	0.31	8.97	78.82	3
2114	4.91	13.23	44.41	8.84	0.00	9.20	80.58	4
1930	3.77	13.61	40.74	16.29	0.24	5.78	80.43	5
1710	0.61	9.66	67.05	15.34	2.95	0.37	95.83	6
1667	1.15	9.88	68.74	16.90	2.62	0.98	100.26	7
25	1.45	0.14	72.34	18.15	8.15	0.96	101.19	8

* Summe der Oxide K₂O, CaO, TiO₂, MgO, Fe₂O₃ und MnO

Tabelle I11: Chemische Zusammensetzung von Glasschmelze bzw. Glasphase des Phasengrenzbereichs GP 98/12.2 / ER 2161 (64/1000)

Koordinate [μm]	ZrO ₂	Na ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	$\Sigma\text{M}_x\text{O}_y^*$	Summe	Analysen- punkt
	[Gew% Oxid]							
2225	2.56	11.74	46.55	4.80	0.27	12.11	78.05	1
2125	3.36	12.20	47.14	7.21	0.26	10.94	81.11	2
2050	3.18	12.25	46.71	7.91	0.23	10.12	80.39	3
1865	3.78	11.61	47.12	8.63	0.26	9.83	81.23	4
1832	4.19	12.31	47.56	11.34	1.58	8.97	85.94	5
1743	4.39	12.81	46.62	11.87	0.62	6.63	83.95	6
1650	5.02	11.79	47.89	14.65	0.67	7.33	87.34	7
1556	3.28	12.33	47.79	16.37	0.94	5.92	86.63	8
1532	0.80	14.37	41.61	26.91	1.03	3.07	87.78	9
1446	0.91	14.23	43.23	30.12	0.94	3.83	93.27	10
1312	1.36	12.08	54.11	18.73	7.86	2.10	96.22	11
1292	1.38	0.19	72.54	16.37	8.25	0.90	99.62	12

* Summe der Oxide K₂O, CaO, TiO₂, MgO, Fe₂O₃ und MnO

Tabelle I12: Chemische Zusammensetzung von Glasschmelze bzw. Glasphase des Phasengrenzbereichs GP 98/12.2 / ER 2161 (64/1150)

Koordinate [μm]	ZrO ₂	Na ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	$\Sigma\text{M}_x\text{O}_y^*$	Summe	Analysen- punkt
	[Gew% Oxid]							
3640	3.90	6.84	44.58	10.51	0.21	9.97	76.00	1
3530	3.38	5.98	46.95	10.15	0.43	9.50	76.41	2
3305	4.50	6.67	47.55	10.95	0.21	10.06	79.93	3
2000	3.05	5.83	44.88	11.51	0.26	9.32	74.85	4
1700	2.82	8.05	43.80	14.21	0.77	7.87	77.52	5
1431	2.10	9.13	39.74	15.91	0.06	7.08	74.45	6
136	0.54	3.81	59.88	11.62	0.00	0.22	83.13	7

* Summe der Oxide K₂O, CaO, TiO₂, MgO, Fe₂O₃ und MnO

Tabelle I13: Chemische Zusammensetzung von GP 98/12.2*

ZrO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Na ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	MnO	Cr ₂ O ₃	Summe
[Gew% Oxid]											
0.94	0.09	3.59	3.38	13.34	42.83	2.22	1.85	0.86	0.06	0.20	69.36

* Mittelwerte aus 17 Mikrosondenmessungen

Tabelle I14: Chemische Zusammensetzung der "Phase X"

	SiO ₂	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	ZrO ₂	CaO	Nd ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃
mol%	34.36	25.80	7.72	5.05	16.55	4.94	3.30	2.28
Gew%	19.95	19.92	11.34	6.01	8.97	16.06	10.52	7.23

* Mittelwerte aus 9 quantitativen ED-Analysen

Tabelle I15: Gitterkonstanten der "Phase X"

a ₀ [Å]	b ₀ [Å]	c ₀ [Å]	β [°]	V [Å ³]
11.007(1)	5.664(1)	13.314(1)	100.43(1)	816.0(1)

Tabelle I16: Atomkoordinaten der "Phase X"

Platz	Mult.	Besetzung	x/a ₀	y/b ₀	z/c ₀	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Pr1	4	0.737(2)	0.7446(1)	0.5133(3)	0.5729(1)	0.0089(2)	0.0197(4)	0.0108(2)	-.0015(4)	0.0027(2)	-.0005(4)
Pr2	4	0.757(2)	0.7375(1)	0.0107(3)	0.3550(1)	0.0108(2)	0.0101(3)	0.0134(2)	-.0008(4)	0.0006(2)	-.0004(3)
Cr	2	1.0000	0.5000	0.0000	0.5000	0.0074(6)	0.0056(5)	0.0102(5)	-.0005(11)	0.0006(5)	-.0014(10)
Ti1	2	1.0000	0.0004(4)	0.7509(3)	0.7522(2)	0.0038(4)	0.0043(4)	0.0069(4)	0.0001(4)	0.0008(3)	0.0004(3)
Ti2	2	1.0000	0.0000	0.0000	0.5000	0.0096(7)	0.0077(6)	0.0106(6)	-.0006(12)	0.0018(5)	-.0009(11)
Ti3	4	1.0000	0.0000	0.5000	0.5000	0.0077(7)	0.0086(6)	0.0103(6)	0.0005(13)	0.0022(5)	-.0002(13)
Si1	4	1.0000	0.7331(2)	0.0000(7)	0.7037(1)	0.0078(7)	0.0075(6)	0.0120(7)	0.0002(12)	0.0017(6)	0.0001(12)
Si2	4	1.0000	0.4561(2)	0.0031(6)	0.1399(1)	0.0083(7)	0.0105(7)	0.0115(7)	0.0005(13)	0.0021(6)	0.0003(13)
O1	4	1.0000	0.5987(5)	-.0029(16)	0.1876(3)	0.0145(9)					
O2	4	1.0000	0.8753(12)	0.2510(12)	0.4774(7)	0.0102(14)					
O3	4	1.0000	0.4121(8)	-.2181(13)	0.0619(5)	0.0183(14)					
O4	4	1.0000	0.4115(8)	0.2502(13)	0.5798(5)	0.0181(14)					
O5	4	1.0000	0.8172(9)	0.2397(12)	0.7224(6)	0.0108(13)					
O6	4	1.0000	0.8148(9)	0.7641(12)	0.7343(6)	0.0114(13)					
O7	4	1.0000	0.0204(4)	0.4974(12)	0.3533(3)	0.0079(8)					
O8	4	1.0000	-.0102(4)	0.0027(12)	0.3488(3)	0.0089(8)					
O9	4	1.0000	0.6667(6)	-.0244(14)	0.5883(4)	0.0208(12)					
O10	4	1.0000	0.6331(6)	0.0223(16)	0.7783(4)	0.0281(13)					
O11	4	1.0000	0.8740(11)	0.7495(11)	0.4803(7)	0.0082(13)					

Die Koordinaten der Atomlagen Cr, Ti2 und Ti3 sind im letzten Verfeinerungszyklus nicht mehr freigegeben worden, da ihre Fehler in früheren Zyklen innerhalb der 2 σ -Grenzen lagen. Die Angabe der Koordinaten erfolgt deshalb ohne Fehler. Die Sauerstoffatome wurden isotrop verfeinert, da ihr Streubeitrag im Vergleich zu den anderen Atomen sehr gering ist.

Tabelle I17: Kationen/Sauerstoff-Abstände der "Phase X"

[Å]	Pr1	Pr2	Cr	Ti1	Ti2	Ti3	Si1	Si2
O1	2.409 (5)	2.464 (5)						1.584 (5)
O2	2.561 (11)	2.432 (10)			1.961 (10) 1.961 (10)	1.953 (10) 1.953 (10)		
O3	2.606 (8)	2.637 (8)	2.110 (8) 2.110 (8)					1.643 (8)
O4	2.760 (8)	2.479 (8)	2.112 (8) 2.112 (8)					1.640 (8)
O5	2.535 (7)	2.539 (8)		1.975 (10)			1.637 (8)	
O6	2.575 (7)	2.494 (7)		2.015 (10)			1.621 (8)	
O7	2.597 (4)			1.971 (6) 1.945 (6)		2.007 (4) 2.007 (4)		
O8		2.793 (5)		1.955 (6) 1.946 (6)	1.996 (4) 1.996 (4)			
O9	2.774 (8)		1.996 (6) 1.996 (6)				1.583 (5)	
O10		2.989 (9)					1.616 (6)	1.599 (6)
O11	2.444 (10)	2.515 (9)			1.968 (10) 1.968 (10)	1.964 (10) 1.964 (10)		

Tabelle I18: Viskositäten der Cr₂O₃-haltigen Suspensionen

Glasprobe	Viskosität [dPa·s]							
	Temperatur [°C]							
	1200	1150	1100	1050	1000	950	900	850
GP 98/12.2+(1)	51	79	138	256	527	1275	4268	17056
GP 98/12.2+(2)	56	86	149	276	572	1400	4820	20267
GP 98/12.2+(3)	68	108	196	377	803	1983	6604	24876
GP 98/12.2+(4)	75	121	220	427	920	2315	7978	31635

(1): 5 Gew% Cr₂O₃, 5 μm; (2): 5 Gew% Cr₂O₃, 0.4 μm
 (3): 10 Gew% Cr₂O₃, 5 μm; (4): 10 Gew% Cr₂O₃, 0.4 μm

Tabelle I19: Berechnung der durch den Auflösungsprozeß von ER 2161 veränderten Zusammensetzung von GP 98/12.2

Die Berechnung erfolgt unter der Annahme, daß in einem Tiegel aus ER 2161 in einem Bereich von 300 bzw. 500 μm Al₂O₃ und ZrO₂ vollständig, Cr₂O₃ nur teilweise gelöst werden. Eine über diesen Bereich hinausgehende Auflösung wird dabei nicht berücksichtigt.

Die Masse der Glasproduktschmelze in einem Tiegel beträgt:

$$m_G = \rho_{\text{Glas}} \cdot V = \rho_{\text{Glas}} \cdot \pi \cdot r^2 \cdot h, \quad \rho_{\text{Glas}} = 2.77 \text{ mg/mm}^3$$

$$m_G = 12792 \approx 12800 \text{ mg}, \quad r = 7 \text{ mm}$$

$$h = 30 \text{ mm}$$

Für die Masse der Keramik im korrodierten Bereich von 300 bzw. 500 μm resultiert:

$$m_K = \langle \rho \rangle \cdot \Sigma V = \langle \rho \rangle \cdot \pi \cdot [(r+d)^2 - r^2] h + r^2 \cdot d, \quad d = 0.3 \text{ bzw. } 0.5 \text{ mm}$$

$$m_{K3} = 1802 \approx 1800 \text{ mg}, \quad \langle \rho \rangle = 4.0 \text{ mg/mm}^3$$

$$m_{K5} = 3041 \approx 3040 \text{ mg}.$$

Werden von 26 Gew% Cr₂O₃ nur 24 Gew% gelöst, reduziert sich die Masse um:

$$m_{xx} = m_K \cdot x = m_K \cdot 0.24, \quad x \triangleq \text{Gew\% Oxid/100}$$

$$m_{xx3} = 432 \approx 430 \text{ mg},$$

$$m_{xx5} = 730 \text{ mg}.$$

Die Massen der wichtigsten gelösten Oxide betragen dann:

$$m_k = m_K \cdot x \quad (\text{für } x \text{ s. Tab. I 2})$$

$$m_k(\text{Al}_2\text{O}_3) = m_K \cdot 0.315 = 567 \text{ bzw. } 958 \text{ mg}$$

$$m_k(\text{ZrO}_2) = m_K \cdot 0.260 = 468 \text{ bzw. } 790 \text{ mg}$$

$$m_k(\text{Cr}_2\text{O}_3) = m_K \cdot 0.020 = 36 \text{ bzw. } 61 \text{ mg}$$

$$m_k(\text{SiO}_2) = m_K \cdot 0.130 = 234 \text{ bzw. } 395 \text{ mg}$$

$$m_k(\text{Na}_2\text{O}) = m_K \cdot 0.011 = 20 \text{ bzw. } 33 \text{ mg}$$

Die Massen dieser Oxide in der Glasproduktschmelze betragen vor dem Versuch:

$$m_g = m_G \cdot x \quad (\text{für } x \text{ s. Tab. I 3})$$

$$m_g(\text{Al}_2\text{O}_3) = m_G \cdot 0.022 = 281 \text{ mg}$$

$$m_g(\text{ZrO}_2) = m_G \cdot 0.017 = 218 \text{ mg}$$

$$m_g(\text{Cr}_2\text{O}_3) = m_G \cdot 0.002 = 26 \text{ mg}$$

$$m_g(\text{SiO}_2) = m_G \cdot 0.471 = 6029 \text{ mg}$$

$$m_g(\text{Na}_2\text{O}) = m_G \cdot 0.165 = 2112 \text{ mg}$$

Fortsetzung Tabelle I19

Unter der Annahme, daß eine vollständige Mischung stattfindet, resultieren unter den oben genannten Randbedingungen folgende Konzentrationen für die entsprechenden Oxide:

$$y = (m_G + m_K) 100 / (m_G + m_K - m_{XX})$$

$$y \triangleq \text{Gew\% Oxid}$$

Breite der gelösten Schicht [mm]	0	0.3	0.5
y(Al ₂ O ₃) [Gew%]	2.18	6.05	8.20
y(ZrO ₂) "	1.68	4.84	6.67
y(Cr ₂ O ₃) "	0.19	0.44	0.58
y(SiO ₂) "	47.12	44.20	42.51
y(Na ₂ O) "	16.51	15.05	14.20

Alle Konzentrationen, der in der Keramik nicht enthaltenen Oxide, verringern sich um den Faktor $m_G / (m_G + m_K - m_{XX}) = 0.9$ bzw. 0.85 bei der Auflösung eines 300 bzw. 500 μm breiten Bereiches der Keramik.