



**Forschungszentrum Karlsruhe**  
Technik und Umwelt

**Wissenschaftliche Berichte**  
FZKA 6112

**Das Korrosionsverhalten  
von Werkstoffen auf  
Aluminiumoxid- und  
Zirkondioxid-Basis in  
wäßrigen Lösungen unter  
hydrothermalen Bedingungen**

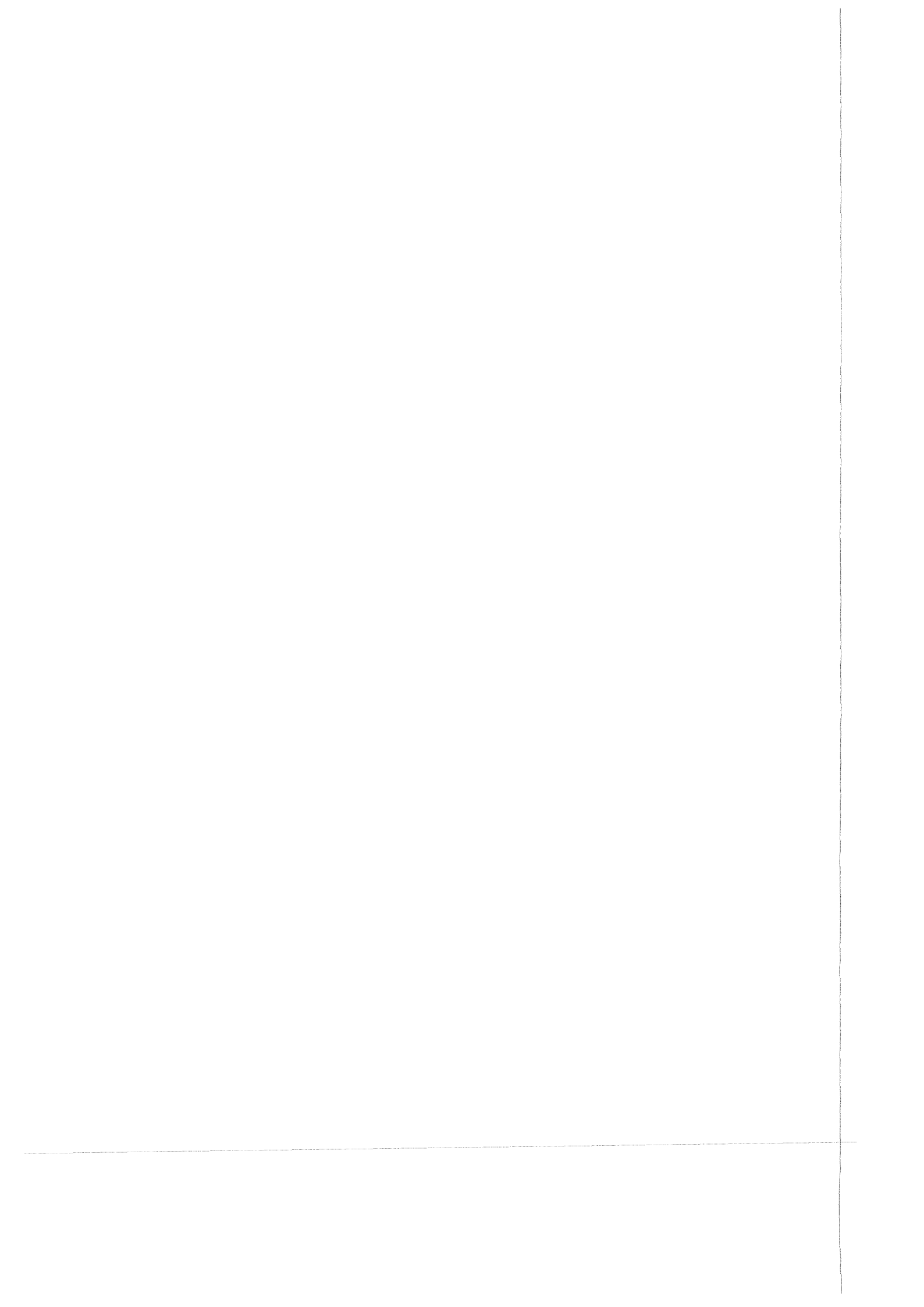
**M. Schacht**

Institut für Technische Chemie  
Projekt Schadstoff- und Abfallarme Verfahren

---

September 1998

---



**Forschungszentrum Karlsruhe**

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6112

Das Korrosionsverhalten von Werkstoffen auf Aluminiumoxid- und  
Zirkondioxid-Basis in wäßrigen Lösungen unter hydrothermalen  
Bedingungen

Michael Schacht

Institut für Technische Chemie  
Projekt Schadstoff- und Abfallarme Verfahren

Von der Fakultät für Chemie der Universität Heidelberg  
genehmigte Dissertation

---

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe  
1998

**Als Manuskript gedruckt  
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor**

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH  
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe**

**Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft  
Deutscher Forschungszentren (HGF)**

**ISSN 0947-8620**

---



## Zusammenfassung

### Das Korrosionsverhalten von Werkstoffen auf Aluminiumoxid- und Zirkondioxid-Basis in wäßrigen Lösungen unter hydrothermalen Bedingungen

In dieser Arbeit wurden Werkstoffe auf  $ZrO_2$ - und  $Al_2O_3$ -Basis systematisch auf ihre Korrosionsbeständigkeit in wäßrigen Lösungen bei einem Druck von 27 MPa im Temperaturbereich von 240°C bis 500°C untersucht.

Durch die Variation der Temperatur, des pH-Werts (1, 7, 13) und der korrosiven Spezies ( $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ) wurde der Einfluß der physikalischen und chemischen Eigenschaften der wäßrigen Lösung auf die Korrosionsbeständigkeit der Oxidkeramiken untersucht. Die in diesen Lösungen vorherrschenden Korrosionsmechanismen wurden aufgeklärt.

Die Korrosionsresistenz der  $Al_2O_3$ - und  $ZrO_2$ -Werkstoffe ist abhängig von der Löslichkeit des Matrixoxids, der Korrosionsprodukte und der Korngrenzen in dem korrosiven Medium. Bei  $ZrO_2$ -Werkstoffen ist weiterhin eine Abhängigkeit der Korrosionsresistenz von der Löslichkeit des Stabilisatoroxids feststellbar. Da eine Erhöhung der Temperatur bei einem konstanten Druck von 27 MPa einen starken Rückgang der Dichte im Temperaturbereich von 340°C – 400°C und einen Rückgang der Dissoziation von Säuren, Laugen und Salzen bewirkt, nimmt die Löslichkeit von Oxiden, den Korngrenzphasen und den gebildeten Korrosionsprodukten in diesem Temperaturbereich ab.

## Abstract

### The corrosion behaviour of materials on alumina- and zirconia-base in aqueous solutions under hydrothermal conditions

In this work, the corrosion resistance of  $ZrO_2$ - and  $Al_2O_3$ -base materials in aqueous solutions with a pressure by 27 MPa in the temperature range between 240°C and 500°C was examined systematically.

With the variation of the temperature, the pH value (1, 7, 13) and the corrosive species ( $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ) the influence of the physical and chemical properties of the aqueous solution on the corrosion resistance of the oxide ceramics was investigated. The corrosion mechanisms, which are dominant in these solutions, were identified.

The corrosion resistance of the  $Al_2O_3$  and  $ZrO_2$ -materials depends on the solubility of the matrix oxide, the corrosion products and the grain boundaries in the corrosive medium. Furthermore, the corrosion resistance of  $ZrO_2$  ceramics shows a dependency on the solubility of the stabilizer oxide. Since an increase of the temperature at a constant pressure of 27 MPa causes a strong decrease of the density in the temperature range of 340°C – 400°C, and a decrease of the dissociation of acids, salts, and caustic solutions, the solubility of oxides, the grain boundary phases and the formed corrosion products decreases in this temperature range.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Aufgabenstellung</b>	<b>2</b>
<b>3</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>3</b>
3.1	Eigenschaften von Wasser .....	3
3.2	Eigenschaften wäßriger Lösungen bei 27 MPa als Funktion der Temperatur .....	4
3.3	Oxidation in überkritischem Wasser .....	5
3.4	Keramische Werkstoffe .....	7
3.4.1	Herstellung von technischen Keramiken .....	8
3.4.2	Aluminiumoxid-Keramiken .....	10
3.4.3	Zirkondioxid-Keramiken .....	11
3.4.4	Literaturüberblick über die hydrothermale Stabilität von $ZrO_2$ .....	13
3.4.4.1	Angriff von Wasser auf Y-TZP und Y-PSZ .....	13
3.4.4.2	Angriff von Säuren, Laugen und Salzen auf Y-TZP und Y-PSZ .....	15
3.4.4.3	Angriff von Wasser und NaOH auf (Y,Ce)-TZP und Ce-TZP ....	15
3.4.4.4	Angriff von Wasser, Säuren und Laugen auf Mg-PSZ .....	16
3.4.4.5	Angriff von Wasser auf $ZrO_2/Al_2O_3$ -Gemische .....	17
3.4.5	Literaturüberblick über die hydrothermale Stabilität von $Al_2O_3$ .....	17
3.4.5.1	Stabilität von $Al_2O_3$ -Keramiken in Wasser, Säuren und NaOH..	17
3.4.5.2	Löslichkeit von Korund in Wasser und Laugen bei hohen Temperaturen und Drücken .....	18
<b>4</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>20</b>
4.1	Herstellung der nicht kommerziell erhältlichen Keramiken .....	20
4.1.1	(Mg,Y)-PSZ .....	20
4.1.2	Ce-TZP .....	21
4.1.3	Aluminiumoxide .....	22
4.2	Beschreibung der verwendeten Korrosionstestanlage .....	22
4.3	Versuchsdurchführung .....	24
4.4	Analytik .....	25
4.4.1	Bestimmung der Masseänderungen .....	25
4.4.2	Oberflächenuntersuchungen .....	25
4.4.3	Korngrenzenuntersuchungen .....	25
4.4.4	Bestimmung der Eindringtiefe .....	25
4.4.5	Phasenzusammensetzung der Zirkonoxide .....	26
4.4.6	Weitere Analysemethoden .....	26

<b>5</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>27</b>
5.1	Physikalische Eigenschaften der wäßrigen Lösungen .....	27
5.2	Charakterisierung der keramischen Werkstoffe.....	28
5.2.1	Mg-PSZ (FZM, Friatec).....	28
5.2.2.	(Mg,Y)-PSZ .....	30
5.2.3	Ce-TZP.....	31
5.2.4	Umwandlungsverstärktes Aluminiumoxid (FZT, Friatec).....	32
5.2.5	Hochreine Aluminiumoxide .....	33
5.2.6	Kommerziell erhältliche Aluminiumoxide .....	34
5.3	Korrosion in Wasser .....	36
5.3.1	Zirkondioxid-Keramiken .....	36
5.3.2	Aluminiumoxid-Keramiken und Saphir .....	37
5.4	Korrosion in Salzsäure.....	38
5.4.1	Zirkondioxid-Keramiken .....	38
5.4.2	Aluminiumoxid-Keramiken und Saphir .....	47
5.5	Korrosion in Schwefelsäure.....	57
5.5.1	Zirkondioxid-Keramiken .....	57
5.5.2	Aluminiumoxid-Keramiken und Saphir .....	64
5.6	Korrosion in Phosphorsäure.....	67
5.6.1	Zirkondioxid-Keramiken .....	67
5.6.2	Aluminiumoxid-Keramiken und Saphir .....	69
5.7	Korrosion in Natronlauge .....	70
5.7.1	Zirkondioxid-Keramiken .....	70
5.7.2	Aluminiumoxid-Keramiken und Saphir .....	72
5.8	Korrosion in Salzlösungen.....	75
5.8.1	Zirkondioxid-Keramiken .....	75
5.8.2	Aluminiumoxid-Keramiken und Saphir .....	77
<b>6</b>	<b>Diskussion</b>	<b>79</b>
6.1	Grundlagen zur Korrosion von Oxidkeramiken in wäßrigen Lösungen.....	79
6.2	Zirkondioxid-Keramiken .....	81
6.2.1	Korngrenzen in ZrO <sub>2</sub> -Werkstoffen .....	81
6.2.2	Untersuchungen zur Korngrenzen-Zusammensetzung der in dieser Arbeit eingesetzten ZrO <sub>2</sub> -Werkstoffe .....	82
6.2.3	Interkristalline Korrosion.....	82
6.2.4	Phasentransformation.....	86
6.2.5	Masseverlust .....	92
6.3	Aluminiumoxid-Keramiken und Saphir .....	95
6.3.1	Korngrenzen in Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Werkstoffen.....	95
6.3.2	Interkristalline Korrosion.....	96
6.3.3	Masseverlust .....	101
<b>7</b>	<b>Bewertung und Ausblick</b>	<b>108</b>
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>111</b>
<b>9</b>	<b>Literatur</b>	<b>113</b>

## 1 Einleitung

Unter Korrosion versteht man die Reaktion eines Werkstoffs mit seiner Umgebung, die eine meßbare Schädigung des Werkstoffs zur Folge hat. Die neuesten Definitionen unterscheiden dabei die Korrosion von metallischen und keramischen Werkstoffen. Der Begriff Korrosion wird als die „physikochemische Wechselwirkung zwischen einem metallischen Werkstoff und seiner Umgebung“ [din95] bzw. als der „Materialabtrag durch chemischen Angriff eines Keramikkörpers durch ein ihn umgebendes Medium“ [din97] beschrieben. Der Korrosion unterliegen allerdings nicht nur Metalle, Metall-Legierungen und Keramiken, sondern auch andere Werkstoffe wie Beton, Glas, Kunststoffe.

Keramische Werkstoffe sind hinsichtlich ihrer Korrosionsresistenz anderen Werkstoffgruppen häufig überlegen. Viele Hochtemperaturprozesse z.B. die schmelzmetallurgische Technologie oder die Zementfabrikation sind erst durch den Einsatz von Keramiken möglich geworden. In aggressiven Schmelzen, Gasen oder Lösungen werden aber selbst Hochleistungskeramiken angegriffen. Nichtoxidkeramiken auf Siliziumcarbid- oder Siliziumnitrid-Basis reagieren bei hohen Temperaturen mit Luftsauerstoff [jac97], und Metallschmelzen (z.B. Aluminium) [sch89].

In wäßrigen, konzentrierten Säuren und Laugen beginnt der korrosive Angriff hauptsächlich an den Korngrenzen [yos95], da sich dort die in der Keramik wenig löslichen und weniger korrosionsresistenten Verunreinigungen anreichern. Eine besonders korrosionsfördernde Verunreinigung ist Siliziumdioxid. Schon Anteile von weniger als 1000 ppm können zusammen mit Alkali- oder Erdalkali-Oxiden zur Bildung eines Glasphasenfilms an den Korngrenzen führen. Dieser Film wird von Säuren oder Laugen schon unter vergleichsweise milden Bedingungen leicht gelöst, die Keramik wird porös und verliert ihre guten mechanischen und thermischen Eigenschaften. Die Auflösungsgeschwindigkeit hängt von der Diffusionsgeschwindigkeit der Lösung in den Werkstoff sowie der Korrosionsprodukte aus der Keramik heraus ab und wird von Rissen oder Poren erhöht.

Die in der Literatur beschriebenen Untersuchungen beschränken sich allerdings auf Temperaturen bis 250°C, wie sie typischer Weise in technischen Prozessen der chemischen Industrie vorkommen. Geht man zu Drücken und Temperaturen, wie sie bei der Oxidation von organischen Schadstoffen im überkritischen Wasser (Supercritical Water Oxidation, SCWO) angewendet werden müssen ( $p \geq 22,1$  MPa,  $T \geq 374^\circ\text{C}$ ), so werden in der Literatur keine detaillierten Untersuchungen zur Korrosionsresistenz von keramischen Werkstoffen mehr gefunden.

Beim SCWO-Prozess werden in Abwässern enthaltene Kohlenwasserstoffe, die auch stickstoff-, chlor-, schwefel- und phosphorhaltig sein können, mit Sauerstoff zu Kohlendioxid, Wasser, Stickstoff, Salzsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure oxidiert. Werden ausreichend lange Reaktorverweilzeiten eingehalten, entstehen beim Abbau der organischen Stoffe weder  $\text{NO}_x$  noch Dioxine.

Die hohen Temperaturen und Drücke sind für die Erzielung hoher Umsatzraten notwendig, da in überkritischem Wasser die kontaminierten Abwässer mit Wasser und Sauerstoff eine Phase bilden, so daß die Reaktion nicht durch Phasenübergänge limitiert wird und schnell verläuft.

## 2 Aufgabenstellung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, keramische Werkstoffe auf Basis von Zirkondioxid und Aluminiumoxid systematisch auf ihre Korrosionsbeständigkeit in wäßrigen Lösungen unter hydrothermalen Bedingungen zu untersuchen, da diese in einer Vorauswahl [sch94, bou97d] die korrosionsresistentesten Keramiken waren. Dabei sollte durch Variation der Temperatur und des pH-Werts bei konstantem Druck der Einfluß der physikalischen und chemischen Eigenschaften der korrosiven Lösung auf die Korrosionsbeständigkeit der keramischen Werkstoffe untersucht werden. Weiterhin sollten die Korrosionsmechanismen in verdünnten Lösungen verschiedener Mineralsäuren (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), Salze (NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> / NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) und NaOH aufgeklärt werden.

Der Einsatz von hochreinen Aluminiumoxiden mit und ohne MgO-Dotierung und der Vergleich mit kommerziell erhältlichem polykristallinem Aluminiumoxid und Saphir sollte zeigen, wie die chemische Zusammensetzung und die Korngrenzen der Keramiken die Korrosionsresistenz der untersuchten Werkstoffe beeinflussen.

Die Untersuchung von Zirkondioxid-Keramiken mit verschiedenen Stabilisatoren (MgO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>) und verschiedener Phasenzusammensetzung sollte klären, wie das Stabilisatoroxid und die Kristallstruktur des Zirkondioxid die Korrosionsresistenz von Zirkondioxid-Keramiken beeinflussen.

Mit den gewonnenen experimentellen Daten konnten keramische Werkstoffe auf Zirkondioxid- bzw. Aluminiumoxid-Basis im Hinblick auf die Verwendung als Auskleidungsmaterial für metallische Rohrreaktoren, die als Behälter für Reaktionen in hydrothermalen Lösungen verwendet werden sollen, beurteilt werden.

## 3 Grundlagen

### 3.1 Eigenschaften von Wasser

Wasser unter Standardbedingungen ist eine klare, farb-, geruch- und geschmacklose Flüssigkeit mit einer Dichte von  $1000 \text{ kg/m}^3$  und einer geringen Eigendissoziation ( $-\log K_w = 14$ ). Die für Wasser charakteristischen Eigenschaften lassen sich auf die Struktur des  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküls zurückführen, in dem die beiden Wasserstoff-Atome unter einem Winkel von  $105^\circ$  angeordnet sind. Aufgrund der unterschiedlichen Elektronegativitäten von Sauerstoff (3,44) und Wasserstoff (2,20) erhält die ansonsten kovalente O–H-Bindung einen partiellen Ionencharakter, das  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekül bildet einen Dipol. Diese Polarisation der O–H-Bindung und die für eine Flüssigkeit ungewöhnlich hohe Dielektrizitätskonstante ( $\epsilon = 78$  bei  $25^\circ\text{C}$  und  $0,1 \text{ MPa}$ ) erklären die Eignung des Wassers als Lösungsmittel für polare Verbindungen, die elektrolytische Dissoziation gelöster Salze, Säuren und Basen, die Unlöslichkeit von unpolaren organischen Verbindungen und Gasen, die Fähigkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen, die Neigung zur Komplex-Bildung und die Solvation.

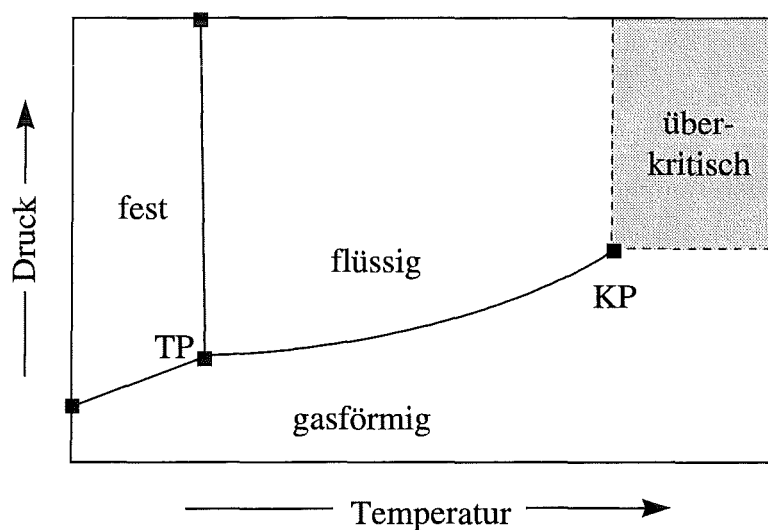


Abb. 3.1: Schematisches Phasendiagramm von Wasser, TP = Tripelpunkt, KP = kritischer Punkt

Bringt man Wasser in den überkritischen Zustand ( $T \geq 374^\circ\text{C}$ ;  $p \geq 22,1 \text{ MPa}$ ; Abb. 3.1), ist ein völlig unterschiedliches Verhalten festzustellen. Durch den Rückgang der Dichte, des Ionenprodukts und der Dielektrizitätskonstante (Abb. 3.2) verhält sich überkritisches Wasser wie ein unpolares Lösungsmittel. Unpolare organische Stoffe [con66, yil91] und Gase [jap85a, jap85b, sew81, mat92] sind mit überkritischem Wasser vollständig mischbar, Säuren wie z.B.  $\text{HCl}$  werden undissoziiert gelöst und Salze fallen aus [mar76, arm93, wof95]. Die Eigendissoziation des Wassers geht stark zurück [mar81]. Die Wasserstoff-Brückenbindungen gehen aufgrund einer starken Verringerung der Dichte bei  $400^\circ\text{C}$  und  $25 \text{ MPa}$  auf  $15\%$  des Werts bei  $25^\circ\text{C}$  und  $0,1 \text{ MPa}$  zurück [hof97]. Auch die Transporteigenschaften verändern sich. Die Viskosität ist im Vergleich zu Wasser unter Standardbedingungen ( $890 \mu\text{Pa}\cdot\text{s}$ ) mit

45  $\mu\text{Pa}\cdot\text{s}$  sehr gering [dud66], die Diffusivität erhöht sich stark [lam81]. Gelöste Moleküle diffundieren daher leicht durch überkritisches Wasser und machen es zu einem sehr reaktiven Medium.

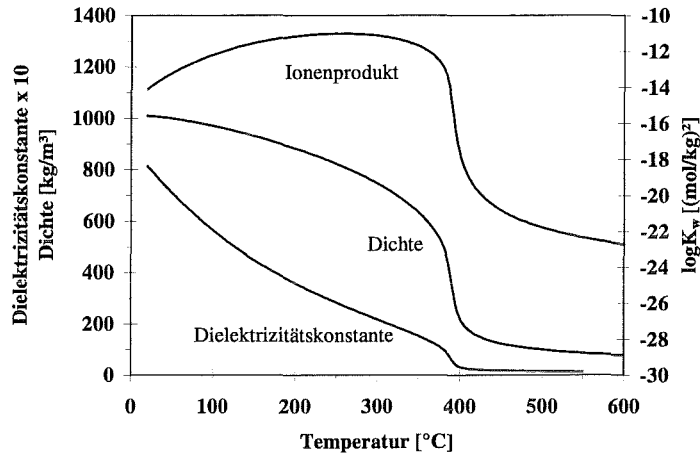


Abb. 3.2: Physikalische Eigenschaften von Wasser bei 27 MPa, Daten berechnet mit [asm92]

### 3.2 Eigenschaften wäßriger Lösungen bei 27 MPa als Funktion der Temperatur

Bei Erhöhung der Temperatur entlang einer Isobare (z.B. 27 MPa) ändern sich die physikalischen Eigenschaften von Wasser und somit das Lösungsvermögen für polare Stoffe stark. NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> und NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> zum Beispiel sind in überkritischem Wasser bei 27 MPa nur schlecht löslich und fallen aus. Durch die Verringerung der Polarität der Lösung wird die Dissoziation der korrosiv wirkenden Salze, Säuren oder Laugen stark erniedrig (Abb.3.3). NaOH und die Säuren HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> werden undissoziiert gelöst bzw. bilden zweiphasige Gemische.

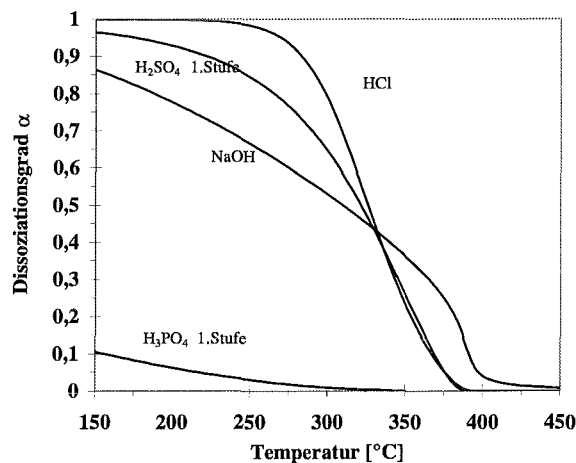


Abb. 3.3: Dissoziationsgrad  $\alpha$  von NaOH, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und HCl ( $C = 0,1 \text{ mol/kg}$ ) bei 27 MPa [berechnet nach ho96, hel67, xia96, fra84]

### 3.3 Oxidation in überkritischem Wasser

Die günstigen Lösungs- und Transporteigenschaften von überkritischem Wasser machen es zu einem attraktiven Lösungsmittel für die Durchführung verschiedenster chemischer Reaktionen wie z.B. die Konvertierung von Biomasse [mod85, des84], die säurekatalysierte Dehydratisierung [mok89, nar90], die Hydrothermalsynthese von Keramikpulvern [tan83, nis85] und die partielle Oxidation bzw. Pyrolyse von organischen Stoffen [kru96].

Ein wichtiger Anwendungsbereich ist die Oxidation von organischen Schadstoffen in überkritischem Wasser (Supercritical Water Oxidation, SCWO) [bar92, tes93, tho84]. Dieser von Modell entwickelte Prozeß [mod82] ermöglicht die Konversion von schwer abbaubaren organischen Problemstoffen zu ökologisch unbedenklichen Substanzen und stellt bei gefährlichen und toxischen Abfällen eine Alternative zur konventionellen thermischen Abfallbehandlung dar. Der zu oxidierende Stoff reagiert mit Sauerstoff in einer homogenen Phase, anorganische Salze fallen aus und können abgetrennt werden. Bei der Verwendung angemessener Temperaturen (500-600°C), Drücken (25-30 MPa) und Verweilzeiten im Reaktor (ca. 60 s) werden organische Abfälle mit einer Konversionsrate von >99,99% umgesetzt. Schwer abbaubare organische Stoffe wie z.B. Pyridin können mit katalysatorunterstützter SCWO zerstört werden [abr97].

Die bei dem Prozeß entstehenden Reaktionsprodukte sind gut bekannt. Kohlenwasserstoffe ergeben die üblichen Verbrennungsprodukte Kohlendioxid und Wasser, während bei der Oxidation von chlorierten, phosphor- oder schwefelhaltigen organischen Substanzen auch die entsprechenden Mineralsäuren HCl, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> bzw. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entstehen [spr95]. Stickstoffhaltige Verbindungen wie Amine und organische Nitroverbindungen bilden molekularen Stickstoff oder Distickstoffoxid [kil92]. Es werden wegen der relativ niedrigen Prozeßtemperaturen keine weiteren Stickoxide gefunden, was ein entscheidender Vorteil der SCWO gegenüber der normalen Verbrennung von organischen Schadstoffen ist.

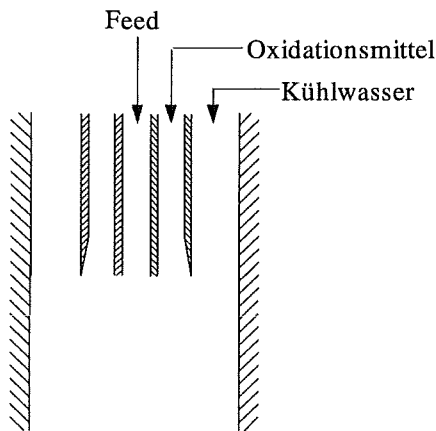
Der SCWO-Prozeß kann bei der Verwendung von Abwässern mit 1-20 % organischem Anteil ökonomisch sinnvoll betrieben werden und bietet die Möglichkeit, folgende Abfälle sicher und vollständig zu oxidieren:

- Abwässer und Schlämme kommunaler Kläranlagen [tim82, got97]
- Abwässer der pharmazeutischen und chemischen Industrie [joh88]
- Abwässer und Schlämme der Papierindustrie [mod90]
- organisch kontaminierte radioaktive Abfälle [jou97]
- toxische und gefährliche Abfälle wie Giftgase [dow95], Munition und Explosivstoffe [har93], PCBs [hat97] und Dioxine [mod92, sak97a]

Probleme bereiten allerdings zum einen stark salzhaltige Abwässer, da die Salze im überkritischen Wasser ausfallen und zu einer Verstopfung des Reaktors führen und zum anderen halogen-, schwefel- und phosphorhaltige Verbindungen, da die bei der Verbrennung dieser Substanzen entstehenden Mineralsäuren stark korrosiv auf die Reaktormaterialien wirken [kri97a, kri97b, kri98a, kri98b, kri98c, bou97a, bou97c, bou98]. Da diese Probleme mit den zuerst für diesen Prozeß entwickelten Rohr- [mod93] und Tankreaktoren [hon89] nicht zufriedenstellend gelöst werden konnten, wurden andere Prozeßvarianten bzw. Reaktorkonzepte entwickelt:



- Filmgekühlter coaxialer Hydrothermalbrenner [lar95, lar96, web97]



An der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich wurde ein Reaktor mit einer Doppelrohrdüse entwickelt (Abb. 3.4). Der zu oxidierende Schadstoff wird durch das Innenrohr und das Oxidationsmittel zwischen Außenrohr und Innenrohr in die Reaktionszone eingespeist. Dieser Brenner erreicht nach relativ kleinen Distanzen schon sehr hohe Temperaturen von bis zu 2000 °C und wird daher außen mit Wasser gekühlt.

Abb. 3.4: Prinzip des Hydrothermalbrenners

- Schwitzwandreaktoren

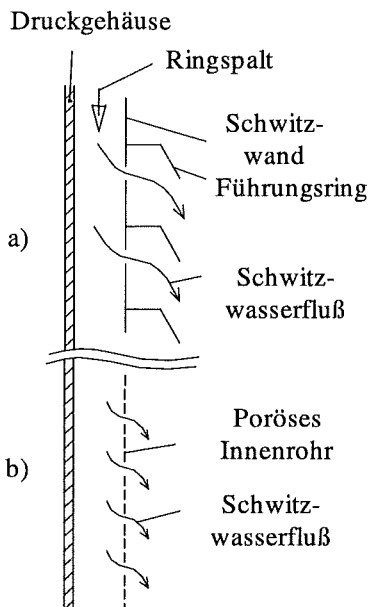


Abb. 3.5: a) Platelet Prinzip  
b) Poröser Liner

- Platelet-Reaktor [mue95]

Bei diesem Reaktortyp (Abb. 3.5a) wird durch ein Kanalsystem aus laminierten Platelets, die individuell geätzt und übereinandergelagert wurden, ein kontinuierlicher Wasserfilm auf der Reaktorinnenwand erzeugt. Somit ist die Reaktorwand vor Salzen und korrosiv wirkenden Säuren geschützt.

- Poröses Doppelrohr [mcg95, gol94]

Bei diesem Konzept besteht der Reaktor aus einem drucktragenden äußeren Rohr und einem porösen Liner (Abb. 3.5.b). In diesen Liner wird der zu oxidierende Schadstoff eingebracht, das Oxidationsmittel (meist Sauerstoff) und Wasser werden zwischen dem äußeren Rohr und den Liner eingeführt und durch den porösen Liner in die Reaktionszone eingepreßt. Somit können ebenfalls keine korrosiven Spezies an die Reaktorwand gelangen. Hinter der Reaktionszone wird der Reaktor gekühlt, die ausgefallenen Salze gehen wieder in Lösung und können problemlos aus dem Reaktor geschleußt werden.

- Dichtes Doppelrohr [bou96]

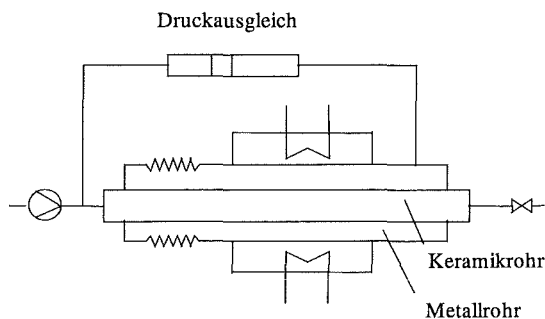


Abb.3.6: Doppelrohrkonzept

Durch den Einsatz eines Doppelrohrs (Keramik innen, Metall außen, Abb. 3.6) mit Druckausgleich zwischen innerem Reaktorraum und Ringspalt durch ein geeignetes Drucküberträgersystem wird bei diesem Konzept die Korrosion vermieden. Das Salzproblem kann allerdings mit diesem Reaktor nicht gelöst werden. Dieser Reaktortyp wurde während der Durchführung meiner Diplomarbeit [sch94] entwickelt und in der vorliegenden Arbeit für die Durchführung der Korrosionsexperimente benutzt und weiterentwickelt.

### 3.4 Keramische Werkstoffe

Keramische Werkstoffe sind polykristalline, nichtmetallisch-anorganische Werkstoffe, die durch Einwirkung hoher Temperatur verfestigt werden [kri]. Nach anwendungstechnischen Kriterien [reh86] werden sie in traditionelle (klassische) und technische keramische Werkstoffe unterteilt.

Die traditionelle Keramik gehört zu den ältesten vom Mensch entwickelten Werkstoffen. Sie werden hauptsächlich aus Tonmineralien (Kaolinit  $\text{Al}_2(\text{OH})_4[\text{Si}_2\text{O}_5]$  bzw. Illit  $(\text{K},\text{H}_3\text{O})_{0,7-0,9}\{\text{Al}_2(\text{OH})_2[\text{Si}_{3,1-3,3}\text{Al}_{0,7-0,9}\text{O}_{10}]\}$ ), Magerungsmitteln (gebrannter Ton bzw. Quarzmehl) und Flußmitteln (Feldspat, meist  $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ ) gefertigt und werden heute noch als Gebrauchskeramik und Baukeramik genutzt.

Technische Keramiken dagegen werden hauptsächlich aus synthetischen Rohstoffen hergestellt. Es wird zwischen Funktionskeramik und Strukturkeramik unterschieden. Funktionskeramiken besitzen für ihr Einsatzgebiet notwendige magnetische, optische oder elektrische Eigenschaften. Strukturkeramiken mit Aluminiumoxid, Zirkondioxid, Siliziumnitrid oder Siliziumcarbid als Hauptbestandteil werden besonders in Konstruktionen für mechanische Anwendungen benötigt. Sie zeichnen sich durch ihre gute Hochtemperaturfestigkeit, hohe Härte, gute Verschleißbeständigkeit und ihren hohen Korrosionswiderstand gegenüber Gasen, Flüssigkeiten und Metallschmelzen aus. Typische Anwendungsgebiete sind Turbolader für Verbrennungsmotoren, Humanimplantate, Dichtungselemente in Armaturen, Fadenführer in Textilmaschinen oder Schneidwerkzeuge.

In diesem Abschnitt wird zuerst kurz auf die Herstellung von technischen Keramiken eingegangen. Danach wird die Entwicklung und der Stand der Technik bei Aluminiumoxid- und Zirkondioxidkeramiken beschrieben. Eine Literaturübersicht über die Korrosionsbeständigkeit von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{ZrO}_2$  schließt dieses Kapitel ab.

### 3.4.1 Herstellung von technischen Keramiken

Die Rohstoffe für die Herstellung technischer Keramiken sind Pulver mit sehr kleiner Korngröße und möglichst enger Korngrößenverteilung. Die bekanntesten Synthesen für die Herstellung dieser keramischer Pulver sind Festkörperreaktionen, Schmelzverfahren, Pyrolyse, Gasphasenabscheidung (CVD) und die Synthese aus Lösungen (Fällungsreaktionen, Hydrothermalsynthese, Sol-Gel-Verfahren). Definierte Pulverteilchen zur Herstellung von Keramiken höchster Qualität werden mittels Hydrothermalsynthese, Sol-Gel-Verfahren und Pyrolyse metallorganischer Precursoren hergestellt.

Die so gewonnenen Pulverteilchen müssen zur Deglomeration gemahlen werden. Danach findet die Pulverkonditionierung statt. Hier werden die benötigten Zusätze und Sinteradditive zugesetzt und die Pulver in eine für die weitere Verarbeitung geeignete Form gebracht.

Der Formgebungsprozeß findet durch axiales bzw. isostatisches Verpressen sowie Schlicker-, Folien- oder Spritzguß statt. Bei den Trockenpressungsschritten und dem Spritzguß werden Granulate verwendet, beim Schlickerguß und beim Folienguß finden Suspensionen Anwendung. Das Formgebungsverfahren muß in der Lage sein, eine einheitliche Verdichtung, eine hohe Oberflächengüte sowie eine hohe Dichte des Preßlings (Grünkörpers) zu verwirklichen.

Der wichtigste Produktionsschritt ist die Konsolidierung des Grünkörpers durch Sintern oder ähnliche Verfestigungstechniken wie Heißpressen, heißisostatisches Pressen oder Reaktionssintern. Beim Konsolidierungsvorgang werden die Poren zwischen den feinkörnigen Pulverteilchen beseitigt, die Teilchen wachsen zusammen und bilden feste Bindungen untereinander aus. Die einzelnen Methoden werden hier näher beschrieben:

#### Druckloses Sintern:

Als Sintern beschreibt man einen zur Darstellung von Keramiken geeigneten, freiwillig ablaufenden Prozeß unter Beibehaltung der Form ohne unmittelbare Mitwirkung einer chemischen Reaktion. Zur Verfestigung werden die vorgeformten Teile bei Temperaturen bis 2200°C in einer Inertgasatmosphäre, in Luft oder im Vakuum gebrannt. Reine Rohstoffe lassen sich nur schwer oder überhaupt nicht verdichten. Zur Verbesserung der Sinteraktivität sind geringe Mengen an Sinterhilfsstoffen nötig, die als Kornwachstumshemmer, Desoxidationsmittel oder zur Bildung einer flüssigen Phase dienen. Bei dieser Technik gelingt aber nur selten die Herstellung eines völlig porenfreien Körpers. Die Hochtemperaturfestigkeit und die Korrosionsbeständigkeit der Keramik werden durch die Sinteradditive stark vermindert. Da diese Methode sehr günstig ist, wird sie trotz ihrer Nachteile häufig angewendet.

#### Heißpressen und heißisostatisches Pressen:

Die als Drucksintern zusammengefaßten Prozesse laufen im Gegensatz zum drucklosen Sintern unfreiwillig ab. Beim Heißpressen wird das Keramikpulver bei hoher Temperatur uniaxial mit einem Druck von bis zu 50 MPa beaufschlagt. Durch den mechanischen Druck können bei Temperaturen, die den beim drucklosen Sintern angewendeten vergleichbar sind, Verdichtungsgrade bis zu 100% der theoretischen Dichte und damit verbesserte Festigkeitswerte erreicht werden. Weiterhin kann die Menge der Sinterzusätze vermindert werden, was die Hochtemperatureigenschaften und die Korrosionsresistenz der Keramiken verbessert.

Allerdings können so nur einfache Teile wie Platten hergestellt werden. Da heißgepreßte Keramiken eine große Härte besitzen und oft nur mit diamantbeschichteten Werkzeugen bearbeitet werden können, sind komplizierte Teile sehr teuer.

Daher wurde eine Methode entwickelt, die diese Nachteile nicht besitzt. Beim heißisostatischen Pressen ist das druckübertragende Medium gasförmig. Dies hat den Vorteil, daß der Druck von bis zu 200 MPa gleichmäßig übertragen wird und somit die Keramik isotrope Materialeigenschaften aufweist. Allerdings muß die Oberfläche des Preßlings gasdicht versiegelt werden. Die dazu verwendeten Umhüllungen müssen bei hoher Temperatur (bis 2000°C) so flexibel sein, daß sie mit dem Preßling mitschwinden. Diese Voraussetzung erfüllen z.B. hochschmelzende Metalle oder Gläser mit hoher Erweichungstemperatur. Vorgesinterte Teile zeigen keine offenen Poren mehr und können ohne Oberflächenversiegelung heißisostatisch gepreßt werden.

#### Reaktionssintern:

Das Reaktionssinterverfahren wird für die Herstellung von Keramiken aus Siliziumnitrid (Reaction Bonded Silicon Nitride, RBSN), Siliziumcarbid (Silicon infiltrated Silicon Carbide, SiSiC) und Aluminiumoxid (Reaction Bonded Aluminium Oxide, RBAO) angewendet. RBSN wird durch direkte chemische Umsetzung von Formkörpern aus Siliziumpulver mit Stickstoff hergestellt. SiSiC wird aus einer Mischung von Siliziumcarbidpulver und Kohlenstoff dargestellt. Diese werden nach der Formgebung zu einem porösen Körper gesintert und mit flüssigem Silizium infiltriert. RBAO wird durch die Reaktion von Körpern aus einer Mischung von Aluminiumpulver und Aluminiumoxidpulver mit Sauerstoff gefertigt. Die geringe Änderung der äußeren Abmessungen der Keramik während der Reaktion macht die Herstellung komplizierter Bauteile ohne Nachbearbeitung möglich. Dies ist ein entscheidender Vorteil dieses Verfahrens gegenüber den anderen Konsolidierungstechniken. Ein Nachteil ist allerdings die Restporosität von 10-30% des Volumens, die die mechanischen Eigenschaften und die chemische Beständigkeit wesentlich beeinflusst.

Die Bearbeitung der fertigen Keramik erfolgt durch mechanisches Abtragen wie Schleifen und Läppen. Beim Schleifen werden hauptsächlich diamantbeschichtete Scheiben verwendet, beim Läppen finden Körner aus Borcarbid Anwendung.

### 3.4.2 Aluminiumoxid-Keramiken

Hexagonales  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist aufgrund niedriger Herstellungskosten bei guten mechanischen, thermischen und chemischen Eigenschaften der am meisten verwendete oxidkeramische Werkstoff. Abbildung 3.7 zeigt die Kristallstruktur von  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Diese wird aus einer hexagonal dichtesten Kugelpackung von Sauerstoff-Ionen gebildet, in der sich die  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen auf  $\frac{2}{3}$  der Oktaederlücken so verteilen, daß jedes O von 4 Al und jedes Al von 6 O umgeben ist.

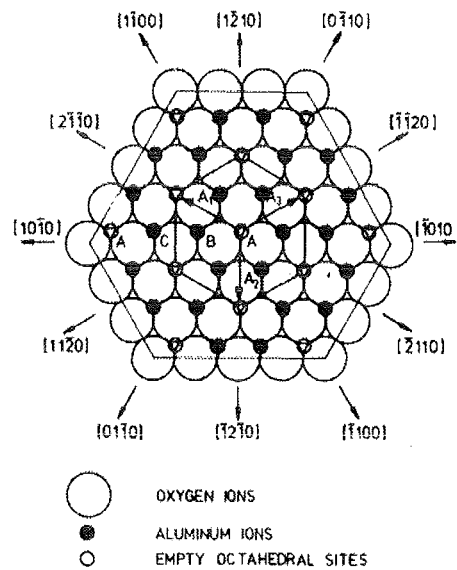


Abb. 3.7: Kristallstruktur von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [aus kro57]

Der erste kommerzielle Gebrauch von technischen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramiken geht ins Jahr 1907 zurück [de07], eine verstärkte Produktion und Anwendung als Zündkerzenisolatoren und Laborausüstung begann in den späten zwanziger Jahren dieses Jahrhunderts. Die Herstellung feinkörnigerer Keramiken mit verbesserten mechanischen Eigenschaften gelang 1936 [de36] mit dem Zusatz von geringen Mengen  $\text{MgO}$  als Sinterhilfsstoff. Diese Entwicklung erschloß weitere Anwendungsgebiete für  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramiken.

Handelsübliche Aluminiumoxide für den Einsatz im Feuerfestbereich oder als Verschleißteile werden aus Pulvern, die mit dem Bayer-Verfahren gewonnen werden, hergestellt. Bei diesem Verfahren wird Bauxit bei erhöhter Temperatur und Druck mit  $\text{NaOH}$  aufgeschlossen. Die entstehende Aluminatlösung wird gereinigt und dem Kristallisationsprozeß zugeführt. Ein  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulver mit einer Reinheit von bis zu 99,8% wird durch Kalzinierung des ausgefallenen Aluminiumhydroxids gewonnen. Durch geeignete Formgebungsverfahren und Sintern bei 1600-1700°C wird die Keramik aus dem Pulver gefertigt.

Hochreine Aluminiumoxide (> 99,9%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), wie sie für die Anwendung als Biokeramik oder Transluzendkeramik benötigt werden, können jedoch aus Bayer-Tonerde nicht hergestellt werden. Die zur Fertigung dieser Keramiken benötigten, hochreinen und feinsten Pulver werden z.B. durch Kalzinierung von  $(\text{NH}_4)\text{Al}(\text{SO}_4)_2$  (Alaunprozeß) oder Zersetzung metallor-

ganischer Precursorverbindungen hergestellt. Diese sehr sinteraktiven Pulver können nach Aufbereitung und Formgebung bei niedrigen Sintertemperaturen zu dichten, defektfreien Submikrometer-Keramiken mit hoher Festigkeit, Härte und Korrosionsresistenz verdichtet werden [ols97, mis96].

$\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramiken mit verbesserter Beständigkeit gegenüber Schlag- und thermischen Schockbeanspruchungen können durch die Einlagerung von  $\text{ZrO}_2$ -Partikeln in die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Matrix produziert werden [cla76, wan89]. Dieses umwandlungsverstärkte  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Zirconia Toughened Alumina, ZTA) wird vor allem dort eingesetzt, wo gute Zähigkeit bei hoher Verschleißbeständigkeit gefordert wird, z.B. als Schneidwerkstoff.

### 3.4.3 Zirkondioxid-Keramiken

Abbildung 3.8 zeigt die drei Polymorphe von Zirkondioxid, die kubische, tetragonale und monokline Phase. Die monokline Phase ist bis  $1170^\circ\text{C}$  stabil. Hier besitzt das  $\text{Zr}^{4+}$ -Ion eine siebenfache Koordination mit den Sauerstoff-Ionen bei einer nahezu tetraedrigen  $\text{O}_{\parallel}$  Koordination. Es existiert keine planare Anordnung der Sauerstoff-Ionen, sondern es liegt eine Ausbuchtung in der  $\text{O}_{\parallel}$ -Ebene und eine starke Fehlordnung der  $\text{O}_{\perp}$ -Ebene vor. Oberhalb von  $1170^\circ\text{C}$  wandelt sich die monokline in die tetragonale Phase um, die bis  $2370^\circ\text{C}$  stabil ist. Im tetragonalen  $\text{ZrO}_2$  haben die  $\text{Zr}^{4+}$ -Ionen eine achtfache Koordination. Vier der Sauerstoff-Ionen befinden sich in Form eines abgeflachten Tetraeders näher am  $\text{Zr}^{4+}$ -Ion und die anderen vier Sauerstoff-Ionen sind in Form eines um  $90^\circ$  gedrehten verlängerten Tetraeders weiter vom  $\text{Zr}^{4+}$ -Ion entfernt angeordnet. Das Stabilitätsgebiet der kubischen Phase erstreckt sich von  $2370^\circ\text{C}$  bis zum Schmelzpunkt von  $2680^\circ\text{C}$ . Die kubische Phase hat eine flächenzentrierte  $\text{CaF}_2$ -Struktur.

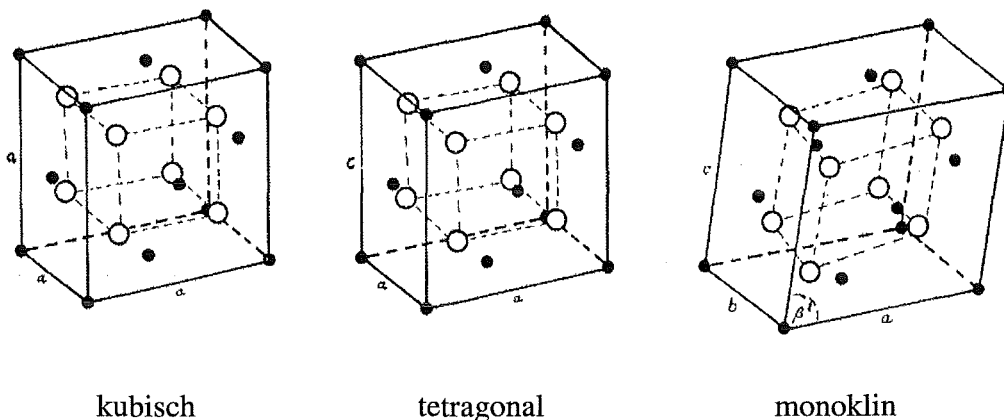


Abb. 3.8: Kristallstruktur von kubischem, tetragonalem und monoklinem  $\text{ZrO}_2$  [aus heu83]

Keramiken aus  $\text{ZrO}_2$  gehören neben  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zu den ältesten oxidkeramischen Werkstoffen. Reines  $\text{ZrO}_2$  ist allerdings aufgrund der reversiblen, martensitischen Phasenumwandlung (tetragonal  $\rightarrow$  monoklin), die beim Abkühlen unter die Umwandlungstemperatur von  $1170^\circ\text{C}$  zu einer Volumenänderung von 3-5% führt, nicht für die Herstellung rißfreier und dichter Keramiken geeignet. Schon 1928 war es allerdings möglich, durch die Zugabe kubisch stabi-

lisierender Oxide (10-15 mol% MgO, CaO) das  $ZrO_2$  von der Sintertemperatur bis zur Raumtemperatur in seiner kubischen Modifikation zu halten [rys28]. Somit war es möglich, eine rißfreie Keramik herzustellen und kommerziell anzubieten. Die Anwendung dieser kubisch vollstabilisierten Zirkonoxid-Werkstoffe (Cubic Stabilized Zirconia, CSZ) blieb aber aufgrund schlechter Festigkeitswerte und der geringen Temperaturwechselbeständigkeit jahrzehntelang auf Hochtemperaturanwendungen wie z.B. Tiegel für Metallschmelzen beschränkt.

Eine Verbesserung dieser Eigenschaften brachte die Entwicklung einer Keramik, bei der feine Partikel aus monoklinem  $ZrO_2$  in der kubischen Matrix dispergiert waren. Die Verwendung eines geringeren Stabilisatorgehalts ermöglichten die Herstellung eines teilstabilisierten Zirkonoxids (Partially Stabilized Zirconia, PSZ) [cur47] mit einer erhöhten Thermoschockbeständigkeit. Die Zusammenhänge zwischen Mikrostruktur und mechanischen Eigenschaften wurden jedoch erst später erkannt [gar72a].

Weiter verbessert werden konnte dieses Material durch eine gezielte Wärmebehandlung der Keramiken nach den Sintern im kubischen Einphasengebiet ( $> 1700^\circ\text{C}$ ). Dabei konnte ein CaO-stabilisiertes PSZ erhalten werden, bei dem metastabiles tetragonales  $ZrO_2$  mit einer Partikelgröße von ca. 100 nm in der kubischen Matrix dispergiert war [gar75, gar78]. Diese Ausscheidungen können sich bei der Ausbreitung eines Risses spannungsinduziert umwandeln. Die dabei durch die Volumenausdehnung und Scherspannungen entstehende Druckspannung wirkt der Ausbreitung dieses Risses entgegen. Dies resultiert in einer Erhöhung der Festigkeit.

Die Größe und Anzahl der metastabilen, umwandlungsfähigen tetragonalen Ausscheidungen konnte im Laufe der Jahre mit der Entwicklung von Sinterbehandlungen mit definiertem Abkühlen und anschließender eutektider (ca.  $1400^\circ\text{C}$ ) bzw. subeutektider (ca.  $1100^\circ\text{C}$ ) Glühbehandlung optimiert werden [por79, han83a]. Je nach Sinterbehandlung können Materialien mit hoher Temperaturwechselbeständigkeit oder hoher Festigkeit erhalten werden.

Ein weiterer Werkstofftyp konnte aus den bei der Optimierung der PSZ-Keramiken gewonnen Erkenntnissen entwickelt werden [rie76, gup77, gup78]. Diese Keramik (Tetragonal Zirconia Polycrystal, TZP) zeichnet sich durch ein Gefüge aus feinkörnigen ( $< 1\mu\text{m}$ ) Kristalliten aus metastabilem, tetragonalem Zirkonoxid aus und hat eine deutlich höhere Festigkeit als die PSZ-Keramiken. Als Stabilisatoren werden hauptsächlich  $Y_2O_3$  (Y-TZP) und  $CeO_2$  (Ce-TZP) verwendet.

Die Werkstoffe vom PSZ- und TZP-Typ werden heute überall dort eingesetzt, wo hohe Verschleißfestigkeit, Bruchfestigkeit und Korrosionsbeständigkeit gefragt sind. Beispiele sind die Verwendung als Pumpen- und Motorenbauteile oder Mahlkörper. Nachteile dieser Materialien sind allerdings die Abnahme der Festigkeit bei hohen Temperaturen durch die erhöhte Stabilität des tetragonalen Zirkonoxids, die Zersetzung von Mg-PSZ in MgO und m- $ZrO_2$  oberhalb  $900^\circ\text{C}$  und die geringe chemische Beständigkeit von Y-TZP bei Temperaturen von  $200-400^\circ\text{C}$ .

### 3.4.4 Literaturüberblick über die hydrothermale Stabilität von ZrO<sub>2</sub>-Keramiken

#### 3.4.4.1 Angriff von Wasser auf Y-TZP und Y-PSZ

Die Instabilität von Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilisiertem ZrO<sub>2</sub> in feuchter Luft und Wasser ist in vielen Arbeiten untersucht worden [hug93, kim97, kru93, lan86, law95, lee94, lep88, li96a, li96b, lu87, nak84, rüh84, sat84, sat85b, sch86, swa91, win88, wat84, yos87, yos88a, yos88b]. Folgende Beobachtungen wurden gemacht:

- 1) In feuchter Luft verläuft die Zersetzung von Y-TZP bei 200-300°C am schnellsten, Wasser beschleunigt den Vorgang.
- 2) Die Zersetzung wird von einer t→m Phasentransformation, die von Mikro-, Makrorissen und Oberflächenaufwölbungen begleitet wird, verursacht. Die Transformation schreitet von der Oberfläche in das Probeninnere fort.
- 3) Eine Erniedrigung der Korngröße und eine Erhöhung des Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalts verlangsamt die Transformation.

Es werden verschiedene t→m Transformationsmechanismen bei dem Angriff von Wasser auf Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilisiertes ZrO<sub>2</sub> diskutiert:

Yoshimura *et al.* [yos87, yos88a] stellten folgendes Modell zur Erklärung der t→m Transformation durch Wasser bei erhöhten Temperaturen auf: Wasser dissoziiert bei der Adsorption an der Oberfläche von Y-TZP unter Bildung von Zr-OH- und/oder Y-OH-Bindungen. Dies baut mechanische Spannung auf. Die Diffusion von OH<sup>-</sup>-Ionen in Sauerstoffleerstellen der Keramik führt zu einer Spannungsakkumulierung. Wenn der Spannungsaufbau ein bestimmtes Niveau überschreitet, führt dies zur Ausbildung von monoklinen Keimen in den tetragonalen Körnern. Die t→m-Transformation führt dann zu Mikro- und Makrorissen, Wasser dringt in die Keramik ein und die Keramik wird schließlich zerstört.

Sato und Shimada [sat85b] führten kinetische Experimente an Y-TZP zur t→m-Transformation durch. Sie fanden, daß wäßrige Lösungen und nichtwäßrige Lösungsmittel mit einem freien Elektronenpaar gegenüber einer Protonendonorstelle die Transformationsgeschwindigkeit erhöhen. Für wäßrige Lösungen schlugen sie einen Transformationsmechanismus vor, bei dem die chemische Reaktion zwischen Wasser und Zr-O-Zr-Bindungen an der Oberfläche zur Bildung von Zr-OH-Bindungen führt. Die Spannung, die stabilisierend auf die tetragonale Phase wirken soll, wird dadurch aufgehoben; vorher existierende Materialfehler können wachsen und die t→m Phasentransformation schreitet fort.

Lange *et al.* [lan86] fanden Y(OH)<sub>3</sub>-Kristalle auf einer bei 250°C mit Wasserdampf behandelten Probe und folgerten daraus, daß das Herauslösen von Yttrium an der Oberfläche die Hauptursache für die t→m-Transformation unter diesen Bedingungen ist. Unterstützung fand diese Theorie in Untersuchungen von Li *et al.* [li96a, li96b] und von Hernandez *et al.* [her91]. Sie führten Photoelektronen-Spektroskopie (XPS)-Messungen an Y-PSZ durch. Dabei zeigte sich, daß Y-OH-Bindungen, aber keine Zr-OH-Bindungen gebildet wurden. Daraus folgerten sie, daß die Wechselwirkung zwischen Yttrium-Ionen und Wasser für die Phasentransforma-

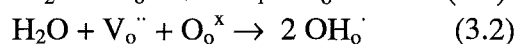
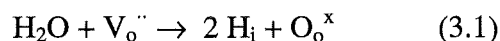


tion, die letztendlich die Zerstörung der Keramik bewirkt, verantwortlich ist. Es bilden sich YO(OH) und t-ZrO<sub>2</sub>-Partikel. Die t-ZrO<sub>2</sub>-Partikel wachsen und transformieren in die monokline Form beim Überschreiten einer kritischen Größe. Winnubst und Burggraaf [win88] bestätigten ebenfalls diese Theorie. Sie fanden mittels Augerelektronen-Spektroskopie (AES) eine Yttrium-angereicherte Oberflächenschicht, die sie auf die Bildung von Y(OH)<sub>3</sub> zurückführten. Der Yttrium-Gehalt in den Y-TZP-Körnern sinkt dementsprechend. Wenn ein kritischer Wert für den Yttrium-Gehalt und die Korngröße erreicht wird, wandelt sich das tetragonale Korn in die monokline Struktur um. Azzoni *et al.* [azz93] fanden mit EPR (electron paramagnetic resonance) ebenfalls Anzeichen für die Bildung von Y(OH)<sub>3</sub> an der Oberfläche von Y-TZP.

Kim [kim97] untersuche (Nb,Y)- bzw. (Ta,Y)-TZPs bei 100-265°C in feuchter Luft. Niob und Tantal erniedrigen die Stabilität der t-Phase im Gegensatz zu Yttrium und Cer, da sie Sauerstoffleerstellen vernichten. Die Autoren führen die Zerstörung der Keramiken bei niedrigen Temperaturen auf thermisch aktivierte, langsame Diffusion von Sauerstoffleerstellen ins Keramikinnere zurück. Wenn die Sauerstoffleerstellen ins Innere gehen, dann findet eine Ansammlung von ZrO<sub>8</sub>-Polyedern an Oberfläche statt, es entsteht ein gespanntes Kationengitter und eine Überbevölkerung an Sauerstoff. Die kritische Spannung wird irgendwann überschritten, das tetragonale ZrO<sub>2</sub> wird instabil und wandelt sich in die monokline Form um.

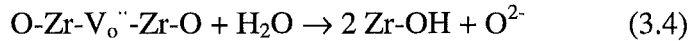
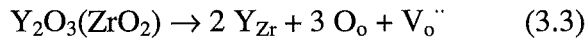
Wenn die innere Spannung zu hoch ist, wie z.B. in einigen (Nb,Y)-TZPs, dann findet auch ohne die Einwirkung von Wasser eine Umwandlung statt. Wenn die innere Spannung gemäßigt ist, dann können Spannungen, die durch Angriff von OH<sup>-</sup> auf gespannte Zr-O-Bindungen (siehe [sat85b]) entstehen, die Umwandlung auslösen. Wenn die innere Spannung klein ist, wie in Werkstoffen mit geringer Korngröße oder hoher Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Konzentration, dann findet eine geringere Zerstörung statt. Es dauert länger, bis die kritische Spannung für die Transformation überschritten ist, da die Leerstellendiffusion langsam ist.

Kruse *et al.* [kru93] untersuchen das Eindringen von Wasserstoff und Deuterium beim Angriff von D<sub>2</sub>O-reicher Wasseratmosphäre auf 3Y-TZP und 15Ti-3Y-TZP. Der korrosionsresistente 15Ti-3Y-TZP zeigt kaum Veränderung gegenüber einer unbehandelten Probe, 3Y-TZP dagegen zeigt eine erhöhte Wasserstoff- und Deuterium-Konzentration im Gitter (Anzahl von H und D vergleichbar mit Anzahl der Leerstellen). Dies führen sie auf ein Eindringen von H<sub>2</sub>O ins Gitter zurück. Die Gleichungen 3.1 und 3.2 [kou93] zeigen, daß Sauerstoffleerstellen (V<sub>o</sub><sup>..</sup>) von OH-Radikalen (OH<sub>o</sub><sup>·</sup>) oder Sauerstoff (O<sub>o</sub><sup>x</sup>) besetzt werden. Dies führt zu einer Destabilisierung der tetragonalen Phase und anschließender t→m Phasentransformation.



XPS-Untersuchungen von Hughes *et al.* [hug93] an Y-TZP zeigten zu Beginn des Angriffs von Wasser eine Anreicherung von Yttrium an der Oberfläche, die nach Gleichung 3.3 mit einer Anreicherung von Sauerstoffleerstellen verbunden ist. Mit steigendem Gehalt an m-Phase an der Probenoberfläche nahm die Yttrium- und die Sauerstoffleerstellen-Konzentration ab. Weiterhin wurde eine Anreicherung von Sauerstoff-Anionen gemessen.

Wie Gleichung 3.4 zeigt, werden diese durch die Dissoziation von Wasser an der Oberfläche gebildet. Die Oberfläche wird somit schnell mit  $O^{2-}$  gesättigt, ein Spannungsfeld baut sich auf und die  $t \rightarrow m$ -Transformation beginnt.



Die Transformation wird durch verunreinigte Korngrenzen verlangsamt, da dort die Anzahl der Sauerstoffleerstellen durch die Koordination mit Sauerstoff aus der glasartigen Korngrenzphase verringert wird.

#### 3.4.4.2 Angriff von Säuren, Laugen und Salzen auf Y-TZP und Y-PSZ

Genthe *et al.* [gen90a] untersuchten  $Y_2O_3$ -stabilisierte  $ZrO_2$ -Keramiken und fanden, daß 1%-ige Salzsäure (0,27 mol/kg) bei 245°C selektiv das Yttriumoxid aus dem Keramikverbund herauslöst. Die verbleibende, an Stabilisator verarmte Keramik zerfällt bei dem Phasentransfer zu einem Pulver. Konzentrierte Salzsäure dagegen löst einen Teil des Zirkonoxides auf. Y-TZP und Y-PSZ zerfallen in HCl /  $O_2$  bei 25 MPa und 465°C aufgrund einer starken  $t \rightarrow m$  Phasentransformation [sch94, bou97d].

Y-CSZ-Einkristalle (14 mol%  $Y_2O_3$ ) wurden von Yoshimura *et al.* [yos86] in Wasser, Salzen, Laugen und Säuren bei 600-780°C und 100 MPa ausgelagert. In Wasser und neutralen Salz-Lösungen wurde kein Angriff auf Y-CSZ gefunden. In Alkalihydroxid-Lösungen findet eine partielle Auflösung von Y-CSZ und eine Wiederausfällung von  $m-ZrO_2$  oder Y-CSZ statt. Eine vollständige Umwandlung in  $m-ZrO_2$  wurde bei der Einwirkung von HCl und  $H_2SO_4$  beobachtet, wobei  $H_2SO_4$  viel korrosiver als HCl war.  $H_3PO_4$  löste ebenfalls  $Y_2O_3$  selektiv aus dem Kristallverbund heraus, an der Oberfläche der korrodierten Proben wurde  $ZrP_2O_7$  gefunden.

Untersuchungen von Nakajima *et al.* [nak84] an Y-PSZ zeigten, daß durch die Einwirkung von  $H_2SO_4$ , HCl,  $HNO_3$ ,  $(COOH)_2$  oder  $Na_2CO_3$  bei 100°C von Tripelpunkten ausgehende Risse an den Korngrenzen entstehen. Diese sind nicht nur auf Phasentransformation, sondern auch auf korrosiven Angriff zurückzuführen.

Feinkörniger Y-TZP wird von konzentrierter NaOH wenig angegriffen, oberhalb einer kritischen Korngröße findet jedoch eine vollständige Zerstörung der Keramik statt [sat92b].

#### 3.4.4.3 Angriff von Wasser und NaOH auf (Y,Ce)-TZP und Ce-TZP

Untersuchungen zur Stabilität von (Y,Ce)-TZP in Wasserdampf [lea91, duh91, sat85c, duh92, her91] ergaben, daß sich bei einer Konzentration von mehr als 10 mol%  $CeO_2$  keine  $m$ -Phase bildet. Sato und Shimada [sat85c] bzw. Duh und Wu [duh91] führen dies auf Erniedrigung der freien Energie der  $t$ -Phase zurück. Leach und Khan [lea91] finden in XPS-Untersuchungen, daß sich Cer stärker an Korngrenzen anreichert als Yttrium, es bildet sich

eine Ce-Schicht an Oberfläche, die schützend gegen Wasserangriff wirkt. Hernandez *et al.* [her91] finden ebenfalls eine Anreicherung von Yttrium und Cer an der Oberfläche von (Y,Ce)-TZP. Eine CeO<sub>2</sub>-Schicht um die tetragonalen Körner verhindert den Angriff von Wasser auf höherenergetischere Stellen an der Keramikoberfläche.

Ce-TZP mit Korngrößen unterhalb einer von der Stabilisatormenge abhängigen kritischen Korngröße wird von Wasser nicht angegriffen [mat88, sat85a, tsu86]. In konzentrierter NaOH findet dagegen eine langsame Auflösung statt [sat92].

#### 3.4.4.4 Angriff von Wasser, Säuren und Laugen auf Mg-PSZ

Swain [swa85] testete Mg-PSZ der MS (maximum strength) und TS (thermal shock) Qualität in Wasserdampf bei 400°C und 0,6 MPa für 4 Stunden und fand eine geringe Erhöhung des m-Phasen-Gehalts an der Oberfläche. Für den geringen Angriff im Vergleich zu Y-TZP machte er die Einbettung der t-Partikel in der stabilen, kubischen Matrix und die sehr sauberen Korngrenzen der Materialien verantwortlich.

Muqtader [muq91] stellte Mg-PSZ-Werkstoffe mit 8-20 mol% MgO her und testete sie in wäßriger 20%iger (5,4 mol/kg) HCl bei 110°C für 6h. Die Proben erlitten bei der Auslagerung erhebliche Masseverluste durch Auflösung von MgO. Die geringste Korrosion wurde bei einer Probe mit 13,5% MgO (eutektischer Punkt im ZrO<sub>2</sub>/MgO-Phasendiagramm) mit ca. 2 mg/cm<sup>2</sup> gefunden, die höchste Korrosion bei einer Probe mit 20% MgO mit ca. 18 mg/cm<sup>2</sup>.

Sato *et al.* [sat91b] untersuchten die Stabilität von Mg-PSZ (TS und MS-grade) in Wasser bei 80-300°C und in 1 mol/kg HCl bei 80-140°C. In Wasser wurden die Proben bis 140°C nicht angegriffen, ab 200°C findet eine t→m Phasentransformation und Mg-Auslaugung statt. In HCl wurde keine t→m Phasentransformation, aber Mg-Auslaugung ab 80°C beobachtet. Daraus wurde geschlossen, daß die Auflösung von Mg<sup>2+</sup> nicht die t→m Phasentransformation induziert, sondern Materialfehler an der Oberfläche bildet. Intergranulare Risse wurden in Wasser ab 200°C und in HCl bei 140°C beobachtet.

Drennan *et al.* [dre93] berichten, daß der Angriff von Wasser auf Mg-PSZ bei 300°C und 7,7 MPa an Korngrenzen und magnesiumreichen Regionen in der Nähe von größeren t-Ausscheidungen stattfindet. Wenn die Auflösung in diesen Bereichen stattfindet, wird die strukturstabilisierende Matrix dort entfernt. Die benachbarten metastabilen tetragonalen Ausscheidungen werden angegriffen und wandeln in die stabile monokline Kristallstruktur um. Da diese Transformation eine Volumenvergrößerung zur Folge hat, entstehen Mikrorisse. Über Korngrenzen und Mikrorisse gelangt die korrosive Lösung in tiefere Bereiche der Keramik und zerstört das Gefüge allmählich. Die Stärke des Angriffs ist von der Stabilität der t-Ausscheidungen abhängig.

Untersuchungen von Sato *et al.* [sat92b] zeigten, daß Mg-PSZ von NaOH oberhalb von 200°C stark angegriffen wird. Die Gewichtsverluste von bis zu 15% und die (t,c)-Phasentransformation wurden mit einer von NaOH katalysierten Reaktion von MgO zu Mg(OH)<sub>2</sub> erklärt.

### 3.4.4.5 Angriff von Wasser auf $ZrO_2/Al_2O_3$ -Gemische

Hirano und Inada [hir91] untersuchen (Y,Ce)-TZP und Y-TZP mit 25%  $Al_2O_3$  in Wasser bei 180°C und 1 MPa. Die Y-TZP/ $Al_2O_3$ -Keramik wurde nach den von Y-TZP bekannten Mechanismen angegriffen, der (Y,Ce)-TZP/ $Al_2O_3$  Werkstoff dagegen zeichnete sich durch hohe hydrothermale Stabilität aus.

Sato und Shimada [sat84] fanden, daß die Stabilität von Y-TZP/ $Al_2O_3$  Werkstoffen mit steigendem  $Al_2O_3$ -Gehalt zunimmt. Sie führten dies auf eine Erniedrigung der freien Energie der t-Phase durch Legieren des Y-TZP mit  $Al_2O_3$  zurück.

Basu *et al.* [bas95, bas96] untersuchen  $Al_2O_3$  mit 5-20 vol% Y-TZP in Wasserdampf bei 150-250°C. Bis zu einer  $ZrO_2$ -Konzentration von 12 vol% findet nur eine geringe t→m Transformation statt, die maximale Transformationsrate wurde bei 15 vol%  $ZrO_2$  festgestellt. Alle Transformationsraten sind bei 250°C am höchsten.

Langzeituntersuchungen von Thompson und Rawlings [tho92a, tho92b] an  $Al_2O_3$  mit 20 Gew% Y-TZP in 20%iger HCl bei 80°C zeigten, daß das selektive Auslaugen von Yttrium mit folgender t→m Phasentransformation und Bildung von Rissen die mechanischen Eigenschaften des Materials stark verschlechtert.

### 3.4.5 Literaturüberblick über die hydrothermale Stabilität von $Al_2O_3$

#### 3.4.5.1 Stabilität von $Al_2O_3$ -Keramiken in Wasser, Säuren und NaOH

Oda *et al.* [oda97] fanden bei der Untersuchung von  $Al_2O_3$ -Keramiken mit verschiedenen Reinheitsgraden in Wasser bei 300°C und 8,6 MPa, daß der Gewichtsverlust der Keramiken hauptsächlich auf die Auflösung von Verunreinigungen an den Korngrenzen ( $SiO_2$ ,  $Na_2O$ ) zurückzuführen ist und mit steigender Reinheit des Werkstoffes stark abnahm. Bei einer Probe mit 99%  $Al_2O_3$  konnte  $AlOOH$  an der Oberfläche und die Bildung einer 300 µm dicken korrodierten Schicht beobachtet werden, die durch interkristalline Korrosion entstanden ist. Bei Proben mit 99,9% und 99,99%  $Al_2O_3$  konnten die Autoren keine korrodierte Schicht finden. Ähnliche Ergebnisse wurden von Kitaoka *et al.* [kit92] publiziert, die einen Werkstoff mit 99,3 %  $Al_2O_3$  untersuchten. Sie berichteten eine Auflösung einer Si, Ca und Na-haltigen Korngrenzphase in Wasser bei 300°C und 8,6 MPa.

Dawihl und Klingler [daw67] fanden, daß 99,9%  $Al_2O_3$  unter Normaldruck in konzentrierter HCl bis zur Siedetemperatur nur wenig angegriffen wird, nur konzentrierte  $H_2SO_4$  wirkt ab 100°C sehr korrosiv.  $Al_2O_3$  mit 3% Silikat-Zusatz wird von konzentrierter HCl und  $H_2SO_4$  schon bei Raumtemperatur durch Korngrenzenauflösung merklich angegriffen. Die Untersuchung von Saphir ergab zu Beginn durch Ausbildung von Ätzgruben eine höhere Lösungsgeschwindigkeit als bei gesintertem  $Al_2O_3$ . Nach Ausbildung dieser Ätzgruben stellte sich die normale  $Al_2O_3$ -Löslichkeit ein. Die (110)-Ebene unterliegt einem geringeren Angriff als die (001)-Ebene.

Genthe und Hausner [gen89, gen90b, gen92] untersuchten  $Al_2O_3$ -Keramiken mit verschiedensten Dotierungen ( $MgO$ ,  $Y_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $BaO$ ,  $SiO_2$ ) in konzentrierter HCl,  $H_2SO_4$ ,

H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> und HF bei Temperaturen bis 180°C. Sie fanden, daß die korrosive Wirkung der Säuren in der Reihenfolge HF > H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> > HCl > H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> abnimmt. Weiterhin hat die chemische Zusammensetzung der Korngrenzenphase einen großen Einfluß auf die Korrosionsbeständigkeit des keramischen Materials, wobei sich die Anwesenheit von SiO<sub>2</sub> besonders negativ auswirkt, da die dadurch gebildete silikathaltige Phase durch Säuren leicht angegriffen wird. Weitere Parameter sind die Porosität und das Mikrogefüge (Größe und Form der Körner). Proben ohne offene Poren bzw. mit großen Korngrößen sind korrosionsbeständiger. Einkristalle (Saphir bzw. Rubin) besitzen einen höheren Korrosionswiderstand als die polykristallinen Keramiken. In sauerstoffhaltiger HCl bei 25 MPa und 465°C wird 99,7% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nicht angegriffen [sch94, bou97d].

Sato *et al.* [sat92a] fanden, daß Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Keramiken in 25 mol/kg NaOH bei 175-250°C schon nach 24 Stunden sehr stark angegriffen werden, wobei ein Werkstoff mit 93% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eine viel geringere Korrosionsresistenz als ein Werkstoff mit 99,5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hatte. Die Korrosionsresistenz wird durch die Einlagerung von Ce-TZP-Partikeln verbessert [sat92b]. Genthe und Hauser [gen90b, gen92] untersuchten die Stabilität von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, das mit verschiedenen Fremdoxiden (SiO<sub>2</sub>, MgO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) dotiert wurde, in 10%iger NaOH bzw. 30%iger NaOH. Sie maßen für die SiO<sub>2</sub>-, MgO- und ZrO<sub>2</sub>-dotierten Werkstoffe sehr hohe Gewichtsverluste, während die Dotierung mit Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bzw. Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> den Korrosionswiderstand erhöhte.

### 3.4.5.2 Löslichkeit von Korund in Wasser, Säuren und Laugen bei hohen Temperatur und Drücken

Korund ist in Wasser unter hydrothermalen Bedingungen wenig löslich [and67, bec83, bur73, gan74, mor57, rag85]. Anderson und Burnham [and67] maßen bei 600 MPa und 700 – 900°C eine Löslichkeit von 430 – 1050 ppm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, während Burnham *et al.* [bur73] bei 600 MPa und 500 – 800°C nur 17 – 35 ppm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Lösung fanden. Die Ergebnisse von Becker *et al.* [bec83] (670°C / 250–500 MPa: 2,7 – 26,7 ppm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Ragnasdottir [rag85] (400 – 700°C / 100 – 300 MPa: 1,1 – 3,6 ppm Al), Morey [mor57] (107 MPa, 500°C: 1,8 ppm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) und Ganeyev [gan74] (20 – 200 MPa, 350 – 500°C: 8 – 185 ppm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) bestätigen die niedrigen Werte von Burnham.

Die Löslichkeit von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in HCl wurde von Korzhinskiy [kor87] bei 450 – 700°C, 100 – 200 MPa und einer HCl-Konzentration von 0,07 – 1,9 mol/l ausführlich untersucht. Er fand Löslichkeiten im Bereich von 38 ppm (450°C, 200 MPa, 0,07 mol/l HCl) – 19050 ppm (450°C, 200 MPa, 1,9 mol/l HCl). Die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Löslichkeit in dem untersuchten Temperatur- und Druck-Bereich ist stark abhängig von der Konzentration undissoziierter HCl und wenig abhängig vom Druck und der Temperatur. Ostapenko und Arapova [ost71] fanden bei 285°C und 450 bar in 2 bzw. 6 mol/l HCl ebenfalls eine sehr hohe Korund-Löslichkeit von 8300 ppm bzw. 17700 ppm.

In Alkalilaugen besitzt Korund ebenfalls eine gute Löslichkeit bei hohen Temperaturen und Drücken. Azaroual *et al.* [aza96] z.B. berichteten z.B. ein m<sub>Al</sub>/m<sub>K</sub> Verhältnis von 0,7 bei Untersuchungen zur Löslichkeit von Korund in KOH bei 400°C und 50 – 200 MPa, was einer Löslichkeit von 3600 ppm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in 0,1 mol/kg KOH entspricht. Yamaguchi *et al.* [yam62]

fanden in ihren Experimenten eine Löslichkeit von Korund in NaOH von 0,41 – 0,48 mol  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /mol NaOH bei 350 – 500°C und 50 – 150 MPa. Dies entspricht einem  $m_{\text{Al}}/m_{\text{Na}}$  Verhältnis von 0,96 – 1,11 und einer Löslichkeit von 4180 – 4890 ppm in 0,1 mol/kg NaOH.

Es wurde jedoch kontrovers diskutiert, welche aluminiumhaltigen Komplexe bei der Auflösung entstehen. Anderson und Burnham [and67] kombinierten ihre Daten mit denen von Barns *et al.* [bar63] und fanden, daß die Löslichkeit von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (600°C/1380 – 6000 bar) in KOH und NaOH unabhängig von der  $\text{OH}^-$  Konzentration ist. Sie folgerten daraus, daß der dominierende Komplex nicht merklich dissoziiert ist und schlugen die Reaktion  $(\text{Na,K})\text{OH} + \text{H}_3\text{AlO}_3 \rightarrow (\text{Na,K})\text{H}_2\text{AlO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  vor. Andere Autoren führten die hohe Korundlöslichkeit in NaOH oder KOH auf die Bildung von  $(\text{Na,K})\text{Al}(\text{OH})_4$  zurück [in aza96].

Azaroual *et al.* [aza96] kamen zu dem Schluß, daß in sehr verdünnten KOH-Lösungen (0,001 mol/kg) die Bildung von  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  bevorzugt ist, während bei höheren KOH-Konzentrationen der Komplex  $\text{KAl}(\text{OH})_4$  bevorzugt gebildet wird. Sie berechneten für die Reaktion  $\text{KAl}(\text{OH})_4 \rightarrow \text{K}^+ + \text{Al}(\text{OH})_4^-$  niedrigere log K-Werte als Pokrovskii und Helgeson [pok94, pok95].

## 4 Experimenteller Teil

### 4.1 Herstellung der kommerziell nicht erhältlichen Keramiken

Vier der acht untersuchten keramischen Werkstoffe, zwei hochreine Aluminiumoxide und zwei Zirkonoxide, wurden von mir im Arbeitsbereich Technische Keramik der Technischen Universität Hamburg-Harburg selbst hergestellt. Die Dotierung der Zirkonoxidpulver und der Verunreinigungsgehalt aller verwendeten Pulver sind in Tabelle 4.1 aufgeführt.

Tab. 4.1: Chemische Zusammensetzung der Pulver

Pulver	Dotierung [Gew%]	SiO <sub>2</sub> [ppm]	TiO <sub>2</sub> [ppm]	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [ppm]	Na <sub>2</sub> O [ppm]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [ppm]	SO <sub>3</sub> [ppm]
SCMg 3.4	3,4 MgO	1000	1300	<100	--	--	200
TZ3Y	5,18 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40	--	<20	130	<50	--
TZ12Ce	15,7 CeO <sub>2</sub>	70	--	80	80	<1000	--

Pulver	Na [ppm]	Si [ppm]	Ca [ppm]	Fe [ppm]	Mg [ppm]	Li [ppm]
Condea Ceralox HPA 0.5	26	24	10	9	310	--
Taimei DAR	4	8	1	7	1	--
Spinell	9	12	8	5	--	6

#### 4.1.1 (Mg,Y)-PSZ

Als Ausgangsstoffe für die Herstellung des (Mg,Y)-PSZ wurden die Pulver SCMg 3.4 (MEL Chemicals, Manchester, GB), TZ 3Y (Tosoh, Japan) und Spinell (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Condea Ceralox) verwendet [mes96]. Die Pulver wurden gemischt (Gesamtzusammensetzung siehe Tabelle 4.2) und in einem Polyethylenbehälter zusammen mit Mahlkugeln aus 3Y-TZP 4 Stunden in Ethanol attritiert. Die entstandene Suspension wurde durch ein 25 µm-Sieb gesiebt und das Ethanol im Rotationsverdampfer fast vollständig abgezogen. Diese, gerade noch fließfähige Suspension wurde in ein Glasgefäß gegossen und an der Luft getrocknet. Das getrocknete Pulver wurde zerkleinert und durch ein 140µm-Sieb gesiebt.

Grünkörper wurden durch uniaxiales Vorpressen mit fliegender Matrize bei einem Druck von 50 MPa, Einschweißen in Folie und kaltisostatisches Nachpressen in einem Ölbad bei 500 MPa hergestellt.

Die Grünkörper wurden in einem Kammerofen unter Luftatmosphäre verdichtet. Abbildung 4.1 zeigt die beim Sintervorgang eingestellten Aufheiz- und Abkühlraten. Die Plättchen werden zur Vermeidung von großen Poren eine Stunde bei 1400°C vorgeglüht (A) und bei

1720°C zwei Stunden im kubischen Einphasengebiet gesintert (B). Danach folgt eine eutektoide Glühbehandlung zur Erzeugung umwandlungsfähiger t-Phase bei 1400°C (1,5 h; C) und das Abkühlen auf Raumtemperatur.

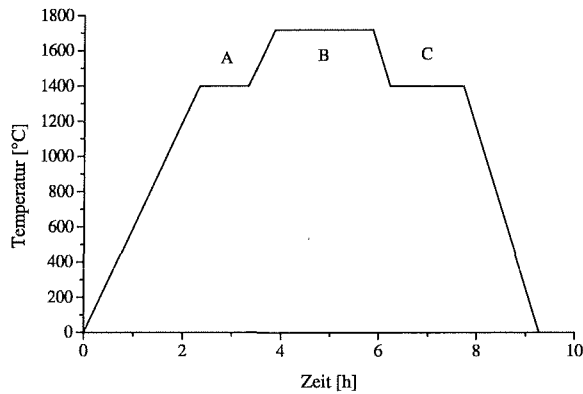


Abb. 4.1: Sinterdiagramm (Mg,Y)-PSZ, Aufheizrate: 10°C/min, Abkühlrate: 15°C/min

Tab. 4.2: Zusammensetzung des (Mg,Y)-PSZ Pulvers

MgO [Gew%]	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> [Gew%]	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [Gew%]	TiO <sub>2</sub> [Gew%]	SiO <sub>2</sub> [Gew%]	SO <sub>3</sub> [ppm]	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [ppm]	Na <sub>2</sub> O [ppm]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [ppm]
2,64	1,82	1,07	0,1	0,08	155	<80	27	<10

#### 4.1.2 Ce-TZP

Das Pulver TZ-12Ce (Tosoh, Japan) wurde zur Herstellung von Ce-TZP verwendet. Dieses Pulver wurde durch uniaxiales Vorpressen bei 32 MPa und kaltisostatisches Nachpressen bei 800 MPa verdichtet. Der so entstandene Grünkörper wurde bei 1600°C 30 Minuten (Abb.4.2) lang gesintert.

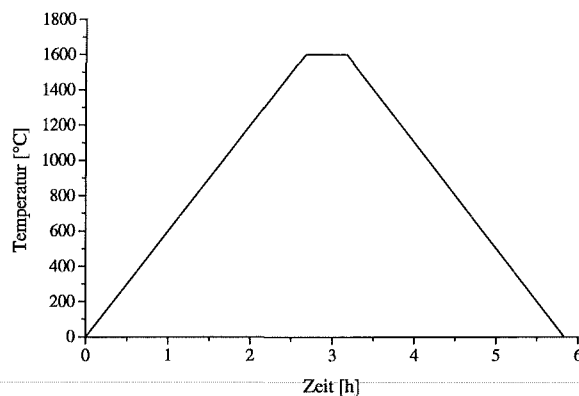


Abb. 4.2: Sinterdiagramm Ce-TZP, Aufheizrate: 10°C/min, Abkühlrate: 10°C/min



### 4.1.3 Aluminiumoxide

Zur Herstellung von Plättchen aus hochreinem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wurden die ultrafeinen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulver Taimei DAR bzw. Condea Ceralox HPA 0.5 durch uniaxiales Pressen in einer Stahlmatrize bei 32 MPa und kalt isostatisches Pressen bei 800 MPa verdichtet. Die entstandenen Grünkörper wurden in Luft bei 1350°C (Taimei DAR) bzw. 1450°C (Ceralox HPA 0.5) gesintert (Abb 4.3). Die Keramiken werden im folgenden mit TAI (Taimei DAR) bzw. HPA (Ceralox HPA 0.5) bezeichnet.

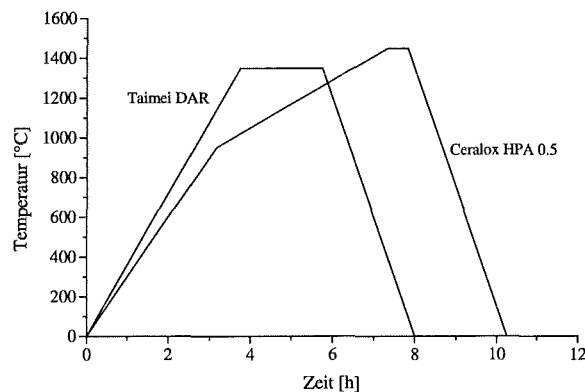


Abb. 4.3: Sinterdiagramm: Taimei DAR, Aufheizrate: 6°C/min, Abkühlrate: 10°C/min  
Ceralox HPA 0.5, Aufheizrate 1: 5°C/min, Aufheizrate 2: 2°C/min, Abkühlrate: 10°C/min

## 4.2 Beschreibung der verwendeten Korrosionstestanlage

Zur Durchführung der Korrosionsexperimente wurde eine Anlage mit einem Doppelrohrreaktor entwickelt und patentiert [bou96]. Ein Rohr aus der Nickelbasislegierung Inconel 625 stellt die Druckbeständigkeit des Reaktors sicher, während ein in dieses Rohr eingeschobenes  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramikrohr die benötigte Korrosionsbeständigkeit hat. Der Raum zwischen den beiden Rohren wird an den Enden mit zwei O-Ringen abgedichtet und ist mit Wasser gefüllt. Er wird über ein Druckmittlersystem an den Hauptflüssigkeitsstrom gekoppelt, so daß innerhalb und außerhalb des Keramikrohres der gleiche Druck herrscht (Abb. 4.4). Somit treten am keramischen Rohr keine Spannungen auf, die die Zerstörung der spröden Keramik zur Folge hätten. Der Druckmittler ist ein mit Wasser gefülltes Rohr aus Inconel 625, in dem sich ein 20 mm langer Teflon-Kolben befindet.

In das keramische Rohr wird zur besseren Eingrenzung des Probenraumes am Rohreingang ein Keramikstab eingeschoben [bou97b]. Ein weiterer Keramikstab wird am Rohrausgang zur Positionierung der keramischen Prüflinge eingebracht. Beide Keramikstäbe dienen außerdem der Erzielung einer konstanten Temperatur im Probenraum. Die Temperatur im Probenraum wird vor den Korrosionsexperimenten mit einem verschiebbaren Thermoelement gemessen, das sich in einer Titankapillare befindet. Diese Messungen werden mit reinem Wasser durchgeführt, um Korrosionseinflüsse auszuschließen. Die Unterschiede zwischen Außen- und Innentemperatur des Reaktors betragen bei einer Innentemperatur von 240°C – 390°C ca. 5°C

– 15°C, bei 420°C – 440°C ca. 30 – 60°C und bei 500°C ca. 30 – 80°C. Als Betriebstemperatur wird im Folgenden die Reaktorinnentemperatur angegeben.

Der Reaktor wird mit drei elektrischen Widerstandsheizungen mit 630, 400 und 315 Watt Leistung, die auf das Inconel-Rohr aufgeschoben sind, beheizt. Jede Heizung wird getrennt geregelt. Zwei Kühlmanschetten, eine 50 mm lange vor dem beheizten Teil des Rohres und eine 50 mm lange danach, stellen sicher, daß die Feed-Lösung außerhalb des beheizten Bereichs Raumtemperatur besitzt. Als Kühlmittel wird auf 20°C temperiertes Wasser verwendet.

Die Feed-Lösung wird mittels einer HPLC-Pumpe gefördert, auf den gewünschten Druck komprimiert und in den Reaktor eingespeist. Der gewünschte Druck wird mit einem elektro-pneumatisch betriebenen Druckregler, dessen mediumberührte Teile aus der Nickelbasislegierung Hastelloy C 22 sind, eingestellt und geregelt. Die aus dem Druckregler kommende Flüssigkeit wird in einem PVC-Behälter aufgefangen. Die HPLC-Pumpe, der Reaktor und der Druckmittler werden mit 1/4"-Rohren aus Titan verbunden.

Die Steuerung der Pumpe, des Druckreglers und der Heizung sowie die Datenaufnahme werden von einem PC mit Hilfe des Programmes Paragon 550 und dem Meßwerterfassungs- und Regelungssystem Datascan 7000 ausgeführt.

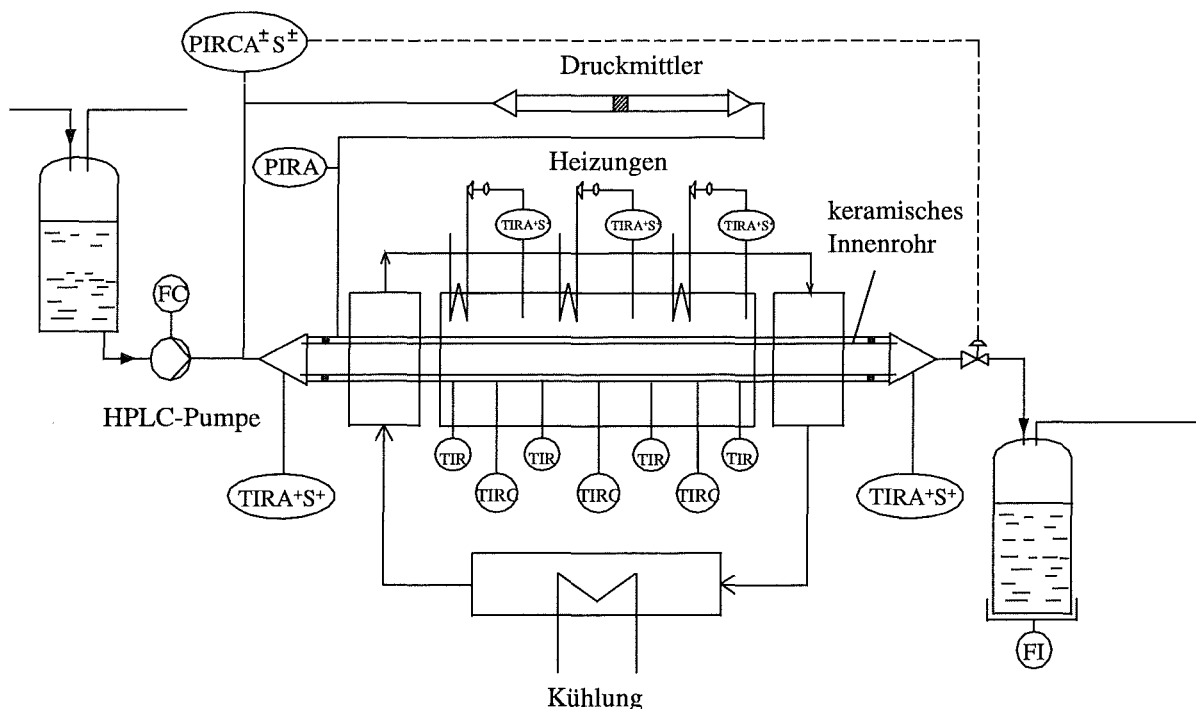


Abb 4.4: Fließbildschema des Korrosionsteststands (P = Druck, T = Temperatur, A = Alarm, S = Schalter, F = Durchfluß, C = Regelung, I = Meßwerterfassung, R = Meßwertaufzeichnung)

### 4.3 Versuchsdurchführung

Alle Keramikplättchen wurden vor den Korrosionsexperimenten in Probekörper mit den ungefähren Abmaßen  $23 \times 9 \times 4 \text{ mm}^3$  getrennt. Diese Proben wurden mit Diamantpoliersuspensionen auf eine Rauigkeit von  $1 \mu\text{m}$  poliert und in der Mitte des Reaktors plaziert. Die Keramikstäbe wurden in das Keramikrohr eingeführt und die Apparatur verschlossen. Der Betriebsdruck wurde durch die Förderung von destilliertem Wasser aufgebaut. Nach der Überprüfung der Anlagendichtigkeit wurde der Reaktor auf Betriebstemperatur geheizt. Danach wurde die Anlage mit der jeweiligen Feed-Lösung betrieben (Tab. 4.3).

Im Versuchsreaktor wurden keine Cl, S oder P-haltigen organischen Stoffe oxidiert, sondern verdünnte Mineralsäuren, Salze und Natronlauge mit oder ohne Sauerstoffzusatz als Feed-Lösung verwendet. Die verwendeten Feed-Lösungen sollen reale SCWO-Lösungen, wie sie nach der Oxidation der Schadstoffe vorliegen, simulieren. Der Sauerstoff wurde durch die katalytische Zersetzung von Wasserstoffperoxid an einem Platinkatalysator im kalten Teil des Reaktors erzeugt. Ein Katalysator ist notwendig, da die thermische Zersetzung von Wasserstoffperoxid unter diesen Bedingungen zu langsam ist [cro97].

Die Anlage wurde kontinuierlich mit einem Feed-Durchsatz von  $50 \pm 4 \text{ g}$  pro Stunde betrieben. Dies entspricht einer Durchflußgeschwindigkeit von  $0,3 \pm 0,02 \text{ mm/s}$  bei 27 MPa und  $240^\circ\text{C}$  und  $2,2 \pm 0,2 \text{ mm/s}$  bei 27 MPa und  $500^\circ\text{C}$ .

Tab.4.3: Feed-Lösungen und Versuchsbedingungen,  $P=27 \text{ MPa}$ , Versuchsdauer:  $X=50 \text{ h}$ ,  $Y=100 \text{ h}$ ,  $Z=200 \text{ h}$

Lösung	Konzentration [mol/kg]	Temperatur [°C]						
		240	290	340	390	420	440	500
H <sub>2</sub> O					Z			Z
HCl	0,1	X,Y,Z	X,Y,Z	X,Y,Z	X,Y,Z	X,Y,Z	X,Y,Z	X,Y,Z
HCl / O <sub>2</sub>	0,1 / 1,6			X	X			X
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,1				X			
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / O <sub>2</sub>	0,1 / 1,6	X	X	X	X			X
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,1	X	X	X	X			X
NaCl	0,1			X				
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / O <sub>2</sub>	0,1 / 1,6			X				
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> / Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0,05 / 0,05			X				
NaOH	0,1		X	X	X			

## 4.4 Analytik

### 4.4.1 Bestimmung der Masseänderungen

Zur Bestimmung der Masseänderungen wurden die Proben jeweils vor und nach dem Experiment im Ultraschallbad gesäubert, mit Aceton abgespült, im Vakuumtrockenschrank über Nacht getrocknet und gewogen.

### 4.4.2 Oberflächenuntersuchungen

Die Gefüge der unbehandelten Proben und die Veränderungen an der Oberfläche der korrodierten Keramiken wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM, LEO 982 Gemini) untersucht. Zur Vermeidung von Aufladungen wurden die Keramiken mit einem elektrisch leitenden Kleber auf einem Probenhalter befestigt und mit Kohlenstoff bedampft. Die unbehandelten Proben wurden vor der Bedampfung bei Raumtemperatur mit konzentrierter HF oder thermisch geätzt.

### 4.4.3 Korngrenzenuntersuchungen

Für die Untersuchung der Korngrenzen im Transmissions-Elektronenmikroskop (TEM) wurden von den Zirkondioxidproben mit einer Diamantsäge (Fa. Well) ca. 400  $\mu\text{m}$  dicke Plättchen von jeder Keramik abgetrennt. Mit Hilfe eines Ultraschallbohrers (Fa. Gatan) ließen sich von diesen Plättchen Scheiben mit einem Durchmesser von 3 mm ausschneiden. Diese Keramikscheiben konnten mittels einer speziellen Probendünnschlifftechnik für die TEM-Präparation auf die gewünschte Dicke von 100  $\mu\text{m}$  planparallel abgetragen werden. Anschließend erfolgte ein beidseitiges Dimpeln der Probenoberfläche mit dem Gatan-Grinder bis zu einer Restdicke von 20  $\mu\text{m}$  an der Dimpelkuhle (20  $\mu\text{m}$  Abtrag mit 6  $\mu\text{m}$  Diamantpaste, dann je 10  $\mu\text{m}$  Abtrag mit 3 und 1  $\mu\text{m}$  Diamantpaste bei 22 g Druck auf die Probe). Die Proben wurden danach in einem Ionendünngerät (PIPS, Fa. Gatan) unter beidseitigem Beschuß mit Argon-Ionen unter einem Winkel von  $6^\circ$  und einer Spannung von 4 kV bis zum Einsetzen der Perforation gedünnt. Die so hergestellten Proben wurden in einem TEM (Fa. Jeol) mit 200 kV Beschleunigungsspannung untersucht, die chemische Zusammensetzung der verschiedenen Phasen wurde mit energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX) bestimmt. Diese Messungen wurden von Herrn Dr. M.Gülgün am MPI für Metallforschung in Stuttgart durchgeführt.

### 4.4.4 Bestimmung der Eindringtiefe

Zur Bestimmung der Eindringtiefe der korrosiven Lösung ins Material wurde von den korrodierten Proben ein 5 mm langes Stück abgetrennt. Dieser Querschnitt wurde in hochabriebfestem Einbettmittel (Xetex 800) eingebettet, poliert und mit Kohlenstoff bedampft. Die Eindringtiefe wurde mit einem Lichtmikroskop (Leica DM/RM) oder einem REM gemessen. Chemische Veränderungen in der angegriffenen Schicht wurden mit EDX (Oxford Link Isis 3000) erfaßt.

#### 4.4.5 Phasenzusammensetzung der Zirkonoxide

Die Volumenanteile der  $ZrO_2$ -Phasen (kubisch + tetragonal, monoklin) wurden mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) bestimmt. Die benutzten Geräte (Siemens D 5000, Philips PW 1729) waren beide mit Zweikreisgoniometern ausgestattet und arbeiteten mit Cu ( $K_{\alpha 1}$ - und  $K_{\alpha 2}$ )-Röntgenstrahlung und Nickelfiltern zur Monochromatisierung. Die Intensitäten der (111) - und  $(11\bar{1})$  - Peaks der monoklinen Phase und des (111) - Peaks der tetragonalen und kubischen Phase wurden vom Auswerterechner der Diffraktometer ermittelt.

Der Volumenanteil der monoklinen Phase am Gesamtvolumen der  $ZrO_2$ -Keramiken vor und nach den Korrosionsexperimenten wurde aus diesen Peakintensitäten mit der Gleichung 4.1 [gar72b] berechnet:

$$V_m = \frac{I(11\bar{1})_m + I(111)_m}{I(11\bar{1})_m + I(111)_m + I(111)_{c,t}} \quad (4.1)$$

Der Volumenanteil der umwandlungsfähigen t-Phase ( $V_t$ ) von Mg-PSZ und (Mg,Y)-PSZ wurde nach Gleichung 4.2 aus der Differenz der monoklinen Volumenanteile der Bruchfläche ( $V_{m,Bruch}$ ) und der polierten unbehandelten Oberfläche ( $V_{m,poliert}$ ) errechnet.

$$V_t = V_{m,Bruch} - V_{m,poliert} \quad (4.2)$$

#### 4.4.6 Weitere Analysemethoden

Zur Bestimmung der Gesamtzusammensetzung der kommerziell erhältlichen Keramiken wurden 0,1 – 0,3 g der verschiedenen Werkstoffe in einer Kugelmühle mit Wolframcarbid-Auskleidung und Wolframcarbid-Kugeln gemahlen. Das entstehende Pulver wurde mit einem Druckaufschluß (FZM) oder einem Schmelzaufschluß und anschließendem Kochen in halbkonzentrierter HCl (FZT, Al23, DYN) in Lösung gebracht. Die verwendeten Bedingungen sind in Tabelle 4.4 aufgelistet. Die Lösung wurde verdünnt und mit optischer Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) analysiert.

Tabelle 4.4: Aufschlußbedingungen für kommerziell erhältliche Keramiken

Keramik	Aufschlußmittel	Mischungsverhältnis	Temperatur [°C]	Dauer [h]
FZM	HCl : HF : H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3 : 1,4 : 1	180-200	6
FZT	Li <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	--	1200	1
Al23	Li <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	--	1200	1
DYN	Li <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	--	1200	1

Die chemische Zusammensetzung der Korrosionsprodukte, die sich auf behandelten Proben gebildet hatten, wurde mit REM/EDX und XRD (Beugungswinkel  $2\theta$  von  $2^\circ$ - $70^\circ$ ) gemessen.

## 5 Ergebnisse

### 5.1 Physikalische Eigenschaften der eingesetzten Lösungen

Eine besondere Wichtigkeit für die korrosive Wirkung eines Mediums hat die Dichte, die Dielektrizitätskonstante das Ionenprodukt des Lösungsmittels und die Dissoziation der gelösten Spezies. Für die in dieser Arbeit verwendeten Lösungen sind diese Werte in Tabelle 5.1.1 aufgelistet.

Tab. 5.1.1: Physikalische Eigenschaften von Wasser und 0,1 molaren wäßrigen Lösungen bei 27 MPa [asm92]

	240°C	290°C	340°C	390°C	420°C	440°C	500°C
$\rho$ H <sub>2</sub> O [kg/m <sup>3</sup> ]	836,3	763,7	660,9	358,2	155,4	131,4	99,6
$\epsilon$ H <sub>2</sub> O	29,7	23,0	16,6	6,0	2,2	1,9	1,6
IP H <sub>2</sub> O	-11,01	-11,07	-11,52	-14,86	-19,69	-20,55	-21,79
$\alpha$ (NaOH)	0,69	0,56	0,40	0,11	--	--	--
$\alpha$ (HCl)	0,99	0,86	0,34	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$3,6 \cdot 10^{-6}$	$8,6 \cdot 10^{-7}$	$6,7 \cdot 10^{-8}$
$\alpha$ (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	0,87	0,70	0,35	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-13}$	$4,9 \cdot 10^{-15}$	$4,0 \cdot 10^{-17}$
$\alpha$ (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	0,04	0,01	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$3,6 \cdot 10^{-12}$	$<10^{-20}$	$<10^{-20}$

$\rho$  = Dichte,  $\epsilon$  = Dielektrizitätskonstante, IP = Ionenprodukt,  $\alpha$  = Dissoziationsgrad

## 5.2 Charakterisierung der keramischen Werkstoffe

### 5.2.1 Mg-PSZ (FZM, Friatec)

Der Werkstoff FZM der Friatec AG ist ein auf maximale Festigkeit ausgelegter Mg-PSZ mit einer Dichte von  $5670 \text{ kg/m}^3$ . Wie aus Abbildung 5.2.1<sup>1</sup> ersichtlich ist, besteht die Keramik aus einer Matrix von kubischen Körnern mit einer durchschnittlichen Korngröße von  $44 \mu\text{m}$ . Mittels Sintern im kubischen Einphasengebiet bei  $1760^\circ\text{C}$  und langsamen Abkühlen wurden 22 vol% umwandlungsfähige tetragonale Ausscheidungen (Abb 5.2.2) und 9 vol% monokline Ausscheidungen in der Matrix generiert. Ein Teil dieser m-Partikel sind inhomogen gewachsene, sogenannte „large random“-Ausscheidungen. Abbildung 5.2.3 zeigt, daß diese sich an den Korngrenzen befinden und eine Länge von bis zu  $3 \mu\text{m}$  erreichen können.

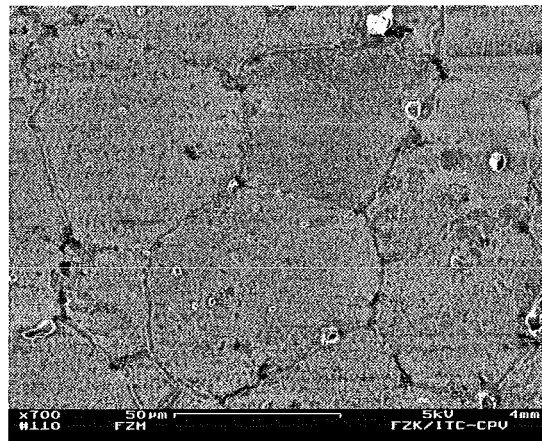


Abb. 5.2.1 Mikrostruktur von Mg-PSZ (thermisch geätzter Anschliff,  $1400^\circ\text{C}$ , 3 h)

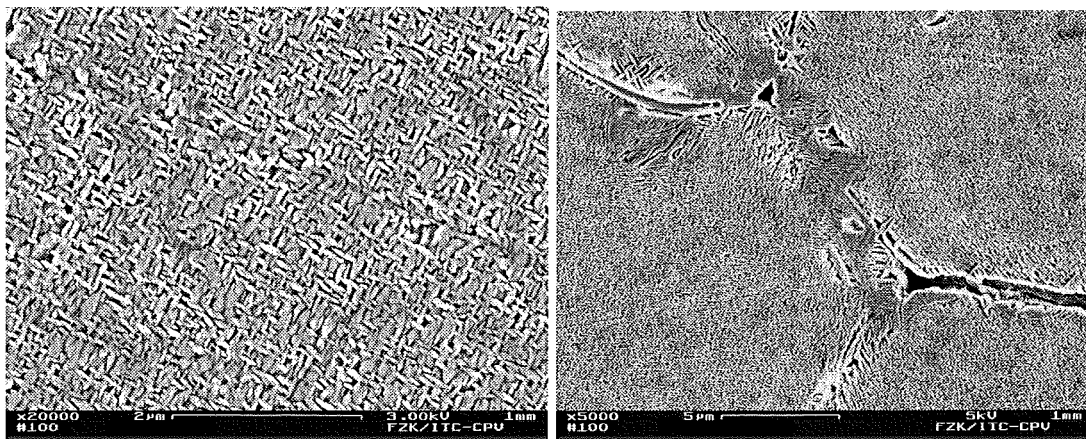


Abb. 5.2.2: intragranuläre t-Ausscheidungen

Abb. 5.2.3: Korngrenzphase mit large random Ausscheidungen

(REM-Aufnahmen chemisch geätzter Anschliffe, HF 5 min.)

<sup>1</sup> In Zeile 1 der REM-Aufnahmen-Beschriftung ist angegeben: Vergrößerung, Maßstab, Beschleunigungsspannung und Arbeitsabstand

Röhrenartige Poren mit einem Durchmesser von 3 – 5  $\mu\text{m}$ , die sich bis in innere Bereiche der Probe erstrecken, konnten mit REM-Analysen gefunden werden.

Da sich neben  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  erhebliche Mengen des Glasbildners  $\text{SiO}_2$  (Tab. 5.2.1) als Verunreinigung in diesem Material befinden, konnten sich Ausfällungen einer zweiten Phase und Taschen mit einer dritten Phase bilden (Abb.5.2.4, 5.2.5). Mit TEM-Untersuchungen konnte gezeigt werden, daß die zweite Phase kristallin ist und neben geringen Mengen von Aluminium und Zirkonium hauptsächlich Magnesium und Silizium (Verhältnis etwa 1,5 – 2 : 1) enthält. Die kristallographische Analyse zeigte, daß diese Phase aus Forsterit ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ), einer zu den Inselsilikaten gehörenden Verbindung, besteht. Die dritte Phase ist amorph und besteht aus Aluminium und Silizium im Verhältnis 1:1 und geringen Mengen Zirkonium. Diese zusätzlichen Phasen befinden sich mit hoher Wahrscheinlichkeit an den Tripelpunkten und Korngrenzen des Materials. Eine genaue Zuordnung war nicht möglich, da aufgrund der sehr großen Korngröße keine genügend große Anzahl klar erkennbarer Korngrenzen zur Analyse in den durchstrahlbaren Bereichen der TEM-Probe gefunden werden konnten.

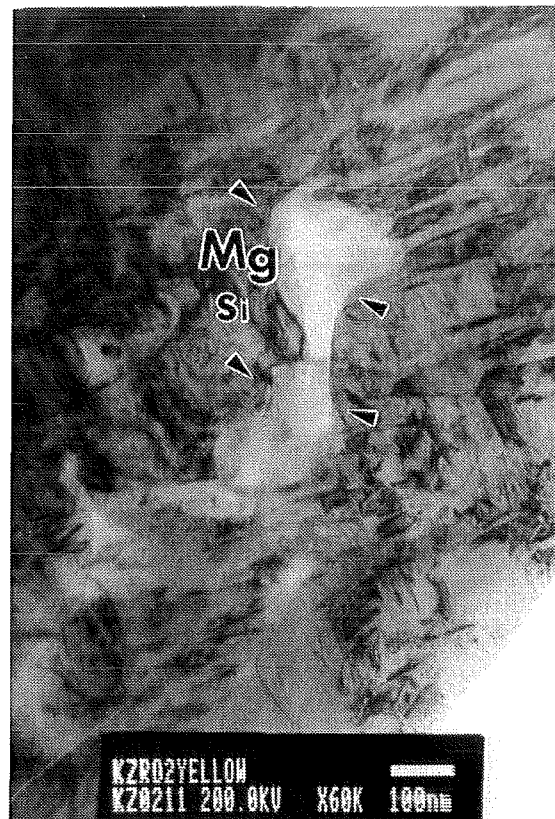
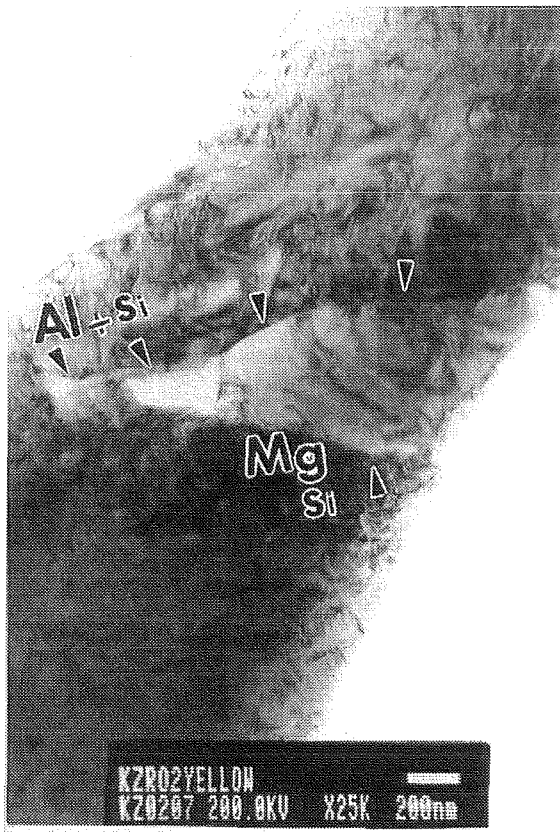


Abb. 5.2.4: TEM-Bild von beiden von Verunreinigungen gebildeten Phasen in Mg-PSZ

Abb. 5.2.5: TEM-Bild der kristallinen zweiten Phase in Mg-PSZ

Tab. 5.2.1: Zusammensetzung von Mg-PSZ

MgO [Masse%]	$\text{Al}_2\text{O}_3$ [Masse%]	$\text{SiO}_2$ [Masse%]	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ [ppm]	CaO [ppm]
3,44	1,32	0,25	480	370



### 5.2.2 (Mg,Y)-PSZ

Der hier verwendete (Mg,Y)-PSZ ist ein im Hinblick auf Festigkeit und Gehalt an umwandlungsfähiger t-Phase optimierter  $ZrO_2$ -Werkstoff. Die Dispergierung von Spinell-Körnchen in die  $ZrO_2$ -Matrix führt zur Ausbildung eines feinkörnigen Gefüges. Durch die Optimierung der Abkühl- und Glühdauer wird eine Maximierung des Gehalts an umwandlungsfähiger t-Phase erzielt. Kleine Körner und ein hoher Gehalt an t-Phase wirken sich positiv auf die Festigkeit des Werkstoffs aus. Die Abbildung 5.2.6 zeigt das Gefüge einer polierten und thermisch geätzten Probe. Die mittlere Korngröße beträgt  $16 \mu m$ . Die Spinell-Körnchen sind gleichmäßig in den Korngrenzen und im Korninneren verteilt. Poren sind in diesem Material weit weniger vorhanden als in Mg-PSZ, sie haben einen Durchmesser von ca.  $0,5 \mu m$ . Der Anteil der m-Phase beträgt 15 vol%, der Gehalt an umwandlungsfähiger t-Phase wurde zu 33 vol% bestimmt.

Die Korngrenzen enthalten keine amorphe Phase (Abb. 5.2.7). Die Phasengrenze zwischen den Spinell-Partikeln und der  $ZrO_2$ -Matrix enthalten Risse (Abb. 5.2.8), die entweder wegen unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Spinell und  $ZrO_2$  oder wegen Zwillingsbildung der Matrix entstanden sind. Außerdem könnte dort ein sehr dünner Korngrenzenfilm existieren. Dies muß noch mit HREM-Studien geklärt werden.

Die spezifische Dichte der Keramik wurde geometrisch zu  $5680 \text{ kg/m}^3$  (97,4 % der theoretischen Dichte (TD)) bestimmt ( $TD = 5830 \text{ kg/m}^3$  [mes96]).

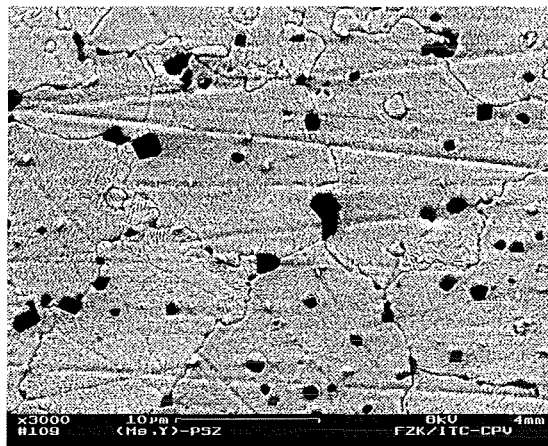


Abb. 5.2.6: Mikrostruktur von (Mg,Y)-PSZ

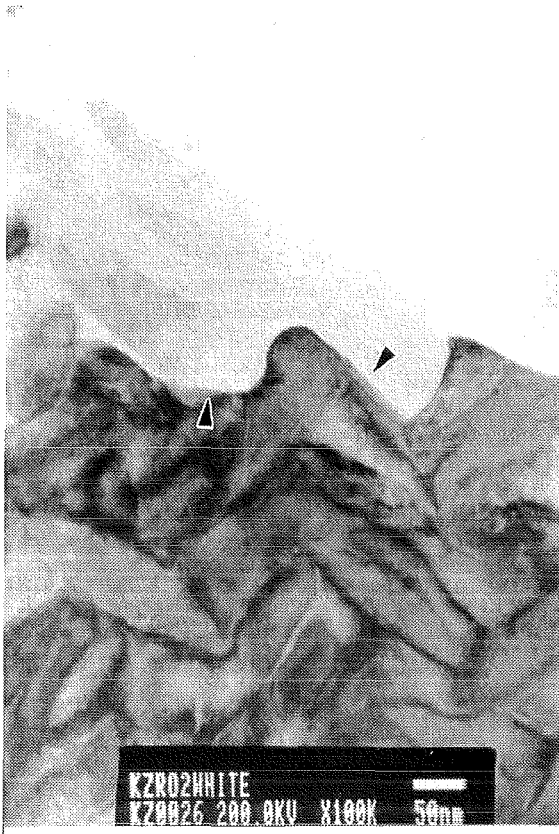


Abb. 5.2.7: Saubere Korngrenzen in (Mg,Y)-PSZ



Abb. 5.2.8: Risse zwischen Spinell-Partikeln und der Matrix

### 5.2.3 Ce-TZP

Diese Keramik ist ein typischer TZP-Werkstoff, der aus 100% metastabilen tetragonalen Kristalliten aufgebaut ist. Sie hat eine spezifische Dichte von  $6170 \text{ kg/m}^3$ . Die mittlere Korngröße beträgt  $3 \mu\text{m}$ , die Korngrößenverteilung ist eng (Abb.5.2.9). Es sind sehr wenige Poren vorhanden, die Größe dieser Poren liegt bei ca.  $0,5 \mu\text{m}$ . Es konnte keine andere kristalline Phase und kein amorpher Film an den Korngrenzen gefunden werden. Bemerkenswert ist allerdings das häufige Auftreten von koinzidenten Gitterorientierungen. Dort haben Korngrenzen eine besonders niedrige Energie und erhöhen daher die Stabilität des Werkstoffes gegen korrosiven Angriff.



Abb. 5.2.9: TEM-Aufnahme des Gefüges von Ce-TZP

#### 5.2.4 Umwandlungsverstärktes Aluminiumoxid (FZT, Friatec)

Der Werkstoff FZT der Friatec AG ist ein umwandlungsverstärktes Aluminiumoxid (Zirconia Toughened Alumina, ZTA) mit 10 Masse% kubisch stabilisiertem  $ZrO_2$ . Die Einlagerung von  $ZrO_2$ -Teilchen in die  $Al_2O_3$ -Matrix erhöht die Resistenz der Keramik gegen Schlag- und Thermoschockbeanspruchungen erheblich. Der Verstärkungsmechanismus beruht auf der energieverbrauchenden Phasenumwandlung von c- $ZrO_2$  in m- $ZrO_2$ .

Die durchschnittliche  $Al_2O_3$ -Korngröße beträgt  $5\ \mu m$ , die  $ZrO_2$ -Einlagerungen haben eine Korngröße von  $<2\ \mu m$  (Abb 5.2.10). Eine Dichte von  $4070\ kg/m^3$  wurde durch einstündiges Sintern bei  $1720^\circ C$  erreicht (Herstellerangabe). Die nach einem  $Li_2B_4O_7$ -Aufschluß mit ICP-OES gemessene chemische Zusammensetzung des Werkstoffs ist in Tabelle 5.2.2 angegeben.

Tab. 5.2.2: Chemische Zusammensetzung von FZT

$Al_2O_3$ [Masse%]	$ZrO_2$ [Masse%]	$Y_2O_3$ [Masse%]	$Fe_2O_3$ [Masse%]	$SiO_2$ [ppm]	MgO [ppm]	CaO [ppm]	$TiO_2$ [ppm]
88,65	9,23	0,74	1,22	810	500	170	130

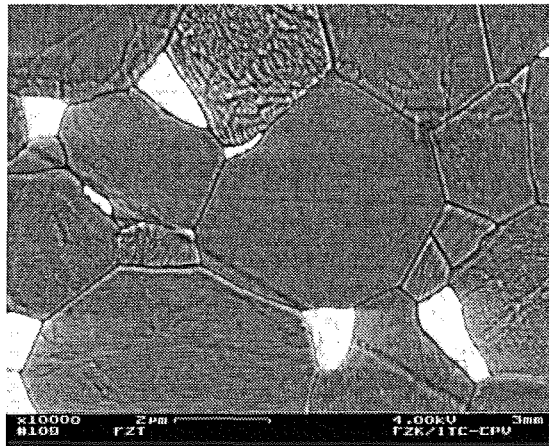


Abb. 5.2.10: Gefüge von FZT

### 5.2.5 Hochreine Aluminiumoxide

Die Gefüge der beiden hochreinen, feinkörnigen Aluminiumoxid-Keramiken sind in Abbildung 5.2.11 und 5.2.12 zu sehen. Die Größe und Häufigkeit von Poren ist bei HPA größer als bei TAI, da das Ceralox HPA 0.5 Pulver stärker als das Taimei DAR Pulver agglomeriert ist. Gefügedefekte aufgrund zu geringer Pulververdichtung sind bei HPA ebenfalls beobachtet worden (Abb. 5.2.13). Die durchschnittlichen Korngrößen wurden zu 1,7  $\mu\text{m}$  (TAI) bzw. 1,3  $\mu\text{m}$  (HPA) bestimmt [sei96].

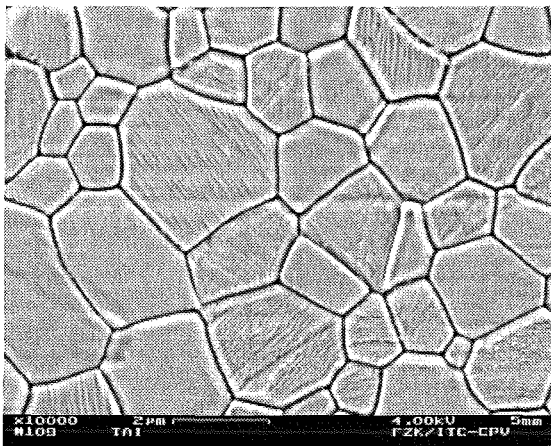


Abb. 5.2.11: Gefüge von TAI

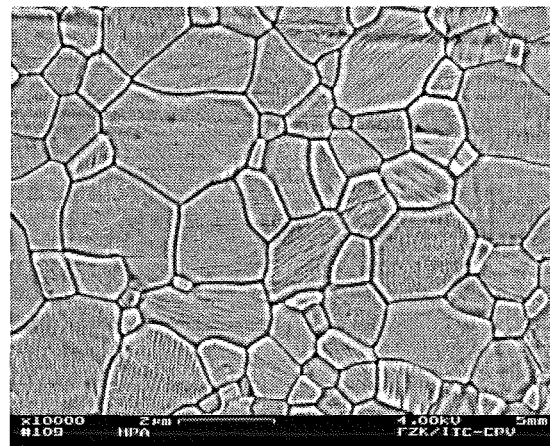


Abb. 5.2.12: Gefüge von HPA

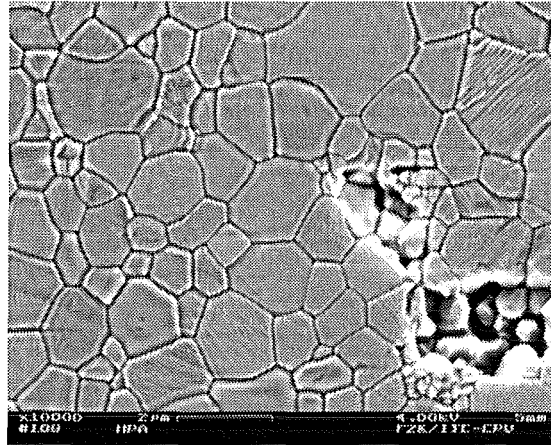


Abb.5.2.13: Gefügedefekte bei HPA

### 5.2.6 Kommerziell erhältliche Aluminiumoxide

Der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Werkstoff Degussit Al23 (Friatec) ist ein handelsübliches Produkt, das mit 0,26 Masse% MgO als Sinterhilfsstoff versetzt wurde und die üblichen Verunreinigungen  $\text{SiO}_2$ , CaO,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{TiO}_2$  enthält (Tab. 5.2.3). Die Korngrößenverteilung ist sehr weit (Abb. 5.2.14), es werden Körner mit 5  $\mu\text{m}$  und mit 40  $\mu\text{m}$  Korngröße gefunden. Die durchschnittliche Korngröße liegt bei 13  $\mu\text{m}$ . Die Dichte des Werkstoffs liegt bei 3890  $\text{kg}/\text{m}^3$ .



Abb. 5.2.14: Gefüge von Degussit Al23

Dynalox A100 ist eine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramik der Firma Dynamic Ceramic Ltd.. Sie enthält 0,1 Masse% MgO als Sinterhilfsstoff, 1130 ppm  $\text{ZrO}_2$ , 90 ppm  $\text{Y}_2\text{O}_3$  und die für kommerziell erhältliche Aluminiumoxide typischen Verunreinigungen (Tab. 5.2.3). Es wurde eine durchschnittliche Korngröße von 14  $\mu\text{m}$  gemessen. Wie Abbildung 5.2.15 zeigt, ist das Gefüge jedoch sehr inhomogen. Die Dichte des Werkstoffs ist mit 3860  $\text{kg}/\text{m}^3$  etwas geringer als bei Degussit Al23.

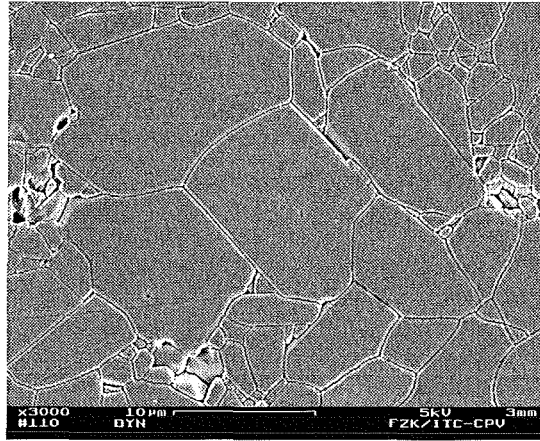


Abb. 5.2.15: Gefüge von Dynalox A100

Tab. 5.2.3: Verunreinigungen in den kommerziell erhältlichen  $Al_2O_3$ -Werkstoffen

Keramik	MgO [Masse%]	TiO <sub>2</sub> [ppm]	SiO <sub>2</sub> [ppm]	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [ppm]	CaO [ppm]	ZrO <sub>2</sub> [ppm]	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [ppm]
Al23	0,27	50	430	700	180	--	--
DYN	0,1	50	1360	1000	130	1130	90

### 5.3 Korrosion in Wasser

Die Korrosion von Saphir,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und  $\text{ZrO}_2$  in reinem Wasser wurde bei 27 MPa und 390°C bzw. 500°C untersucht. Da reines Wasser wenig korrosiv auf die untersuchten Keramiken wirken, wurde eine Versuchsdauer von 300 Stunden gewählt.

#### 5.3.1 Zirkondioxid-Keramiken

Aus Tabelle 5.3.1 ist ersichtlich, daß alle untersuchten  $\text{ZrO}_2$ -Werkstoffe von überkritischem Wasser bei 27 MPa und 390°C bzw. 500°C nur sehr wenig angegriffen werden. Bei Mg-PSZ und Ce-TZP konnte weder eine Veränderung des m-Phasen-Gehalts an der Oberfläche noch eine Masseänderung festgestellt werden. Die interkristalline Korrosion ist bei den beiden Werkstoffen mit Eindringtiefen unter 10 µm sehr gering. Nur bei (Mg,Y)-PSZ wurde eine geringe Masseerhöhung, eine Erhöhung des m-Phasen-Gehalts an der Oberfläche und eine etwas höhere Eindringtiefe der interkristallinen Korrosion gemessen.

Tabelle 5.3.1: Korrosionsdaten der  $\text{ZrO}_2$ -Keramiken in Wasser

Temperatur [°C]	Eindringtiefe der inter- kristallinen Korrosion [µm]			Masseänderung [mg/cm <sup>2</sup> ]			m-Phase [vol%]		
	Mg- PSZ	(Mg,Y) -PSZ	Ce-TZP	Mg- PSZ	(Mg,Y) -PSZ	Ce-TZP	Mg- PSZ	(Mg,Y) -PSZ	Ce-TZP
390	9	28	7	< 0,1	0,6	< 0,1	10	32	0
500	8	10	--*	< 0,1	0,1	< 0,1	9	25	0

\*nicht untersucht

### 5.3.2 Aluminiumoxid-Keramiken und Saphir

In Tabelle 5.3.2 sind die wichtigsten Meßdaten zur Korrosion der Aluminiumoxide in reinem Wasser zusammengestellt. Es ist zu sehen, daß bei allen untersuchten polykristallinen  $Al_2O_3$ -Werkstoffen ausschließlich interkristalline Korrosion auftrat, wobei die höchstreinen Aluminiumoxide TAI und HPA die geringste Resistenz und der Werkstoff Al23 die größte Resistenz zeigten. Bei allen Werkstoffen sinkt die Eindringtiefe der interkristallinen Korrosion mit steigender Temperatur. Die Masseänderung ist bei allen Keramiken sehr gering. Saphir wird von reinem Wasser unter den angewendeten Bedingungen nicht angegriffen.

Tabelle 5.3.2: Korrosionsdaten der  $Al_2O_3$ -Keramiken in Wasser

Temperatur [°C]	Eindringtiefe der interkristallinen Korrosion [ $\mu\text{m}$ ]				Masseänderung [ $\text{mg}/\text{cm}^2$ ]			
	TAI	HPA	Al23	DYN	TAI	HPA	Al23	DYN
390	740	940	135	450	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
500	480	620	48	320	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05



## 5.4 Korrosion in Salzsäure

Da die Oxidation chlorhaltiger organischer Verbindungen ein großes Anwendungsgebiet des SCWO-Prozesses sein könnte, stellt die Korrosion in verdünnter HCl den Schwerpunkt der Untersuchungen in dieser Arbeit dar. Zur Aufklärung des Korrosionsmechanismus und zur Ermittlung der Temperatur mit der stärksten Korrosion wurden Versuche bei einem Druck von 27 MPa im Temperaturbereich von 240-500°C durchgeführt. Es wurde die Versuchsdauer (50, 100, 200 h) und die Sauerstoffkonzentration (0 mol/kg, 1,6 mol/kg O<sub>2</sub>) variiert. Hierbei wurde festgestellt, daß die experimentellen Daten, die bei den Versuchen mit und ohne Sauerstoff bei gleicher Temperatur gewonnen wurden, in den Fehlergrenzen übereinstimmen. Somit werden im folgenden die Daten aus den Experimenten mit Sauerstoff nicht gesondert erwähnt.

### 5.4.1 Zirkondioxid-Keramiken

#### Mg-PSZ

Der korrosive Angriff von 0,1 mol/kg HCl auf FZM beginnt bei 240°C und 290°C an der aus Aluminiumsilikaten bestehenden amorphen Phase an den Tripelpunkten und setzt sich mit der Auflösung der kristallinen Korngrenzphase aus Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> fort. Aus den angrenzenden Bereichen wird Magnesium selektiv entfernt, die t-ZrO<sub>2</sub>-Partikel dort sind nicht mehr in der stabilisierend wirkenden Matrix eingebettet und wandeln in die m-Phase um. Es entstehen schon nach 50 Stunden erste, von Tripelpunkten ausgehende Mikrorisse (Abb 5.4.1).

REM/EDX-Messungen zeigten allerdings, wahrscheinlich wegen der begrenzten Empfindlichkeit der Meßmethode, nur eine Mg-Verarmung an den Korngrenzen und korngrenzennahen Bereichen und nicht, wie aufgrund des hohen Anteils an m-Phase an der Oberfläche (Abb 5.4.9) erwartet wurde, einen Angriff der gesamten Oberfläche. Die gemessenen Volumenanteile an m-Phase  $V_m(t)$  können bis 440°C gut mit der Gleichung 5.4.1 beschrieben werden. Die errechneten Maximalwerte des m-Phasenanteils  $V_m(\infty)$  wurden zu  $44 \pm 1$  vol% bei 240°C und  $82 \pm 2$  vol% bei 290°C berechnet.  $V_m(0)$  in Gleichung 5.4.1 ist der vor den Experimenten gemessene Volumenanteil an m-Phase.

$$V_m(t) = V_m(\infty) + [V_m(0) - V_m(\infty)] \cdot e^{-kt} \quad (5.4.1)$$

Entlang der Mikrorisse und der freigelegten Korngrenzen gelangt die korrosive Lösung ins Keramikinnere, die Rißbildung schreitet fort. Bei 240°C sind nach 100 Stunden Spannungsrisse parallel (Abb 5.4.2) und senkrecht zur Oberfläche im Querschliff zu sehen. Erste Körner brechen aus dem Keramikverbund heraus und werden von der Lösung weggeschwemmt. Die Masseabnahme bleibt jedoch auch nach 200 Stunden Versuchsdauer gering.

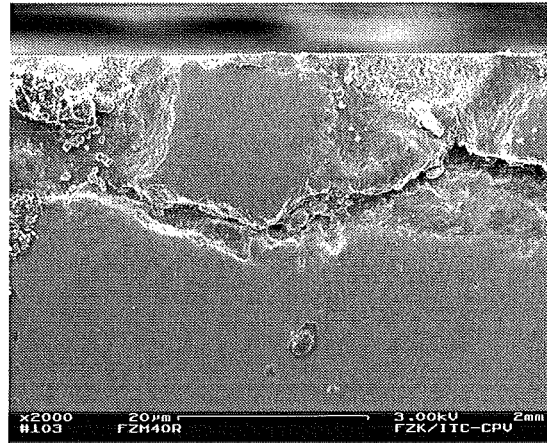
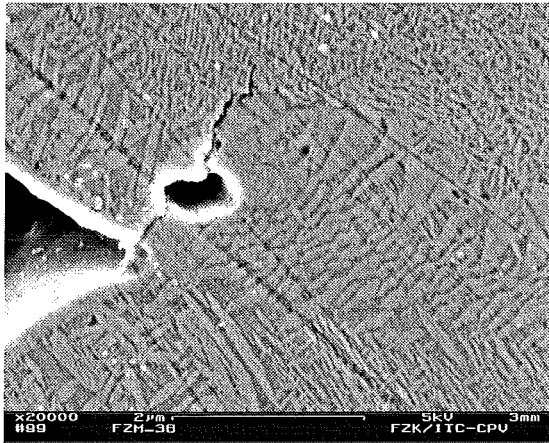


Abb 5.4.1: Mikrorisse an einem Tripelpunkt,  
0,1 mol/kg HCl, 240°C, 50 h

Abb 5.4.2: Risse parallel zur Oberfläche,  
0,1 mol/kg HCl, 240°C, 100h

Bei 340°C nimmt die Geschwindigkeit des Angriffs weiter zu. Nach 50 Stunden sind die Korngrenzen an der Oberfläche vollständig aufgelöst, nach 100 Stunden sind Risse sowohl parallel zu Korngrenzen als auch durch die Körner durch sowie poröse Bereiche an der Oberfläche (Abb. 5.4.3) zu sehen. Durch die selektive Auslaugung von Magnesium an der Oberfläche werden dort das kubische und tetragonale  $ZrO_2$  instabil und wandeln sich nach ca. 100 Stunden vollständig in die monokline Form um. Es entstehen dadurch Spannungsrisse und Oberflächenanhebungen, die eine vollständige Zerstörung der oberflächennahen Bereiche zur Folge haben. Die Dicke der zerstörten, magnesiumfreien Schicht steigt von 8  $\mu\text{m}$  nach 50 Stunden über 290  $\mu\text{m}$  nach 100 Stunden auf 800  $\mu\text{m}$  nach 200 Stunden Auslagerungsdauer an (Abb. 5.4.7). Die Masseverluste sind aufgrund der Mg-Auflösung viel stärker ausgeprägt als bei niedrigeren Temperaturen und erreichen bis zu 9,4  $\text{mg}/\text{cm}^2$  nach 200 Stunden.

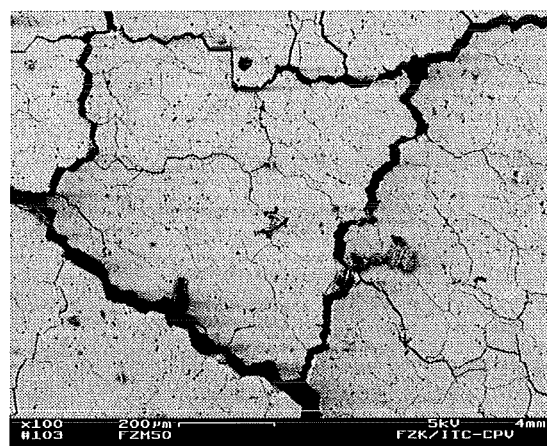
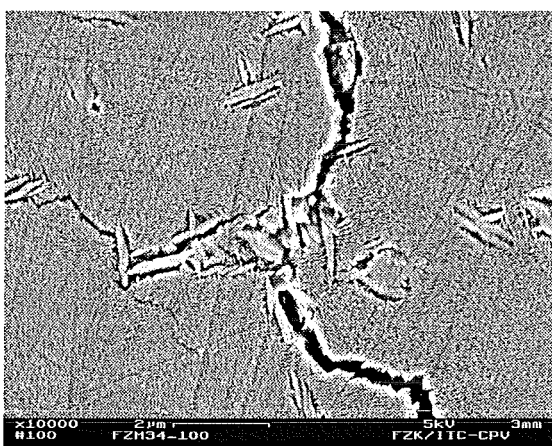


Abb. 5.4.3: Mikrorisse und poröse Oberfläche,  
0,1 mol/kg HCl, 340°C, 100 h

Abb. 5.4.4: Rißbildung, 0,1 mol/kg HCl, 420°C,  
200 h

Wie Abbildung 5.4.4 zeigt, wird das Material im Temperaturbereich von 390°C – 420°C durch die oben beschriebenen Angriffsschritte Korngrenzenangriff – Mg-Auslaugung – Phasentransformation – Rißbildung schnell zerstört. Die Abbildung 5.4.9 zeigt, daß die mit XRD erfaßte Oberflächenschicht schon nach 80 Stunden (390°C) bzw. nach 40 Stunden (420°C) vollständig aus monoklinem  $ZrO_2$  besteht. Nach einer Auslagerungsdauer von 200 Stunden ist die Probe so geschädigt, daß sie bei geringster Belastung zerbricht. Abbildung 5.4.5 zeigt eine solche Bruchfläche von einer bei 390°C für 200 Stunden behandelten Probe. Es ist deutlich zu erkennen, daß die Probe von einem Netzwerk von Rissen durchzogen ist, die Korngrenzen sind vollständig aufgelöst worden.

Neben der chemischen Zusammensetzung hat sich die Morphologie und Phasenzusammensetzung der Partikel, die sich unmittelbar an der Oberfläche befinden, ebenfalls vollständig verändert. Abbildung 5.4.6, eine REM-Aufnahme der Oberfläche bei hoher Vergrößerung, macht deutlich, daß die linsenförmigen Ausscheidungen aus tetragonalem  $ZrO_2$  (s. Abb. 5.2.2) verschwunden sind. Runde Partikel aus monoklinem  $ZrO_2$  mit einer Größe von < 50 nm haben sich gebildet.

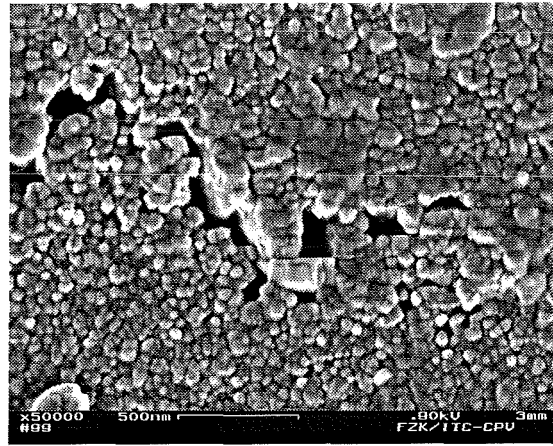
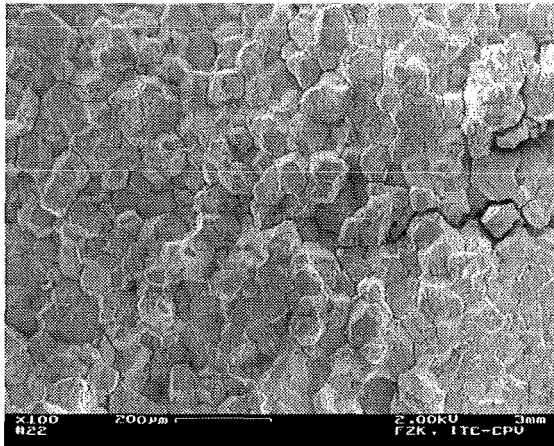


Abb 5.4.5: Bruchfläche von Mg-PSZ, 0,1 mol/kg HCl, 390°C, 200 h

Abb. 5.4.6:  $m$ - $ZrO_2$  an der Oberfläche von Mg-PSZ, 0,1 mol/kg HCl, 390°C, 200 h

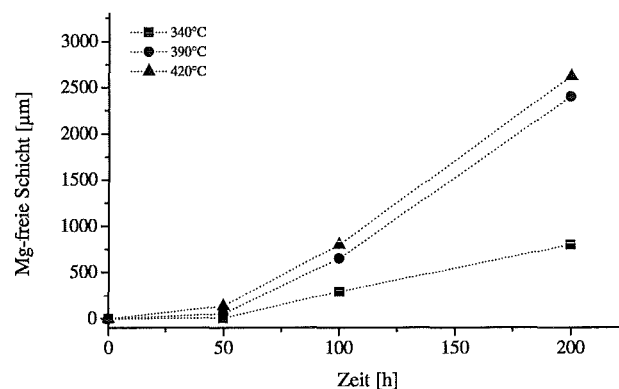


Abb. 5.4.7: Dicke der durch selektive Auslaugung von Mg zerstörten Schicht, Mg-PSZ, 0,1 mol/kg HCl

Oberhalb von 440°C ändert sich der Korrosionsmechanismus deutlich. Eine Abreicherung von Magnesium findet kaum noch statt und das Ausmaß der  $(t+c) \rightarrow m$ -Phasentransformation ist stark rückläufig. Interkristalline Korrosion und Risse mit einer Breite von ca. 100 nm (Abb. 5.4.8a) sind allerdings weiterhin zu beobachten.

Bei 500°C ist nur noch ein deutlicher Korngrenzenangriff sichtbar (Abb. 5.4.8b), Mikro- risse konnten nicht mehr gefunden werden. Magnesium wird nicht mehr aus der Keramik gelöst, dadurch geht der Gewichtsverlust und der Anteil an m-Phase an der Oberfläche stark zurück. Nach einer Versuchsdauer von 200 Stunden wird die kubische Phase noch nicht angegriffen, nur ein Teil der metastabilen t-Ausscheidungen in der kubischen Matrix wandeln sich in die monokline Phase um. Wie aus Abbildung 5.4.9 zu sehen ist, steigt die Geschwindigkeit der  $t \rightarrow m$ -Phasentransformation bei 500°C im Gegensatz zu den Messungen im Temperaturbereich von 240°C bis 440°C mit steigender Versuchsdauer an.

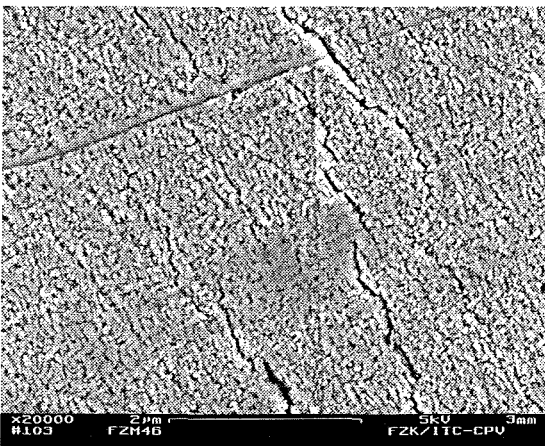


Abb. 5.4.8a: Mikrorisse an der Oberfläche von Mg-PSZ, 0,1 mol/kg HCl, 440°C, 200 h

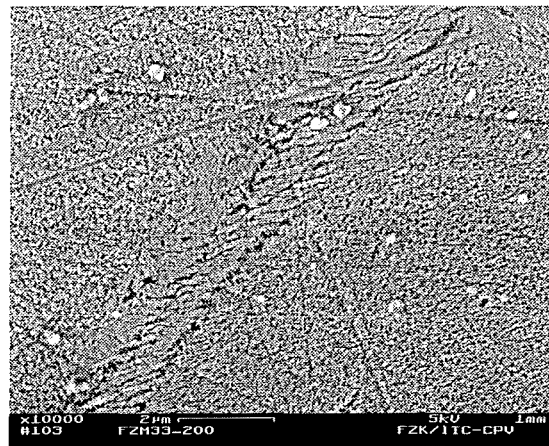


Abb. 5.4.8b: Korngrenzenangriff auf Mg-PSZ, 0,1 mol/kg HCl, 500°C, 200 h

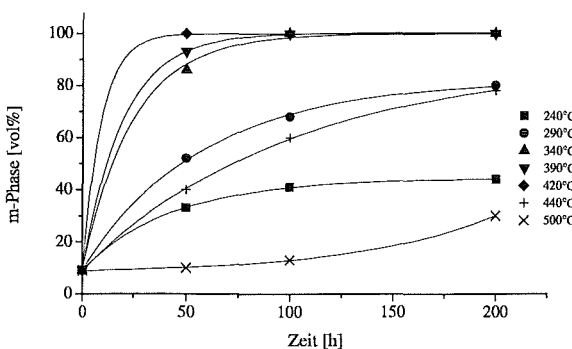


Abb. 5.4.9: Gehalt an m-Phase an der Oberfläche von Mg-PSZ in 0,1 mol/kg HCl

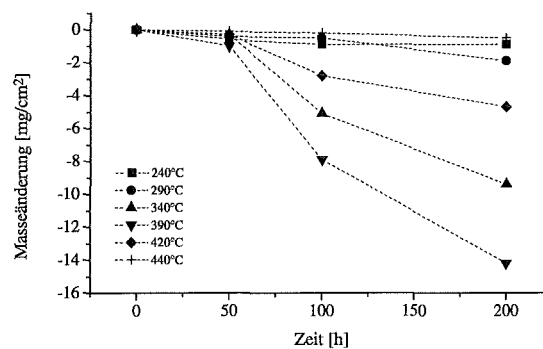


Abb. 5.4.10: Masseänderung von Mg-PSZ in 0,1 mol/kg HCl

(Mg,Y)-PSZ

Im Temperaturbereich von 240°C bis 290°C werden die Korngrenzen und die in der keramischen Matrix dispergierten Spinell-Partikel selektiv angegriffen (Abb. 5.4.11). Der Angriff auf die Spinell-Körner verändert sich jedoch mit steigender Temperatur. Während die Spinell-Körner bei 240°C noch vollständig entfernt werden, wird bei 290°C der Magnesium-Anteil des Spinells gelöst und der Aluminium-Anteil bleibt zum Großteil ungelöst zurück. Die Stärke des Korngrenzenangriffs geht mit steigender Temperatur ebenfalls zurück. Eine Auflösung von Magnesium aus den Körnern bzw. den Korngrenzen kann in diesem Temperaturbereich auch nach 200 Stunden nicht gefunden werden.

Schon nach 50 Stunden treten bei (Mg,Y)-PSZ Spannungsrisse parallel und senkrecht zur Oberfläche auf. Entlang dieser Spannungsrisse und der Korngrenzen dringt das korrosive Medium in die Keramik ein. Ein Querschliff von (Mg,Y)-PSZ nach 200 Stunden Auslagerung bei 240°C ist in Abbildung 5.4.12 gezeigt. Es sind deutlich die Risse parallel zur Oberfläche und die bis zu 80 µm eindringende interkristalline Korrosion zu erkennen.

Der Volumenanteil an m-ZrO<sub>2</sub> an der Oberfläche erhöht sich mit steigender Temperatur. Der zeitliche Verlauf kann wie bei Mg-PSZ mit Gleichung 5.4.1 beschrieben werden. Der Wert für  $V_{m(\infty)}$  erreicht bei 240°C  $36 \pm 2$  vol% und bei 290°C  $48 \pm 1$  vol%. Da der Volumenanteil von t- und m-Phase zusammen 48% beträgt, kann man aus den Werten für  $V_{m(\infty)}$  sehen, daß die kubische Phase in diesem Temperaturbereich noch nicht angegriffen wird.

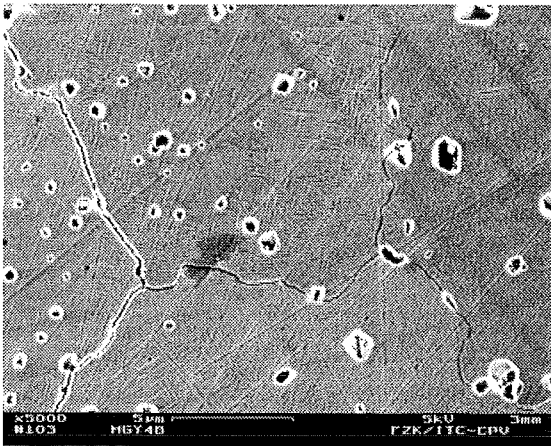


Abb. 5.4.11: Korngrenzenangriff auf (Mg,Y)-PSZ, 0,1 mol/kg HCl, 240°C, 200 h

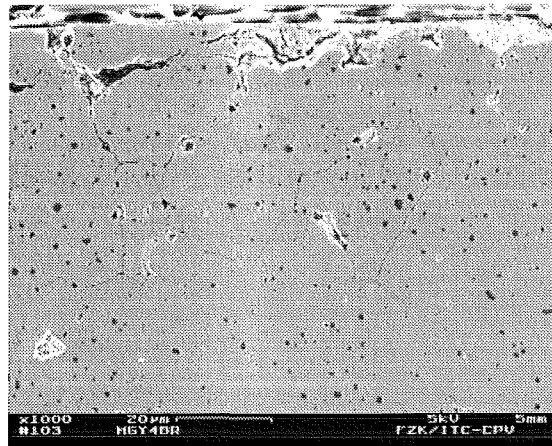


Abb. 5.4.12: Risse und interkristalline Korrosion bei (Mg,Y)-PSZ, Querschliff, 0,1 mol/kg HCl, 240°C, 200 h

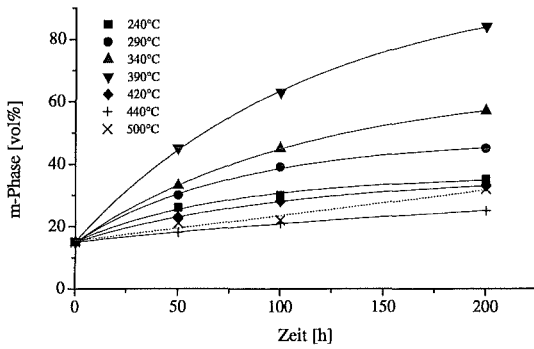


Abb. 5.4.13: *m*-Phasegehalt an der Oberfläche von (Mg,Y)-PSZ, 0,1 mol/kg HCl

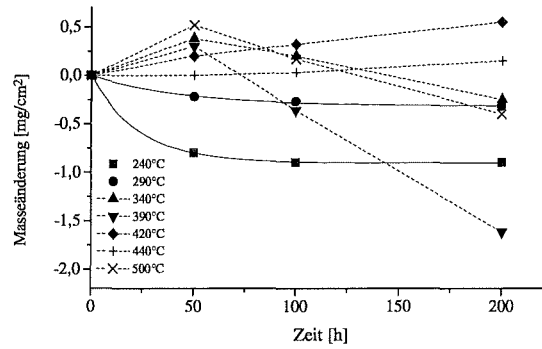


Abb. 5.4.14: Masseänderung von (Mg,Y)-PSZ, 0,1 mol/kg HCl

Bei einer Temperatur von 340°C beginnt der Angriff auf MgO, das sich an der Oberfläche der Keramik befindet. Wie Abbildung 5.4.14 zeigt, ist dies mit einer Massezunahme von (Mg,Y)-PSZ nach 50 Stunden verbunden. Nach einer Versuchsdauer von 200 Stunden ist eine durch die Auflösung der magnesiumhaltigen Verbindungen bedingte Abnahme der Probenmasse meßbar. Der Magnesium-Anteil der Spinell-Partikel ist nach 100 Stunden selektiv aufgelöst worden.

Die bei 340°C entstandenen Schichten, deren Dicken in Tabelle 5.4.1 aufgelistet sind, sind in Abb. 5.4.15 schematisch dargestellt und lassen sich folgendermaßen charakterisieren:

- Die Schicht A ist durch selektive Auslaugung des Stabilisator-kations Mg völlig zerstört worden. Sie besteht zu 100% aus monoklinem  $ZrO_2$ . Aus den Spinell-Partikeln ist MgO ebenfalls entfernt worden,  $Al_2O_3$  bleibt zurück. Diese Schicht ist nur nach einer Versuchsdauer von 200 Stunden beobachtet worden.
- Die Schicht B wird durch die eindringende Lösung ebenfalls stark angegriffen. Es treten Risse parallel zur Oberfläche und starker Korngrenzenangriff auf. Die in der Matrix eingelagerten 33 vol% tetragonale Ausscheidungen werden vollständig in monoklines  $ZrO_2$  umgewandelt. Dies wurde mit Hilfe der Gleichung 5.4.2 rechnerisch ermittelt. In der Gleichung ist  $V_{m,B}$  der Anteil von *m*- $ZrO_2$  in der Schicht B,  $V_{m,A}$  der Anteil von *m*- $ZrO_2$  in der Schicht A,  $V_{m,g}$  der gemessene Anteil von *m*- $ZrO_2$ ,  $d_A$  die Dicke der Schicht A und  $d_I$  die Dicke der Schicht, aus der die Information der XRD-Analyse stammt (9,75  $\mu\text{m}$ ).

$$V_{m,B} = \frac{d_I}{d_I - d_A} \left[ V_{m,g} - \left( \frac{d_A}{d_I} * V_{m,A} \right) \right] \quad (5.4.2)$$

- Die Schicht C ist nur durch interkristalline Korrosion angegriffen worden. Hier tritt keine Phasentransformation auf.

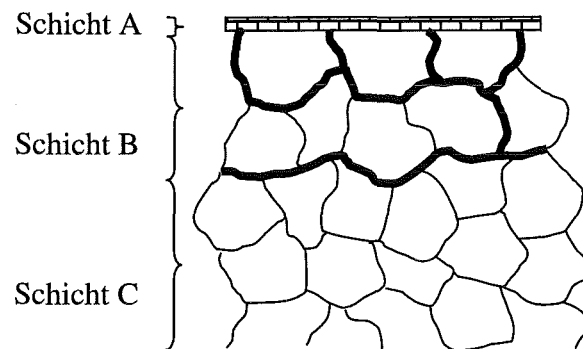


Abb. 5.4.15: Schematische Darstellung der bei (Mg,Y)-PSZ aufgetretenen Korrosionsschichten, 0,1 mol/kg HCl, 340°C-390°C

Tab. 5.4.1: Dicke der drei Korrosionsschichten, 0,1 mol/kg HCl

Versuchsdauer [h]	Schicht A, Dicke [ $\mu\text{m}$ ]		Schicht B, Dicke [ $\mu\text{m}$ ]		Schicht C, Dicke [ $\mu\text{m}$ ]	
	340°C	390°C	340°C	390°C	340°C	390°C
50	n.n.	n.n.	5-7	10-15	55	15
100	n.n.*	5	10-15	20-30	100	25
200	2	8-14	30-45	60-85	220	40

n.n.: Schicht nicht nachweisbar

\* Mg-Verlust an Korngrenzen und Rissen, keine zusammenhängende Korrosionsschicht

Bei 390°C bilden sich ebenfalls die bei 340°C beobachteten Korrosionsschichten. Aus Tabelle 5.4.1 ist zu entnehmen, daß die Mg-Auflösung (Schicht A) und Reißbildung in oberflächennahen Schichten (Schicht B) schneller ist, während das Fortschreiten der interkristallinen Korrosion (Schicht C) langsamer ist. Der Abtransport der an der Oberfläche gebildeten Primärkomplexe beginnt früher als bei 340°C. Schon nach weniger als 100 Stunden Versuchsdauer ist ein Masseverlust feststellbar. Wie bei 290°C und 340°C findet auch hier eine selektive Auslaugung von Magnesium aus den Spinell-Körnern statt.

Bei weiterer Erhöhung der Temperatur auf 420, 440 oder 500°C kann keine Auflösung von Spinell-Partikeln oder Magnesium mehr festgestellt werden.

Die Phasentransformation geht stark zurück und erreicht bei 420°C bzw. 440°C einen Maximalwert  $V_{m(\infty)}$  von  $36 \pm 1 \text{ vol}\%$  bzw.  $35 \pm 4 \text{ vol}\%$ . In diesem Temperaturbereich ist eine schwache interkristalline Korrosion zu beobachten. Die Spinell-Partikel werden mit steigender Versuchsdauer durch die bei der  $t \rightarrow m$  Phasentransformation entstehende Volumenvergrößerung aus der Keramikoberfläche herausgedrängt (Abb. 5.4.16, 5.4.17).



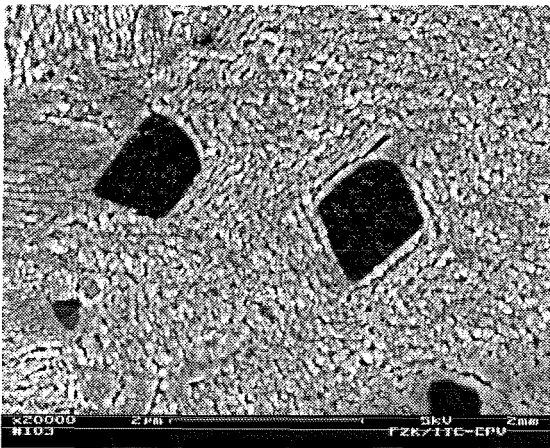


Abb. 5.4.16: Spinell-Partikel an der Oberfläche von (Mg,Y)-PSZ, 0,1 mol/kg HCl, 420°C, 50 h

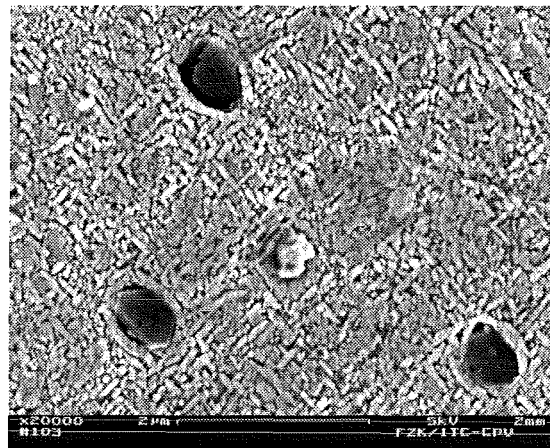


Abb. 5.4.17: Aus der Oberfläche von (Mg,Y)-PSZ herausschauende Spinell-Partikel, 0,1 mol/kg HCl, 420°C, 200 h

Bei 500°C wird (Mg,Y)-PSZ durch interkristalline Korrosion und Rißbildung stark zerstört. Ein Querschliff der Probe zeigt, daß schon nach 50 Stunden Spannungsrisse auftreten. Die Abbildung 5.4.18 macht deutlich, daß die Probe von diesen Spannungsrissen aus durch interkristalline Korrosion weiter angegriffen wird.

Aufgrund der erhöhten Stabilität der tetragonalen  $ZrO_2$ -Phase bei 500°C (Martensitstarttemperatur für (Mg,Y)-PSZ ist 425°C) ist die Umwandlung der tetragonalen Ausscheidungen bei auftretender mechanischer Spannung unterdrückt. Einem Rißfortschritt kann somit nicht entgegengewirkt werden. Daher wird nach einer Auslagerungsdauer von 200 Stunden eine starke Rißbildung, aber nur 32 vol% m- $ZrO_2$  an der Probenoberfläche gefunden. Der Anstieg des m-Phasengehalts mit der Zeit kann bei dieser Temperatur im Gegensatz zu dem Temperaturbereich von 240-440°C mit einer linearen Gleichung beschrieben werden.

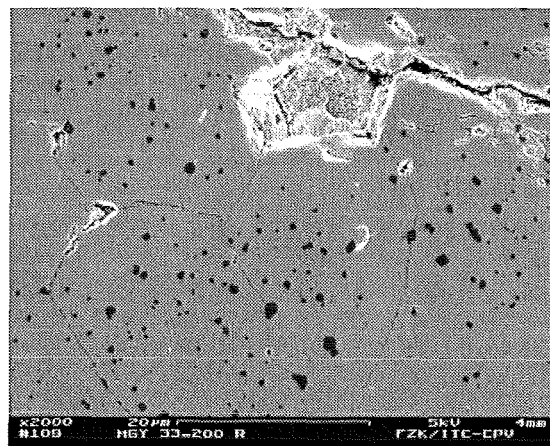


Abb.5.4.18: Von einem Spannungsriß ausgehende interkristalline Korrosion, (Mg,Y)-PSZ, 500°C, 200 h, 0,1 mol/kg HCl



### Ce-TZP

Ce-TZP zeigt im gesamten Temperaturbereich keine Masseänderung und keine  $t \rightarrow m$ -Phasentransformation. Wie aus Abbildung 5.4.18 zu entnehmen ist, bleibt die Eindringtiefe durch interkristalline Korrosion bis zu einer Temperatur von 390°C unter 20  $\mu\text{m}$  und steigt ab 420°C stark an. Zwei Beispiele für den Korngrößenangriff auf Ce-TZP sind in den Abbildungen 5.4.19 und 5.4.20 gezeigt.

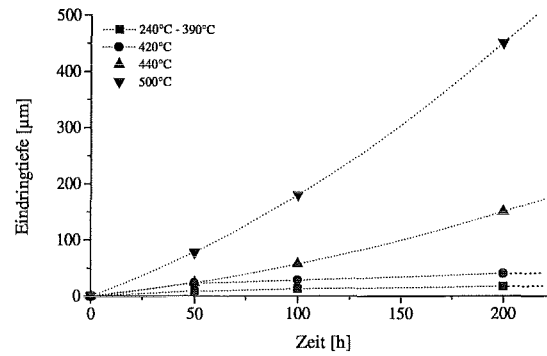


Abb. 5.4.18: Eindringtiefe der interkristallinen Korrosion bei Ce-TZP, 0,1 mol/kg HCl

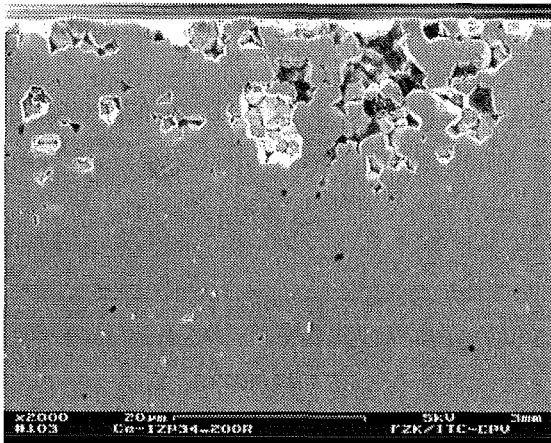


Abb. 5.4.19: Geringe interkristalline Korrosion bei Ce-TZP, 0,1 mol/kg HCl, 340°C, 200 h

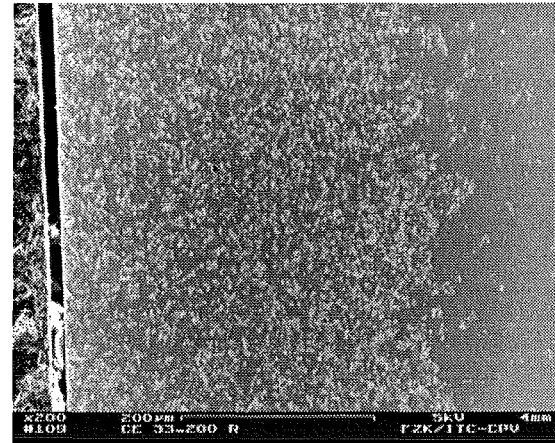


Abb. 5.4.20: Starke interkristalline Korrosion bei Ce-TZP, 0,1 mol/kg HCl, 500°C, 200 h

### 5.4.2 Aluminiumoxid-Keramiken und Saphir

Der Masseverlust von Aluminiumoxid-Keramiken in 0,1 mol/kg HCl wird im Temperaturbereich von 240°C – 290°C durch die Löslichkeit von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und die der Korngrenzphase bestimmt. Die Eindringtiefe der interkristallinen Korrosion ist noch gering. Mit steigender Temperatur nimmt die Löslichkeit von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in wässriger HCl stark ab und es entsteht, außer bei der korrosionsanfälligen Keramik (DYN), kein Masseverlust mehr. Interkristalline Korrosion ist nun die vorherrschende Angriffsart. Die Geschwindigkeit der interkristallinen Korrosion nimmt bei allen Keramiken außer bei FZT bis 420°C stark zu und nimmt zu höheren Temperaturen hin wieder ab. Auf die Zeitabhängigkeit der einzelnen Korrosionsphänomene wird im folgenden eingegangen.

#### Taimai DAR (TAI) und Ceralox HPA 0.5 (HPA)

Da die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Keramik TAI die höchste Reinheit und die geringsten Gefügedefekte von allen untersuchten polykristallinen Aluminiumoxiden besitzt, unterliegt sie der geringsten Korrosion. Die mit 500 ppm MgO dotierte, hochreine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Keramik HPA zeigt eine sehr ähnliche Korrosionsresistenz wie die undotierte Keramik TAI.

Aus rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen (Abb 5.4.21 a – c) und der aus dem Masseverlust berechneten Dicke der aufgelösten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht (Tab. 5.4.2) kann folgendes geschlossen werden:

Der entstehende Masseverlust (Abb 5.4.22 b, 5.4.22 d) wird bei 240°C bis zu einer Versuchsdauer von 50 Stunden und bei 290°C bis zu einer Versuchsdauer von 100 Stunden zum Großteil durch die Löslichkeit von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bestimmt. Wie aus Abbildung 5.4.21 a ersichtlich ist, werden die meisten Körner durch die Bildung von Ätzzrillen angegriffen und nur einige wenige sehr kleine und stark angegriffene Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Körner aus dem Keramikverbund herausgelöst. Die Auswirkungen des interkristallinen Angriffs auf den Masseverlust sind noch vernachlässigbar.

Mit steigender Versuchsdauer werden aufgrund des Angriffs auf die Korngrenzen und korngrenznahen Bereiche die Körner freigelegt und weggespült. Die Abbildung 5.4.21 b und die Werte in Tabelle 5.4.2 zeigen, daß nach 100 Stunden bei 240°C und 200 Stunden bei 290°C die erste Kornlage der Keramik fast vollständig entfernt worden ist. Nur sehr große Körner der ursprünglichen Oberfläche sind noch vorhanden. Nach 200 Stunden Auslagerung bei 240°C (Abb. 5.4.21 c) sind drei (TAI) bzw. vier (HPA) Kornlagen entfernt worden.

Die Masseverlustgeschwindigkeit nimmt mit steigender Versuchsdauer zu und erreicht für TAI nach Entfernen der ersten Kornschicht einen konstanten Wert von  $15,3 \pm 1,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2\text{h}$  bei 240°C und  $7,0 \pm 2,2 \mu\text{g}/\text{cm}^2\text{h}$  bei 290°C. Für HPA wurden  $17,6 \pm 2,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2\text{h}$  bei 240°C und  $9,2 \pm 2,1 \mu\text{g}/\text{cm}^2\text{h}$  bei 290°C berechnet.

Ab einer Temperatur von 340°C konnte bei beiden Werkstoffen keine Abnahme der Probenmasse mehr gemessen werden.

Tabelle 5.4.2: Aus Masseverlust berechneter Abtrag durch Auflösung von  $Al_2O_3$  in 0,1 mol/kg HCl

	Abtrag nach 50 Stunden [ $\mu\text{m}$ ]		Abtrag nach 100 Stunden [ $\mu\text{m}$ ]		Abtrag nach 200 Stunden [ $\mu\text{m}$ ]	
	TAI	HPA	TAI	HPA	TAI	HPA
240°C	0,75	0,49	1,67	1,27	5,10	5,48
290°C	0,07	0,14	0,53	0,53	1,69	2,47

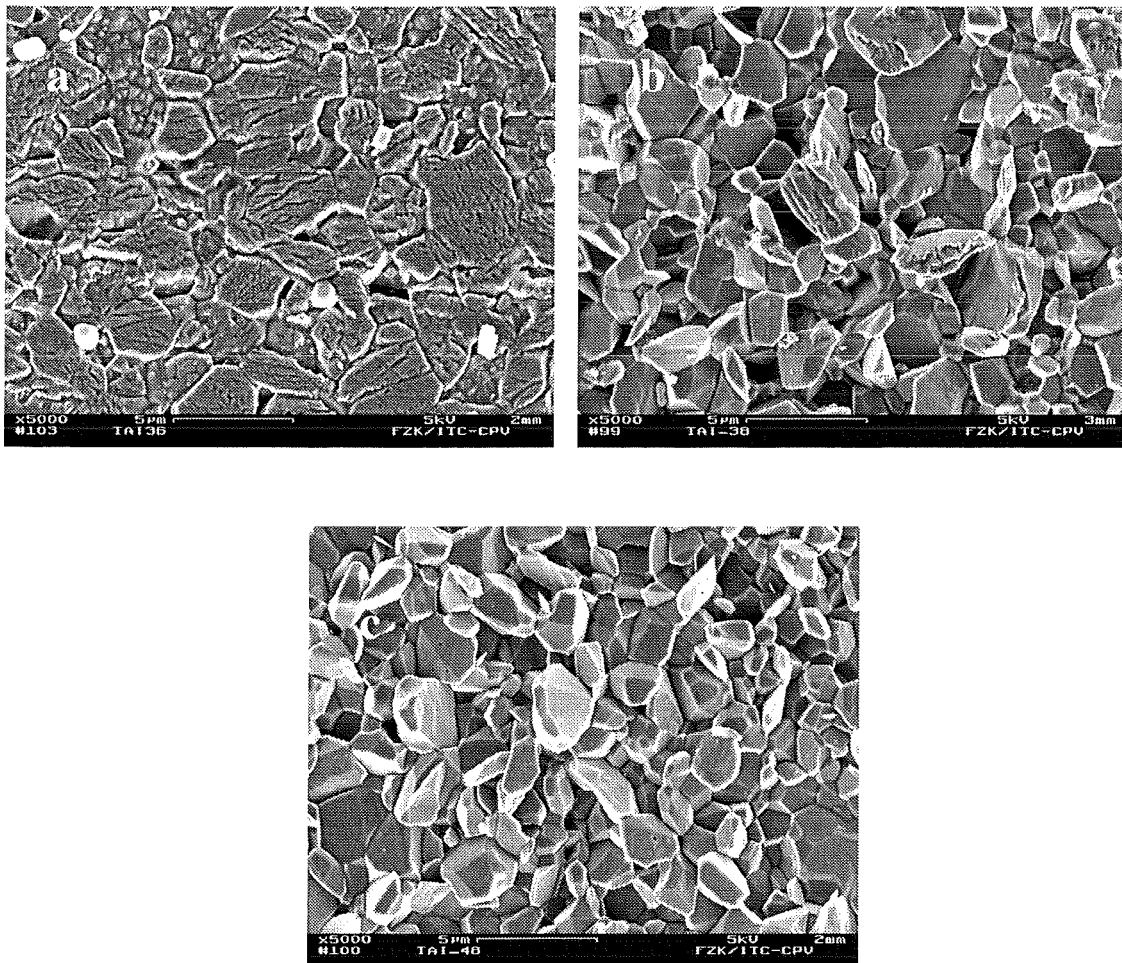


Abb. 5.4.21: Oberfläche von TAI nach Auslagerung in 0,1 mol/kg HCl,  
a) 240°C/50 h; b) 240°C/100 h; c) 240°C/200 h

Der einzige gravierende Unterschied im Korrosionsverhalten der  $Al_2O_3$ -Keramiken TAI und HPA ist das Verhalten gegenüber interkristalliner Korrosion im Temperaturbereich von 340°C bis 390°C.

Während bei TAI die Eindringtiefe der interkristallinen Korrosion bis zu einer Temperatur von 390°C nur eine leicht positive Temperaturabhängigkeit zeigt und mit Erhöhung der Versuchsdauer nur geringfügig ansteigt, wird bei HPA schon ab 340°C eine deutlich erhöhte Eindringtiefe gemessen (Abb. 5.4.22 c). Dies ist auf die im Vergleich zu TAI höhere Defektzahl und breitere Korngrößenverteilung von HPA zurückzuführen.

Ab einer Temperatur von 420°C ist der Verlauf der Kurven für die Eindringtiefe bei beiden Keramiken wieder sehr ähnlich. Die Eindringtiefe erreicht bei 420°C mit 800  $\mu\text{m}$  (TAI) bzw. 1090  $\mu\text{m}$  (HPA) in 200 Stunden ein Maximum und fällt mit steigender Temperatur wieder ab. Die Eindringgeschwindigkeit nimmt mit steigender Versuchsdauer ab. Wie aus den Abbildungen 5.4.22 a und 5.4.22 c ersichtlich ist, wird das Erreichen einer konstanten Eindringgeschwindigkeit im untersuchten Zeitraum jedoch nicht beobachtet.

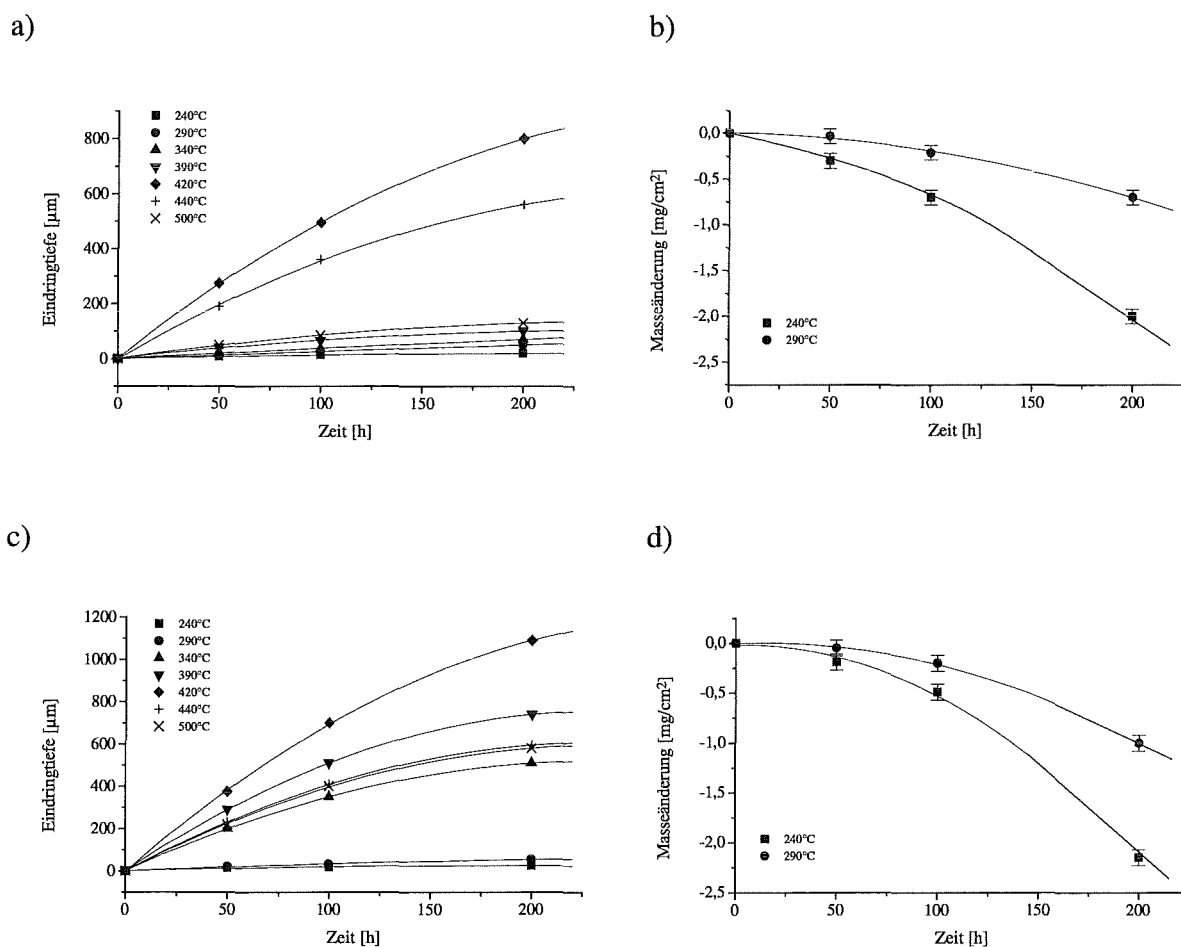


Abb. 5.4.22: Interkristalline Korrosion und Masseänderung in 0,1 mol/kg HCl: a) und b) TAI, c) und d) HPA

### Degussit Al23 (Al23)

Al23, eine typische handelsübliche  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Hochleistungskeramik, zeigt aufgrund eines im Vergleich zu TAI und HPA höheren Verunreinigungsgrades eine geringere Korrosionsresistenz gegen verdünnte HCl. Die in den Abbildungen 5.4.23 a und b dargestellten Korrosionsdaten, der Masseverlust und die Eindringtiefe der interkristallinen Korrosion, sind um den Faktor 2 – 4 höher als bei den höchstreinen Aluminiumoxiden. Sie zeigen aber eine ähnliche Abhängigkeit von Zeit und Temperatur. Der Masseverlust ist bei 240°C am stärksten ausgeprägt und fällt mit steigender Temperatur. Ab einer Temperatur von 340°C ist kein Masseverlust mehr feststellbar. Die interkristalline Korrosion ist bis 290°C gering, steigt mit Erhöhung der Temperatur an, erreicht bei 420°C mit 2 mm in 200 Stunden ein Maximum und fällt dann mit weiterer Temperaturerhöhung stark ab.

Die Abbildungen 5.4.24 a – c zeigen den zeitlichen Verlauf der Korrosion durch 0,1 mol/kg HCl bei 240°C. Das Korrosionsmedium greift die Körner und Korngrenzen gleichermaßen an und dringt über die Korngrenzen in das Material ein. Dadurch werden die sich an der Oberfläche befindenden Körner stark angeätzt (Abb. 5.4.24 a, d) und liegen fast frei (Abb. 5.4.24 b, c). Diese Körner werden dann wegtransportiert und aufgelöst. Wie Abbildung 5.4.24 c zeigt, befinden sich große Körner der ersten Kornschicht auch nach 200 Stunden Auslagerung bei 240°C noch an der Keramikoberfläche, während kleinere Körner der zweiten Kornschicht schon wegtransportiert wurden. Diese Beobachtungen werden durch die berechneten Werte für die Dicke der durch Auflösung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  entfernten Schicht, die in Tabelle 5.4.3 aufgelistet sind, bestätigt.

Wie Tabelle 5.4.3 und Abbildung 5.4.23 b zeigen, ist der Korrosionsverlauf bei 290°C langsamer als bei 240°C. Die beobachteten Angriffsmechanismen sind jedoch gleich.

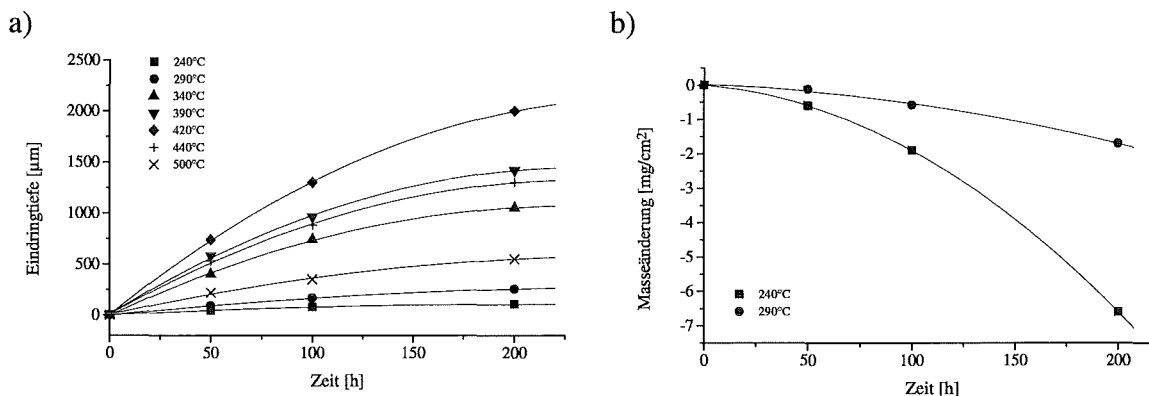


Abb. 5.4.23: a) Interkristalline Korrosion und b) Masseänderung von Al23 in 0,1 mol/kg HCl

Tab. 5.4.3: Abtrag durch Auflösung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in 0,1 mol/kg HCl

	Abtrag nach 50 Stunden [µm]	Abtrag nach 100 Stunden [µm]	Abtrag nach 200 Stunden [µm]
240°C	1,47	4,76	16,95
290°C	0,31	1,50	4,38

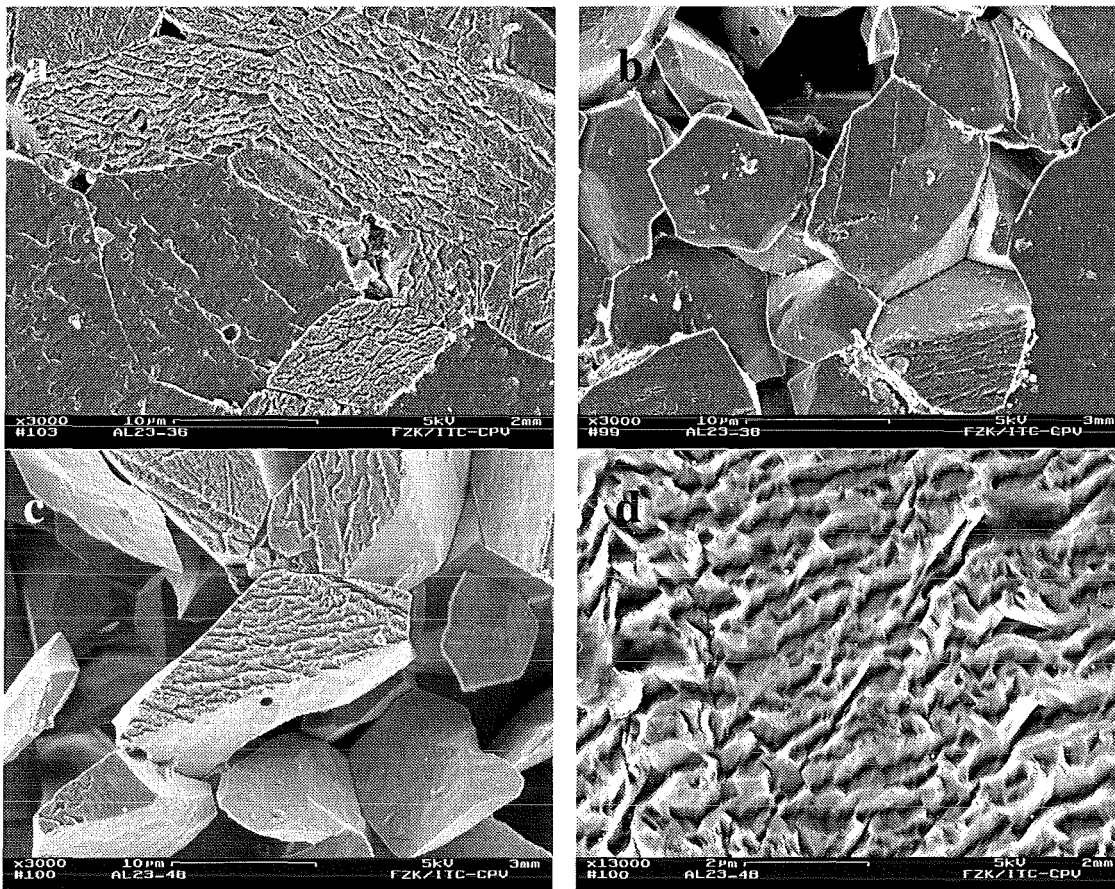


Abb. 5.4.24: Oberfläche von Al<sub>23</sub> nach Auslagerung in 0,1 mol/kg HCl, a) 240°C/50 h; b) 240°C/100 h; c) 240°C/200 h; d) Ätzzillen auf Körnern 240°C/200 h

### Dynalox A 100 (DYN)

DYN ist mit Abstand der korrosionsanfällige unter den untersuchten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Werkstoffen. Die Verunreinigungen an den Korngrenzen und die erhöhte Porosität erleichtern besonders den interkristallinen Angriff auf den Werkstoff, so daß trotz der größeren Körner schon nach 50 Stunden (Abb. 5.4.26 a) die Körner aus der Oberfläche heraustreten und auch weniger stark angeätzte Körner wegtransportiert werden. Ein starker Masseverlust tritt dadurch auf (Abb. 5.4.25 b). Nach etwa 120 Stunden ist bei 240°C die erste Kornschicht vollständig entfernt worden. Die Massenverlustrate erreicht nach Entfernen der ersten Kornschicht einen konstanten Wert von 177,3 µg/cm<sup>2</sup>h. Nach 200 Stunden Auslagerung bei 240°C sind 3 – 4 Kornlagen des Werkstoffes aufgelöst worden (Tab. 5.4.4), die Körner an der Oberfläche weisen keine Ätzzillen auf (Abb. 5.4.26 b).

Bei einer Temperatur von 290°C reicht eine Versuchsdauer von 200 Stunden zur Entfernung der ersten Kornschicht nicht aus (Tab. 5.4.4). Die Geschwindigkeit des Abtrags und des Oberflächenangriffs nimmt im Vergleich zu den bei 240°C gemessenen Werten stark ab, die Korrosion nach 200 Stunden ist mit dem bei 240°C und 100 Stunden Versuchsdauer beobachteten Angriff vergleichbar. Bei 340°C geht der korrosive Angriff weiter stark zurück.

Abbildung 5.4.25 a zeigt, daß die Eindringtiefe der interkristallinen Korrosion durch die leicht angreifbare Korngrenzphase im Vergleich zu den anderen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramiken stark erhöht ist. Schon bei Temperaturen von  $240^\circ\text{C}$  und  $290^\circ\text{C}$ , wo die Eindringtiefe bei allen anderen untersuchten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramiken nach 200 Stunden noch unter  $260\ \mu\text{m}$  liegt, wurde bei DYN eine Eindringtiefe von  $1,21\ \text{mm}$  bzw.  $1,46\ \text{mm}$  gemessen. Bei  $390^\circ\text{C}$  und  $420^\circ\text{C}$  ist schon nach weniger als 100 Stunden die gesamte Probe durch interkristalline Korrosion angegriffen. Die Eindringgeschwindigkeit nimmt mit steigender Versuchsdauer ab.

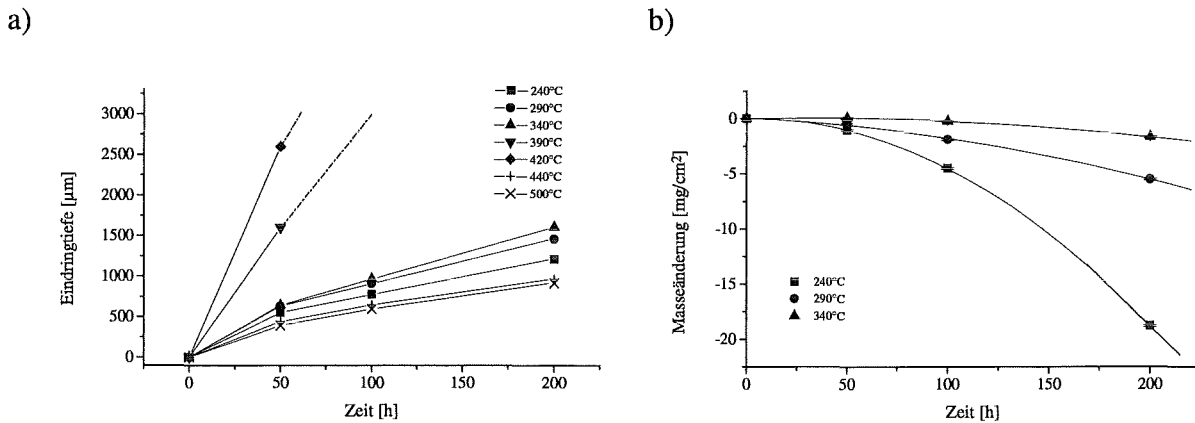


Abb. 5.4.25: a) Interkristalline Korrosion und b) Masseänderung von DYN in  $0,1\ \text{mol}/\text{kg}\ \text{HCl}$

Tabelle 5.4.4: Aus Masseverlust berechneter Abtrag durch Auflösung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in  $0,1\ \text{mol}/\text{kg}\ \text{HCl}$

	Abtrag nach 50 Stunden [ $\mu\text{m}$ ]	Abtrag nach 100 Stunden [ $\mu\text{m}$ ]	Abtrag nach 200 Stunden [ $\mu\text{m}$ ]
$240^\circ\text{C}$	2,88	11,67	48,59
$290^\circ\text{C}$	1,26	4,96	14,21
$340^\circ\text{C}$	0	0,65	4,35

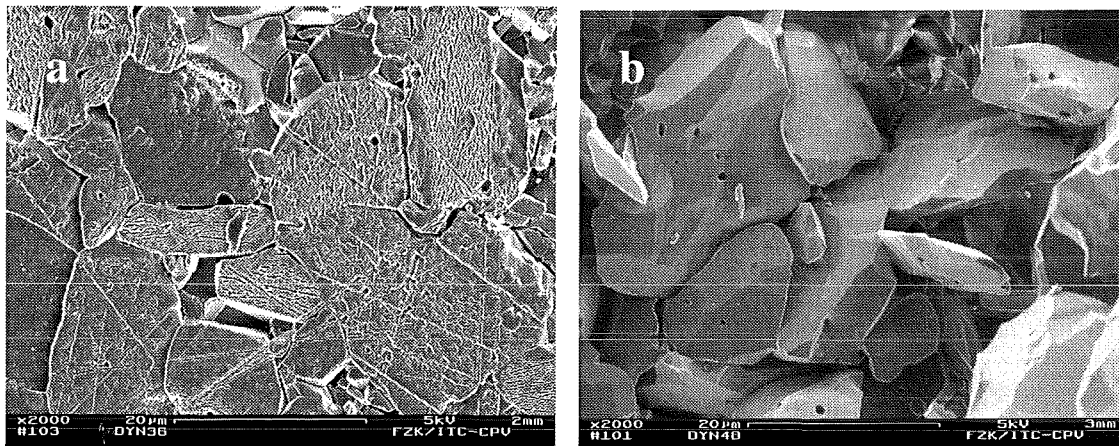


Abb. 5.4.26: Oberfläche von DYN nach Auslagerung in  $0,1\ \text{mol}/\text{kg}\ \text{HCl}$ , a)  $240^\circ\text{C}/50\ \text{h}$ ; b)  $240^\circ\text{C}/200\ \text{h}$



## Saphir

Das Korrosionsverhalten von Saphir in verdünnter HCl ähnelt dem Verhalten der polykristallinen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramiken. Der maximale Masseverlust wurde bei einer Temperatur von  $240^\circ\text{C}$  gemessen, bei  $290^\circ\text{C}$  geht die Geschwindigkeit der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Auflösung zurück und ab  $340^\circ\text{C}$  konnte kein Angriff auf Saphir mehr gefunden werden. Der Vergleich mit den  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramiken zeigt, daß nach einer Angriffszeit von 50 Stunden bei  $240^\circ\text{C}$  und  $290^\circ\text{C}$  der Masseverlust von Saphir etwa bei den für die hochreinen Aluminiumoxide TAI und HPA gemessenen Werten liegt.

Die Auflösungsgeschwindigkeit fällt jedoch, wie aus Abbildung 5.4.28 zu sehen ist, im Gegensatz zu den polykristallinen Aluminiumoxiden mit steigender Exponierungsdauer zuerst leicht ab und bleibt dann über den untersuchten Zeitraum konstant. Sie erreicht Werte von  $1,9 \mu\text{g}/\text{cm}^2\text{h}$  bei  $240^\circ\text{C}$  und  $1,1 \mu\text{g}/\text{cm}^2\text{h}$  bei  $290^\circ\text{C}$ .

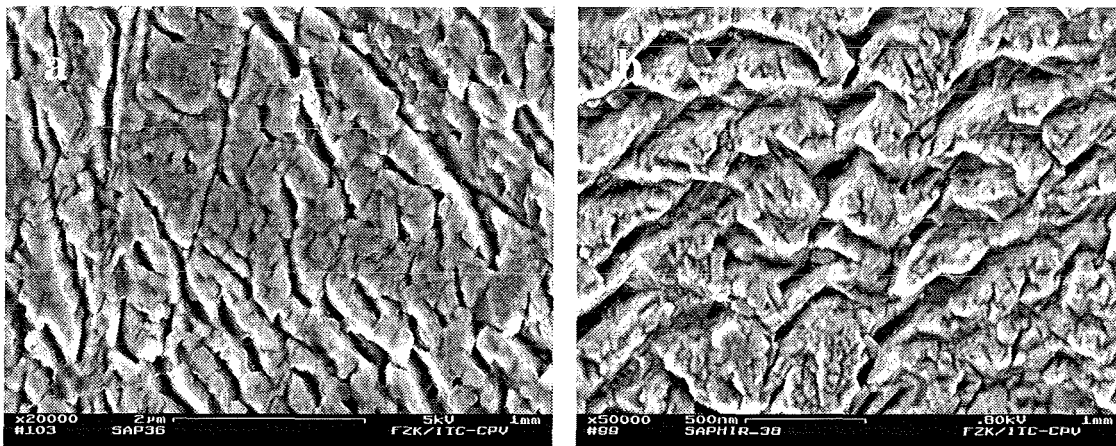


Abb. 5.4.27: Oberfläche von Saphir,  $0,1 \text{ mol/kg HCl}$ , a)  $240^\circ\text{C}$ , 50 h, b)  $240^\circ\text{C}$ , 100 h

Wie die rasterelektronenmikroskopische Untersuchung der Saphiroberflächen (Abb. 5.4.27 a, b) ergab, entstehen auf der Oberfläche der Proben schnell Ätzzillen, deren Morphologie und Tiefe sich mit steigender Versuchsdauer nicht wesentlich verändern. Nach Ausbildung dieser Ätzzillen nach ca. 40 Stunden bei  $240^\circ\text{C}$  und 55 Stunden bei  $290^\circ\text{C}$  stellt sich die normale Löslichkeit von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ein. Wie aus Tabelle 5.4.5 zu entnehmen ist, bleibt der Materialabtrag auch nach 200 Stunden Auslagerungsdauer sehr gering.

Tabelle 5.4.5: Abtrag durch Auflösung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in  $0,1 \text{ mol/kg HCl}$

	Abtrag nach 50 Stunden [ $\mu\text{m}$ ]	Abtrag nach 100 Stunden [ $\mu\text{m}$ ]	Abtrag nach 200 Stunden [ $\mu\text{m}$ ]
$240^\circ\text{C}$	0,56	0,83	1,34
$290^\circ\text{C}$	0,43	0,59	0,90



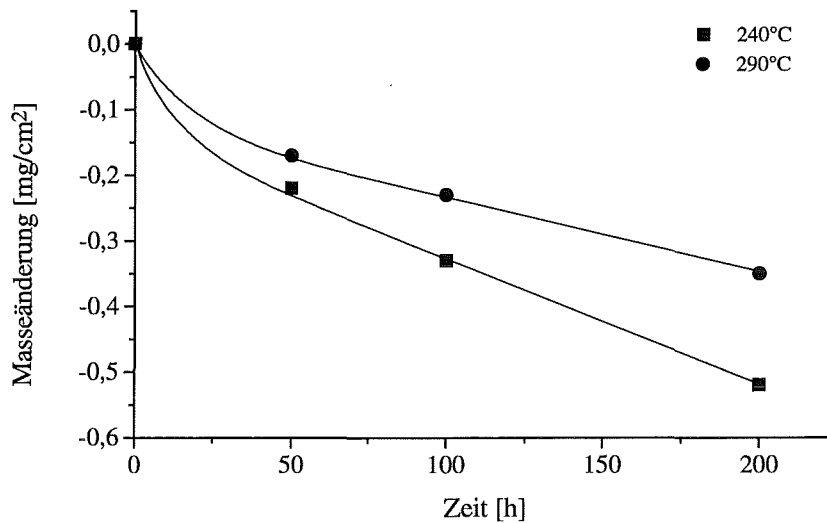


Abb. 5.4.28: Masseänderung von Saphir in 0,1 mol/kg HCl

#### Umwandlungsverstärktes $\text{Al}_2\text{O}_3$ (FZT)

Die  $\text{ZrO}_2$ -verstärkte  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramik FZT zeigt ein etwas anderes Korrosionsverhalten als die reinen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Werkstoffe.

Die Abbildungen 5.4.32 a – e zeigen die Temperaturabhängigkeit des korrosiven Angriffs auf FZT nach jeweils 200 Stunden Auslagerung in 0,1 mol/kg HCl. Es ist deutlich zu erkennen, daß  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Körner nur bis zu einer Temperatur von 290°C aus der Probe entfernt werden, wobei der korrosive Angriff auf die Keramik bei 290°C deutlich stärker als bei 240°C ist. Im Temperaturbereich von 340°C bis 390°C findet ein sehr starker interkristalliner Angriff statt, ein Angriff auf die  $\text{ZrO}_2$ -Partikel ist ebenfalls zu erkennen. Ab 420°C geht der Korngrenzenangriff stark zurück und ist auf der Abbildung 5.4.32 e kaum noch sichtbar.

Die in Abbildung 5.4.30 dargestellten Meßwerte bestätigen die Beobachtungen aus den REM-Abbildungen. Der Masseverlust ist bei 290°C höher als bei 240°C, die Abtragsrate ist mit Werten von  $18,0 \pm 2,2 \mu\text{g}/\text{cm}^2\text{h}$  bei 290°C und  $16,5 \pm 1,9 \mu\text{g}/\text{cm}^2\text{h}$  bei 240°C schon nach ca. 90 Stunden konstant. Ab 340°C wird in Übereinstimmung mit den bei den Aluminiumoxiden gemessenen Daten keine Masseänderung bei FZT gefunden.

Die interkristalline Korrosion ist durch das an Korngrenzen befindliche  $\text{ZrO}_2$  im Vergleich zu dem bei den handelsüblichen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramiken Al23 und DYN gemessenen Korngrenzenangriff geringer. Nimmt man die Werte für eine Versuchsdauer von 200 Stunden aus Abbildung 5.4.29, so beträgt die Eindringtiefe bis 290°C unter 75  $\mu\text{m}$ , steigt im Temperaturbereich von 340 – 390°C auf Werte von 195  $\mu\text{m}$  (340°C) bzw. 210  $\mu\text{m}$  (390°C) an und fällt bei Temperaturen über 420°C auf unter 35  $\mu\text{m}$  ab.

Wie in Abbildung 5.4.31 zu sehen ist, findet eine partielle Umwandlung des mit  $\text{Y}_2\text{O}_3$  kubisch stabilisierten  $\text{ZrO}_2$  in monoklines  $\text{ZrO}_2$  statt. Der Volumengehalt an monokliner Phase steigt mit Erhöhung der Temperatur von 240°C auf 390°C an und fällt dann unter 10 vol%.

Diese Daten in Verbindung mit den Abbildungen 5.4.32 a – e machen den Zusammenhang zwischen interkristalliner Korrosion und  $c \rightarrow m$  Phasenumwandlung deutlich. Je stärker die interkristalline Korrosion ist, desto größer ist das Ausmaß der Phasenumwandlung bei den  $ZrO_2$ -Partikeln an den Korngrenzen. Durch die Phasentransformation und die damit verbundene Volumenvergrößerung wird das Eindringen der korrosiven Lösung in die Keramik im Vergleich zu der interkristallinen Korrosion bei den Aluminiumoxiden HPA, Al<sub>23</sub> und DYN besonders im Temperaturbereich von 340°C bis 440°C stark verlangsamt.

Tabelle 5.4.6: Abtrag durch Auflösung von  $Al_2O_3$

	Abtrag nach 50 Stunden [ $\mu\text{m}$ ]	Abtrag nach 100 Stunden [ $\mu\text{m}$ ]	Abtrag nach 200 Stunden [ $\mu\text{m}$ ]
240°C	0,17	0,91	4,81
290°C	1,02	2,36	6,62

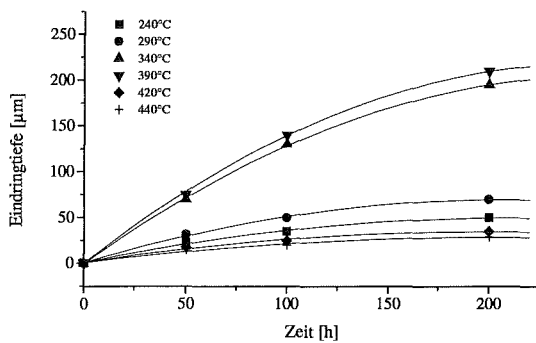


Abb. 5.4.29: Eindringtiefe der interkristallinen Korrosion in FZT in 0,1 mol/kg HCl

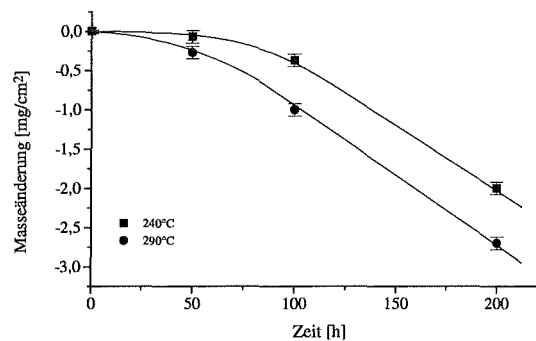


Abb. 5.4.30: Masseänderung von FZT in 0,1 mol/kg HCl

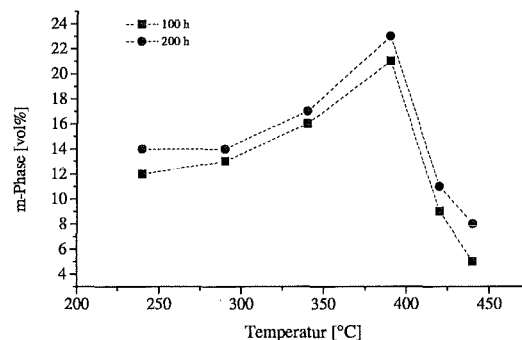


Abb. 5.4.31: Gehalt an m-ZrO<sub>2</sub> an der Oberfläche von FZT

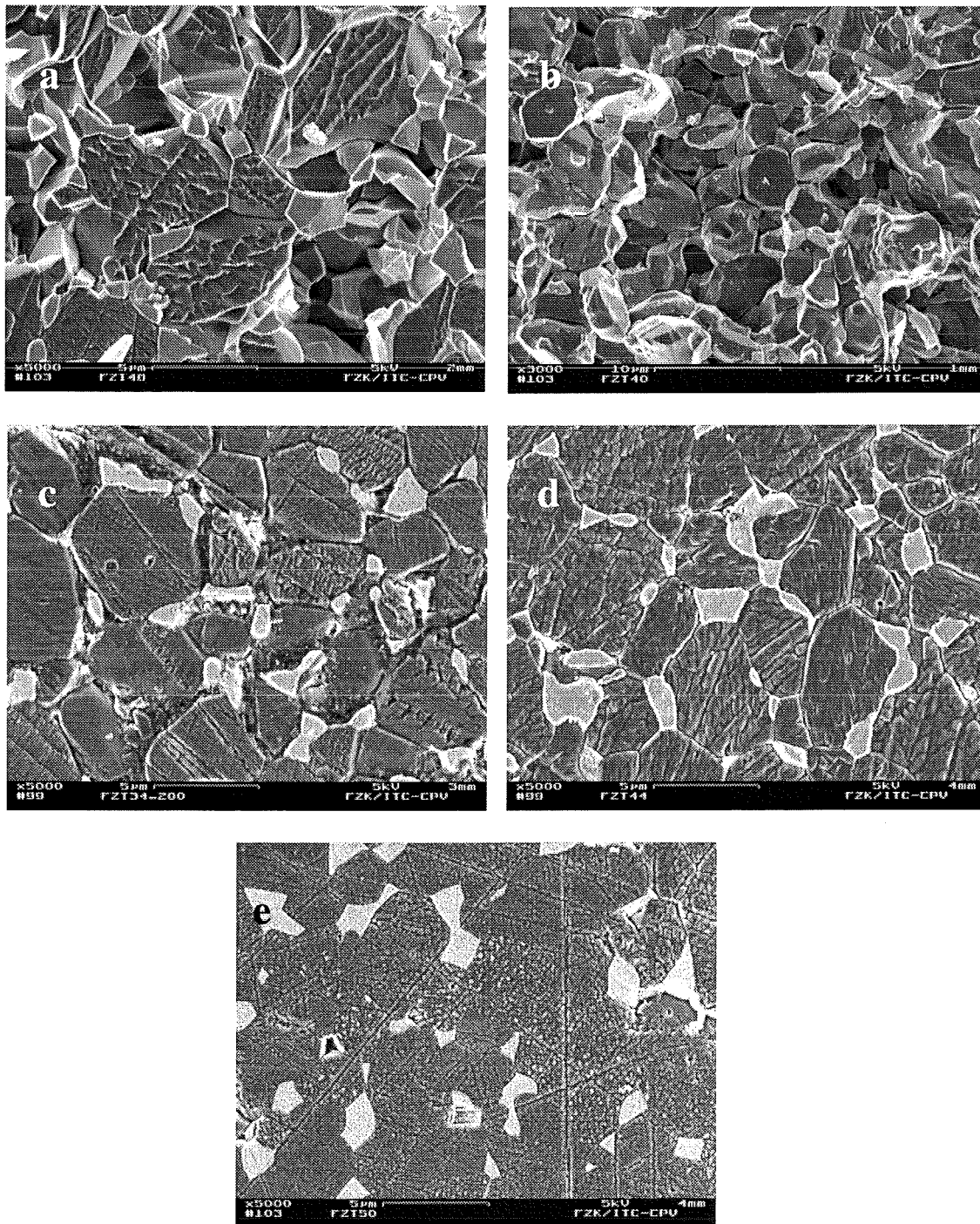


Abb. 5.4.32: Temperaturabhängigkeit der Korrosion bei FZT in 0,1 mol/kg HCl, Versuchsdauer 200 h  
 a) 240°C; b) 290°C; c) 340°C; d) 390°C e) 420°C

## 5.5 Korrosion in Schwefelsäure

Viele toxische oder übelriechende organische Stoffe sind schwefelhaltig (z.B. Thiole oder Giftstoffe wie  $S(CH_2-CH_2-Cl)_2$ ). Da sich zur Zerstörung solcher Verbindungen das SCWO-Verfahren anbietet und bei der Oxidation schwefelhaltiger Substanzen  $H_2SO_4$  entsteht, wurde die Korrosionsbeständigkeit potentieller Reaktorwerkstoffe in verdünnter  $H_2SO_4$  untersucht.

Zur Klärung des Korrosionsmechanismus von  $Al_2O_3$ - und  $ZrO_2$ -Keramiken in Schwefelsäure wurden 50-stündige Versuche bei 27 MPa in 0,1 mol/kg  $H_2SO_4$  / 1,6 mol/kg  $O_2$  im Temperaturbereich von 240-500°C und in sauerstofffreier 0,1 mol/kg  $H_2SO_4$  bei 390°C durchgeführt. Da die Korrosionsdaten in  $H_2SO_4$  mit und ohne Sauerstoff zum Großteil gleich sind, werden nur dort die in sauerstofffreier  $H_2SO_4$  gemessenen Werte angegeben, wo sie sich stark von den in sauerstoffhaltiger  $H_2SO_4$  gefundenen Daten unterscheiden.

### 5.5.1 Zirkondioxid-Keramiken

Abbildung 5.5.1 zeigt die dominierenden Angriffsmechanismen auf  $ZrO_2$ -Keramiken in  $H_2SO_4$ , die selektive Auslaugung des Stabilisators und der Angriff auf die Korngrenzen.

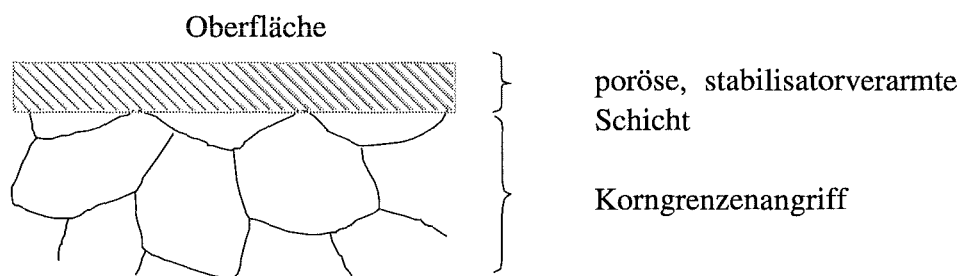


Abb. 5.5.1: Schematische Darstellung des Angriffs von  $H_2SO_4$  auf  $ZrO_2$ -Keramiken.

### Mg-PSZ

Wie in 0,1 mol/kg HCl werden auch in 0,1 mol/kg  $H_2SO_4$  die Korngrenzen und Tripelpunkte von Mg-PSZ zuerst angegriffen (Abb. 5.5.2). Schwefelsäure ist aber das wesentlich aggressivere Medium. Schon bei 240°C wird Magnesium- und Aluminiumsilikat an den Tripelpunkten und Korngrenzen aufgelöst und Magnesium aus korngrenzennahen Bereichen entfernt. Dort wird die zur Stabilisierung der kubischen und tetragonalen Phase nötige Stabilisatorkonzentration unterschritten, die stabile monokline Phase wird gebildet. Aufgrund der Volumenvergrößerung, die mit der  $(t,c) \rightarrow m$  Phasentransformation verbunden ist, beginnt sich die Oberfläche aufzuwölben.

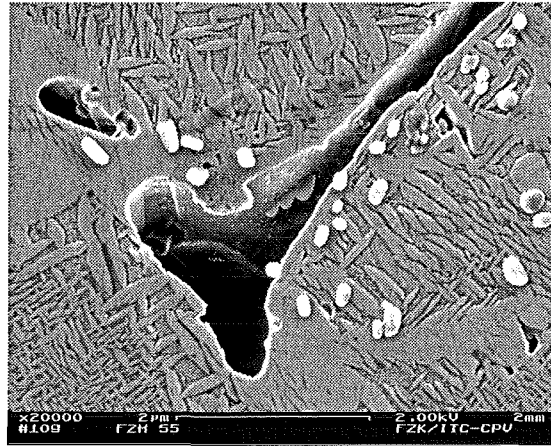


Abb. 5.5.2: Auflösung der silikathaltigen Phasen an Tripelpunkten und Korngrenzen bei 240°C, 0,1 mol/kg  $H_2SO_4$  / 1,6 mol/kg  $O_2$

Neben einem verstärkten Korngrenzenangriff beginnt bei einer Temperatur von 290°C die selektive Auslaugung von Magnesium aus den Körnern an der Oberfläche. Es entsteht eine stabilisatorverarmte Schicht, die durch ihre Porosität das Eindringen der korrosiven  $H_2SO_4$  in die Keramik erleichtert. Die Abbildungen 5.5.3 a und 5.5.3 b zeigen den Angriff bei 340°C.

Wie aus Abbildung 5.5.4 ersichtlich ist, steigt die Dicke dieser Schicht von 3 µm bei 290°C auf 240 µm bei 340°C an und nimmt bei Erhöhung der Temperatur wieder ab. Die durch Korngrenzenangriff verursachte Eindringtiefe steigt von 67 µm bei 240°C auf 200 µm bei 340°C an und fällt bei Temperaturen über 390°C auf Werte < 1 µm. Mit EDX-Analysen konnte Schwefel in den Rissen und freigelegten Korngrenzen nachgewiesen werden.

Aus Abb. 5.5.4 ist zu sehen, daß der gemessene Masseverlust bis 290°C relativ gering ist, bei 340°C mit 4 mg/cm<sup>2</sup> ein Maximum erreicht und danach wieder abfällt. Die Abbildung zeigt ebenfalls sehr gut, daß der Masseverlust bis zu einer Temperatur von 290°C auf interkristalline Korrosion zurückzuführen ist. Bei 340°C bestimmen beide hier auftretenden Korrosionsmechanismen, der Angriff der Korngrenzen und die selektive Auslaugung von Magnesium den Masseverlust. Ab 390°C ist die Auflösung von Magnesium der für den Masseverlust entscheidende Faktor.

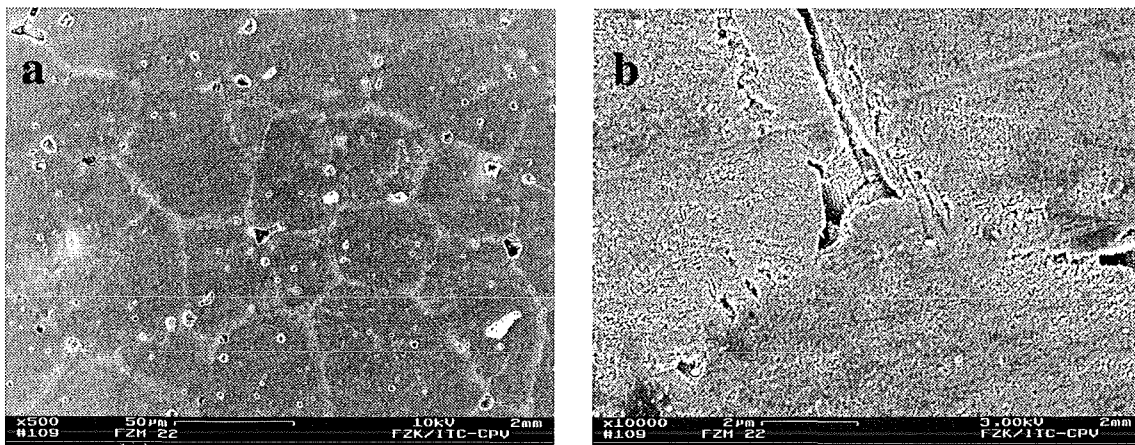


Abb. 5.5.3: Angriff von 0,1 mol/kg  $H_2SO_4$  / 1,6 mol/kg  $O_2$  auf Mg-PSZ bei 340°C

a) starker Korngrenzenangriff

b) poröse Oberfläche durch Mg-Auflösung

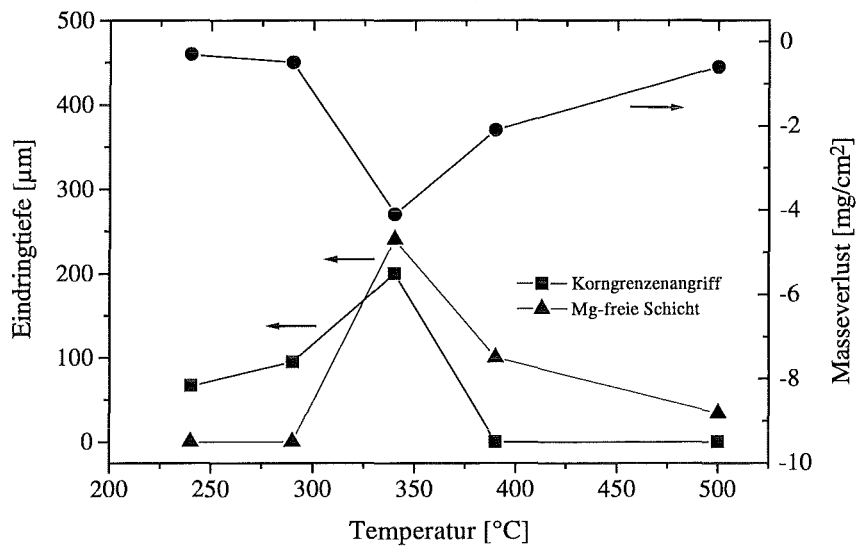


Abb. 5.5.4: Eindringtiefe und Masseverlust von Mg-PSZ nach der Auslagerung in  $0,1 \text{ mol/kg H}_2\text{SO}_4 / 1,6 \text{ mol/kg O}_2$

Der Volumenanteil an monokliner Phase an der Oberfläche steigt von 46% bei  $240^\circ\text{C}$  auf 100% bei  $390^\circ\text{C}$  bzw.  $500^\circ\text{C}$  (Abb. 5.5.5) mit einem sprunghafter Anstieg zwischen  $290^\circ\text{C}$  und  $340^\circ\text{C}$ .

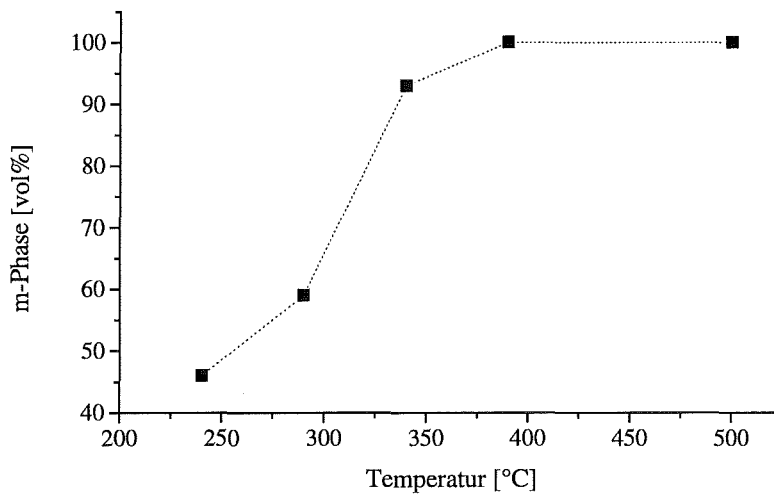


Abb. 5.5.5: m-Phasengehalt an der Oberfläche von Mg-PSZ nach der Auslagerung in  $0,1 \text{ mol/kg H}_2\text{SO}_4 / 1,6 \text{ mol/kg O}_2$

In sauerstofffreier  $H_2SO_4$  bei  $390^\circ C$  wurden die gleichen Korrosionsmechanismen wie in sauerstoffhaltiger  $H_2SO_4$  gefunden, nur die Masseabnahme war mit  $6,6 \text{ mg/cm}^2$  im Vergleich zu  $2,1 \text{ mg/cm}^2$  wesentlich höher.

### (Mg,Y)-PSZ

Bei (Mg,Y)-PSZ konzentriert sich der Angriff von  $0,1 \text{ mol/kg } H_2SO_4$  bei  $240^\circ C$  auf die Korngrenzen (Abb. 5.5.6). Es konnte keine Magnesium-Verarmung an der Oberfläche und an den korngrenznahen Bereichen gefunden werden. Bei  $290^\circ C$  werden neben den Korngrenzen auch die korngrenznahen Bereiche angegriffen (Abb. 5.5.9 a). Abb.5.5.9b zeigt eindeutig die Abreicherung von Magnesium in diesen Bereichen, im Innern der Körner ist die Magnesium-Konzentration im Vergleich zu nicht exponierten Proben nicht vermindert. Die in der Matrix dispergierten Spinell-Partikel an der Oberfläche werden vollständig aufgelöst.

Bei Erhöhung der Temperatur auf  $340^\circ C$  wird eine  $105 \mu\text{m}$  dicke Schicht durch Herauslösen von Spinell-Körnern und Magnesium total zerstört. Wie in Abb. 5.5.7 gezeigt ist, erreicht die Dicke dieser Schicht bei dieser Temperatur ein Maximum und verringert sich auf  $32 \mu\text{m}$  bei  $390^\circ C$  bzw.  $14 \mu\text{m}$  bei  $500^\circ C$ .

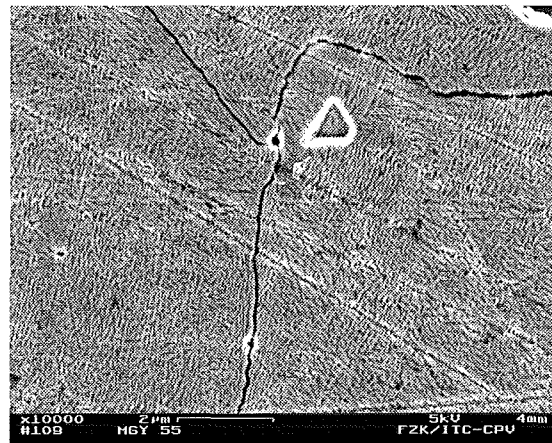


Abb. 5.5.6: Korngrenzenangriff auf (Mg,Y)-PSZ in  $0,1 \text{ mol/kg } H_2SO_4 / 1,6 \text{ mol/kg } O_2$ ,  $240^\circ C$

Die Eindringtiefe durch Korngrenzenangriff bleibt mit ca. zwei Kornlagen ( $30 - 40 \mu\text{m}$ ) bei niedrigen Temperaturen ( $240 - 290^\circ C$ ) gering. Sie steigt bei  $340^\circ C$  auf  $65 \mu\text{m}$  an und geht bei Temperaturen über  $390^\circ C$  auf  $< 1 \mu\text{m}$  zurück.

Der gemessene Masseverlust ist bei niedrigen Temperaturen noch hauptsächlich auf die Auflösung der Spinell-Körner zurückzuführen, da der Angriff auf die Matrix-Körner noch gering ist. Abbildung 5.5.7 zeigt, daß der Masseverlust wie die oben beschriebenen Eindringtiefen bei  $340^\circ C$  ein Maximum erreicht und bei weiterer Temperaturerhöhung wieder abfällt.

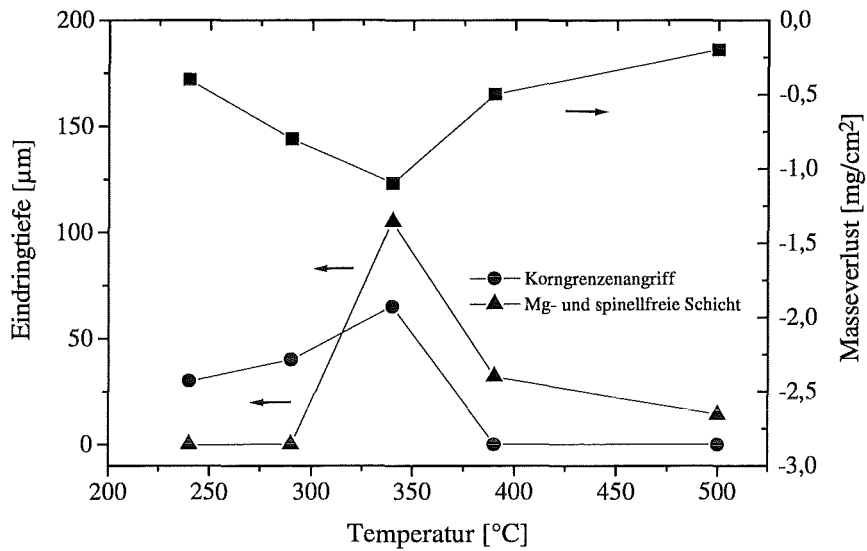


Abb. 5.5.7: Eindringtiefe und Masseverlust von (Mg,Y)-PSZ nach der Auslagerung in  $0,1 \text{ mol/kg H}_2\text{SO}_4 / 1,6 \text{ mol/kg O}_2$

Wie aus Abb 5.5.8 ersichtlich ist, steigt der Gehalt an monoklinem  $\text{ZrO}_2$  an der Oberfläche mit steigender Temperatur von 41 vol% bei  $240^\circ\text{C}$  auf 96 vol% bei  $390^\circ\text{C}$  an und fällt auf 89 vol% bei  $500^\circ\text{C}$  leicht ab. Bei  $240^\circ\text{C}$  wandeln nur die metastabilen tetragonalen Ausscheidungen in die monokline Form um, während bei höheren Temperaturen durch den Verlust des Stabilisators sich auch Teile des kubischen  $\text{ZrO}_2$  in die monokline Form umwandeln.

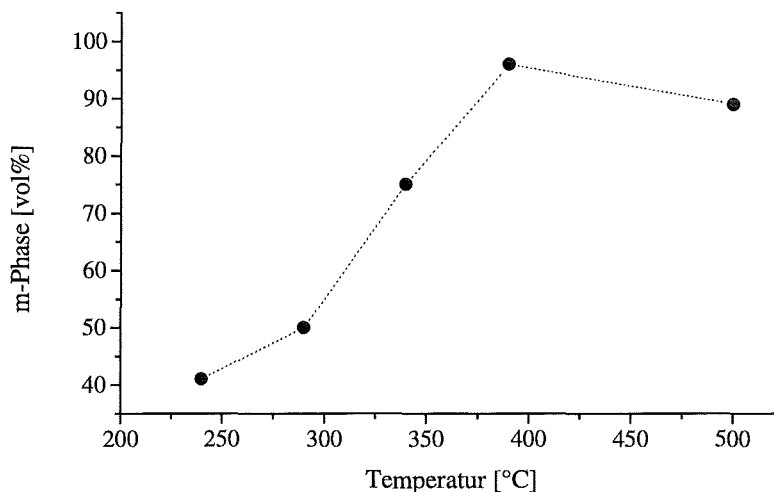


Abb. 5.5.8: m-Phasengehalt an der Oberfläche von Mg-PSZ nach der Auslagerung in  $0,1 \text{ mol/kg H}_2\text{SO}_4 / 1,6 \text{ mol/kg O}_2$



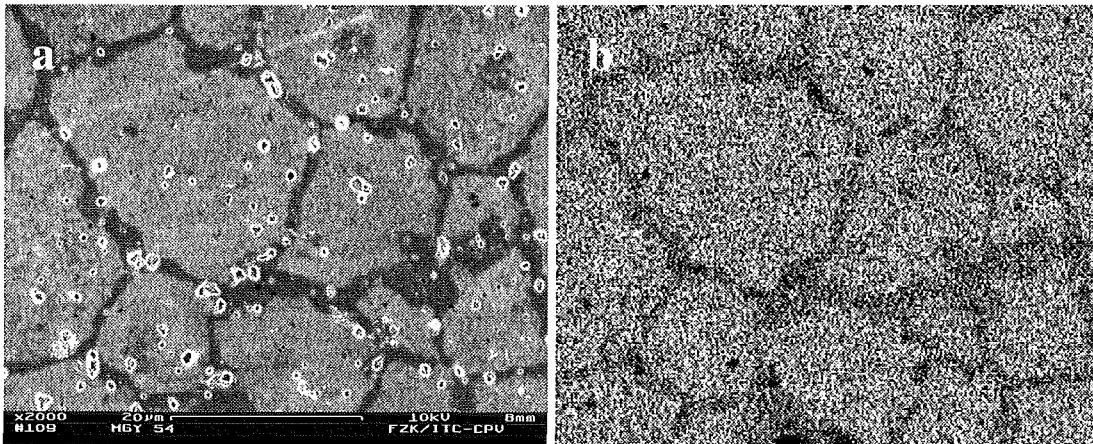


Abb. 5.5.9: Angriff von 0,1 mol/kg  $H_2SO_4$  / 1,6 mol/kg  $O_2$  auf (Mg,Y)-PSZ bei 290°C  
 a) REM-Aufnahme der Oberfläche                      b) EDX-Mapping, Mg-Konzentration

Wie bei Mg-PSZ wurde auch bei (Mg,Y)-PSZ bei 390°C in sauerstofffreier  $H_2SO_4$  ein erhöhter Masseverlust, 4,5 mg/cm<sup>2</sup> im Vergleich zu 0,5 mg/cm<sup>2</sup>, gefunden.

### Ce-TZP

Die Eindringtiefe der sauerstoffhaltigen  $H_2SO_4$ -Lösung in Ce-TZP und der Masseverlust der Proben sind in Abbildung 5.5.10 gezeigt. Ein Vergleich dieser Daten mit den Ergebnissen der Röntgendiffraktometrie aus Abbildung 5.5.11 zeigt, daß der Angriff auf die Korngrenzen im Temperaturbereich von 240°C – 340°C die vorherrschende Korrosionsform ist. Die Intensität der interkristallinen Korrosion nimmt zwischen 290°C und 340°C stark zu. Bei Temperaturen von 240°C – 290°C wurden die Korngrenzen der an der Oberfläche befindlichen Körner noch nicht vollständig entfernt. Ein Masseverlust durch Herausschwemmen der Körner konnte daher nicht festgestellt werden.

Bei einer Temperatur von 340°C wurde der maximale Masseverlust und die maximale Eindringtiefe gemessen. Wie aus Abbildung 5.5.12 zu sehen ist, erfolgte der interkristalline Angriff hier so schnell, daß die Korngrenzen vollständig aufgelöst wurden und die lose auf der Oberfläche liegenden Körner zum Teil herausgeschwemmt werden konnten. Eine Abreicherung von Cer an der Oberfläche konnte jedoch nicht beobachtet werden.

Die Eindringtiefe des Korngrenzenangriffs sinkt erheblich mit Erhöhung der Temperatur des korrosiven Mediums auf 390°C, während sich der Masseverlust nur langsam abschwächt. Eine geringe Cer-Abreicherung ist bei 390°C an der Oberfläche meßbar, im Querschliff ist allerdings keine Veränderung der Cer-Konzentration zu erkennen. Der selektive Angriff auf Cer an der Oberfläche von Ce-TZP verstärkt sich bei 500°C. In Abbildung 5.5.13, einem Querschliff von einer bei 500°C exponierten Ce-TZP-Probe, ist deutlich eine zerstörte Schicht mit einer Dicke von 3 µm zu sehen. EDX-Messungen zeigen eine deutliche Cer-Abreicherung in dieser Schicht.

Wie aus Abb 5.5.11 hervorgeht, steigt bei 390°C und 500°C der Volumenanteil an m-Phase an der Oberfläche an. Dieser Anstieg macht deutlich, daß durch das Entfernen von Cer die zur Stabilisierung der tetragonalen Phase notwendige Stabilisatormenge bei vielen

Körnern unterschritten wurde. Die tetragonale Phase wird instabil und wandelt sich in die stabile monokline Phase um.

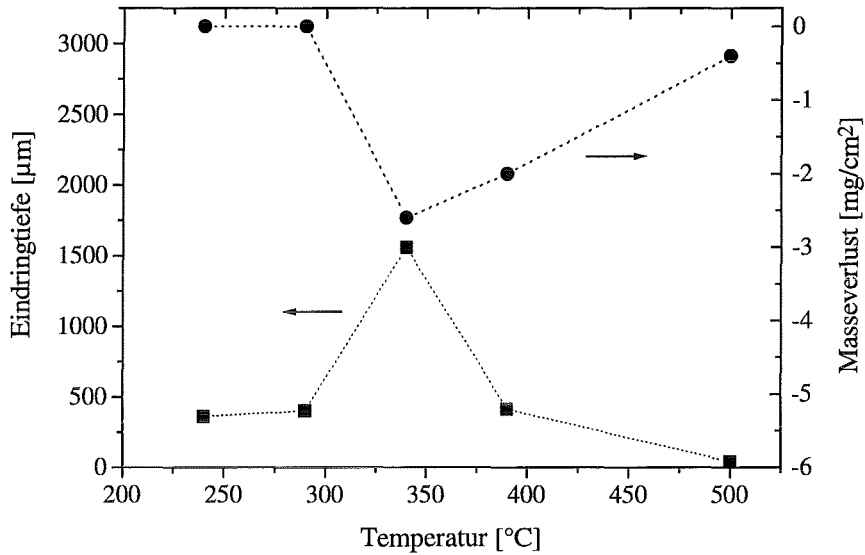


Abb. 5.5.10: Eindringtiefe und Masseverlust von Ce-TZP nach der Auslagerung in  $0,1 \text{ mol/kg H}_2\text{SO}_4 / 1,6 \text{ mol/kg O}_2$

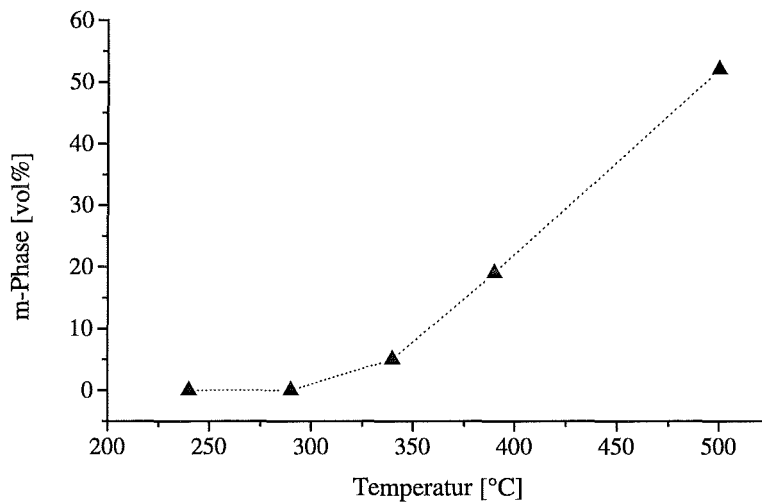


Abb. 5.5.11: m-Phasengehalt an der Oberfläche von Ce-TZP nach der Auslagerung in  $0,1 \text{ mol/kg H}_2\text{SO}_4 / 1,6 \text{ mol/kg O}_2$

In sauerstofffreier  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ist der Angriff wesentlich schneller als in sauerstoffhaltiger  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Bei einer Versuchstemperatur von  $390^\circ\text{C}$  wurde ein Masseverlust von  $52,3 \text{ mg/cm}^2$  gemessen.

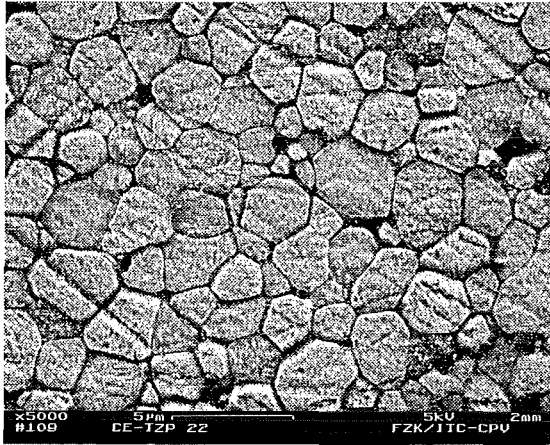


Abb. 5.5.12: Freigelegte Korngrenzen und lose Körner an der Oberfläche von Ce-TZP, 0,1 mol/kg  $H_2SO_4$  / 1,6 mol/kg  $O_2$ , 340°C

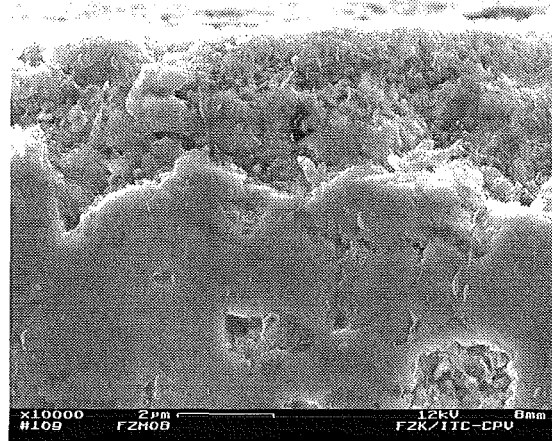


Abb. 5.5.13: Cer-freie Schicht auf Ce-TZP, 0,1 mol/kg  $H_2SO_4$  / 1,6 mol/kg  $O_2$ , 500°C

### 5.5.2 Aluminiumoxide

Bei der Korrosionsbeständigkeit von  $Al_2O_3$  in verdünnter  $H_2SO_4$  spielt im Temperaturbereich von 240-290°C die Reinheit des  $Al_2O_3$ -Werkstoffes die größte Rolle. Wie aus den Abbildungen 5.5.17 und 5.5.18 ersichtlich ist, werden die an den Korngrenzen stärker mit Silikaten verunreinigten  $Al_2O_3$ -Keramiken wie Al23 und DYN stärker angegriffen als die hochreinen  $Al_2O_3$ -Werkstoffe TAI und HPA. Die Abbildungen 5.5.16 a und b zeigen, daß die umwandlungsverstärkte  $Al_2O_3$ -Keramik FZT aufgrund der sich an den Korngrenzen befindlichen  $ZrO_2$ -Partikel eine bessere Korrosionsresistenz als der Basiswerkstoff Al23 hat. Der Masseverlust liegt im Bereich der hochreinen Aluminiumoxide, während die Eindringtiefe zwischen Al23 und TAI bzw. HPA liegt. Das an den Korngrenzen befindliche, mit  $Y_2O_3$  stabilisierte  $ZrO_2$  wird nur wenig angegriffen. Eine geringe Erhöhung des Anteils von m- $ZrO_2$  von 7 vol% bei der unbehandelten Probe auf 11 vol% nach der Auslagerung in  $H_2SO_4$  bei 240°C bzw. 17 vol% bei 290°C wurde festgestellt.

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen, daß bei den stärker angegriffenen Werkstoffen DYN (Abb. 5.5.14) und Al23 durch Auflösen der Korngrenzen die meisten Körner nur noch locker auf der Oberfläche liegen und Ätzzillen zeigen. Viele Körner wurden schon aus dem Keramikverbund weggespült. Bei den hochreinen Werkstoffen TAI und HPA ist ebenfalls die erste Körnerschicht fast vollständig entfernt worden (Abb.5.5.15). Aufgrund der wesentlich geringeren Korngröße resultiert dies in einem wesentlich geringeren Masseverlust als bei DYN und Al23. Die untersuchten Saphir-Proben zeigten Ätzzillen und einen geringen Masseverlust. Auf keiner der  $Al_2O_3$ -Proben konnte eine Korrosionsschicht gefunden werden.

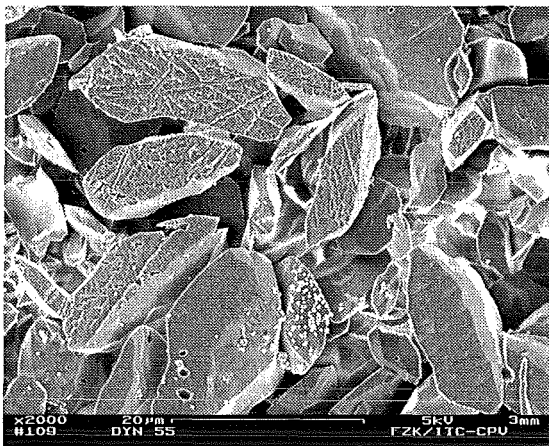


Abb. 5.5.14: Freigelegte Körner an der Oberfläche von DYN, 0,1 mol/kg  $H_2SO_4$  / 1,6 mol/kg  $O_2$ , 240°C

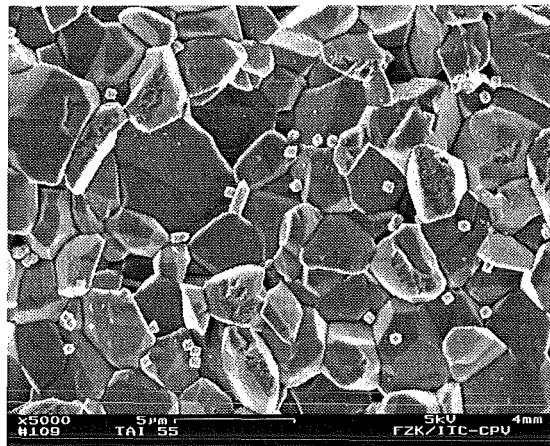


Abb. 5.5.15: Homogener Angriff von 0,1 mol/kg  $H_2SO_4$  / 1,6 mol/kg  $O_2$  auf TAI, 240°C

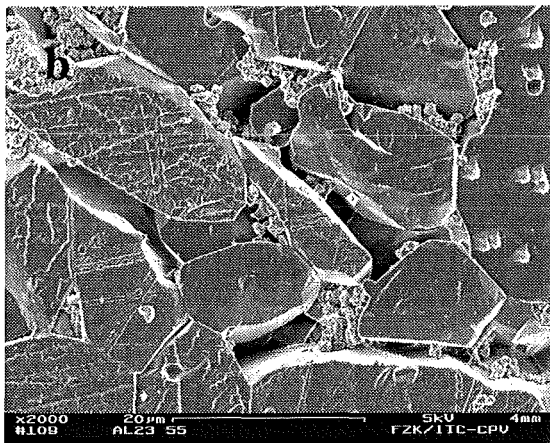
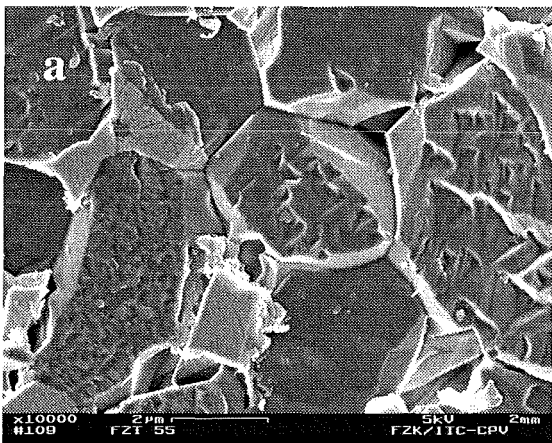


Abb. 5.5.16: Vergleich der Korrosionsresistenz von a) FZT und b) Al23, 0,1 mol/kg  $H_2SO_4$  / 1,6 mol/kg  $O_2$ , 240°C

Im Temperaturbereich von 340°C – 390°C war auf allen Proben eine poröse, bis zu 20 µm dicke Korrosionsschicht zu finden. EDX-Messungen zufolge besteht diese aus  $12 \pm 1$  mol% Schwefel,  $13 \pm 1$  mol% Aluminium und  $75 \pm 2$  mol%. Die chemische Zusammensetzung ist bei allen Proben in den Fehlergrenzen gleich. Nach Entfernung der Schicht wurden bei allen polykristallinen Aluminiumoxiden fast gleiche Masseverluste gemessen (Abb 5.5.17). Die Eindringtiefe ging bei allen Proben mit steigender Temperatur bis 390°C zurück.

Erhöht man die Temperatur auf 500°C, so kann nur noch eine sehr dünne Korrosionsschicht auf den exponierten Proben gefunden werden. Der Masseverlust liegt bei allen Prüflingen unter  $0,1 \text{ mg/cm}^2$ . Die Eindringtiefe geht bei den kommerziellen  $Al_2O_3$ -Keramiken weiter zurück, während sie bei den hochreinen Aluminiumoxiden stark ansteigt.

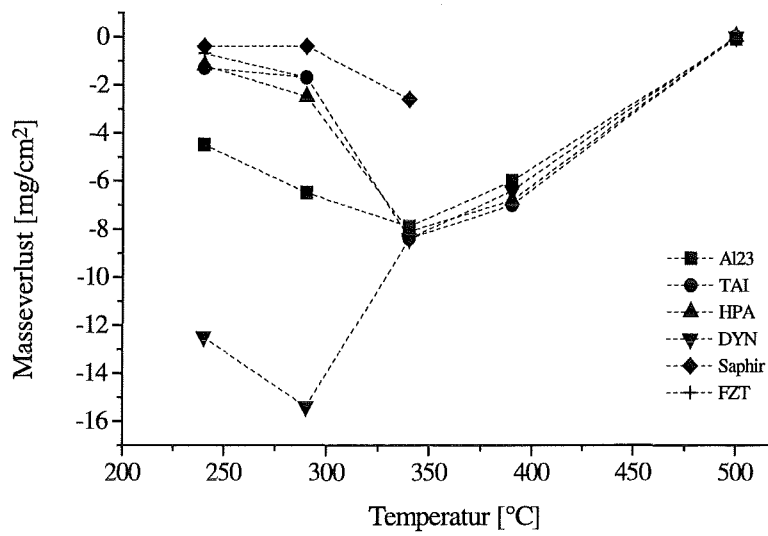


Abb. 5.5.17: Masseänderung der Aluminiumoxide nach der Auslagerung in 0,1 mol/kg  $H_2SO_4$  / 1,6 mol/kg  $O_2$

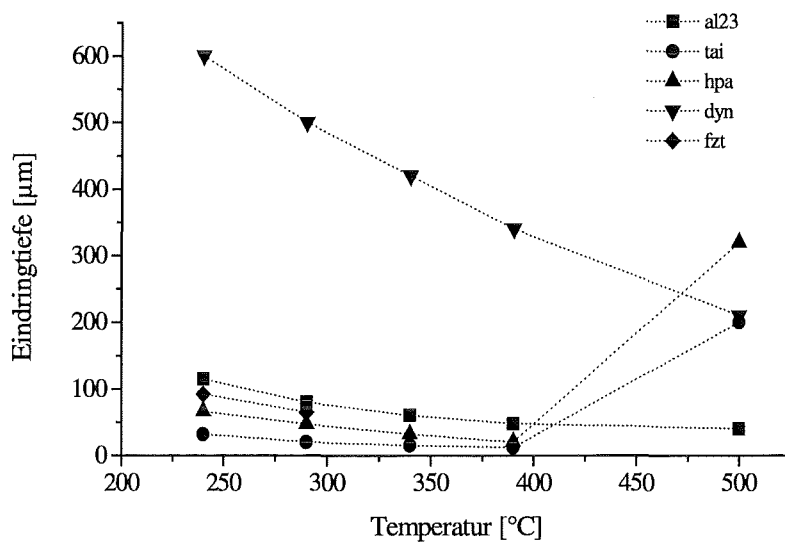


Abb. 5.5.18: Eindringtiefe von 0,1 mol/kg  $H_2SO_4$  / 1,6 mol/kg  $O_2$  in Aluminiumoxide

## 5.6 Korrosion in Phosphorsäure

Phosphorhaltige organische Schadstoffe stellen ein weiteres Anwendungsgebiet für den SCWO-Prozeß dar. Da bei der Oxidation dieser Verbindungen unter anderem Phosphorsäure entsteht, wurden 50-stündige Experimente in 0,1 mol/kg  $H_3PO_4$  bei 27 MPa im Temperaturbereich von 240-500°C durchgeführt.

### 5.6.1 Zirkondioxid-Keramiken

Die wichtigsten gemessenen Daten zur Korrosion von  $ZrO_2$ -Werkstoffen in  $H_3PO_4$  sind in Tabelle 5.6.1 zusammengefaßt. Mg-PSZ und Ce-TZP besitzen im gesamten Temperaturbereich eine gute Korrosionsresistenz gegen verdünnte  $H_3PO_4$ , (Mg,Y)-PSZ dagegen erst ab einer Temperatur von 340°C.

Tab. 5.6.1: Vergleich der Korrosion von  $ZrO_2$ -Werkstoffen in  $H_3PO_4$

Temperatur [°C]	Eindringtiefe der interkristallinen Korrosion [ $\mu\text{m}$ ]			Masseänderung [ $\text{mg}/\text{cm}^2$ ]		
	Mg-PSZ	(Mg,Y)-PSZ	Ce-TZP	Mg-PSZ	(Mg,Y)-PSZ	Ce-TZP
240	80	--*	24	< 0,1	0,5	< 0,1
290	85	--*	30	< 0,1	0,9	< 0,1
340	60	50	22	< 0,1	0,2	< 0,1
390	23	11	8	0,2	0,1	< 0,1
500	12	7	4	0,2	0,2	< 0,1

\* Eindringtiefe aufgrund von Spannungsrißkorrosion nicht meßbar

#### Mg-PSZ / (Mg,Y)-PSZ

Die magnesiumhaltigen Zirkondioxid-Keramiken Mg-PSZ und (Mg,Y)-PSZ werden im Temperaturbereich von 240°C – 290°C von 0,1 mol/kg  $H_3PO_4$  durch Auflösung von Magnesium, (t,c)→m-Phasentransformation und interkristalline Korrosion angegriffen. XRD- und REM-Analysen zeigten, daß an der Oberfläche beider Werkstoffe durch selektive Auslaugung von Magnesium aus dem Werkstoff eine Korrosionsschicht aus monoklinem  $ZrO_2$  gebildet wird. Diese Schicht ist bei (Mg,Y)-PSZ 2 – 2,5  $\mu\text{m}$  und bei Mg-PSZ 3 – 5  $\mu\text{m}$  dick. Es konnte kein anderes kristallines Korrosionsprodukt gefunden werden.

Bei (Mg,Y)-PSZ wird durch die Phasentransformation die Bildung von interkristallin verlaufenden Spannungsrissen induziert, die sich senkrecht zur Oberfläche ins Keramikinnere ausbreiten. Weiterhin ist ein Anstieg der Probenmasse zu finden (Tab. 5.6.1).

XRD-Messungen zeigten, daß ab einer Temperatur von 340°C auf den Proben eine weniger als 1 µm dicke Schicht aus  $ZrP_2O_7$  gebildet wird. Wie aus der Auftragung des Volumenanteils an monokliner Phase gegen die Versuchstemperatur (Abb. 5.6.1) ersichtlich ist, nimmt der Gehalt an m-Phase an der Oberfläche der Proben ab 340°C mit steigender Temperatur bei beiden Werkstoffen stark ab und erreicht bei 500°C den Wert der unbehandelten Proben. Die Eindringtiefen der interkristallinen Korrosion (Tab. 5.6.1) gehen bei Erhöhung der Temperatur ebenfalls zurück. (Mg,Y)-PSZ ist ab 340°C resistent gegen Spannungsrißkorrosion.

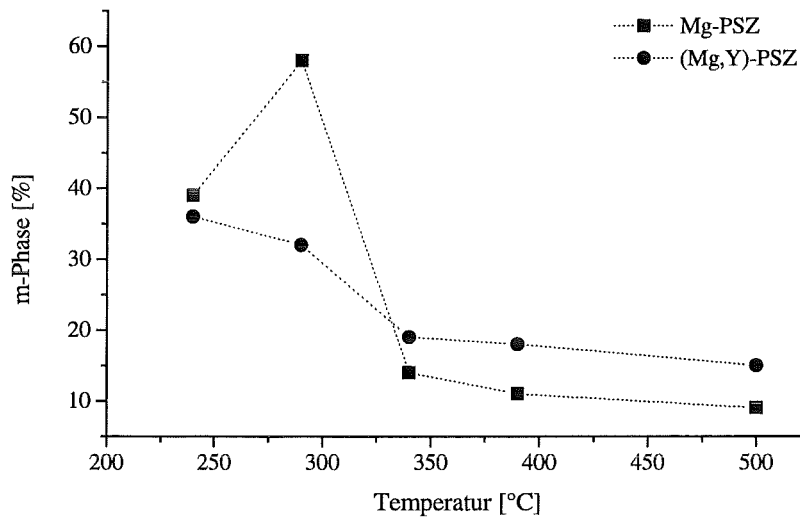


Abb. 5.6.1: Volumenanteil an m- $ZrO_2$  an der Oberfläche von Mg-PSZ und (Mg,Y)-PSZ nach Auslagerung in  $H_3PO_4$

### Ce-TZP

Ce-TZP wird von Phosphorsäure weniger angegriffen als die MgO-stabilisierten  $ZrO_2$ -Werkstoffe. Im gesamten untersuchten Temperaturbereich ist lediglich ein sehr geringer Korngrenzenangriff festzustellen (Tab. 5.6.1). Es findet weder eine selektive Auflösung des Stabilisators Cer noch eine  $t \rightarrow m$ -Phasentransformation statt. Ab 340°C wird wie bei den magnesiumhaltigen Zirkondioxid-Keramiken eine  $ZrP_2O_7$ -Schicht gebildet.

### 5.6.2 Aluminiumoxid-Keramiken und Saphir

In 0,1 mol/kg Phosphorsäure werden alle untersuchten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramiken und Saphir im Temperaturbereich von 240-500°C unter Bildung von Berlinit ( $\text{AlPO}_4$ , Abb. 5.6.2) angegriffen. Die  $\text{AlPO}_4$ -Schicht auf den Proben ist bei allen Werkstoffen  $< 2 \mu\text{m}$  dick und schützt die Werkstoffe vor einem weiteren korrosiven Angriff der Phosphorsäure. Dies zeigt sich in der sehr geringen, durch interkristalline Korrosion verursachten Eindringtiefe und in dem nach Entfernen der Korrosionsschicht gemessenen Masseverlust von nur 0,1 – 0,3  $\text{mg}/\text{cm}^2$  (Tab. 5.6.2). Die  $\text{ZrO}_2$ -Partikel der umwandlungsverstärkten Keramik FZT werden nicht angegriffen. Der Volumenanteil der monoklinen Phase ist mit  $8 \pm 1 \%$  im Vergleich zur unbehandelten Probe in den Fehlergrenzen unverändert.

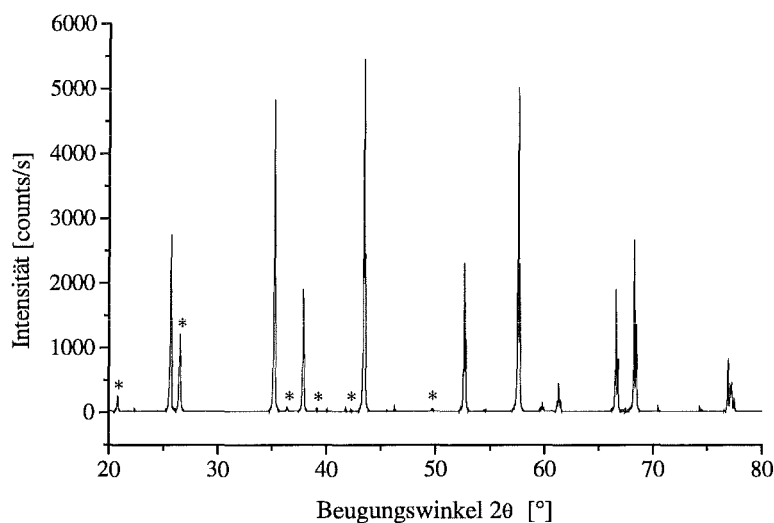


Abb 5.6.2: XRD-Spektrum von  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  nach der Exposition in  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Die markierten Reflexe sind  $\text{AlPO}_4$  (Berlinit), nicht markierte Peaks stammen von  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Tab. 5.6.2: Eindringtiefe von  $\text{H}_3\text{PO}_4$  in Aluminiumoxid

Temperatur [°C]	Eindringtiefe der interkristallinen Korrosion [ $\mu\text{m}$ ]					Masseänderung [ $\text{mg}/\text{cm}^2$ ]				
	TAI	HPA	Al23	DYN	FZT	TAI	HPA	Al23	DYN	FZT
240	18	17	30	28	17	-0,1	-0,1	-0,1	-0,2	-0,2
290	16	14	29	26	15	-0,1	-0,1	-0,1	-0,1	-0,1
340	17	15	26	25	--*	-0,2	-0,2	-0,1	-0,1	--*
390	16	15	24	27	--*	-0,1	-0,1	-0,1	-0,1	--*
500	15	16	26	26	--*	-0,2	-0,2	-0,1	-0,3	--*

\* Werkstoff unter diesen Bedingungen nicht untersucht



## 5.7 Korrosion in Natronlauge

Zur Ermittlung der Korrosionsresistenz der Werkstoffe auf  $ZrO_2$ - und  $Al_2O_3$ -Basis in alkalischer Lösung wurden 50-stündige Untersuchungen in 0,1 mol/kg NaOH bei einem Druck von 27 MPa und Temperaturen von 290, 340 oder 390°C durchgeführt.

### 5.7.1 Zirkondioxid-Keramiken

Bei der Korrosion von  $ZrO_2$ -Keramiken in NaOH spielen Silikatverunreinigungen, die sich an den Korngrenzen anreichern und das Stabilisatoroxid die größte Rolle, da  $ZrO_2$  von NaOH unter den verwendeten Bedingungen nicht angegriffen wird. In Tabelle 5.7.1 sind die wichtigsten experimentellen Daten zusammengefaßt.

Tab. 5.7.1: Einfluß der Temperatur auf den Korrosionswiderstand von  $ZrO_2$ -Keramiken in NaOH

T [°C]	Masseänderung [mg/cm <sup>2</sup> ]			m-Phase [vol%]			Eindringtiefe [µm]		
	Mg-PSZ	(Mg,Y)- PSZ	Ce-TZP	Mg-PSZ	(Mg,Y)- PSZ	Ce-TZP	Mg-PSZ	(Mg,Y)- PSZ	Ce-TZP
290	<0,1	+ 1,3	<0,1	38	41	0	10	--*	15
340	<0,1	+ 1,2	<0,1	48	53	0	35	--*	20
390	<0,1	+ 0,6	<0,1	21	19	0	30	30	10

\* Eindringtiefe aufgrund von Rissen im Material nicht bestimmbar

#### Mg-PSZ

NaOH löst bei Mg-PSZ im untersuchten Temperaturbereich bevorzugt die an den Tripelpunkten vorhandenen amorphen Aluminium-Silikate auf. Oberflächenaufwölbungen, die Indikatoren für eine  $t \rightarrow m$  Phasentransformation darstellen, sind vorhanden und korrelieren in ihrer Stärke mit dem in der XRD-Analyse gemessenen Anteil an monokliner Phase (Tab. 5.7.1). Der Angriff auf die Oberfläche und somit auch der Anteil von m- $ZrO_2$  erreicht bei 340°C ein Maximum und geht bei 390°C stark zurück. Bei 290°C und 340°C wird neben tetragonalem  $ZrO_2$  auch kubisches  $ZrO_2$  angegriffen und in die monokline Form umgewandelt. Eine Rißbildung aufgrund der Phasentransformation ist nicht zu beobachten. Tabelle 5.7.1 zeigt, daß die Eindringtiefe der interkristallinen Korrosion gering ist und mit 35 µm ebenfalls bei 340°C ihr Maximum hat. Mit EDX-Messungen konnte bei 290°C und 340°C ein selektives Auslaugen von Magnesium aus korngrenzennahen Bereichen gefunden werden.

(Mg,Y)-PSZ

Die REM-Aufnahmen 5.7.1 – 5.7.3 zeigen den korrosiven Angriff von NaOH auf (Mg,Y)-PSZ bei 290°C, 340°C und 390°C. Es ist zu sehen, daß der Angriff der Natronlauge auch bei dem weniger silikathaltigen (Mg,Y)-PSZ an den Korngrenzen beginnt. Bei 340°C ist diese Korngrenzenauflösung wesentlich stärker ausgeprägt als bei 290°C. Die durch den Angriff auf die Korngrenzen ausgelöste starke  $t \rightarrow m$  Phasenumwandlung läßt interkristalline Risse und Oberflächenanhebungen entstehen. Querschnitte der bei 290°C und 340°C ausgelagerten Proben zeigen, daß die Risse sich von der Oberfläche ins Keramikinnere ausbreiten. Somit wird das Eindringen der Lösung ins Innere der Keramik ermöglicht, die Korrosion schreitet im Inneren der Probe fort. Dies erklärt auch die deutliche Massezunahme der Proben im Temperaturbereich von 290°C – 340°C.

Bei 390°C geht der Korngrenzenangriff und die Phasentransformation im Vergleich zu den bei niedrigeren Temperaturen gemessenen Werten stark zurück und es entstehen keine Risse mehr. Dementsprechend ist auch die Massezunahme geringer. Wie aus Tabelle 5.7.1 hervorgeht, ist die Eindringtiefe der interkristallinen Korrosion mit 30 µm gering.

Eine Abnahme der Magnesium-Konzentration an der Oberfläche oder die Auflösung der in der Keramik dispergierten Spinellteilchen mit REM/EDX konnte bei keiner Temperatur festgestellt werden.

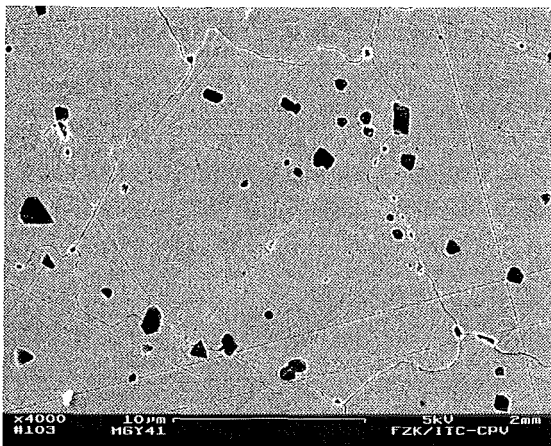


Abb. 5.7.1: Angriff von NaOH auf (Mg,Y)-PSZ bei 290°C

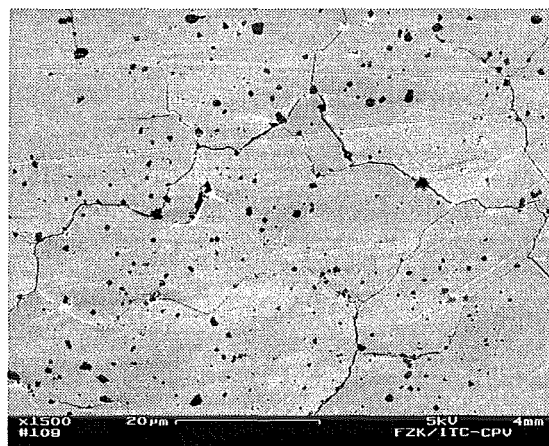


Abb. 5.7.2: Angriff von NaOH auf (Mg,Y)-PSZ bei 340°C

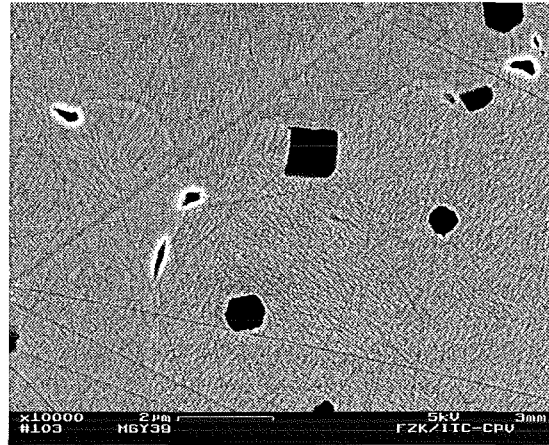


Abb. 5.7.3: Angriff von NaOH auf (Mg,Y)-PSZ bei 390°C

### Ce-TZP

Ce-TZP zeigt sich im Vergleich zu Mg-PSZ und (Mg,Y)-PSZ bei der Auslagerung in NaOH als sehr stabil. Wie aus Tabelle 5.7.1 ersichtlich ist, konnte weder ein Masseverlust noch eine  $t \rightarrow m$  Phasenumwandlung festgestellt werden. Die interkristalline Korrosion ist mit einer Eindringtiefe von 10 – 20  $\mu\text{m}$  gering.

### 5.7.2 Aluminiumoxide

Die Tabellen 5.7.2 und 5.7.3 zeigen, daß alle untersuchten keramischen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Werkstoffe von 0,1 mol/kg NaOH im Temperaturbereich von 290°C – 390°C sehr stark angegriffen werden.

Bei den stärker mit  $\text{SiO}_2$  verunreinigten Aluminiumoxiden DYN und Al23 greift NaOH bevorzugt an Korngrenzen an, da  $\text{SiO}_2$  bzw. die an den Korngrenzen vorliegenden Silikate eine höhere Löslichkeit in verdünnter NaOH als  $\text{Al}_2\text{O}_3$  besitzen. Dabei hat DYN aufgrund stärkerer Verunreinigungen an den Korngrenzen einen geringeren Korrosionswiderstand als Al23. Ein Angriff auf die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kristallite findet ebenfalls statt. Das Auflösen der Korngrenzen und der korngrenznahen Bereiche ist schnell, die Körner werden freigelegt und herausgespült (Abb. 5.7.4), der Masseverlust ist hoch (Tab. 5.7.3). Aus Tabelle 5.7.2 geht ebenfalls hervor, daß die Eindringtiefe der alkalischen Lösung in die Keramiken mit steigender Temperatur abnimmt.

Die höchstreinen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramiken TAI und HPA werden hauptsächlich durch Auflösen der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Körner angegriffen (Abb. 5.7.5). Die interkristalline Korrosion ist bei diesen Werkstoffen im Gegensatz zu den handelsüblichen Werkstoffen Al23 und DYN wenig ausgeprägt. Die Eindringtiefe der NaOH-Lösung liegt bei allen Temperaturen unter 15  $\mu\text{m}$  (Tab. 5.7.2).

Aus Tabelle 5.7.3 geht hervor, daß Saphir einen wesentlich höheren Korrosionswiderstand hat. Der Masseverlust liegt um den Faktor 10 – 35 niedriger als bei den polykristallinen Aluminiumoxiden. Die Abbildung 5.7.7 zeigt, daß kein homogener Angriff auf die

Oberfläche von Saphir erfolgt, sondern bestimmte Positionen an der Oberfläche bevorzugt angegriffen werden.

Die zumeist an Korngrenzen befindlichen  $ZrO_2$ -Partikel erhöhen die Korrosionsresistenz von FZT gegenüber den reinen Aluminiumoxiden erheblich. Wie Abbildung 5.7.6 zeigt, werden die  $ZrO_2$ -Partikel nicht angegriffen und verbleiben an der Oberfläche, während die  $Al_2O_3$ -Körner herausgelöst werden. Der Masseverlust von FZT ist mit dem von Saphir vergleichbar (Tab. 5.7.3), die Eindringtiefe ist mit 15 – 20  $\mu m$  bei allen untersuchten Temperaturen sehr gering (Tab. 5.7.2). Eine Umwandlung des kubischen  $ZrO_2$  in monoklines  $ZrO_2$  konnte nicht gefunden werden. Der Volumenanteil an m-Phase liegt wie vor den Experimenten bei  $7 \pm 1 \%$ .

XRD-Analysen zeigten, daß bei den untersuchten  $Al_2O_3$ -Werkstoffen keine Veränderung der kristallinen Phase und keine Bildung zusätzlicher Phasen an der Oberfläche stattfand.

Tab. 5.7.2: Eindringtiefe von NaOH in  $Al_2O_3$ -Keramiken

	Eindringtiefe [ $\mu m$ ]				
	TAI	HPA	Al23	DYN	FZT
290	10	10	95	230	15
340	15	15	85	220	20
390	15	15	45	75	20

Tab. 5.7.3: Masseänderung von  $Al_2O_3$ -Keramiken in NaOH

	Masseänderung [ $mg/cm^2$ ]					
	TAI	HPA	Al23	DYN	Saphir	FZT
290	- 18,8	- 16,7	- 54,3	- 73,9	- 1,6	- 1,3
340	- 32,7	- 27,2	- 65,7	- 143,2	- 2,8	- 4,4
390	- 38,2	- 30,7	- 70,3	- 116,5	- 3,1	- 2,0

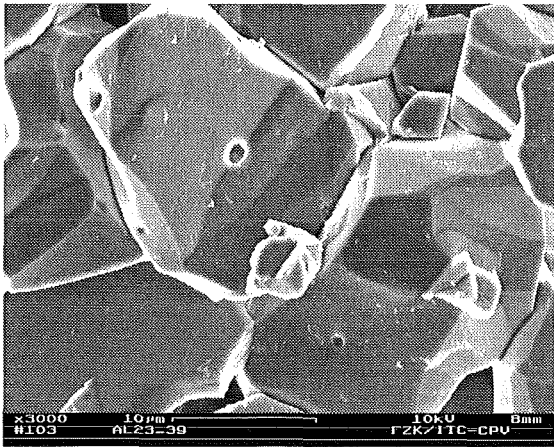


Abb. 5.7.4: Oberfläche von Al23 nach Exposition in 0,1 mol/kg NaOH, 390°C

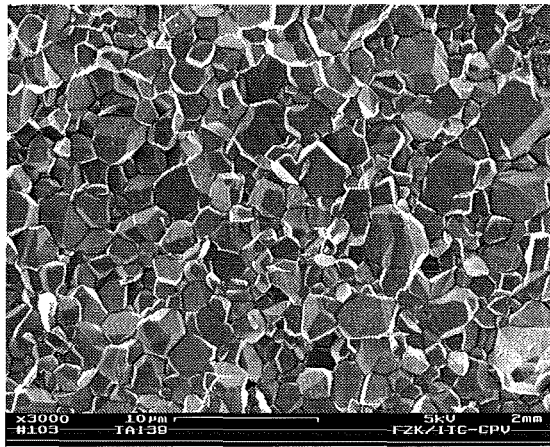


Abb.5.7.5: Oberfläche von TAI nach Exposition in 0,1 mol/kg NaOH, 390°C

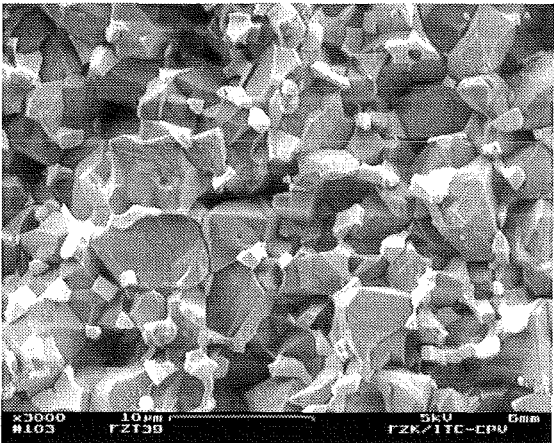


Abb. 5.7.6: Oberfläche von FZT nach Exposition in 0,1 mol/kg NaOH, 390°C

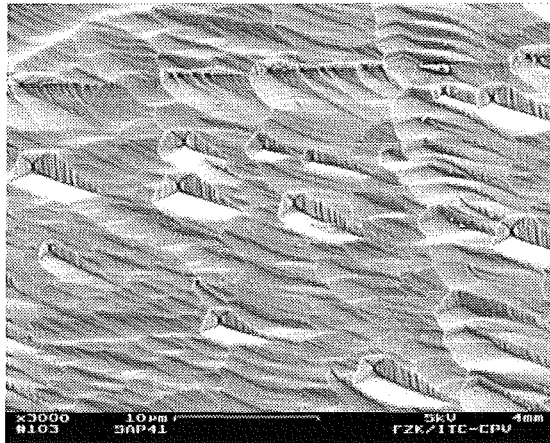


Abb.5.7.7: Oberfläche von Saphir nach Exposition in 0,1 mol/kg NaOH, 290°C

## 5.8 Korrosion in Salzlösungen

Bei der Verbrennung Cl, S oder P-haltiger organischer Stoffe im SCWO-Prozeß können die entstehenden Säuren im Abkühlbereich des Reaktors zur Vermeidung starker Korrosion neutralisiert werden. Dabei ist es wichtig, die pH-Abhängigkeit der Korrosion zu kennen. Zur Ermittlung des Korrosionsmechanismus und der Stärke der Korrosion im Vergleich zu den Säuren wurden 50-stündige Versuche in 0,1 mol/kg NaCl, 0,1 mol/kg Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / 1,6 mol/kg O<sub>2</sub> und 0,05 mol/kg Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> + 0,05 mol/kg NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> bei 27 MPa und 340°C durchgeführt. Diese Lösungen reagieren bei Raumtemperatur und Normaldruck pH-neutral.

### 5.8.1 Zirkondioxid-Keramiken

In den Tabellen 5.8.1 und 5.8.2 sind die Meßwerte für die interkristalline Korrosion und die Veränderung der Probenmasse und der Phasenzusammensetzung zusammengefaßt.

Tab. 5.8.1: Masseänderung und m-Phasegehalt der ZrO<sub>2</sub>-Keramiken in Salzlösungen bei 340°C

	Masseänderung [mg/cm <sup>2</sup> ]			m-Phase [vol%]		
	Mg-PSZ	(Mg,Y)-PSZ	Ce-TZP	Mg-PSZ	(Mg,Y)-PSZ	Ce-TZP
NaCl	<0,1	<0,1	<0,1	12	24	0
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /O <sub>2</sub>	<0,1	0,8	<0,1	54	40	0
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> / NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0,2	1,2	<0,1	62	47	0

Tab. 5.8.2: Eindringtiefe von Salzlösungen in ZrO<sub>2</sub>-Keramiken

	Eindringtiefe [µm]		
	Mg-PSZ	(Mg,Y)-PSZ	Ce-TZP
NaCl	< 5	< 5	< 5
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	170	37	33
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> / NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	40	27	21

Aus diesen Meßwerten und REM/EDX-Analysen kann folgendes geschlossen werden:

Die wäßrige NaCl-Lösung wirkt auf Mg-PSZ und (Mg,Y)-PSZ nur wenig korrosiv. Bei beiden Keramiken ist nur eine geringe Erhöhung des Volumenanteils der m-Phase an der Oberfläche festzustellen. Ce-TZP ist sehr korrosionsresistent gegen wäßrige NaCl-Lösung und zeigt keine Veränderungen durch korrosiven Angriff. Somit haben alle drei ZrO<sub>2</sub>-

Keramiken in 0,1 mol/kg NaCl einen deutlich höheren Korrosionswiderstand als in 0,1 mol/kg HCl.

In wässriger, sauerstoffhaltiger  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung werden Mg-PSZ und (Mg,Y)-PSZ durch interkristalline Korrosion (Abb. 5.8.1), Auflösung von Magnesium an den Korngrenzen und  $(t,c) \rightarrow m$ -Phasentransformation angegriffen. Der Korngrenzenangriff ist bei Mg-PSZ aufgrund der leicht angreifbaren silikathaltigen Korngrenzphase stärker ausgeprägt als bei (Mg,Y)-PSZ (Tab. 5.8.2). Bei Ce-TZP wurde nur eine geringe interkristalline Korrosion gefunden, eine Phasentransformation fand nicht statt. Die Korrosionsgeschwindigkeit ist bei allen  $\text{ZrO}_2$ -Werkstoffen, insbesondere aber bei Ce-TZP, wesentlich geringer als in sauerstoffhaltiger 0,1 mol/kg  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei gleicher Temperatur.

Eine wässrige Lösung mit 0,05 mol/kg  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  und 0,05 mol/kg  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  reagiert aufgrund der geringen Dissoziation der ersten und zweiten Protolysestufe von  $\text{H}_3\text{PO}_4$  bei 27 MPa und  $340^\circ\text{C}$  basisch. Aus Tabelle 5.8.1 ist zu entnehmen, daß bei Mg-PSZ und (Mg,Y)-PSZ eine Massezunahme und ein hoher Volumenanteil von  $m\text{-ZrO}_2$  an der Oberfläche der Keramiken gefunden wurde. Auf beiden Werkstoffen befand sich nach den Versuchen eine Na-Zr-P-O-haltige Schicht. Ce-TZP wird wie in 0,1 mol/kg  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und 0,1 mol/kg NaOH nur durch geringe interkristalline Korrosion angegriffen (Tab. 5.8.2). Die Bildung einer Korrosionsschicht wurde bei diesem sehr korrosionsresistenten Werkstoff nicht beobachtet.

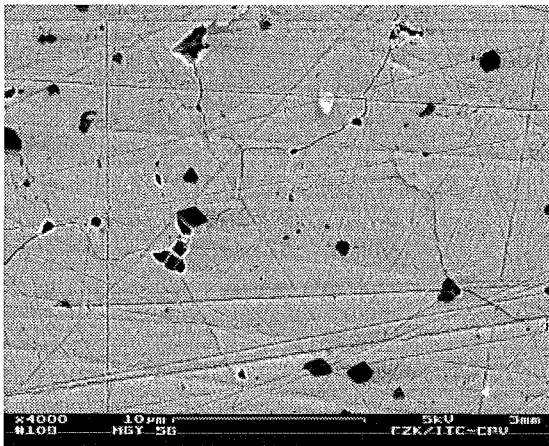


Abb. 5.8.1: Angriff auf die Korngrenzen von (Mg,Y)-PSZ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $340^\circ\text{C}$

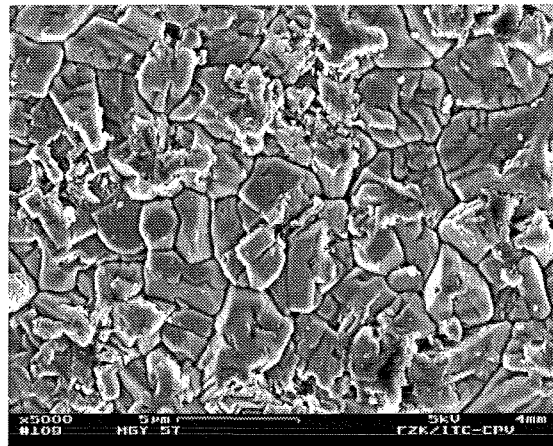


Abb. 5.8.2: Korrosionsschicht auf (Mg,Y)-PSZ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $340^\circ\text{C}$

### 5.8.2 Aluminiumoxid-Keramiken und Saphir

Die wichtigsten Meßdaten zur Korrosion von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Werkstoffen in wäßrigen Salzlösungen bei 27 MPa und  $340^\circ\text{C}$  sind in den Tabellen 5.8.3 und 5.8.4 zusammengefaßt.

Tab. 5.8.3: Masseänderung der Aluminiumoxide in Salzlösungen bei  $340^\circ\text{C}$

	Masseänderung [ $\text{mg}/\text{cm}^2$ ]					
	TAI	HPA	Al23	DYN	Saphir	FZT
NaCl	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	--*
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	-0,5	-0,4	-0,5	-0,6	-0,2	-0,1
$\text{Na}_2\text{HPO}_4/$ $\text{NaH}_2\text{PO}_4$	-1,8	-2,4	-3,4	-7,7	-1,0	-2,5

\* nicht untersucht

Tab. 5.8.4: Eindringtiefe der Salzlösungen in Aluminiumoxid bei  $340^\circ\text{C}$

	Eindringtiefe der interkristallinen Korrosion [ $\mu\text{m}$ ]				
	TAI	HPA	Al23	DYN	FZT
NaCl	14	17	40	220	--*
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	21	38	480	1080	20
$\text{Na}_2\text{HPO}_4/$ $\text{NaH}_2\text{PO}_4$	29	35	37	155	27

\* nicht untersucht

In wäßriger NaCl-Lösung wird Saphir nicht angegriffen. Wie aus Tabelle 5.8.4 ersichtlich ist, werden die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramiken durch interkristalline Korrosion geschädigt, wobei die silikathaltigen, kommerziell erhältlichen Aluminiumoxide DYN und Al23 stärker betroffen sind. Der Angriff ist wesentlich geringer als in 0,1 mol/kg HCl.

In wäßriger, sauerstoffhaltiger  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung dagegen werden alle  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Werkstoffe durch Auflösen von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  angegriffen. Wie schon bei den Untersuchungen in verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  konnten auch in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung bei  $340^\circ\text{C}$  bei allen untersuchten polykristallinen Aluminiumoxiden vergleichbare Masseverluste gemessen werden (Tab. 5.8.3). Nur Saphir und die  $\text{ZrO}_2$ -verstärkte Keramik FZT zeigten geringere Masseverluste. Aus Tabelle 5.8.4 ist ersichtlich, daß die Werkstoffe TAI, HPA und FZT, die korrosionsresistentere Korngrenzen



besitzen, nur wenig durch interkristalline Korrosion angegriffen werden. Die Aluminiumoxide mit intergranularer Silikatphase DYN und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> unterliegen dagegen einem starken Korngrößenangriff mit hoher Eindringtiefe. Ein Vergleich zwischen FZT und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist in den Abbildungen 5.8.1 und 5.8.2 zu sehen. Der interkristalline Angriff ist bei DYN und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> im Vergleich zu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> deutlich erhöht, da er nicht durch die Bildung einer Korrosionsschicht auf der Probenoberfläche verlangsamt wird.

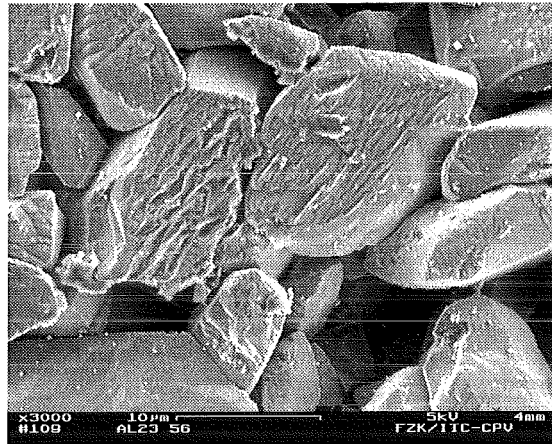
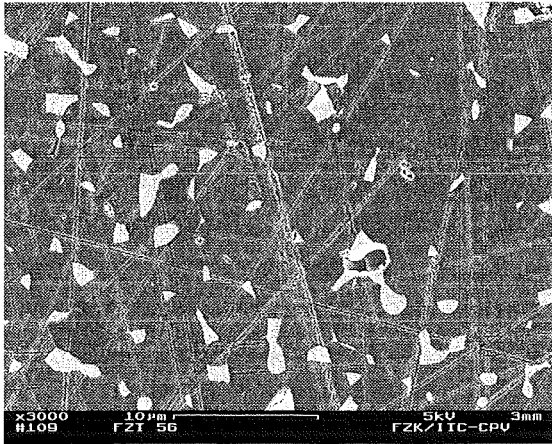


Abb. 5.8.1: Oberfläche von FZT, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 340°C

Abb 5.8.2: Oberfläche von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 340°C

Der Korrosionsmechanismus von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in wässriger Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-Lösung ist eine Kombination der Korrosionsphänomene, die bei den Aluminiumoxiden in H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> und NaOH gefunden wurden.

Wie in NaOH sind die Masseverluste mit 1 mg/cm<sup>2</sup> für den sehr korrosionsresistenten Saphir und 7,7 mg/cm<sup>2</sup> für das silikathaltige DYN relativ hoch. Wie in H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> weisen die Proben nach der Exposition in Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> eine dünne Korrosionsschicht auf, die jedoch im Gegensatz zu den Experimenten in H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> nicht aus Berlinith besteht. EDX-Messungen ergaben, daß diese Schicht aus 8,6 mol% Aluminium, 15,5 mol% Natrium, 15,8 mol% Phosphor und 60,1 mol% Sauerstoff besteht. Die in der XRD-Analyse gefundenen Reflexe konnten jedoch nicht einer bekannten Verbindung zugeordnet werden.

## 6 Diskussion

### 6.1 Grundlagen zur Korrosion von Oxidkeramiken in wäßrigen Lösungen

Oxidkeramische Werkstoffe auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und  $\text{ZrO}_2$ -Basis werden von wäßrigen Lösungen unter hydrothermalen Bedingungen durch folgende Korrosionsarten angegriffen:

#### a) Interkristalline Korrosion

Da durch Segregation von Verunreinigungen und Sinterhilfsstoffen die chemische Zusammensetzung der Korngrenzen und der Basiskristallite einer Keramik unterschiedlich sind (Abb. 6.1 a,b), differiert die Stärke eines korrosiven Angriffs auf diese Bereiche ebenfalls. Die Korngrenzen werden durch Auflösung einer dort befindlichen amorphen Phase oder der sich dort befindlichen Fremdkationen, die die Bindungsenergie erniedrigen, bevorzugt angegriffen. Die Korngrenzen sehr reiner Hochleistungskeramiken sind dagegen korrosionsresistent.

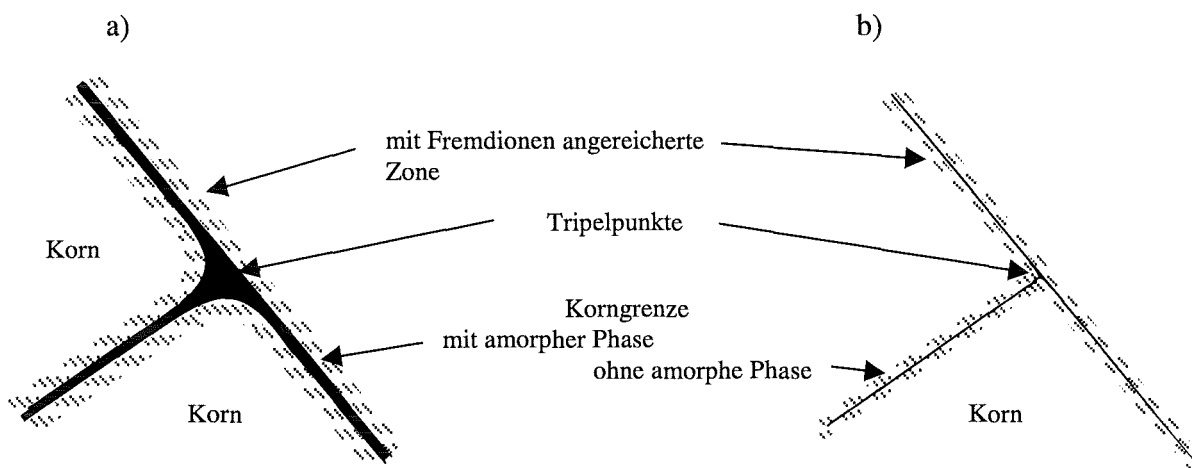


Abb. 6.1: Schematische Darstellung der Korngrenzenregion  
a) einer verunreinigten Keramik b) einer reinen Keramik

#### b) Angriff auf das Basismaterial $\text{Al}_2\text{O}_3$ oder $\text{ZrO}_2$

Besonders aggressive wäßrige Lösungen greifen die Körner der Keramiken an. Der Angriff beginnt aufgrund der niedrigeren Gitterenergie ebenfalls an den Korngrenzen. Dabei werden die eingelagerten Fremdkationen und die Matrix entfernt (Abb. 6.2).

Ist die Löslichkeit der entstehenden Korrosionsprodukte in der wäßrigen Lösung hoch genug, so können diese einfach abtransportiert werden; die Korrosion schreitet voran. Dies ist zumeist bei hoher Dichte, hohem Ionenprodukt von Wasser und dadurch bedingter hoher Dissoziation der korrosiven Spezies sowie der gebildeten Korrosionsprodukte der Fall.

Wird das Löslichkeitsprodukt der Korrosionsprodukte überschritten, so bildet sich eine Korrosionsschicht auf den Keramiken aus und senkt so die Korrosionsgeschwindigkeit. Die Diffusion der korrosiv wirkenden Verbindungen durch diese Schicht oder der Abtransport der Korrosionsprodukte ist nun der geschwindigkeitsbestimmende Schritt.

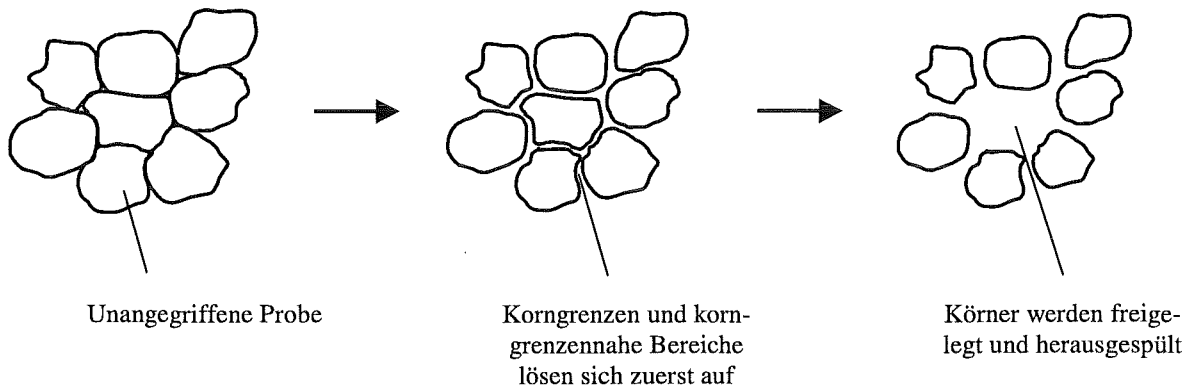


Abb. 6.2: Korrosionsmechanismus von  $Al_2O_3$  in verdünnten wässrigen Lösungen mit hoher Löslichkeit für Korrosionsprodukte

c) Selektive Auslaugung eines Bestandteils, der in fester Lösung im Gitter des Basisoxids vorliegt (z.B. Stabilisatoroxide in  $ZrO_2$ -Keramiken)

Diese Korrosionsart tritt auf, wenn ein Bestandteil der Keramik in der wässrigen Lösung besser löslich ist als das Matrixoxid. Dies ist z.B. beim Angriff von Säuren auf  $MgO$ -stabilisiertes  $ZrO_2$  der Fall, da  $MgO$  ein basisches Oxid und  $ZrO_2$  ein amphoterer Oxid ist.

d) Selektive Auflösung von Partikeln, die in der Keramik dispergiert sind

Bei einigen Werkstoffen werden zur Erhöhung der Festigkeit oder zur Hemmung des Kornwachstums während des Sinterprozesses geeignete Oxidpartikel in der Keramik dispergiert. Diese können wie die in fester Lösung im Matrixoxid vorliegenden Bestandteile selektiv angegriffen werden. Ein Beispiel dafür ist der in dieser Arbeit gefundene Angriff auf  $MgAl_2O_4$ -Partikel in  $(Mg, Y)$ -PSZ.

e) Umwandlung von kubischem oder tetragonalem  $ZrO_2$  in monoklines  $ZrO_2$

Die Umwandlung von tetragonalem  $ZrO_2$  in monoklines  $ZrO_2$  durch den Angriff von Wasser und darin gelöster Stoffe findet ab einer Temperatur von ca.  $60^\circ C$  statt [sat85b]. Die tetragonale Phase wird durch Entfernen des Stabilisators [lan86], durch Einlagerung von Wasser oder OH-Radikalen ins  $ZrO_2$ -Gitter [kru93, kou93] oder durch die Bildung von Zr-OH-Bindungen an der Oberfläche [yos87, yos88a, sat85b] destabilisiert. Die Umwandlung ist mit einer Volumenvergrößerung verbunden, was zur Reißbildung und Zerstörung des Werkstoffs führt. Kubisches  $ZrO_2$  wird in monoklines  $ZrO_2$  umgewandelt, wenn durch Auslaugung des Stabilisators die zur Aufrechterhaltung der c-Phase nötige Stabilisatorkonzentration unterschritten wird.

## 6.2 Zirkondioxid-Keramiken

Die Korrosion von  $ZrO_2$ -Werkstoffen in wässrigen Lösungen unter hydrothermalen Bedingungen wird durch die Stabilität der Hochtemperaturphasen, die Löslichkeit der Stabilisatoroxide und die Löslichkeit der durch die Anwesenheit von Verunreinigungen gebildeten Korngrenzphasen bestimmt. Werden die Stabilisatoroxide und Korngrenzphasen gelöst, so findet eine Phasentransformation der tetragonalen und kubischen Phase in die monokline Form statt. Diese Umwandlung löst eine fortschreitende Rißbildung aus, welche das Gefüge der Keramik zerstört.

In diesem Kapitel wird zunächst eine kurze Literaturübersicht über die chemische Zusammensetzung der Korngrenzen von  $ZrO_2$ -Keramiken gegeben. Anschließend werden die TEM/EDX-Messungen an den in dieser Arbeit untersuchten  $ZrO_2$ -Werkstoffen diskutiert und der Einfluß der Korngrenzenzusammensetzung auf die Korrosion in wässrigen Lösungen bei 27 MPa und  $240^\circ C - 500^\circ C$  dargestellt. Des weiteren wird der Einfluß des Sinter- und Glühvorgangs, der Stabilisatoroxide, des Korrosionsmediums, der Versuchstemperatur und der Zeit auf die Korrosionsresistenz von  $ZrO_2$ -Keramiken vom PSZ- und TZP-Typ behandelt.

### 6.2.1 Korngrenzen in $ZrO_2$ -Werkstoffen

Untersuchungen zur Anreicherung von Verunreinigungen bzw. Stabilisatoren an Korngrenzen und Oberflächen von  $ZrO_2$ -Keramiken wurden bis jetzt nur an Y-TZP [mec87, sto91, bou94b, iku97, tha97, sak97b], Ce-TZP [the92] (Y,Ce)-TZP [the92, bou94a], Ti-TZP [mos95] und (Y,Ti)-TZP-Werkstoffen [the92] durchgeführt.

Die Anreicherung von  $Y^{3+}$  an den Korngrenzen von Y-TZP wurde von allen Autoren gefunden. Mecartney [mec87], Stoto *et al.* [sto91] und Boutz *et al.* [bou94b] beobachteten, daß die Anreicherung von  $Y^{3+}$  an den Korngrenzen nur unter Bildung einer Si, Al und Y-haltigen amorphen Korngrenzphase stattfindet. Für Yttrium kann ein Anreicherungsfaktor von 6 in korngrenzennahen Regionen erreicht werden.

Neuere Untersuchungen [iku97, tha97, sak97b] zeigten dagegen, daß die Bildung einer amorphen Phase nur an Tripelpunkten stattfindet. Eine Anreicherung von Yttrium bzw. Yttrium und Silizium an den Korngrenzen von Y-TZP bzw.  $SiO_2$ -dotiertem Y-TZP wurde jedoch ebenfalls gefunden. Eine Anreicherung von  $Al^{3+}$  in den Korngrenzen von Si,Al-dotiertem Y-TZP wurde ebenfalls gemessen [mos95, sak97b]. Elektronenenergieverlust-Spektroskopie (EELS)-Untersuchungen zeigten, daß die Segregation von  $Al^{3+}$  die Bindung an den Korngrenzen schwächt [sak97b]. Miyayama *et al.* [miy85] fanden in Al-dotiertem Y-PSZ keinen eindeutigen Beweis für eine Segregation von  $Al^{3+}$  an die Korngrenzen. Die Löslichkeit von  $Al_2O_3$  in Y-PSZ bei  $1700^\circ C$  bestimmten sie zu 0,5 mol%.

In (Y,Ce)-TZP finden Theunissen *et al.* [the92] und Boutz *et al.* [bou94a] eine Anreicherung von Yttrium und Cer an den Korngrenzen und an der Oberfläche. 50-55% des Cers an den Korngrenzen liegen als  $Ce^{3+}$  vor; die Reduktion von  $Ce^{4+}$  zu  $Ce^{3+}$  ist allerdings nur möglich, wenn Spuren von  $SiO_2$  vorhanden sind.

In Ce-TZP wird eine Anreicherung von Cer an der Oberfläche bei der Anwendung von Sintertemperaturen von  $\geq 1300^\circ C$  gefunden [the92]. Hier beträgt der Anteil von  $Ce^{3+}$  am Gesamt-Cer an der Oberfläche bis zu 50%. Hwang *et al.* [hwa90] untersuchten die Korngrenzen von Ce-TZP-Keramiken mit 1 mol% der Zusätze  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $Y_2O_3$ ,  $Yb_2O_3$ ,  $Sc_2O_3$ ,  $In_2O_3$ ,

TiO<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> oder Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Sie fanden eine Anreicherung von Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Sc<sup>3+</sup>, In<sup>3+</sup>, Y<sup>3+</sup> und (wahrscheinlich) Yb<sup>3+</sup> an den Korngrenzen. Die vier- und fünfwertigen Kationen reichern sich nicht an den Korngrenzen an.

In (Y,Ti)-TZP reichern sich Yttrium und Titan an der Oberfläche an [the92]. In diesem Fall bleibt das an der Oberfläche vorhandene Titan vierwertig. Eine Segregation von Titan an die Korngrenzen von Ti-TZP wurde von Moser *et al.* [mos95] beobachtet. Da Ti-dotierte ZrO<sub>2</sub>-Keramiken ein sehr betontes Kornwachstum zeigen, vermuten die Autoren die Bildung eines sehr dünnen, Ti-angereicherten Glasphasenfilms an den Korngrenzen.

### 6.2.2 Untersuchungen zur Korngrenzen-Zusammensetzung der in dieser Arbeit eingesetzten ZrO<sub>2</sub>-Werkstoffe

TEM/EDX-Untersuchungen an den hier untersuchten Werkstoffen Mg-PSZ, (Mg,Y)-PSZ und Ce-TZP ergaben deutliche Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung der Korngrenzen.

Bei Mg-PSZ wurde aufgrund der Anwesenheit von 1,32 Masse% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 0,25 Masse% SiO<sub>2</sub> in der Keramik eine kristalline Phase aus Forsterit (Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) und eine amorphe Aluminiumsilikat-Phase gebildet. Die Forsterit-Phase befindet sich an den Korngrenzen und bildet einen durchgängigen Korngrenzenfilm aus, die Aluminiumsilikat-Phase ist zum Großteil an den Tripelpunkten zu finden, bildet aber auch isolierte Partikel in der Keramik aus.

Trotz erheblicher Mengen an SiO<sub>2</sub> (800 ppm), TiO<sub>2</sub> (1000 ppm), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (80 ppm) und Na<sub>2</sub>O (27 ppm) bildet sich bei (Mg,Y)-PSZ keine amorphe Korngrenzphase zwischen den Matrixkörnern. Es wird erwartet, daß sich vor allem Yttrium an den Korngrenzen anreichert. Die Segregation von Verunreinigungen an die Korngrenzen ist jedoch ebenfalls möglich. Weiterhin besteht die Möglichkeit, daß sich eine sehr dünne Korngrenzphase zwischen Spinell- und Matrixkörnern gebildet hat.

Die Korngrenzen von Ce-TZP sind ebenfalls frei von einer amorphen Korngrenzphase, was auf das Vorhandensein von nur geringen Mengen der Glasbildner Na<sub>2</sub>O (80 ppm) und SiO<sub>2</sub> (70 ppm) zurückzuführen ist. Eine Anreicherung von Aluminium, das in einer Konzentration von <1000 ppm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vorhanden ist, kann aufgrund der genügend hohen Löslichkeit in ZrO<sub>2</sub> bei Sinter Temperatur und einer Abkühlgeschwindigkeit von 600°C/h beim Sinterprozeß so gut wie ausgeschlossen werden. Da der Ce<sup>3+</sup>-Anteil am Gesamt-Ce bei 1600°C (Sinter Temperatur des hier verwendeten Ce-TZPs) ca. 3% [hwa90] ist, kann aufgrund des Unterschieds in der Ladung und des Ionenradius eine Segregation von Ce<sup>3+</sup> an die Korngrenzen erwartet werden.

### 6.2.3 Interkristalline Korrosion

#### Einfluß der Korngrenzenzusammensetzung und Korngrenzphasen

Die Stärke der interkristallinen Korrosion ist sehr stark von der chemischen Zusammensetzung der Korngrenzen abhängig. Reichern sich dort Fremdionen an oder bilden sich leicht lösliche Korngrenzfilme aus, so ist die Resistenz gegen interkristalline Korrosion sehr viel geringer als bei reinen Korngrenzen.

Daher sind die kristallinen bzw. amorphen Korngrenzphasen des hier untersuchten Mg-PSZ von verdünnten wäßrigen Säure-, Salz- und Alkalilauge-Lösungen bei 27 MPa und Temperaturen von 240°C – 500°C besonders leicht angreifbar. Der Angriff beginnt immer an den Tripelpunkten, da die Löslichkeit der sich dort befindlichen amorphen Phase in diesen Lösungen besonders hoch ist.

In (Mg,Y)-PSZ bilden sich dagegen keine Korngrenzphasen, da die Keramik weniger korngrenzenfilmbildende Verunreinigungen wie SiO<sub>2</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enthält. Eine Anreicherung von Verunreinigungen und Yttrium an den Korngrenzen ist jedoch ebenfalls möglich. Dementsprechend wird die Stärke der interkristallinen Korrosion in (Mg,Y)-PSZ weniger durch die Auflösung der Korngrenzen beeinflusst als in Mg-PSZ. Hier ist die durch Mg-Auslaugung an den Korngrenzen ausgelöste Phasentransformation und die der Phasentransformation folgenden Bildung interkristalliner Risse von entscheidender Bedeutung. Die Beständigkeit von (Mg,Y)-PSZ gegen interkristalline Korrosion ist in allen verwendeten Lösungen höher als die von Mg-PSZ.

Die wenigsten Verunreinigungen und somit die reinsten Korngrenzen sind in dem hier untersuchten Ce-TZP zu finden. Da hier weder eine Auflösung von Korngrenzphasen (wie in Mg-PSZ) noch eine Phasentransformation (wie in (Mg,Y)-PSZ) stattfindet, besitzt Ce-TZP von den untersuchten ZrO<sub>2</sub>-Werkstoffen die höchste Resistenz gegen interkristalline Korrosion. Die Anwesenheit von Ce<sup>3+</sup> an den Korngrenzen [the92] verringert diese Resistenz in HCl ab 440°C und in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> jedoch erheblich.

### Einfluß des Mediums, dessen Temperatur und pH-Wert

- Medium

Vergleicht man die Eindringtiefe der korrosiven Medien 0,1 mol/kg HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> in (Mg,Y)-PSZ nach einer Auslagerungsdauer von 50 Stunden, so ist festzustellen, daß der Einfluß des Anions auf die Stärke der interkristallinen Korrosion ab 340°C vernachlässigbar klein ist. Bei diesem Werkstoff tritt im Temperaturbereich von 240°C – 290°C in HCl und H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> sowie bei 500°C in HCl Spannungsrißkorrosion auf, die eine Aussage über interkristalline Korrosion unmöglich macht.

Bei Mg-PSZ beträgt der Unterschied in der Eindringtiefe der drei Säuren bei 240°C und 290°C weniger als 15%. Hier ist also weniger das Anion, sondern der saure pH-Wert für die Stärke der interkristallinen Korrosion verantwortlich. Ab 340°C wird der Einfluß des Anions auf die Stärke der interkristallinen Korrosion deutlich meßbar. Die Eindringtiefe von H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> in Mg-PSZ ist aufgrund der Bildung einer Korrosionsschicht geringer als in den beiden anderen Säuren. Wie MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und SiO<sub>2</sub> werden die aus Aluminium-Silikaten und Forsterit bestehenden Korngrenzphasen von Mg-PSZ in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> durch die Bildung stabiler Komplexe schneller aufgelöst als in HCl. Für Forsterit ist bekannt, daß die Auflösungsgeschwindigkeit in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 25°C höher als in HCl ist [ter83].

Die in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auftretende Auflösung von ZrO<sub>2</sub> beeinflusst die interkristalline Korrosion wegen der großen Körner von Mg-PSZ und (Mg,Y)-PSZ nur wenig.

Lediglich die Korngrenzen von Ce-TZP zeigen ein sehr unterschiedliches Verhalten in den verschiedenen Korrosionsmedien. Bis zu einer Temperatur von 390°C dringt H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wesentlich tiefer (360 µm – 1560 µm) in Ce-TZP ein als HCl (< 10 µm) und H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (8 µm – 30 µm), während ab 440°C HCl die korrosivste Lösung ist. Das Verhalten in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ist vermutlich auf Auflösung von Cer und Zirkonium an den Korngrenzen des Werkstoffs durch HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> zurückzuführen. Mit dem Rückgang der Dichte bei Erhöhung der Temperatur auf 390°C geht die Dissoziation von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und die Löslichkeit von CeO<sub>2</sub> und ZrO<sub>2</sub> zurück.

- pH-Wert (340°C)

Die Korngrenzen der untersuchten Werkstoffe sind besonders empfindlich gegen Lösungen mit niedrigem pH-Wert. In Tabelle 6.1 sind die Unterschiede in den Eindringtiefen der interkristallinen Korrosion zwischen den Säuren und ihren korrespondierenden Salzen bei einer Temperatur von 340°C aufgelistet. Die Faktoren F wurden nach Gleichung 6.1 berechnet, wobei IK (Säure) die durch Säuren hervorgerufene Eindringtiefe und IK (Salz) die durch die korrespondierenden Salze hervorgerufene Eindringtiefe bedeutet.

$$F = \frac{IK(\text{Säure})}{IK(\text{Salz})} \quad (6.1)$$

Tab. 6.1: Quotienten der Eindringtiefen F der interkristallinen Korrosion, hervorgerufen durch verschiedene Säure- und Salzlösungen

	HCl / NaCl	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> / NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> + Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>
Ce-TZP	1,8	49	1,0
(Mg,Y)-PSZ	11	1,7	1,9
Mg-PSZ	20	1,2	1,5

Die interkristalline Korrosion der magnesiumhaltigen ZrO<sub>2</sub>-Keramiken ist in HCl wesentlich stärker als in NaCl, da die Löslichkeit der Silikate an den Korngrenzen von Mg-PSZ und der Verunreinigungen und MgO an den Korngrenzen von (Mg,Y)-PSZ mit fallendem pH-Wert steigt. Die pH-Abhängigkeit in sulfat- und phosphathaltigen Lösungen ist wesentlich geringer, da die Sulfat- und Phosphat-Komplexe der an den Korngrenzen befindlichen Kationen (Mg, Si, Al) stabiler als deren Chlorid-Komplexe sind [z.B. ter83 für MgCl<sup>+</sup> / MgSO<sub>4</sub>].

Der Einfluß des pH-Werts auf die Eindringtiefe von chlorid- und phosphathaltigen Medien in Ce-TZP ist gering, da HCl und H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> selbst ein geringes Lösungsvermögen für CeO<sub>2</sub>, Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und ZrO<sub>2</sub> besitzen und die Eindringtiefe demnach auch in den Säuren gering ist. In sulfathaltigen Medien dagegen ist eine ausgeprägte pH-Abhängigkeit der interkristallinen Korrosion feststellbar. In H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 1,5) ist die Eindringtiefe mit 1,56 mm sehr hoch, in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH: neutral bis leicht basisch) dagegen mit 32 µm gering. Aus diesen Ergebnissen und aus den gefundenen Masseverlusten kann geschlossen werden, daß CeO<sub>2</sub> und ZrO<sub>2</sub> in

sauren, sulfathaltigen Lösungen eine größere Löslichkeit als in neutralen bis leicht basischen sulfathaltigen Lösungen besitzt. In der Literatur wird für  $ZrO_2$  [hau05] und  $CeO_2$  [mey04] eine Löslichkeit in  $H_2SO_4$  gefunden. Daten über eine Löslichkeit von  $ZrO_2$  oder  $CeO_2$  in  $Na_2SO_4$ -Lösungen liegen nicht vor.

- Temperatur

Die Eindringtiefe der korrosiven Medien in die  $ZrO_2$ -Werkstoffe ist stark temperaturabhängig. Im allgemeinen steigt die Löslichkeit der Korngrenzen und somit die Eindringtiefe bei Erhöhung der Temperatur von  $240^\circ C$  auf  $340^\circ C$  an und fällt bei weiterer Temperaturerhöhung stark ab. Dies läßt sich mit der Änderung der physikalischen Eigenschaften von Wasser in diesem Temperaturbereich erklären. Ab  $300^\circ C$  fällt der Dissoziationsgrad von  $HCl$  und  $H_2SO_4$  langsam ab, erreicht bei  $340^\circ C$  34% bzw. 35% und ist bei  $390^\circ C$  mit  $2,5 \cdot 10^{-3}$  bzw.  $2,1 \cdot 10^{-4}$  sehr klein. Die Dichte ist bei  $340^\circ C$  noch hoch ( $661 \text{ kg/m}^3$ ) und fällt dann rapide ab. Daher besitzen viele Oxide wie z.B.  $SiO_2$  [ken50] bei einem Druck von 27 MPa ihr Löslichkeitsmaximum in wäßrigen Lösungen im Temperaturbereich von  $340^\circ C - 360^\circ C$ . Die hier gefundenen Ergebnisse zeigen, daß die Löslichkeit der Aluminium-Silikate und Magnesium-Silikate, die an den Korngrenzen von Mg-PSZ zu finden sind, ein ähnliches Verhalten wie die Löslichkeit von  $SiO_2$  zeigt.

Davon abweichend wird die in  $H_3PO_4$  beobachtete maximale Eindringtiefe schon bei  $290^\circ C$  erreicht, da bei  $340^\circ C$  die gebildete Korrosionsschicht die Korngrenzen schützt. Weiterhin sind die Korngrenzen von Ce-TZP in  $HCl$  bei  $500^\circ C$  am leichtesten angreifbar.



## 6.2.4 Phasentransformation

Die einschneidendste Änderung im Gefüge von  $ZrO_2$ -Werkstoffen tritt auf, wenn sich durch den Angriff wäßriger Lösungen die mit  $MgO$ ,  $Y_2O_3$  oder  $CeO_2$  stabilisierten Hochtemperaturphasen  $t-ZrO_2$  und  $c-ZrO_2$  in die bei Raumtemperatur stabile  $m$ -Phase umwandeln. Im folgenden Abschnitt werden der Einfluß des Stabilisatoroxids, des Werkstoffgefüges, des Korrosionsmediums (Anion und pH-Wert) und der Auslagerungstemperatur auf das Ausmaß der Phasentransformation und die Folgen der Phasentransformation für den betroffenen Werkstoff erläutert.

Die Informationstiefe der zur Feststellung des  $m$ -Phasen-Anteils benutzte Röntgendiffraktometrie ( $Cu-K_{\alpha}$ -Strahlung bei  $2\theta = 28^\circ$ ) ist mit  $9,6 \mu m$  für  $Mg$ -PSZ,  $9,8 \mu m$  für  $(Mg,Y)$ -PSZ und  $6,5 \mu m$  für  $Ce$ -TZP nur gering. Diese Methode zeigt daher nur die Phasenzusammensetzung an der Probenoberfläche.

### Einfluß des Stabilisatoroxids und des Werkstoffgefüges

Die Löslichkeit des Stabilisatoroxids in der korrosiven Lösung und die durch die Sinterbehandlung eingestellte Verteilung des Stabilisatoroxids in der Keramik haben einen großen Einfluß auf das Ausmaß der Phasentransformation. Die Löslichkeit von  $MgO$  nimmt mit fallendem pH-Wert der Lösung zu [ter83]. Das gleiche Verhalten wird für  $Y_2O_3$  erwartet. Dagegen besitzt  $CeO_2$  – außer in  $H_2SO_4$  – eine hervorragende Stabilität in wäßrigen Lösungen.

- PSZ-Werkstoffe

Das Gefüge der Werkstoffe  $Mg$ -PSZ und  $(Mg,Y)$ -PSZ besteht aus einer Matrix aus kubischen Körnern, in die tetragonale und monokline Ausscheidungen eingelagert sind.

Die tetragonalen Ausscheidungen von  $Mg$ -PSZ sind aufgrund der geringen Löslichkeit von  $MgO$  in  $t-ZrO_2$  (ca 1 mol% [gra67, sim87]) bei der Glüh­temperatur besonders empfindlich gegen die Entfernung des Stabilisatoroxids. Ein geringer Verlust des Stabilisators löst eine  $t \rightarrow m$ -Phasentransformation aus. Eine Einlagerung von Wasser oder anderen in Wasser gelösten Spezies in das Gitter von  $t-ZrO_2$  findet nicht statt. Dies erklärt die geringe Veränderung des Anteil an  $m-ZrO_2$  bei der Auslagerung von  $Mg$ -PSZ in Wasser bei 27 MPa und  $390^\circ C$  bzw.  $500^\circ C$  und in  $NaCl$  bei 27 MPa und  $340^\circ C$ . Findet jedoch wie in  $HCl$  (bis  $440^\circ C$ ),  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $NaH_2PO_4 / Na_2HPO_4$  und  $NaOH$  eine selektive Auslaugung von Magnesium aus der Keramik statt, so wird ein starker Anstieg des Anteils an  $m-ZrO_2$  an der Keramikoberfläche nach den Korrosionsexperimenten gemessen.

In  $(Mg,Y)$ -PSZ ist in den  $t$ -Ausscheidungen ein höherer Stabilisatorgehalt aufgrund der Kostabilisierung mit  $MgO$  und  $Y_2O_3$  enthalten. Die Löslichkeit von  $Y_2O_3$  in  $t-ZrO_2$  ist größer als die von  $MgO$  [sco75], die Konzentration von  $MgO$  in der Keramik (7,8 mol%) ist aber höher als die von  $Y_2O_3$  (0,5 mol%). Daher wird angenommen, daß die Konzentrationen von  $Y_2O_3$  und  $MgO$  in den  $t$ -Ausscheidungen ungefähr gleich sind. Da Yttrium als Stabilisator­kation eine Dehnung des  $ZrO_2$ -Gitters, Magnesium dagegen eine Schrumpfung [han78] bewirkt, ist der Abstand der Anionen im  $ZrO_2$ -Gitter bei den  $t$ -Ausscheidungen von  $(Mg,Y)$ -PSZ größer als bei denen von  $Mg$ -PSZ. Ein größerer Abstand der Anionen erleichtert die

Einlagerung von Wasser oder  $\text{OH}^-$  in das  $\text{ZrO}_2$ -Gitter. Dies sorgt für eine Reduzierung der Sauerstoffleerstellen und eine Ausbildung lokaler Spannungen, was schließlich zur  $t \rightarrow m$  Phasentransformation führt. Dies erklärt den im Vergleich zu Mg-PSZ hohen Anteil von  $m\text{-ZrO}_2$  auf der Oberfläche von (Mg,Y)-PSZ bei der Auslagerung in Wasser, NaCl und HCl bei  $500^\circ\text{C}$ .

Bei der Entstehung der tetragonalen Ausscheidungen während des Glühvorganges bildet sich in der kubischen Matrix an der Grenze zu diesen eine MgO-reiche Grenzschicht aus. Findet der Glühvorgang bei Temperaturen um  $1400^\circ\text{C}$  statt, so verteilt sich das an der Grenzschicht angereicherte Magnesium wieder homogen in der kubischen Matrix. Wird das Glühen aber bei niedrigeren Temperaturen ( $1100^\circ\text{C}$ ) durchgeführt oder wird nach dem Sintern zu langsam abgekühlt, so erhöht sich aufgrund der langsameren Diffusionsgeschwindigkeit von  $\text{Mg}^{2+}$  bei dieser Temperatur die Mg-Konzentration an der Grenzschicht von t-Ausscheidung und c-Matrix stark [dre93]. Ein Abtransport von Magnesium aus dieser Grenzschicht ist nicht mehr möglich.

Die vorliegenden Ergebnisse – eine schnelle Auflösung von Mg aus Mg-PSZ z.B. in HCl – sprechen dafür, daß ein zu langsamer Abkühlvorgang bei Mg-PSZ die Ausbildung einer Mg-reicheren Schicht um die t-Ausscheidungen ermöglicht hat. Somit wird die selektive Auslaugung von Magnesium durch den Angriff von wäßrigen Lösungen unter hydrothermalen Bedingungen erleichtert und die Stabilität von Mg-PSZ gegen die Umwandlung der kubischen in die monokline Phase erniedrigt. Allerdings ist das in dieser Arbeit untersuchte Mg-PSZ aufgrund des geringen Anteils an t-Ausscheidungen (22 vol%) bei Wasserangriff stabiler als die von Drennan *et al.* [dre93] im Hinblick auf hohen t- $\text{ZrO}_2$ -Gehalt hergestellten Mg-PSZ-Keramiken, die schon bei  $300^\circ\text{C}$  und 7,7 MPa von Wasser merklich angegriffen werden.

Da der Sinter- und Glühvorgang bei (Mg,Y)-PSZ keine längeren Verweilzeiten im Temperaturbereich um  $1100^\circ\text{C}$  beinhaltet, kann die Bildung einer Mg-reichen Grenzschicht ausgeschlossen werden. Die kubische Phase in (Mg,Y)-PSZ wird somit wesentlich langsamer von korrosiven wäßrigen Lösungen unter hydrothermalen Bedingungen angegriffen als die kubische Phase in Mg-PSZ.

- Ce-TZP

Der hier untersuchte Ce-TZP besitzt ein Gefüge aus tetragonalen Körnern mit einer durchschnittlichen Korngröße von  $3\ \mu\text{m}$ , in denen der Stabilisator  $\text{CeO}_2$  homogen verteilt ist. Alle Körner unterschreiten die kritische Größe, oberhalb der sie bei Raumtemperatur nicht mehr metastabil erhalten bleiben. Weiterhin ist der Stabilisatorgehalt mit 12 mol% so hoch, daß in wäßrigen Lösungen, in denen  $\text{CeO}_2$  unlöslich ist, keine Phasentransformation erfolgt. Nur in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei 27 MPa und Temperaturen von  $340^\circ\text{C}$  –  $500^\circ\text{C}$  wird Cer aus den Körnern von Ce-TZP entfernt und somit eine  $t \rightarrow m$  Phasentransformation ausgelöst.

### Einfluß des Korrosionsmediums, dessen pH-Wert und Temperatur

- Wasser

Mg-PSZ unterliegt in Wasser keiner Phasentransformation, da  $Mg^{2+}$  nicht gelöst wird. Eine Einlagerung von Wasser in die tetragonalen Ausscheidungen von Mg-PSZ ist nicht möglich, da der Abstand der Sauerstoff-Anionen im  $ZrO_2$ -Gitter zu gering ist.

(Mg,Y)-PSZ ist dagegen in Wasser bei 27 MPa und  $390^\circ C - 500^\circ C$  aufgrund der Anwesenheit von Yttrium in den tetragonalen Ausscheidungen weniger stabil gegen die Phasenumwandlung von t- $ZrO_2$  zu m- $ZrO_2$  als Mg-PSZ. Es findet keine MgO-Auslaugung statt. Die Ergebnisse entsprechen den Beobachtungen, die von Meschke *et al.* [mes95, mes96] nach der Auslagerung von (Mg,Y)-PSZ in Wasser bei  $180^\circ C$  und 1 MPa gemacht wurden. Der in [mes95] gefundene Anteil an umgewandelter t-Phase ist mit ca. 30 vol% allerdings höher als die in dieser Arbeit bei 27 MPa /  $390^\circ C$  bzw. 27 MPa /  $500^\circ C$  gemessenen Werte (17 vol% bzw. 10 vol%). Die erhöhte Stabilität von (Mg,Y)-PSZ gegen t $\rightarrow$ m Phasentransformation bei höheren Temperaturen und Drücken ist auf die geringere Polarität von Wasser unter diesen Bedingungen zurückzuführen.

Ce-TZP unterliegt in Wasser keiner t $\rightarrow$ m Phasentransformation, da  $Ce^{4+}$  nicht aus dem Keramikverbund gelöst wird und  $CeO_2$  die Transformationstemperatur drastisch erniedrigt. Da die Oberflächenenergie von t- $ZrO_2$  niedriger ist als die von m- $ZrO_2$  [hol72], aber die Absorption von Wasser die Oberflächenenergie von t- $ZrO_2$  erhöht, gibt es eine kritische Korngröße für jeden  $CeO_2$ -Gehalt, oberhalb der ein Angriff von Wasser auf Ce-TZP möglich ist [sat85a]. Mit einer durchschnittlichen Korngröße von 3  $\mu m$  liegt der untersuchte Ce-TZP unterhalb dieser kritischen Korngröße.

- HCl,  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$

Die Stabilisatoroxide MgO und  $Y_2O_3$  werden aufgrund ihres basischen Charakters in wäßrigen Lösungen von HCl,  $H_2SO_4$  und  $H_3PO_4$  besonders leicht angegriffen,  $CeO_2$  dagegen ist in HCl und  $H_3PO_4$  stabil. Der Stabilisatorverlust löst bei den entsprechenden  $ZrO_2$ -Werkstoffen eine Transformation der stabilisierten Phasen in monoklines  $ZrO_2$  aus. Das Ausmaß der Phasentransformation ist abhängig von der Löslichkeit des Stabilisators in der jeweiligen Säure und der Diffusionsgeschwindigkeit der korrosiven Spezies in die Keramik hinein sowie der Korrosionsprodukte aus der Keramik heraus (Lösungsgeschwindigkeit). Diese Faktoren sind wiederum temperatur- bzw. dichteabhängig.

Bei Mg-PSZ wird in den drei Säuren bereits bei  $240^\circ C$  und  $290^\circ C$  die Umwandlung von tetragonalem und kubischem  $ZrO_2$  in monoklines  $ZrO_2$  beobachtet. In HCl und  $H_2SO_4$  nimmt der Anteil an m-Phase an der Oberfläche ab  $340^\circ C$  drastisch zu. Er steigt in HCl bei Temperaturerhöhung auf  $390^\circ C$  weiter an und fällt ab  $420^\circ C$  stark ab. Im Gegensatz zum Verhalten in HCl bleibt in  $H_2SO_4$  der m-Phasen-Anteil auch noch bei  $500^\circ C$  bei 100 %. In  $H_3PO_4$  wird im Temperaturbereich von  $340^\circ C - 500^\circ C$  eine nur unwesentliche Veränderung des m-Phasen-Anteils an der Oberfläche nach der Auslagerung gemessen.

In HCl wird an der Oberfläche von (Mg,Y)-PSZ in den Temperaturbereichen von 240°C – 290°C und 420°C – 500°C ausschließlich t-ZrO<sub>2</sub> in m-ZrO<sub>2</sub> umgewandelt. Im Temperaturbereich von 340°C – 390°C findet ein Angriff sowohl auf t-ZrO<sub>2</sub> wie auch auf c-ZrO<sub>2</sub> statt. Die Kostabilisierung mit Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> verlangsamt aber die Geschwindigkeit der Phasentransformation bei (Mg,Y)-PSZ im Vergleich zu Mg-PSZ. In H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> steigt der Gehalt an m-Phase an der Oberfläche mit steigender Temperatur stark an, ab 290°C ist auch kubisches ZrO<sub>2</sub> von der Phasenumwandlung betroffen. In H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> wird bei 240°C und 290°C eine dünne Oberflächenschicht vollständig in m-ZrO<sub>2</sub> zersetzt, bei weiterer Temperaturerhöhung wird nur noch sehr wenig m-ZrO<sub>2</sub> während des Versuchs gebildet.

Ce-TZP ist in HCl und H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> stabil und in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erst ab 340°C von der t→m Phasentransformation betroffen.

Es ist zu berücksichtigen, daß in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ab einer Temperatur von 340°C auch geringe Mengen ZrO<sub>2</sub> in Lösung gehen.

Aus diesen Ergebnissen, den Masseverlusten (s. Kap. 6.2.5) und Literaturdaten kann folgendes geschlossen werden:

Die Löslichkeit von MgO ist bis zu einer Temperatur von 290°C in H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> am höchsten, in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ebenfalls hoch und in HCl am geringsten. Die geringe Dicke der von H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> zerstörten Schicht zeigt, daß die Diffusionsgeschwindigkeit von H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> in die Keramik gering ist.

Die Löslichkeit von Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (aus Phasentransformation von FZT) ist in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> etwas größer als in HCl, die Messungen in H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> sind nicht zuverlässig, da eine Korrosionsschicht auf FZT gebildet wurde.

Ab 340°C wird in H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> die Auflösung der Stabilisatoren aus den Werkstoffen durch die Bildung einer ZrP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Schicht vermieden. Die Diffusion von H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> durch diese Schicht ist nicht möglich, die Phasentransformation ist daher vernachlässigbar gering. Dagegen erreicht die Löslichkeit von MgO in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 340°C und in HCl bei 390°C ein Maximum. Die Löslichkeit fällt bei weiterer Temperaturerhöhung ab.

Das Verhalten dieses Oxids ist somit vergleichbar mit in der Literatur bekannten Löslichkeiten von Oxiden wie z.B. SiO<sub>2</sub> [ken50] und CuO [zie92], die ebenfalls einen Anstieg der Löslichkeit bis ca. 360°C und einen starken Abfall bei weiterer Temperaturerhöhung zeigen. Die im Vergleich zu den für andere Oxide gefundenen Literaturdaten erhöhte Löslichkeit von MgO in HCl bei Temperaturen > 360°C könnte auf die Bildung eines MgCl<sup>+</sup>-Komplexes [sve97] zurückzuführen sein. Wie aus dem Rückgang der Phasentransformation bei den yttriumstabilisierten c-ZrO<sub>2</sub> Partikel in der umwandlungsverstärkten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Basis-Keramik FZT zwischen 390°C und 420°C zu sehen ist, nimmt die Löslichkeit von Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in HCl bei Temperaturen > 390°C stark ab.

Ein Angriff auf das Stabilisatoroxid CeO<sub>2</sub> in Ce-TZP findet in HCl und H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> im Temperaturbereich von 240°C – 500°C und in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bis 290°C nicht statt. Ab 340°C wird CeO<sub>2</sub> von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gelöst. Der Anteil des bei der Auslagerung in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gebildeten m-ZrO<sub>2</sub> an der Oberfläche nimmt mit steigender Temperatur zu, da die Löslichkeit von m-ZrO<sub>2</sub> abnimmt und es somit an der Oberfläche verbleibt.

Es ist eindeutig eine Korrelation zwischen der Auflösung von Mg<sup>2+</sup> und der Phasentransformation zu sehen. In Gegensatz dazu fanden Sato *et al.* [sat91b] und Muqtader *et al.* [muq91] bei der Untersuchung des Korrosionsverhaltens von Mg-PSZ in HCl (80°C – 140°C) eine selektive Auslaugung von Magnesium aber keine t→m Phasentransformation und führ-

ten daher die beobachteten interkristallinen Risse auf die mit der Auflösung von  $\text{Mg}^{2+}$  verbundenen Erniedrigung der Biegefestigkeit zurück.

- NaOH

Nach der Auslagerung der PSZ-Werkstoffe in NaOH bei einer Temperatur von 290°C bzw. 340°C ist ein deutlicher Anstieg des Anteils an m-Phase auf den Oberflächen zu finden, wobei bei beiden  $\text{ZrO}_2$ -Keramiken ungefähr gleich viel m- $\text{ZrO}_2$  gebildet werden (290°C: Mg-PSZ 29 vol%, (Mg,Y)-PSZ 26 vol%; 340°C: Mg-PSZ 39 vol%, (Mg,Y)-PSZ 38 vol%). Es müssen geringe Mengen MgO in Lösung gegangen sein, wobei magnesiumreiche Regionen in Mg-PSZ bevorzugt angegriffen werden. Bei (Mg,Y)-PSZ ist der Hauptanteil an m-Phase aus tetragonalem  $\text{ZrO}_2$  gebildet worden. Dieses wurde umgewandelt, da  $\text{OH}^-$  in das Gitter der tetragonalen Ausscheidungen von (Mg,Y)-PSZ eingelagert werden kann und diese somit instabil werden. Eine sehr geringe MgO- und  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Auflösung an den Korngrenzen und korngrenznahen Bereichen findet bei 340°C jedoch statt, da 38 vol% m- $\text{ZrO}_2$  während des Versuchs gebildet wurde, aber nur 33 vol% t-Phase in der Keramik vorhanden sind.

Diese Vermutung wird durch in der Literatur beschriebenen Ergebnisse von Sato *et al.* [sat92b] bestätigt, wobei der in dieser Arbeit gefundene Angriff wesentlich geringer ist. Die Autoren fanden eine hohe Löslichkeit von MgO in konz. NaOH bei 175°C und einen starken Angriff auf Mg-PSZ mit der Bildung von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Partikeln an den Korngrenzen bei 250°C. Beides führen sie auf die von  $\text{OH}^-$  katalysierte Reaktion  $\text{MgO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2$  zurück. Sie arbeiteten allerdings mit konzentrierter NaOH (25 mol/kg  $\text{H}_2\text{O}$ ), was zu einem stärkeren Angriff und zu einer Überschreitung des Löslichkeitsprodukts für  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  führen kann. Untersuchungen von Yoshimura *et al.* [yos86] zeigten, daß  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (in Y-PSZ) in NaOH gelöst wird. Aufgrund des geringen  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Anteils in (Mg,Y)-PSZ konnte dies mit EDX-Messungen nicht untersucht werden.

Bei 390°C werden die beiden Keramiken deutlich weniger angegriffen, (Mg,Y)-PSZ zeigt dabei eine etwas höhere Stabilität. Dies kann mit der geringeren Löslichkeit von MgO und  $\text{Y}_2\text{O}_3$  aufgrund des Rückgangs der Dichte der Lösung und der Dissoziation von NaOH bei dieser Temperatur begründet werden.

Ce-TZP ist in 0,1 mol/kg NaOH im Temperaturbereich von 290°C – 390°C resistent gegen eine  $t \rightarrow m$  Phasenumwandlung. Gleiche Beobachtungen wurden von Sato *et al.* [sat92b] in 25 mol/kg NaOH bei 250°C gemacht.

- Salze

Während in wässriger NaCl-Lösung bei 340°C bei beiden PSZ-Werkstoffen nur eine geringe Erhöhung des m-Phasengehalts an der Oberfläche meßbar war (Mg-PSZ 3 vol%, (Mg,Y)-PSZ 9 vol%), wurde in wässrigen  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  /  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ -Lösungen bei (Mg,Y)-PSZ und insbesondere bei Mg-PSZ ein starker Anstieg des m-Phasengehalts gemessen. Eine durch die Auslagerung in NaCl,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  /  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  verursachte  $t \rightarrow m$  Phasentransformation wurde bei Ce-TZP nicht gefunden.

Daraus wird deutlich, daß die Anwesenheit von Sulfat auch in neutral bis schwach basisch reagierenden Lösungen die Auslaugung von Magnesium aus Mg-PSZ und (Mg,Y)-PSZ durch Komplexierung von  $\text{Mg}^{2+}$  ermöglicht. Allerdings ist die Angriffsgeschwindigkeit bei niedri-

gerem pH-Wert (0,1 mol/kg  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) deutlich höher,  $\text{HSO}_4^-$  wirkt stärker komplexierend als  $\text{NaSO}_4^-$ . Da das Gemisch aus  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  bei den Versuchsbedingungen alkalisch reagiert, unterliegen die PSZ-Werkstoffe wie in NaOH durch Auflösung von Magnesium bzw. Magnesium und Yttrium einer (t,c)→m Phasenumwandlung.

#### Folgen der Phasentransformation für die Werkstoffe

Die Phasenumwandlung von t- $\text{ZrO}_2$  in m- $\text{ZrO}_2$  ist mit einer Volumenvergrößerung von 4% verbunden. Dies führt zu der Ausbildung von Mikrorissen, die ein weiteres Eindringen der Lösung in die Keramik ermöglichen.

Wird die mechanische Spannung durch die Umwandlung weiterer t-Partikel größer, so entstehen Makrorisse. Die Ausbreitung dieser Risse und das Ausmaß der Zerstörung der Keramik durch Phasentransformation hängt vom Gehalt an umwandlungsfähiger t-Phase in der Keramik und dem Grund für die Phasentransformation ab. Bei Mg-PSZ, einem PSZ-Werkstoff mit nur 22 vol% umwandlungsfähiger t-Phase, wird die Phasentransformation durch die Auflösung von Magnesium ausgelöst. Durch diese Mg-Auslaugung wird aber ebenfalls ein Teil der Matrix, der die t-Partikel einspannt, entfernt. Eine Konzentrierung von mechanischer Spannung an der Oberfläche ist somit nur beschränkt möglich. Die Ausbildung von Makrorissen ist nur dort möglich, wo das Gefüge der Keramik durch die Auslaugung von Magnesium oder durch die Auflösung der Korngrenzen schon sehr stark geschädigt ist und schon das Anlegen einer geringen mechanischen Spannung zur Ribbildung führt.

Im Gegensatz dazu kann bei (Mg,Y)-PSZ die t→m Phasentransformation auch durch die Einlagerung von Wasser  $\text{OH}^-$  oder anderen Anionen in das  $\text{ZrO}_2$ -Gitter ausgelöst werden. Bleibt dabei die kubische Matrix ungeschädigt, so entsteht durch die Volumenvergrößerung eine Spannungsakkumulierung an der Keramikoberfläche. Diese Spannung kann aufgrund des hohen Anteils an umwandlungsfähiger t-Phase (33 vol%) sehr hoch werden und zur Ausbildung von Spannungsrissen führen. Dies wurde in HCl und  $\text{H}_3\text{PO}_4$  bei 240°C und 290°C und in NaOH bei 290°C und 340°C beobachtet. Eine sehr starke Ribbildung in HCl bei 500°C ist auf die erhöhte Stabilität der t-Partikel gegen spannungsinduzierte Phasenumwandlung bei dieser Temperatur zurückzuführen, da die Martensitstarttemperatur des Materials bei 425°C [mes96] liegt.

### 6.2.5 Masseverlust

Der bei  $ZrO_2$ -Keramiken entstehende Masseverlust ist hauptsächlich auf einen Verlust des Stabilisatorkations zurückzuführen. Einen indirekten Einfluß hat die Auflösung von zweiten Phasen wie die Aluminiumsilikat-Phase in Mg-PSZ und die Spinell-Körner in (Mg,Y)-PSZ. Durch das Entfernen der Korngrenzphasen wird eine neue Oberfläche und somit neue Angriffspunkte geschaffen. Die Masseverlustrate wird daher durch starke interkristalline Korrosion erhöht. Ein Auswaschen der Körner wie z.B. bei  $Al_2O_3$ -Werkstoffen in HCl bei  $240^\circ C$  und  $290^\circ C$  wird nur bei Ce-TZP in  $H_2SO_4$  beobachtet.

#### Einfluß des Korrosionsmediums und dessen pH-Wert und Temperatur

- Medium / Temperatur

Da die Phasentransformation und der Masseverlust zum Großteil mit der Auflösung der Stabilisatoren und deren Verteilung in der Keramik verbunden sind, wurden Details zur Auflösung von MgO,  $Y_2O_3$  und  $CeO_2$  sowie der Einfluß der Mikrostruktur in Kapitel 6.2.4 beschrieben.

Lediglich bei (Mg,Y)-PSZ sind noch andere Faktoren entscheidend. Der Masseverlust in HCl bei  $240^\circ C$  und  $290^\circ C$  ist auf den Angriff auf die Spinell-Körnchen an der Oberfläche zurückzuführen. Diese werden bei  $240^\circ C$  komplett aufgelöst, bei  $290^\circ C$  wird der MgO-Anteil vollständig gelöst, der  $Al_2O_3$ -Anteil jedoch nur teilweise. Im Temperaturbereich von  $340^\circ C$  –  $390^\circ C$  bleibt der  $Al_2O_3$ -Anteil vollständig zurück, ab  $420^\circ C$  sind die Spinell-Partikel stabil. Dies ist im Einklang mit den bei Mg-PSZ und  $Al_2O_3$ -Keramiken gefundenen Ergebnissen. Bei Mg-PSZ werden Regionen mit hohem MgO-Gehalt bevorzugt angegriffen, hier ist der Spinell mit einem MgO-Gehalt von 28 mol% besonders leicht angreifbar. Bei  $Al_2O_3$ -Keramiken und Saphir wurde im Temperaturbereich von  $240^\circ C$  und  $290^\circ C$  ein Masseverlust festgestellt, der bei  $290^\circ C$  geringer als bei  $240^\circ C$  war. Dagegen wurden die  $Al_2O_3$ -Werkstoffe ab  $340^\circ C$  nicht mehr durch Auflösung von  $Al_2O_3$  angegriffen. Daher wird auch bei Spinell der  $Al_2O_3$ -Anteil ab  $340^\circ C$  nicht mehr aufgelöst.

Wie aufgrund des stärkeren Angriffs von  $H_2SO_4$  auf  $Al_2O_3$  zu erwarten war, lösen sich die Spinell-Partikel an der Oberfläche von (Mg,Y)-PSZ in  $H_2SO_4$  im gesamten Temperaturbereich vollständig auf.

Die in  $H_3PO_4$  gemessene Massezunahme bei (Mg,Y)-PSZ im Temperaturbereich von  $240^\circ C$  –  $290^\circ C$  entsteht durch das Eindringen der korrosiven Lösung in die Keramik entlang der Spannungsrisse und die Einlagerung von Korrosionsprodukten. Ab  $340^\circ C$  ist die Massezunahme geringer und läßt sich mit der Ausbildung einer  $ZrP_2O_7$ -Schicht begründen.

Die bei Mg-PSZ und (Mg,Y)-PSZ aufgetretene Massezunahme ist auf den Angriff der basischen Phosphat-Lösung auf die  $ZrO_2$ -Matrix der beiden Werkstoffe unter Bildung einer Na-Zr-P-O-haltigen Schicht zurückzuführen.

In NaOH wurde bei  $290^\circ C$  und  $340^\circ C$  eine geringe Zunahme der Masse von (Mg,Y)-PSZ gemessen. Dies ist auf die im Vergleich zu Wasser bevorzugte Einlagerung von  $OH^-$ -Ionen im Gitter der t-Ausscheidungen zurückzuführen.

- pH-Wert (340°C)

Die pH-Abhängigkeit der Stabilisatorlöslichkeit bestimmt die Höhe des Masseverlusts. MgO und Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als basische Oxide sind in Säuren wesentlich besser löslich als in neutralen und basischen Lösungen. Dies ist an der Lage des isoelektrische Punkts (keine Ladung an Oberfläche) erkennbar, der z.B. für MgO bei pH 12,4 [par65] ist. Dieser Punkt gibt den pH-Wert mit der minimalen Löslichkeit des Oxids an, da die Auflösung durch Protonierung oder durch Anlagerung von OH<sup>-</sup> beginnt und die Oberfläche somit eine Ladung trägt.

Eine sehr starke Abhängigkeit des Masseverlusts vom pH-Wert wurde bei Mg-PSZ, (Mg,Y)-PSZ und Ce-TZP in sulfathaltigen Medien bei 340°C gefunden. In 0,1 mol/kg H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 1,5) ist durch die Auslaugung der Stabilisatorkationen und einer geringen Auflösung von ZrO<sub>2</sub> ein hoher Masseverlust feststellbar, in 0,1 mol/kg Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH neutral bis leicht basisch) dagegen findet bei Mg-PSZ und Ce-TZP keine Masseänderung und bei (Mg,Y)-PSZ eine geringe Massezunahme statt.

Bei Mg-PSZ und (Mg,Y)-PSZ ist der Einfluß des pH-Werts der Lösung nach 50 Stunden noch gering, da ein starker Masseverlust erst bei Versuchszeiten von 100 Stunden meßbar ist. Es wird aber erwartet, daß der Masseverlust in NaCl auch nach höherer Versuchszeit vernachlässigbar klein ist und der Einfluß des pH-Werts dementsprechend steigt.

In phosphathaltigen Lösungen ist Einfluß des pH-Werts in der Bildung verschiedener Korrosionsschichten auf Mg-PSZ und (Mg,Y)-PSZ zu sehen. Während in 0,1 mol/kg H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (pH 4) eine dichte ZrP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Schicht gebildet wird, ist die in NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> / Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (basisch) gebildete Korrosionsschicht porös und läßt einen weiteren Angriff zu. In beiden Fällen wird eine Massezunahme gemessen, die in der alkalischen Lösung höher ist.

#### Einfluß der Zeit (HCl)

Der Masseverlust von Mg-PSZ ist nach 50 Stunden bei allen Temperaturen noch gering und nimmt im Temperaturbereich von 290°C – 420°C mit steigender Versuchsdauer stark zu. Der gleiche Verlauf wurde für die Dicke der durch die Auslaugung von Magnesium zerstörten Schicht gemessen. Dies bedeutet, daß der Angriff von HCl auf die polierte Oberfläche des Werkstoffs langsam ist, wobei die Korngrenzen zuerst aufgelöst werden. Danach wird Magnesium aus korngrenzennahen Bereichen entfernt, es entstehen dort erste Mikrorisse aufgrund der Phasentransformation. Bis zu diesem Zeitpunkt ist der Masseverlust gering. Mit der Bildung von ersten größeren Rissen erhöht sich die Auflösungsgeschwindigkeit, da das korrosive Medium in die Keramik eindringen kann; die Oberfläche vergrößert sich und mehr Magnesium kann in Lösung gehen. Die Bruchfestigkeit der Keramik geht zurück und die Rißbildung wird so erleichtert.

(Mg,Y)-PSZ zeigt bei 240°C bzw. 290°C bei kurzen Versuchszeiten eine hohe Masseverlustrate, die mit steigender Versuchsdauer abfällt und gegen Null geht. Der Masseverlust erreicht nach 80 bzw. 125 Stunden einen konstanten Wert. Dies ist mit der Auflösung von Spinell-Körnern in der Oberflächenschicht zu begründen. Bei 340°C und 390°C ist bei niedrigen Versuchszeiten (< 50 Stunden) ein Anstieg der Probenmasse und bei weiterer Auslagerung ein linearer Masseverlust meßbar. Wie man aus dem Anteil der m-Phase an der Oberflä-



che und dem zeitlichen Verlauf der Masseänderung sieht, findet zuerst eine Einlagerung der korrosiven Spezies – wohl zum Großteil Chlorid – in das  $\text{ZrO}_2$ -Gitter statt. Dies ermöglicht dann den Abtransport von Magnesium aus der Keramik, die Probemasse sinkt. Da die Geschwindigkeit des Angriffs mit der Erhöhung der Temperatur von  $340^\circ\text{C}$  auf  $390^\circ\text{C}$  zunimmt, wird eine zusammenhängende magnesiumfreie Schicht bei  $340^\circ\text{C}$  erst nach ca. 200 Stunden, bei  $390^\circ\text{C}$  aber schon nach ca. 100 Stunden gebildet. Bei Temperaturen von  $420^\circ\text{C}$  und  $440^\circ\text{C}$  findet ein fast linearer Masseanstieg statt durch die Einlagerung von Wasser oder  $\text{Cl}^-$  in das  $\text{ZrO}_2$ -Gitter statt. Bei  $500^\circ\text{C}$  ist der zeitliche Verlauf der Masseänderung ähnlich wie bei  $340^\circ\text{C}$ . Hier könnte eine Einlagerung von  $\text{HCl}$  oder Wasser den bei kurzen Versuchszeiten beobachteten Masseanstieg auslösen. Da weder Magnesium noch Spinell aufgelöst wird, muß der bei längeren Versuchszeiten auftretende Masseverlust durch Abtransport von Körnern, die durch die starke Rißbildung von der Probe abgelöst wurden, entstehen.

#### Einfluß von Sauerstoff ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , $390^\circ\text{C}$ )

Der Masseverlust von Mg-PSZ, (Mg,Y)-PSZ bzw. Ce-TZP ist in sauerstofffreier  $\text{H}_2\text{SO}_4$  um den Faktor 9, 3 bzw. 26 größer als in sauerstoffhaltiger  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Für die schlechtere Löslichkeit der Stabilisatoren bzw. von  $\text{ZrO}_2$  in sauerstoffhaltiger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  könnte eine Konkurrenz zwischen Sauerstoff und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in der Belegung der Oberfläche verantwortlich sein. Die Protonierung der Zr-O-Zr-Bindung bzw. der Zr-O-St (St = Stabilisatorkation), die für den Angriff [sat85b, in Wasser] verantwortlich ist, oder der Si-O-Si-Bindung bzw. der Si-O-Al-Bindung in der Korngrenzphase von Mg-PSZ könnte ohne Sauerstoff-Belegung an der Oberfläche schneller sein. Somit werden die Korngrenzphasen und die Matrix schneller angegriffen, der Masseverlust ist höher.

### 6.3 Aluminiumoxid-Keramiken und Saphir

Die Korrosion von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Werkstoffen in wäßrigen Lösungen wird durch die Löslichkeit von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und der durch die Anwesenheit von Verunreinigungen gebildeten Korngrenzphasen bestimmt. Weiterhin ist die Löslichkeit der Korrosionsprodukte für die Korrosionsresistenz der Aluminiumoxide von entscheidender Bedeutung.

Im Folgenden wird eine Abschätzung der chemischen Zusammensetzung der Korngrenzen der untersuchten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramiken anhand von Literaturdaten vorgenommen. Anschließend wird der Einfluß der Korngrenzenzusammensetzung, des Korrosionsmediums und der Temperatur auf die interkristalline Korrosion und des Masseverlusts in wäßrigen Lösungen bei 27 MPa und  $240^\circ\text{C} - 500^\circ\text{C}$  diskutiert.

#### 6.3.1 Korngrenzen in $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Werkstoffen

Wichtig für die Beurteilung des Einflusses der Korngrenzen auf die Korrosionsresistenz der keramischen Werkstoffe ist die chemische Zusammensetzung der Korngrenzen. Da für die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Werkstoffe keine Messungen durchgeführt werden konnten, muß auf Literaturdaten zurückgegriffen werden.

Die Verteilung der Verunreinigungen ist hauptsächlich durch die Löslichkeit der Kationen im  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gitter bestimmt. Diese Löslichkeiten sind aufgrund der Unterschiede im Ionenradius von  $\text{Mg}^{2+}$  (72 pm),  $\text{Ti}^{4+}$  (68 pm),  $\text{Zr}^{4+}$  (72 pm),  $\text{Ca}^{2+}$  (100 pm)  $\text{Si}^{4+}$  (42 pm) im Vergleich zu  $\text{Al}^{3+}$  (53,5 pm) gering [roy68, gri94], wobei  $\text{Ca}^{2+}$  die geringste Löslichkeit besitzt. Die Anwesenheit von  $\text{Mg}^{2+}$  bzw.  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Ti}^{4+}$  gleichzeitig erhöht die Löslichkeit der Kationen durch Ladungsausgleich.

Wird die Löslichkeitsgrenze überschritten, so scheiden sich die Kationen an den Korngrenzen der keramischen Werkstoffe ab. Die Anreicherung von  $\text{Ca}^{2+}$  ist mit einem Faktor von bis zu 4800 sehr hoch [joh75, coo88, bai91], wobei bestimmte Korngrenzen bevorzugt werden. Ist neben  $\text{Ca}^{2+}$  auch  $\text{Mg}^{2+}$  in der Keramik enthalten, so ist  $\text{Ca}^{2+}$  geringer angereichert und homogener verteilt [son95, bai91].  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Werkstoffe mit 2 – 10%  $\text{CaSiO}_3$  bilden eine amorphe Phase an Korngrenzen und Tripelpunkten aus, wobei die Korngrenzen Ca-reich und die Tripelpunkte Si-reich sind [bry98].

Silizium [swi95, han89, han83b], Yttrium [sak97b], Zirkonium [sak97b, tak97, wak97, yos97] und Titan [swi95] reichern sich ebenfalls an den Korngrenzen von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramiken an. Bei ZTA ist die Anreicherung von Zirkonium an den Korngrenzen ebenfalls beobachtet worden [fla96].

Das Verhalten von  $\text{Mg}^{2+}$  in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramiken war noch umstritten [ben90], als die Anreicherung von  $\text{Mg}^{2+}$  an freien Saphiroberflächen schon bekannt war [bai85, bai86]. Erst 1995 wurde die Segregation von  $\text{Mg}^{2+}$  an die Korngrenzen einer  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramik eindeutig bewiesen [son95]. Dieses Ergebnis wurde von anderen Autoren [sak97b, tak97] bestätigt. Es wurde ebenfalls gefunden, daß die Anwesenheit von Magnesium in der Keramik die Anreicherung von Silizium an den Korngrenzen durch die Erhöhung der Löslichkeit im  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gitter unterdrückt [han89].

Weiterhin wurden bei Magnesium- und Zirkonium-dotierten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Werkstoffen die Änderung des Bindungszustands durch die Anreicherung von  $\text{Mg}^{2+}$  bzw.  $\text{Zr}^{4+}$  an den Korngrenzen untersucht [tak97]. Mittels Elektronenenergie-Verlustspektroskopie (EELS) wurde gefunden,

daß durch die Dotierung mit Magnesium die Bindung zwischen Kationen und Sauerstoff geschwächt, durch Zirkonium-Dotierung dagegen gestärkt wird. Die Autoren vermuten, daß damit Änderungen der Korngrenzeigenschaften wie Korngrenzenenergien und Korngrenzendiffusivität verbunden sind.

Für die Korngrenzen in den untersuchten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramiken bedeutet dies folgendes:

Der Werkstoff TAI enthält nur 8 ppm Silizium, 7 ppm Eisen, 4 ppm Natrium und je 1 ppm Magnesium und Calcium als Verunreinigungen. Silizium, Natrium, Calcium und Magnesium werden sich zwar an den Korngrenzen anreichern, die Konzentration an den Korngrenzen reicht aber nicht für die Bildung einer Korngrenzphase aus. Die Segregation von Eisen wird in der Literatur nicht untersucht. Da  $\text{Fe}^{3+}$  die gleiche Ladung wie  $\text{Al}^{3+}$  trägt und nicht wesentlich größer ist (Ionenradius  $\text{Fe}^{3+}$  64 pm,  $\text{Al}^{3+}$  53,5 pm), wird nur eine geringe Anreicherung von Eisen an den Korngrenzen erwartet.

HPA enthält 310 ppm Magnesium als Sinterhilfsstoff und 26 ppm Natrium, 24 ppm Silizium, 10 ppm Calcium und 9 ppm Fe als Verunreinigungen. Bei dieser Keramik ist mit einer hohen Konzentration von Magnesium an den Korngrenzen und einer Anreicherung von Natrium, Calcium und Silizium zu rechnen. Die Bildung einer sehr dünnen, amorphen Korngrenzphase kann hier nicht mehr ausgeschlossen werden.

Die handelsübliche Keramik Al23 enthält 1600 ppm Magnesium, 480 ppm Eisen, 200 ppm Silizium, 130 ppm Calcium und 30 ppm Titan. Eine amorphe Korngrenzphase ist hier sicherlich vorhanden. Die Dotierung mit Magnesium erhöht die Löslichkeit von  $\text{Si}^{4+}$  im Gitter. Da im Vergleich zu Magnesium nur wenig Silizium vorhanden ist, wird dadurch die Bildung einer solchen Phase drastisch eingeschränkt.

Das kommerziell erhältliche DYN ist mit 1130 ppm Zirkonium, 700 ppm Eisen, 630 ppm Silizium, 620 ppm Magnesium, 100 ppm Calcium, 90 ppm Yttrium und 30 ppm Titan verunreinigt. Diese Zusammensetzung deutet auf die Bildung erheblicher Mengen einer amorphen Korngrenzphase beim Sinterprozeß hin. Eine Segregation von Zirkonium an die Korngrenzen ist ebenfalls möglich.

Der mit 10% Y-CSZ verstärkte Werkstoff FZT ist sehr stark mit Eisen (8450 ppm) verunreinigt. Neben Eisen konnten Silizium (370 ppm), Magnesium (300 ppm), Calcium (120 ppm) und Titan (80 ppm) in der Keramik gefunden werden. Wie in Al 23 und DYN müßte sich auch hier eine Ca-, Si- und Al-(und vielleicht auch Fe-) reiche Phase an den Korngrenzen bilden. Die Anreicherung von Zirkonium an den Korngrenzen ist ebenfalls sehr wahrscheinlich, aber in der Literatur nur bei hochreinen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramiken untersucht worden.

### 6.3.2 Interkristalline Korrosion

#### Abhängigkeit vom Charakter der Korngrenzen und Korngrenzphasen

Die Stärke der interkristallinen Korrosion wird bei  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramiken durch die oben beschriebene chemische Zusammensetzung der Korngrenzen und eventuell vorhandener kristalliner oder amorpher Korngrenzphasen bestimmt. Diese, mit Verunreinigungen angerei-

cherten Stellen sind von verdünnten wäßrigen Säure-, Salz- und Alkalilauge-Lösungen bei 27 MPa und 240°C – 500°C besonders leicht angreifbar.

Da die Verunreinigungen  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Mg}^{2+}$  andere Ladungen und Ionenradien als  $\text{Al}^{3+}$  besitzen, wird dort durch die Anreicherung dieser Kationen an den Korngrenzen das  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gitter gespannt. Dies bewirkt eine Erniedrigung der Bindungsenergie [tak97] und erleichtert so den Angriff der korrosiven Lösung an diesen Stellen. Je höher die Konzentration der Verunreinigungen an den Korngrenzen ist, desto niedriger ist die Bindungsenergie und dementsprechend höher ist der korrosive Angriff.

Bis auf wenige Ausnahmen – HCl ab 420°C und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei 500°C – besitzt daher TAI, die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramik mit der höchsten Reinheit, die stabilsten Korngrenzen. Eine Begründung für diese Ausnahmen könnte ein Korngrößeneffekt, d.h. die höhere Anzahl von Korngrenzen bei Keramiken mit kleinen Korngrößen, sein. Dieser könnte bei einer Angleichung der Korngrenzenstabilitäten der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramiken durch eine Erniedrigung der Löslichkeit der silikatreichen Korngrenzphase in den handelsüblichen Keramiken bei einer Erhöhung der Temperatur über ca. 400°C zum Tragen kommen.

Die Anreicherung von Magnesium und die damit verbundene Schwächung der Bindung zwischen Kation und Sauerstoff [tak97] macht die Korngrenzen im hochreinen, Mg-dotierten Werkstoff HPA korrosionsanfälliger als die Korngrenzen in TAI. Die Eindringtiefe der interkristallinen Korrosion ist bei HPA bis zum Faktor 9 (HCl bei 340°C – 390°C) höher als bei TAI.

Wird die Löslichkeitsgrenze von  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  oder  $\text{Mg}^{2+}$  an den Korngrenzen überschritten, so bildet sich beim Sinterprozeß dort eine amorphe, glasartige zweite Phase. Da im  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ -System viele Eutektika im Temperaturbereich von 1200°C – 1400°C existieren, wird die Bildung einer Ca, Si und Al-reichen Korngrenzphase bevorzugt. Die Löslichkeit der Korngrenzphase in der korrosiven Lösung und die in der Keramik vorhandene Menge dieser Phase bestimmt nun die Stärke der interkristallinen Korrosion. Eine hohe Mg-Konzentration, wie sie in Al23 vorhanden ist, schränkt die Bildung dieser Phase durch die Erhöhung der Löslichkeit von  $\text{Si}^{4+}$  im  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gitter allerdings ein oder verhindert sie sogar.

Daher ist Al23 für ein kommerziell erhältliches Aluminiumoxid sehr resistent gegen interkristalline Korrosion. Im Vergleich zu der höchstreinen, MgO-dotierten Keramik HPA ist die Eindringtiefe jedoch bis zu dem Faktor 12,6 ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) höher. Nur in HCl bei einer Temperatur von 500°C zeigt Al23 eine höhere Stabilität als die hochreinen Werkstoffen TAI und HPA.

Der handelsübliche  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Werkstoff DYN enthält viel größere Mengen der Verunreinigung  $\text{SiO}_2$  als Al23. Die Korngrenzen von DYN sind daher für interkristalline Korrosion wesentlich anfälliger als die Korngrenzen von Al23. Besonders deutlich wird dieses Verhalten in verdünnter HCl und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Trotz erheblicher Verunreinigungen mit Fe, Si und Ca zeigt der Werkstoff FZT in allen untersuchten Lösungen eine ähnlich geringe interkristalline Korrosion wie die höchstreinen Werkstoffe TAI und HPA. Dies kann nur mit der Erhöhung der Stabilität der Korngrenzen durch die  $\text{ZrO}_2$ -Partikel und die Anreicherung von Zr an den Korngrenzen, wie sie von Wakai et al [wak97] und Yoshida et al [yos97] bei  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramiken mit 1000 ppm  $\text{ZrO}_2$  beobachtet wurde, erklärt werden.

### Abhängigkeit von Temperatur und korrosiven Spezies

Durch die Erhöhung der Temperatur bei gleichbleibendem Druck (27 MPa) wird die Dichte der wäßrigen Lösung und die Dissoziation der korrosiven Spezies verringert. Ein sprunghafter Rückgang des Dissoziationsgrads von 0,1 mol/kg HCl [fra84] und 0,1 mol/kg H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [xia96] ist im Temperaturbereich von 300°C – 350°C (80% bzw. 60% auf 20%) zu beobachten, während der Dissoziationsgrad von 0,1 mol/kg H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> im untersuchten Temperaturbereich unter 5% liegt [hel67].

Der Dissoziationsgrad von 0,1 mol/kg NaOH [ho96] sinkt langsam bis zu einer Temperatur von 350°C ab. Der Abwärtstrend verstärkt sich im Temperaturbereich von 350°C – 400°C, über 400°C nimmt der Dissoziationsgrad nur noch wenig ab.

Natriumsalze sind in wäßrigen Lösungen aufgrund der geringeren Elektronegativität von Na (1,01) im Vergleich zu H (2,20) stärker dissoziiert als die korrespondierenden Säuren. Zum Beispiel liegt 0,1 mol/kg NaCl bei 27 MPa und 350°C zu 58% dissoziiert vor [ho94], 0,1 mol/kg HCl nur zu 23%.

In Wasser ist die Eindringtiefe der interkristallinen Korrosion bei 390°C und 500°C erstaunlicherweise bei den höchstreinen Werkstoffen TAI und HPA viel größer als bei den handelsüblichen Keramiken DYN und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und nimmt mit steigender Temperatur ab. Dies kann nur durch eine Verringerung der Löslichkeit der bei den handelsüblichen Werkstoffen vorhandenen Korngrenzphasen mit steigender Temperatur erklärt werden. Damit verringert sich der Unterschied in der Korngrenzenstabilität dieser Keramiken zu den hochreinen Aluminiumoxiden TAI und HPA. Der Einfluß der Korngrößen der Keramiken auf die interkristalline Korrosion nimmt zu, da der Anteil von Korngrenzen bei Keramiken mit kleinen Körnern (TAI und HPA) größer als bei Keramiken mit großen Körnern (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und DYN) ist. Dementsprechend sind die Werkstoffe TAI und HPA, die durchschnittliche Korngrößen von weniger als 2 µm haben, in Wasser stärker von interkristalliner Korrosion betroffen als Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und DYN mit Korngrößen von 13-14 µm. Die Korngrenzen von DYN, die sehr stark verunreinigt sind, besitzen auch in Wasser unter diesen Bedingungen noch eine höhere Löslichkeit als die der anderen Aluminiumoxide. Daher ist die Eindringtiefe bei DYN nur wenig geringer als bei TAI und HPA.

Kitaoka *et al.* [kit92] und Oda *et al.* [oda97] finden in Wasser bei 300°C und 8,6 MPa eine eindeutige Abhängigkeit der interkristallinen Korrosion von der Werkstoffreinheit und eine Auslaugung von Si und Na aus den Korngrenzen. Ein Werkstoff mit 99% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zeigte nach 240 Stunden einen Korngrenzenangriff bis in eine Tiefe von 300 µm, bei Keramiken mit 99,9% und 99,99% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurde kein Tiefenangriff gefunden.

Ein Rückgang der Löslichkeit silikathaltiger Phasen und ein Anstieg des Angriffs auf reine Korngrenzen zwischen 300°C und 390°C erklärt den Unterschied zwischen den Literaturdaten und den in dieser Arbeit gemessenen Daten. Untersuchungen von Kennedy [ken50] zur Löslichkeit von Quarz, SiO<sub>2</sub>-Glas und amorphem SiO<sub>2</sub> in Wasser bei 30 MPa bestätigen dies. Der Autor fand bei allen SiO<sub>2</sub>-Typen einen Anstieg der Löslichkeit bis zu einer Temperatur von 355°C – 360°C und einen sehr starken Abfall bei weiterer Temperaturerhöhung.

In verdünnter HCl ist die interkristalline Korrosion bis zu einer Temperatur von 290°C bei allen Keramiken auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Basis gering. Wird die Temperatur auf 340°C erhöht, so steigt die Eindringtiefe rapide an.

Da die Dichte und die Dielektrizitätskonstante der Lösung zwischen 290°C und 340°C nur wenig fällt, das Ionenprodukt von Wasser konstant bleibt und die Dissoziation von HCl fällt, muß die Erhöhung der Temperatur die Löslichkeit der Korngrenzen und Korngrenzphasen und auch die Lösungsgeschwindigkeit erhöhen und somit den Anstieg der interkristallinen Korrosion auslösen.

Es wird erwartet, daß die Löslichkeit der sich an den Korngrenzen befindenden Verunreinigungen in 0,1 mol/kg HCl wie in reinem Wasser mit Erhöhung der Temperatur über 360°C abnimmt und für die Korngrenzphasen in DYN und Al23 am höchsten sind. Da die Eindringtiefe der interkristallinen Korrosion bei TAI, HPA, Al23 und DYN bis 420°C hoch ist, wird vermutet, daß die Geschwindigkeit der Korngrenzenauflösung und die Diffusionsgeschwindigkeit von HCl entlang der freigelegten Korngrenzen bis zu dieser Temperatur hoch bleiben und bei weiterer Temperaturerhöhung abfallen. Literaturdaten dazu liegen allerdings nicht vor.

Da der Angriff auf die Y-CSZ-Partikel in FZT ab 420°C wesentlich geringer ist als bei 240°C – 390°C, wirken diese dem Fortschreiten der interkristallinen Korrosion schon bei 420°C stark entgegen. Die Eindringtiefe steigt dementsprechend bis zu einer Temperatur von 390°C an und fällt bei weiterer Temperaturerhöhung auf 420°C – 440°C wieder ab.

In verdünnter H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> wird die interkristalline Korrosion durch die schnelle Bildung einer AlPO<sub>4</sub>-Schicht, die die Aluminiumoxide vor weiterem Angriff schützt, stark unterdrückt. Die Eindringtiefen sind mit 14-18 µm für TAI, HPA und FZT bzw. 24-30 µm für Al23 und DYN gering und nicht temperaturabhängig. Von allen verwendeten Säuren greift H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> die Korngrenzen von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Keramiken im Temperaturbereich von 240°C – 500°C am wenigsten an.

In verdünnter, sauerstoffhaltiger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird die Eindringtiefe der interkristallinen Korrosion im Temperaturbereich von 240°C bis 390°C bei allen untersuchten Werkstoffen auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Basis mit steigender Temperatur geringer. Die Diffusion von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> an die Keramikoberfläche wird ab 340°C durch die Bildung einer porösen Al-S-O-haltigen Schicht erschwert, aber nicht verhindert. Obwohl diese Korrosionsschicht mit bis zu 20 µm viel dicker ist als die bei der Korrosion in H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> gebildete AlPO<sub>4</sub>-Schicht (< 2 µm), diffundiert H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> viel schneller durch diese Schicht als H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> durch die AlPO<sub>4</sub>-Schicht.

Bei 500°C verlangsamt sich die Eindringgeschwindigkeit bei den stärker verunreinigten Keramiken Al23 und DYN weiter, während sie bei den hochreinen Werkstoffen TAI und HPA stark ansteigt. Der Rückgang der bei DYN und Al23 beobachteten interkristallinen Korrosion ist mit der Verringerung der Löslichkeit der Korngrenzphase zu erklären. Diese Löslichkeit spielt aber auch bei 500°C noch eine Rolle, da die Eindringtiefe bei DYN um den Faktor 5 höher als bei Al23 ist, wobei die durchschnittliche Korngröße beider Keramiken vergleichbar ist. Durch die Verringerung der Löslichkeit der silikathaltigen Korngrenzphasen nähern sich die Stabilitäten der Korngrenzen von TAI, HPA, Al23 und DYN an. Die interkristalline Korrosion ist bei den höchstreinen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Keramiken TAI und HPA höher als bei Al23 und vergleichbar mit der bei DYN, da aufgrund der geringeren Korngröße von TAI und HPA in diesen Keramiken viel mehr Korngrenzen vorhanden sind als in Al23 und DYN.

Da die Y-CSZ-Partikel an den Korngrenzen von FZT von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unter Auflösung von  $\text{Y}_2\text{O}_3$  und folgender  $c \rightarrow m$  Phasentransformation angegriffen werden, ist die Resistenz von FZT gegen interkristalline Korrosion bis  $290^\circ\text{C}$  niedriger als die der höchstreinen Aluminiumoxide. Im Temperaturbereich von  $340^\circ\text{C}$  –  $500^\circ\text{C}$  wurde FZT nicht untersucht.

In NaOH ist die interkristalline Korrosion im Temperaturbereich von  $290^\circ\text{C}$  bis  $390^\circ\text{C}$  sehr stark von der Reinheit der Korngrenzen abhängig. Je stärker die Korngrenzen verunreinigt sind, desto größer ist die Angriffstiefe. Bei Al23 und DYN, den Werkstoffen mit den am stärksten verunreinigten Korngrenzen, fällt die Eindringtiefe der interkristallinen Korrosion mit steigender Temperatur, insbesondere im Temperaturbereich von  $340^\circ\text{C}$  bis  $390^\circ\text{C}$  stark ab. Dieser starke Abfall läßt sich mit der stark fallenden Dissoziation von NaOH in diesem Temperaturbereich und der damit verbundenen fallenden Löslichkeit der Si-, Ca- und Al-reichen Korngrenzphase begründen.

In wäßrigen Lösungen von NaCl,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und  $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$  werden bei einer Temperatur von  $340^\circ\text{C}$  die Werkstoffe mit den stabilsten Korngrenzen – TAI, HPA und FZT – am wenigsten durch interkristalline Korrosion angegriffen. Al23 ist in Lösungen von NaCl und  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 / \text{Na}_2\text{HPO}_4$  relativ stabil, wird aber in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  stark angegriffen. DYN, der Werkstoff mit hohen Verunreinigungsanteilen, ist in allen Salzlösungen wenig resistent gegen interkristalline Korrosion. In NaCl ist die Eindringtiefe des Korrosionsmediums in die Keramik vor allem bei Al23 und DYN wesentlich geringer als in HCl. In  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und  $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$  dagegen ist die Eindringtiefe wesentlich höher als in den Säuren  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bzw.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Ist also, wie bei HCl und NaCl, der Abtransport der an den Korngrenzen gelösten Spezies möglich, so ist die interkristalline Korrosion in der Säure stärker als in der korrespondierenden Salzlösung, da die Löslichkeit der sich an den Korngrenzen befindenden Silikate in sauren Lösungen höher als in neutralen Lösungen ist.

In  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird bei  $340^\circ\text{C}$  die Diffusion der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  an die Keramikoberfläche sowie der gebildeten Korrosionsprodukte von der Oberfläche weg durch die Bildung einer Korrosionsschicht verlangsamt, in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  dagegen nicht. Daher ist die Eindringtiefe einer wäßrigen  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramiken erheblich höher als die einer wäßrigen  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung.

Die in  $\text{H}_3\text{PO}_4$  gebildete  $\text{AlPO}_4$ -Schicht verhindert den Angriff von  $\text{H}_3\text{PO}_4$  auf die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramiken fast vollständig, die in  $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$  gebildete Na-Al-P-O-haltige Schicht dagegen nicht. Daher ist die Eindringtiefe der Natriumphosphat-Lösung in die Keramiken höher als die der verdünnten Phosphorsäure.

#### Abhängigkeit von der Versuchsdauer (HCl)

Mit zunehmender Versuchsdauer nimmt die Eindringgeschwindigkeit bei allen untersuchten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Werkstoffen und Temperaturen linear ab, da sich die Reaktionszone immer weiter in das Probeninnere verschiebt und die korrosive Lösung und die Korrosionsprodukte einen immer längeren Weg zurückzulegen haben. Somit ist der Antransport der korrosiven Spezies sowie der Abtransport der Korrosionsprodukte entscheidend für die Eindringgeschwindigkeit, was für eine diffusionskontrollierte Reaktion spricht.

### 6.3.3 Masseverlust

#### Einfluß von Temperatur und Dichte des Mediums und des pH-Werts

Der pH-Wert der korrosiven Lösung und die Stabilität und Löslichkeit der sich bildenden Korrosionsprodukte sind für die Löslichkeit von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in chlorid-, sulfat- oder phosphathaltigen wäßrigen Lösungen die entscheidenden Faktoren. Diese werden wiederum von Temperatur und Dichte der Lösung entscheidend beeinflusst.

Zwei Löslichkeitsdiagramme mit einem idealisierten Zusammenhang zwischen den vier in wäßrigen Lösungen vorkommenden monomeren ionischen Al-Spezies  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$  und  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  und dem pH-Wert sind in den Abbildungen 6.3a [aus ree69] und 6.3b [von 6.3a und Werten aus [pok95] abgeleitet] gezeigt. Eine Erhöhung oder Erniedrigung der Löslichkeit von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  durch die Bildung von chlorid-, sulfat- oder phosphathaltigen Al-Verbindungen ist in diesem Diagramm nicht berücksichtigt.

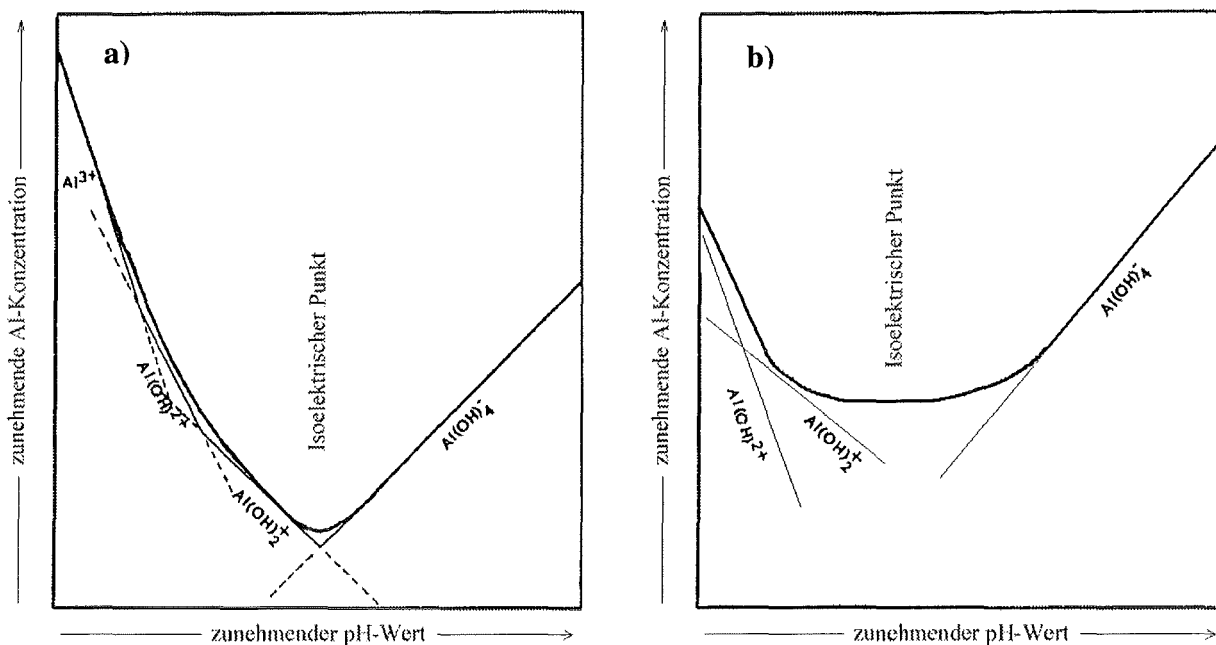


Abb. 6.3: Logarithmische Auftragung der Al-Konzentration in wäßrigen Lösungen in Abhängigkeit des pH-Werts bei  $P_{\text{Sat}}$ , a) Temperatur ca.  $150^\circ\text{C}$ , b) Temperatur ca.  $300^\circ\text{C}$

In Diagramm 6.3a ist deutlich zu sehen, daß beim isoelektrischen Punkt des Systems die Löslichkeit ein Minimum besitzt. Hier liegt Aluminium hauptsächlich als neutrales  $\text{Al}(\text{OH})_3$  vor. Geht man vom isoelektrischen Punkt zu niedrigeren pH-Werten, so steigt die Al-Konzentration in der wäßrigen Lösung stark an; die Löslichkeit von Al-Verbindungen nimmt mit steigender Stabilität der höhergeladener Al-Spezies  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$  und  $\text{Al}^{3+}$  zu. Zu höheren pH-Werten hin nimmt die Löslichkeit aufgrund der Bildung von  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  zu.

Bei ca.  $300^\circ\text{C}$  (Abb.6.3b) ist die Al-Konzentration in der Lösung bis zu einem pH-Wert von ca. 2 niedriger, da die Stabilität der höhergeladener Spezies  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$  und  $\text{Al}^{3+}$  abnimmt.



Das Stabilitätsgebiet von  $\text{Al}(\text{OH})_3$  und sein Anteil an der Al-Gesamtkonzentration in der Lösung breiten sich aus. Beschränkt sich die Stabilität von  $\text{Al}(\text{OH})_3$  bei  $25^\circ\text{C}$  und Normaldruck noch auf die pH-Werte 5-8 und der maximale Anteil auf 40% (bei pH 6,2), so ist  $\text{Al}(\text{OH})_3$  bei  $300^\circ\text{C}$  und Sättigungsdampfdruck schon im pH-Bereich von 1-7 stabil und erreicht bei pH 3,5 einen Anteil von 95% [pok95]. Die Konzentration und das Stabilitätsgebiet von  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  verschiebt sich mit der Erhöhung der Temperatur nur wenig.

- $\text{H}_2\text{O}$

In Wasser ist bei allen in dieser Arbeit untersuchten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Werkstoffen (99,3 – 99,99%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) bei  $390^\circ\text{C}$  und  $500^\circ\text{C}$  nach einer Auslagerungsdauer von 200 Stunden ein Masseverlust von weniger als  $0,05 \text{ mg/cm}^2$  feststellbar. Dies ist mit der sehr geringen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Löslichkeit von  $< 100 \text{ ppm}$  in Wasser unter diesen Bedingungen zu erklären [gan74]. Durch die Auflösung der weniger stabilen Korngrenzen können allerdings einige Körner aus der Keramik entfernt werden. Gleiche Beobachtungen wurden von Oda et al. [oda97] bei der Untersuchung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramiken mit 99%, 99,9% und 99,99%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gemacht. Die Autoren stellten nach 96 Stunden Auslagerung in Wasser bei  $300^\circ\text{C}$  und 8,6 MPa einen nur sehr geringen Masseverlust von  $0,4 \text{ mg/cm}^2$  bei dem Werkstoff mit 99%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $0,008 \text{ mg/cm}^2$  bei den beiden reineren Keramiken fest. In der Leaching-Lösung fanden sie hauptsächlich Silizium, Natrium und Aluminium, was auf eine Auflösung einer aluminiumsilikat-haltigen Korngrenzphase schließen läßt.

- HCl/NaCl:

Ein Angriff auf die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Körner der Werkstoffe TAI, HPA, Al23 und FZT findet in 0,1 mol/kg HCl nur im Temperaturbereich von  $240^\circ\text{C}$  bis  $290^\circ\text{C}$  statt. Der Masseverlust nimmt dabei – außer bei der  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ -Mischkeramik FZT – mit steigender Temperatur ab. Ein Masseverlust bei Saphir ist ebenfalls nur bis  $290^\circ\text{C}$  festgestellt worden. Nur bei DYN ist auch bei  $340^\circ\text{C}$  noch ein Masseverlust feststellbar. In 0,1 mol/kg NaCl wurde bei einer Temperatur von  $340^\circ\text{C}$  bei keinem der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Werkstoffe eine Masseänderung gemessen. Die Bildung von festen Korrosionsprodukten auf den Proben wurde nicht gefunden.

Um dieses Verhalten der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramiken in chloridhaltigen Korrosionsmedien zu erklären, wurden Berechnungen des pH-Werts [fra84] und Abschätzung der Konzentrationen der vorherrschenden Aluminium-Spezies in diesen Lösungen bei 27 MPa aus Literaturdaten [pok95] durchgeführt. Tabelle 6.2 zeigt die Ergebnisse dieser Berechnungen für 0,1 mol/kg HCl und die angewendeten Versuchsbedingungen.

Aus Tabelle 6.2 ist deutlich sichtbar, daß die Anteile der höhergeladenen Al-Spezies  $\text{Al}^{3+}$  und  $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$  in 0,1 mol/kg HCl ab einer Temperatur von  $340^\circ\text{C}$  sehr klein werden, der Anteil von  $\text{Al}(\text{OH})_3$  dagegen stark ansteigt. Der Anteil von  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$  erreicht bei  $340^\circ\text{C}$  ein Maximum und ist schon bei  $390^\circ\text{C}$  vernachlässigbar klein.

Tab. 6.2: pH-Wert von 0,1 mol/kg HCl und Abschätzung des Anteil der verschiedenen, in 0,1 mol/kg HCl vorliegenden Al-Spezies bei verschiedenen Temperaturen und einem Druck von 27 MPa

	240°C	290°C	340°C	390°C	420°C	440°C	500°C
pH (0,1 mol/kg HCl)	1,0	1,1	1,5	3,6	6,4	7,2	8,2
Al <sup>3+</sup> (%)	30	--	--	--	--	--	--
Al(OH) <sup>2+</sup> (%)	70	60	5	--	--	--	--
Al(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup> (%)	--	30	55	--	--	--	--
Al(OH) <sub>3</sub> (%)	--	10	40	100	100	100	100

Eine wäßrige Lösung von 0,1 mol/kg NaCl reagiert bei 340°C und 27 MPa neutral. Dies entspricht bei diesen Bedingungen einem pH-Wert von 5,8. Die in der Lösung vorherrschende Al-Spezies ist Al(OH)<sub>3</sub>.

Somit ist die Temperaturabhängigkeit des Masseverlusts von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Keramiken und Saphir in chloridhaltigen wäßrigen Medien gut zu erklären. Bei 240°C ist HCl noch vollständig dissoziiert und die Al-Löslichkeit ist durch die hohe Stabilität von Al<sup>3+</sup> und Al(OH)<sup>2+</sup> hoch. Hier wurde auch der größte Masseverlust bei allen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Werkstoffen gemessen. Wird die Temperatur auf 290°C erhöht, so verringert sich die Dissoziation von HCl schon merklich. Die Löslichkeit von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und dementsprechend der Masseverlust der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Keramiken und Saphir nimmt aufgrund der Erhöhung der Temperatur und des pH-Wertes, die beide einen Rückgang von Al<sup>3+</sup> und Al(OH)<sup>2+</sup> bewirken, ab. Bei weiterer Temperaturerhöhung verstärkt sich dieser Trend. Bei 340°C existiert nur noch ein geringer Anteil von Al(OH)<sup>2+</sup>. Es wurde nur noch ein Angriff auf DYN beobachtet, der allerdings auf einen starken Korngrenzenangriff an der Keramikoberfläche und damit verbundener Freilegung und Abtransportierung von Körnern zurückzuführen ist. Ab 390°C ist nur noch Al(OH)<sub>3</sub> stabil. Daher ist die Löslichkeit von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in 0,1 mol/kg HCl so gering, daß auch nach 200 Stunden Auslagerung kein Masseverlust festgestellt wurde. Gleiches gilt für die Korrosion in 0,1 mol/kg NaCl bei 340°C.

- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:

Der Angriff auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in sauerstoff- und sulfathaltigen wäßrigen Medien unterscheidet sich stark von dem in chloridhaltigen Medien. Ab 340°C wurde eine Al-S-O-haltige Korrosionsschicht auf allen Aluminiumoxiden gefunden. Die gebildete Menge war bei 340°C deutlich höher als bei 390°C. Der Masseverlust wurde nach der Entfernung dieser Schicht bestimmt. Er steigt bei Erhöhung der Temperatur von 240°C auf 340°C an und fällt bei weiterer Temperaturerhöhung wieder ab. Nur bei DYN wird der maximale Masseverlust bei 290°C gemessen.

Obwohl die Dissoziation von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> im Temperaturbereich von 240°C – 500°C vergleichbar mit der Dissoziation von HCl ist, ist der Masseverlust nach 50-stündiger Exposition in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit 0,7 – 12,5 mg/cm<sup>2</sup> bei 240°C, 1,7 – 15,4 mg/cm<sup>2</sup> bei 290°C, 7,9 – 8,4 mg/cm<sup>2</sup> bei

340°C und 6 – 7 mg/cm<sup>2</sup> bei 390°C wesentlich höher als in HCl (0,3 – 1,1 mg/cm<sup>2</sup> bei 240°C, 0,1 – 0,5 mg/cm<sup>2</sup> bei 290°C und <0,05 mg/cm<sup>2</sup> bei 340-390°C). Lediglich bei 500°C ist das Verhalten der Keramiken in beiden Säuren mit einem Masseverlust von <0,05 mg/cm<sup>2</sup> gleich.

Bei niedrigeren Temperaturen und höheren Säurekonzentrationen ist ein gegensätzliches Verhalten festgestellt worden [gen90b]. Bei Untersuchungen einer Keramik mit >99,9% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 530 ppm MgO in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und HCl bei 160°C wurde nach 168 Stunden in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nur ein geringer Masseverlust von 0,55 mg/cm<sup>2</sup> gemessen, in HCl dagegen 8,13 mg/cm<sup>2</sup>. Dawihl und Klingler [daw67] fanden für eine MgO-dotierte, reine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Keramik (99,7%) in 70%iger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 160°C einen wesentlich höheren Masseverlust von 3 mg/cm<sup>2</sup>\*d. In kochender 20%iger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ist der Masseverlust etwas höher als in 20%iger kochender HCl. Das unterschiedliche Verhalten der Aluminiumoxide ist höchstwahrscheinlich auf die unterschiedliche Reinheit der untersuchten Werkstoffe zurückzuführen. Die Masseverluste der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Werkstoffe fallen in HCl mit steigender Temperatur und steigen in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit steigender Temperatur bis 290-340°C. So können die Unterschiede der von Genthe und Hausner [gen90b] bei 160 °C gefundenen Werte und der in dieser Arbeit in verdünnterer Lösung bei Temperaturen > 240°C beschriebenen Ergebnisse (z.B für den Werkstoff HPA) erklärt werden.

Eine Erhöhung der Löslichkeit von Gibbsit (Al(OH)<sub>3</sub>) in verdünnten H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>- und KHSO<sub>4</sub>- (HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>) Lösungen durch Komplexbildung wurde von Ridley *et al.* [rid97] für eine Temperatur von 5°C und von Packter *et al.* [pac69] für den Temperaturbereich von 20°C bis 65°C beschrieben. K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) dagegen erhöht die Löslichkeit von Gibbsit nicht [pac69]. Literaturangaben für höhere Temperaturen liegen nicht vor. Die hier gefundenen Ergebnisse lassen aber den Schluß zu, daß der im Vergleich zu HCl schnellere Angriff von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ebenfalls auf die Bildung von Al-Sulfat-Komplexen wie Al(SO<sub>4</sub>)<sup>+</sup> und Al(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup> zurückzuführen ist.

Nach der Auslagerung der Aluminiumoxide in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurde ebenfalls ein Masseverlust gemessen. Da in diesem Fall keine Korrosionsschicht gefunden wurde, wird davon ausgegangen, daß der Masseverlust entweder auf einen Angriff des zum Großteil vorliegenden NaSO<sub>4</sub><sup>-</sup> [K für die wichtigsten Reaktionen bis 320°C siehe osc88] oder der aufgrund der vernachlässigbaren Dissoziation von HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> bei diesen Bedingungen in geringer Konzentration vorliegenden Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Hydrolyseprodukte HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> und OH<sup>-</sup> zurückzuführen ist.

- H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> + Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>

Die Bildung einer dichten, die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Werkstoffe vor weiterem Angriff schützenden AlPO<sub>4</sub>-Schicht verhindert in H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> im Temperaturbereich von 240°C – 500°C einen starken Massenverlust der Aluminiumoxide. Der hohe Masseverlust, der bei Untersuchungen von Genthe und Hausner [gen90b] bei 160°C in konzentrierter H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> gefunden wurde, ist auf die Löslichkeit der entstandenen Korrosionsprodukte im Korrosionsmedium zurückzuführen, was bei höheren Temperaturen nicht mehr der Fall ist.

In einer Mischung von jeweils 0,05 mol/kg NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> und Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> wird ein viel stärkerer Masseverlust als in H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> gemessen. Dies ist auf den Rückgang der Säurestärke von H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> und H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> bei 340°C und 27 MPa im Vergleich zu Raumtemperatur und Normaldruck und die damit verbundene Hydrolyse der Phosphate nach HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> + H<sub>2</sub>O → H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> + OH<sup>-</sup> bzw. H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> + H<sub>2</sub>O → H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + OH<sup>-</sup> zurückzuführen. Die Lösung reagiert basisch und der Angriff

auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist dementsprechend stark. Die Korrosionsgeschwindigkeit ist aufgrund der Bildung eines Na-Al-P-O-haltigen Korrosionsproduktes auf der Oberfläche der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Werkstoffe wesentlich geringer als die in NaOH gemessene Korrosionsgeschwindigkeit.

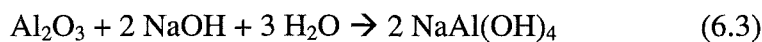
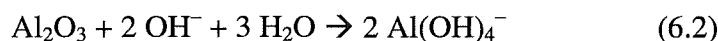
- NaOH

Alle untersuchten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Werkstoffe werden nach 50 Stunden von 0,1 mol/kg NaOH im Temperaturbereich von 290-390°C bei 27 MPa unter Auflösung von Korngrenzen und der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Körner sehr stark angegriffen. Die Beobachtungen sind im Einklang mit Literaturdaten, die die Korrosionsresistenz von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramiken in NaOH bei Temperaturen von bis zu 250°C [sat91a, sat92a, gen90b, gen92] und die Löslichkeit von Korund bei Temperaturen ab 400°C und hohen bis sehr hohen Drücken untersucht haben [and67, aza95, bar63, yal60].

Eine Erhöhung der Temperatur bewirkt normalerweise einen Anstieg der Korrosionsgeschwindigkeit. Dem wirkt bei den hier durchgeführten Untersuchungen die in der Nähe der kritischen Temperatur stark fallende Dichte der Lösung entgegen. Aufgrund der fallenden Dichte fällt der Dissoziationsgrad von 0,1 mol/kg NaOH mit steigender Temperatur von 56% bei 290°C über 40% bei 340°C auf 11% bei 390°C ab.

Dies hat zur Folge, daß der bei Saphir und den Keramiken TAI, HPA, Al23 entstandene Masseverlust bei Erhöhung der Temperatur von 290°C auf 340°C sprunghaft ansteigt und bei weiterer Erhöhung der Temperatur auf 390°C nur noch wenig ansteigt. Bei DYN und FZT erreicht der Masseverlust schon bei 340°C ein Maximum. Ein Grund dafür könnte sein, daß die Löslichkeit der Korngrenzen bei 340°C wesentlich höher ist als bei 390°C und die geringe Erhöhung der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Löslichkeit dies nicht kompensieren kann. Diese Vermutung wird durch die bei Al 23 und DYN mit Erhöhung der Temperatur sinkenden Eindringtiefe der interkristallinen Korrosion bestätigt.

Da die Masseverluste bei den höchstreinen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramiken und Saphir mit fallender Dissoziation von NaOH steigen, greift neben  $\text{OH}^-$  (Gl. 6.2) auch assoziierte NaOH (Gl. 6.3) das  $\text{Al}_2\text{O}_3$  an.



Aus Daten [aza95, pok95], die für Sättigungsdampfdruck ( $P_{\text{Sat}}$ ) und 50 MPa berechnet wurden ( $\log K_{\text{Diss}}$ -Werte in Tabelle 6.3), läßt sich abschätzen, daß der bei der Auflösung entstehende Komplex  $\text{NaAl}(\text{OH})_4$  bei 290°C und 340°C in 0,1 mol/kg NaOH ungefähr zur Hälfte dissoziiert vorliegt und sein Dissoziationsgrad bei 390°C auf wenige Prozent sinkt. Da bei keinem der untersuchten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Werkstoffe eine Veränderung der kristallinen Phase oder zusätzliche Phasen an der Oberfläche festgestellt werden konnten, besitzt  $\text{NaAl}(\text{OH})_4$  bzw.  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  in der hydrothermalen Lösung eine gute Löslichkeit.

Tab. 6.3: Berechnete  $\log K_{\text{Diss}}$  der Reaktion  $\text{NaAl}(\text{OH})_4 \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Al}(\text{OH})_4^-$  [pok95] (eigene Abschätzung bei 27 MPa aus den vorliegenden Literaturdaten)

P [MPa]	$\log K_{\text{Diss}}$ 290°C	$\log K_{\text{Diss}}$ 340°C	$\log K_{\text{Diss}}$ 390°C
$P_{\text{Sat}}$	-1,7	-2,5	---
27	ca. -1,5	ca. -2,1	ca. -3,2
50	-1,3	-1,8	-2,4

### Einfluß der Versuchsdauer (HCl)

Die Geschwindigkeit des Masseverlusts der Werkstoffe TAI, HPA, Al23 und DYN steigt mit zunehmender Versuchsdauer an, bis die erste Kornschicht vollständig entfernt ist und bleibt danach konstant. Bei der  $\text{ZrO}_2$ -verstärkten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramik FZT wird eine konstante Masseverlustrate früher erreicht.

Ein meßbarer Masseverlust setzt ein, wenn die Korngrenzen und korngrenzennahen Bereiche der sich an der Oberfläche befindenden Körner soweit aufgelöst sind, daß Körner weggeschwemmt werden können. Kleine Körner werden somit zuerst von der ursprünglichen Oberfläche entfernt und verursachen den Masseverlust bei kleinen Versuchszeiten. Nach und nach werden auch die größeren Körner entfernt. Die Geschwindigkeit des Masseverlusts nimmt daher weiter zu, bis alle Körner, die sich ursprünglich an der Oberfläche befunden haben, entfernt sind. Diese Zeitspanne ist die Anlaufzeit (Abb. 6.4), die zum Erreichen einer konstanten Auflösungsgeschwindigkeit benötigt wird.

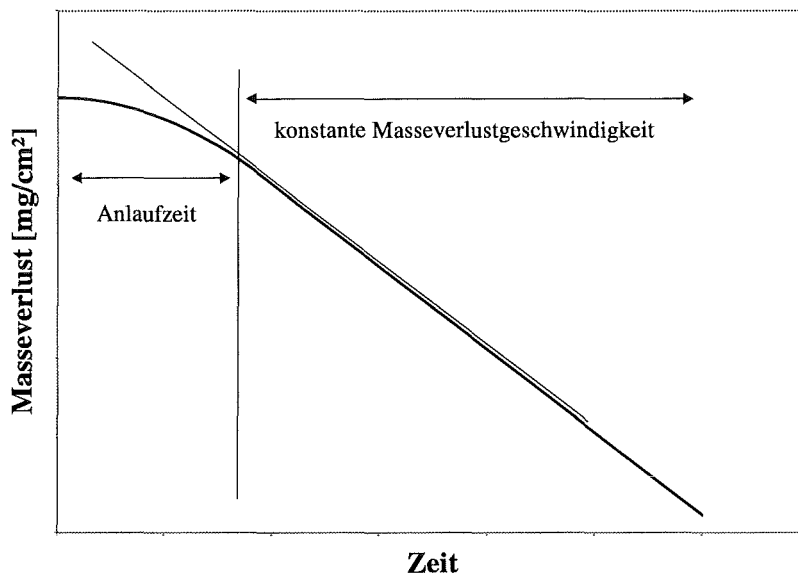


Abb. 6.4: Schematische Darstellung des zeitlichen Verlaufs des Masseverlusts von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramiken in HCl

Bei Saphir nimmt die Masseverlustrate bis zu einer Versuchsdauer von 40 Stunden (240°C) bzw. 55 Stunden (290°C) ab und ist dann konstant.

Die in dieser Arbeit gefundenen Resultate für Saphir bestätigen die Ergebnisse von Dawihl und Klingler [daw67], die bei der Untersuchung in kochender 20 – 35%iger HCl bzw. 20 – 95%iger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eine Abnahme der Lösungsgeschwindigkeit mit steigender Versuchsdauer fanden. Sie bemerkten ebenfalls einen bevorzugten Angriff auf bestimmte Stellen an der Oberfläche, was die Ausbildung von „Ätzgruben“ zur Folge hatte. Diese Stellen sind Endpunkte von Versetzungen im Gitter und haben daher einen größeren Energiegehalt.

## 7 Bewertung und Ausblick

### Bewertung

Soll eine Keramik als Reaktorwerkstoff in einem Hochtemperatur- und Hochdruckprozeß wie dem SCWO-Verfahren eingesetzt werden, so muß sie eine genügend hohe Resistenz gegen Auflösung und interkristalline Korrosion aufweisen. Findet ein Materialabtrag statt, so verringert sich die Wandstärke, und die Belastbarkeit des Materials geht stark zurück. Bis zu einer Abtragsrate von  $0,2 \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{d}$  gilt ein Werkstoff nach Dawihl und Klingler [daw67] als vollkommen beständig, bis  $2,4 \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{d}$  als praktisch beständig und bis  $24 \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{d}$  als wenig beständig.

Interkristalline Korrosion schädigt das Gefüge des Werkstoffs. Die mechanischen Eigenschaften wie z.B. die Bruchfestigkeit verringern sich dementsprechend und das Material bricht bei Unterschreitung der für die Anwendung nötigen Festigkeitswerte. Eine Bewertung der Beständigkeit gegen interkristalline Korrosion existiert nicht. Es ist aber zu erwarten, daß schon ein relativ geringer interkristalliner Angriff die Festigkeit einer Keramik drastisch reduziert.

In HCl können die hochreinen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramiken TAI und HPA bis zu einer Temperatur von  $290^\circ\text{C}$  als praktisch beständig angesehen werden. Die Abtragsrate liegt zwischen  $0,2$  und  $0,4 \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{d}$  und die interkristalline Korrosion ist mit einer Eindringtiefe von  $< 50 \mu\text{m}$  nach einer Auslagerungsdauer von 200 Stunden gering. Im Temperaturbereich von  $340^\circ\text{C} - 500^\circ\text{C}$  ist die Abtragsrate mit Werten von  $< 0,005 \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{d}$  sehr gering. Die interkristalline Korrosion ist jedoch bei TAI im Temperaturbereich von  $420^\circ\text{C} - 440^\circ\text{C}$  und bei HPA im Temperaturbereich von  $340^\circ\text{C} - 500^\circ\text{C}$  mit einer Eindringtiefe von  $> 400 \mu\text{m}$  nach 200 Stunden Versuchsdauer zu hoch für den Einsatz als Reaktorwerkstoff.

Die stärker verunreinigten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Werkstoffe A123 und DYN unterliegen einer höheren Abtragsrate (bis zu  $4,2 \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{d}$ ) und einer wesentlich stärkeren interkristallinen Korrosion ( $105 \mu\text{m}$  bis  $> 3000 \mu\text{m}$  nach 200 Stunden). Ein Einsatz dieser Werkstoffe in SCWO-Reaktoren ist somit nicht zu empfehlen.

Saphir ist mit einer maximalen Abtragsrate von  $0,05 \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{d}$  ( $240^\circ\text{C}$ ) vollkommen beständig in HCl bei  $240^\circ\text{C} - 500^\circ\text{C}$ . Interkristalline Korrosion kann bei dem monokristallinen Material nicht auftreten. Der Einsatz als Reaktorwerkstoff ist jedoch durch die geringe Festigkeit und Temperaturwechselbeständigkeit von Saphir nur beschränkt möglich.

Die umwandlungsverstärkte Keramik FZT ist aufgrund der im Vergleich zu den  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Werkstoffen ohne  $\text{ZrO}_2$ -Verstärkung höheren Festigkeit besonders interessant. Das Korrosionsverhalten ist bei  $240^\circ\text{C}$  und  $290^\circ\text{C}$  mit dem der hochreinen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramiken vergleichbar. Ein Einsatz als Reaktorwerkstoff ist jedoch nur bedingt möglich, da die interkristalline Korrosion im Temperaturbereich von  $340^\circ\text{C} - 390^\circ\text{C}$  mit rund  $200 \mu\text{m}$  nach 200 Stunden relativ hoch ist.

Die Korrosionsresistenz der  $\text{ZrO}_2$ -Werkstoffe Mg-PSZ und (Mg,Y)-PSZ in HCl ist aufgrund der Löslichkeit von MgO und der damit verbundenen (t,c)→m Phasentransformation gering. Lediglich Ce-TZP eignet sich bis zu einer Temperatur von  $420^\circ\text{C}$  sehr gut als Werkstoff für SCWO-Reaktoren. Ab  $440^\circ\text{C}$  ist aufgrund einer starken interkristallinen Korrosion ein Einsatz von Ce-TZP nicht zu empfehlen.

In  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sind alle  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramiken aufgrund von hohen Abtragsraten von bis zu  $8 \text{ mg/cm}^2\cdot\text{d}$  wenig beständig. Saphir kann mit einer Abtragsrate von  $1,3 \text{ mg/cm}^2\cdot\text{d}$  als praktisch beständig eingestuft werden. Die  $\text{ZrO}_2$ -Werkstoffe Mg-PSZ, (Mg,Y)-PSZ und Ce-TZP sind gegen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ebenfalls wenig stabil. Durch Auslaugung des Stabilisators, Phasentransformation und starke interkristalline Korrosion werden die Werkstoffe schon nach einer Auslagerungsdauer von 50 Stunden im Temperaturbereich von  $240^\circ\text{C} - 500^\circ\text{C}$  stark zerstört. Keine der untersuchten Oxidkeramiken kommt daher als Werkstoff für die Behandlung schwefelsaurer Lösungen in Frage.

In  $\text{H}_3\text{PO}_4$  bilden alle  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Werkstoffe im Temperaturbereich von  $240^\circ\text{C} - 500^\circ\text{C}$  nach kurzer Auslagerungsdauer eine schützende  $\text{AlPO}_4$ -Schicht aus. Daher wird nur ein geringer Masseverlust und eine geringe interkristalline Korrosion gefunden.

Die  $\text{ZrO}_2$ -Keramiken Mg-PSZ und (Mg,Y)-PSZ sind bei  $240^\circ\text{C}$  und  $290^\circ\text{C}$  wenig stabil gegen Phasenumwandlungen, (Mg,Y)-PSZ zeigt sogar Spannungsrißkorrosion. Ce-TZP dagegen ist bei diesen Temperaturen sehr korrosionsresistent. Alle drei  $\text{ZrO}_2$ -Werkstoffe zeigen im Temperaturbereich von  $340 - 500^\circ\text{C}$  aufgrund der Bildung einer  $\text{ZrP}_2\text{O}_7$ -Schicht eine sehr gute Korrosionsbeständigkeit und können daher wie die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Werkstoffe als Reaktormaterial eingesetzt werden.

In NaOH ist die Löslichkeit von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sehr hoch. Dementsprechend ist die bei den  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramiken TAI, HPA, Al23 und DYN gemessene Abtragsrate ( $8 - 56 \text{ mg/cm}^2\cdot\text{d}$ ) viel zu hoch für den Einsatz als Konstruktionsmaterial eines SCWO-Reaktors. Nur Saphir und FZT sind bis zu einer Temperatur von  $390^\circ\text{C}$  mit Abtragsraten von  $< 2,2 \text{ mg/cm}^2\cdot\text{d}$  praktisch beständig gegen NaOH. Die magnesiumhaltigen  $\text{ZrO}_2$ -Keramiken sind bei  $290^\circ\text{C}$  und  $340^\circ\text{C}$  wenig stabil gegen Phasenumwandlungen, bei (Mg,Y)-PSZ treten Spannungsrisse auf. Ce-TZP dagegen ist im Temperaturbereich von  $290^\circ\text{C} - 390^\circ\text{C}$  in NaOH sehr beständig.

Die Untersuchungen in wäßrigen Salzlösungen wurden auf eine Versuchstemperatur von  $340^\circ\text{C}$  beschränkt. Eine Aussage zur Eignung eines Werkstoffs als Reaktormaterial besitzt daher nur limitierte Gültigkeit. Werkstoffe, die bei den durchgeführten Experimenten eine geringe Korrosionsbeständigkeit aufweisen, können aber ausgeschlossen werden. Dies gilt für die Aluminiumoxide DYN in NaCl,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 / \text{Na}_2\text{HPO}_4$  und Al23 in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  aufgrund einer zu starken interkristallinen Korrosion. Ebenfalls nicht geeignet ist Mg-PSZ in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 / \text{Na}_2\text{HPO}_4$ . (Mg,Y)-PSZ ist in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 / \text{Na}_2\text{HPO}_4$  nur bedingt geeignet, da an der Oberfläche des Werkstoffs ein starker Anstieg des Anteils von m-ZrO<sub>2</sub> nach den Experimenten gemessen wurde.



### Ausblick

Die Korrosionsuntersuchungen in dieser Arbeit wurden an Mg-PSZ, (Mg,Y)-PSZ mit Spinell-Beimischungen, Ce-TZP, Saphir,  $Y_2O_3$  /  $ZrO_2$ -verstärktem  $Al_2O_3$  und  $Al_2O_3$ -Keramiken mit verschiedener Reinheit durchgeführt.

Wie die Untersuchungen zeigen, ist die Verbesserung der Beständigkeit von MgO-stabilisierten  $ZrO_2$ -Werkstoffen mit dem Zusatz von  $Y_2O_3$  nur in MgO-lösenden Medien möglich, während in Medien, in denen MgO nicht löslich ist, die Korrosionsresistenz aufgrund einer erhöhten Anfälligkeit für die  $t \rightarrow m$  Phasenumwandlung sinkt. Eine Erhöhung der Korrosionsresistenz ist mit der Erniedrigung des Verunreinigungsgrads von Mg-PSZ in Medien, die MgO nicht lösen und mit der Erniedrigung der Transformabilität der t-Ausscheidungen von (Mg,Y)-PSZ in MgO-lösenden Medien zu erwarten.

Eine Steigerung der Korrosionsresistenz von Ce-TZP, die in  $H_2SO_4$  relativ gering ist, könnte mit einer Kostabilisierung mit  $TiO_2$  erreicht werden, da angenommen wird, daß die Löslichkeit von  $TiO_2$  in verdünnter  $H_2SO_4$  gering ist. Literaturdaten zur Löslichkeit von  $TiO_2$  in  $H_2SO_4$  sind allerdings nur für konzentrierte Lösungen bei Siedetemperatur vorhanden [gme51].

Die Experimente haben gezeigt, daß das höchstreine  $Al_2O_3$  TAI von den untersuchten polykristallinen  $Al_2O_3$ -Werkstoffen die beste Korrosionsbeständigkeit in Säure- und Salzlösungen zeigt, während das  $Y_2O_3$  /  $ZrO_2$ -verstärkte  $Al_2O_3$  in NaOH deutlich besser abschneidet und in HCl bei 390°C und 420°C einer geringeren interkristallinen Korrosion unterliegt. Eine Verbesserung der Korrosionsresistenz von  $Al_2O_3$ -Keramiken sollte mit der Entwicklung eines  $CeO_2$  /  $ZrO_2$ - oder  $CeO_2 + TiO_2$  /  $ZrO_2$ -verstärkten, höchstreinen  $Al_2O_3$  gelingen. Die Dispergierung von  $ZrO_2$ -Partikeln in die  $Al_2O_3$ -Matrix erhöht die Korrosionsbeständigkeit wesentlich [sat92b],  $CeO_2$  und  $TiO_2$  sind in den korrosiven wäßrigen Medien weniger löslich als  $Y_2O_3$  und die Erhöhung der Reinheit verbessert die Korrosionsresistenz im Vergleich zu dem hier untersuchten  $Y_2O_3$  /  $ZrO_2$ -verstärkten  $Al_2O_3$  weiter.

## 8 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden Werkstoffe auf  $ZrO_2$ - und  $Al_2O_3$ -Basis systematisch auf ihre Korrosionsbeständigkeit in wäßrigen Lösungen unter hydrothermalen Bedingungen untersucht.

Durch die Variation der Temperatur, des pH-Werts und der korrosiven Spezies ( $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ) wurde der Einfluß der physikalischen und chemischen Eigenschaften der wäßrigen Lösung auf die Korrosionsbeständigkeit der Oxidkeramiken untersucht. Die in diesen Lösungen vorherrschenden Korrosionsmechanismen wurden aufgeklärt.

Die Korrosionsresistenz der  $Al_2O_3$ - und  $ZrO_2$ -Werkstoffe ist von folgenden Parametern abhängig:

- Löslichkeit des Matrixoxids, der Korrosionsprodukte und der Korngrenzen:

Eine Erhöhung der Temperatur bei einem konstantem Druck von 27 MPa bewirkt einen starken Rückgang der Dichte im Temperaturbereich von  $340^\circ C$  –  $400^\circ C$ , was mit einem Rückgang der Dissoziation von Säuren, Laugen und Salzen verbunden ist. Die Löslichkeit von Oxiden, den Korngrenzphasen und den gebildeten Korrosionsprodukten nimmt daher – je nach angegriffener Verbindung und korrosiver Lösung – mit Erhöhung der Temperatur über ca.  $340^\circ C$  –  $390^\circ C$  ab.

Eine Löslichkeit von  $ZrO_2$  ist in  $HCl$ ,  $NaCl$ ,  $Na_2SO_4$  und  $NaOH$  nicht meßbar. Ein geringer Angriff findet dagegen in  $H_2SO_4$  statt, in  $H_3PO_4$  wird ab  $340^\circ C$  die Bildung einer schützenden  $ZrP_2O_7$ -Schicht beobachtet.

$Al_2O_3$  wird von  $HCl$  (bis  $290^\circ C$ ),  $H_2SO_4$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ ,  $NaH_2PO_4$  /  $Na_2HPO_4$  und  $NaOH$  angegriffen. In  $HCl$  verringert sich die Löslichkeit von  $Al_2O_3$  mit steigender Temperatur und ist ab  $340^\circ C$  vernachlässigbar klein, da die Stabilität der höhergeladenen Spezies  $Al^{3+}$  und  $Al(OH)^{2+}$  in der Lösung abnimmt. In  $NaCl$  ist die Löslichkeit von  $Al_2O_3$  sehr gering, da im neutralen pH-Bereich ein Löslichkeitsminimum existiert und Chlorid-Komplexe nicht gebildet werden.

In  $H_2SO_4$  ist die Löslichkeit und die Lösungsgeschwindigkeit von  $Al_2O_3$  und der Korrosionsprodukte bis zu einer Temperatur von  $290^\circ C$  hoch und es ist ein hoher Verlust der Probenmasse zu finden. Ab  $340^\circ C$  sind die Korrosionsprodukte allerdings nur noch wenig löslich und bilden eine Korrosionsschicht, die allerdings nicht schützend wirkt. Der im Vergleich zu  $HCl$  bzw.  $NaCl$  höhere Masseverlust in  $H_2SO_4$  bzw.  $Na_2SO_4$  ist wahrscheinlich auf die Bildung von Komplexen wie  $AlSO_4^+$  und  $Al(SO_4)_2^-$  zurückzuführen.

In  $H_3PO_4$  ist im Temperaturbereich von  $240^\circ C$  –  $500^\circ C$  die Ausbildung einer schützenden  $AlPO_4$ -Schicht möglich, der Masseverlust ist gering. Da eine Lösung von  $NaH_2PO_4$  /  $Na_2HPO_4$  aufgrund der geringen Dissoziation von  $H_3PO_4$  und  $H_2PO_4^-$  alkalisch wirkt, wird trotz der Bildung einer Korrosionsschicht ein höherer Masseverlust als in der neutralen  $NaCl$ -Lösung gemessen.

In wäßriger  $NaOH$  ist die Löslichkeit von  $Al_2O_3$  durch die Bildung von leichtlöslichem  $NaAl(OH)_4$  bzw.  $Al(OH)_4^-$  höher als im sauren Bereich.

In Medien, in denen das Matrixoxid nicht oder nur wenig löslich ist wie z.B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in  $\text{HCl}$  ab  $340^\circ\text{C}$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  bei  $340^\circ\text{C}$ , ist die interkristalline Korrosion für die Korrosionsresistenz der entscheidende Faktor. Interkristalline Korrosion tritt aber in allen verwendeten Korrosionsmedien auf, da die Löslichkeit der Korngrenzen immer höher als die der Matrixoxide  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{ZrO}_2$  ist. In allen verwendeten Lösungen sind die Keramiken mit einer Korngrenzphase – Mg-PSZ bei den  $\text{ZrO}_2$ -Werkstoffen und DYN bei den  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Werkstoffen – am stärksten von der interkristallinen Korrosion betroffen, wobei amorphe Korngrenzphasen noch stärker als kristalline Phasen angegriffen werden. Weiterhin ist die Löslichkeit der Korngrenzen in sauren Medien höher als in neutralen und alkalischen Medien.

Die Stärke des Korngrenzenangriffs ist von der Werkstoffreinheit abhängig, da Verunreinigungen wie z.B.  $\text{SiO}_2$  und  $\text{CaO}$  oder Sinterhilfsstoffe wie  $\text{MgO}$  nur eine geringe Löslichkeit in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{ZrO}_2$  besitzen und beim Sinterprozeß an die Korngrenzen wandern und sich dort anreichern oder eine Korngrenzphase ausbilden. Somit zeigen die hochreinen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramiken TAI und HPA sowie die  $\text{ZrO}_2$ -Keramik Ce-TZP im allgemeinen die höchste Resistenz gegen interkristalline Korrosion.

- Löslichkeit des Stabilisatoroxids ( $\text{MgO}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ) bei  $\text{ZrO}_2$ -Werkstoffen:

$\text{MgO}$  und  $\text{Y}_2\text{O}_3$  sind basische Oxide und dementsprechend in  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{H}_3\text{PO}_4$  gut löslich.. Die Löslichkeit von  $\text{CeO}_2$  ist in allen Lösungen außer in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gering. Der Angriff auf die Stabilisatoroxide  $\text{MgO}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  und  $\text{CeO}_2$  wird im Temperaturbereich von  $340^\circ\text{C}$  –  $500^\circ\text{C}$  im Vergleich zu Chlorid insbesondere von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durch die Bildung stabilerer Komplexe beschleunigt und in  $\text{H}_3\text{PO}_4$  durch die Bildung einer Korrosionsschicht stark vermindert.

In Lösungen von  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  /  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  und  $\text{NaOH}$  wird aus Mg-PSZ und (Mg,Y)-PSZ nur wenig  $\text{MgO}$  bzw.  $\text{Y}_2\text{O}_3$  gelöst. Im neutralen bis alkalischen Bereich existiert für  $\text{MgO}$  und  $\text{Y}_2\text{O}_3$  – unabhängig vom korrosiven Anion – ein Bereich mit minimaler Löslichkeit, in dem in der Lösung wahrscheinlich  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  bzw.  $\text{Y}(\text{OH})_3$  vorliegen. Dieser Bereich ist aufgrund der höheren Basizität von  $\text{MgO}$  und  $\text{Y}_2\text{O}_3$  im Vergleich zu der von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zu höheren pH-Werten hin verschoben.

Die Folge des Stabilisatorverlusts ist die Umwandlung der bei Raumtemperatur ohne Stabilisator instabilen Hochtemperaturphasen c- $\text{ZrO}_2$  und t- $\text{ZrO}_2$  in die stabile m-Phase. Dies ist mit einer Volumenvergrößerung, Rißbildung und einem extremen Festigkeitsverlust bis zur Zerstörung des Gefüges der betroffenen Keramik verbunden.

- Stabilität der tetragonalen Ausscheidungen in (Mg,Y)-PSZ:

Werden in einem auf mechanische Festigkeit optimierten Werkstoff wie (Mg,Y)-PSZ die t-Ausscheidungen aufgrund eines korrosiven Angriffs ohne Stabilisatorverlust in die m-Phase umgewandelt, so kann an der Oberfläche eine sehr hohe mechanische Spannung aufgebaut werden, die zur Spannungsrißkorrosion führt. Dies wurde bei (Mg,Y)-PSZ in verdünnter  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  bei  $240^\circ\text{C}$  und  $290^\circ\text{C}$  und in verdünnter  $\text{NaOH}$  bei  $290^\circ\text{C}$  und  $340^\circ\text{C}$  beobachtet.

## 9 Literatur

- [abr97] M.A. Abraham, S.N.V.K. Aki: A Comparison of Heterogenous Catalysts for use in Supercritical Water Oxidation: *Proc. 4th International Symposium on Supercritical Fluids, May 11-14, 1997, Sendai, Japan*, 67-70.
- [ahl96] K.S. Ahluwalia: Internal platelet heat source and method of use in a supercritical water oxidation reactor: US Patent 5,571,424, 5.11.1996.
- [and67] G.M. Anderson, C. W. Burnham: Reaction of Quartz and Corundum with Aqueous Chloride and Hydroxide Solutions at High Temperatures and Pressures. *Am. Jour. Sci.* **265** (1967), 12-27.
- [arm93] F.J. Armellini, J.W. Tester: Solubility of sodium chloride and sulfate in sub- and supercritical water vapor from 450-550°C and 100-250 bar. *Fluid Phase Equil.* **84** (1993), 123-142.
- [asm92] ASME Steam Tables, 6th Edition, 1992, The American Society of Mechanical Engineers, 345 East 47th Street, New York, NY 10017.
- [aza96] M. Azaroual, M.-L. Pascal, J.Roux: Corundum solubility and aluminium speciation in KOH aqueous solution at 400°C from 0.5 to 2.0 kbar. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60** (1996), 4601-4614.
- [azz93] C.B. Azzoni, A. Paleari, F. Scardina, A. Krajewski, A. Ravaglioli, F. Meschke: EPR structural study on hydrothermally aged yttria-doped tetragonal zirconia polycrystals. *J. Mat. Sci.* **28** (1993), 3951-3951.
- [bai85] S. Baik, D.E. Fowler, J.M. Blakely, R. Raj: Segregation of Mg to the (0001) Surface of Doped Sapphire. *J. Am. Ceram. Soc.* **68** (1985), 281-286.
- [bai86] S. Baik: Segregation of Mg to the (0001) Surface of Single-Crystal Alumina: Quantification of AES Results. *J. Am. Ceram. Soc.* **69** (1986), C101-C103.
- [bai91] S. Baik, J.H. Moon: Effects of Magnesium Oxide on Grain-Boundary Segregation of Calcium During Sintering of Alumina: *J. Am. Ceram. Soc.* **74** (1991), 819-822.
- [bar63] R.L. Barns, R.A. Laudise, R.M. Shields: The solubility of corundum in basic hydrothermal solvents. *J. Phys. Chem.* **67** (1963), 835-839.
- [bar92] H.E. Barner, C.Y. Huang, T. Johnson, G. Jacobs, M.A. Martch, W.R. Killilea: Supercritical water oxidation: An emerging technology. *J. Haz. Mat.* **31** (1992), 1-17.
- [bas95] D. Basu, A. Dasgupta, M.K. Sinha und B.K. Sarkar: Low-Temperature Aging of Zirconia Toughened Alumina Under Humid Conditions, *Ceram. Int.* **21** (1995), 277-282.
- [bas96] D. Basu, A. Das Gupta, M.K. Basu und B.K. Sakar: Ageing of Zirconia-Toughened Alumina Ceramics under Different Hydrothermal Conditions, *J. Eur. Ceram. Soc.* **16** (1996), 613-617.
- [bec83] K.H. Becker, L. Cemic, K.E.O.E. Langer: Solubility of corundum in supercritical water. *Geochim. Cosmochim. Acta* **47** (1983), 1573-1578.
- [ben90] S.J. Bennison, M.P. Harmer: A history of the role of MgO in the sintering of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. in: *Ceramic Transactions, Vol. 7, Sintering of Advanced Ceramics*. Ed. by C.A. Handwerker, J.E. Blendell, and W.Q. Kaysser. American Ceramic Society, Westerville, OH, 1990, 13-49.

- [bou94a] M.M.R. Boutz, A.J.A. Winnubst, A.J. Burggraaf: Yttria-Ceria Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystals: Sintering, Grain Growth and Grain Boundary Segregation, *J. Eur. Ceram. Soc.* **13** (1994), 89-102.
- [bou94b] M.M.R. Boutz, C.S. Sheng, L. Winnubst, A.J. Burggraaf: Characterisation of Grain Boundaries in Superplastically Deformed Y-TZP Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* **77** (1994), 2632-2640.
- [bou96] N. Boukis, M. Schacht: Vorrichtung zur Durchführung von chemischen Reaktionen. DE-Patent 44 43 452 C2, 19.12.1996.
- [bou97a] N. Boukis, P. Kritzer: Corrosion phenomena on alloy 625 in aqueous solutions containing hydrochloric acid and oxygen under subcritical and supercritical conditions. NACE, Corrosion '97, USA, 1997; Paper No. 10.
- [bou97b] N. Boukis: Reaktor zur Durchführung von überkritischen Reaktionen. Gebrauchsmuster 29719196.9, 1997.
- [bou97c] N. Boukis, C. Friedrich, W. Habicht, M. Schacht, E. Dinjus: Corrosion screening tests in supercritical water containing hydrochloric acid and oxygen. EURO-CORR '97, Trondheim, Norway, 22-25 September, 1997 Proceedings, Volume I, 617-622.
- [bou97d] N. Boukis, N. Claussen, K. Ebert, R. Janssen, M. Schacht: Corrosion Screening Tests of High-Performance Ceramics in Supercritical Water Containing Oxygen and Hydrochloric Acid. *J. Eur. Ceram. Soc.* **17** (1997), 71-76.
- [bou98] N. Boukis, C. Friedrich, E. Dinjus. Titanium as reactor material for SCWO applications. First experimental results. NACE, Corrosion '98, Paper Nr. 98417, USA, 1998.
- [bry98] R. Brydson, S.C. Chen, F.L. Riley, S.J. Milne, X. Pan, M. Rühle: Microstructure and Chemistry of Intergranular Glassy Films in Liquid-Phase-Sintered Alumina. *J. Am. Ceram. Soc.* **81** (1998), 369-379.
- [bur73] S.W. Burnham, B.N. Ryzhenko, D. Schitel: Water solubility of corundum at 500 – 800°C and 6 kbar. *Geokhimiya* **12** (1973), 1880 (übersetzt in *Geochem. Internat.* **10** (1974), 1374.)
- [cla76] N. Claussen: Fracture Toughness of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with an Unstabilized ZrO<sub>2</sub> Dispersed Phase. *J. Am. Ceram. Soc.* **59** (1976), 49-51.
- [con66] J.F. Connolly: Solubility of Hydrocarbons in Water Near the Critical Solution Temperature. *J. Chem. Eng. Data* **11** (1966), 13-16.
- [coo88] R.F. Cook, A.G. Schrott: Calcium Segregation to Grain Boundaries in Alumina: *J. Am. Ceram. Soc.* **71** (1988), 50-57.
- [cro97] E. Croiset, S.F. Rice, R.G. Hanush: Hydrogen Peroxide Decomposition in Supercritical Water. *AIChE J.* **43** (1997), 2343-2352.
- [cur47] C.E. Curtis: Development of Zirconia Resistant to Thermal Shock. *J. Am. Ceram. Soc.* **30** (1947), 180-196.
- [daw67] W. Dawihl, E. Klingler: Der Korrosionswiderstand von Aluminiumoxideinkristallen und von gesinterten Werkstoffen auf Aluminiumoxidgrundlage gegen anorganische Säuren. *Ber. DKG* **44** (1967), 1-4.
- [de07] DE-Patent 220394, 1907.
- [de36] DE-Patent 715926, 1936.
- [des84] G.V. Deshpande, G.D. Holder, A.A. Bishop, J. Gopal, I. Wender: Extraction of coal using supercritical water. *Fuel* **63** (1984), 956-960.

- [din95] DIN EN ISO 8044: Korrosion von Metallen und Legierungen; Deutsche Fassung prEN ISO 8044:1995.
- [din97] DIN V ENV 12923-1: Hochleistungskeramik. Monolithische Keramik. Teil 1: Allgemeine Durchführung von Korrosionsprüfungen; Deutsche Fassung ENV 12923-1: 1997.
- [dow95] K.W. Downey, R.H. Snow, D.A. Hazlebeck, A.J. Roberts: Corrosion and Chemical Agent Destruction. *ACS Symposium Series No. 608*, eds.: Hutchenson, K. W., Foster, N. R., ACS, Washington DC. (1995), 313-325.
- [dre93] J. Drennan, A.J. Hartshorn und S.W. Thompson: The Effect of Low Temperature Aqueous Environments on Magnesia-Partially Stabilized Zirconia (Mg-PSZ). In *Science and Technology of Zirconia V* (Bannister, Hannink Badwal, Hrsg.), Technomic Pub., Lancaster, USA. (1993), 144-151.
- [dud66] K.H. Dudziak, E.U. Franck: Messungen der Viskosität des Wassers bis 560°C und 3500 bar. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **70** (1966), 1120-1128.
- [duh91] J.G. Duh, Y.S. Wu: Ageing behaviour in  $Y_2O_3$ - $CeO_2$ - $ZrO_2$  ceramics, *J. Mat. Sci. Lett.* **10** (1991), 1003-1006.
- [duh92] J.G. Duh, J.U. Wan: Development in highly toughened  $CeO_2$ - $Y_2O_3$ - $ZrO_2$  ceramic system, *J. Mat. Sci.* **27** (1992), 6197-6203.
- [fla96] O. Flacher, J.J. Blandin, K.P. Plucknett: Effects of zirconia additions on the superplasticity of alumina-zirconia composites. *Mat. Sci. Eng.* **A221** (1996), 102-112.
- [fra84] J.D. Frantz, W.L. Marshall: Electrical Conductances and Ionization Constants of Salts, Acids, and Bases in Supercritical Aqueous Fluids: I. Hydrochloric Acid from 100° to 700°C and at Pressures to 4000 bars. *Am. J. Sci.* **284** (1984), 651-667.
- [gan74] I.G. Ganeyev, V.N. Rumyantsev: Solubility of corundum in water at elevated temperatures and pressures (russisch mit englischer Zusammenfassung), *Geokhimiya* **9** (1974), 1402-1403.
- [gar72a] R.C. Garvie, P.S. Nicholson: Structure and Thermomechanical Properties of Partially Stabilized Zirconia in the  $CaO$ - $ZrO_2$  System. *J. Am. Ceram. Soc.* **55** (1972), 152-157.
- [gar72b] R.C. Garvie, P.S. Nicholson: Phase Analysis in Zirconia Systems. *J. Am. Ceram. Soc.* **55** (1972), 303-305.
- [gar75] R.C. Garvie, R.H. Hannink, R.T. Pascoe: Ceramic Steel? *Nature* **258** (1975), 703-704.
- [gar78] R.C. Garvie, R.H.J. Hannink; R.T. Pascoe: Ceramic materials. US Patent 4,067,745, 10.1.1978.
- [gen89] W. Genthe, H. Hausner: Corrosion of Alumina in Acids. In *Euroceramics*, ed. G.de With, R.A. Terpstra, Elsevier Applied Science, London (1989), 3463-3467.
- [gen90a] W. Genthe, J. Kadoori-al Robayie und H. Hammer: Korrosion von Zirkonoxid-Werkstoffen in Salzsäure: *Keramik in der Anwendung: Verschleiß und Korrosion* (1990), 305-306.
- [gen90b] W. Genthe, H. Hausner: Korrosionsverhalten von Aluminiumoxid in Säuren und Laugen. *cfi/Ber. DKG* **67** (1990), 6-11.
- [gen92] W. Genthe, H. Hausner: Influence of Chemical Composition on Corrosion of Alumina in Acids and Caustic Solutions. *J. Eur. Ceram. Soc.* **9** (1992), S. 417-425.
- [gme51] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie: Titan. 8. Auflage, 1951, Verlag Chemie, Weinheim.

- [gol94] H. Goldacker, M. Kluth, J. Lamla, H. Schmieder: Verfahren zum Schutz von Wandungen in Behältern vor dem Angriff korrosiver Medien und Vorrichtung. Offenlegungsschrift, DE 44 43 077 A1, 3.12.1994/5.6.1996.
- [got97] M. Goto, T. Nada, A. Ogata, A. Kodama, T. Hirose: Supercritical Water Oxidation by Hydrogen Peroxide for Destruction of Alcohol Distillery Wastewater and Municipal Sludge. *Proc. 4th International Symposium on Supercritical Fluids, May 11-14, 1997, Sendai, Japan*, 91-94.
- [gra67] C.F. Grain: Phase Relation in the  $ZrO_2$ -MgO System. *J. Am. Ceram. Soc.* **50** (1967), 288-290.
- [gri94] R.W. Grimes: Solution of MgO, CaO and  $TiO_2$  in  $\alpha$ - $Al_2O_3$ : *J. Am. Ceram. Soc.* **77** (1994), 378-384.
- [gup77] T.K. Gupta, J.H. Bechtold, R.C. Kuznicki, L.H. Cadoff, B.R. Rossing: Stabilization of tetragonal phase in polycrystalline zirconia. *J. Mat. Sci.* **12** (1977), 2421-2426.
- [gup78] T.K. Gupta, F.F. Lange, J.H. Bechtold: Effect of stress-induced phase transformation on the properties of polycrystalline zirconia containing metastable tetragonal phase. *J. Mat. Sci.* **13** (1978), 1464-1470.
- [han78] R.H.J. Hannink: Growth Morphology of the tetragonal Phase in Partially Stabilized Zirconia. *J. Mat. Sci.* **13** (1978), 2487-2496.
- [han83a] R.H.J. Hannink: Microstructural development of sub-eutectoid aged MgO-ZrO<sub>2</sub> alloys. *J. Mat. Sci.* **18** (1983), 457-470.
- [han83b] S.C. Hansen, D.S. Phillips: Grain boundary microstructures in a liquid-phase sintered alumina ( $\alpha$ - $Al_2O_3$ ): *Phil. Mag. A* **47** (1983), 209-234.
- [han89] C.A. Handwerker, P.A. Morris, R.L. Coble: Effects of Chemical Inhomogeneities on Grain Growth and Microstructure in  $Al_2O_3$ . *J. Am. Ceram. Soc.* **72** (1989), 130-136.
- [har93] D.M. Harradine, S.J. Buelow, P.C. Dell'Orco, R.B. Dyer, B.R. Foy, J.A. Sanchez, T. Spontarelli, J.D. Wander: Oxidation Chemistry of Energetic Materials in Supercritical Water. *Haz. Waste & Haz Mat.* **10** (1993), 233-246.
- [hat97] K. Hatakeda, Y. Ikushima, S. Ito, O. Sato, N. Saito: Supercritical Water Oxidation (SCWO) of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) using Hydrogen Peroxide. *Proc. 4th International Symposium on Supercritical Fluids, May 11-14, 1997, Sendai, Japan*, 71-74.
- [hau05] O. Hauser: *Z. anorg. Chem.* **45** (1905), 185-204.
- [hel67] H.C. Helgeson: Thermodynamics of Complex Dissociation in Aqueous Solution at Elevated Temperatures. *J. Phys. Chem.* **71** (1967), 3121-3136.
- [her91] M.H. Hernandez, J.R. Jurado, P. Duran und J.L.G. Fierro: Subeutectoid Degradation of Yttria-Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystal and Ceria-Doped Yttria stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystal Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* **74** (1991), 1254-1258.
- [heu83] A.H. Heuer, M. Rühle: Phase Transformations in  $ZrO_2$ -Containing Ceramics: I, The Instability of c- $ZrO_2$  and the Resulting Diffusion-Controlled Reactions. in: *Advances in Ceramics, Vol. 12: Science and Technology of Zirconia II* (Rühle, Heuer Claussen, Hrsg.), The American Ceramic Society, Columbus, OH 1984, 1-13.
- [hir91] M. Hirano, H. Inada: Hydrothermal stability of yttria- and ceria-doped tetragonal zirconia-alumina composites: *J. Mat. Sci.* **26** (1991), 5047-5052.

- [ho94] P.C. Ho, D.A. Palmer, R.E. Mesmer: Electrical Conductivity Measurements Aqueous Sodium Chloride Solutions to 600°C and 300 MPa. *J. Sol. Chem.* **23** (1994), 997-1018.
- [ho96] P.C. Ho, D.A. Palmer: Ion Association of Dilute Aqueous Sodium Hydroxide Solutions to 600°C and 300 MPa by Conductance Measurements. *J. Sol. Chem.* **25** (1996), 711-729.
- [hof97] M.M. Hoffmann, M.S. Conradi: Are There Hydrogen Bonds in Supercritical Water? *J. Am. Chem. Soc.* **119** (1997), 3811-17.
- [hol72] H.F. Holmes, E.L. Fuller Jr., R.B. Gammage: Heats of Immersion in the Zirconium Oxide-Water System. *J. Phys. Chem.* **67** (1972), 1497-1502.
- [hon89] G.T. Hong, W.R. Killilea, T.B. Thomason: Method for solid separation in a wet oxidation type process. US Patent 4,822,497, 18.4.89.
- [hug93] A.E. Hughes, F.T. Ciacci und S.P.S. Badwal, Degradation of Y-TZP in moist environments, in: *Science and Technology of Zirconia V* (Bannister, Hannink, Badwal, Hrsg.) (1993), 152-162.
- [hwa90] S.L. Hwang, I.W. Chen: Grain Size Control of Tetragonal Zirconia Polycrystals Using the Space Charge Concept. *J. Am. Ceram. Soc.* **73** (1990), 3269-3277.
- [iku97] Y. Ikuhara, P. Thavorniti, T. Sakuma: Solute segregation at grain boundaries in superplastic SiO<sub>2</sub>-doped TZP. *Acta mater.* **45** (1997), 5275-5284.
- [jac97] N.S. Jacobson, E.J. Opila, D.S. Fox, J.L. Smialek: Oxidation and Corrosion of Silicon-Based Ceramics and Composites. *Mat. Sci. For.* **251-254** (1997), 817-832.
- [jap85a] M.L. Japas, E.U. Franck: High Pressure Phase Equilibria and PVT-Data of the Water-Nitrogen System to 673 K and 250 MPa. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **89** (1985), 793-800.
- [jap85b] M.L. Japas, E.U. Franck: High Pressure Phase Equilibria and PVT-Data of the Water-Oxygen System Including Water-Air to 673 K and 250 MPa. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **89** (1985), 1268-1274.
- [joh75] W.C. Johnson, D.F. Stein: Additive and Impurity Distributions at Grain Boundaries in Sintered Alumina. *J. Am. Ceram. Soc.* **58** (1975), 485-488.
- [joh88] J.B. Johnston, R.E. Hannah, V.L. Cunningham, B.P. Daggy, F. Sturm, R.M. Kelly: Destruction of Pharmaceutical and Biopharmaceutical Wastes by the MODAR Supercritical Water Oxidation Process. *Bio/Technology* **6** (1988), 1423-1427.
- [jou97] C. Jousset-Dubien, C. Perre, M. Carlès, Y. Garrabos: Volume Reduction of Nuclear Fuel Cycle Waste Using Supercritical Water Oxidation. *Proc. 4<sup>th</sup> Int. Symp. Supercrit. Fluids, Sendai, Japan* (1997), 79-82.
- [ken50] G.C. Kennedy: A portion of the system silica-water. *Econ. Geol.* **45** (1950), 629-653.
- [kil92] W.R. Killilea, K.C. Swallow, G.T. Hong: The Fate of Nitrogen in Supercritical Water Oxidation. *J. Supercrit. Fluids* **5** (1992), 72-78.
- [kim97] D.J. Kim: Influence of Aging Environment on Low-Temperature Degradation of Tetragonal Zirconia Alloys, *J. Eur. Ceram. Soc.* **17** (1997), 897-903.
- [kit92] S. Kitaoka, Y. Yamaguchi, Y. Takahashi: Tribological Characteristics of  $\alpha$ -Alumina in High-Temperature Water. *J. Am. Ceram. Soc.* **75** (1992), 3075-3080.
- [kor87] M.A. Korzhinskiy: The solubility of corundum in an HCl fluid and forms taken by Al. *Geokhimiya* **4** (1987), 580-585 (übersetzt in *Geochem. Internat.* (1988), 105-110.)



- [kou93] P. Kountouros und G. Petzow: Defect Chemistry, Phase Stability and Properties of Zirconia Polycrystals, in: *Science and Technology of Zirconia V* (Bannister, Hannink Badwal, Hrsg.) 1993, 30-48.
- [kri] J.Kriegesmann, DKG: Technische Keramische Werkstoffe. Deutscher Wirtschaftsdienst, Köln (Loseblattsammlung 1989-heute).
- [kri97a] P. Kritzer, N. Boukis, E. Dinjus: Change of corrosion phenomena in sub- and supercritical water. EUROCORR'97, Trondheim, Norway, 22-25 September, 1997, Proceedings, Volume II, 229-234.
- [kri97b] P. Kritzer, N. Boukis, E. Dinjus: Über die transpassive Auflösung von Nickel-Basis-Legierungen und Edelmetallen in sauerstoff- und chloridhaltigem Hochtemperatur-Wasser. *Mat. Corr.* **48** (1997), 799-805.
- [kri98a] P. Kritzer, N. Boukis, E. Dinjus: Corrosion of alloy 625 in aqueous chloride and oxygen containing solutions. Akzeptiert zur Pubilation in *Corrosion*, 1998.
- [kri98b] P. Kritzer, N. Boukis, E. Dinjus: Corrosion Phenomena of Alloy 625 in Aqueous Solutions Containing Sulfuric Acid and Oxygen under Subcritical and Supercritical Conditions. NACE, Corrosion '98, Paper Nr. 98415, USA, 1998.
- [kri98c] P. Kritzer, N. Boukis, E. Dinjus: Corrosion of alloy 625 in High-Temperature, High-Pressure Sulfate Solutions. Akzeptiert zur Pubilation in *Corrosion*, 1998.
- [kro57] M.L. Kronberg: Plastic deformation of single crystals of sapphire: basal slip and twinning. *Acta Met.* **5** (1957), 507-524.
- [kru93] O. Kruse, H.D. Carstanjen, P.W. Kountouros, H. Schubert und G. Petzow, Characterisation of H<sub>2</sub>O-Aged TZP by Elastic Recoil Detection Analysis (ERDA), in: *Science and Technology of Zirconia V* (Bannister, Hannink, Badwal, Hrsg.) 1993, 163-170.
- [kru96] A. Kruse, K.H. Ebert: Chemical Reactions in Supercritical Water - 1. Pyrolysis of tert.-Butylbenzene. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **100** (1996), 80-83.
- [lam81] W.J. Lamb, G.A. Hoffman, J. Jonas: Self-Diffusion in Compressed Supercritical Water. *J. Chem. Phys.* **74** (1981), 6875-6880.
- [lan86] F.F. Lange, G.L. Dunlop, B.I. Davis: Degradation During Aging of Transformation-Toughened ZrO<sub>2</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Materials at 250°C, *J.Am.Ceram.Soc.* **69** (1986), 237-240.
- [lar95] H.L. La Roche, M. Weber, B. Zehnder: Purification of salt-charged waste water by wet oxidation under super-critical conditions. US Patent 5,437,798, 1.8.1995.
- [lar96] H.L. La Roche: Wandgekühlter Hydrothermalbrenner für die überkritische Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Oxidation, Dissertation ETH Zürich, Diss.N° 11585, Zürich 1996.
- [law95] S. Lawson: Environmental Degradation of Zirconia Ceramics: *J. Eur. Ceram. Soc.* **15** (1995), 485-502.
- [lea91] C. Leach und N. Khan: Stability of zirconia-ceria-yttria ceramics in hostile environments, *J. Mat. Sci.* **26** (1991), 2026-2030.
- [lee94] J.K. Lee und H. Kim: Surface Crack Initiation in 2Y-TZP Ceramics by Low Temperature Aging, *Ceram. Inter.* **20** (1994), 413-418.
- [lep88] T.T. Lepistö, P.V. Lintula und T.A. Mäntylä: TZP-Ceramics in Humid Conditions at 150°C, *Ceram. Eng. Sci. Proc.* **9** (1988), 1517-1524.
- [li96a] J.F. Li, R. Watanabe, B.P. Zhang, K. Asami und K. Hashimoto: X-Ray Photoelectron Spectroscopy Investigation on the Low-Temperature Degradation of 2 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* **79** (1996), 3109-3112.

- [li96b] J.F. Li, R.Watanabe: Microstructural Dependence of Aging-Induced Phase Transformation in  $Y_2O_3$ -Partially-Stabilized  $ZrO_2$  Polycrystals, *Mat. Trans. JIM* **37** (1996), 1171-1176.
- [lu87] H.Y. Lu und S.Y. Chen: Low-Temperature Aging of t- $ZrO_2$  Polycrystals with 3 mol%  $Y_2O_3$ , *J. Am. Ceram. Soc.* **70** (1987), 537-541.
- [mar76] O.I. Martynova: Solubility of Inorganic Compounds in Subcritical and Supercritical Water. *High Temperature, High Pressure Electrochemistry*, 4<sup>th</sup> ed.; National Association of Corrosion Engineers: Houston, TX, 1976, 131-138.
- [mar81] W.L. Marshall, E.U. Franck: Ion Product of Water Substance, 0-1000°C, 1-10,000 bars. New International Formulation and Its Background. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **10** (1981), 295-304.
- [mat88] R.L.K. Matsumoto: Aging Behavior of Ceria-Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystals, *J. Am. Ceram. Soc.* **71** (1988), C128-C129.
- [mat92] A.E. Mather, E.U. Franck: Phase Equilibria in the System Carbon Dioxide-Water at Elevated Pressures. *J. Phys. Chem.* **96** (1992), 6-.
- [mcg95] T.C. McGinness: Supercritical Oxidation Reactor. US-Patent 5,384,051, 24.1.1995.
- [mec87] M.L. Mecartney: Influence of an Amorphous Second Phase on the Properties of Ytria-Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystals (Y-TZP). *J. Am. Ceram. Soc.* **70** (1987), 54-58.
- [mes95] F. Meschke, N. Claussen, G. De Portu und J. Rödel: Phase Stability of Fine-Grained (Mg,Y)-PSZ, *J. Am. Ceram. Soc.* **78** (1995), 1997-99.
- [mes96] F. Meschke: Herstellung und Charakterisierung von feinkörnigen Keramiken aus (MgO,  $Y_2O_3$ ) – teilstabilisiertem Zirkoniumoxid. *Dissertation TU-Hamburg-Harburg*, (1996).
- [mey04] R.J. Meyer, A. Aufrecht: Die Sulfate des vierwerthigen Cers. *Ber. Deut. Chem. Ges.* **37** (1904), 140 – 153.
- [mis96] R.S. Mishra, C.E. Lesher, A.K. Mukherjee: High-Pressure Sintering of Nanocrystalline  $\gamma-Al_2O_3$ . *J. Am. Ceram. Soc.* **79** (1996), 2989-2992.
- [miy85] M Miyayama, H. Yanagida, A. Asada: Effects of  $Al_2O_3$  Additions on Resistivity and Microstructure of Ytria-Stabilized Zirconia. *Am. Ceram. Soc. Bull.* **64** (1985), 660-664.
- [mod82] M. Modell: Processing Methods for the Oxidation of Organics in Supercritical Water. US Patent 4,338,199, 6.7.1982.
- [mod85] M. Modell: Gasification and Liquefaction of Forest Products in Supercritical Water. *Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion*, Elsevier, Amsterdam (1985), p.95.
- [mod90] M. Modell: Treatment of pulp mill sludges by supercritical water oxidation. Under contract DE-FG05-90CE40914, report DOE/CE/40914-T1, July 1990.
- [mod92] M. Modell, J. Larson, S.F. Sobczynski: Supercritical water oxidation of pulp mill sludges. *Tappi Journal* (1992), 195-202.
- [mod93] M. Modell, E.F. Kuharich, M.R. Rooney: Supercritical water oxidation process of organics with inorganics. US Patent 5,252,224, 12.10.93.
- [mok89] W.S. Mok, M.J. Antal Jr., M. Jones Jr.: Formation of Acrylic Acid from Lactic Acid in Supercritical Water. *J. Org. Chem.* **54** (1989), 4596-4602.
- [mor57] G.W. Morey: The solubility of solids in gases. *Econ. Geol.* **52** (1957), 225-251.

- [mos95] E.M. Moser, M. Metzger, L.J. Gauckler: SAM/AES analysis of grain boundaries in zirconia ceramics. *Fresenius J. Anal. Chem.* **353** (1995), 684-689.
- [mue95] H.H. Mueggenburg, D.C. Rousar, M.F. Young: Supercritical Water Oxidation Reactor With Wall Conduits for Boundary Flow Control. US-Patent 5,387,398, 7.2.1995.
- [muq91] S.A. Muqtader: Corrosion Behavior of Magnesia Stabilized Zirconia in Aqueous Hydrogen Chloride Solution, *Met. Mat. Proc.* **3** (1991), 67-70.
- [nak84] K. Nakajima, K. Kobayashi und Y. Murata: Phase Stability of Y-PSZ in Aqueous Solutions, in: *Advances in Ceramics, Vol. 12: Science and Technology of Zirconia II* (Rühle, Heuer Claussen, Hrsg.), The American Ceramic Society, Columbus, OH 1984, 399-407.
- [nar90] R. Narayan, M.J. Antal Jr.: Influence of Pressure on the Acid-Catalyzed Rate Constant for 1-Propanol Dehydration in Supercritical Water. *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990), 1927-1931.
- [nis85] H. Nishizawa, Y. Aoki: The Crystallization of Anatase and the Conversion to Bronze-Type TiO<sub>2</sub> under Hydrothermal Conditions. *J. Solid. State Chem.* **56** (1985), 158-165.
- [oda97] K.Oda, T. Yoshiho: Hydrothermal Corrosion of Alumina Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* **80** (1997), 3233-3236.
- [ols97] A.R. Olszyna, P. Marchlewski, K.J. Kurzydowski: Sintering of High-Density, High-Purity Alumina Ceramics. *Ceram. Internat.* **23** (1997), 323-328.
- [osc88] J.L. Oscarson, R.M. Izatt, P.R. Brown, Z. Pawlak, S.E. Gillespie, J.J. Christensen: Thermodynamic Quantities for the Interaction of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> with H<sup>+</sup> and Na<sup>+</sup> in Aqueous Solution from 150 to 320°C. *J. Sol. Chem.* **17** (1988), 841-863.
- [ost71] G.T. Ostapenko, M.A. Arapova: Solubility of kyanite, corundum, quartz and amorphous silica in aqueous hydrochloric acid solutions at 285°C and 450 bars. *Geokhimiya* **7** (1971) 781-788 (übersetzt in *Geochem. Internat.* (1971), 482-488.
- [pac69] A. Packter, H.S. Dhillon: The Heterogenous Reaction of Gibbsite Powder with Aqueous Inorganic Acid Solutions; Kinetics and Mechanism. *J. Chem. Soc. (A)* (1969), 2588-2592.
- [par65] G.A. Parks: The isoelectronic points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complex systems. *Chem. Rev.* **65** (1965), 177-198.
- [pok94] V.A. Pokrovskii, H.C. Helgeson: Calculation of the effect of KAl(OH)<sub>4</sub> formation on the solubility of corundum at high pressures and temperatures. *Goldschmidt Conf. Edinburgh-1994, Min. Mag.* **58A** (1994), 736-737.
- [pok95] V.A. Pokrovskii, H.C. Helgeson: Thermodynamic properties of aqueous species and the solubilities of minerals at high pressures and temperatures: the system Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl. *Am. Jour. Sci.* **295** (1995), 1255-1342.
- [por79] D.L. Porter, A.H. Heuer: Microstructural Development in MgO-Partially Stabilized Zirconia (Mg-PSZ). *J. Am. Ceram. Soc.* **62** (1979), 298-305.
- [rag85] K.V. Ragnarsdottir, J.V. Walther: Experimental determination of corundum solubilities in pure water between 400-700°C and 1-3 kbar. *Geochim. Cosmochim. Acta* **49** (1985), 2109-2115.
- [ree69] A.L. Reesman, E.E. Pickett, W.D. Keller: Aluminium ions in aqueous solutions. *Am. Jour. Sci.* **267** (1969), 99-113.
- [reh86] H.Reh: Zur Klassifizierung der Keramik, *Keram. Z.* **38** (1986), 128-129.

- [rid97] M.K. Ridley, D.J. Wesolowski, D.A. Palmer, P. Bénézeth, R.M. Kettler: Effect of Sulfate on the Release Rate of  $Al^{3+}$  from Gibbsite in Low-Temperature Acidic Waters. *Environ. Sci. Technol.* **31** (1997), 1922-1925.
- [rie76] P.H. Rieth, J.S. Reed, A.W. Naumann: Fabrication and Flexural Strength of Ultra-Fine Grained Yttria-Stabilized Zirconia. *Bull. Am. Ceram. Soc.* **55** (1976), 717-721.
- [roy68] S.K. Roy, R.L. Coble: Solubilities of Magnesia, Titania, and Magnesium Titanate in Aluminum Oxide. *J. Am. Ceram. Soc.* **51** (1968), 1-6.
- [rüh84] M.Rühle, N.Claussen und A.H.Heuer: Microstructural Studies of  $Y_2O_3$ -Containing Tetragonal Zirconia Polycrystals (Y-TZP), in: *Advances in Ceramics, Vol. 12: Science and Technology of Zirconia II* (Rühle, Heuer Claussen, Hrsg.), The American Ceramic Society, Columbus, OH 1984, 352-370.
- [rys28] E. Ryshkewitch: DE-Patente 519796 und 542320 erteilt für Degussa.
- [sak97a] T. Sako, T. Sugeta, K. Otake, M. Sato, M. Tsugumi, T. Hiaki, M. Hongo: Decomposition of dioxins in fly ash with supercritical water oxidation. *J. Chem. Eng. Jpn.* **30** (1997), 744-747.
- [sak97b] T. Sakuma, Y. Ikuhara, Y. Takigawa, P. Thavorniti: Importance of grain boundary chemistry on the high-temperature plastic flow in oxide ceramics. *Mat. Sci. Eng.* **A234-236** (1997), 226-229.
- [sat84] T. Sato, M. Shimada: Crystalline Phase Change in Yttria-Partially-Stabilized Zirconia by Low-Temperature Annealing, *J. Am. Ceram. Soc.* **67** (1984), C212-C123.
- [sat85a] T. Sato und M. Shimada: Transformation of Ceria-Doped Tetragonal Zirconia Polycrystals by Annealing in Water, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **64** (1985), 1382-1384.
- [sat85b] T. Sato und M. Shimada: Transformation of Yttria-Doped Tetragonal  $ZrO_2$  Polycrystals by Annealing in Water, *J. Am. Ceram. Soc.* **68** (1985), 356-359.
- [sat85c] T. Sato und M. Shimada: Control of the tetragonal-to-monoclinic phase transformation of yttria partially stabilized zirconia in hot water, *J. Mat. Sci.* **20** (1985), 3988-3992.
- [sat91a] T. Sato, S. Sato, A. Okuwaki, S. Tanaka: Corrosion Behavior of Alumina in Caustic Alkaline Solutions at High Temperatures. *J. Am. Ceram. Soc.* **74** (1991), 3081-3084.
- [sat91b] T. Sato, T. Endo, M. Shimada, T. Mitsudome und T. Otabe: Hydrothermal corrosion of magnesia-partially-stabilized zirconia, *J. Mat. Sci.* **26** (1991), 1346-1350.
- [sat92a] T. Sato, S. Sato, A. Okuwaki: The Corrosion Behaviour of Ceramic Materials in Caustic Alkaline Solutions at High Temperature. *Corros. Sci.* **33** (1992), 591-603.
- [sat92b] T. Sato, S. Sato, A. Okuwaki: The Improvement in the Corrosion Resistance of Alumina in Caustic Alkaline Solutions Obtained by Dispersing Ceria-Doped Tetragonal Zirconia Polycrystals. *Corros. Sci.* **33** (1992), 581-590.
- [sch86] S. Schmauder und H. Schubert: Significance of Internal Stresses for the Martensitic Transformation in Yttria-Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystals During Degradation, *J. Am. Ceram. Soc.* **69** (1986), 534-540.
- [sch89] U. Schwabe, R. Wolff, F.J.J. van Loo, G. Ziegler: Corrosion of Technical Ceramics by Molten Aluminum. *Euro-Ceramics Vol.3* (1989), 3522-3526.
- [sch94] M.Schacht: Korrosionsuntersuchungen von keramischen Werkstoffen in überkritischem Wasser in Anwesenheit von HCl und Sauerstoff. Diplomarbeit Universität Heidelberg (1994).

- [sco75] H.G. Scott: Phase Relations in the Zirconia-Yttria System. *J. Mat. Sci.* **10** (1975), 1527-1535.
- [sei96] J. Seidel: Zuverlässigkeit und Reißwiderstandsverhalten von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . *Dissertation TU Hamburg-Harburg* (1996).
- [sew81] T.N. Seward, E.U. Franck: The System Hydrogen-Water up to 440°C and 2500 bar Pressure. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **85** (1981), 2.
- [sim87] S.M. Sim, V.S. Stubican. Phase Relations and Ordering in the System  $\text{ZrO}_2$ - $\text{MgO}$ . *J. Am. Ceram. Soc.* **70** (1987), 521-526.
- [son95] K.K. Soni, A.M. Thompson, M.P. Harmer, D.B. Williams, J.M. Chabala, R. Levi-Setti: Solute segregation to grain boundaries in MgO-doped alumina. *Appl. Phys. Lett.* **66** (1995), 2795-2797.
- [spr95] M.H. Spritzer, D.A. Hazlebeck, K.W. Downey: Supercritical water oxidation of chemical agents, and solid propellants, *J. Energet. Mat.* **13** (1995), S. 185-212.
- [sto91] T. Stoto, M. Nauer, C. Carry: Influence of Residual Impurities on Phase Partitioning and Grain Growth Processes of Y-TZP Materials. *J. Am. Ceram. Soc.* **74** (1991), 2615-2621.
- [sve97] D.A. Sverjensky, E.L. Shock, H.C. Helgeson: Prediction of the thermodynamic properties of aqueous metal complexes to 1000°C and 5 kb. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61** (1997), 1359-1412.
- [swa85] M.V. Swain: Stability of Mg-PSZ in high temperature steam environments: *J. Mat. Sci. Lett.* **4** (1985), 848-850.
- [swa91] J.J. Swab: Low temperature degradation of Y-TZP materials, *J. Mat. Sci.* **26** (1991), 6706-6714.
- [swi95] W. Swiatnicki, S. Lartigue-Korinek, J.V. Laval: Grain boundary structure and intergranular segregation in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . *Acta metall. mater.* **43** (1995), 795-805.
- [tak97] Y. Takigawa, Y. Ikuhara, T. Sakuma: TEM Characterisation of Grain Boundaries in Superplastic  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Base Ceramics. *Mat. Sci. For.* **243-245** (1997), 425-430.
- [tan83] E. Tani, M. Yoshimura, S. Somiya: Formation of Ultrafine Tetragonal  $\text{ZrO}_2$  Powder Under Hydrothermal Conditions. *J. Am. Ceram. Soc.* **65** (1983), 11-14.
- [ter83] B. Terry: Specific rate constants for the acid dissolution of oxides and silicates. *Hydrometallurgy* **11** (1983), 315-344.
- [tes93] J.W. Tester, H.R. Holgate, F.J. Armellini, P.A. Webley, W.R. Killilea, G.T. Hong, H.E. Barner: Supercritical Water Oxidation Technology. Process Development and Fundamental Research. *Emerging Technologies in Hazardous Waste Management III, ACS Symp. Ser.* **518** (1993), 35-76.
- [tha97] P. Thavorniti, Y. Ikuhara, T. Sakuma: Grain Boundary Analysis in Superplastic  $\text{SiO}_2$ -Doped TZP. *Mat. Sci. For.* **233-234** (1997), 367-372.
- [the92] G.S.A.M. Theunissen, A.J.A. Winnubst, A.J. Burggraaf: Surface and grain boundary analysis of doped zirconia ceramics studied by AES and XPS. *J. Mat. Sci.* **27** (1992), 5057-5066.
- [tho84] T.B. Thomason, M. Modell: Supercritical Water Destruction of Aqueous Wastes. *Haz. Waste* **1** (1984), 453-467.
- [tho92a] I. Thompson, R.D. Rawlings: Effect of liquid environments on zirconia-toughened alumina. Part I: Chemical stability. *J. Mat. Sci.* **27** (1992), 2823-2830.
- [tho92b] I. Thompson, R.D. Rawlings: Effect of liquid environments on zirconia-toughened alumina. Part II: Mechanical properties. *J. Mat. Sci.* **27** (1992), 2831-2839.

- [tim82] S.H. Timberlake, G.T. Hong, M. Simson, M. Modell: Supercritical Water Oxidation for Wastewater Treatment: Preliminary Study of Urea Destruction. *SAE Technical Paper Ser. No. 820872* (1982).
- [tsu86] K. Tsukuma: Mechanical Properties and Thermal Stability of CeO<sub>2</sub> Containing Tetragonal Zirconia Polycrystals. *Am. Ceram. Soc. Bull.* **65** (1986), 1386-1389.
- [wak97] F. Wakei, T. Nagano, T. Iga: Hardening in Creep of Alumina by Zirconium Segregation at the Grain Boundary. *J. Am. Ceram. Soc.* **80** (1997), 2461-2466.
- [wan89] J. Wang, R. Stevens: Review: Zirconia-toughened alumina (ZTA) ceramics: *J. Mat. Sci.* **24** (1989), 3421-3440.
- [wat84] M. Watanabe, S. Ilo und I. Fukuura: Aging Behavior of Y-TZP, in: *Advances in Ceramics, Vol. 12: Science and Technology of Zirconia II* (Rühle, Heuer Claussen, Hrsg.), The American Ceramic Society, Columbus, OH 1984, 391-398.
- [web97] M. Weber: Apparate einer SCWO-Anlage und deren Leistungsfähigkeit, Dissertation ETH Zürich, Diss. N° 11967, Zürich 1997.
- [win88] A.J.A. Winnubst und A.J. Burggraaf: The Aging Behaviour of Ultrafine-Grained Y-TZP in Hot Water, in: *Advances in Ceramics, Vol.24: Science and Technology of Zirconia III* (Yamamoto, Yanagida Somiya, Hrsg.), The American Ceramic Society, Westerville, Ohio, USA 1988, S. 39-47.
- [wof95] W.T. Wofford, P.C. Dell'Orco, E.F. Gloyna: Solubility of Potassium Hydroxide and Potassium Phosphate in Supercritical Water. *J. Chem. Eng. Data* **40** (1995), 968-973.
- [xia96] T. Xiang, K.P. Johnson, W.T. Wofford, E.F. Gloyna: Spectroscopic Measurement of pH in Aqueous Sulfuric Acid and Amminia from Sub- to Supercritical Conditions. *Ind. Eng. Chem. Res.* **35** (1996), 4788-4795.
- [yal60] R.G. Yalman, E.R. Shaw, J.F. Corwin: The effect of pH and fluoride on the formation of aluminium oxides. *J. Phys. Chem.* **64** (1960), 300-303.
- [yam62] G. Yamaguchi, H. Yanagida, S. Soejima: On the Solubility and the Velocity of Dissolution of Corundum under Hydrothermal Conditions. *J. Chem. Soc. Jpn.* **35** (1962), 1789-1794.
- [yil91] T. Yiling, T. Michelberger, E.U. Franck: High-Pressure Phase Equilibria and Critical Curves of (Water + n-Butane) and (Water + n-Hexane) at Temperatures to 700 K and Pressures to 300 MPa. *J. Chem. Thermodynam.* **23** (1991), 105-112.
- [yos86] M. Yoshimura, T. Hiuga und S. Somiya: Dissolution and Reaction of Ytria-Stabilized Zirconia Single Crystals in Hydrothermal Solutions, *J. Am. Ceram. Soc.* **69** (1986), 583-584.
- [yos87] M. Yoshimura, T. Noma, K. Kawabata und S. Somiya: Role of H<sub>2</sub>O on the degradation process of Y-TZP, *J. Mat. Sci. Lett.* **6** (1987), 465-67.
- [yos88a] M. Yoshimura, T. Noma, K. Kawabata und S. Somiya: The Effects of High Temperature and High Pressure Water on the Low Temperature Degradation Behavior of Y-TZP, *J. Ceram. Soc. Jpn. Inter. Ed.* **96** (1988), 263-268.
- [yos88b] M. Yoshimura: Phase Stability of Zirconia, *Ceram. Bull.* **67** (1988), S. 1950-1955.
- [yos95] T. Yoshio, K. Oda: Corrosion Resistance of Structural Ceramics in Aqueous Environments. *Corr. Eng.* **44** (1995), 481-500.
- [yos97] H. Yoshida, K. Okada, Y. Ikuhara, T. Sakuma: Improvement of high-temperature creep resistance in fine-grained Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by Zr<sup>4+</sup> segregation in grain boundaries. *Phil. Mag. Lett.* **76** (1997), 9-14.

- [zie92] S.E. Ziemniak: Metal Oxide Solubility Behavior in High Temperature Aqueous Solutions. *J. Sol. Chem.* **21** (1992), 745-760.

## Wichtige Abkürzungen

REM	Rasterelektronenmikroskopie
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
HREM	Hochauflösende Elektronenmikroskopie
EDX	Energiedispersive Röntgenanalyse
ICP-OES	Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma
XRD	Röntgendiffraktometrie
TAI	99,99 % $\text{Al}_2\text{O}_3$ , aus Taimei DAR Pulver
HPA	99,97 % $\text{Al}_2\text{O}_3$ aus Ceralox HPA 0.5 Pulver
DYN	99,9 % $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Dynalox A 100
Al23	99,7 % $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Degussit Al23, Friatec AG
FZT	Umwandlungsverstärktes $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Friatec AG
Mg-PSZ	MgO-teilstabilisiertes $\text{ZrO}_2$ , Friatec AG
(Mg,Y)-PSZ	(MgO, $\text{Y}_2\text{O}_3$ )-teilstabilisiertes $\text{ZrO}_2$
Ce-TZP	CeO <sub>2</sub> -stabilisierter tetragonaler $\text{ZrO}_2$ Polykristall
t- $\text{ZrO}_2$	Tetragonales Zirkondioxid
m- $\text{ZrO}_2$	Monoklines Zirkondioxid
c- $\text{ZrO}_2$	Kubisches Zirkondioxid
SCWO	Oxidation in überkritischem Wasser