



KfK 3438  
Februar 1983

11237

# **Korrosionsuntersuchungen an nichtmetallisch-anorganischen Werkstoffen für die Auslegung von Behältern zur Endlagerung hochradioaktiver Abfallprodukte**

**E. Smailos, W. Storch, H. Engelke**  
Institut für Nukleare Entsorgungstechnik

**Kernforschungszentrum Karlsruhe**



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Nukleare Entsorgungstechnik

KfK 3438

---

Korrosionsuntersuchungen an nichtmetallisch-anorganischen Werkstoffen  
für die Auslegung von Behältern zur Endlagerung hochradioaktiver Abfall-  
produkte

von

E. Smailos, W. Storch +), H. Engelke +)

+ ) Fraunhofer-Institut für Silicatforschung, Würzburg

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH  
ISSN 0303-4003

## Kurzfassung

Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Ermittlung geeigneter Materialien für die Entwicklung von HAW-Behältern mit Barrierenfunktion in einem Endlager in einer Salzformation wurde das Korrosionsverhalten von nichtmetallisch-anorganischen Werkstoffen unter bestimmten angenommenen Störfallbedingungen geprüft. Ferner wurden als eine Variante der Verschlusstechnik Glaslote als Verbindungsmaterial zwischen Behälter und Deckel hinsichtlich ihres Korrosionsverhaltens untersucht. Die Korrosionsuntersuchungen erfolgten in einer quinären Salzlösung (Q-Lösung) bei Temperaturen zwischen 80° und 200°C für Keramik bzw. 200°C für Lötgläser und einem Druck von 130 bar.

Die Untersuchungen bestätigten, daß einige Werkstoffe eine hohe Korrosionsbeständigkeit aufweisen. Die höchste Korrosionsresistenz zeigte der Werkstoff  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Diese hängt entscheidend von der Reinheit, dem Gefüge und der Oberflächenbeschaffenheit des Werkstoffs ab. Das als Gütestandard für alle Werkstoffe untersuchte hochreine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zeigte auch bei der maximalen Versuchstemperatur von 200°C nur eine geringfügige Korrosionsabtragsrate von 0,08  $\mu\text{m/a}$ . Etwas höher, jedoch ebenfalls gering waren die Abtragsraten von Biokeramik  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0,17  $\mu\text{m/a}$  bei 200°C) und  $\text{ZrO}_2$  (0,32  $\mu\text{m/a}$  bei 160°C). Die Korrosionsrate von polierten Proben eines grobkörnigen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  technischer Qualität war ebenfalls gering, sie betrug bei 200°C 0,09  $\mu\text{m/a}$ . Schließlich lag die Korrosionsrate von polierten Steatitporzellan-Proben mit ca. 22  $\mu\text{m/a}$  wesentlich höher als bei allen anderen untersuchten Werkstoffen, sie ist jedoch noch akzeptabel. Bei allen untersuchten Werkstoffen traten keine nennenswerten lokale Korrosionsangriffe der Oberfläche auf.

Die bei 200°C untersuchten Gläser zeigten, daß das chemisch resistente Glas 8330 (19  $\mu\text{m/a}$  bei 200°C) und ein HAW-Modellglas mit angepaßtem Ausdehnungskoeffizienten (86  $\mu\text{m/a}$ ) eine gute Korrosionsresistenz aufweisen.

Die bisherigen Ergebnisse zeigen, daß die Entwicklung von HAW-Behältern mit Barrierenfunktion im Endlager mit keramischen Materialien prinzipiell möglich ist.

Corrosion Studies of Non-Metallic Inorganic Materials for HLW  
Packaging Design

Abstract

Within the framework of our studies to find out suitable materials for developing HLW packaging with a barrier function in a salt repository the corrosion behavior was investigated of non-metallic inorganic materials under specified hypothetical accident conditions. Moreover glass solders to be used as connecting materials between canister and lid as an alternative closing technique have been tested for their corrosion behavior. The corrosion studies on ceramic materials and glass solders are performed in a quinary salt brine (Q-brine) at temperatures between 80 and 200° C and a pressure of 130 bar.

The investigations have confirmed that some materials show a high corrosion resistance. The highest corrosion resistance was exhibited by the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> material. It decisively depends on the purity, the structure and the surface finish of the material. High purity Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> investigated as a quality standard for all materials showed only a minor corrosion rate of 0.08 μm/a even at the maximum test temperature of 200° C. The corrosion rates of bioceramic Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.17 μm/a at 200° C) and of ZrO<sub>2</sub> (0.32 μm/a at 160° C) were likewise low although slightly higher. The corrosion rate of polished specimens of a coarse-grained technical grade Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was also low; it mounted to 0.09 μm/a at 200° C. Finally, the corrosion rate of polished steatite porcelain specimens of about 22 μm/a was much higher than in all other materials investigated but still acceptable. In all materials investigated no noticeable local corrosion attack on the surface took place.

The glasses investigated at 200° C showed that the chemically resistant glass 8330 (19 μm/a at 200° C) and an HLW model glass with adapted dilatation coefficient (86 μm/a) exhibit a good resistance to corrosion.

The results obtained so far have shown that development of HLW packaging with a barrier function in the repository can be generally achieved with the use of ceramic materials.

## Inhaltsverzeichnis

	Seite
Kurzfassung	
1. Einleitung und Problemstellung	1
2. Basisvorstellungen für ein Behälterkonzept	2
3. Anforderungen an die keramischen Materialien und die Lötgläser	3
4. Korrosionsuntersuchungen an keramischen Werkstoffen und Lötgläsern	5
4.1 Untersuchte Werkstoffe	5
4.2 Prüfbedingungen	7
4.3 Probenbehandlung	7
4.4 Experimenteller Aufbau	9
4.5 Untersuchungsmethoden	10
4.6 Ergebnisse an keramischen Materialien	11
4.6.1 Selektierende Untersuchungen (Phase I)	11
4.6.2 Detailuntersuchungen (Phasen II und III)	15
4.7 Ergebnisse an Lötgläsern	23
5. Zusammenfassung und Schlußfolgerungen	25
6. Literatur	29
Tabellen	31-36
Abbildungen	37-53





## 1. Einleitung und Problemstellung

Nach dem derzeitigen Entsorgungskonzept der Bundesrepublik Deutschland sollen die in einem Borosilikatglas fixierten hochradioaktiven Abfälle (HAW) in tiefen Salzformationen endgelagert werden. Zum Schutz der HAW-Glasblöcke gegen äußere mechanische Einwirkungen bei der Handhabung und dem Transport ins Endlager ist der Einsatz von Behältern unbedingt erforderlich. Darüber hinaus wäre es jedoch von Vorteil, wenn die Behälter bei angemessenem Kostenaufwand zusätzlich eine Barrierenfunktion gegen eine Freisetzung von Radionukliden aus den Glasprodukten beim Angriff korrosiver Salzlösungen, wie sie unter Annahme bestimmter Störfälle +) im Endlager auftreten können, übernehmen könnten. Zur Erfüllung der Transport- und Handhabungsfunktionen müssen auf alle Fälle Behälter aus metallischen Werkstoffen verwendet werden. Keramische Materialien sind wegen ihrer Schlagempfindlichkeit hierfür nicht geeignet, besitzen aber zum Teil eine außerordentlich hohe Korrosionsbeständigkeit in wäßrigen Medien. Die Kombination von metallischen und keramischen Behältern würde die Vorteile beider Werkstoffgruppen in sich vereinigen, wobei der keramische als Innenbehälter zum direkten Abfüllen des HAW-Glases und der metallische als Außenbehälter vorzusehen wäre.

Zur Ermittlung geeigneter Behälterwerkstoffe werden sowohl metallische als auch keramische Materialien bezüglich ihrer Korrosionsbeständigkeit untersucht /1, 2/. In der vorliegenden Arbeit wird über die bisherigen Korrosionsuntersuchungen an nichtmetallisch-anorganischen Werkstoffen unter bestimmten angenommenen Störfallbedingungen im Endlager berichtet. Ziel dieser Arbeiten ist es, keramische Materialien zu ermitteln, die einen langfristigen Korrosionsschutz des HAW-Glases gewährleisten und die sonstigen Anforderungen, z.B. passender Ausdehnungskoeffizient zu dem des HAW-Glases erfüllen.

---

+1) Als Störfall wird hier ein unkontrollierter Zutritt von Wässern bzw. Salzlösungen in den Endlagerbereich bezeichnet.

Die Korrosionsuntersuchungen gliedern sich in zwei Teile. Im ersten Teil wurden keramische Materialien nach ihrer Korrosionsbeständigkeit ausgewählt. Im zweiten Teil wurde das Korrosionsverhalten dieser Werkstoffe unter dem Einfluß verschiedener Parameter, wie Zeit, Temperatur, Oberflächenbeschaffenheit und Gefüge detailliert untersucht. Ferner wurden für einen möglichen Verschuß der Behälter Glaslote als Verbindungsmaterial zwischen Behälter und Deckel hinsichtlich ihrer Korrosionsbeständigkeit in einer Salzlösung (Q-Lösung) untersucht.

## 2. Basisvorstellungen für ein Behälterkonzept

Ein mögliches Konzept zur Ausbildung von HAW-Behältern als Barriere im Endlager besteht darin, neben dem vorgesehenen Cr-Ni-Stahlbehälter (Metallkokille) einen Einsatzbehälter für das HAW-Glas aus einem keramischen Material vorzusehen. Der Einsatzbehälter soll als Korrosionsschutz dienen. Die HAW-haltige Glasschmelze soll direkt in diesen Behälter eingefüllt werden. Daraus ergeben sich an die Behälterwerkstoffe gewisse Anforderungen, die im folgenden noch beschrieben werden. Die Metallkokille dient zum Transportschutz, da keramische Materialien schlagempfindlich sind.

Die Maße für den Einsatzbehälter sind durch die geplanten Abmessungen der HAW-Metallkokille mit 300 mm Außendurchmesser und einer Höhe von 1200 mm vorgegeben. Als Verschuß für den keramischen Behälter käme in Frage ein Deckel aus identischem Material. Für die Verbindung des Deckels mit dem Behälter sind verschiedene Fügetechniken möglich, wie z.B. Kleben, Löten mit Metallen (nach vorausgegangener Metallisierung der Keramik) und Löten mit Gläsern. Die Verbindung mit Lötglas scheint technisch am einfachsten realisierbar zu sein, da der Behälter zur Vermeidung von Schädigungen durch einen Temperaturschock ohnehin auf hohe Temperaturen aufgeheizt werden muß, bevor das radioaktive Glas einge-

füllt wird. Nach dem Glasabfüllen wird das Lötglas z.B. in Form eines Ringes auf den Behälterrund aufgelegt, wobei es durch die herrschende Behältertemperatur aufgeschmolzen wird. Schließlich wird der Deckel auf das Lötglas gelegt. Dabei wird die dünne Fuge mit Lötglas gefüllt.

Über detailliertere ingenieurmäßige Konzepte für keramische HAW-Behälter wird zu einem späteren Zeitpunkt berichtet.

### 3. Anforderungen an die keramischen Materialien und die Lötgläser

Die Anforderungen an die nichtmetallisch-anorganischen Behälterwerkstoffe ergeben sich aus den technologischen Verfahren zum Einbringen des HAW-haltigen Glases und aus den im Endlager im bestimmungsgemäßen Betrieb (Normalfall) und bei Störfällen herrschenden Bedingungen. Da das Glas als Schmelze (ca. 1200°C) in den Einsatzbehälter eingefüllt und langsam abgekühlt wird, muß der Werkstoff temperatur- und formbeständig sein. Bei dieser Temperatur (1200°C) sind viele keramische Werkstoffe als Behältermaterial geeignet.

Die Anzahl der möglichen keramischen Werkstoffe wird durch die Forderung nach einem Ausdehnungskoeffizienten, der dem des HAW-Glases entspricht, eingeschränkt. Bei unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten des Glases und der Keramik treten nämlich beim Abkühlen unterhalb der Transformationstemperatur des Glases Spannungen zwischen Glas und Keramik auf. Ein kleinerer Ausdehnungskoeffizient der Keramik, verglichen mit dem des Glases, führt zum Ablösen des Glases von der Innenwand, ein größerer Ausdehnungskoeffizient führt zu geringen Zugspannungen in den Außenwand, was möglicherweise Spannungsrißkorrosion bzw. Risse im Behälter verursachen würde.

Weitere Einschränkungen in der Werkstoffpalette ergeben sich durch die Anforderungen an die Keramik im Endlager. Durch die im Endlager im bestimmungsgemäßen Betrieb und bei Störfällen auftretenden maximalen Drucke von ca. 400 bar (Konvergenzdruck) bzw. 130 bar (hydrostatischer Druck in einer Tiefe von 1000 m) ist eine ausreichende Festigkeit des Behälterwerkstoffs erforderlich, damit der Behälter nicht zu dickwandig ausgelegt werden muß. Ferner soll die Wärmeleitfähigkeit der Keramik der des HAW-Glases entsprechen, damit es zu keinem unzulässigen Wärmestau im Glas kommen kann. Desweiteren muß der Werkstoff dicht sein, d.h. seine offene Porosität - durch die das Korrosionsmedium direkt an das HAW-haltige Glas gelangen kann - soll möglichst gering sein. Schließlich soll der Werkstoff unter den auftretenden Störfallbedingungen (z.B. Salzlösungen, hohe Temperaturen bis 200°C) korrosionsbeständig sein.

Zusammengefaßt ergeben sich an die Materialien für den Einsatzbehälter folgende Anforderungen:

- Ausdehnungskoeffizient  $\alpha$  gleich oder etwas kleiner dem des HAW-Glases  
(  $\alpha_{20/300} \leq 8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  )
- Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  gleich oder größer der des HAW-Glases, d.h.  
 $\lambda_{20/300} \geq 0,7 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- Ausreichende Druckfestigkeit bis ca. 400 bar (Konvergenzdruck)
- Offene Porosität möglichst gering
- Hohe Korrosionsbeständigkeit in Salzlösungen bis  $T = 200^\circ\text{C}$  und  $p = 130 \text{ bar}$ .

Weitere Anforderungen an den Werkstoff sind Verfügbarkeit, technologische Herstellbarkeit großer Behälter und günstige Kosten.

Die Anforderungen an das Lötglas entsprechen in vielen Punkten den Anforderungen an den keramischen Werkstoff. Der Ausdehnungskoeffizient ( $\alpha$ ) des Lötglases muß dem der Keramik entsprechen, damit keine mechanischen Spannungen im Lötglas bzw. in der Keramik entstehen. Es muß besonders vermieden werden, daß Zugspannungen im Lötglas entstehen, die eine Spannungsrißkorrosion begünstigen würden. In diesem Falle muß  $\alpha$ -Lötglas  $\leq \alpha$  Keramik sein. Darüber hinaus soll zur Vereinfachung des technologischen Prozesses eine Lötverbindung bei Temperaturen  $\leq 1100^\circ\text{C}$  herstellbar sein. Weiterhin soll das Lötglas unter den angenommenen Störfallbedingungen im Endlager korrosionsbeständig sein.

#### 4. Korrosionsuntersuchungen an keramischen Werkstoffen und Lötgläsern

Der Versuchsplan läßt sich in folgende vier Phasen gliedern:

- Phase I: selektierende Untersuchungen an Keramik
- Phase II: Detailuntersuchungen I an unbehandelten keramischen Werkstoffen (Anlieferungszustand)
- Phase III: Detailuntersuchungen II an behandelten keramischen Werkstoffen (polierte und zum Teil wärmebehandelte Proben)
- Phase IV: selektierende Untersuchungen an Lötgläsern.

##### 4.1 Untersuchte Werkstoffe

(Phasen I bis IV)

Aufgrund der in Abschn. 3 beschriebenen Materialanforderungen ist die Anzahl der zu untersuchenden Werkstoffe beschränkt. Neben keramischen Materialien, die den Anforderungen nach einem passenden Ausdehnungskoeffizienten zum HAW-Glas erfüllen, wurden zum Vergleich auch Werkstoffe mit kleinerem und größerem Ausdehnungskoeffizienten geprüft.

Die für die selektierenden Untersuchungen (Phase I) ausgewählte Palette an keramischen Materialien (Tab. 1) ist sicher unvollständig, denn neben der prinzipiellen Eignung eines Werkstoffes war auch die Verfügbarkeit von geeigneten Proben wesentlich. Bei einigen Probenmaterialien wurde bei den selektierenden Untersuchungen eine größere offene Porosität festgestellt, so daß diese Werkstoffe nach dem Auslagerungstest in Q-Lösung eine starke Gewichtszunahme durch eingedrungene Bestandteile der Korrosionslösung zeigten. An diesen Werkstoffen wurden keine detaillierten Untersuchungen vorgenommen.

Werkstoffe, die den im Abschn. 3 angegebenen Materialanforderungen am besten genügen, sind  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Sinterkorund),  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (Spinell) und Steatitporzellan. Aus Steatitporzellan und Sinterkorund lassen sich Behälter der gewünschten Größe herstellen. Aus Spinell sind einfachere Formen herstellbar. Sinterkorund, insbesondere mit hohem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalten  $> 99,7$  Gew.-%, gilt als sehr korrosionsbeständig und wird an anderer Stelle zur direkten Ummantelung radioaktiver Abfälle vorgeschlagen /3 - 5/.

In Tabelle 1 sind die bei den selektierenden Prüfungen (Phase I) untersuchten Materialien mit einer kurzen Charakterisierung wiedergegeben. Aus den selektierenden Untersuchungen ergaben sich einige Materialien als besonders untersuchungswert. Daher wurden diese Materialien detailliert auf das Zeit- und Temperaturverhalten der Korrosion überprüft. In Tabelle 2 sind die für die Detailuntersuchungen (Phase II und III) ausgewählten Werkstoffe anhand einiger ihrer Eigenschaften dargestellt.

Neben den keramischen Werkstoffen wurden Gläser untersucht (Phase IV), die einen Ausdehnungskoeffizienten besitzen, der dem der Keramik entspricht. Ein Teil dieser Gläser sind typische Lötgläser, die in vielen industriellen Bereichen eingesetzt werden. Es wurden zum Vergleich auch Gläser mit geringerem Ausdehnungskoeffizienten untersucht, die eine sehr gute bis gute Beständigkeit gegenüber Säuren und Laugen aufweisen. In Tabelle 3 sind die untersuchten Gläser mit einer kurzen Charakterisierung aufgeführt.

#### 4.2 Prüfbedingungen

Die in den Tabellen 1 und 2 aufgeführten keramischen Werkstoffe wurden unter den Bedingungen untersucht, wie sie bei Annahme bestimmter Störfälle in einem Endlager vorliegen würden. Als Prüfmedium wurde eine quinäre Salzlösung verwendet. Diese Salzlösung (Q-Lösung) hat bei 55°C folgende Zusammensetzung /6/:

MgCl <sub>2</sub>	:	26,8 Gew.-%
KCl	:	4,7 Gew.-%
MgSO <sub>4</sub>	:	1,4 Gew.-%
NaCl	:	1,4 Gew.-%
H <sub>2</sub> O	:	65,7 Gew.-%

Dazu wurden als Bodenkörper 1,7 g NaCl je 100 g Lösung hinzugegeben.

Als Versuchstemperatur für die selektierenden Untersuchungen (Phase I) wurde 200°C gewählt. Dieser Wert entspricht nach dem derzeitigen Endlagerkonzept der maximalen Temperatur an der Außenbehälterwand. Die detaillierten Korrosionsuntersuchungen (Phase II und III) wurden bei Temperaturen von 80, 120, 160 und 200°C durchgeführt. Unterstellt man im Rahmen einer Störfallbetrachtung für das Endlager das Vollaufen des Lagers mit Salzlösung, so stellt sich aufgrund der Dichte der Salzlösung und einer Tiefe von 1000 m ein hydrostatischer Druck von 130 bar ein. Aus diesem Grunde wurden alle Untersuchungen (Phase I bis IV) bei diesem Druck durchgeführt. Die Auslagerungszeiten für die Werkstoffe betragen 1 Tag bis 4 Monate.

#### 4.3 Probenbehandlung

Für die selektierenden Untersuchungen (Phase I) und detaillierten Versuche der Phase II an den keramischen Werkstoffen wurden Proben mit unbehandelter Oberfläche verwendet. Alle Proben wurden vor der Auslagerung in der Q-Lösung einem Reinigungsprozeß unterzogen. Sie wurden in Aceton

gespült, danach in destilliertem Wasser im Ultraschallbad behandelt und anschließend in destilliertem Wasser gekocht. Danach wurden die Proben bei 110°C auf Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen.

Die Detailuntersuchungen der Phase III wurden an Proben durchgeführt, deren Oberfläche vorbehandelt wurde. Hierzu wurden die Proben (Plättchenform) geschliffen und poliert. Anschließend wurden die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Proben bei 1400°C 1 Stunde lang thermisch behandelt. Ziel dieser Behandlung war es, die starke Oberflächenschädigung durch das Sägen und den Einfluß der Brennhaut auf die Korrosion zu eliminieren. Die Reinigungsbehandlung der Proben vor der Auslagerung in der Q-Lauge war die gleiche wie an den Proben der Phase I und II.

Nach der Auslagerung in Q-Lösung wurden alle Proben dem gleichen Reinigungsprozeß wie vor der Auslagerung unterworfen. Für die detailliert untersuchten Proben (Phase II und III) wurde eine zusätzliche Reinigung durchgeführt, bei der die Proben in destilliertem Wasser bei 80°C und 130 bar Druck einen Tag lang gelagert wurden, um in kleine Poren und Spalten evtl. eingedrungene Q-Lösung zu entfernen. Danach wurden die Proben in destilliertem Wasser im Ultraschallbad gereinigt, auf Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen. Bei den 4 Monate lang ausgelagerten Proben, bei denen eine Gewichtszunahme als erstes zweifelsfrei erkannt werden konnte, wurde anschließend eine Glühbehandlung der Proben (700°C) durchgeführt, um mögliches Restwasser aus den Proben zu entfernen.

Die Behandlung der Gläser vor und nach der Auslagerung in Q-Lösung erfolgte nach der gleichen Methode wie der Phase I und II für keramische Materialien.

Für die rastelektronenmikroskopischen (REM) Untersuchungen wurden aus den jeweiligen Materialien Proben von ca. 0,5 cm x 0,5 cm x 0,5 cm herausgeschnitten. Die Vorbehandlung dieser Proben entsprach der der gravimetrisch untersuchten Proben.



#### 4.4 Experimenteller Aufbau

Zur Verwirklichung der im Abschn. 4.2 beschriebenen Korrosionsbedingungen wurde eine Anlage aufgebaut, die einen Maximaldruck von 250 bar erzeugen kann. Der Druck wird mittels destilliertem Wasser über ein Hochdruckkapillarrohr auf Stahlautoklaven (Länge 630 mm, Außendurchmesser 124 mm, Innendurchmesser 88 mm) übertragen. Da die Q-Lösung zu einer Zerstörung des Stahlautoklaven führen würde, wurde ein Innenbehälter verwendet, der resistent gegen die Q-Lösung ist und die zu untersuchende Probe sowie die Q-Lösung enthält. Als Material für diesen Innenbehälter kam Teflon in Frage, welches langfristig Temperaturen von 200°C ausgesetzt werden kann und auch korrosionsbeständig ist. Das Innenbehältervolumen beträgt ca. 100 ml. Fünf dieser Innenbehälter können maximal von einem Stahlautoklaven aufgenommen werden. Der Druckausgleich zwischen Innenbehälter und Autoklaven erfolgt über eine Teflonfolie. Der erste Teflonbehältertyp, dessen Dichtung durch die mittels eines Schraubverschlusses aufgebrachte Spannung auf die Dichtflächen erfolgte, zeigte besonders bei höheren Temperaturen Undichtigkeiten durch Kriechen des Teflons. Dies führte zur Konstruktion eines neuen Behälters. Dieser Behälter sowie die ihn abschließende Folie bestehen weiterhin aus Teflon. Die nötige Spannung zum Abdichten des Behälters wird durch Stahlfedern bewirkt, die einen Edelstahlring mit einer Dichtfläche auf die Teflonfolie und den Behälterrund drücken. Diese Konstruktion hat sich auch bei hohen Temperaturen bewährt. In Langzeitversuchen wurde die Dichtigkeit der Teflonbehälter überprüft. Dazu wurde Wasser aus den Autoklaven während des Betriebs abgezapft und auf Magnesiumchlorid (Hauptbestandteil der Q-Lösung im Innenbehälter) untersucht. Dabei stellte sich heraus, daß die Behälter keinen nennenswerten Verlust an Q-Lösung aufwiesen.

Die Stahlautoklaven mit den Innenbehältern wurden in Wärmeschränken zwischen 80 und 200°C bis zu 4 Monaten gelagert. Die Korrosionstemperatur und der Druck wurden während dieser Zeit konstant gehalten.

#### 4.5 Untersuchungsmethoden

Zur Bestimmung eines möglichen Korrosionsangriffes wurde besonders für die selektierenden Untersuchungen an Keramik und die Untersuchung an Gläsern die Gewichtsbestimmung der zu prüfenden Proben vor und nach der Auslagerung im Korrosionsmedium herangezogen. Die Gewichtsänderung kann auf  $\pm 0,1$  mg genau bestimmt werden. Dies entspräche, gleichmäßigen Abtrag vorausgesetzt, einer Dickenänderung bei  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Proben von ca.  $0,02 \mu\text{m}$ . Von der Gravimetrie wird eine integrale Beurteilung des Korrosionsprozesses erwartet. Dabei kann jedoch zwischen einer Gewichtsabnahme durch Verlust an Probenmaterial und einer Gewichtszunahme durch Anhaften und/oder Eindringen von probenfremden Materialien nicht unterschieden werden. Deshalb müssen die Aussagen der Gravimetrie durch weitere Untersuchungen ergänzt werden.

Zur Beurteilung des Korrosionsangriffes wurde neben der Gravimetrie die Bestimmung der Dickenänderung eingesetzt. Die Dickenänderung von Proben wurde mittels eines Wegaufnehmers bestimmt. Durch die Meßgenauigkeit der Methode  $\pm 0,5 \mu\text{m}$  ist deren Anwendbarkeit auf stärker ankorrodierte Proben beschränkt.

Als wirksame Methode einen Korrosionsangriff festzustellen, erwies sich die Zielpräparationsmethode, mit der die gleiche Stelle vor und nach der Auslagerung im Rasterelektronenmikroskop (REM) fotografisch festgehalten wurde. Dazu wurde in die Probenoberfläche ein "L" eingeritzt, mit dem die Lage der Rasteraufnahme fixiert wurde. Die Voraussetzung für die Anwendbarkeit dieses Verfahrens ist, daß sich die für REM-Aufnahmen an keramischen Proben notwendige aufzubringende und leitfähige Schicht, z.B. aus Gold, wieder entfernen läßt, ohne daß dabei die Probe verändert wird. Die in Vorversuchen 10 mal aufgebrauchte Goldschicht wurde ebenso oft entfernt, ohne daß sich eine Veränderung der Probenoberfläche feststellen ließ. Die Zielpräparation im REM gestattet es, geringste Veränderungen an der Oberfläche festzustellen. Besonders gut läßt sich ein lokaler Angriff bzw. ein Herauslösen von Körnern beobachten.

Mittels Infrarotreflexionsspektroskopie wurden korrodierte polierte Aluminiumoxidproben untersucht, um gegebenenfalls eine Hydroxidbildung an der Oberfläche festzustellen. Der Vergleich von Spektren von 5 Wochen lang ausgelagerten Proben mit unkorrodierten Proben ergab keine feststellbaren Unterschiede.

Zur Untersuchung von Gläsern (Phase IV) bzw. stark veränderten keramischen Proben (Phase I) wurde die Röntgendiffraktion eingesetzt. Zur Analyse gegebenenfalls abgelöster Teile der Proben sowie von in die Proben eingedrungenen Bestandteilen der Q-Lösung wurde die Mikrosonde verwendet.

Erst durch das Zusammenwirken der verschiedenen Untersuchungsmethoden läßt sich der Korrosionsangriff an den untersuchten Werkstoffen beschreiben.

#### 4.6 Ergebnisse an keramischen Materialien

##### 4.6.1 Selektierende Untersuchungen (Phase I)

Die selektierenden Korrosionsuntersuchungen wurden an den in Tabelle 1 aufgeführten keramischen Materialien vorgenommen. Sie wurden bei Drücken von 130 bar, Temperaturen von 200°C und einer Auslagerungsdauer in der Q-Lösung von 5 Wochen durchgeführt. Ziel dieser Selektierung war es, die Korrosionsbeständigkeit der einzelnen Werkstoffe zu vergleichen, um dann aus diesen Daten zusammen mit der Frage nach der Herstellbarkeit sowie wirtschaftliche Überlegungen günstig erscheinende Werkstoffe für detaillierte Untersuchungen auszuwählen.

Für die untersuchten Materialien sind die Gewichtsänderungen, bezogen auf die geometrische Probenoberfläche, in Tabelle 4 dargestellt. Die erhaltenen Gewichtsänderungen sind Bruttobeträge, die durch Überlagerung der verschiedensten Prozesse zustande kommen können. Grundsätzlich läßt sich feststellen, daß sie einen Differenzbetrag zwischen wegkorrodiertem Material und ggf. anhaftenden und/oder eingedrungenen probenfremden Bestandteilen darstellen.

Ohne eine genauere Differenzierung vorzunehmen, wurden die aus den selektierenden Untersuchungen gewonnen Ergebnisse wie folgt beurteilt:

- a) Ein hoher Gewichtsverlust entspricht einem mindestens ebenso hohen Korrosionsabtrag.
- b) Eine hohe Gewichtszunahme weist auf beträchtliche Aufnahme von  $\text{O}$ -Lösung und/oder anhaftenden Korrosionsprodukten hin.

Materialien die ein Verhalten nach a) oder b) zeigten, wurden für weitere Untersuchungen ausgeschieden, nachdem bessere korrosionsresistente und dichte Materialien ermittelt wurden.

- c) Kleine Gewichtsabnahmen lassen den Schluß zu, daß das Material geeignet ist, wobei später im Detail untersucht wurde, ob hier nicht etwa eine hohe Gewichtsabnahme infolge von Korrosion durch eine fast ebenso große Gewichtszunahme aufgrund von aufgenommenen probenfremden Bestandteilen kompensiert wird.
- d) Kleine Gewichtszunahmen lassen den zu c) analogen Schluß über die Eignung des Materials zu.

Die bei einigen Proben beobachtete starke Gewichtszunahme wird im wesentlichen auf deren merkliche offene Porosität zurückgeführt.

Um bereits während der selektierenden Untersuchungen detailliertere Auskünfte über das Korrosionsgeschehen zu erhalten, wurden die gravimetrischen Messungen durch rasterelektronenmikroskopische (REM) Untersuchungen ergänzt. Dabei wurde, wie im Abschn. 4.5 beschrieben, dieselbe Stelle einer Probe vor und nach der Auslagerung aufgenommen. Beim Vergleich der entsprechenden Bildpaare ist es möglich, die Korrosionsresistenz verschiedener Phasen abzuschätzen und auch wasserunlösliche Ablagerungen auf der Probenoberfläche zu erkennen.

Die REM-Bilder 1 und 2 zeigen dieselbe Stelle von einer Steatitporzellanprobe vor und nach der Auslagerung in Q-Lösung bei 120°C. Man sieht deutlich einen geringen, fast gleichmäßigen Korrosionsangriff, bei dem einige Stellen zum Teil etwas stärker abgetragen wurden, so daß sich auf der Oberfläche der ausgelagerten Probe ein verstärktes Relief bildete. Eine Steatitprobe, die bei 200°C ausgelagert wurde, zeigte in der REM-Aufnahme einen so starken Angriff, daß die markierte Stelle (Bild 3) nach der Auslagerung nicht wiedergefunden werden konnte. Bild 4 zeigt in der Nähe der Stelle aus Bild 3 das typische Aussehen der korrodierten Oberfläche. Die Probenoberfläche war durch den Korrosionsangriff porös geworden, da sich Material aus der Probe gelöst hatte. Die erhaltenen REM-Ergebnisse bei Steatitporzellan sind in Übereinstimmung mit den gravimetrischen Daten.

Im REM-Bild 5 ist die korrodierte Oberfläche eines Hartporzellans dargestellt. Man erkennt einen starken Korrosionsangriff auf die Glasphase des Porzellans, da die Nadelmullitkristalle deutlich sichtbar geworden sind. Die starke Gewichtsabnahme durch die Korrosion ist auf das Herauslösen der Glasphase des Porzellans zurückzuführen.

$\text{Al}_2\text{O}_3(1)$  <sup>†</sup>) zeigt bei einer Auslagerungstemperatur von 200°C nur einen sehr geringfügigen Angriff, wie man aus den Bildern 6 und 7 entnehmen kann. Außer einigen plättchenförmigen Aluminiumoxidstückchen auf der Oberfläche, die geringfügig angegriffen sind, sieht man keine wesentlichen Veränderungen. Dies ist in Übereinstimmung mit den gravimetrischen Daten. Zum Teil befinden sich noch Reste der Q-Lösung auf den Probenoberflächen.

---

<sup>†</sup>) Die Zahl in Klammer hinter der Werkstoffbezeichnung gibt die Produktqualität an (vgl. Tabelle 1 und 2).

An diesen Beispielen wird deutlich, wie wichtig eine ergänzende Anwendung von Gravimetrie und rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen ist. Unter Berücksichtigung aller Kriterien einschließlich der Herstellbarkeit und wirtschaftlicher Überlegungen, läßt sich aus den selektierenden Untersuchungen folgende Wertung der Materialien aufstellen:

1. Als sehr korrosionsresistente Materialien erwiesen sich  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ -Spinell. Dem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wird der Vorzug gegenüber dem Spinell gegeben, weil aus diesem Material Behälter der gewünschten Größe großtechnisch herstellbar sind.
2. Trotz des relativ starken Korrosionsangriffs der Oberfläche wurde das Steatitporzellan als weiter untersuchungswert betrachtet, da sein Korrosionsangriff noch tolerierbar ist, und Steatitporzellan eine preiswerte Herstellung von Einsatzbehältern auf relativ einfache Weise (Schlickerguß) erlaubt.
3. Wegen eines möglicherweise höheren Ausdehnungskoeffizienten des letztlich verwendeten HAW-Glases wurde ein korrosionsbeständiges Material mit höherem thermischen Ausdehnungskoeffizienten (ca.  $9,5\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) herausgesucht. Dies war der Werkstoff  $\text{ZrO}_2$ .
4. Aus den restlichen Materialien wurden Zirkonmullit, Zirkonsilicat,  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$  und  $\text{TiO}_2$  für die Detailuntersuchungen ausgeschieden, da die untersuchten Proben aus diesen Werkstoffen eine geringe bis mittlere offene Porosität aufwiesen, die nach der Auslagerung zu starken Gewichtszunahmen durch eingedrungene Bestandteile der Q-Lösung führte.
5. Als absolut untauglich erwies sich  $\text{MgO}$ , welches sich vollständig umgesetzt hatte und zwar im wesentlichen im Magnesiumhydroxid und Magnesiumchloridhydrat.

Aus den oben genannten Gründen wurden die unter Punkt 1 bis 3 aufgeführten Materialien  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Steatitporzellan und  $\text{ZrO}_2$  detailliert untersucht. Besonderes Gewicht wurde dabei auf das  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gelegt. Dieses Material läßt sich in einem breiten Qualitätsrahmen variieren. Es wurden daher für die detaillierten Untersuchungen (Phase II und III) drei  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Qualitäten ausgewählt:

1. Ein grobkörniges Produkt,  $\text{Al}_2\text{O}_3(3)$ , aus dem großtechnisch Behälter der geforderten Größe bereits hergestellt worden sind.
2. Ein feinkörniges  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Produkt,  $\text{Al}_2\text{O}_3(5)$ , aus dem Behälter der geforderten Größe im Prinzip herstellbar sind; durch die Untersuchung dieses Materials läßt sich der Gefügeeinfluß auf die Korrosionsbeständigkeit des Materials bestimmen.
3. Ein hochreines, sehr dichtes technisches Spezialprodukt,  $\text{Al}_2\text{O}_3(2)$ , das als Gütestandard für die anderen Werkstoffe dienen soll.

#### 4.6.2 Detailuntersuchungen (Phasen II und III)

Die für die Detailuntersuchungen ausgewählten Materialien sind in Tab. 2 angegeben. An diesen Werkstoffen wurden Untersuchungen zur Ermittlung des Temperatur- und Zeitverhaltens der Korrosion durchgeführt. Die Prüfung der Werkstoffe in der Q-Lösung erfolgte bei  $80^\circ\text{C}$ ,  $120^\circ\text{C}$ ,  $160^\circ\text{C}$  und  $200^\circ\text{C}$  sowie bei 130 bar Druck. Der Zeitraum für die Korrosion erstreckte sich von 1 bis 121 Tagen.

Für die Untersuchungen der Phase II (unbehandelte Proben) und Phase III (behandelte Proben) wurden für die gravimetrische Bestimmung und REM-Untersuchung pro Werkstoff, Temperatur und Auslagerungszeit je zwei bis vier Proben ausgelagert. Die Behandlung der Proben vor und nach der Auslagerung in der Q-Lösung erfolgte wie im Abschn. 4.3 beschrieben. Das Problem der gravimetrischen Untersuchungsmethode wurde bereits im Abschn. 4.6.1 diskutiert. Daher wurden die Proben nach der Auslagerung einer zusätzlichen Reinigungsbehandlung bei  $80^\circ\text{C}$  und 130 bar Druck in de-

stilliertem Wasser unterzogen, um evtl. eingedrungene Bestandteile der Q-Lösung aus den Proben zu entfernen. Bei dieser Behandlung zeigten die Proben eine unterschiedliche Gewichtsabnahme durch herausgelöste Salze der Q-Lösung und zwar speziell von Magnesiumchlorid, dem Hauptbestandteil der Q-Lösung, wie durch die Analyse des Waschwassers ermittelt wurde. Während  $\text{Al}_2\text{O}_3(2)$  im Rahmen der Meßgenauigkeit ( $\pm 0,1$  mg) keine Gewichtsabnahme zeigte, ergaben sich bei  $\text{Al}_2\text{O}_3(5)$ ,  $\text{ZrO}_2(2)$  und Steatitporzellan geringfügige Gewichtsabnahmen, die aber sehr klein gegenüber dem durch Korrosion erzeugten Gewichtsverlust sind. Merkliche Gewichtsabnahmen ergaben sich bei  $\text{Al}_2\text{O}_3(3)$ , insbesondere für längere Auslagerungszeiten und höhere Temperaturen.

Als Mechanismus für die Aufnahme von Bestandteilen der Q-Lösung in die  $\text{Al}_2\text{O}_3(3)$ -Probe kommen das Eindringen entlang der Korngrenzen und Ansammeln in Mikroporen in Frage. Da das untersuchte Material aufgrund seiner Dichte von  $3,8 \text{ g/cm}^3$  eine gewisse geschlossene Porosität besitzen muß, ist diese Hypothese gerechtfertigt. Zur Überprüfung dieser Hypothese wurde an den bei  $200^\circ\text{C}$  und 121 d lang ausgelagerten  $\text{Al}_2\text{O}_3(3)$ -Proben eine chemische Analyse dünner Schichten an den gesägten Seiten der Probe und parallel dazu Mikrosondenuntersuchungen durchgeführt. Dabei wurde Magnesium (möglicherweise als Oxid bzw. Hydroxid) an den Korngrenzen und Poren nachgewiesen. Durch Vergleich mit einer Probe vor der Auslagerung wurde die Eindringtiefe zu ca. 3 mm ermittelt. Chlorid konnte in den ausgelagerten Proben nicht nachgewiesen werden, was durch die vorausgegangene Glühbehandlung erklärt wird. Quantitative Angaben sind aufgrund der sehr geringen Konzentration der Elemente nicht möglich.

Bei  $\text{Al}_2\text{O}_3(5)$  und  $\text{ZrO}_2(2)$  kann das im Vergleich zum  $\text{Al}_2\text{O}_3(3)$  geringe Eindringen von Bestandteilen der Q-Lösung dadurch erklärt werden, daß beide Materialien dichter sind als  $\text{Al}_2\text{O}_3(3)$ , d.h. sie haben eine geringere geschlossene Porosität. Das ebenfalls nur geringe Eindringen der Q-Lösung in das Steatitporzellan wird dadurch erklärt, daß das Material zum einen sehr dicht ist, zum anderen der Eindringprozeß in die Glasphase in Konkurrenz zu dem relativ starken Korrosionsabtrag steht.



Die Ergebnisse der gravimetrischen Untersuchungen (Mittelwerte aus 2 - 4 Proben) an Steatitporzellan,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{ZrO}_2$  sind in den Bildern 8 bis 13 dargestellt. Sie zeigen die Gewichtsänderungen für verschiedene Auslagerungstemperaturen in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit in der Q-Lösung. Für Steatitporzellan sind die Gewichtsänderungen pro Fläche für vier Temperaturen in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit in Bild 8 dargestellt. Mit wachsender Auslagerungsdauer nimmt die Gewichtsabnahme zu. Die starke Temperaturabhängigkeit der Korrosion führt beim Steatitporzellan ab Temperaturen von  $160^\circ\text{C}$  zu hohen Gewichtsverlusten. In das Zeitgesetz der Gewichtsabnahme geht die Zeit mit einem Exponenten  $< 1$  ein. Bei den 90 Tagen dargestellten Ergebnissen handelt es sich um Messungen an polierten Proben (Phase III). Der  $200^\circ\text{C}$ -Wert dieser Proben liegt deutlich über dem Gewichtsverlust der unbehandelten Proben. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, daß bei den unbehandelten Proben die Brennhaut vorhanden ist, die eine höhere Korrosionsbeständigkeit als das Grundmaterial aufweist.

Die Untersuchung der Schichtdickenänderung von Steatitporzellan-Proben nach der Auslagerung ergab im Gegensatz zu den Erwartungen aufgrund gravimetrischer Untersuchungen eine geringfügige Dickenzunahme. Bei  $200^\circ\text{C}$  und 90 Tagen Korrosionsdauer betrug die Dickenzunahme pro Oberfläche etwa  $2,5 \mu\text{m}$ , bei  $160^\circ\text{C}$  war eine Zunahme mit  $0,5 \mu\text{m}$  gerade noch nachweisbar. Dies bedeutet, daß mit einem Korrosionsangriff auf das Steatitporzellan zu rechnen ist, ohne daß das Material gleichmäßig von der Oberfläche abgetragen wird. Die nach dem Korrosionsangriff übrigbleibende poröse Schicht quillt leicht auf. Die rasterelektronenmikroskopische Untersuchung der ausgelagerten Proben zeigt, daß der Angriff etwa  $20 \mu\text{m}$  in die Tiefe reicht.

In Bild 9 sind die Gewichtsverluste für  $\text{Al}_2\text{O}_3(3)$  für verschiedene Temperaturen in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit dargestellt. Mit wachsender Zeit nimmt der Gewichtsverlust zu. Die 90 Tage lang ausgelagerten polierten und thermisch behandelten Proben zeigen bei allen untersuchten Temperaturen einen wesentlich geringeren Gewichtsverlust als die unbehandelten Proben. Dies wird im folgenden noch genauer diskutiert. Besondere

Aufmerksamkeit soll auf die 200°C-Kurve gerichtet werden. Schon nach einem Monat tritt ein geringerer Gewichtsverlust als bei 160°C auf. Die nicht mit aufgeführte 4-Monats-Probe zeigte trotz der Reinigungsbehandlung nach der Auslagerung noch eine Gewichtszunahme. Während der Reinigungsbehandlung dieser Probe im Ultraschallbad löste sich Material aus den Schnittflächen, jedoch nicht aus den unbehandelten Oberflächen. Die qualitative Analyse mit der Mikrosonde ergab, daß es sich bei dem herausgelösten Material im wesentlichen um  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit Spuren von Magnesium handelte. Eine Paralleluntersuchung mittels Röntgenbeugung bestätigte dieses Ergebnis. Damit scheint das Material an den Schnittflächen stärker angreifbar zu sein, da durch das Sägen stärkere Oberflächenschädigungen auftreten. Dies konnte durch die gravimetrische Untersuchung an polierten und thermisch behandelten Proben bestätigt werden, da bei diesen Proben ein wesentlich geringerer Gewichtsverlust bei allen untersuchten Temperaturen aufgetreten ist. An diesen Proben konnte keine Dickenänderung festgestellt werden.

In Bild 10 ist die Abhängigkeit der Gewichtsänderung von hochreinem  $\text{Al}_2\text{O}_3(2)$  in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit in der Q-Lösung für verschiedene Temperaturen dargestellt. Mit wachsender Zeit stellt man nur eine geringfügige Erhöhung des integralen Gewichtsverlustes fest. Damit ist der Gewichtsverlust von  $\text{Al}_2\text{O}_3(2)$  erheblich niedriger als derjenige des grobkörnigen  $\text{Al}_2\text{O}_3(3)$ .

Die gemessenen Gewichtsänderungen von  $\text{Al}_2\text{O}_3(2)$  ( $\pm 0,1$  mg) sind teilweise so gering, daß sie im Bereich der Nachweisgrenze liegen. Die Temperaturabhängigkeit des Gewichtsverlustes ist ebenfalls sehr gering. Damit bestätigt sich, daß der Werkstoff Aluminiumoxid unter den zugrundegelegten Auslagerungsbedingungen sehr beständig ist. Eine entscheidende Rolle scheint dabei das Gefüge des Werkstoffes zu spielen.

Die Korrosionsuntersuchungen an unbehandelten  $\text{Al}_2\text{O}_3(5)$ -Proben (Biokeramik) zeigten bei Auslagerungszeiten von 1 Tag bis zu 30 Tagen fast keine Abhängigkeit der Korrosion von der Zeit. Die maximale Gewichtsabnahme der Proben nach 30 Tagen bei  $200^\circ\text{C}$  lag bei  $4,6 \cdot 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2}$  und war damit gering.

Das untersuchte  $\text{ZrO}_2(2)$  zeigte gegenüber dem hochreinen  $\text{Al}_2\text{O}_3(2)$  einen etwas höheren Gewichtsverlust. In Bild 11 sind die Gewichtsänderungen pro Fläche für  $\text{ZrO}_2(2)$  in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit dargestellt. Mit wachsender Zeit ist nur eine geringfügige Zunahme des Gewichtsverlustes festzustellen. Die Temperatur zeigt auch fast keinen Einfluß auf die Gewichtsänderung.

In Bild 12 ist die Gewichtsabnahme für  $\text{Al}_2\text{O}_3(5)$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3(3)$  in Abhängigkeit von der Temperatur bei einer Auslagerungszeit von drei Monaten dargestellt. Beide Probensorten sind poliert und thermisch behandelt worden, damit das Verhalten des Materials ohne den Einfluß des Schädigungsgrads der Oberflächen ermittelt wird. Mit zunehmender Temperatur steigt der Gewichtsverlust bei  $\text{Al}_2\text{O}_3(3)$ . Für  $\text{Al}_2\text{O}_3(5)$  (Biokeramik) wird bei  $200^\circ\text{C}$  ein geringerer Gewichtsverlust als bei  $160^\circ\text{C}$  festgestellt.  $\text{Al}_2\text{O}_3(3)$  zeigt einen höheren Gewichtsverlust als  $\text{Al}_2\text{O}_3(5)$ . Damit wird der oben erwähnte Gefügeeinfluß deutlich. Die dichtere und feinkörnigere Biokeramik hat eine größere Korrosionsresistenz als die grobkörnige technische Keramik.

Die zwischen den beiden Keramiken  $\text{Al}_2\text{O}_3(3)$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3(5)$  im Gewichtsverlust festgestellten Unterschiede werden noch deutlicher, wenn man die Gewichtsänderung der Proben vor der Autoklavenbehandlung in destilliertem Wasser betrachtet. In Bild 13 ist für diesen Fall die Gewichtsänderung pro Fläche für  $\text{Al}_2\text{O}_3(3)$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3(5)$  in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Bei  $\text{Al}_2\text{O}_3(3)$  tritt mit wachsender Temperatur eine starke Gewichtszunahme auf. Dagegen tritt bei  $\text{Al}_2\text{O}_3(5)$  bei  $200^\circ\text{C}$  eine deutlich geringere Gewichtszunahme, bei Temperaturen  $< 200^\circ\text{C}$  eine Gewichtsabnahme auf. Die Temperaturabhängigkeit der Gewichtszunahme bei  $\text{Al}_2\text{O}_3(3)$  deutet auf einen thermisch aktivierten Prozeß hin.

Die aus den Massenverlusten und Materialdichten berechneten und auf ein Jahr linear extrapolierten Korrosionsabtragsraten der keramischen Werkstoffe (Phase II und III) nach der letzten Probenahme sind in Tab. 5 angegeben. Die Extrapolation der Werte erfolgte unter der Annahme eines gleichmäßigen Korrosionsangriffs. Man erkennt daraus, daß mit Ausnahme des Steatitporzellans alle anderen Werkstoffe geringe Korrosionsraten aufweisen. Die für Steatitporzellan bei 200°C ermittelten maximalen Korrosionsraten von 12 µm/a (unbehandelte Proben) bzw. 22 µm/a (polierte Proben) liegen zwar ziemlich hoch, sind jedoch noch akzeptabel.

Niedrige Korrosionsraten sind jedoch noch kein ausreichendes Kriterium für die hohe Korrosionsbeständigkeit eines Werkstoffs. Als korrosionsresistent gelten die Materialien, die neben einem niedrigen Korrosionsabtrag unempfindlich gegen lokale Korrosionsangriffe sind. Zur Prüfung des letzteren wurden die Ergebnisse der gravimetrischen Messungen durch rasterelektronenmikroskopische (REM) Untersuchungen der Probenoberfläche vor und nach der Auslagerung gestützt.

In den REM-Bildern 14 bis 17 ist das hochreine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(2) dargestellt. Diese Proben hatten eine durch die Herstellung bedingte Brennhaut. Man sieht selbst bei den extremsten Auslagerungsbedingungen (200°C) keine merkliche Veränderung der Probenoberfläche. Beim Vergleich der Bilder 14 und 15 kann man feststellen, daß sich durch die Korrosion nur zwei sehr kleine Partikel von der Oberfläche gelöst haben, die wahrscheinlich nicht fest mit der Oberfläche verbunden waren. Bei einer Auslagerungstemperatur von 200°C lassen sich weder nach 30 Tagen, noch nach 121 Tagen (Vergleich der Bilder 16 und 17) signifikante Unterschiede erkennen. Das bedeutet, daß bei der Auslagerung im wesentlichen kein Materialabtrag stattfindet.

Die Oberfläche von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(5) (Biokeramik) vor und nach der Auslagerung in Q-Lösung nach 90 Tagen bei 200°C ist anhand der REM-Bilder 18 und 19 gezeigt. Der Vergleich der Bilder zeigt, daß nach der Auslagerung nur an einer einzigen Stelle eine vernachlässigbar kleine Veränderung der Oberfläche auftrat. Damit ist die Biokeramik sehr korrosionsbeständig.

In den REM-Bildern 20 und 21 ist die Oberfläche von  $ZrO_2(2)$  (vom Hersteller geschnitten) vor und nach der Auslagerung nach 30 Tagen bei  $200^\circ C$  dargestellt. Man sieht einerseits, daß während der Auslagerung kleine Teilchen (Verunreinigungen) von der Probenoberfläche abgegangen sind, andererseits sich nach der Auslagerung trotz Kochens in destilliertem Wasser noch auskristallisiertes Material der Q-Lösung auf der Probenoberfläche befindet. Ansonsten aber ist kein sichtbarer Korrosionsangriff der Oberfläche feststellbar. Selbst Vertiefungen in der Probe sind nicht angegriffen worden. Damit wird die gute Korrosionsbeständigkeit dieses Materials bestätigt.

In den REM-Bildern 22 bis 25 sind Oberflächen von grobkörnigem  $Al_2O_3(3)$  (mit Diamant gesägt) dargestellt. Beim Vergleich der Bilder 22 und 23, die die Probe vor und nach der Auslagerung von 30 Tagen bei  $200^\circ C$  zeigen, stellt man fest, daß durch Sägen vorgeschädigte Körner merklich angegriffen wurden. Bei einer Auslagerungsdauer von 121 Tagen bei  $200^\circ C$  (Bilder 24 und 25) zeigt sich ebenfalls ein Korrosionsangriff auf vorgeschädigte Körner und darüberhinaus ein Herauslösen von Körnern. Dies gilt auch im geringeren Maß für eine Auslagerungstemperatur von  $120^\circ C$ . Bei unbeschädigten Körnern läßt sich keine meßbare Veränderung der Korngröße feststellen, d.h. die  $Al_2O_3$ -Körner selber sind gegenüber dem Korrosionsangriff beständig. Die bei der gravimetrischen Untersuchung festgestellten Gewichtsabnahmen lassen sich also auf herausgelöste Körner und den Angriff auf vorgeschädigte Bereiche zurückführen.

Die REM-Bilder 26 und 27 zeigen polierte  $Al_2O_3(3)$ -Oberflächen. Die bei diesen polierten Proben beobachteten wesentlich geringeren Gewichtsverluste im Vergleich zu den gesägten Proben, konnten ebenfalls durch die REM-Untersuchungen bestätigt werden. Bei einer Auslagerungstemperatur von  $200^\circ C$  nach 90 Tagen gibt es keinen sichtbaren Angriff der Oberfläche. Dieses Verhalten konnte an etwa 10 Vergleichsaufnahmen von der gleichen Probe bestätigt werden. An der ausgelagerten Probe sind entlang der Korngrenzen geringfügige Ablagerungen des Korrosionsmediums entstanden, die Hinweise auf eine Korngrenzenkorrosion bzw. eingedrungenes Material der Q-Lösung geben. Damit kann beim  $Al_2O_3$  bestätigt werden, daß die Korrosion vom Oberflächenzustand der Proben stark abhängig ist und daß das Gefüge der Proben ebenfalls eine wesentliche Rolle spielt.

Aufgrund der Tatsache, daß  $\text{Al}_2\text{O}_3(2)$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3(5)$ ,  $\text{ZrO}_2(2)$  und Steatitporzellan neben einer niedrigen Korrosionsabtragsrate keine bzw. nur vernachlässigbar geringe lokale Korrosionsangriffe der Oberfläche aufweisen, sind diese Werkstoffe als korrosionsbeständig in Q-Lösung zu bezeichnen. Für das grobkörnige  $\text{Al}_2\text{O}_3(3)$  (polierte Proben) wurde festgestellt, daß es zwar auch eine niedrige Korrosionsabtragsrate ( $0,9 \mu\text{m/a}$  bei  $200^\circ\text{C}$ ) und noch keinen lokalen Korrosionsangriff der Oberfläche aufweist, jedoch trat bei diesem Werkstoff ein Angriff der Korngrenzen durch die eingedrungene Q-Lösung auf. Dieser Effekt könnte langfristig zu einer Zerstörung der Korngrenzen und damit zu einem Herauslösen einzelner Körner aus dem Kristallverband führen. Aus diesem Grunde können aus den vorliegenden Ergebnissen von ca. 4 Monaten noch keine Prognosen über die Langzeit-Korrosionsbeständigkeit des Werkstoffs  $\text{Al}_2\text{O}_3(3)$  gemacht werden. Aufschluß hierüber sollen die Ergebnisse der z.Zt. laufenden Langzeit-Experimente ( $\geq 2$  Jahre) geben.

#### 4.7 Ergebnisse an Lötgläsern

Die selektierenden Korrosionsuntersuchungen an Gläsern in Q-Lösung wurden mit dem Ziel durchgeführt, einen Überblick über die Beständigkeit verschiedener chemisch resistenter Gläser und herkömmlicher Lötgläser zu erhalten. Die untersuchten Gläser sollen für das Verlöten des Einsatzbehälters einen zur Keramik passenden Ausdehnungskoeffizienten besitzen. In Tabelle 3 sind die untersuchten Gläser mit einer kurzen Charakterisierung wiedergegeben. Die Übersichtsuntersuchungen wurden an massiven Glasstücken von 4 cm x 4 cm x 0,5 cm durchgeführt. Die Probenbehandlung entspricht der bei Keramik. Die Auslagerungsbedingungen waren ein Druck von 130 bar und eine Temperatur von 200°C sowie eine maximale Auslagerungszeit in Q-Lösung von fünf Wochen.

Zur Beurteilung der Resistenz dieser Gläser wurden neben der Gravimetrie das lichtoptische Mikroskop und die Röntgenbeugung herangezogen. Die Ergebnisse der gravimetrischen Untersuchungen sind in Tabelle 6 dargestellt. Als korrosionsbeständigstes Glas hat sich das Glas 8330 herausgestellt, bei dem optisch keine Veränderung der Oberfläche festzustellen ist. Als ebenfalls noch genügend korrosionsresistent hat sich das HAW-Modellglas erwiesen, welches jedoch optisch schon eine stärkere Belagbildung auf der Oberfläche zeigte. Selbst als chemisch resistent bekannte Gläser, wie Glas 2877 und 8414, zeigen einen deutlichen Gewichtsverlust. Von den untersuchten Glasloten zeigen das stabile Glaslot 8465 und das kristallisierende Glaslot 8595 einen starken Korrosionsabtrag. Diese Korrosion wird von einer starken Belagbildung begleitet. Da sich dieser Belag leicht entfernen läßt, kann nicht mit einer guten Schutzwirkung gerechnet werden. Bei den Gläsern 8593 und 8516 wurde eine Gewichtszunahme verzeichnet. Das auskristallisierende Lötglas 8593 besaß einen Belag aus nadelförmigen Kristallen einer Bleichloridverbindung, die zu einer Gewichtszunahme führte. Das Einschmelzglas 8516 zeigte eine merkliche Gewichtszunahme durch an das Glas anhaftende Korrosionsprodukte. Das Glas 8514 war nach der Auslagerung in kleine Stücke zerfallen.

Neben den Korrosionsuntersuchungen wurde geprüft, ob Lötgläser in einer sehr dünnen Lötfläche (0,2 mm) im Verbund mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , als Repräsentant für ein Behältermaterial, ein günstigeres Korrosionsverhalten zeigen, indem nämlich Korrosionsprodukte in der Fuge liegenbleiben und damit den Korrosionsangriff hemmen. Die Glaslote wurden als Fritte (Glaspulver) auf dem zu lötenden Plättchen bei  $1000^\circ\text{C}$  aufgeschmolzen, danach wurde das Deckplättchen auf das geschmolzene Glas gedrückt. Anschließend wurden die gelöteten Plättchen in einem Temperofen langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Für Auslagerungsversuche wurden diese Proben mit den Lötgläsern 8593, 8595 und 8465 gelötet und bei  $80$ ,  $120$ ,  $160$  und  $200^\circ\text{C}$  vier Monate lang in Q-Lösung ausgelagert.

Das Lötglas 8593 zeigte starke Löcher in der Lötfläche, die bei der Herstellung durch Blasen im Glas entstanden sind. Nach der Auslagerung bei  $200^\circ\text{C}$  waren beide Plättchen auseinander gebrochen. Bei niedrigen Temperaturen hielten die Plättchen noch zusammen, jedoch war die Lötfläche wegen der vorhandenen Blasen stark angegriffen. Das Glaslot 8595 zeigt bei  $200^\circ\text{C}$  ein Herausquellen von Korrosionsprodukten aus der Lötfläche. Diese Korrosionsprodukte ließen sich aus der Lötfläche mechanisch leicht entfernen. So konnte auf einfache Weise ermittelt werden, daß der Angriff einige Zehntel Millimeter in die Tiefe reichte. Bei geringeren Temperaturen ging auch der Korrosionsangriff etwas zurück. Das Lötglas 8465 dagegen zeigte bei  $200^\circ\text{C}$  einen glatten Abtrag von mehreren Zehntel Millimetern in der Fuge. Bei niedrigeren Temperaturen ging der Abtrag zurück, war jedoch bei  $80^\circ\text{C}$  noch deutlich mit dem Mikroskop sichtbar. Damit erwiesen sich die drei untersuchten Lötgläser für ein Verschlussmaterial als wenig geeignet, da in wenigen Jahrzehnten eine Lötfläche von 3 cm Länge zerstört sein würde.

Neben obigen Untersuchungen wurde versucht, Lötverbindungen mit Gläsern herzustellen, die sich als korrosionsbeständig erwiesen haben. Zum einen wurde das HAW-Modellglas verwendet, das eine Löttemperatur ab  $1100^\circ\text{C}$  benötigt, zum anderen wurde das Glas 8330 verwendet, das ab  $1300^\circ\text{C}$  zu löten ist. Beide Gläser ließen sich als Lötverbindung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  einsetzen.



Bei dem HAW-Modellglas mit einem an die Keramik angepaßten Ausdehnungskoeffizienten ließ sich gut eine Verbindung herstellen. Bei dem Glas 8330 mußte man aufgrund des geringen Ausdehnungskoeffizienten höhere Spannungen erwarten und mit einer Zerstörung der Verbindung rechnen. Es konnte jedoch eine gute Verbindung zwischen den beiden Keramikplättchen hergestellt werden, wenn die Lötfläche hinreichend dünn war. Dies ließ sich durch ein Zusammenpressen der zu lötfenden Teile erreichen. Als weiteres Ergebnis der Lötversuche kann festgehalten werden, daß die Verwendung von Glasfritten durch die möglicherweise entstehenden Glasblasen, die in der Lötfläche eingeschlossen werden können, ungünstig ist. Daher scheint es günstiger von dünnen Glasscheiben auszugehen, die auf das zu verlötende Material aufgeschmolzen werden.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die Gläser HAW-Modellglas und Glas 8330 eine Basis zur Weiterentwicklung geeigneter Lötgläser darstellen. Dies insbesondere nachdem inzwischen aus den Korrosionsexperimenten an verschiedenen Gläsern Kenntnisse über den Einfluß der verschiedenen Glasbestandteile auf das Korrosionsverhalten vorliegen.

##### 5. Zusammenfassung und Schlußfolgerungen

Die Untersuchungen an nichtmetallisch-anorganischen Werkstoffen zur Ermittlung von korrosionsbeständigen Materialien für einen Einsatzbehälter (Behälter zwischen dem HAW-Glas und der Metallkokille) als Barriere im Endlager zeigten, daß es eine Reihe von Werkstoffen gibt, die unter den hier angenommenen Störfallbedingungen (Salzlösungen, hohe Temperaturen und Drücke) korrosionsresistent sind.

Nach selektierenden Untersuchungen (200°C, 130 bar) stellte sich Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als das Material mit der höchsten Korrosionsresistenz heraus. Die gute Korrosionsbeständigkeit dieses Werkstoffs in wässrigen Lösungen unter hydrothermalen Bedingungen wurde auch von /7/ festgestellt. Das ebenfalls untersuchte Steatitporzellan hat eine schlechtere, jedoch noch tolerierbare Korrosionsbeständigkeit. ZrO<sub>2</sub> hat unter den Werkstoffen mit einem höheren Ausdehnungskoeffizienten eine gute Beständigkeit gegenüber einem Korrosionsangriff. Aus diesen Gründen wurden für die detaillierte Untersuchung des Zeit- und Temperaturverhaltens der Korrosion die o.g. Materialien Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Steatitporzellan und ZrO<sub>2</sub> gewählt.

Von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurden, um den Einfluß des Gefüges und der Materialzusammensetzung auf das Korrosionsverhalten zu untersuchen, drei Qualitäten gewählt. Ein hochreines Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(2) (> 99,95 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), ein grobkörniges technisches Produkt Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(3) (> 99,7 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) und eine feinkörnige Biokeramik Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(5) (> 99,7 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Aus dem hochreinen Material lassen sich keine großen Behälter herstellen. Diese Qualität diente nur als Gütestandard für die anderen Werkstoffe. Aus der Biokeramik lassen sich nach Aussagen von Herstellerfirmen die gewünschten großen Behälter herstellen und aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(3) werden zur Zeit schon große Behälter hergestellt.

Aus den detaillierten Korrosionsuntersuchungen geht hervor, daß der Werkstoff Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eine sehr hohe Korrosionsresistenz aufweist. Diese hängt allerdings entscheidend von der Reinheit des Werkstoffs sowie dessen Gefüge und Oberflächenbeschaffenheit ab. Das hochreine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(2) mit Brennhaut zeigte nur einen sehr geringfügigen Korrosionsangriff. Seine Korrosionsabtragsrate in Q-Lösung nach 121 Tagen bei der maximalen Versuchstemperatur von 200°C betrug nur 0,08 µm/a. Lokale Korrosionsangriffe traten bei diesem Werkstoff nicht auf.

Bei dem grobkörnigen, technischen Produkt Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(3) mit gesägter Oberfläche wurde bei den mechanisch vorgeschädigten Körnern eine merkliche Korrosion beobachtet, die neben einer höheren Korrosionsabtragsrate als Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(2), insbesondere zu einem Herauslösen einzelner Korundkörner aus

der Oberfläche führte. Unbeschädigte Körner von  $\text{Al}_2\text{O}_3(3)$  wurden jedoch vom Korrosionsmedium nicht angegriffen. Polierte Proben aus dem gleichen Material zeigten eine wesentlich geringere Korrosionsrate und keinen lokalen Angriff der Oberfläche. Allerdings wurde auch bei den polierten  $\text{Al}_2\text{O}_3(3)$ -Proben ein leichter Angriff der Korngrenzen durch das eingedrungene Korrosionsmedium festgestellt. Dieser Effekt könnte langfristig zu einer Verminderung der Korrosionsresistenz dieses Werkstoffs durch Zerstörung der Korngrenzen führen. Daher sind hierzu Untersuchungen notwendig, die über die bisherige Versuchsdauer von 4 Monaten hinausgehen. Aufschluß hierüber sollen die z.Zt. laufenden Langzeit-Experimente ( $\geq 2$  Jahre) geben.

Ein feinkörniges Material normaler Reinheit,  $\text{Al}_2\text{O}_3(5)$  (Biokeramik), war sehr korrosionsbeständig. Als Ursache für die wesentlich höhere Korrosionsresistenz dieses Werkstoffs gegenüber dem  $\text{Al}_2\text{O}_3(3)$  könnte seine höhere Dichte in Betracht gezogen werden. Allgemein kann festgestellt werden, daß von den untersuchten Werkstoffen  $\text{Al}_2\text{O}_3(5)$  als der beste Werkstoff für einen Einsatzbehälter unter den hier angenommenen Störfallbedingungen anzusehen ist. Die Korrosionsabtragsrate dieses Materials in Q-Lösung bei  $200^\circ\text{C}$  wurde zu  $0,17 \mu\text{m/a}$  ermittelt. Lokale Angriffe der Oberfläche dieses Werkstoffs traten nicht auf.

Dichtes, preiswert herstellbares Steatitporzellan, aus dem Behälter der gewünschten Größe problemlos herstellbar sind, erwies sich, insbesondere bis zu  $120^\circ\text{C}$  als sehr korrosionsbeständig ( $3 \mu\text{m/a}$ ). Die bei  $200^\circ\text{C}$  gemessenen Korrosionsabtragsraten von  $12 \mu\text{m/a}$  (unbehandelte Proben) bzw.  $22 \mu\text{m/a}$  (polierte Proben) liegen zwar etwas hoch, jedoch sind sie noch tolerierbar. Lokale Korrosionsangriffe dieses Werkstoffs wurden nicht festgestellt.

Das untersuchte  $\text{ZrO}_2(2)$  war frei von lokalen Korrosionsangriffen und zeigte einen geringen Korrosionsabtrag ( $0,3 \mu\text{m/a}$  bei  $160^\circ\text{C}$ ). Dieser Werkstoff könnte jedoch erst dann Verwendung finden, wenn der Ausdehnungskoeffizient des HAW-Glases wesentlich höher als  $8,5 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$  ist. Zur Zeit lassen sich aus diesem Material Behälter der geforderten Größe nur "im Prinzip" herstellen.

Die Nachuntersuchung der Proben bewies, daß Aussagen über das Korrosionsverhalten von Werkstoffen nur aus den ermittelten Massenänderungen der Proben nicht zulässig sind. Eine Beurteilung der Korrosionsresistenz der Materialien konnte erst durch das Zusammenwirken verschiedener Untersuchungsmethoden (z.B. Rasterelektronenmikroskopie, Mikrosonde etc.) erfolgen.

Die Korrosionsuntersuchungen an Glasloten, an chemisch resistenten Gläsern sowie einem HAW-Modellglas zeigten, daß es in der untersuchten Palette zwei Gläser gibt, die brauchbar erscheinen. Diese sind das chemisch resistente Glas 8330 ( $19 \mu\text{m/a}$  bei  $200^\circ\text{C}$ ) mit einem Ausdehnungskoeffizient wesentlich kleiner dem der Keramik und das HAW-Modellglas ( $86 \mu\text{m/a}$  bei  $200^\circ\text{C}$ ), dessen Ausdehnungskoeffizient dem der Keramik angepaßt ist. Die herkömmlichen Lötgläser scheiden wegen der festgestellten starken Korrosion als Verbindungsmaterial zwischen Behälter und Deckel aus.

Lötversuche mit dem Glas 8330 zeigten, daß es bei geeigneter Löttechnik möglich ist, eine Lötverbindung auch dann herzustellen, wenn die Ausdehnungskoeffizienten von Lötglas und Keramik nicht passend sind. Die dabei auftretenden Spannungen führen bei einer dünnen Lötfläche nicht zur Zerstörung des Glases bzw. der Keramik. Bedingung dafür ist, daß das Lötglas nicht unter Zugspannungen gerät, d.h. das  $\alpha$  Glas muß kleiner  $\alpha$  Keramik sein.

Die bisherigen Ergebnisse zeigen, daß die Entwicklung eines korrosionsbeständigen Einsatzbehälters mit Barrierenfunktion im Endlager mit keramischen Materialien prinzipiell möglich ist. Endgültige Aussagen hierüber können erst nach weitergehenden Untersuchungen gemacht werden. Hierzu sind insbesondere die Fragen der Langzeitstabilität des keramischen Behälters unter Störfallbedingungen sowie der Anfälligkeit des Behältermaterials gegenüber Spannungsrißkorrosion infolge Zugspannungen z.B. aus der Herstellung zu klären. Ferner ist die Verbesserung der Verschlußtechnik für den Behälter sowie die Entwicklung von Methoden für die Qualitätskontrolle notwendig. Derartige Untersuchungen sind im Gange.

6. Literatur

- /1/ Smailos, E.; Stichel, W.; Köster, R.  
Korrosionsuntersuchungen und mechanische Prüfungen an metallischen Werkstoffen zur Auslegung von Behältern für verglaste hochradioaktive Abfälle als Barriere im Endlager  
KfK-3230 (1981)
- /2/ Smailos, E.; Kienzler, B.; Köster, R.  
"HAW-Behälter als Barriere im Endlager"  
in Odoj, R; Merz, E. (Eds.)  
Proceedings of the International Seminar on Chemistry and Process Engineering for High-Level Liquid Waste Solidification  
Jül-Conf-42 (Vol. 2), p. 917-943, Juni 1981
- /3/ Ringwood, A.E  
Safe disposal of high level nuclear reactor wastes  
A new strategy. Australien National University Press, Canberra, Australia and Norwalk, Conn./USA, 1978
- /4/ Isostatic press notes:  
Successful encapsulation of nuclear waste. Metal powder Report 35  
(March 1979) 119
- /5/ Larker, H.  
Hot isostatic pressing for consolidation and containment of radioactive waste  
Annual Meeting of the Materials Research Society  
Nov. 28. - Dec. 1.1978, Boston Mass, USA
- /6/ D'Ans, J.  
Die Lösungsgleichgewichte der Systeme der Salze ozeanischer Salzablagerungen.  
Verlagsgesellschaft für Ackerbau mbH, Berlin 1933.

/7/ Westermann, R.E.; Fullam, H.T.  
Investigation of metallic, ceramic and polymeric materials for  
engineered barrier applications in nuclear waste packages  
Battelle Pacific Northwest Laboratory,  
Report PNL-3484, Richland, Washington, 1980, p. 63-86

Tabelle 1: Für die selektierenden Korrosionsuntersuchungen (Phase I) ausgewählte keramische Materialien (Zusammensetzung in Gew.-%)

Kurzbezeichnung	Kurze Charakterisierung (Dichten $\rho$ in $\text{g/cm}^3$ , Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_{20/300}$ in $10^{-6} \text{K}^{-1}$ )
$\text{Al}_2\text{O}_3$ (1) A)	>99,7 $\text{Al}_2\text{O}_3$ , dicht, feinkörnig $\rho = 3,9$ , $\alpha = 8,2$
$\text{ZrO}_2$ (1) A)	97 $\text{ZrO}_2$ , mit MgO stabilisiert, dicht, feinkörnig, $\rho = 5,7$ , $\alpha = 9,5$
$\text{TiO}_2$ B)	98 $\text{TiO}_2$ , offene Porosität < 2 %, feinkörnig $\rho = 4,1$ , $\alpha = 8,3$
Porzellan C)	unglasiertes, handelsübliches Hartporzellan, dicht $\rho = 2,5$ , $\alpha = 4,0$
+ <sup>1</sup> Steatitporzellan C)	technische Steatitporzellanmasse, dicht $\rho = 2,6$ , $\alpha = 8,5$
MgO D)	99 MgO, Porosität < 3,5 %, $\rho = 3,2$ , $\alpha = 13,0$
Spinell D)	> 99 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , dicht, feinkörnig, $\rho = 3,4$ , $\alpha = 8,3$
Zirkonmullit D)	18 $\text{SiO}_2$ , 47 $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 33 $\text{ZrO}_2$ , Porosität 18 % $\rho = 2,9$ , $\alpha = 5,6$
Zirkonsilicat D)	65 $\text{ZrO}_2$ , 33 $\text{SiO}_2$ , Porosität 19 %, grob $\rho = 3,6$ , $\alpha = 4,5$
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$ D)	75 $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 25 $\text{ZrO}_2$ , Porosität 4 %, fein $\rho = 3,7$ , $\alpha = 8,5$
SiC + Si E)	reaktionssiliziertes Siliciumcarbid mit 10% Si, dicht $\rho = 3,1$ , $\alpha = 4,1$
SiC E)	98% SiC, gesintert, dicht, $\rho = 3,1$ , $\alpha = 4,1$

+<sup>1</sup> Hauptbestandteil:  $\text{MgSiO}_3$  (Enstatit)

C) Rosenthal, Selb

A) Friedrichsfeld, Mannheim

D) Dyko, Düsseldorf

B) Feldmühle, Plochingen

E) Annawerk, Rödental

Tabelle 2: Für die detaillierten Korrosionsuntersuchungen (Phase II und III) ausgewählte keramische Materialien

Material	Zusammensetzung (Gew.-%)	Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	Wasseraufnahme (Vol.-%)	mittlere Korngröße (µm)	Biegefestigkeit (MN/m <sup>2</sup> )	$\alpha_{20/300}$ (10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> )
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2) A)	>99,95 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,98	0	30	270	8,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3) B)	>99,7 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,1 SiO <sub>2</sub> 0,1 MgO Spuren von Na <sub>2</sub> O, CaO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,8	0	20 - 30	340	8,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5) A)	>99,7 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,94	0	4	500	8,0
Steatit- porzellan C)	63,1 SiO <sub>2</sub> , 29,9 MgO 4,3 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 1,7 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,3 CaO, 0,6 K <sub>2</sub> O 0,1 Na <sub>2</sub> O Werkstofftyp nach DIN 40 685	2,6	0	5 - 10	160	8,4
ZrO <sub>2</sub> (2) A)	97 ZrO <sub>2</sub> , mit CaO und MgO stabilisiert	5,73	0	60	600	9,2

Hersteller: A) Feldmühle, Plochingen; B) Halderwanger, Berlin; C) Rosenthal, Selb



Tabelle 3: Für die selektierenden Korrosionsuntersuchungen (Phase IV) ausgewählte Gläser und Glaslote

Kurzbezeichnung	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\alpha_{20/300}$ (10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> )	Bezeichnung
8330	2,23	3,2	Borosilicatglas, Apparateglas (Duran)
2877	2,4	4,9	Alkaliborosilicatglas, chemisch resistent
8516	2,54	8,9	Einschmelzglas, bleifrei
8414	2,44	5,4	Neutralglasröhrchen, chemisch hochresistent (Fiolax)
8593	5,9	8,8	kristallisierendes Glaslot
8595	5,78	7,5	kristallisierendes Glaslot
8465	5,38	9,0	stabiles Glaslot
Modell-Glas	2,9	8,6	Borosilicatglas mit hohem thermischen $\alpha$ aus der Familie der HAW-Gläser

Die Nummern der Kurzbezeichnung beziehen sich auf Produktnummern der Firma Schott, Mainz.

Zusammensetzung des HAW-Modellglases in Gew.-%:

SiO<sub>2</sub> 38,0; B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10,0; MoO<sub>3</sub> 1,9; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 11,3; LiO<sub>2</sub> 1,5; Na<sub>2</sub>O 6,2; CaO 6,8; BaO 14,9; TiO<sub>2</sub> 3,4;  
ZrO<sub>2</sub> 1,2; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3,4; Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1,4

Tabelle 4: Gravimetrisch ermittelte Gewichtsänderungen verschiedener keramischer Werkstoffe in Q-Lösung unter verschiedenen Bedingungen (selektierende Untersuchungen, Phase I)

Material (Kurzbezeichnung)	Korrosionsbedingungen			Gewichtsänderung pro Fläche in der angege- benen Zeit (g/cm <sup>2</sup> )
	Temperatur (°C)	Druck (bar)	Zeit (Wochen)	
Porzellan	200	200	2	-3,1·10 <sup>-4</sup>
TiO <sub>2</sub>	200	200	2	+3,3·10 <sup>-3</sup>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (l)	200	130	5	-1,9·10 <sup>-4</sup>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + ZrO <sub>2</sub>	200	130	5	+6,2·10 <sup>-3</sup>
MgO	200	130	5	zerstört
SiC + Si	200	130	5	-3,4·10 <sup>-4</sup>
Spinell	200	130	5	-6,3·10 <sup>-4</sup>
Steatitporzellan	200	130	5	-6,4·10 <sup>-4</sup>
Steatitporzellan	120	130	5	-5,9·10 <sup>-5</sup>
Zirkonmullit	200	130	5	+5,5·10 <sup>-3</sup>
Zirkonsilicat	200	130	5	+4,1·10 <sup>-3</sup>
ZrO <sub>2</sub> (l)	200	130	5	-7,9·10 <sup>-4</sup>
SiC	200	130	5	+5,5·10 <sup>-5</sup>

- = Gewichtsabnahme

+ = Gewichtszunahme

Tabelle 5: Korrosionsraten der detailliert untersuchten keramischen Werkstoffe  
(Phasen II und III) in Q-Lösung bei 130 bar und verschiedenen Temperaturen

Werkstoff	Korrosionsraten <sup>+</sup> ) (µm/a)			
	Temperatur (°C)			
	80	120	160	200
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2)	0,03	0,03	0,06	0,08
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3)	2,6 (0,15)	3,2	4,4 (0,82)	8,6 <sup>1)</sup> (0,9)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5)	(0,03)	-	(0,31)	(0,17)
Steatit- porzellan	1,1 (0,8)	3,1	(5,8)	12,2 (22,3)
ZrO <sub>2</sub> (2)	0,11	0,32	0,32	-

Zahlen ohne Klammer: unbehandelte Proben,  
Versuchsdauer 121 Tage

Zahlen in Klammer: polierte Proben,  
Versuchsdauer 90 Tage

1) Versuchsdauer: 30 Tage

+ ) Werte auf 1 Jahr extrapoliert unter der Annahme eines gleichmäßigen  
Korrosionsabtrags und lineares Zeitgesetz

- = keine Untersuchungen

Tabelle 6: Gewichtsänderungen und Korrosionsraten verschiedener Gläser in Q-Lösung bei 200°C und 130 bar  
(selektierende Untersuchungen Phase IV)

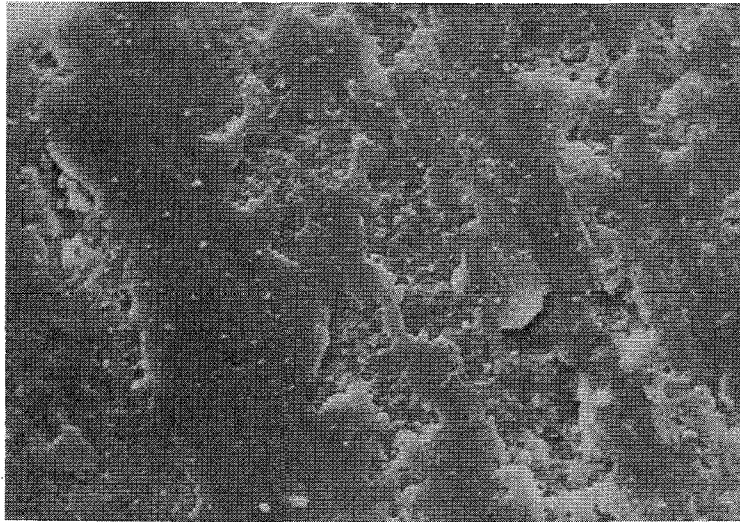
Material (Kurzbezeichnung)	Zeit (Wochen)	Gewichtsänderung pro Fläche in der angegebenen Zeit (g/cm <sup>2</sup> )	Korrosions- rate 1) (mm/a)
2877	5	$-2,2 \cdot 10^{-2}$	0,944
8516	5	$+3,0 \cdot 10^{-3}$	*
8414	5	$-6,5 \cdot 10^{-3}$	0,277
8593	4	$+6,9 \cdot 10^{-2}$	*
8595	4	$-1,3 \cdot 10^{-1}$	2,930
8465	4	$-9,3 \cdot 10^{-2}$	2,250
8330	5	$-4,0 \cdot 10^{-4}$	0,019
HAW-Modellglas	5	$-2,4 \cdot 10^{-3}$	0,086

1) Extrapoliert auf 1 Jahr, unter der Annahme eines gleichmäßigen Korrosionsabtrags und lineares Zeitgesetz.

- = Gewichtsabnahme

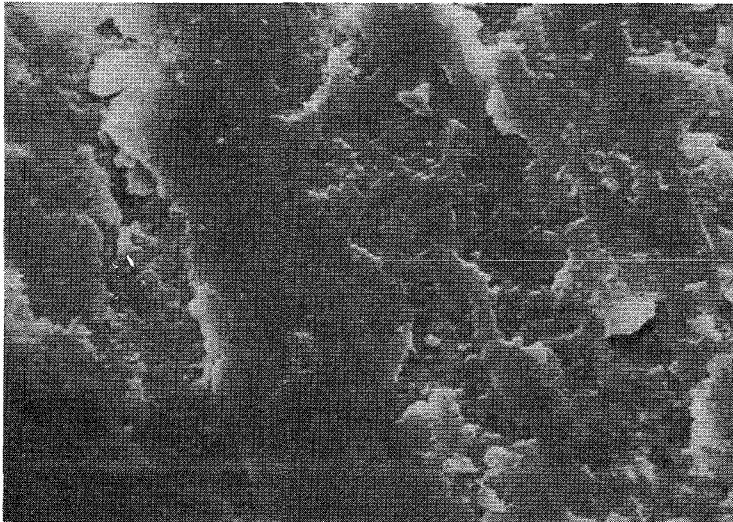
+ = Gewichtszunahme

\* = Keine Angaben, da wegen der schlechten Korrosionsresistenz dieser Gläser auf eine quantitative Bestimmung der Korrosionsprodukte verzichtet wurde.



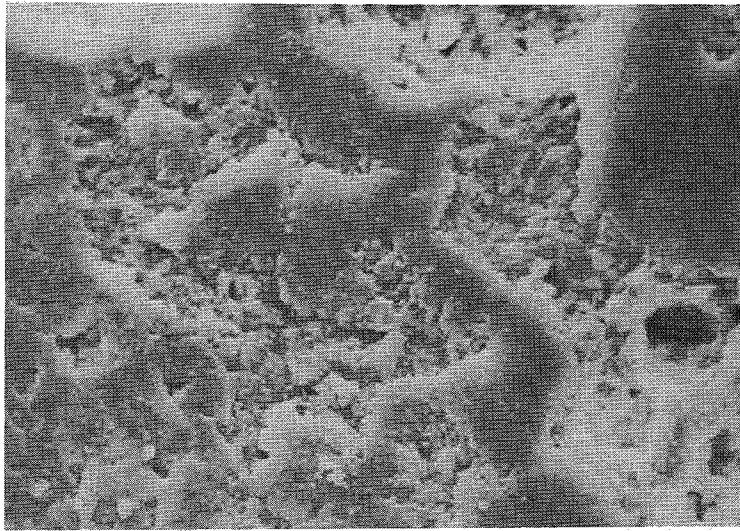
10  $\mu\text{m}$

Bild 1 REM-Aufnahme von Steatitprozellan vor der Auslagerung in Q-Lösung



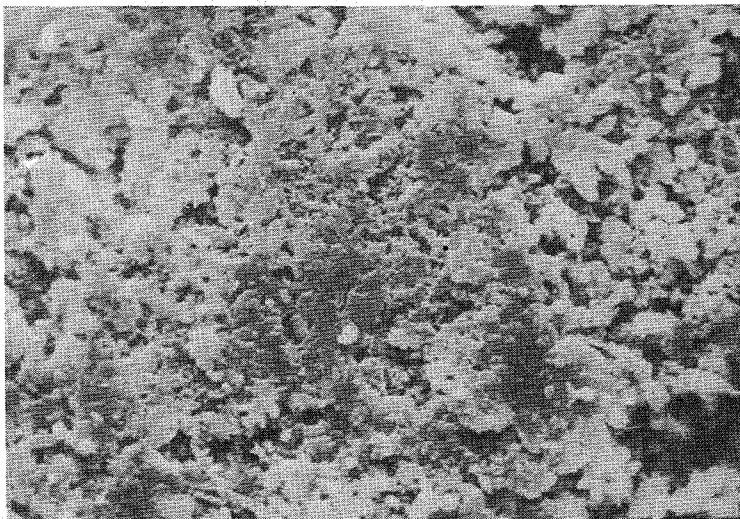
10  $\mu\text{m}$

Bild 2 REM-Aufnahme von derselben Stelle wie in Bild 1 nach der Auslagerung in Q-Lösung (Korrosionsbedingungen: Druck 130 bar, Temperatur 120°C, Dauer 35 Tage)  
Befund: geringer, fast gleichmäßiger Korrosionsangriff der Oberfläche



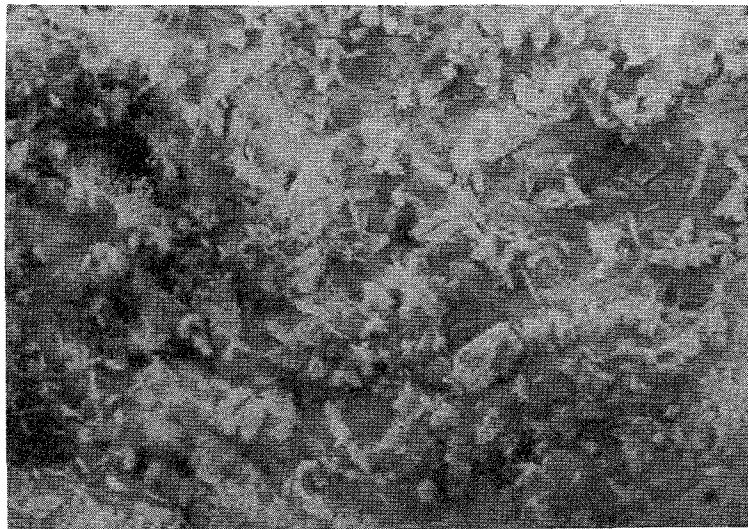
10  $\mu$ m

Bild 3 REM-Aufnahme von Steatitporzellan vor der Auslagerung in Q-Lösung



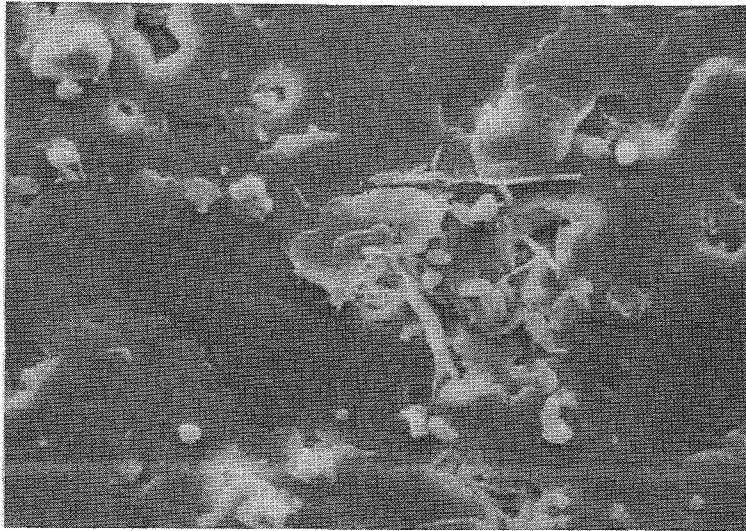
10  $\mu$ m

Bild 4 REM-Aufnahme von Steatitporzellan nach der Auslagerung in Q-Lösung (Korrosionsbedingungen: Druck 130 bar, Temperatur 200°C, Dauer 35 Tage)  
Befund: starker, ungleichmäßiger Korrosionsangriff der Oberfläche



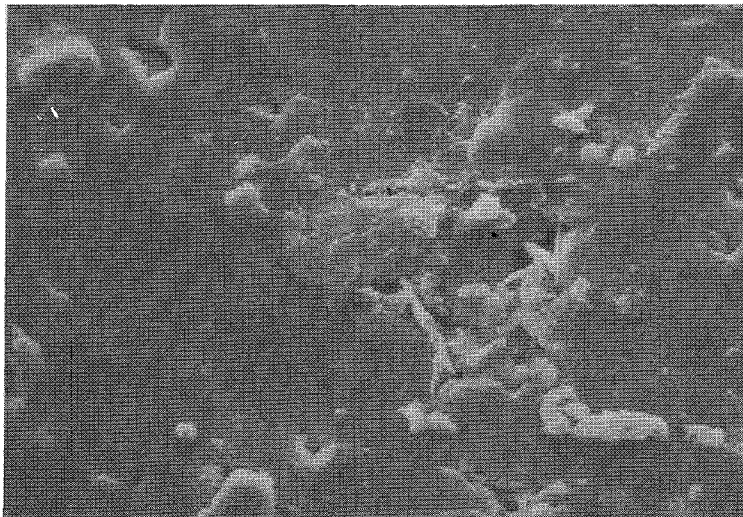
—|—  
10  $\mu\text{m}$

Bild 5 . REM-Aufnahme von Hartporzellan nach der Auslagerung in Q-Lösung (Korrosionsbedingungen: Druck 200 bar, Temperatur 200°C, Dauer 12 Tage)  
Befund: starker Korrosionsangriff der Oberfläche (Glasphase)



10 μm

Bild 6 REM-Aufnahme von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1) vor der Auslagerung in Q-Lösung



10 μm

Bild 7 REM-Aufnahme von derselben Stelle wie in Bild 6 nach der Auslagerung in Q-Lösung (Korrosionsbedingungen: Druck 130 bar, Temperatur 200°C, Dauer 35 Tage)  
Befund: sehr geringer, lokaler Korrosionsangriff der Oberfläche



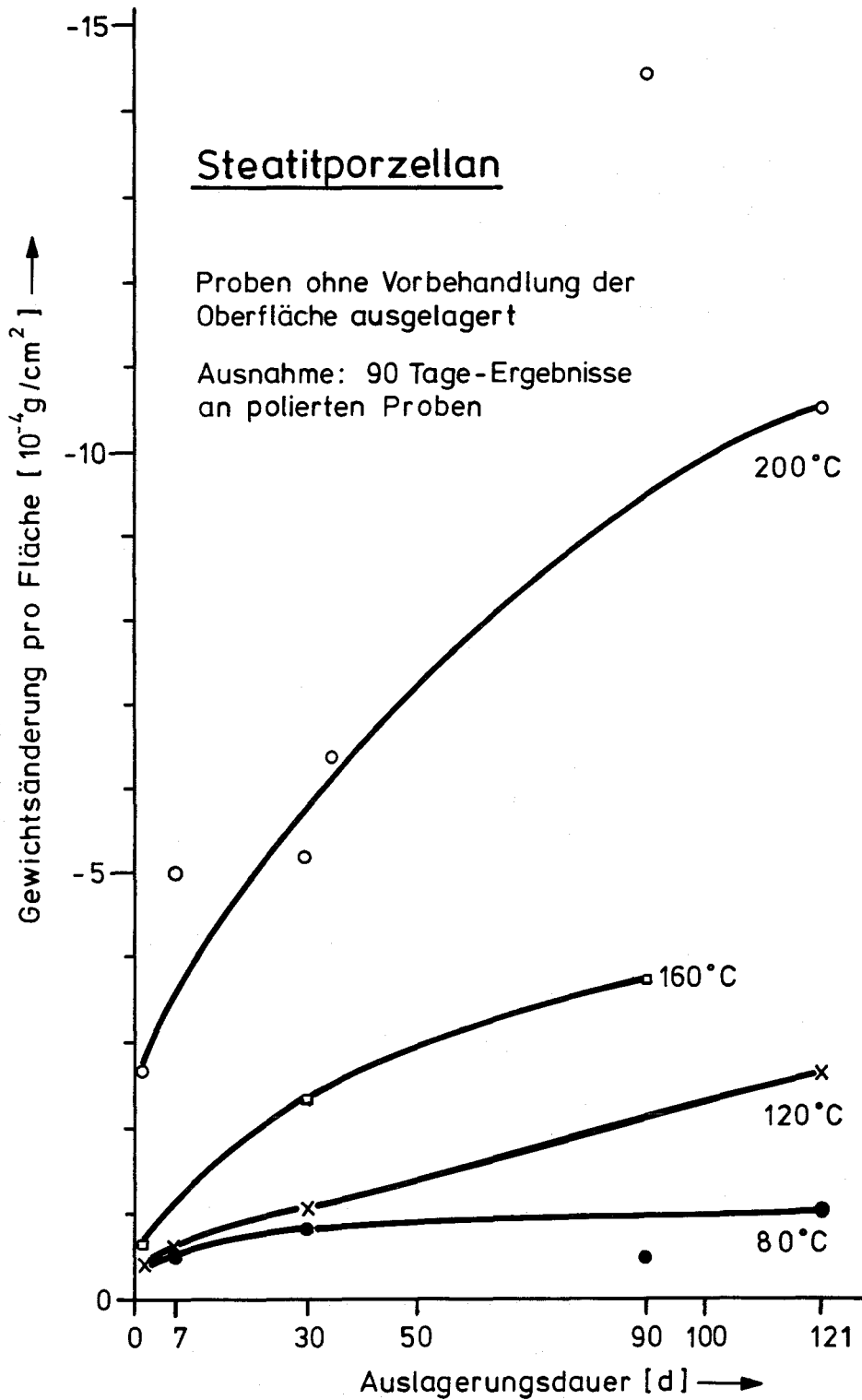


Bild 8 Zeitabhängigkeit der Gewichtsänderung pro Fläche für Steatitporzellan nach Auslagerung in Q-Lösung bei einem Druck von 130 bar und verschiedenen Temperaturen

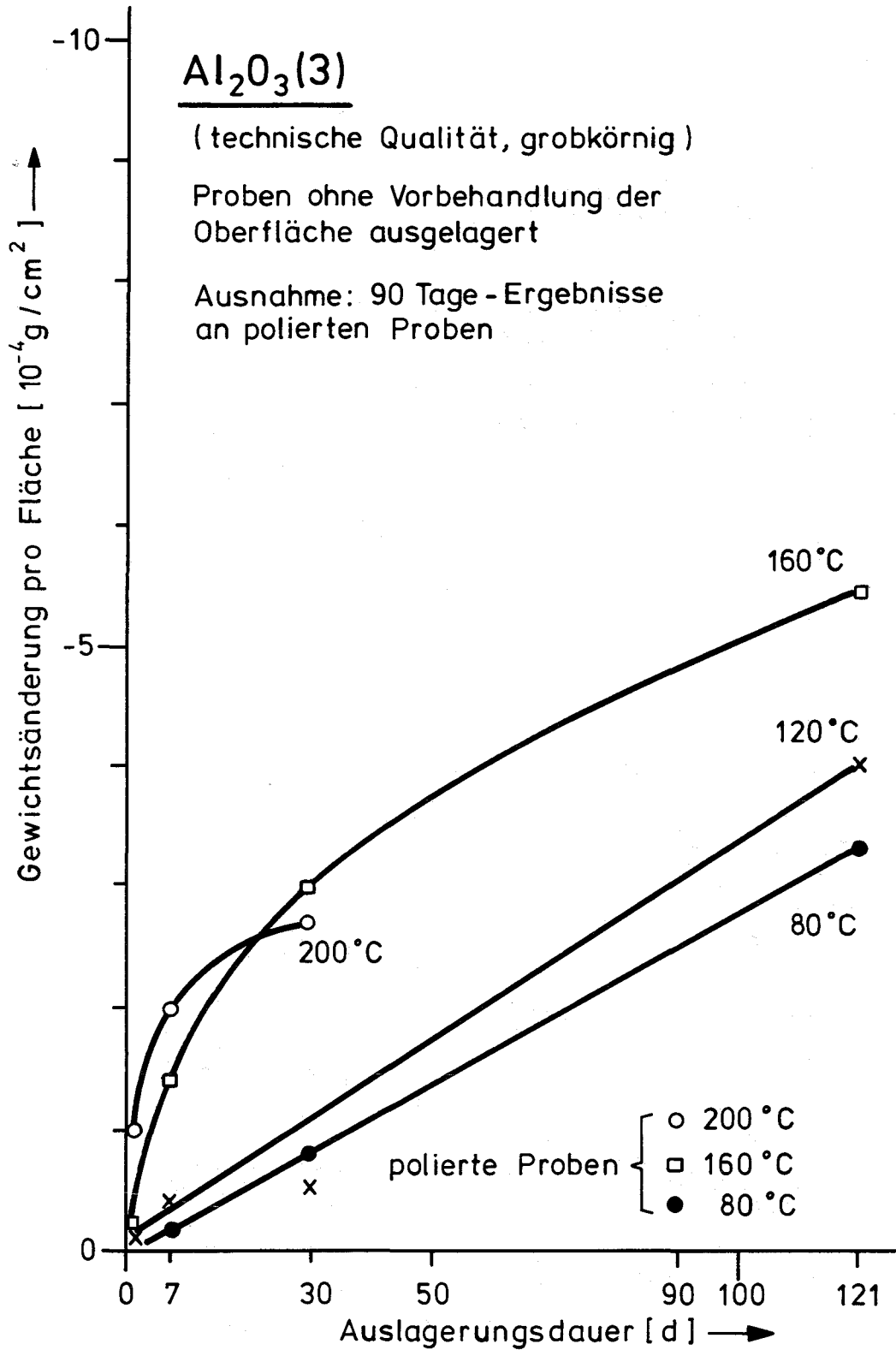


Bild 9 Zeitabhängigkeit der Gewichtsänderung pro Fläche für Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(3) nach Auslagerung in Q-Lösung bei einem Druck von 130 bar und verschiedenen Temperaturen

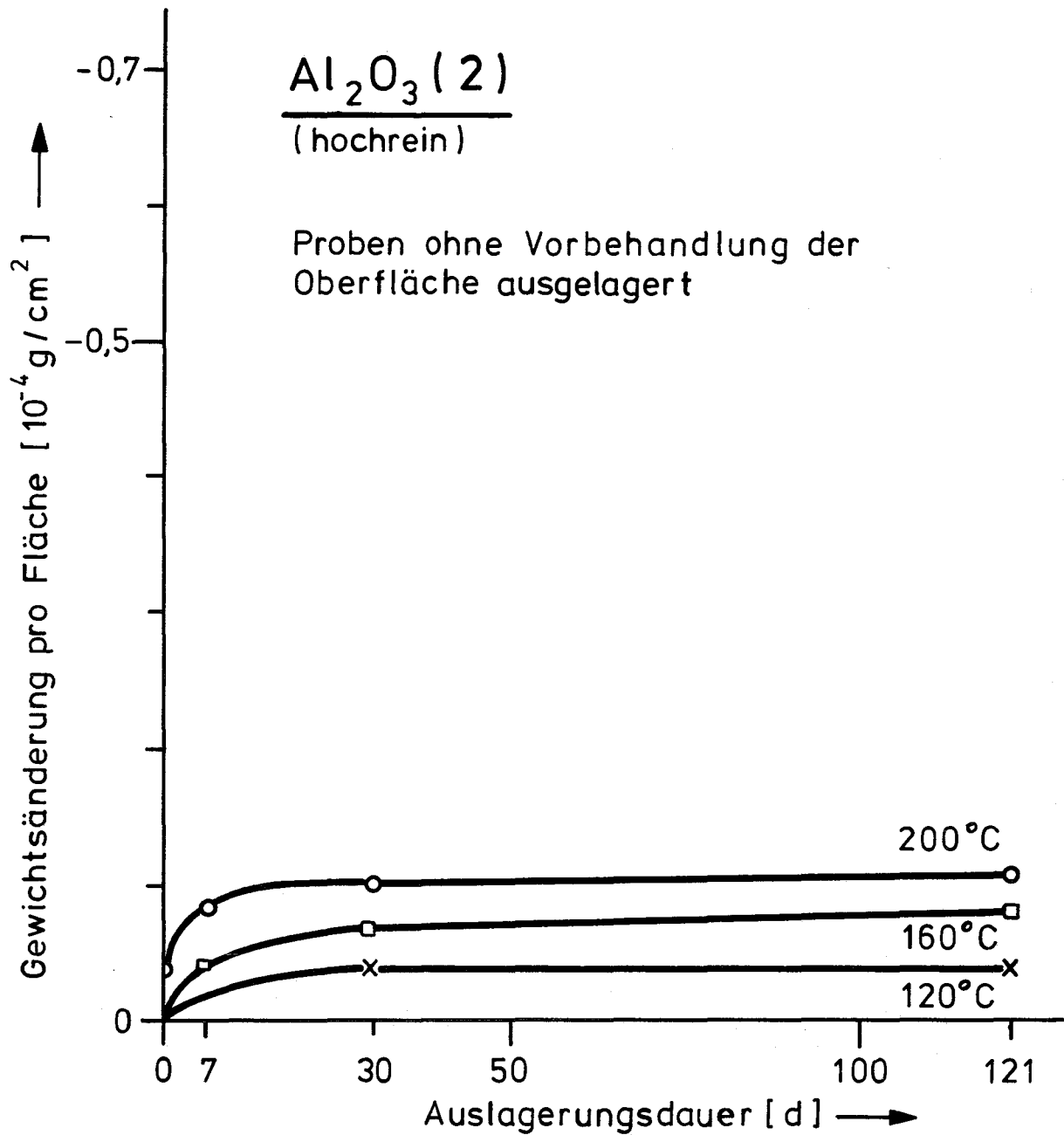


Bild 10 Zeitabhängigkeit der Gewichtsänderung pro Fläche für  $\text{Al}_2\text{O}_3(2)$  nach Auslagerung in Q-Lösung bei einem Druck von 130 bar und verschiedenen Temperaturen

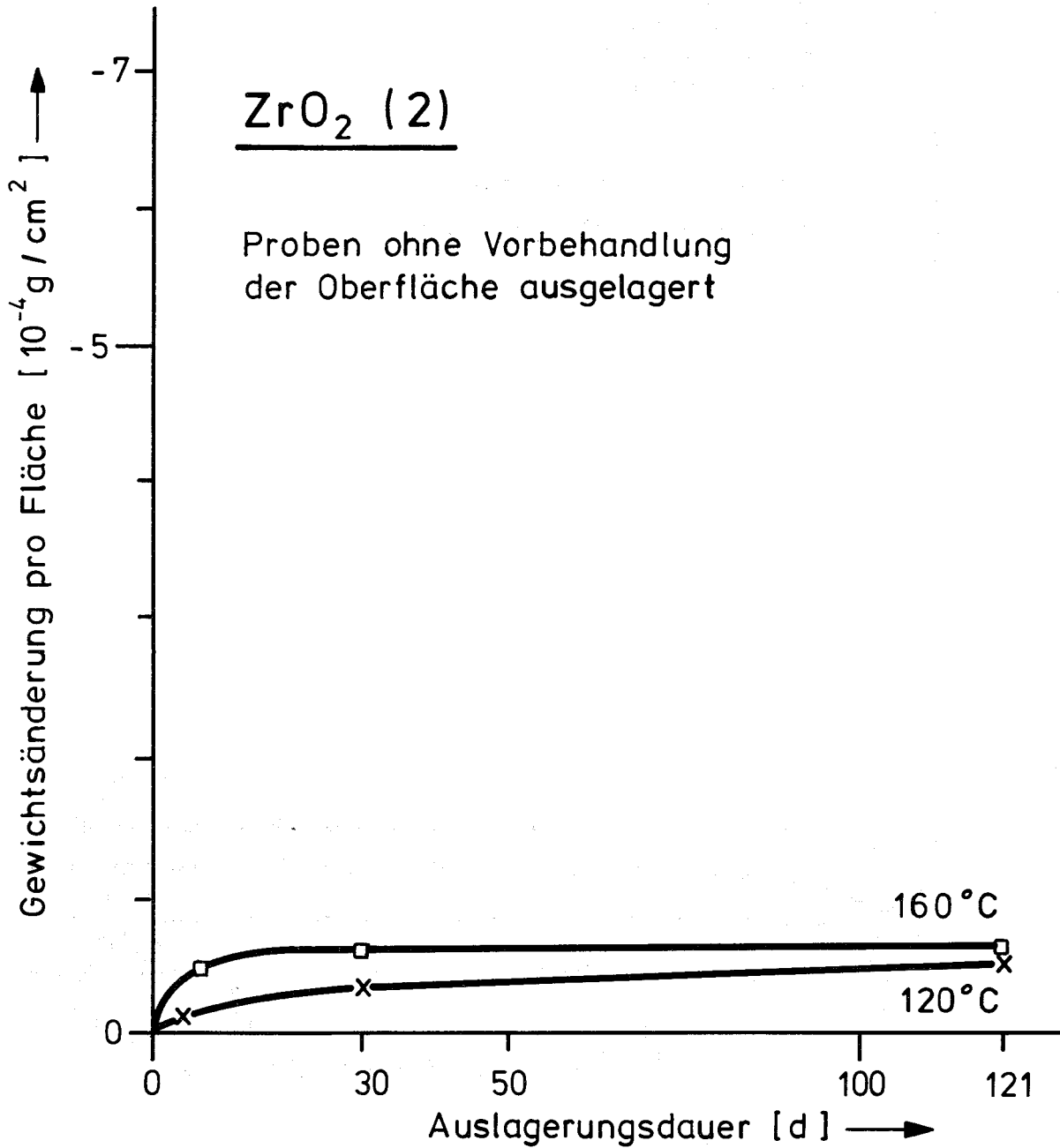


Bild 11 Zeitabhängigkeit der Gewichtsänderung pro Fläche für  $\text{ZrO}_2 (2)$  nach Auslagerung in Q-Lösung bei einem Druck von 130 bar und verschiedenen Temperaturen

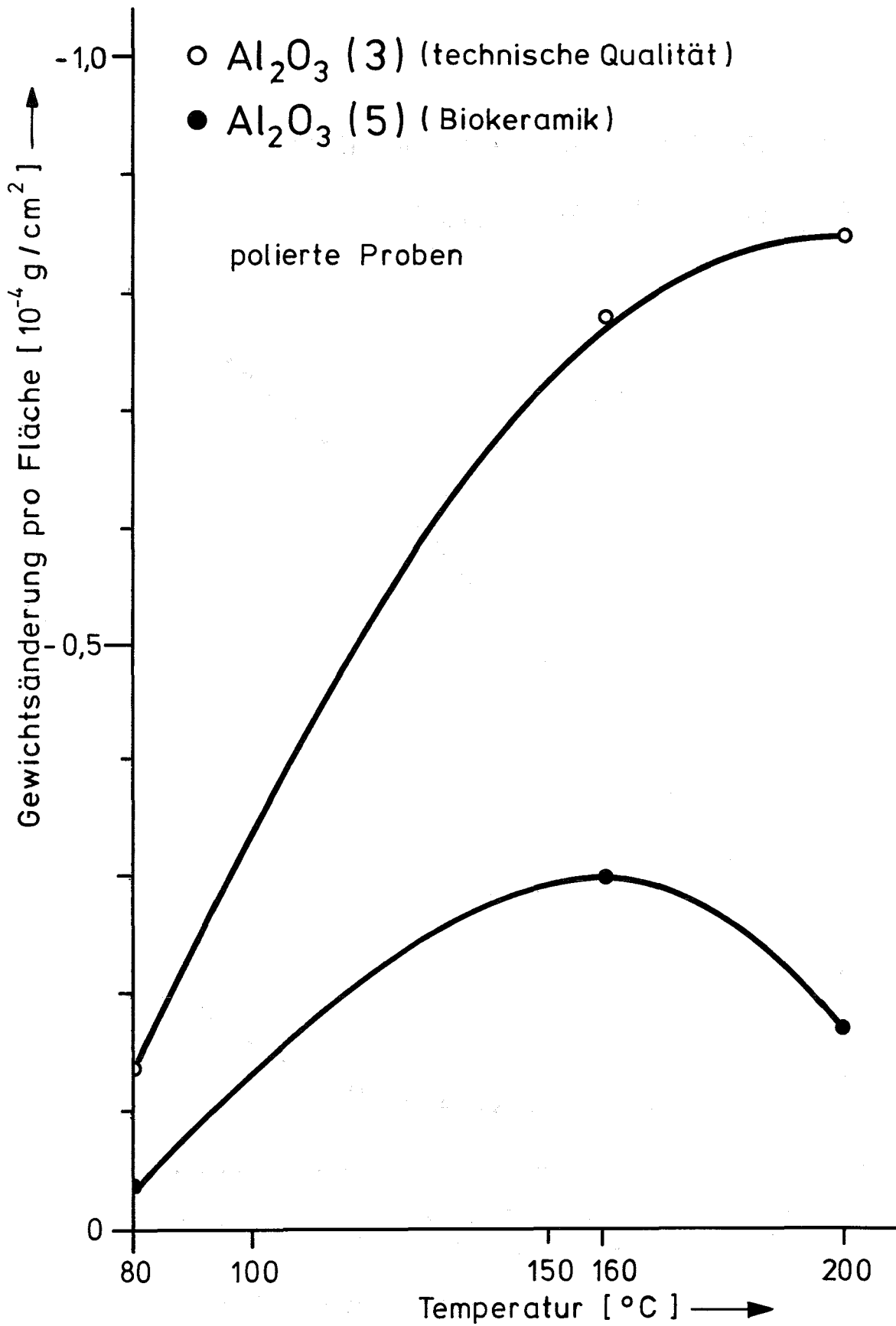


Bild 12 Temperaturabhängigkeit der Gewichtsänderung pro Fläche für  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (3) und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (5) (Q-Lösung,  $p=130$  bar,  $t=90$  Tage) nach Reinigungsbehandlung in Autoklaven

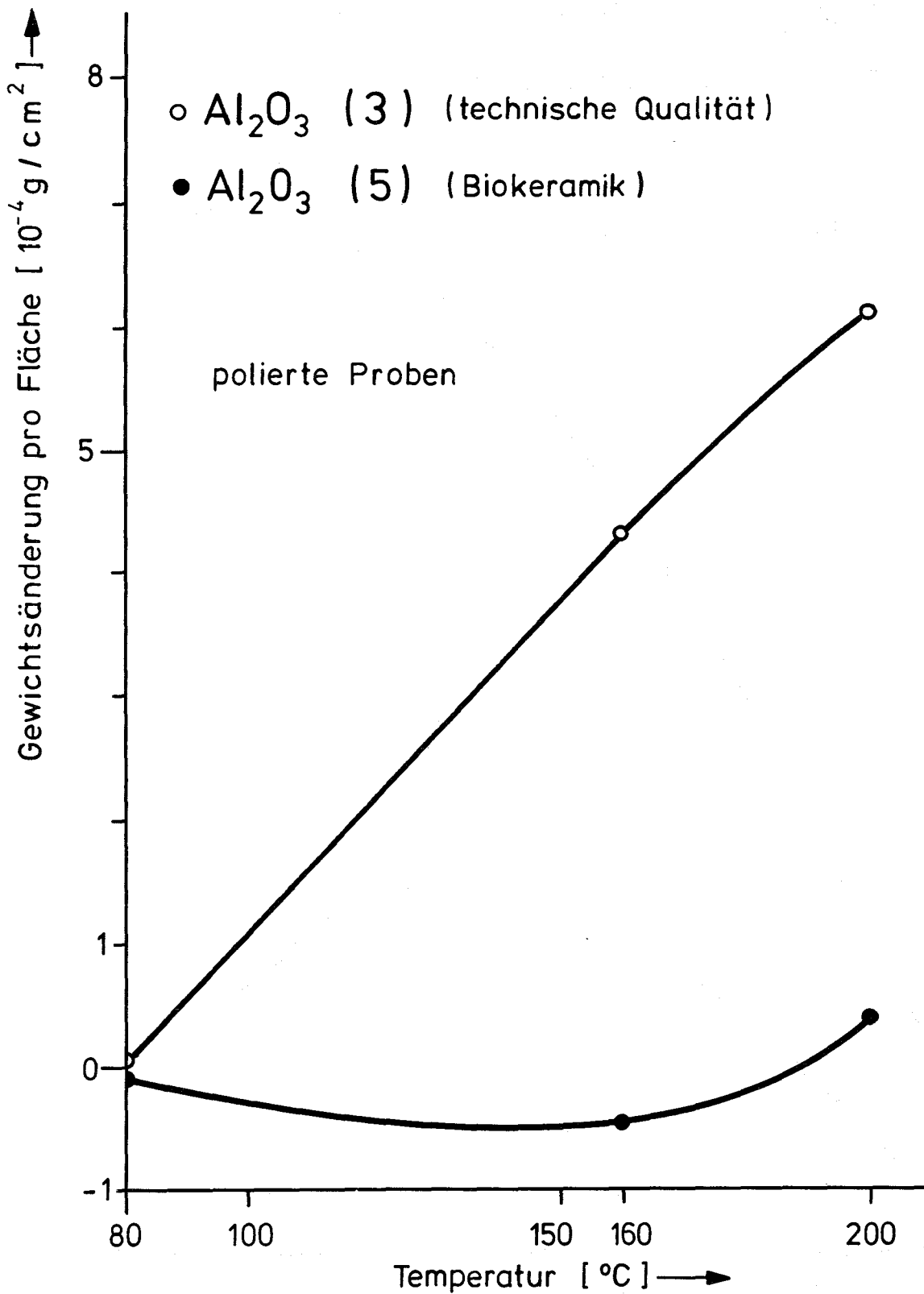
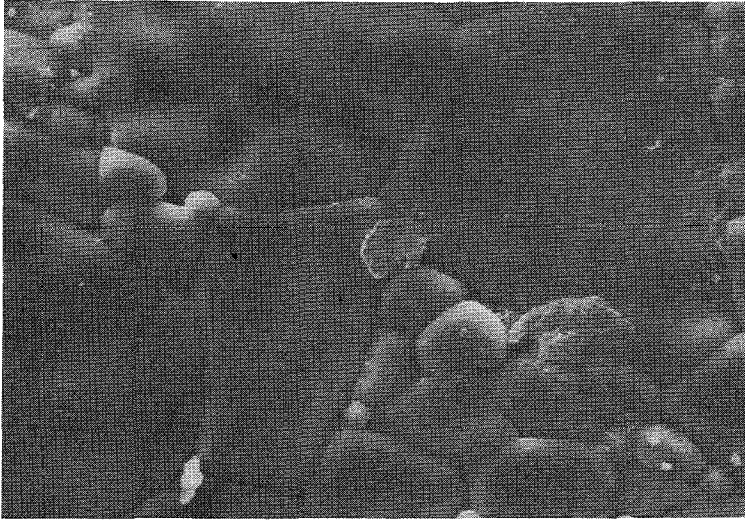
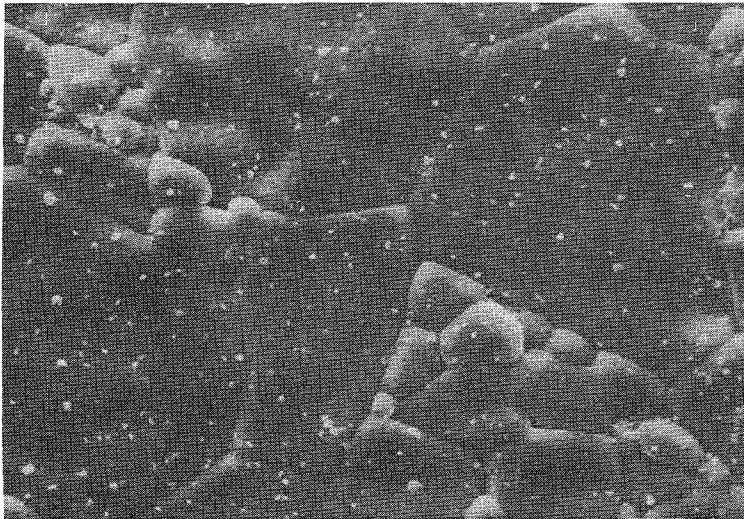


Bild 13 Temperaturabhängigkeit der Gewichtsänderung pro Fläche für Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(3) und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(5) (Q-Lösung, p=130 bar, t= 90 Tage) ohne Reinigungsbehandlung in Autoklaven



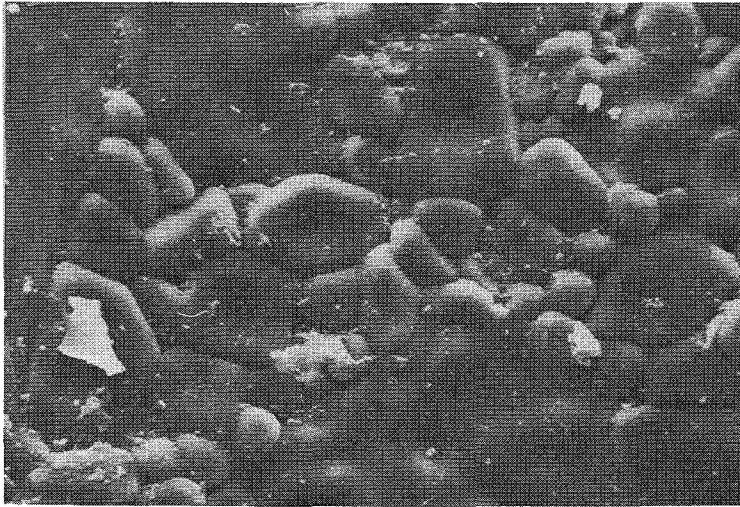
10 µm

Bild 14 REM-Aufnahme von hochreinem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2) vor der Auslagerung in Q-Lösung



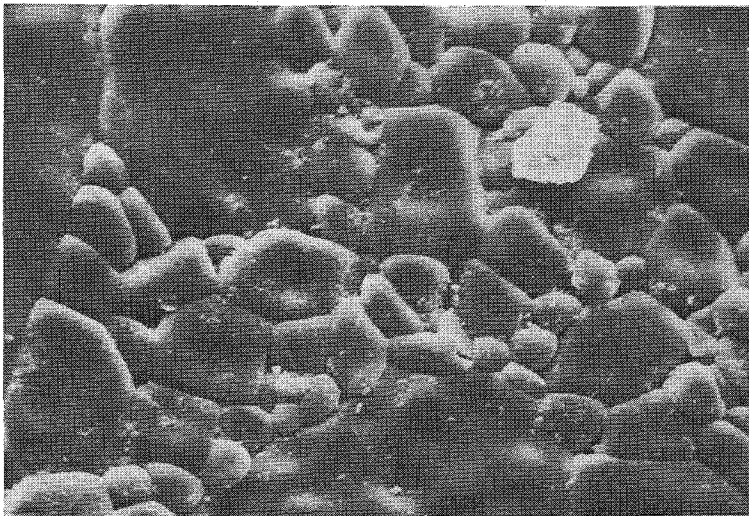
10 µm

Bild 15 REM-Aufnahme von derselben Stelle wie in Bild 14 nach der Auslagerung in Q-Lösung (Korrosionsbedingungen: Druck 130 bar, Temperatur 120°C, Dauer 30 Tage)  
Befund: kein sichtbarer Korrosionsangriff der Oberfläche, Ablösung eines losen Partikels



10  $\mu\text{m}$

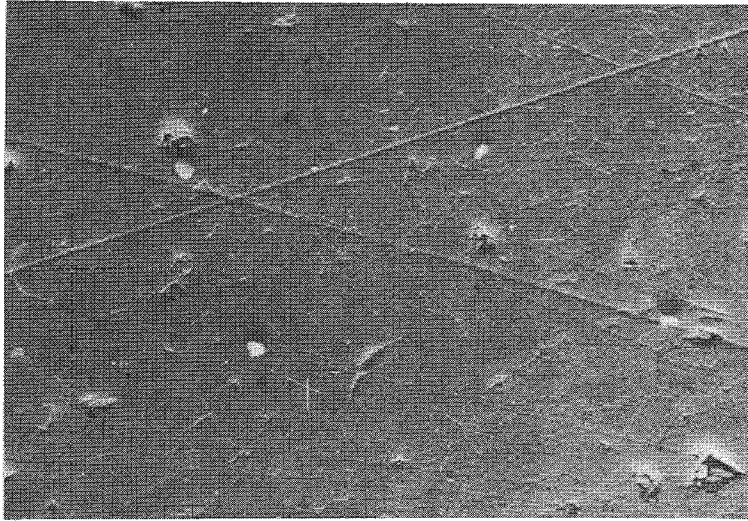
Bild 16 REM-Aufnahme von hochreinem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(2) vor der Auslagerung in Q-Lösung



10  $\mu\text{m}$

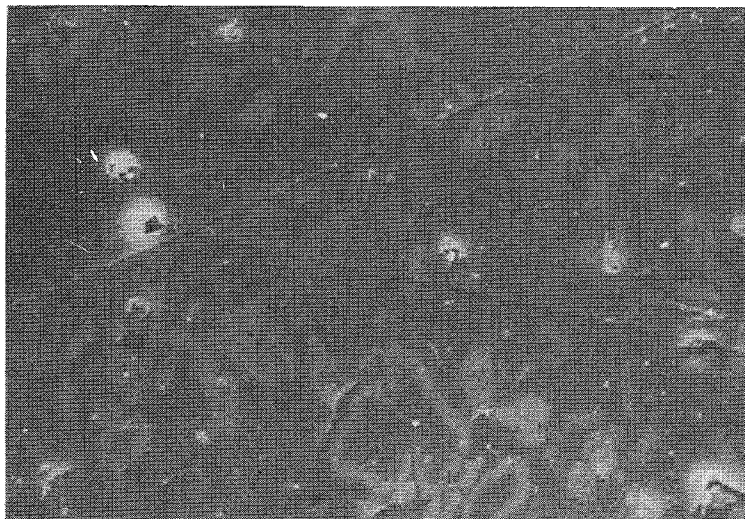
Bild 17 REM-Aufnahme von derselben Stelle wie in Bild 16 nach der Auslagerung in Q-Lösung (Korrosionsbedingungen: Druck 130 bar, Temperatur 200°C, Dauer 121 Tage)  
Befund: kein sichtbarer Korrosionsangriff der Oberfläche





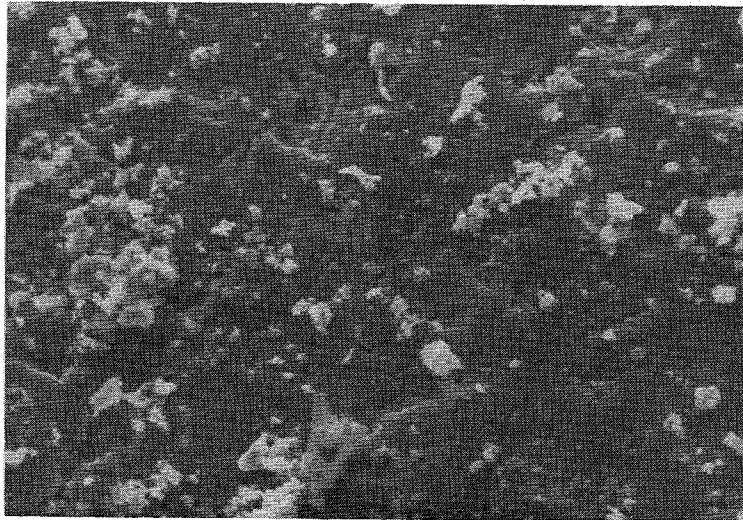
10 μm

Bild 18 REM-Aufnahme von Biokeramik Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(5) vor der Auslagerung in Q-Lösung



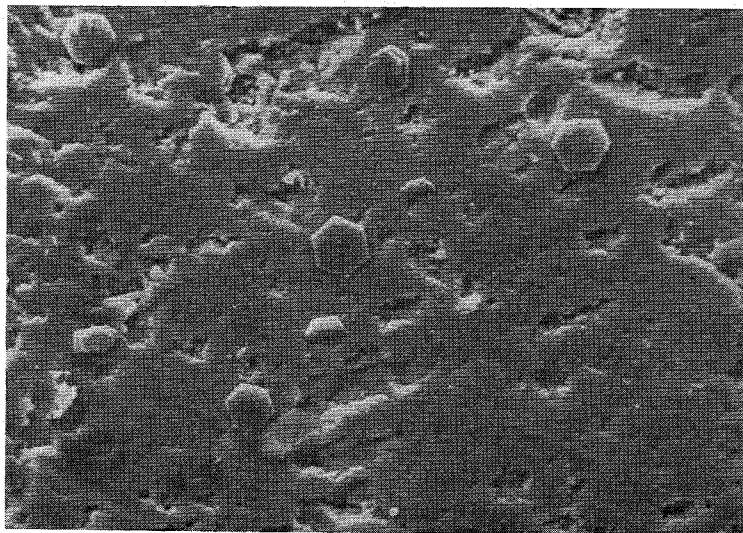
10 μm

Bild 19 REM-Aufnahme von derselben Stelle wie in Bild 18 nach der Auslagerung in Q-Lösung (Korrosionsbedingungen: Druck 130 bar, Temperatur 200°C, Dauer 90 Tage)  
Befund: vernachlässigbar kleiner Korrosionsangriff der Oberfläche an einer einzigen Stelle



10  $\mu\text{m}$

Bild 20 REM-Aufnahme von  $\text{ZrO}_2(2)$  vor der Auslagerung in Q-Lösung



10  $\mu\text{m}$

Bild 21 REM-Aufnahme von derselben Stelle wie in Bild 20 nach der Auslagerung in Q-Lösung (Korrosionsbedingungen: Druck 130 bar, Temperatur  $200^\circ\text{C}$ , Dauer 30 Tage)  
Befund: auskristallisiertes Material der Q-Lösung auf der Probenoberfläche, sonst kein sichtbarer Korrosionsangriff

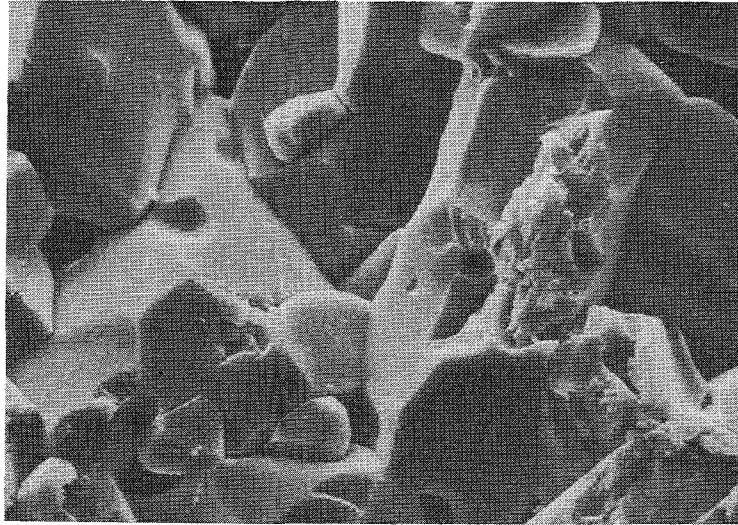


Bild 22 REM-Aufnahme von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(3) vor der Auslagerung in Q-Lösung

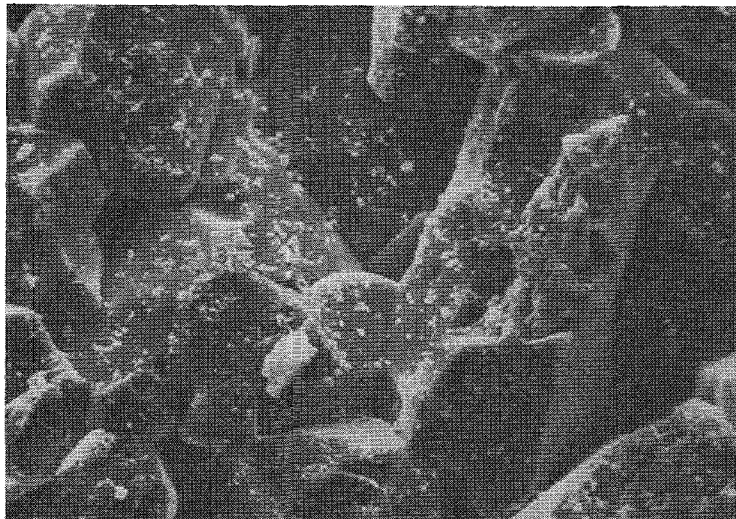
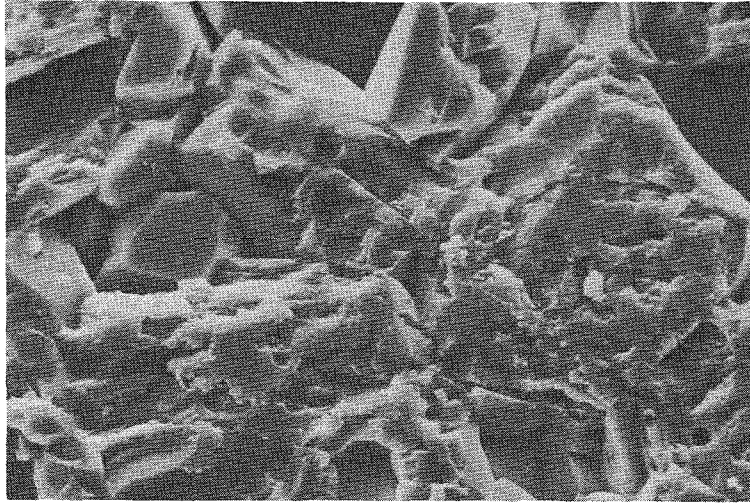
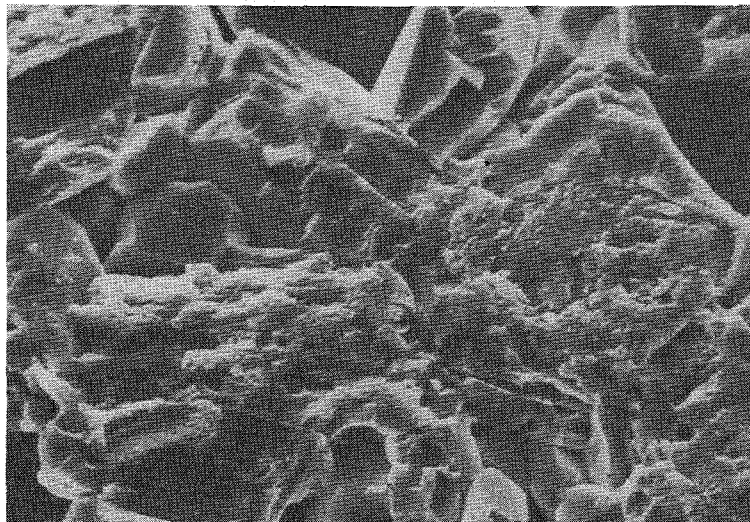


Bild 23 REM-Aufnahme von derselben Stelle wie in Bild 22 nach der Auslagerung in Q-Lösung (Korrosionsbedingungen: Druck 130 bar, Temperatur 200°C, Dauer 30 Tage)  
Befund: Korrosionsangriff auf mechanisch vorgeschädigte Körner und Ablösung von Körnern



10 μm

Bild 24 REM-Aufnahme von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(3) vor der Auslagerung in Q-Lösung



10 μm

Bild 25 REM-Aufnahme von derselben Stelle wie in Bild 24 nach der Auslagerung in Q-Lösung (Korrosionsbedingungen: Druck 130 bar, Temperatur 200°C, Dauer 121 Tage)  
Befund: Korrosionsangriff auf mechanisch vorgeschädigte Körner



10 μm

Bild 26 REM-Aufnahme von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(3) poliert  
vor der Auslagerung in Q-Lösung



10 μm

Bild 27 REM-Aufnahme von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(3) poliert nach der  
Auslagerung in Q-Lösung. (Korrosionsbedin-  
gungen: Druck 130 bar, Temperatur 200°C,  
Dauer 91 Tage)  
Befund: kein sichtbarer Korrosionsangriff  
der Oberfläche, jedoch geringfügige  
Ablagerungen vom Korrosionsmedium  
entlang der Korngrenzen

Die Autoren danken Herrn Dr. Krause, Herrn Prof. Dr. H. Scholze und Herrn Dr. R. Köster für wertvolle Anregungen und Diskussionen.

Ferner gilt ihr Dank den Mitarbeitern des Fraunhofer-Instituts für Silicatforschung für die Unterstützung bei der Durchführung der Experimente.