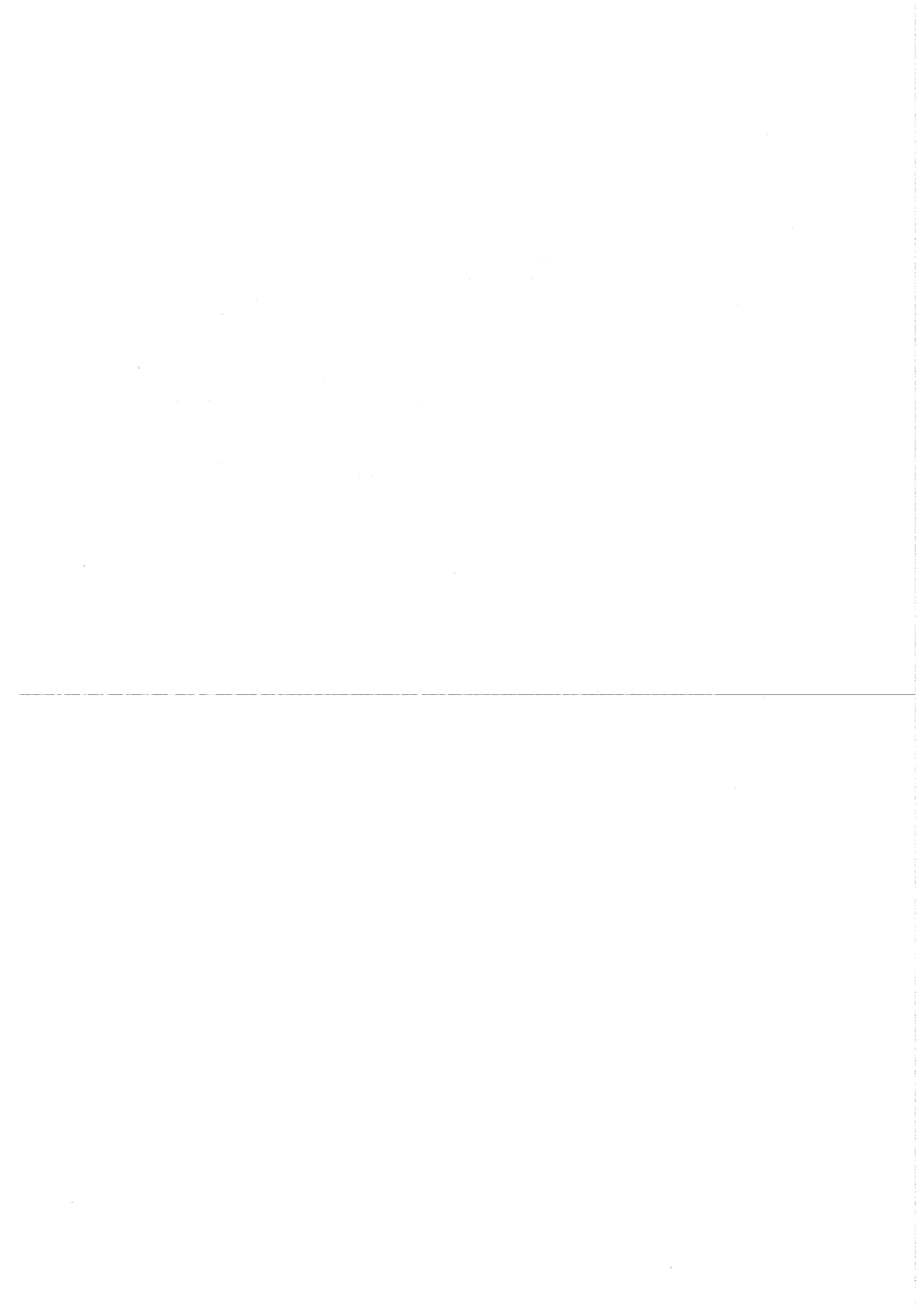


KfK 4244
April 1987

**Untersuchungen zur Eignung
keramischer Behälter als
Korrosionsschutz für
hochradioaktive Abfallprodukte
bei der Endlagerung in
Steinsalzformationen**

**E. Smailos, W. Schwarzkopf, R. Köster, W. Storch
Institut für Nukleare Entsorgungstechnik**

Kernforschungszentrum Karlsruhe



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE
Institut für Nukleare Entsorgungstechnik

KfK 4244

**Untersuchungen zur Eignung keramischer Behälter als Korrosions-
schutz für hochradioaktive Abfallprodukte bei der Endlagerung
in Steinsalzformationen**

E. Smailos, W. Schwarzkopf, R. Köster, W. Storch^{*)}

^{*)} Fraunhofer Institut für Silicatforschung, Würzburg

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

Manuskript vervielfältigt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

Zusammenfassung

Es wurde die Eignung keramischer Behälter als Langzeitkorrosionsschutz für HAW-Glasblöcke bei hypothetischen Störfällen in einem Endlager in einer Steinsalzformation geprüft. Hierzu wurde das Korrosionsverhalten ausgewählter keramischer Materialien und diffusionsgeschweißter Fügeproben (zur Simulation eines Behälterverschlusses) in einer bei Störfällen relevanten $MgCl_2$ -reichen Salzlösung (Q-Lösung) untersucht. Die Prüftemperaturen betragen $80^\circ C$, $160^\circ C$ und $200^\circ C$, der Prüfdruck 13 MPa und die Versuchszeit bis zu zwei Jahren. Darüber hinaus wurden zur Abschätzung der Realisierbarkeit von zwei Basiskonzepten für Endlagergebäude mit keramischem Korrosionsschutz (Keramik als Einsatz- bzw. Zusatzbehälter) orientierende Untersuchungen durchgeführt. Sie betreffen die Ermittlung der Temperaturwechselbeständigkeit von technischem Al_2O_3 beim Einfüllen von HAW-Glas und die Machbarkeit des Verschließens von Al_2O_3 -Behältern mittels Glaslötens bzw. Übergießens mit Glas.

Die untersuchten marktgängigen, polykristallinen Materialien Al_2O_3 (verschiedene Qualitäten), SiC und ZrO_2 zeigten keine ausreichende Langzeitkorrosionsbeständigkeit. Bei diesen Werkstoffen wurden die Korngrenzen (glasige Phase aus Verunreinigungen und Sinterhilfsmitteln) angegriffen, was längerfristig -wie bei technischem Al_2O_3 gezeigt wurde- eine starke Abnahme ihrer Festigkeit erwarten läßt. Damit ist für eine Verwendung dieser Materialien als Korrosionsschutz eine Werkstoffoptimierung hinsichtlich der Entwicklung von korrosionsbeständigen Korngrenzen notwendig. SiSiC hat sich ebenfalls als nicht beständig erwiesen, da das in SiC infiltrierte Silizium durch Korrosion herausgelöst wurde.

Steatitporzellan, aus dem die kostengünstige Herstellung von großen Bauteilen Stand der Technik ist, hat sich als aussichtsreiches Behältermaterial erwiesen. Bei diesem Werkstoff war bisher kein örtlicher Korrosionsangriff festzustellen und sein Flächenabtrag (z.B. $30 \mu m$ nach zwei Jahren bei $200^\circ C$) ist akzeptabel. Zum endgültigen Nachweis der Eignung von Steatitporzellan als Langzeitkorrosionsschutz sind allerdings weitergehende

Untersuchungen notwendig, insbesondere hinsichtlich seiner Festigkeit und der Neigung zum unterkritischen Rißwachstum unter den diskutierten Korrosionsbedingungen.

Hinsichtlich des Verschließens von Keramikbehältern kann festgestellt werden, daß mittels Diffusionsschweißens mit metallischen Zwischenschichten (z.B. Vanadium) korrosionsbeständige und technologisch zufriedenstellende Fügeverbindungen zu erwarten sind. Fügeverbindungen mittels Glaslötens haben sich ebenfalls als prinzipiell geeignet erwiesen. Jedoch muß zur Vermeidung einer verstärkten Korrosion des Lötglases das Fügeverfahren hinsichtlich des Vermeidens von Luftbläschen an der Fugestelle weiter entwickelt werden. Die Thermoschockexperimente an Tiegeln aus technischem Al_2O_3 zeigten, daß ein direktes Abfüllen von HAW-Glas in einem Keramikbehälter grundsätzlich machbar ist. Allerdings müßten in Betracht der zu erwartenden starken Schwankungen in der Glasauslauftemperatur (bis zu 220°C) Materialien mit einer höheren Temperaturwechselbeständigkeit (z.B. SiC) als das hier untersuchte technische Al_2O_3 verwendet werden. Darüber hinaus müßte das Verfahren für ein Gebinde im Maßstab 1:1 noch entwickelt werden.

Abschließend kann festgestellt werden, daß die Entwicklung von HAW-Endlagergebinden mit keramischem Korrosionsschutz prinzipiell möglich ist. Allerdings sind im Vergleich zu Endlagergebinden mit metallischem Korrosionsschutz wesentlich umfangreichere Entwicklungsarbeiten hinsichtlich einer Optimierung der Materialeigenschaften und der technologischen Verfahren notwendig.

**Investigations on the suitability of ceramic containers
for corrosion protection of high-level waste forms during
disposal in rock salt formations**

Abstract

The suitability has been studied of ceramic containers to serve as long-term corrosion protection for HLW forms under hypothetical accident conditions in a rock salt repository. For this purpose the corrosion behaviour of selected ceramic materials and diffusion bonded specimens (simulating container lids) have been examined in a salt brine rich in $MgCl_2$ (Q-brine). The test temperatures were $80^{\circ}C$, $160^{\circ}C$ and $200^{\circ}C$, the test pressure was 13 MPa, and the test period lasted up to two years. Besides, orientation studies have been performed in order to estimate the feasibility of two basic concepts for disposal packages provided with a ceramic corrosion protection (ceramic as insert or supplementary container). These studies include the thermal shock resistance of technical grade Al_2O_3 during HLW glass filling as well as the possibility of closing Al_2O_3 containers by glass soldering and overpouring glass, respectively.

The commercial polycrystalline materials investigated, namely Al_2O_3 (various grades), SiC and ZrO_2 , did not exhibit a sufficiently long-term corrosion resistance. There had been an attack at the grain boundaries (glassy phase consisting of impurities and sintering agents) in these materials so that in the long run a considerable reduction in mechanical strength can be expected, as has been demonstrated for technical grade Al_2O_3 . Consequently, an optimization of the materials will be required involving the development of corrosion resistant grain boundaries. Also SiSiC did not prove to be resistant because the silicon infiltrated into SiC was leached out by corrosion.

Steatite porcelain from which large components are fabricated at low cost according to the present state of the art has proved to be a promising container material. No local corrosion attack has so far been detected in this material, and the reduction in thickness (e.g., 30 μm after two years at 200 $^{\circ}\text{C}$) is acceptable. However, further studies will be required in order to provide definite proof of the suitability of steatite porcelain as long-term corrosion protection. They will relate especially to its mechanical strength and its tendency to subcritical crack growth under the corrosion conditions discussed.

Regarding closure of ceramic containers it can be stated that diffusion bonding with metallic medium layers (e.g., vanadium) is expected to yield corrosion-resistant bonds which are satisfactory from the engineering point of view. Likewise, bonds produced by glass soldering have proved to be suited in principle. However, in order to avoid accelerated corrosion of the soldered glass the bonding technique will have to be improved in order to prevent the formation of air pores at the bond joint. The thermal shock experiments performed on crucibles of technical-grade Al_2O_3 have shown that direct filling of HLW glass into a ceramic container is basically feasible. However, considering the strong fluctuations to be anticipated in the glass outlet temperature (up to 220 $^{\circ}\text{C}$) materials having a higher thermal shock resistance (e.g., SiC) than the technical-grade Al_2O_3 studied here would have to be used. Moreover, the technique would have to be developed which is applicable to a true to scale package.

In conclusion it can be stated that the development of HLW packages with a ceramic corrosion protection is feasible in principle. However, compared to disposal packages with a metallic corrosion protection, much more development work will be required enabling to optimize the material properties and the techniques.

INHALTSVERZEICHNIS

	<u>Seite</u>
Zusammenfassung	I
1. Einleitung und Problemstellung	1
2. Das deutsche Entsorgungskonzept für hochradioaktive Abfälle	2
3. Basiskonzepte für Endlagergebäude mit keramischem Korrosionsschutz	3
4. Anforderungen an die keramischen Materialien und das Endlagergebäude	4
5. Stand der Technik zur Realisierung eines Endlagergebäudes mit keramischem Korrosionsschutz	5
5.1 Konstruktive Auslegung und Lebensdauervorhersage	5
5.2 Herstellungsverfahren	8
5.3 Verschlusstechniken	12
6. Untersuchungen an keramischen Materialien und Fügeverbindungen für einen Behälterverschluß	13
6.1 Zusammenfassung der Ergebnisse bisheriger selektierender Korrosionsuntersuchungen an keramischen Materialien	13
6.2 Detaillierte Korrosionsuntersuchungen an keramischen Materialien	16
6.2.1 Untersuchte Werkstoffe und Prüfbedingungen	16
6.2.2 Probenpräparation und Probenbehandlung	17
6.2.3 Untersuchungsmethoden	18
6.2.4 Ergebnisse und Diskussion	21
6.3 Korrosionsuntersuchungen an Fügeverbindungen	30
6.4 Orientierende Untersuchungen zur Temperaturwechselbeständigkeit und zum Verschluß von Al ₂ O ₃ -Behältern	34
6.4.1 Untersuchungen zur Temperaturwechselbeständigkeit	34
6.4.2 Untersuchungen zum Behälterverschluß	37

7.	Materialverfügbarkeit und erste Kostenbetrachtung für keramische Behälter	38
8.	Schlußfolgerungen	39
9.	Literatur	42
	Tabellen und Abbildungen	44-76

1. Einleitung und Problemstellung

Gemäß dem Entsorgungskonzept der Bundesrepublik Deutschland sollen die hochradioaktiven Abfalllösungen (HAWC) aus der Wiederaufarbeitung von LWR-Brennstoff in Borosilikatglas eingeschmolzen, in Cr-Ni-Stahlkokillen zu Glasblöcken erstarren und die dichtverschweißten Kokillen in tiefen Steinsalzformationen endgelagert werden. Neben der Aufnahme der HAW-haltigen Glasschmelze dienen die Stahlkokillen auch zum Schutz der HAW-Glasblöcke gegen äußere mechanische Einwirkungen bei der Handhabung und dem Transport ins Endlager.

Der sichere Abschluß der Abfälle von der Biosphäre soll durch die Hintereinanderschaltung mehrerer Barrieren (Mehrbarrierenkonzept) gewährleistet werden, die einzeln oder in Kombination wirken können. Nach den aufgestellten Sicherheitskriterien /1/ werden als mögliche Barrieren betrachtet:

- Abfallform
- Verpackung
- Versatz
- Endlagerformation
- Deckgebirge/Nebengestein

Im Sinne dieses Mehrbarrierenkonzeptes wird im KfK die Möglichkeit der Entwicklung einer korrosionsbeständigen HAW-Verpackung als technische Barriere während der langen Hochtemperaturphase ($>100^{\circ}\text{C}$) im HAW-Endlagerbereich von einigen 10^2 Jahren untersucht. Ihre Funktion ist der zusätzliche Schutz der HAW-Glasblöcke gegen eine Radionuklid-Mobilisierung beim Angriff korrosiver Salzlösungen, wie sie infolge Thermomigration von im Steinsalz eingeschlossenen Lösungen oder bei postulierten Störfällen auftreten können.

Als Werkstoff für korrosionsresistente Verpackungen werden sowohl metallische als auch keramische Materialien untersucht. Über die bisherigen Ergebnisse von Langzeit-Korrosionsuntersuchungen an ausgewählten metallischen Werkstoffen (unlegierte Stähle, Ti 99.8-Pd, Hastelloy C4) in Salzlösungen wurde in früheren Arbeiten ausführlich berichtet z.B. /2,3/. Im

Fälle der keramischen Werkstoffe haben selektierende Untersuchungen /4/ an verschiedenen marktgängigen Materialien gezeigt, daß es einige Materialien gibt, die eine gute Korrosionsbeständigkeit in Salzlösungen erwarten lassen. Diese waren: Al_2O_3 (technische Qualität und Biokeramik), SiC , SiSiC , ZrO_2 und Steatitporzellan. Erste kurzzeitige (maximal 3 Monate) detailliertere Untersuchungen /4/ haben allerdings gezeigt, daß in die Proben aus Al_2O_3 und ZrO_2 Salzlösung eindringt, die sich entlang der Korngrenzen ansammelt. Da ein solcher Effekt längerfristig zu einer starken Korngrenzenkorrosion mit nachfolgendem signifikanten Festigkeitsabfall der Materialien führen könnte, ist für eine sichere Aussage zum Korrosionsverhalten der keramischen Materialien die Durchführung von Langzeit-Korrosionsuntersuchungen notwendig. Über die Ergebnisse solcher Untersuchungen (bis zu 2 Jahren) an den oben genannten Materialien und Fügeproben für einen Behälterverschluß in einer MgCl_2 -reichen Lösung (Q-Lösung) wird im folgenden berichtet. Darüber hinaus wurden zur Abschätzung der Realisierbarkeit eines Endlagergebindes mit keramischem Korrosionsschutz für zwei Basiskonzepte (Einsatz- bzw. Zusatzbehälter, siehe Abschnitt 3) einige orientierende technologische Untersuchungen an Al_2O_3 durchgeführt. Hierbei handelt es sich um die Prüfung seiner Temperaturwechselbeständigkeit beim Einfüllen von HAW-Glas und die Machbarkeit des Verschließens von Al_2O_3 -Behältern mittels Glaslötens bzw. Übergießens mit Glas.

2. Das deutsche Entsorgungskonzept für hochradioaktive Abfälle

Die Entsorgung der hochradioaktiven Abfalllösungen (HAWC) aus der Wiederaufarbeitung von LWR-Brennstoff soll nach dem derzeitigen Planungsstand in folgenden Schritten erfolgen:

- Einschmelzen des HAWC in Borosilikatglas und Abfüllen in Cr-Ni-Stahlkokillen (D = 430 mm, H = 1335 mm). Die maximale Temperatur der Glasschmelze beträgt ca. 1200°C , diejenige an der Kokillenwand ca. 900°C . Anschließend werden die Stahlkokillen auf 300°C - 400°C kontrolliert abgekühlt und dicht verschweißt.
- Oberirdische Zwischenlagerung der bis zu 300°C - 400°C heißen HAW-Kokillen in Luft über einen Zeitraum von ca. 30 Jahren /5/.

- Transport der HAW-Kokillen in das Endlager mit einem Typ B-Behälter, der den mechanischen, thermischen und Strahlenschutz übernimmt.
- Endlagerung der HAW-Kokillen in älterem Steinsalz (geringer H₂O-Gehalt von $\leq 0,1$ Gew.%) in 300 m tiefen Bohrlöchern /5/. Die Kokillen werden bis zu etwa 270 m (etwa 200 Kokillen pro Bohrloch) übereinander gestapelt. Die maximale Temperatur und Gamma-Dosisleistung an der Bohrlochwand betragen 200°C bzw. $4 \cdot 10^4$ rad/h.

Aus dem oben beschriebenen Entsorgungskonzept und der von uns als Entwicklungsziel angestrebten Barrierenfunktion der HAW-Verpackung bei hypothetischen Störfällen im Endlager resultieren eine Reihe von Anforderungen an die keramischen Materialien (vergl. Abschnitt 4).

3. Basiskonzepte für Endlagergebände mit keramischem Korrosionsschutz

Endlagergebäude mit keramischem Korrosionsschutz müssen generell wegen der Schlagempfindlichkeit der Keramik gegen äußere mechanische Einwirkungen bei der Handhabung und dem Transport in das Endlager mit einem Metallbehälter umgeben werden. Der keramische Schutz kann prinzipiell auf zwei Wegen erfolgen:

- Als Einsatzbehälter in einem Stahlbehälter. Das HAW-Glas wird direkt in den keramischen Einsatzbehälter eingefüllt.
- Als Zusatzbehälter zur Aufnahme einer bereits mit HAW-Glas gefüllten und dicht verschweißten Cr-Ni-Stahlkokille.

Ein keramischer Oberflächenschutz in Form von Überzügen, wie sie z.B. durch thermisches Spritzen von Al₂O₃ erzielt werden, wird hier nicht betrachtet, da solche Überzüge nach dem heutigen Stand der Technik /6/ und eigenen Erfahrungen keine ausreichende Dichtheit aufweisen.

Die Maße für den keramischen Behälter sind durch die geplanten Abmessungen der HAW-Metallkokille vorgegeben. Sie betragen für den Einsatzbehälter ca. $D_i = 400$ mm und $H = 1200$ mm, für den Zusatzbehälter $D_i = 450$ mm und $H = 1350$ mm. Abb. 1 zeigt schematisch die beiden Basiskonzepte. Als Verschluss für den keramischen Behälter käme in Frage ein Deckel aus identischem Material. Über die Eignung verschiedener Fügetechniken wird in den folgenden Abschnitten berichtet.

4. Anforderungen an die keramischen Materialien und das Endlagergebäude

Für das Konzept des Zusatzbehälters ergeben sich folgende Anforderungen:

- Keine offene Porosität der Keramik, durch die das Korrosionsmedium (Salzlösungen) an das HAW-Glas gelangen kann.
- Wärmeleitfähigkeit der Keramik gleich oder größer der des HAW-Glases, d.h. $\lambda_{200^\circ\text{C}} \geq 1,3$ W/m.K, damit kein unzulässiger Temperaturanstieg im HAW-Glasblock auftritt.
- Hohe Korrosionsbeständigkeit des Grundmaterials und der Verschlussstelle im Steinsalz und in Salzlösungen bei einer Temperatur bis zu 200°C und einer Gamma-Dosisleistung bis zu $4 \cdot 10^4$ rad/h.
- Die Herstellbarkeit von großen Behältern einschließlich der Verschluss technik muß technisch machbar sein.
- Das Endlagergebäude muß mechanisch stabil gegen die Stapelbelastung im Bohrloch von mindestens 135 t und einem Gebirgsdruck von etwa 40 MPa ausgelegt sein. Letzterer resultiert aus dem lithostatischen Druck in 1000 m Tiefe und der thermisch induzierten Bohrlochkonvergenz.
- Das Endlagergebäude muß so konstruiert werden, daß Zugspannungen nicht auftreten oder sehr klein sind.

- Genehmigungsfähige Werkstoffkennwerte für die Behälterdimensionierung müssen vorhanden sein, oder deren Ermittlung machbar erscheinen.
- Eine genehmigungsfähige Qualitätssicherung muß vorhanden sein, oder deren Aufbau möglich sein.

Für die Verwendung der Keramik als Einsatzbehälter ergeben sich folgende zusätzliche Anforderungen:

- Ausreichende Beständigkeit gegen Temperaturwechsel, wie sie beim Einfüllen der heißen HAW-Glasschmelze auftreten.
- Wärmeausdehnungskoeffizient α kleiner oder gleich dem des HAW-Glases, d.h. $\alpha \leq 8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, um Zugspannungen zu vermeiden.
- Ausreichende Temperatur- und Formbeständigkeit bei der beim Glaseinfüllprozeß zu erwartenden Temperaturbelastung.

5. Stand der Technik zur Realisierung eines Endlagergebindes mit keramischem Korrosionsschutz

Um die Realisierbarkeit eines Keramikbehälters abschätzen zu können, wird im folgenden der Stand der Technik zu den hierzu erforderlichen Teilschritten, wie konstruktive Auslegung, Lebensdauervorhersage, Herstellung keramischer Grundkörper und Verschlusstechnik kurz beschrieben.

5.1 Konstruktive Auslegung und Lebensdauervorhersage

Bei der konstruktiven Realisierung der im Abschn. 3 beschriebenen keramischen Basiskonzepte müssen mechanisch und thermisch induzierte Zugbelastungen berücksichtigt werden. Diese resultieren aus der Herstellung und dem Verschluß der Behälter sowie aus den Randbedingungen des Glaseinfüllprozesses und der Endlagerung. Dadurch wird die Konstruktion eines keramischen Endlagergebindes entscheidend bestimmt durch:

- Spannungsumverteilung im Grundkörper und an der Verbindungsstelle Behälter/Deckel unter Belastung.

- Formgebung und Nachbearbeitung (Maß- und Formtoleranzen).

Aus der Sprödigkeit der keramischen Werkstoffe resultieren folgende konstruktiven Beschränkungen /7/:

- Zugspannungen vermeiden oder möglichst klein halten
- scharfe Kanten und Übergänge vermeiden
- eindeutige Auflage- und Einspannungsbedingungen schaffen
- Punkt- und linienförmige Krafteinleitung unterlassen
- thermische Dehnungen nicht behindern
- starke Temperaturgradienten vermeiden
- große Komponenten durch Schaffung von künstlichen Bruchstellen und Fugen aufbauen. Daraus folgt, daß eine konstruktive Aufgabe mit hohem Schwierigkeitsgrad zu lösen ist.

Ermittelt man den Stand der Technik zur konstruktiven Auslegung und Lebensdauervorhersage mit Keramik /7, 8/, so stellt man fest, daß zwar für ein idealisiertes Vorgehen (Abb. 2) ein Konzept vorhanden ist, jedoch gibt es große Lücken hinsichtlich der Materialkennwerte und der zerstörungsfreien Prüfung. Eine ausführliche Darstellung über die derzeitige werkstoffkundliche Basis findet sich in /9/. Hieraus ist ersichtlich, daß Begriffe und Normen fehlen, belastbare experimentelle Erfahrungen wenig vorhanden sind, und wenn, dann verstreut in Fachliteratur mit oft widersprüchlichen oder völlig unzureichenden Beschreibung der Werkstoffe. Erste verbesserte Ansätze zeigen sich in /10,11/.

Ein möglicher Lösungsweg, um die Schwachstelle zerstörungsfreie Prüfung anzugehen, könnte nach /12/ wie folgt aussehen:

- Vorauswahl durch Röntgenübersichtsaufnahmen
- Rißprüfung durch Ultraschall
- Detailprüfung durch Mikrofokusröhren und gegebenenfalls durch andere Prüfverfahren.

Inwieweit ein solcher Lösungsweg unter Strahlenbelastung und heiße Zellen-Bedingungen für die Prüfung der Behälterverschlußtechnik gangbar ist, ist heute noch völlig offen.

Orientiert man sich bei der Lebensdauervorhersage für ein Endlagergebäude mit keramischem Korrosionsschutz an der Standzeitforderung von 40 Jahren für Kernkraftwerkskomponenten, so stellt man fest, daß für diese Lebensdauervorhersage das Konzept der Basissicherheit entwickelt und angewandt wurde /13/. Die wesentlichsten Parameter zur Gewährleistung dieser Sicherheit sind die hochwertigen Werkstoffeigenschaften, insbesondere die hohe Werkstoffzähigkeit.

Dieses Konzept ist für die Lebensdauervorhersage eines Endlagergebäudes mit keramischem Korrosionsschutz aufgrund der verschiedenen Werkstoffeigenschaften der Keramik nicht anwendbar. Bei der Keramik sind im Gegensatz zu den Metallen bei einer Temperaturbelastung von 200°C (max. Temperatur an der Oberfläche eines Endlagergebäudes) Versetzungsbewegungen und plastische Verformungen nahezu ausgeschlossen. Somit wird die Dauerfestigkeit der Keramik lediglich durch ein unterkritisches langsames Rißwachstum begrenzt. Ein solches Rißwachstum wurde insbesondere bei silikathaltigen Keramiken beobachtet. Unter dem Einfluß äußerer (und auch innerer) Spannungen kann es zu einer stetigen Vergrößerung der immer vorhandenen Mikrorisse führen, so daß bei Erreichen einer kritischen Rißgröße der instabile Bruch eintritt /14/. Beim Einsatz der Keramik in wäßrigen Medien wurde eine Beschleunigung des unterkritischen Rißwachstumes beobachtet /15/.

Die Auslegung eines Al_2O_3 -Endlagerbehälters analog der eines metallischen Behälters, wie sie in /16/ gemacht wurde, ist im Hinblick auf eine Lebensdauervorhersage nicht ausreichend und kann daher nur als eine erste Abschätzung betrachtet werden. Eine belastbare Lebensdauervorhersage für ein Endlagergebäude mit keramischem Korrosionsschutz, die dem Standard der Auslegung metallischer Komponenten entsprechen würde, kann auf der Basis der linearelastischen Bruchmechanik und der Weibull-Theorie /17/ gemacht werden. Dies setzt jedoch voraus die Kenntnis von:

- Änderung der Festigkeitskennwerte der Keramiken unter korrosiven Bedingungen
- Unterkritisches Rißwachstum im Korrosionsmedium
- Spannungszustand für jedes Volumenelement des Bauteils.

Ist der Kenntnisstand vollständig, so sind im Prinzip nach /18/ alle Voraussetzungen geschaffen, um die Fragen zu beantworten:

I Hält das Endlagergebäude prinzipiell ?

II Wie lange ist das Endlagergebäude funktionstüchtig bzw. wann und mit welcher Ausfallwahrscheinlichkeit fällt das Endlagergebäude aus?

5.2 Herstellungsverfahren

Allgemein gilt, daß die Herstellung großer Bauteile nur bei wenigen Keramiken Stand der Technik ist. Die notwendigen Fertigungstechniken sind bei einzelnen Keramiken sehr unterschiedlich weit entwickelt und werden meist nur von wenigen Firmen beherrscht.

Da die Eigenschaften von keramischen Behältern von dem Formgebungsverfahren und dem nachfolgenden Brennen der keramischen Bauteile maßgeblich beeinflußt werden, ist auf die Übertragbarkeit von Ergebnissen aus kleinen Proben auf große Bauteile zu achten. Die wichtigsten Formgebungsverfahren sind Strangpressen, Schlickerguß, isostatisches Pressen und heißisostatisches Pressen. Eine Beschreibung dieser Verfahren findet sich in /19,20/. Zur Bewertung ihrer Eignung für die hier diskutierten Verhältnisse wird im folgenden in die Problematik der Anwendung der verschiedenen Verfahren einschließlich des Brennens eingegangen.

Strangpressen

Mit diesem Verfahren sind nur einfache Geometrien, z.B. Rohre herstellbar. Begrenzt werden die Abmessungen von extrudierten Rohren durch das Verhältnis Rohrdurchmesser zu Wandstärke. Je größer der Durchmesser des Rohres ist, desto größer muß auch die Wandstärke sein, damit das Teil nach der Formgebung, im grünen Zustand, mechanisch stabil ist. Andererseits kann die Wandstärke nicht zu hoch werden, da sonst Fließvorgänge des Materials beim Extrudieren eine ungleichmäßige Verdichtung in der Wand ergeben, woraus Verzug und Spannungen beim Sintern resultieren.

Schlickerguß

Das Schlickergußverfahren wird bevorzugt für komplizierter geformte Teile angewandt. Es wird aber häufig auch zur Herstellung von größeren Tiegeln verwendet. Die besten Ergebnisse liefert es bei relativ dünnwandigen Bauteilen, während bei großen Bauteilen, die auch große Wandstärken erfordern, Sedimentationserscheinungen und Schlierenbildung im Schlicker zu einer inhomogenen Verdichtung führen. Beim Trocknen inhomogen verdichteter Teile treten Risse auf, die das Werkstück zerstören.

Die Schwindung, die beim Trocknen auftritt, ist auch der Grund warum sehr große Tiegel nicht mit diesem Verfahren hergestellt werden können. Die unterschiedliche Richtung des Trockenschwundes von Tiegelwand und Tiegelboden führt zu Trocknungsrisen.

Tiegel in den Abmessungen der HAW-Behälter können somit weder durch Schlickerguß noch durch Strangpressen in einem Arbeitsgang hergestellt werden. In jedem Fall kann nur ein Zylinder hergestellt werden, an den ein Boden, der nach einem anderen Herstellungsverfahren hergestellt wurde, angarniert wird. Bei diesem Vorgehen werden aber wieder zwei Bauteile mit unterschiedlicher Verdichtung kombiniert, so daß beim Brand Probleme zu erwarten sind.

Isostatisches Pressen

Das druckübertragende Medium ist hierbei in der Regel Öl. Dieses Verfahren ermöglicht eine sehr gleichmäßige Verdichtung des Pulvers und damit auch die Herstellung größerer Tiegel in einem Stück. Nachteilig bei diesem Verfahren sind die hohen Kosten der Ausrüstung zur Fertigung großformatiger Teile.

Heißisostatisches Pressen

Beim heißisostatischen Pressen (HIP) wird das Material ebenfalls isostatisch mit Druck beaufschlagt, zusätzlich werden hohe Temperaturen angewendet. Das druckübertragende Medium ist hierbei Glas, so daß die Formkörper entweder zunächst vorgesintert werden müssen, so daß sie gasdicht sind, oder es muß ein gasdichtes Hüllmaterial verwendet werden. Die gasdichten Hüllmaterialien müssen eine Kombination verschiedenster Eigenschaften besitzen. Sind bei Al_2O_3 noch Metallkokillen verwendbar, so müs-

sen bei SiC auf Grund der deutlich höheren Temperaturen andere Lösungen gefunden werden. Bei kleineren Bauteilen wird mit Glasschüttungen gearbeitet, die damit verbundenen Probleme sind aber noch nicht alle gelöst. Die Kosten für die Ausrüstung sind außerordentlich hoch. Das HIP'en wurde von ASEA /21/ für die Fertigung von großen Al_2O_3 -Behältern entwickelt. Bei SiSiC ist es nicht anwendbar, da hier kein normales Sintern sondern ein Infiltrationsprozeß angewendet wird.

Brennen von keramischen Bauteilen

Beim Sintern von Oxid-Keramiken, wie Aluminiumoxid, tritt eine Verdichtung auf, die von einem Volumenschwund begleitet wird. Ein ungleichmäßiger Volumenschwund erzeugt Spannungen im Bauteil, die umso kritischer werden, je größer das Bauteil ist. Reines Aluminiumoxid muß bei Temperaturen oberhalb $1800^{\circ}C$ gesintert werden, wenn man ein gasdichtes Material erhalten will. Um diese Sintertemperatur zu erniedrigen, werden sogenannte Sinterhilfsmittel, bevorzugt Siliziumoxid und Magnesiumoxid, zugegeben. Diese Sinterhilfsmittel führen jedoch zur Ausbildung einer Korngrenzphase, die nach den Ergebnissen dieser Arbeit vom Korrosionsmedium angegriffen wird. Für die Herstellung extrem reiner und feinkörniger Aluminiumoxidkeramik (Biokeramik) müssten spezielle Sinterverfahren entwickelt werden. Diese Sinterverfahren sind bislang nur an kleinen Bauteilen, wie sie in der Biotechnik Verwendung finden, erprobt.

Das Sintern von Nichtoxidkeramiken, wie Siliziumkarbid erfolgt unter ganz anderen Bedingungen als das von Oxidkeramiken. Um Siliziumkarbid überhaupt sintern zu können, sind extrem feinkörnige Pulver (Submikron-Pulver) erforderlich und außerdem müssen spezielle Sinterhilfsmittel zugesetzt werden. Trotzdem liegen die erforderlichen Sintertemperaturen noch extrem hoch (bis $2000^{\circ}C$), wobei in Argon gesintert werden muß, um eine Oxidation bzw. Zersetzung zu verhindern. Sinteröfen, die diese Anforderungen erfüllen, sind extrem teuer und heute nur für kleinere Bauteile vorhanden.

Der Reaktionsbrand, der zur Herstellung von SiSiC entwickelt wurde, läßt sich nicht mit dem Sintern von Oxidkeramiken oder auch von SiC vergleichen. Bei der Herstellung von SiSiC wird eine Mischung von Siliziumkarbidpulver, Kohlenstoff und organischen Bindemitteln hergestellt und durch eines der oben beschriebenen Formgebungsverfahren geformt. Anschließend wird das organische Bindemittel pyrolysiert, wobei ein poröser Körper entsteht, der aus Siliziumkarbid und Kohlenstoff besteht. In diesem Zustand ist der Formkörper leicht durch Schleifen bearbeitbar. Beim Silizierungsbrand wird der SiC-Formkörper mit schmelzflüssigem Silizium in Kontakt gebracht. Dieses infiltriert die Poren, reagiert mit dem freien Kohlenstoff zu SiC und füllt schließlich nach dem Abreagieren des gesamten Kohlenstoffs den restlichen Porenraum in Form von metallischem Silizium aus. Der Silizierungsbrand ist der kritischste Verfahrensschritt bei der Herstellung dieses Materials. Jede Bauteilgröße und jede unterschiedliche Wandstärke erfordert eine sorgfältige Anpassung der Verfahrensparameter. Die Silizierung begrenzt auch die Wandstärke eines Bauteils, da es nicht möglich ist, Teile, die dicker als ca. 25 mm sind, gleichmäßig und spannungsfrei zu silizieren.

Die Bewertung der Formgebungsverfahren und des Brennvorganges sowie die Befragung verschiedener Hersteller ergeben, daß der keramische Grundkörper in den geforderten Abmessungen herstellbar ist und daß bevorzugt das isostatische Preßverfahren angewandt werden sollte. Die Begrenzungen liegen im Bereich der apparativen Ausstattung, bei den erforderlichen Ofenabmessungen und im Verfahrensprozeß bei der gleichmäßigen Temperaturführung des Brennvorgangs. Ferner kann festgestellt werden, daß mit Silikatkeramik (z.B. Steatit KER 220) und Oxidkeramik (z.B. Al_2O_3 KER 710) Erfahrungen bei der Herstellung von Großkörpern (Hochspannungsisolatoren, Rohre für den Ofenbau) vorliegen. Mit Nichtoxid- und Ingenieurkeramik (z.B. SiC, Al_2O_3 -Biokeramik) hingegen liegen keine Erfahrungen vor bzw. nur für relativ kleine Teile. In jedem Fall ist festzuhalten, daß die Herstellung großer Tiegel nicht Stand der Technik ist (im Sinne von routinemäßig beherrscht), und auf der Basis der Erfahrungen bei der Herstellung von Prototypen eine Fertigungsentwicklung durchgeführt werden muß.

5.3 Verschlußtechniken

Fügetechniken zum Verbinden von Bauteilen aus Keramik sind deutlich weniger bekannt als für Metalle oder Kunststoffe. Der Stand der Fügetechnik für Keramik ist gekennzeichnet durch eine Vielzahl von speziellen Verbindungstechniken zur Lösung von spezifischen Problemen, insbesondere bei der Elektrokeramik, wie Porzellan, Steatit, Al_2O_3 etc. Qualitätsstandards für keramische Verbindungen, wie sie bei geschweißten metallischen Bauteilen in der Kerntechnik vorhanden sind, gibt es nicht. Es fehlen Normen und Vorschriften für Fügeverfahren und Qualitätskontrolle.

Die Asea Lepper GmbH, die das heißisostatische Pressen für Al_2O_3 -Tiegel für die HAW-Entsorgung entwickelte, verwendet das gleiche Verfahren, um diese Behälter gasdicht zu verschließen /21/. Hierbei wird eine Temperatur von mindestens 1350°C und ein zusätzlicher Druck von ca. 100 MPa an der Verbindungsstelle angewendet. Die Abkühlung nach dem Fügeprozeß muß außerordentlich langsam erfolgen, um Spannungen im Bauteil zu vermeiden. Der gesamte Abkühlprozeß dauert ca. 5 Tage. Der Prozeß ist somit apparativ und zeitlich sehr aufwendig. Außerdem ist zu berücksichtigen, daß es durch die hohe Verbindungstemperatur zu einem erneuten Schmelz- und Abkühlprozeß des HAW-Glases kommen wird. Alternative Verbindungstechniken für große Al_2O_3 -Behälter mit vergleichbarem Entwicklungsstand sind zur Zeit nicht bekannt.

Fügetechniken für SiSiC sind relativ weit entwickelt und auf große Tiegel übertragbar. Die für die Konstruktion erforderlichen Kennwerte sind jedoch nicht ausreichend bekannt. Für SiC gibt es nur in Ansätzen Fügetechniken; möglich ist z.B. heißisostatisches Pressen. Hier sind aber, verglichen mit den anderen Materialien, noch die meisten Arbeiten zu leisten.

Aussagen über das Verhalten von Behälterverschlüssen unter korrosiven Bedingungen, wie sie bei einem Störfall im Endlager auftreten können, sind auch nicht in Ansätzen vorhanden. Aus diesem Grunde wurde in dieser Arbeit das Korrosionsverhalten diffusionsgeschweißter und hochtemperaturgelöteter Keramikfügeproben mittels Glas untersucht.

6. Untersuchungen an keramischen Materialien und Fügeverbindungen für einen Behälterverschluß

Das Untersuchungsprogramm setzt sich zusammen aus:

- Detaillierten Langzeit-Korrosionsuntersuchungen an vorausgewählten Materialien zur Ermittlung ihres Zeit- und Temperaturverhaltens in einer bei hypothetischen Störfällen im Endlager repräsentativen Salzlösung (Q-Lösung). Die Auswahl der zu untersuchenden Materialien erfolgte auf der Basis kurzzeitiger (Dauer: 2-5 Wochen) selektierender Untersuchungen an einer Reihe handelsüblicher keramischer Werkstoffe /4/.
- Untersuchungen zur Korrosionsbeständigkeit von keramischen Fügeproben (Al_2O_3 , SiC, SiSiC) mittels Diffusionsschweißens (mit und ohne metallischen Zwischenschichten) und Glaslötens.
- Orientierenden Untersuchungen an Al_2O_3 zur Ermittlung seiner Temperaturwechselbeständigkeit beim Einfüllen von HAW-Glasschmelze sowie zur Prüfung der Machbarkeit eines Behälterverschlusses mittels Glaslötens bzw. Übergießens mit Glas.

Bevor auf die Ergebnisse der detaillierten Langzeit-Korrosionsuntersuchungen eingegangen wird, werden zum Verständnis für die Materialauswahl die Ergebnisse der bisherigen selektierenden Untersuchungen zusammengefaßt. Eine ausführliche Beschreibung dieser Ergebnisse findet sich in /4/.

6.1 Zusammenfassung der Ergebnisse bisheriger selektierender Korrosionsuntersuchungen an keramischen Materialien

Für die selektierenden Korrosionsuntersuchungen wurden Materialien aus den Gruppen Silikatkeramik, Oxidkeramik und Nichtoxidkeramik ausgewählt. Die geprüften Materialien mit einer kurzen Charakterisierung zeigt Tab.1. Die Untersuchung der Materialien erfolgte unter angenommenen Störfallbedingungen in einem Endlager in einer repräsentativen MgCl_2 -reichen quinä-

ren Salzlösung. Diese Salzlösung (Q-Lösung) hat bei 55°C folgende Zusammensetzung (Gew.-%): 26,8 % MgCl₂, 4,8 % KCl, 1,4 % MgSO₄, 1,4 % NaCl, 65,7 % H₂O.

Zur Simulation der Nachlösung von reinem NaCl bei den höheren Endlager-temperaturen ($T \leq 200^{\circ}\text{C}$) in einem HAW-Bohrloch wurden 1,7 g NaCl pro 100 g Lösung hinzugegeben.

Die Untersuchungen erfolgten in Autoklaven bei $T = 200^{\circ}\text{C}$ und $p = 13 \text{ MPa}$ (130 bar). Die gewählte Temperatur entspricht nach dem deutschen HAW-Bohrlochkonzept der maximalen Oberflächentemperatur der HAW-Kokillen und der Druck dem hydrostatischen Druck in einer Tiefe von 1000 m (HAW-Endlagerbereich) bei postuliertem Vollaufen des Endlagers. Die Prüfzeit der Werkstoffe im Korrosionsmedium betrug 2-5 Wochen.

Der Korrosionsangriff der Werkstoffe im Medium wurde mittels Gravimetrie und rasterelektronenmikroskopischer (REM) Untersuchungen ermittelt. Tabelle 2 zeigt die gravimetrisch ermittelten Gewichtsänderungen der Materialien im Korrosionsmedium unter den verwendeten Prüfbedingungen. Die erhaltenen Gewichtsänderungen sind Bruttobeträge, die durch Überlagerung der verschiedensten Prozesse zustande kommen. Grundsätzlich läßt sich feststellen, daß sie einen Differenzbetrag zwischen wegkorrodiertem Material und ggf. anhaftenden und/oder eingedrungenen probenfremden Bestandteilen darstellen. Ohne eine genaue Differenzierung vorzunehmen, werden die aus den selektierenden Untersuchungen gewonnenen Ergebnisse wie folgt beurteilt:

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

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

- c) Kleine Gewichtsabnahmen lassen das Material als geeignet erscheinen, wobei später im Detail untersucht wurde, ob hier nicht etwa eine hohe Gewichtsabnahme infolge von Korrosion durch eine fast eben so große Gewichtszunahme durch aufgenommene probenfremde Bestandteile kompensiert wird.
- d) Kleine Gewichtszunahmen lassen ebenfalls das Material als geeignet erscheinen.

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

Aufgrund der Ergebnisse der gravimetrischen und REM-Untersuchungen wurden für detaillierte Korrosionsuntersuchungen folgende Materialien ausgewählt:

1. Al_2O_3 : Es zeigte bei den selektierenden Untersuchungen die höchste Korrosionsbeständigkeit von allen untersuchten Materialien. Darüber hinaus werden aus diesem Material bereits Behälter der gewünschten Größe großtechnisch hergestellt.
2. SiSiC : In den kurzzeitigen Experimenten war es nach dem Al_2O_3 das zweitbeständigste Material. Ferner besitzt dieser Werkstoff wegen der metallischen Phase gute Fügeigenschaften für die Herstellung eines Behälterverschlusses. Für die Herstellung von großen Behältern sind allerdings nach Auskunft der Hersteller weitere Entwicklungsarbeiten notwendig.
3. Steatitporzellan: Es zeigte einen deutlichen, jedoch tolerierbaren Korrosionsangriff der Oberfläche. Da Steatitporzellan eine preiswerte Herstellung von Behältern auf relativ einfache Weise erlaubt, wurde ihm der Vorzug gegenüber dem von der Korrosion her als gleich zu bewertenden $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ -Spinell gegeben.
4. ZrO_2 : Seine Korrosionsbeständigkeit entsprach derjenigen von Steatitporzellanporzellan. Wie bei SiSiC sind zur Herstellung von großen Behältern aus ZrO_2 weitere Entwicklungsarbeiten notwendig.

5. SiC (98% SiC): Es zeigte in den selektierenden Untersuchungen keinen signifikanten Korrosionsangriff. Darüber hinaus besitzt dieser Werkstoff bekanntlich eine gute Temperaturwechselbeständigkeit. Da in den selektierenden Untersuchungen wegen der unzureichenden Probendichte ein geringfügiges Eindringen des Korrosionsmediums festgestellt wurde, wurden für die detaillierten Untersuchungen dichtere SiC-Proben verwendet. Hinsichtlich der Herstellbarkeit von Behältern aus SiC gilt das gleiche wie bei SiSiC und ZrO_2 .

Die Materialien Zirkonmullit, Zirkonsilicat, Al_2O_3/ZrO_2 , TiO_2 und Si_3N_4 wurden für die detaillierten Untersuchungen ausgeschieden, da die untersuchten Werkstoffproben eine geringe bis mittlere offene Porosität aufwiesen, die nach der Auslagerung zu starken Gewichtszunahmen durch eingedrungene Bestandteile des Korrosionsmediums führte. Ebenfalls ausgeschieden wurden MgO, welches sich nach der Auslagerung vollständig umgesetzt hatte (im wesentlichen in Magnesiumhydroxid und Magnesiumchloridhydrat) und Hartporzellan wegen des Herauslösen der Glasphase infolge Korrosion.

6.2 Detaillierte Korrosionsuntersuchungen an keramischen Materialien

6.2.1 Untersuchte Werkstoffe und Prüfbedingungen

Die für die Detailuntersuchungen ausgewählten Materialien Al_2O_3 , Steatitporzellan, ZrO_2 , SiC und SiSiC mit ihren wichtigsten Eigenschaften sind in Tab. 3 angegeben. Zum besseren Verständnis der Korrosion von SiSiC wurde zusätzlich das Korrosionsverhalten des zur Infiltration von SiC verwendeten Si untersucht. Besonderes Gewicht wurde bei den Untersuchungen auf das Al_2O_3 gelegt. Dieses Material läßt sich in einem breiten Qualitätsrahmen variieren. Es wurden daher in den detaillierten Untersuchungen drei Al_2O_3 -Qualitäten geprüft:

1. Ein grobkörniges Produkt, $Al_2O_3(3)$, aus dem großtechnisch Behälter der geforderten Größe bereits hergestellt worden sind.

2. Ein feinkörniges Al_2O_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 Al_2O_3 -Qualitäten dienen soll. Aus $\text{Al}_2\text{O}_3(2)$ lassen sich zur Zeit keine Behälter herstellen.

Als Korrosionsmedium wurde wie bei den selektierenden Untersuchungen die Störfallrelevante quinäre Salzlösung Q verwendet. In diesem Medium wurde das Zeit- und Temperaturverhalten der Korrosion der Werkstoffe bei $T = 80^\circ\text{C}$, 160°C und 200°C und Prüfzeiten bis zu 2 Jahren untersucht. Der Druck des Korrosionsmediums betrug dabei 13 MPa.

6.2.2 Probenpräparation und Probenbehandlung

Für die Untersuchungen wurden Proben mit vorbehandelter Oberfläche verwendet. Hierzu wurden die aus größeren Probenstücken herausgesägten Proben geschliffen und poliert. Die Al_2O_3 - und ZrO_2 -Proben wurden zusätzlich bei 1400°C bzw. 1500°C 1 Stunde lang getempert, um die starke Oberflächenbeschädigung durch das Sägen und den Einfluß der Brennhaut auf die Korrosion zu eliminieren. Alle Werkstoffproben wurden vor der Auslagerung gereinigt (in Aceton im Ultraschallbad, 1 Stunde Kochen in destilliertem Wasser) und danach bei 110°C auf Gewichtskonstanz getrocknet.

Als Probengefäße dienten Teflongefäße mit einem Volumen von 90 ml. In jedes davon wurden drei Keramikproben für Gewichtsbestimmung sowie eine für REM- und Mikrosondenuntersuchungen so eingesetzt, daß sie von der Q-Lösung umspült wurden. Anschließend wurden die Teflongefäße in Stahlautoklaven eingesetzt und in Wärmeschränken bei den im Abschn. 6.2.1 angegebenen Bedingungen gelagert.

6.2.3 Untersuchungsmethoden

Der Korrosionsangriff der Materialien in der Q-Lösung wurde ermittelt durch:

- Gravimetrische Bestimmung der Gewichtsänderung der Proben im Korrosionsmedium. Von der Gravimetrie wird eine integrale Beurteilung des Korrosionsverhaltens erwartet.
- Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung (REM) der korrodierten Probenoberfläche auf lokale Angriffe und Ablagerungen des Korrosionsmediums.
- Mikrosondenuntersuchung korrodiierter Proben hinsichtlich lokaler Veränderung der Materialzusammensetzung, eingedrungener Bestandteile (Art und Menge) des Korrosionsmediums in die Proben und Tiefe des Korrosionsangriffs.
- Ermittlung der Festigkeitsänderung (Biegefestigkeit) der Materialien nach der Korrosion.

Darüber hinaus wurde bei dem technischen $\text{Al}_2\text{O}_3(3)$ seine Anfälligkeit gegenüber Spannungsrißkorrosion geprüft.

Zur Ermittlung der Gewichtsänderung im Korrosionsmedium wurden die Proben nach der Entnahme in Aceton und im Ultraschallbad in destilliertem Wasser gereinigt und 1 Stunde in destilliertem Wasser gekocht. Anschließend wurden die Proben zur Entfernung evtl. eingedrungener Q-Lösung in kleinen Poren und Spalten in Autoklaven in destilliertem Wasser bei 80°C und 13 MPa 24 Stunden ausgelagert. Bei den 720 Tage-Proben wurde die Reinigung in Autoklaven zweimal durchgeführt. Für jede Versuchstemperatur und Auslagerungszeit wurden 3 Parallelproben verwendet.

Für die REM-Untersuchungen wurde die Methode der Zielpräparation angewandt. Hierzu wurden von jeder untersuchten Probe 10 verschiedene, eindeutige definierte Stellen jeweils vor und nach der Auslagerung verglichen. Mit Ausnahme von SiSiC und Si wurden für die Untersuchungen alle Werkstoffproben mit Gold bedampft. Die Untersuchung von SiSiC und Si im REM konnte ohne Bedampfung mit Gold durchgeführt werden, da diese selbst elektrisch leitend sind. Für die Mikrosondenuntersuchungen wurden die REM-Proben mit einer Low-speed-Säge halbiert. Bei den nicht elektrisch leitenden Proben wurde die zu untersuchende Trennfläche mit Kohlenstoff bedampft. Da die Proben nicht zusätzlich mit destilliertem Wasser in Autoklaven gereinigt wurden, war damit zu rechnen, daß evtl. eingedrungene Bestandteile des Korrosionsmediums noch in den Proben vorhanden waren. Auf ein Polieren der untersuchten Trennfläche wurde bewußt verzichtet, da beim Sägen vorwiegend ganze Körner aus der Matrix gelöst wurden und damit eine Oberfläche entsteht, die größtenteils aus dem Material der Korngrenzen besteht.

Von den so vorbereiteten Proben wurden mit einer Cameca-Elektronenstrahlmikrosonde Konzentrationsprofile (gerastete Fläche: 30 x 30 µm) der Elemente Al, Si, Ca, Mg, Na und Cl in Abhängigkeit von der Probentiefe aufgenommen.

Al, Si und Ca stammen aus der Probe bzw. deren Bindephasen, während Mg, Na und Cl sowohl aus der Probe als auch aus dem Korrosionsmedium stammen können. Eine Differenzierung zwischen vorhandenem und eingedrungenem Mg, Na und Cl erfolgte durch Vergleich der Konzentrationsprofile dieser Elemente vor und nach der Korrosion. Als Standardproben wurden zur Eichung die Oxide von Al, Si, Mg und Ca sowie Kochsalz für Na und Cl verwendet. Die Tiefeninformation bei den Meßbedingungen betrug etwa 3 bis 5 µm. Der Sauerstoffgehalt bei Al₂O₃ bzw. der Kohlenstoffgehalt bei SiC und SiSiC wurde stöchiometrisch nach den anderen nachgewiesenen Elementen bestimmt.

Da sich eine signifikante Korrosion der Materialien in einer Festigkeitsverminderung bemerkbar machen muß, wurde die Änderung der Biegefestigkeit der relativ korrosionsbeständigsten Werkstoffe, technisches Al₂O₃ (3), Biokeramik Al₂O₃ (5) und SiC nach der Auslagerung im Korrosionsmedium gemessen. Die Untersuchungen wurden mit einer 4-Punkt-Biegevorrichtung bei

einer Belastungsgeschwindigkeit von 10^{-2} cm/min. durchgeführt. Die Proben wurden so belastet, daß eine korrodierte Seite der Proben durch die Biegevorrichtung zugbelastet wurde. Die Biegefestigkeit wurde an Luft bei 22°C bestimmt. Pro Auslagerungsbedingung wurden bei der Biokeramik Al_2O_3 (5) mindestens 9 Festigkeitswerte, bei dem technischen Al_2O_3 und SiC jeweils 15-20 Festigkeitswerte ermittelt.

Die Prüfung der Anfälligkeit von technischem Al_2O_3 (3) gegenüber Spannungsrißkorrosion im Korrosionsmedium erfolgte an planparallel geschliffenen Al_2O_3 -Ringen (Außendurchmesser: 3,3 cm, Dicke: 5 mm), die auf 44% der Bruchdehnung zugbelastet waren. Hierzu wurden die Ringe mittels Sägens mit einem Spalt von $0,358 \pm 0,01$ mm versehen und durch das Einbringen von Al_2O_3 -Plättchen in den Spalt auf das gewünschte Maß von 44% der vorher ermittelten Bruchdehnung gedehnt. Die nach der Dehnung entstandene Spaltbreite der Ringe betrug $0,431 \pm 0,008$ mm. Anschließend wurden die Al_2O_3 -Ringe in Q-Lösung und zum Vergleich auch in Luft bei 160°C und 200°C ausgelagert. Die Prüfzeit betrug 1 Jahr, wobei pro Auslagerungsbedingung 6 Ringe eingesetzt wurden.

Die Aussage über eine Empfindlichkeit von technischem Al_2O_3 (3) gegenüber Spannungsrißkorrosion im Korrosionsmedium wurde getroffen durch:

- Vergleich der Festigkeitswerte im Korrosionsmedium mit denen in Luft
- Vergleich der Spaltbreite der Ringe nach der Auslagerung in Q-Lösung mit derjenigen vor der Auslagerung.

Tritt nach der Auslagerung eine Aufweitung der Spaltes auf, so ist mit einer möglichen Mikrorißbildung während der Belastung im Medium zu rechnen. Das evtl. Auftreten von Mikrorissen wurde mit dem Mikroskop überprüft. Außerdem wurden die Ringe mit einer wasserlöslichen Tinte auf Risse untersucht.

6.2.4 Ergebnisse und Diskussion

Nach der Auslagerung in der Q-Lösung und Reinigung in kochendem destilliertem Wasser zeigten die Materialien hinsichtlich ihrer Massenänderung ein stark unterschiedliches Verhalten. Während bei den Proben aus hochreinem Al_2O_3 (2), Steatitporzellan, SiSiC und Si ein Gewichtsverlust auftrat, war bei technischem Al_2O_3 (3) und ZrO_2 (3) bereits nach relativ kurzen Prüfzeiten (90 Tage) eine Gewichtszunahme festzustellen. Ebenfalls eine Gewichtszunahme trat nach langen Versuchszeiten (720 Tage) auch bei den als sehr dicht zu bezeichnenden Werkstoffen Al_2O_3 (5)-Biokeramik und SiC auf.

Da bereits in früheren kurzzeitigen Untersuchungen /4/ das Eindringen von Q-Lösung in einigen keramischen Materialien festgestellt wurde, wurden die Werkstoffproben, wie im Abschnitt 5.2.3 beschrieben, zusätzlich in Autoklaven bei 80°C und 13 MPa in destilliertem Wasser gereinigt. Dadurch sollte überprüft werden, ob die Gewichtszunahme der Proben auf eingedrungenes Korrosionsmedium zurückzuführen ist, bzw. ob nicht etwa eine höhere Gewichtszunahme durch Aufnahme von Q-Lösung zum Teil kompensiert wurde. Die nach dieser Reinigungsbehandlung ermittelten Massenänderungen der Proben werden im folgenden zusammen mit den Ergebnissen der REM- und Mikrosondenuntersuchungen diskutiert. In den Fällen, wo eingedrungenes Korrosionsmedium eindeutig nachgewiesen wurde, wurde auf eine Darstellung der gravimetrischen Ergebnisse verzichtet, da sie zur Beschreibung des Korrosionsverhaltens der Materialien nicht aussagekräftig sind.

Technisches Al_2O_3 (3)

Nach der Reinigungsbehandlung in Autoklaven nahm das Gewicht der Proben ab, wobei die 720-Tage-Proben bei 200°C immer noch eine Gewichtszunahme im Vergleich zum Ausgangsgewicht aufwiesen. In dem anschließend analysierten Wasser wurde neben Mg^{2+} -Ionen auch die stöchiometrisch entsprechende Menge an Cl^- -Ionen nachgewiesen. Bei fast allen Proben war eine sehr gute Übereinstimmung zwischen der Gewichtsabnahme nach der Autoklavenreinigung und der aus den Proben herausgelösten Salzmenge. Damit wird deutlich, daß bei Al_2O_3 (3) mit zwei konkurrierenden Prozessen, nämlich

dem kongruenten Auflösen des Werkstoffs durch Korrosion und dem Eindringen von Korrosionsmedium in die Proben, zu rechnen ist. Ferner ist festzustellen, daß sich das in die Spalten und Risse der Proben eingedrungene Medium trotz der mehrfachen Reinigung nicht vollständig entfernen ließ. Damit ist eine Vorhersage über das Langzeit-Korrosionsverhalten von technischem $\text{Al}_2\text{O}_3(3)$ aus den gravimetrischen Untersuchungen nicht möglich. Im allgemeinen kann festgestellt werden, daß das bereits in kurzzeitigen Experimenten festgestellte Eindringen von Korrosionsmedium in die Proben mit zunehmender Versuchszeit und Temperatur in verstärktem Maße auftrat.

Die REM-Untersuchungen von $\text{Al}_2\text{O}_3(3)$ -Proben, die bis zu 200°C , 90 Tage ausgelagert waren, zeigen keinen sichtbaren Angriff der Oberfläche, jedoch sind entlang der Korngrenzen Ablagerungen des Korrosionsmediums festgestellt worden. Bei längeren Versuchszeiten (720 Tage) ist bei allen Prüftemperaturen (80°C , 160°C , 200°C) ein Angriff der Korngrenzen durch eingedrungene Q-Lösung aufgetreten. Bei 80°C ist der Korrosionsangriff von $\text{Al}_2\text{O}_3(3)$ noch gering, bei 160°C lösen sich durch die Korrosion einzelne Al_2O_3 -Körner aus der Probenoberfläche. Noch stärker ist die Korrosion bei 200°C . Der Vergleich von REM-Aufnahmen (Abb. 3 und 4) von der gleichen Probenstelle vor und nach der Auslagerung bei 200°C , 720 Tage zeigt, daß sich ein größerer Bereich aus der Probenoberfläche herausgelöst hat, außerdem sind kleinere Körner von der Oberfläche abgelöst. Es wird damit gezeigt, daß Q-Lösung langfristig die Korngrenzen korrodiert, was schließlich zum Ablösen von ganzen Körnern führt. Die Al_2O_3 -Körner selbst werden, soweit man aus den REM-Untersuchungen beurteilen kann, nicht korrodiert.

Die Mikrosondenuntersuchung von korrodierten $\text{Al}_2\text{O}_3(3)$ -Proben zeigt bereits bei 80°C und relativ kurzer Auslagerungszeit (91 Tage) im Medium ein geringfügiges Eindringen von Chlor in die Proben bis zu einer Tiefe von ca. $60\ \mu\text{m}$. Mit zunehmender Temperatur (160°C , 200°C) und Versuchszeit (270 Tage, 720 Tage) wird ein weiteres Fortschreiten der Chloreindringung sowie das Eindringen von Na und Mg nachgewiesen. Als Beispiel für die Ergebnisse der Mikrosondenuntersuchungen zeigt Abb. 5 die Konzentrationsprofile (Linienprofile) der Elemente Al, Ca, O, Si, Na, Mg und Cl als Funktion der Probentiefe für eine $\text{Al}_2\text{O}_3(3)$ -Probe, die 720 Tage lang bei 200°C in Q-Lösung ausgelagert wurde. Man erkennt daraus, daß Na, Mg und

Cl in der Probenmitte stark angereichert sind. Vergleicht man die Profile von Na und Mg mit dem von Cl, so stellt man fest, daß Na und Mg als Chloride in der Probe vorliegen. Die maximale Eindringtiefe der Chloride ist $\geq 1,5$ mm. Dies bedeutet bei einer mittleren Probenstärke von 3 mm, daß die Probe vollständig von der Q-Lösung durchsetzt ist. Die gemessenen stärkeren Schwankungen der Aluminiumkonzentration sind auf die rauhe Probenoberfläche sowie auf das Herauslösen von gelockerten Körnern bei der Probenpräparation zurückzuführen. Die gefundenen Ca- und Si-Gehalte stammen aus der Probe, sie werden als Sinterhilfsmittel zu Al_2O_3 zugegeben. Die Konzentrationsprofile dieser Elemente nach der Korrosion lassen keine wesentliche Veränderung gegenüber den unkorrodierten Proben erkennen.

Die Ergebnisse der Biegefestigkeitsuntersuchungen an dem technischen $\text{Al}_2\text{O}_3(3)$ zur Ermittlung des Einflusses der Korngrenzenkorrosion auf die Festigkeit des Materials sind in Abb. 6 dargestellt. Die Standardabweichungen der Meßwerte (15-20 Messungen pro Meßwert) sind mit angegeben. Verglichen mit der unkorrodierten Probe, zeigt der Werkstoff mit zunehmender Versuchstemperatur und Auslagerungszeit im Korrosionsmedium einen starken Festigkeitsabfall. Dies kann durch die in den REM- und Mikrosondenuntersuchungen erwiesene Korngrenzenkorrosion und die damit verbundene Lockerung des Gefüges erklärt werden.

Die Ergebnisse der Spannungsrißkorrosionsuntersuchungen an zugbelasteten Ringen aus technischem $\text{Al}_2\text{O}_3(3)$ sind am Beispiel der 360 Tage-Proben (maximale Prüfzeit) in Abb. 7 dargestellt. Diese Abbildung zeigt die gemessenen Werte für die Festigkeit der Ringe nach der Auslagerung in Luft und in Q-Lösung bei 160°C und 200°C . Zum Vergleich ist auch der Wert für die Festigkeit der Ringe in Luft bei 22°C aufgeführt. Die Festigkeit der Proben nimmt selbst in Luft bei hohen Temperaturen im Vergleich zu der Anfangsfestigkeit merklich ab, was auf ein unterkritisches Rißwachstum hinweist. Die in Q-Lösung ausgelagerten Proben zeigen einen wesentlich stärkeren Festigkeitsverlust als in Luft, die Restfestigkeit ist sehr klein. Ein bei 160°C ausgelagerter Ring war schon im Teflonbehälter zerbrochen. Bei zwei weiteren bei 200°C ausgelagerten Ringen wurden Risse von 0,3 mm und 1,8 mm festgestellt. Einen Hinweis auf eine durch Zugspannung induzierte Korrosion gibt auch die festgestellte starke Spaltaufweitung der

in Q-Lösung ausgelagerten Ringe. Damit ist bei Auslagerung von technischem $\text{Al}_2\text{O}_3(3)$ in Q-Lösung und Vorhandensein von starken Zugspannungen mit einer spannungsinduzierten Korrosion zu rechnen.

Um Informationen über die Art der Rißbildung der zugbelasteten $\text{Al}_2\text{O}_3(3)$ -Proben zu erhalten, wurde die Bruchfläche eines bei 200°C , 30 Tage in Q-Lösung ausgelagerten $\text{Al}_2\text{O}_3(3)$ -Ringes mit dem Rasterelektronenmikroskop untersucht. Abb. 8 und 9 zeigen die Bruchfläche in einer Rißtiefe von 0-0,2 mm bzw. 0,61-0,87 mm. In Abb. 8 sind neben transkristallinen Bruchflächen interkristalline Bruchflächen mit kleinen nadelförmigen Kristallen zu erkennen. Diese nadelförmigen Kristalle erstrecken sich bis zu einer Tiefe von ca. 0,9 mm (Abb. 9, linker Bildrand 0,61 mm, rechter Bildrand 0,87 mm von der Oberfläche des Rißbeginns) und lassen sich auch nach einer zusätzlichen Reinigung der Bruchfläche mit destilliertem Wasser nicht entfernen. Dies deutet darauf hin, daß es keine Salze aus dem Korrosionsmedium sind. In den EDAX-Untersuchungen wurde in den Kristallen nur Aluminium nachgewiesen, was auf Korrosionsprodukte aus dem Korngrenzenmaterial schließen läßt. Vergleichsuntersuchungen an in Luft ausgelagerten bzw. unkorrodierten Proben zeigen keine solche Kristallbildung in den Korngrenzen. Damit wird bestätigt, daß es durch den Angriff der Q-Lösung bei den zugbelasteten Proben zu einem verstärkten Korrosionsangriff der Korngrenzen kommt, der zu einer merklichen Festigkeitsminderung des Werkstoffs führt.

$\text{Al}_2\text{O}_3(5)$ -Biokeramik

Wie bereits erwähnt, war bei den 720 Tage-Proben aus $\text{Al}_2\text{O}_3(5)$ -Biokeramik eine Gewichtszunahme im Korrosionsmedium festzustellen. Die zusätzliche Reinigung in Autoklaven führte zu keiner nennenswerten Gewichtsänderung der Proben. Auch in dem analysierten Waschwasser waren nur vernachlässigbare Mengen an Salzen festzustellen. Dies deutet darauf hin, daß zumindest in die Proben mit Gewichtszunahme Korrosionsmedium eingedrungen ist, das sich durch Reinigung nicht entfernen läßt. Dies bedeutet, daß auch bei der Biokeramik, einem Werkstoff mit geringer Porosität, das Eindringen von Q-Lösung zu einer Verfälschung der gravimetrischen Meßwerte führt. Damit ist, wie bei dem technischen Produkt, eine Aussage über die Korrosionsbeständigkeit der Biokeramik aus der Gewichtsänderung nicht zulässig.

Bei den REM-Untersuchungen der Biokeramik, $\text{Al}_2\text{O}_3(5)$, ist bei 80°C praktisch keine Oberflächenveränderung festzustellen. Auch bei 160°C haben sich nur kleine Al_2O_3 -Körner aus der Probenoberfläche herausgelöst. Bei 200°C hingegen ist die Probenoberfläche sehr stark angegriffen. Aus dem Vergleich der REM-Bilder 10 und 11 vor der Auslagerung und nach 720 Tagen bei 200°C ist zu erkennen, daß im Korrosionsbereich ganze Kornbereiche aus der Probe herausgelöst sind. Da bei den gravimetrischen Untersuchungen eine Gewichtszunahme der Proben nach 720 Tagen bei 200°C festgestellt wurde, scheint, daß die Gewichtszunahme durch Eindringen der Q-Lösung dem Gewichtsverlust durch das Herauslösen von Al_2O_3 -Körnern überwiegt. In den Mikrosondenuntersuchungen von $\text{Al}_2\text{O}_3(5)$ -Proben, die 91 Tage bzw. 270 Tage in Q-Lösung ausgelagert waren, ist auch bei der maximalen Prüftemperatur von 200°C kein Eindringen von Q-Lösung in die Proben festzustellen. Bei den 720 Tage-Proben ist bei allen Prüftemperaturen das Eindringen von Korrosionsmedium in die Proben nachgewiesen. Als Beispiel für die Ergebnisse zeigt Abb. 12 die gemessenen Elementprofile in einer $\text{Al}_2\text{O}_3(5)$ -Probe, die 720 Tage bei 200°C in Q-Lösung ausgelagert war. Wie bei dem technischen Produkt ($\text{Al}_2\text{O}_3(3)$) sind auch in die Biokeramik Na und Cl als NaCl in die gesamte Probenstärke (4 mm eingedrungen). Im Vergleich zu technischem Produkt sind allerdings die eingedrungenen Mengen an Na und Cl gering. Dies ist möglicherweise darauf zurückzuführen, daß die Biokeramik dichter als das technische Produkt ist. Ein Eindringen von Mg in die Proben wird vermutet, jedoch sind die Schwankungen in der Mg-Konzentration aufgrund der eingelagerten Spinellphase so stark, daß eine Trennung von eingedrunenem Mg und vorhandenem Mg nicht möglich ist. Auffällig ist die geringe Schwankung der gemessenen Aluminiumkonzentration. Dies ist ein Hinweis, daß die Korrosion noch keine signifikante Auflockerung des Gefüges verursacht hat. Hinsichtlich der gemessenen Ca- und Si-Gehalte (als Sinterhilfsmittel zu Al_2O_3 zugegeben) gilt das gleiche wie bei dem technischen Produkt.

Zur Stützung der Ergebnisse aus der Gravimetrie, REM- und Mikrosondenuntersuchungen wurde die Biegefestigkeit der Proben nach der Korrosion gemessen und mit dem Wert vor der Auslagerung im Korrosionsmedium verglichen. Die in Abb. 13 dargestellten Ergebnisse zeigen keine signifikante Festigkeitsänderung der korrodierten Proben mit der Temperatur und der

Zeit. Dies deutet darauf hin, daß die in den REM-Untersuchungen festgestellte Korngrenzenkorrosion noch nicht zu einem starken Angriff des Kornverbandes in der Tiefe geführt hat. Anhand der Mikrosondenergebnisse deutet sich jedoch an, daß langfristig ein ähnlicher Festigkeitsabfall wie bei dem technischen $\text{Al}_2\text{O}_3(3)$ auftreten könnte.

Hochreines Al_2O_3

Die Nachuntersuchung der Langzeit-Korrosionsproben (Prüfdauer: 720 Tage) aus hochreinem $\text{Al}_2\text{O}_3(2)$ zeigt, daß ihr Gewichtsverlust im Korrosionsmedium mit etwa $1 \cdot 10^{-5} \text{g/cm}^2$ bei 80°C bzw. $1,5 \cdot 10^{-5} \text{g/cm}^2$ bei 160°C und $3 \cdot 10^{-5} \text{g/cm}^2$ bei 200°C gering ist. Damit werden die Ergebnisse der kurzzeitigen Untersuchungen /4/ bestätigt. Auch die REM-Untersuchungen zeigen keinen nennenswerten Korrosionsangriff der Oberfläche. In den Mikrosondenuntersuchungen wurden jedoch neben geringen Verunreinigungen von Ca und Si auch Cl (ca. 0,14 Gew.-% bei 160°C und 200°C) und Mg (bei 160°C gering, bei 200°C ca. 0,2 Gew.-%) bis zu einer Probentiefe von etwa 0,3 mm nachgewiesen. Abb. 14 zeigt beispielhaft die mit der Mikrosonde aufgenommenen Elementprofile in einer $\text{Al}_2\text{O}_3(2)$ -Probe nach 720 Tagen in Q-Lösung bei 200°C . Damit wird gezeigt, daß langfristig selbst bei dem sehr reinen $\text{Al}_2\text{O}_3(2)$ Korrosionsmedium eindringt. Es bleibt festzuhalten, daß Al_2O_3 selbst sehr korrosionsbeständig gegen Q-Lösung bis 200°C ist, während die Korngrenzen die Schwachstelle für die Korrosion sind.

SiC, SiSiC, Si

Nach der zusätzlichen Autoklavenreinigung der SiSiC- und Si-Proben war keine weitere nennenswerte Zunahme der Gewichtsverluste festzustellen. Auch im Autoklavenwasser waren nur vernachlässigbar kleine Salzmengen nachzuweisen. Damit können die gravimetrisch ermittelten Werte zusammen mit den Ergebnissen der REM-Untersuchungen für eine Beurteilung des Korrosionsverhaltens der Materialien herangezogen werden. Bei den 90-Tage-SiC-Proben war nach der Autoklavenreinigung ebenfalls keine weitere nennenswerte Zunahme der Gewichtsverluste festzustellen. Bei den länger (270 Tage, 720 Tage) ausgelagerten SiC-Proben trat jedoch nach dieser Reinigung eine Gewichtsabnahme auf, was auf das Herauslösen von in den Proben eingedrungenen Salzen zurückzuführen ist. Damit ist wie bei Al_2O_3 eine Aussage über das Langzeit-Korrosionsverhalten von SiC anhand der gravimetrischen Ergebnisse nicht zulässig. Eine Beschreibung seines Korrosionsangriffs erfolgte mit Hilfe von REM- und Mikrosondenuntersuchungen.

Die REM-Untersuchung von SiC-Proben, die bis zu 720 Tagen in Q-Lösung ausgelagert waren, zeigt bei 80°C und 160°C nur eine geringfügige, gleichmäßige Korrosion der Oberfläche. Bei 200°C ist bei den 720-Tage-Proben das Herauslösen einzelner, kleinerer Körner festzustellen, ansonsten wurden keine nennenswerten Veränderungen der SiC-Proben beobachtet (vgl. REM-Aufnahmen in Abb. 15 und 16).

Die Mikrosondenergebnisse an den 720-Tage-Proben zeigen, daß bei 80°C geringfügige Mengen an Cl, Mg und Na bis zu einer Tiefe von 0,6 mm in die SiC-Proben eingedrungen sind. Bei 160°C und 200°C ist die Korrosion der Korngrenzen weiter fortgeschritten, Cl, Mg und Na finden sich in der gesamten Probe (max. Eindringtiefe: ≥ 2 mm). Abb. 17 zeigt beispielhaft die mit der Mikrosonde gemessenen Konzentrationsprofile der einzelnen Elemente einer SiC-Probe nach 720 Tagen im Korrosionsmedium bei 200°C. Der Vergleich der Profile von Na, Mg und Cl deutet darauf hin, daß Na und Mg als Chloride vorliegen. Die gemessenen Al- und Ca-Gehalte sind auf die Zugabe von Al_2O_3 und CaO als Sinterhilfsmittel zurückzuführen. Der schwankende Gehalt von Al und Ca mit lokalen Anreicherungen an den Korngrenzen war auch bei den unkorrodierten Proben (Vergleichsproben) vorhanden. Damit zeigen die Mikrosondenuntersuchungen, daß auch bei SiC langfristig eine Korngrenzenkorrosion zu erwarten ist.

Die Biegefestigkeitsuntersuchungen zeigten sowohl bei den unkorrodierten als auch bei den korrodierten SiC-Proben sehr starke Schwankungen in den Meßwerten, was auf große herstellungsbedingte Inhomogenitäten in den Proben hinweist. Damit ist eine eindeutige Aussage über eine Änderung der Festigkeit der korrodierten Proben gegenüber den unkorrodierten nicht möglich. Legt man die Mikrosondenergebnisse zugrunde, so ist auch bei SiC langfristig mit einer Abnahme seiner Festigkeit infolge Korngrenzenkorrosion zu rechnen.

Bei SiSiC und Si nimmt mit steigender Temperatur und Auslagerungszeit der Gewichtsverlust zu (Abb. 18). Bei 80°C und 160°C ist der Gewichtsverlust von reinem Si etwas um den Faktor 2 höher als bei SiSiC, während sich bei 200°C die Werte nur unwesentlich unterscheiden. Verglichen mit dem SiC sind die Gewichtsverluste von SiSiC um einen Faktor von ca. 10 höher. Es wird damit bei SiSiC ein wesentlich höherer Gewichtsverlust gegenüber dem

SiC festgestellt, als es allein durch die Korrosion des mit nur ca. 10 Gew.-% enthaltenden Si zu erwarten wäre. Dies wird auf die wesentlich stärkeren Verunreinigungen bei dem in SiC infiltrierten Si zurückgeführt. Die Verunreinigungen wurden indirekt durch einen Vergleich der Leitfähigkeit von Proben aus reinem Si und SiSiC festgestellt.

Die REM-Untersuchungen bestätigen die starke Korrosion von SiSiC und Si in Q-Lösung. Aus den REM-Aufnahmen der Abb. 19 und 20 ist am Beispiel einer SiSiC-Probe, die 270 Tage bei 160°C im Medium ausgelagert wurde, zu erkennen, daß die infiltrierte Siliziumphase durch Korrosion herausgelöst wird. Durch die dabei entstehende poröse Struktur können die Korrosionsprodukte leicht abtransportiert werden. Die REM-Aufnahmen (Abb. 21 und 22) von reinem Si vor und nach der Auslagerung (270 Tage bei 160°C) zeigen, daß sichtbare Oberflächenveränderungen nur an Fehlstellen auftreten. Kleine Löcher und Poren in der Probe werden stärker angegriffen. Auf eine Mikrosondenuntersuchung des bei den REM-Untersuchungen als nicht korrosionsbeständig erwiesenen SiSiC wurde verzichtet.

Steatitporzellen, ZrO_2

Bei allen Steatitporzellanproben trat nach der Auslagerung im Korrosionsmedium und Reinigung in kochendem Wasser ein Gewichtsverlust auf. Nach der zusätzlichen Reinigung in Autoklaven nahm das Gewicht der 80°C-Proben nur geringfügig ab und stand in guter Übereinstimmung mit den im Waschwasser gemessenen sehr kleinen Salzmengen. Bei den 160°C- und 200°C-Proben hingegen war nach dieser Autoklavenreinigung ein stärkerer Gewichtsverlust der Proben festzustellen, während im Waschwasser wiederum nur geringfügige Salzmengen nachgewiesen wurden. Dies deutet darauf hin, daß der Gewichtsverlust nach der Autoklavenreinigung auf das Ablösen lockerer Korrosionsprodukte zurückzuführen ist und daß in die Proben, wenn überhaupt, nur vernachlässigbar kleine Mengen an Q-Lösung eingedrungen sind. Letzteres wird dadurch erklärt, daß die Steatitproben zum einen sehr dicht sind, zum anderen der Eindringungsprozeß des Korrosionsmediums in Konkurrenz zu dem relativ starken Korrosionsabtrag steht.

Abb. 23 zeigt die Gewichtsverluste der in Autoklaven gereinigten Steatitporzellanproben nach verschiedenen Auslagerungstemperaturen in Q-Lösung. Mit steigender Temperatur nimmt der Gewichtsverlust zu. Bei 160°C und 200°C ist mit wachsender Versuchszeit eine Erhöhung des Gewichtsverlustes festzustellen. Bei 80°C hingegen tritt ein geringer von der Zeit unabhängiger Gewichtsverlust auf.

Die REM-Untersuchung von korrodierten Steatitporzellanproben zeigt bei 80°C einen geringen, fast gleichmäßigen Korrosionsangriff der Oberfläche. Bei 160°C und 200°C ist die Oberfläche stärker angegriffen. In Abb. 24 und 25 sind REM-Bilder von Steatitporzellan vor und nach der Auslagerung in Q-Lösung bei 200°C dargestellt. Aus dem Vergleich der Bilder erkennt man, daß durch die Korrosion die Glasphase des Steatits zerstört wird und dadurch die Probenoberfläche porös geworden ist. Die nach der Autoklavenreinigung festgestellte Gewichtsabnahme der Proben ist vermutlich auf das Ablösen lockerer Oberflächenteile zurückzuführen. Damit werden die gravimetrischen Ergebnisse durch die REM-Untersuchungen bestätigt.

Der Vergleich der mit der Mikrosonde aufgenommenen Konzentrationsprofile von Cl, Na und Mg in Steatitporzellanproben vor und nach der Auslagerung in Q-Lösung zeigt, daß nach der Auslagerung kein Korrosionsmedium in die Proben eingedrungen ist. Als Beispiel für die Ergebnisse zeigt Abb. 26 die Elementprofile in einer Steatitporzellanprobe nach 720 Tagen Auslagerung im Korrosionsmedium bei 200°C.

Da bei Steatitporzellan der Korrosionsangriff weitgehendst gleichmäßig erfolgte, kann seine Korrosionsrate aus den Gewichtsverlusten berechnet werden. Die nach der maximalen Prüfzeit von 720 Tagen berechneten Werte betragen:

Bei 80°C: 0,1 µm/a, bei 160°C: 4,2 µm/a, bei 200°C: 14,4 µm/a.

Bei den ZrO₂-Proben, die auf Empfehlung des Herstellers zur Beseitigung von Oberflächenbeschädigungen 1 Stunde auf 1500°C getempert wurden, traten durch Eindringen des Korrosionsmediums Gewichtszunahmen bis zu ca. 1,4 mg/cm² auf. Trotz der Reinigung der Proben in Autoklaven war es nicht möglich, das eingedrungene Medium vollständig zu entfernen. Da in bishe-

rigen kurzzeitigen Experimenten /4/ an nicht getemperten ZrO_2 -Proben kein nennenswertes Eindringen des Mediums festgestellt wurde, wurden die getemperten ZrO_2 -Proben vor und nach der Korrosion mit dem REM untersucht. Abb. 27 und 28 zeigen beispielhaft REM-Aufnahmen von getemperten Proben vor und nach der Auslagerung im Korrosionsmedium 91 Tage bei $200^\circ C$. Man erkennt bei der unkorrodierten Probe (Abb. 27) eine leichte Erhebung der Korngrenzen, was auf ein Herauswandern der in den Korngrenzen vorhandenen glasigen Phase durch den Tempervorgang hinweist. Nach der Auslagerung in Q-Lösung (Abb. 28) ist die glasige Phase herauskorrodiert. Dadurch entsteht eine poröse Oberfläche und das Korrosionsmedium dringt in die Proben ein. Aus Abb. 28 zu urteilen, ist das ZrO_2 -Korn im wesentlichen nicht angegriffen. Da das in den gravimetrischen Untersuchungen festgestellte starke Eindringen von Korrosionsmedium in die Proben langfristig zu einem signifikanten Festigkeitsverlust des Werkstoffs führen würde, wurde ZrO_2 nicht weiter untersucht.

6.3 Korrosionsuntersuchungen an Fügeverbindungen

Zur Ermittlung von langzeitbeständigen Behälterverschlüssen wurde das Korrosionsverhalten keramischer Fügeproben untersucht. Aus der Palette der Werkstoffe und der möglichen Fügeverfahren wurden diejenigen ausgewählt, die von der Korrosionsbeständigkeit /4/ und der technischen Realisierbarkeit her am geeignetesten erschienen.

Die verwendeten Werkstoffe waren SiC 30, SiSiC, Al_2O_3 (SN 56) und Al_2O_3 (KER 710). Die Materialeigenschaften sowie die Form und Größe der Proben sind in Tab. 4 zusammengestellt.

Mit dem Werkstoff Al_2O_3 (KER 710 nach DIN Nr. 40685) wurden Fügeverbindungen nur mittels Glaslötens ausgeführt. Das verwendete Glas wurde von einem Borosilikatglas abgeleitet und hatte einen passenden Ausdehnungskoeffizienten zu dem des Al_2O_3 . Die Zusammensetzung des Glases war (Gew.%): 56% SiO_2 , 8% B_2O_3 , 12% Al_2O_3 , 9% CaO, 6% Fe_2O_3 und 9% Na_2O . Der lineare Ausdehnungskoeffizient betrug $7,1 \cdot 10^{-6} K^{-1}$, die Dichte $2,5 g/cm^3$ und die Transformationstemperatur $T_g = 595^\circ C$. Die in kurzzeitigen Experimenten ermittelte Korrosionsrate dieses Glases in Q-Lösung bei $200^\circ C$ betrug ca. $80 \mu m/a$. Zur Herstellung einer Lötverbindung mit Al_2O_3 wird eine Tempera-

tur von 1000°C benötigt. Herkömmliche Glaslote mit niedrigerer Schmelztemperatur (≤ 600) wurden nicht verwendet, da sie sich in bisherigen Untersuchungen /4/ als nicht korrosionsbeständig in Q-Lösung erwiesen haben.

Alle anderen Werkstoffe wurden ohne bzw. mittels unterschiedlichen metallischen Zwischenschichten diffusionsgeschweißt. Ein Überblick für Lötglasverbindungen wird in /22, 23/ und für Diffusionsschweißverbindungen in /24/ gegeben.

Die Herstellungsparameter der Fügeverbindungen sind in Tab. 5 zusammengefaßt. Aus den Proben wurden für jede Kombination von Keramik und Zwischenschichtmaterial drei gleich große Stücke herausgeschnitten. Eine Seite der Proben wurde geschliffen und poliert, um insbesondere Veränderungen der Zwischenschicht mikroskopisch verfolgen zu können. Diese Proben wurden nach dem in 6.2.2 beschriebenen Verfahren gereinigt und danach gewogen. Je zwei Proben des gleichen Materials wurden in Teflonbehältern in Q-Lösung bei 200°C und 13 MPa bis 180 Tage ausgelagert. Die Auslagerung wurde alle 30 Tage unterbrochen, und die Proben wurden im Mikroskop untersucht. Die Q-Lösung wurde bei diesen Untersuchungen nicht erneuert, höchstens ergänzt.

Die Beurteilung des Korrosionsverhaltens der Fügeproben erfolgte mittels Gravimetrie, mikroskopischer Untersuchung am Lichtmikroskop und mit Hilfe der Mikrosonde. Der Gewichtsverlust der Gesamtprobe charakterisiert eher die Korrosionsbeständigkeit der Keramik, da der Anteil der Zwischenschichtmaterialien am Gesamtgewicht gering ist. Die mikroskopische Untersuchung liefert eine Aussage über die Korrosionsbeständigkeit des Fügematerials. Dazu wurde die Korrosionstiefe der Zwischenschicht in der Schweißfuge vermessen. Um Veränderungen in der Fuge durch die Probenpräparation (Sägen) von der eigentlichen Korrosion unterscheiden zu können, wurden Vergleichsmessungen auch an unkorrodierten Proben durchgeführt. Mit der Mikrosonde wurden im Vergleich von unkorrodierten und korrodierten Proben Konzentrationsänderungen einzelner Elemente untersucht, um so das Herauslösen des Zwischenschichtmaterials und ein evtl. Eindringen des Korrosionsmediums quantitativ zu erfassen.

Die Meßergebnisse sind in Tab. 6 zusammengefaßt. Bei der mikroskopischen Untersuchung zeigte Titan den geringsten Korrosionsangriff mit 2 µm nach 180 Tagen. Niob ist in etwa so beständig wie Titan, jedoch wird das Al₂O₃ (SN 56) an der Grenzschicht korrodiert. Palladium hat eine schlecht sichtbare, ungleichmäßige Schweißnaht und zeigt bei niedrigen Schweißtemperaturen lokale Korrosionsangriffe. Bei Vanadium war der Korrosionsabtrag mit 24 µm/180 Tage höher als bei Titan und Niob, jedoch absolut gesehen klein. Lokale Korrosionsangriffe waren bei Vanadium nicht festzustellen. Silber war das unbeständigste Material, da bei allen Fügeproben lokale Korrosionsangriffe auftraten, die bei einer Probe zum Bruch in der Zwischenschicht nach 90 Tagen führten.

Die Glasverbindung von Al₂O₃ (KER 710) war nach 180 Tagen aufgrund von Luftblasen in der Schicht und damit verstärkter Korrosion zerstört. Bei der Schweißung von Al₂O₃ (SN 56) ohne Zwischenschichtmaterial konnte mit optischen Mitteln keine Korrosion festgestellt werden. Die SiSiC-Proben wurden am stärksten angegriffen, was andeutungsweise auch für die Zwischenschichten dieser Proben gilt.

Die Gewichtsverluste der Fügeproben waren nicht mit der Korrosion der Zwischenschichten korreliert. Hauptsächlich wird durch die Gewichtsanalyse die Korrosion des Grundmaterials charakterisiert. In Tabelle 6 sind die Ergebnisse dargestellt. Es fällt auf, daß Al₂O₃ (SN 56) am korrosionsbeständigsten von den untersuchten Materialien war. Die unterschiedlichen Gewichtsverluste bei Proben aus dem gleichen Material werden auf Unterschiede in Probengröße und Probenoberfläche zurückgeführt.

Zur Charakterisierung der Korrosion der Fügenaht wurde mit der Mikrosonde die Verteilung der Elemente in der Fügenaht mit Hilfe ihrer charakteristischen Röntgenstrahlung (Verteilungsbilder) an unkorrodierten und an 180 Tage ausgelagerten Fügeproben untersucht. Zusätzlich wurde in das gleiche Bild eine REM-Aufnahme eingeblendet, um insbesondere die Schnittkante besser lokalisieren zu können. In den Abb. 29 und 30 sind die Ergebnisse dargestellt. Der Bildausschnitt beträgt etwa 1000 µm x 700 µm. Der Vergleich erlaubt auch die Beurteilung der Fügenaht vor der Korrosion. Zusätzlich wurde die Zwischenschicht mit der Mikrosonde quantitativ analysiert. Dazu wurde die korrodierte Probe senkrecht zur anfangs po-

lierten Fläche und zur Zwischenschicht durchgesägt und die Elementverteilung längs der Zwischenschicht mit einer 6 µm großen Meßfläche abgerastert. Die Linienprofile der einzelnen Elemente der Fügeproben und deren Bewertung sind in Abb. 31 und 32 dargestellt.

Die Ergebnisse der Mikrosondenuntersuchungen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Vanadium hat sich als geeignetes Zwischenschichtmaterial für das Diffusionsschweißen von Al_2O_3 erwiesen. Bei dieser Fügeverbindung war nach 180 Tagen kein sichtbarer Korrosionsangriff der Fügenaht und kein Eindringen von Bestandteilen der Q-Lösung festzustellen.
- Titan als Fügmaterial für Al_2O_3 und SiC sowie Niob für Al_2O_3 und SiSiC waren korrosionsbeständig. Jedoch wurde mit Ausnahme der Fügeverbindung Niob/SiSiC ein Eindringen von Bestandteilen der Q-Lösung (Mg, Cl) in die Fügenaht bis zu einer Tiefe von ca. 100-200 µm festgestellt. Somit ist längerfristig mit einer Korrosion der Fügenaht wie beim Grundwerkstoff zu rechnen.
- Palladium als Zwischenschichtmaterial von SiSiC war ebenfalls korrosionsbeständig, jedoch war bereits bei der unkorrodierten Verbindung ein Eindiffundieren von Palladium in das Grundmaterial bis zu 300 µm festzustellen. Nach der Korrosion wurde ein Eindringen von Mg und Cl in die Fügenaht nachgewiesen. Dies bedeutet, daß längerfristig Korrosionsangriffe der Fügenaht wie beim Grundwerkstoff zu erwarten sind.
- Silber ist sehr korrosionsanfällig und damit als Fügmaterial ungeeignet. Außerdem wurde in der Verbindung Silber/SiC ein starkes Eindringen von Mg und Cl nachgewiesen.
- Die Fügeverbindung Al_2O_3 /Glas war nicht korrosionsbeständig. Nach 90 Tagen in Q-Lösung (die 180-Tage-Probe war in der Fügenaht gebrochen) betrug der Korrosionsabtrag des Glases 600 µm und lag damit ca. um den Faktor 30 höher als der des Ausgangsmaterials. Als Ursache für diese verstärkte Korrosion des Glases wird das verfahrensbedingte

Vorhandensein von Luftbläschen in der Fügnaht angesehen. Damit ist das verwendete Glas für eine Verbindung von Al_2O_3 prinzipiell geeignet, jedoch muß das Lötverfahren verbessert werden.

- Das ohne Zwischenschicht diffusionsgeschweißte Al_2O_3 zeigt keinen sichtbaren Korrosionsangriff, jedoch ist, wie aus den im Abschn. 6.2.4 beschriebenen Korrosionsergebnissen zu erwarten war, Chlor bis zu einer Tiefe von 80 μm in die Probe eingedrungen. Darüber hinaus war an der Probenoberfläche eine starke Anreicherung von Silizium festzustellen. Diese Silizium-Anhäufung wird vermutlich durch die hohe Schweißtemperatur von 1400°C bedingt, da die in dem Material vorhandene Glasphase längs der Fügnaht zur Probenoberfläche hin diffundieren kann. Somit muß auch bei dieser Fügeverbindung langfristig mit Korrosion durch eingedrungene Q -Lösung gerechnet werden.

6.4 Orientierende Untersuchungen zur Temperaturwechselbeständigkeit und zum Verschluß von Al_2O_3 -Behältern

6.4.1 Untersuchungen zur Temperaturwechselbeständigkeit

Zur Untersuchung der Realisierungschancen für die Verwendung eines keramischen Einsatzbehälters wurde die Temperaturwechselbeständigkeit (TWB) von Al_2O_3 -Tiegeln unter verschiedenen Eingießbedingungen von Glasschmelze geprüft. Für die Experimente wurde im Sinne einer Grenzbetrachtung eine technische Al_2O_3 -Qualität (KER 710) mit relativ schlechter Thermoschockbeständigkeit ausgewählt. Zur Realisierung der unterschiedlichen Thermoschockbedingungen wurde eine Versuchsanordnung entsprechend Abb. 33 aufgebaut.

Um diejenige Temperaturdifferenz zwischen Glasschmelze und Al_2O_3 -Tiegel zu ermitteln, bei der Risse durch thermische Spannungen im Tiegel entstehen, wurde bei den Abfüllversuchen zum einen die Temperatur der Schmelze auf 1230°C konstant gehalten und die der Tiegel zwischen 1200°C und 800°C variiert. Zum anderen wurde die Tiegeltemperatur konstant auf 1220°C gehalten und die Temperatur der Glasschmelzen von 1220°C bis 1070°C variiert. Nach dem Abfüllvorgang wurde die Temperatur im Ofen noch ca. 0,5 h konstant gehalten und danach die Heizung vollständig ausgeschaltet. Es ergab sich das in Abb. 34 dargestellte Abkühlverhalten.

Zur Ermittlung einer möglichen Rißbildung während des Abfüllvorgangs wurde die Schallemissionsanalyse (SEA) eingesetzt. In Abb. 35 ist der schematische Aufbau der SEA-Apparatur dargestellt. Neben der Messung der Schallemission (SE) wurden die Behälter nach dem Abfüllvorgang und dem Abkühlen durch Anfärben mit einer wasserlöslichen Tinte auf mögliche Risse untersucht. Dieses Verfahren wurde auch als Qualitätskontrolle für die angelieferten Tiegeln verwendet.

Faßt man alle Temperaturschockexperimente mit höherer Glasschmelzen- als Tiegeltemperatur zusammen, so ergibt sich das in Abb. 36 dargestellte Verhalten. Entweder trat eine Zerstörung des Tiegels ein oder der Tiegel blieb vollständig unbeschädigt. Bis zu einer Temperaturdifferenz von 150°C ging kein Tiegel zu Bruch, ab 210°C wurden sämtliche Tiegel zerstört. Zwischen 160°C und 210°C hing die Rißenstehung von den Herstellungsfehlern und den Eigenspannungen im Tiegel ab. Die Ergebnisse der Schallemissionsmessungen (Abb. 36) standen in guter Übereinstimmung mit der beobachteten Rißbildung. Bei Temperaturdifferenzen $\leq 150^{\circ}\text{C}$ waren die Tiegel unbeschädigt.

Bei geänderten Schockbedingungen, nämlich bei höherer Tiegel- als Glasschmelztemperatur wurde festgestellt, daß die Temperaturschockbeständigkeit schlechter ist. Es wurde Rißbildung ab $\Delta T \geq 50^{\circ}\text{C}$ beobachtet (Abb. 47). Eine Ausnahme bildete ein Tiegel, der bei einem Temperaturschock von $\Delta T = 90^{\circ}\text{C}$ nicht versagte. Dies bedeutet, daß bei einem Schock mit kälterer Glasschmelzen- als Tiegeltemperatur eine Rißbildung schon ab $\Delta T \geq 50^{\circ}\text{C}$ eintreten kann.

Die Unterschiede in der Temperaturbeständigkeit beruhen auf veränderten Spannungsverhältnissen in der Zylinderwandung und im Boden des Tiegels. Bei höherer Tiegel- als Glasschmelztemperatur kommt es zum Schrumpfen der Tiegellinnenwand und umgekehrt zur Ausdehnung derselben. Bei allen Versuchen traten Risse bevorzugt im Tiegelboden auf.

Um zu überprüfen, ob die hohe Temperatur des Tiegels einen Einfluß auf die Temperaturschockbeständigkeit hat, wurden zusätzlich Temperaturschockexperimente an zwei Tiegeln im Bereich von 0°C bis 100°C mit Wasser durchgeführt. In einem Fall wurde in einen Tiegel, der sich auf Raumtemperatur befand, heißes Wasser bis 98°C eingefüllt und das Verhalten mit der Schallemission beobachtet. In einem anderen Fall wurde in einen erhitzten Tiegel (bis 60°C) Eiswasser eingefüllt. Im ersten Fall konnte keine Rißbildung festgestellt werden. Im zweiten Fall wurde ab 60°C Rißbildung beobachtet. Trotz des geänderten Temperaturniveaus erhält man beim Schock mit Wasser ein ähnliches Ergebnis wie beim Schock mit Glasschmelze. Dieses Verfahren wird daher als Prüfverfahren (Proof Test) empfohlen, um fehlerhafte Tiegel festzustellen und aussortieren zu können.

Aus den orientierenden Experimenten zur Temperaturwechselbeständigkeit geht hervor, daß bei Verwendung von technischem Al_2O_3 (3) als Einsatzbehältermaterial die Temperatur des Behälters in jedem Fall niedriger als diejenige der einzufüllenden Glasschmelze gehalten werden muß. Jedoch ist auch in diesem Falle seine Temperaturwechselbeständigkeit, die eine Temperaturdifferenz von maximal 150°C zuläßt, nicht ausreichend, da die Schwankungen in der Glasauslauf­temperatur aus einem keramischen Schmelzofen bis zu 220°C betragen können /25/. Eine höhere Temperaturwechselbeständigkeit von keramischen Einsatzbehältern, wie sie aus verfahrenstechnischen Gründen notwendig ist, kann erreicht werden z.B. durch:

- Verwendung von keramischen Werkstoffen mit niedrigem Ausdehnungskoeffizient (z.B. SiC). Eine Anpassung der Ausdehnungskoeffizienten von Keramik und HAW-Glas könnte durch das Eindringen einer keramischen Zwischenschicht, wie in Abb. 38 gezeigt, erreicht werden.
- Ausbildung des Behälterbodens als Halbkugel

Das Ausmaß der Verbesserung der Temperaturwechselbeständigkeit durch das Ergreifen der o.g. Maßnahmen muß experimentell ermittelt werden.

6.4.2 Untersuchungen zum Behälterverschluss

Zusätzlich zu dem apparativ aufwendigen Verfahren des Verschließens von keramischen Behältern mittels Diffusionsschweißens wurde die prinzipielle Eignung weiterer, einfacherer Verschlußmöglichkeiten geprüft. Hierzu wurden an größeren keramischen Teilen folgende Experimente durchgeführt:

- Verbindung von zwei größeren Al_2O_3 -Ringern mittels Glaslötens. Hierbei wurde das gleiche Glas verwendet, wie in den vorangehenden Fügeexperimenten an kleinen Proben.
- Abschließen eines mit Glasschmelze gefüllten Al_2O_3 -Tiegels durch Aufdrücken eines Deckels ebenfalls aus Al_2O_3 und Überschichten mit inaktiver Glasschmelze (im Anwendungsfall).

Zur Simulation eines Behälterverschlusses mittels Glaslötens wurden Versuche an jeweils zwei 3 cm hohen Zylinderabschnitten durchgeführt, die von dem in Abb. 33 gezeigten Tiegel stammten. In einer Reihe von Versuchen wurden auf die planparallel geschliffene Fügestelle 1 mm dicke Glasstäbe aufgelegt und bei einer Fügetemperatur von 1100°C durch Auflegen des zweiten Zylinderabschnittes eine Verbindung entsprechend Abb. 39 realisiert. Die Fügeprozedur lief dabei wie folgt ab: Die Schmelztemperatur von 1100°C wurde ca. 1 h gehalten und danach wurde der Ofen ausgeschaltet. Bis 600°C kühlte der Ofen mit $4^\circ\text{C}/\text{min.}$, danach bis 300°C mit $1,2^\circ\text{C}/\text{min.}$ und bis 100°C mit $0,3^\circ\text{C}/\text{min.}$ ab.

Nach den Lötversuchen wurde festgestellt, daß die Lötfläche gleichmäßig stark war, und daß ihre Dicke ca. 50 bis 80 μm betrug. Die ermittelte Biegefestigkeit der Fügestelle betrug 107 ± 15 MPa und lag damit in der Nähe der Festigkeit der verwendeten Zylinderabschnitte. Die Prüfung der Bruchstelle - sie lag immer in der Lötfläche - zeigte jedoch wie bei den glasgelöteten kleinen Al_2O_3 -Proben, daß in der Oberfläche der Fügestelle Luftbläschen vorhanden sind. Solche Luftbläschen führen gemäß den Ergebnissen an kleinen Fügeproben (Abschn. 6.3) zu verstärkter Korrosion des Glases und sogar zu völliger Zerstörung der Fügenaht. Daraus folgt, daß das Glaslötens zur Herstellung einer mechanisch stabilen Verbindung von

größeren Al_2O_3 -Teilen prinzipiell geeignet ist, jedoch muß das Fügeverfahren hinsichtlich des Vermeidens von Luftbläschen an der Fugestelle weiter entwickelt werden.

Das Abschließen eines mit Glasschmelze gefüllten Al_2O_3 -Tiegels durch Aufdrücken eines Al_2O_3 -Deckels wurde bei vier Versuchen getestet. Nach der Abkühlung des Tiegels war der Deckel mit dem HAW-Simulatglas fest verbunden. Eine Vermischung des HAW-Simulatglases mit dem überschichteten Glas fand nicht statt (Abb. 40). Es scheint damit, daß auch diese Füge-technik für einen Behälterverschluß angewandt werden könnte. Allerdings müssen die Festigkeit und die Langzeit-Korrosionsbeständigkeit der Fügeverbindung geprüft werden, was nicht Gegenstand dieser orientierenden Versuche war.

7. Materialverfügbarkeit und erste Kostenbetrachtung für keramische Behälter

Die Verfügbarkeit der wesentlichsten Rohstoffe für die Herstellung von keramischen Werkstoffen und deren Kosten sind in /26/ angegeben. Daraus ist zu ersehen, daß die benötigten Rohstoffe, wie Silizium und Aluminium für die Herstellung des keramischen Teils eines Endlagergebindes reichlich und zu akzeptablen Preisen vorhanden sind.

Für den keramischen Teil eines Endlagergebindes (Tiegel) mit den hier diskutierten Abmessungen

- Außendurchmesser = 450 mm
- Höhe = 1250 mm
- Wandstärke = 25 mm

ergeben sich bei einem Bedarf von 500 Endlagergebinden pro Jahr folgende Kosten pro Tiegel:

- ca. 6000 DM für einen Tiegel aus Al_2O_3 KER 710, Steatit KER 220 und SiSiC (reaktionsgesintert mit Si Überschuß)
- ca. 15 000 DM für eine Tiegel aus Al_2O_3 Biokeramik und SiC (drucklos gesintert).

Genauere Kostenangaben sind erst nach der Herstellung von Prototypen und der Durchführung einer Fertigungsentwicklung möglich. Über die Höhe der Gesamtkosten eines kompletten Endlagergebundes mit Korrosionsschutz in kerntechnischer Qualität können heute noch keine Angaben gemacht werden.

Bei vergleichbarer Stückzahl liegen die Kosten für die nach dem heutigen Entsorgungskonzept benötigten Edelstahlkokillen bei ca. 3.000-5.000 DM pro Stück.

8. Schlußfolgerungen

Die nach relativ kurzen Prüfzeiten (120 Tage) als korrosionsbeständig /4/ erscheinenden marktgängigen, polykristallinen Materialien Al_2O_3 , SiC und ZrO_2 weisen unter den Prüfbedingungen (hochkonzentrierte Salzlösung, hohe Temperaturen) keine ausreichende Langzeit-Korrosionsbeständigkeit auf. Die Hauptursache für ihre Korrosion ist der Angriff der in den Korngrenzen als glasige Phase vorhandenen Si, Ca, Mg und Na, die entweder als Verunreinigungen anwesend sind, oder als Sinterhilfsmittel in Form von Oxiden hinzugegeben sind. Dadurch dringt das Korrosionsmedium in den Werkstoff ein, was zu einer tiefen Korngrenzenkorrosion mit nachfolgendem Herauslösen von ganzen Kornbereichen führt. Selbst bei dem sehr reinen Al_2O_3 wurde eine merkliche Korngrenzenkorrosion festgestellt. Die kristallinen Phasen Al_2O_3 , SiC und ZrO_2 selbst sind hingegen korrosionsbeständig. Das Ausmaß der Korngrenzenkorrosion und damit ihre Auswirkungen auf die Festigkeit hängen stark von Gefüge und dem Reinheitsgrad des Werkstoffs ab. Bei dem grobkörnigen und stärker verunreinigten technischen Al_2O_3 war die Materialschädigung infolge Korngrenzenkorrosion größer als bei der feinkörnigen Al_2O_3 -Biokeramik und dem SiC und führte zu einer starken Abnahme seiner Festigkeit. Bei der Biokeramik und dem SiC war zwar auch nach zwei Jahren noch keine merkliche Festigkeitsabnahme festzustellen, jedoch ist, nach den Mikrosondenergebnisse zu urteilen, längerfristig ebenfalls mit einer Festigkeitsminderung zu rechnen. Al_2O_3 , SiC oder auch ZrO_2 könnten nur dann als Langzeit-Korrosionsschutz für HAW-Endlagergebände eine Verwendung finden, wenn eine Materialoptimierung hinsichtlich der Entwicklung von korrosionsbeständigen Korngrenzen durchgeführt würde.

Hinsichtlich der Anfälligkeit von Al_2O_3 gegenüber Spannungsrißkorrosion kann festgestellt werden, daß merkliche Spannungen - deren kritische Höhe müßte noch ermittelt werden - durch unterkritisches Rißwachstum zu einem Anwachsen von herstellungsbedingten Materialfehlern führen, durch die das Bauteil schließlich zerstört wird. Daher muß bei der Auslegung eines keramischen Behälters durch konstruktive Maßnahmen versucht werden, möglichst Zugspannungen im Bauteil durch den Gebirgsdruck im Endlager zu vermeiden. Eigenspannungen müssen durch geeignete Herstellungsverfahren minimiert werden.

- Bei Steatitporzellan war nach zwei Jahren keine lokale und selektive Korrosion (Korngrenzenkorrosion) festzustellen und seine Korrosionsrate ist auch bei der maximalen Prüftemperatur von 200°C mit ca. $15 \mu\text{m/a}$ akzeptabel. Damit scheint dieser Werkstoff auch unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die kostengünstige Herstellung von großen Bauteilen Stand der Technik ist, ein aussichtsreicher Behälterwerkstoff zu sein. Zum endgültigen Nachweis seiner Eignung als Behältermaterial sind allerdings weitergehende Untersuchungen notwendig. Sie betreffen hauptsächlich die Ermittlung von Festigkeits- und bruchmechanischen Kennwerten sowie die Untersuchung eines möglichen unterkritischen Rißwachstums unter den hier diskutierten Korrosionsbedingungen. Ferner ist die Entwicklung einer geeigneten Verschlusstechnik erforderlich.
- SiSiC scheidet als Behältermaterial aus, da das infiltrierte Silizium durch Korrosion zerstört wird.

Bezüglich des Verschließens von Keramikbehältern hat sich gezeigt, daß durch Diffusionsschweißen mit metallischen Zwischenschichten technologisch zufriedenstellende Fügeverbindungen zu erwarten sind. Bei Fügeverbindungen von Al_2O_3 , SiC 30 und SiSiC mit Vanadium, Titan, Niob und Palladium sowie von Al_2O_3 ohne Zwischenschichtmaterial ist mit etwa gleicher Korrosionsgeschwindigkeit wie bei dem Grundwerkstoff zu rechnen. Silber ist als Fügmaterial wegen seiner starken Korrosionsanfälligkeit ungeeignet. Fügeverbindungen mittels Glaslötens sind prinzipiell geeignet jedoch muß zur Vermeidung einer verstärkten Korrosion des Lötglases das Fügeverfahren hinsichtlich des Vermeidens von Luftbläschen an der Fügestelle weiter entwickelt werden.

Die Realisierung eines keramischen Einsatzbehälters zur direkten Aufnahme der Glasschmelze scheint prinzipiell machbar zu sein. Jedoch müßten in Anbetracht der zu erwartenden starken Schwankungen in der Glasauslauf-temperatur (max. 220°C) Materialien mit einer höheren Temperaturwechselbeständigkeit (z.B. SiC) als das hier untersuchte technische $\text{Al}_2\text{O}_3(3)$ verwendet werden. Darüber hinaus müßte für die Realisierung eines Einsatzbehälters das notwendige Verfahren für ein Gebinde im Maßstab 1:1 noch entwickelt werden.

Abschließend kann aus den Untersuchungsergebnissen und der Ermittlung des Standes der Technik festgestellt werden, daß es zwar prinzipiell möglich ist, Endlagergebände mit keramischem Korrosionsschutz zu entwickeln und deren Qualität hinsichtlich einer Mindestlebensdauer durch geeignete Prüfverfahren zu gewährleisten. Dazu sind allerdings noch umfangreiche Arbeiten zur Materialoptimierung und zur Verbesserung bzw. Neuentwicklung von technologischen Verfahren erforderlich. Im Vergleich dazu sind nach dem heutigen Stand der Technik Endlagergebände mit metallischem Korrosionsschutz mit marktgängigen Werkstoffen und mit wesentlich geringerem technologischen Entwicklungsaufwand realisierbar.

9. Literatur

- /1/ Sicherheitskriterien für die Endlagerung radioaktiver Abfälle in einem Bergwerk, Gemeinsames Ministerialblatt, 1983, Carl Heymanns Verlag KG, Köln
- /2/ R. Köster
Near-Field Phenomena in Geological Repositories for Radioactive Wastes, Proceedings of an International Conference in Seattle, 16-20 May 1983, Radioactive Waste Management, Vol. 4, pp. 303-315 (1984)
- /3/ E. Smailos, W. Schwarzkopf, R. Köster
Corrosion behaviour of container materials for the disposal of high-level wastes in rock salt formations, Commission of the European Communities, Nuclear Science and Technology, EUR 10400 (1986)
- /4/ E. Smailos, W. Storch, H. Engelke
Korrosionsuntersuchungen an nichtmetallisch-anorganischen Werkstoffen für die Auslegung von Behältern zur Endlagerung hochradioaktiver Abfallprodukte, KfK 3438 (1983)
- /5/ H. Röthemeyer
Endlagerung radioaktiver Abfälle in der Bundesrepublik Deutschland, Jahrbuch der Atomwirtschaft, 1985, S.A 59-A 66
- /6/ W. Vincent, H. Grützner
Keramiksichten kräftig einheizen, Maschinenmarkt, Würzburg 92 (1986) 14
- /7/ G. Willmann
Konstruktive Auslegung mit Keramik-Stand der Technik, Sprechsaal, Vol. 115, No. 10 (1982)
- /8/ G. Willmann
Konstruieren mit Keramik-Möglichkeiten zur Bewertung eines Entwurfes, Sprechsaal, Vol. 118, No. 12 (1985)
- /9/ G. Willmann, J.F. Schumacher
Werkstoffkundliche Basis für die Konstruktion mit Ingenieurkeramik, Werkstofftechnik, 14, 201-207 (1983), Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1983
- /10/ R. Morell
An Introduction for the Engineer and Designer, Handbook of Properties of Technical and Engineering, Part 1, Her Majestys Stationery Office, London, 1985
- /11/ R. Hamminger, G. Grathwohl, F. Thümmeler
Entwicklungsstand von Siliziumkarbidwerkstoffen im Lichte leistungsfähiger Werkstoffanalysen, KfK-Nachr., Jahrg. 18, 1/86, S. 45-51

- /12/ G. Willmann, R. Hundhausen, W. Ludwig
Röntgenographische Untersuchungen an SiSiC-Bauteilen, Sprechsaal,
Vol. 115, No. 2 (1982)
- /13/ K. Kußmaul
Werkstoffe, Fertigung und Prüfung drucktragender Komponenten von
Hochleistungsampfkraftwerken, Vulkan-Verlag, Essen (1981)
- /14/ L. Engel, V. Leydenroth, K.H. Thiemann
Schäden an keramischen Werkstoffen, cfi/Ber. DRG 61, Nr. 1 (1984)
- /15/ H. Richter, U. Seidelmann, U. Sotesz
Rißausbreitung in keramischen Knochenersatzwerkstoffen, BMFT-FB-T
82-003 (1982)
- /16/ STEAG Kernenergie GmbH, Essen
Behälter aus Aluminiumoxid für die Endlagerung von hochaktiven
Abfällen, NAGRA-Technischer Bericht 84-05 (1984)
- /17/ G. Willmann
Die Bedeutung eines Sicherheitsbeiwertes beim konstruktiven Entwurf
keramischer Bauteile, Werkstofftechnik 16 (1985) 113.
- /18/ G. Willmann
Bemerkungen zu Versagenskriterien und Bauteilfestigkeit bei Keramik,
Werkstofftechnik 16 (1985) 426
- /19/ E. Singer
DKG-Werkstoffkennblätter für technische keramische Werkstoffe,
Bad Hennef (1979)
- /20/ H.T. Larker
Heißisostatisches Pressen zur Herstellung und Formung von kerami-
schen Werkstoffen, ASEA-Zeitschrift, Jahrgang 27, Heft 1 (1982)
- /21/ D. Ermel
Endlagerung von abgebrannten Kernbrennelementen in Tonerde-Behäl-
tern, Sprechsaal, Jahrgang 113, Heft 10 (1980)
- /22/ A. Hecht
Elektrokeramik, Springer-Verlag, Berlin, 1976
- /23/ W.E. Hauth
Verbinden technischer Keramik, cfi/Ber. DKG 59, Nr. 1 (1982)
- /24/ W.D. Günther, H. Mehlhorn, P. Wiesner
Diffusionsschweißen, VEB Verlag Technik, Berlin, 1978
- /25/ Ergebnisbericht über Forschungs- und Entwicklungsarbeiten des In-
stituts für Nukleare Entsorgungstechnik (INE) in 1984, KfK 3886
(1985)
- /26/ A. Krauth
Keramische Werkstoffe, Umschau 83, Heft 11 (1983)

Tab. 1: Charakterisierung der untersuchten keramischen Materialien
- Selektierende Untersuchungen-

Kurzbezeichnung		Charakterisierung (Dichten ρ in kg/m^3 , Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_{20/600}$ in 10^{-6}K^{-1} , Zusammensetzung in Gew.-%)
Al_2O_3 (1)	A)	>99,7 Al_2O_3 , dicht, feinkörnig $\rho = 3,9$, $\alpha = 8,2$
ZrO_2 (1)	A)	97 ZrO_2 , mit MgO stabilisiert, dicht, feinkörnig $\rho = 5,7$, $\alpha = 9,5$
TiO_2	B)	98 TiO_2 , offene Porosität < 2% feinkörnig $\rho = 4,1$, $\alpha = 8,3$
Porzellan	C)	unglasiertes, handelsübliches Hartporzellan, dicht $\rho = 2,5$ $\alpha = 4,0$
*) Steatit- porzellan	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 SiO_2 , 47 Al_2O_3 , 33 ZrO_2 , Porosität 18% $\rho = 2,9$, $\alpha = 5,6$
Zirkonsilicat	D)	65 ZrO_2 , 33 SiO_2 , Porosität 19%, grob $\rho = 3,6$, $\alpha = 4,5$
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$	D)	75 Al_2O_3 , 25 ZrO_2 , Porosität 4%, fein $\rho = 3,7$, $\alpha = 8,5$
SiSiC	E)	reaktionssiliziertes Siliciumcarbid mit 10% Si, dicht $\rho = 3,1$, $\alpha = 4,1$
SiC	E)	98% SiC, gesintert, dicht $\rho = 3,1$, $\alpha = 4,1$
Si_3N_4		reaktionsgesintert

*) Hauptbestandteil: MgSiO_3 (Enstatit)

- A) Friedrichsfeld, Mannheim
- B) Feldmühle, Plochingen
- C) Rosenthal, Selb
- D) Dyko, Düsseldorf
- E) Annawerk Rödental

Tab. 2: Ergebnisse der selektierenden Korrosionsuntersuchungen an keramischen Materialien in Q-Lösung

Material (Kurzbezeichnung)	Korrosionsbedingungen			Gewichtsänderung pro Fläche in der ange- gebenen Zeit (g/cm ²)
	Temperatur (°C)	Druck (MPa)	Zeit (Wochen)	
Porzellan	200	13	2	-3,1·10 ⁻⁴
TiO ₂	200	13	2	+3,3·10 ⁻³
Al ₂ O ₃ (1)	200	13	5	-1,9·10 ⁻⁴
Al ₂ O ₃ + ZrO ₂	200	13	5	+6,2·10 ⁻³
MgO	200	13	5	zerstört
SiSiC	200	13	5	-3,4·10 ⁻⁴
Spinell	200	13	5	-6,3·10 ⁻⁴
Steatitporzellan	200	13	5	-6,4·10 ⁻⁴
Steatitporzellan	120	13	5	-5,9·10 ⁻⁵
Zirkonmullit	200	13	5	+5,5·10 ⁻³
Zirkonsilicat	200	13	5	+4,1·10 ⁻³
ZrO ₂ (1)	200	13	5	-7,9·10 ⁻⁴
SiC	200	13	5	+5,5·10 ⁻⁵
Si ₃ N ₄	200	13	5	+1,6·10 ⁻²

- = Gewichtsabnahme

+ = Gewichtszunahme

Tab. 3: Charakterisierung der detailliert untersuchten keramischen Materialien

Material	Zusammensetzung (Gew.-%)	Dichte (kg/m ³)	Wasseraufnahme (Vol.-%)	mittlere Korngröße (µm)	Biege- festigkeit (MN/m ²)	$\alpha_{20/600}$ (10 ⁻⁶ K ⁻¹)
Al ₂ O ₃ (2) ^{A)}	> 99,95 Al ₂ O ₃	3,98	0	30	270	8,5
Al ₂ O ₃ (3) ^{B)}	> 99,7 Al ₂ O ₃ 0,1 SiO ₂ 0,1 MgO Spuren von Na ₂ O, CaO, Fe ₂ O ₃	3,8	0	20-30	340	8,0
Al ₂ O ₃ (5) ^{A)}	> 99,7 Al ₂ O ₃	3,94	0	4	500	8,0
Steatit- porzellan ^{C)}	63,1 SiO ₂ , 29,9 MgO 4,3 Al ₂ O ₃ , 1,7 Fe ₂ O ₃ 0,3 CaO, 0,6 K ₂ O 0,1 Na ₂ O Werkstofftyp nach DIN 40685	2,6	0	5-10	160	8,4
ZrO ₂ (2) ^{A)}	97 ZrO ₂ , mit CaO und MgO stabilisiert	5,7	0	60	600	9,2
SiC	99,5 SiC, dicht gesintert	3,15	0	5	350	4,0
SiSiC	89,5 SiC, 10 Si	3,05	0		300	4,5

Hersteller: A) Feldmühle, Plochingen; B) Haldenwanger, Berlin; C) Rosenthal Technik, Selb;
D) Annawerk, Rödental; E) Sigri Elektrographit, Meitingen

Tab. 4 Probenform, Größe und Eigenschaften der Grundmaterialien für die Fügeverbindungen

Proben-Nr.	Werkstoffe	Firmen-bezeichnung	Form	Abmessungen mm	Werkstoffeigenschaften (Hersteller/Datenblatt)					
					Dichte $\rho \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$	Wasser Aufnahme %	Biegefestig- keit $G_B \text{ N/mm}^2$	E-Modul N/mm^2	Wärme- dehnung $\alpha \text{ K}^{-1} \cdot 10^{-6}$ 200-1000°C	Wärme- leitfähigkeit $\lambda \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 200°C
1	SiC	SiC 30 ¹⁾	Ring	Außen \varnothing 39	2,65	0	190	140000	4,5	70
2	Si-imprägnierter			Innen \varnothing 30						
3	Graphit			Wandstärke 4,5 Höhe 5,5						
4	SiC	Ceranox Cs-107 ²⁾	Ring	Außen \varnothing 22	3,02	0	350	360000	4,3	90
5	Reaktionsgesintert			Innen \varnothing 17						
6	mit Si-Oberschuß			Wandstärke 2,5 Höhe 4,5						
7	SiC	Ceranox Cs-102 ²⁾	Ring	Außen \varnothing 27	3,05	0	300	335000	4,4	90
8	Reaktionsgesintert			Innen \varnothing 22						
9	mit Si-Oberschuß			Wandstärke 3,5 Höhe 6,0						
10	Aluminiumoxid Techn. Qualität	SN 56 ³⁾	Platte	Länge 26	3,9	0	400	380000	8,5	12
11				Breite 8						
12				Höhe 28						
13		99,7% Al_2O_3								
14	Aluminiumoxid	Al 998 ⁴⁾	Platte	Länge 25	3,95	0	250	keine Angabe	7,7	16
15	Bio-Qualität			Breite 12						
				Höhe 8						
16	Aluminiumoxid Techn. Qualität	Alsinit ⁵⁾ 99,7% Al_2O_3	Platte	10 mm dick	3,9	0	360	380000	8,0	18

- 1) Schunk u. Ebe GmbH., 6300 Gießen; 2) Annawerk GmbH., 8633 Rödental; 3) Feldmühle, 7310 Plochingen;
4) Metoxid AG., CH-8240 Thayngen; 5) Haldenwanger KG., 8264 Waldkraiburg

Tab. 5 Herstellungsparameter und Qualitätsbeurteilung der Fügeproben

Proben Nr.	Fügefläche			Zwischenschicht		Preß- druck N/mm ²	Preß- zeit min	Schweiß-		Ver- formung %	Haftung (-)	Lecktest Torr.1 s	Biegefestigkeit N/mm ² Bruch in +
	A mm ²	Bearbeitung (-)	Rauhtiefe µm	Art (-)	Dicke µm			temp. °C	zeit min				
1	500	Schliff	5,0	Ag	20	38,2 + 19,0	30 90	1150	120	0	Gut	10 ⁻⁷	118,3 GW, DIFF
2	500	Schliff	5,0	Ti	10	38,2 + 10,0	30 90	1150	120	0	Gut	10 ⁻³	37,9 DIFF
3	500	Schliff	5,0	Ag	20	95,0 + 37,9	31 89	1050	120	0	Gut	10 ⁻⁴	110,3 DIFF
4	158	Schliff	4,5	Ag	20	100,1 + 40	31 89	1050	120	0	Gut/Rißfrei	10 ⁻²	71,4 ZW, MIX
5	158	Schliff	4,5	Ti	10	100,2 + 40,0	31 89	1050	120	0	Gut/Rißfrei	10 ⁻⁴	59,5 ZW
6	158	Schliff	4,5	Pd	20	100,2 + 40,0	31 89	1050	120	0	Gut/Rißfrei	10 ⁻⁴	43,0 DIFF, GW
7	176	Aus-	1,9	Pd	20	35	120	1200	120	0	Gut	10 ⁻¹	48,5 DIFF
8	176	gangs-	1,9	Ti	10	35	120	1200	120	0	Gut	10 ⁻²	90,1 DIFF
9	176	zustand	1,9	Nb	10	35	120	1300	120	0	Gut	10 ⁻¹	2,8 MIX
10	207	Laeppen	2,4	Nb	10			1400	120	3,6	Bricht leicht Gut	N.G.	113,6 SZ
11	207	Laeppen	2,4	Ti	10	12,0 + 10,1	60 30	1400	120	3,8	Gut	N.G.	126,8 SZ, MIX
12	207	Laeppen	2,4	V	10	5,4	30	1400	120	3,7	Gut	N.G.	189,6 SZ, MIX
13	207	Laeppen	2,4	-	-			1400	120	4,1	Gut	N.G.	119,4 SZ
14	293	Schliff	7,8	Nb	10	25,2	120	1400	120	0,37	Gut	N.G.	N.G.
15	293	Schliff	7,0	V	10	25,2	120	1400	120	93	Gut	N.G.	N.G.
16	-	Schliff	-	Borosilikatglas	100	-	-	1100	-	-	Gut	N.G.	N.G.

Das Diffusionsschweißen erfolgte bei einem Vakuum von $5 \cdot 10^{-6}$ bar, NG=nicht geprüft

Proben Nr. 1-15 Diffusionsgeschweißt am Institut für Kerntechnik und Energiewandlung, UNI Stuttgart;

Probe Nr. 16 Hochtemperaturlötung am Institut für Silikatforschung, Fraunhofer Gesellschaft, Würzburg;

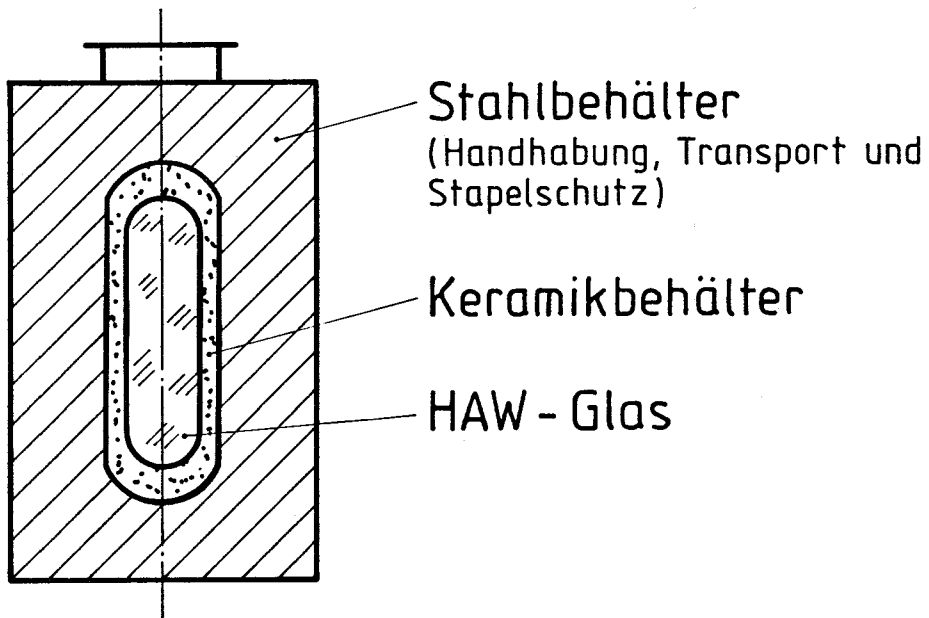
+ GW = Grundwerkstoff, DIFF = Diffusionszone, ZW = Zwischenschicht, MIX = Gemischt, SZ = Schweißzone

Tab. 6 Meßergebnisse der Korrosionsuntersuchungen an Fügeproben nach Auslagerung in Q-Lösung bei 200°C und 13 MPa

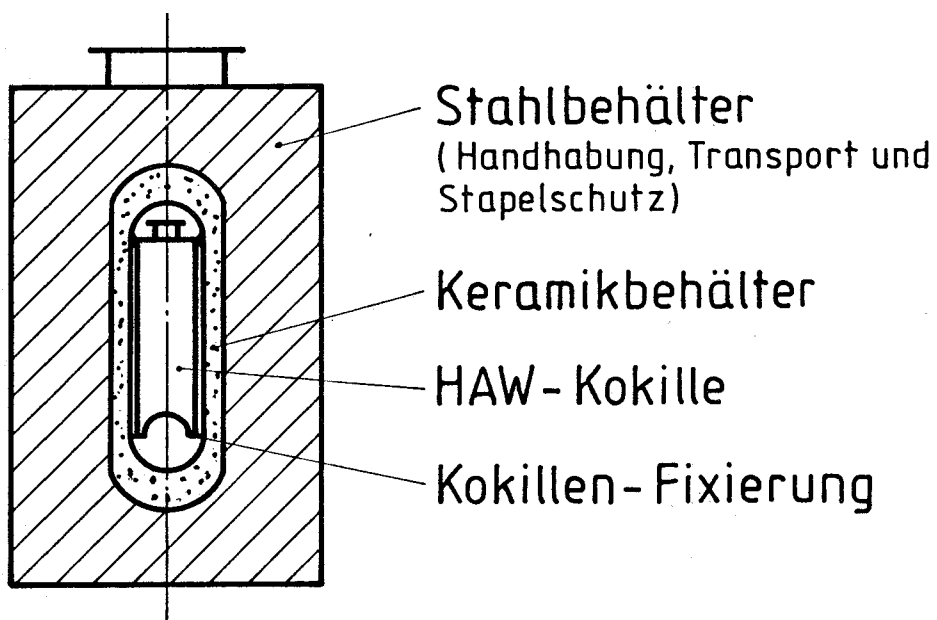
Korrosionsproben			Gravimetrische Untersuchung		Mikroskopische Untersuchung						REM- und Mikrosonden Untersuchung	
Proben Nr.	Zwischenschicht	Dicke μm	Gewichtsverlust mg nach 90 d	Gewichtsverlust mg nach 180 d	Korrosionstiefe nach angegebener Auslagerungszeit in μm nach						Korrosionstiefe μm	Eindringtiefe von Q-Lösungsbestandteilen μm
					30 d	60 d	90 d	120 d	180 d			
1	Ag	20	2,9	2,8	1-2	1-2	2-3	2-3	6	1),5)	+	-
2	Ti	10	1,4	3,9	1	2	2	2	2		≤ 20	170
3	Ag	20	2,0	2,8	2-6	2-6	3-6	5-6	>6	1)	+	-
4	Ag	20	2,4	3,9	--	--	5-11	7-11	7-11	4)	250	-
5	Ti	10	1,3	3,9	1	1	1-2	2	2		350	-
6	Pd	20	2,2	4,1	2	3-4	4-5	4-5	4-5	1)	500	120
7	Pd	20	3,2	4,0	1	1	1	1	1	2)	+	120
8	Ti	10	4,2	5,9	<1	<1	<1	1	2		350	-
9	Nb	10	3,4	3,7	<1	1	1	1,5	2,5		≤ 20	10
10	Nb	10	0,3	0,9	1	1	1	2	2	3)	≤ 20	170
11	Ti	10	0,4	0,7	1	1	2	3	3	3)	≤ 10	<10
12	V	10	0,1	1,4	3	9	9	12	24		≤ 10	0
13	keine	-	0,4	0,8	-	-	-	-	-		+	80
14	Nb	10	1,9	2,5	1	2	3	2-3	3		100	100
15	V	10	1,6	1,6	6	6	8	8	9		≤ 10	0
16	Glas	100	0,6	3,2	1	1	2	2	s.	4),5)	600	-

1): lokaler Korrosionsangriff auf Schweißnaht	3): Grundmaterial an der Schweißnaht angegriffen
2): Schweißnaht schlecht oder nicht sichtbar	4): in der Schicht Löcher nach 180 d
	5): Probe gebrochen

-): keine Zwischenschicht zu sehen	+ nicht feststellbar
--): Zwischenschicht schlecht zu sehen	- nicht bestimmt

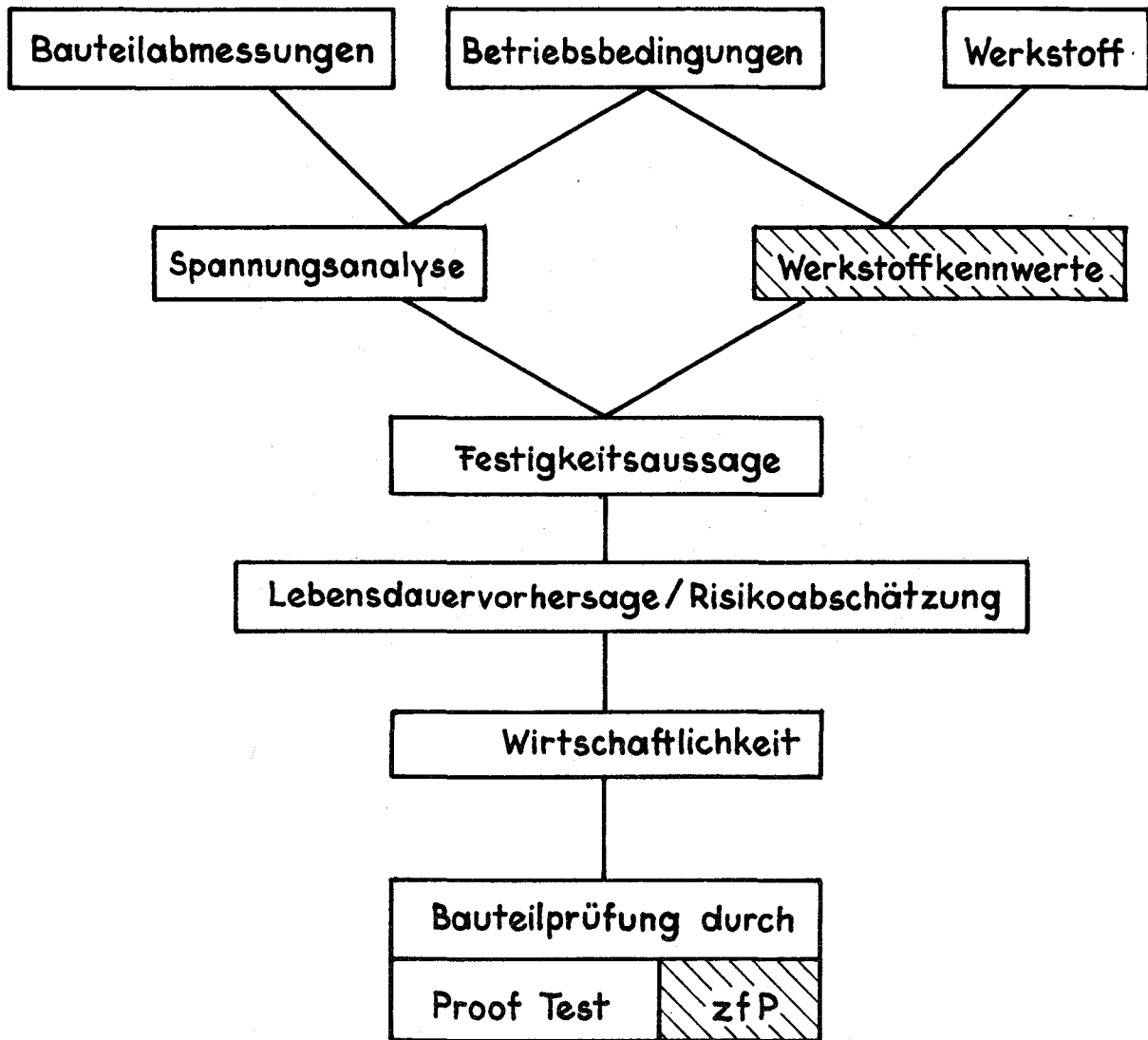


a) Einsatzbehälter



b) Zusatzbehälter

Abb. 1: Basiskonzepte für Endlagergebilde mit keramischem Korrosionsschutz



z.Z. unvollständiger Stand der Kenntnis : schraffiert

Abb. 2: Vorgehen bei der konstruktiven Auslegung und Risikoabschätzung mit Keramik /5,6/

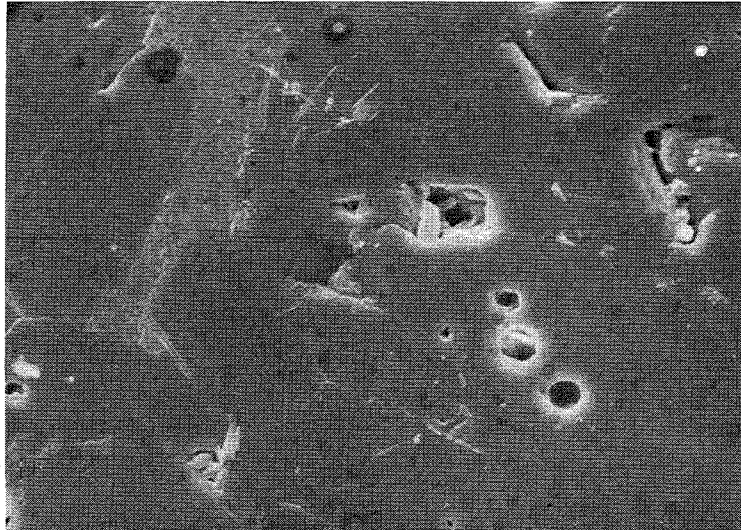


Abb. 3: REM-Aufnahme von technischem Al_2O_3 (3) vor der Auslagerung in Q-Lösung

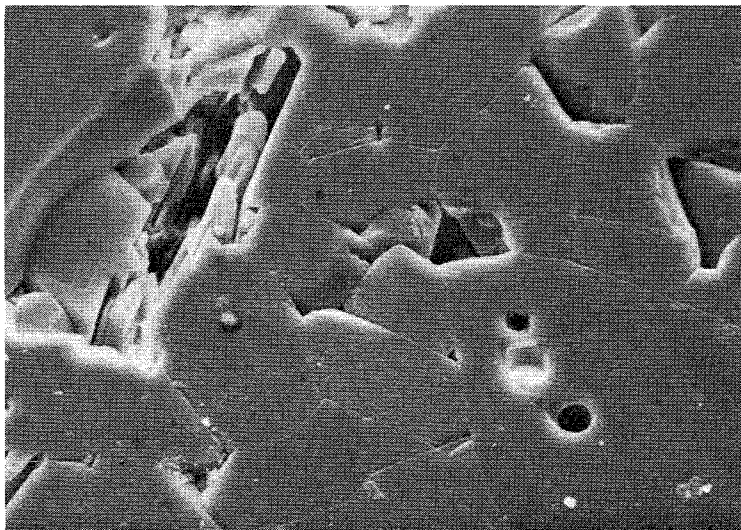


Abb. 4: REM-Aufnahme von der gleichen Stelle wie in Abb. 3 nach der Auslagerung in Q-Lösung (Auslagerungsbedingungen: 200°C, 13 MPa, 720 Tage)

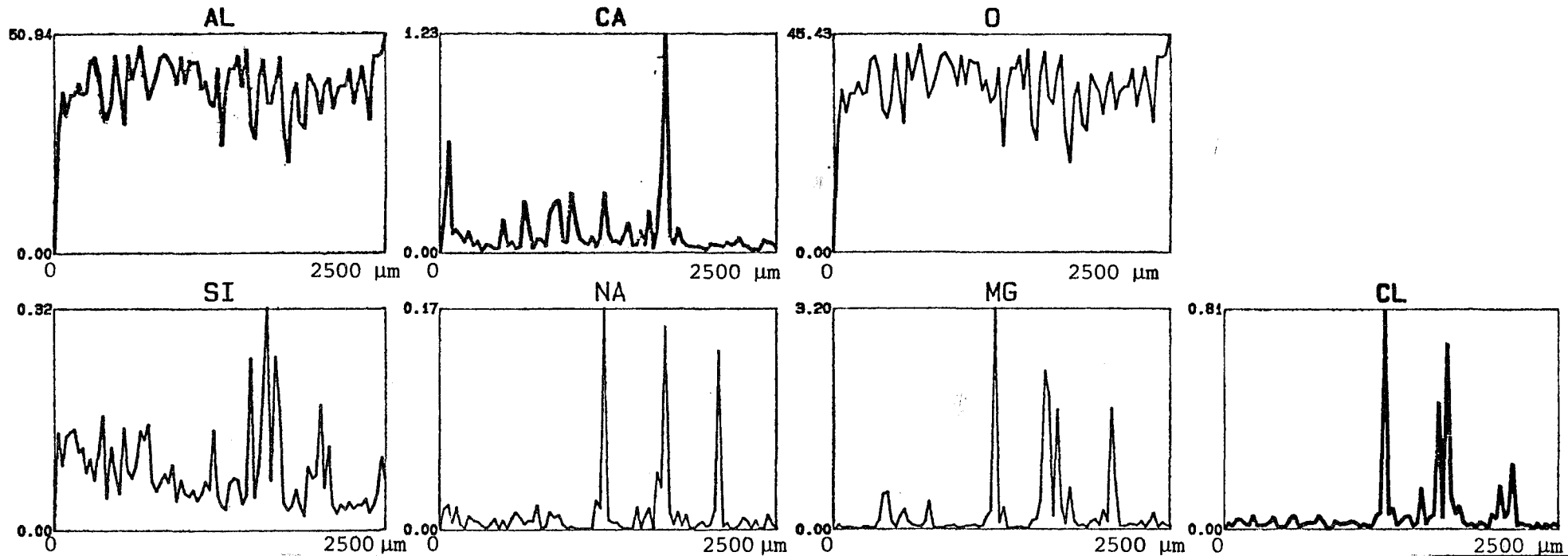


Abb. 5: Elementverteilung (Linienprofile) in technischem Al_2O_3 nach der Auslagerung in Q-Lösung als Funktion der Probentiefe

(Massenanteil der Elemente in %; rechts ist die maximal vermessene Probentiefe in μm angegeben)
 Auslagerungsbedingungen: 200°C, 13 MPa, 720 Tage

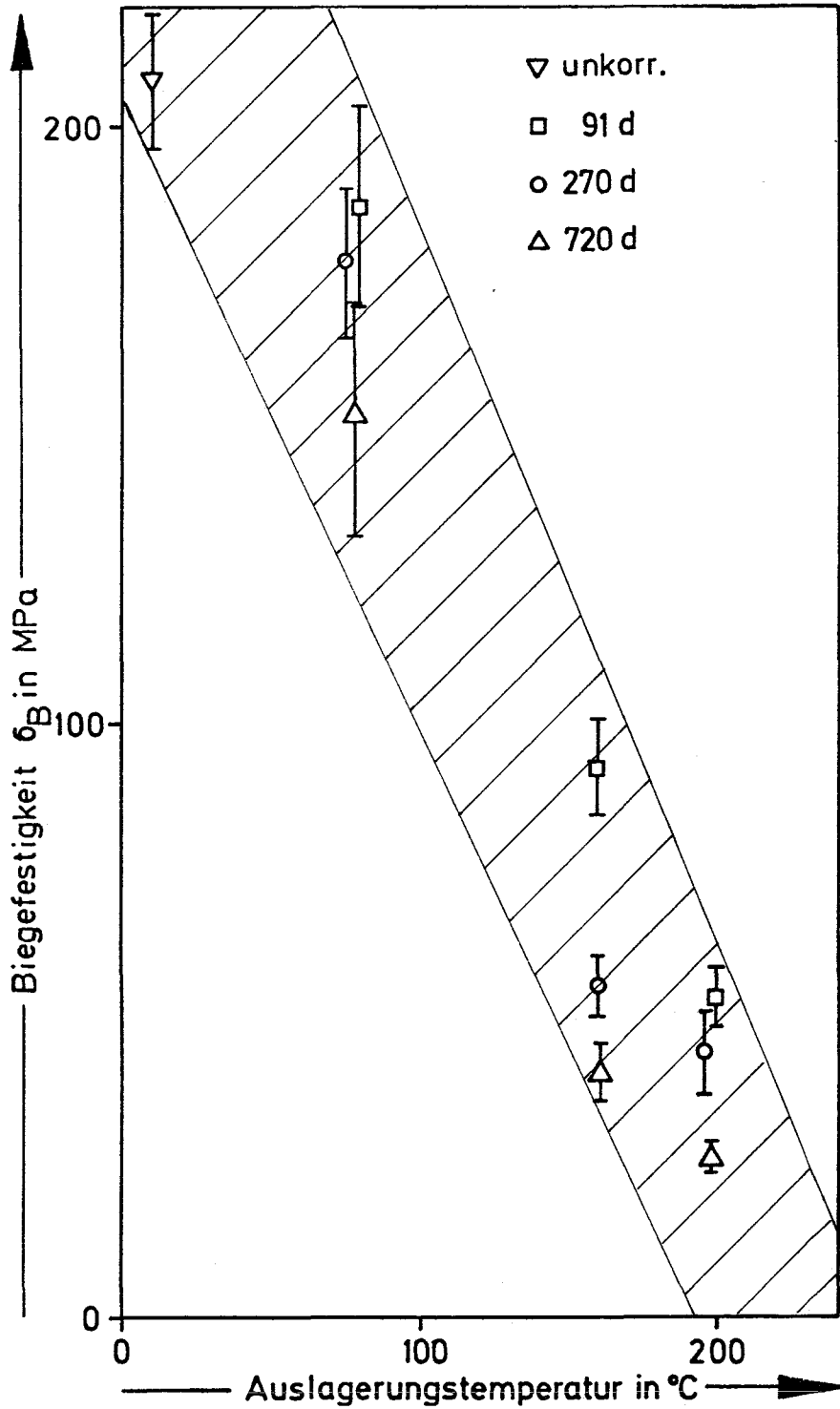


Abb. 6: Biegefestigkeit σ_B von technischem $Al_2O_3(3)$ in Abhängigkeit von der Auslagerungstemperatur (Auslagerungsbedingungen: 13 MPa, Q-Lösung, 91, 270 und 720 Tage)

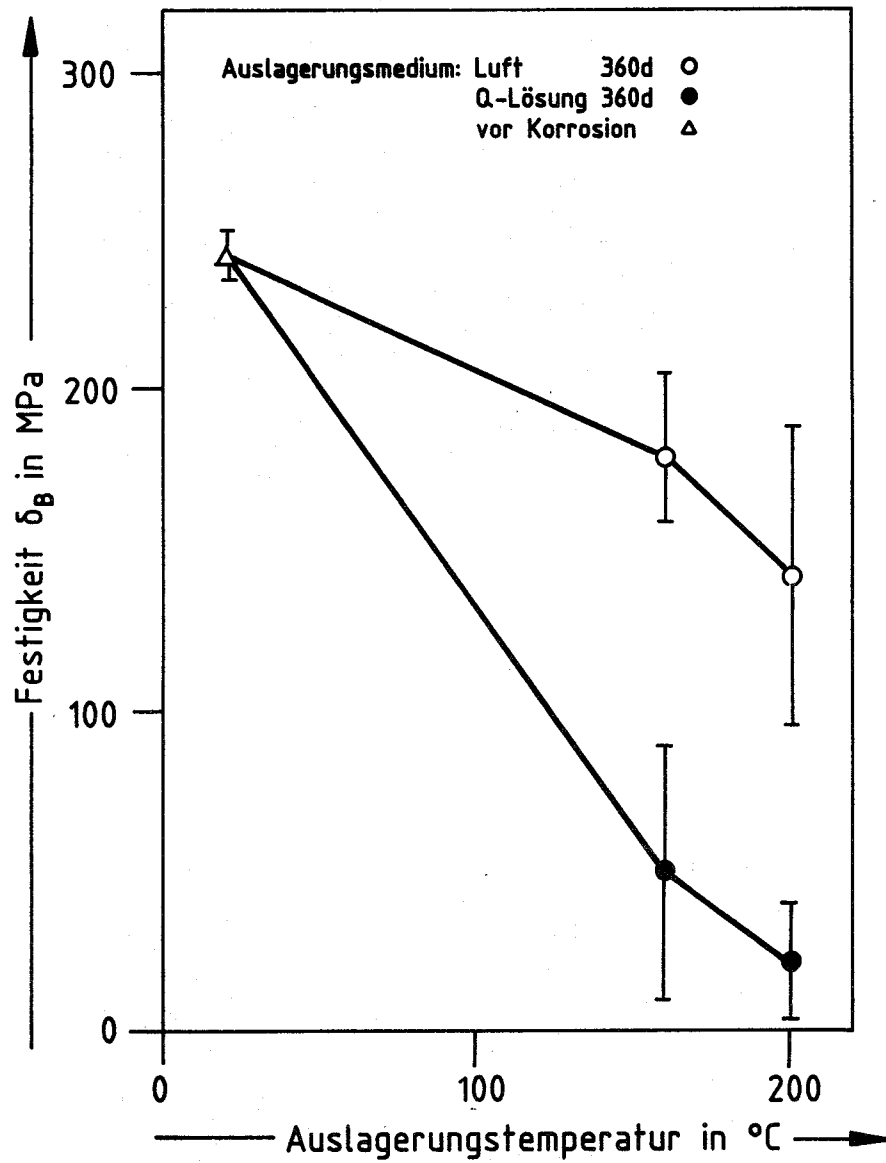


Abb. 7: Biegefestigkeit von $Al_2O_3(3)$ -Ringen nach 360 Tagen in Q-Lösung und Luft in Abhängigkeit von der Auslagerungstemperatur

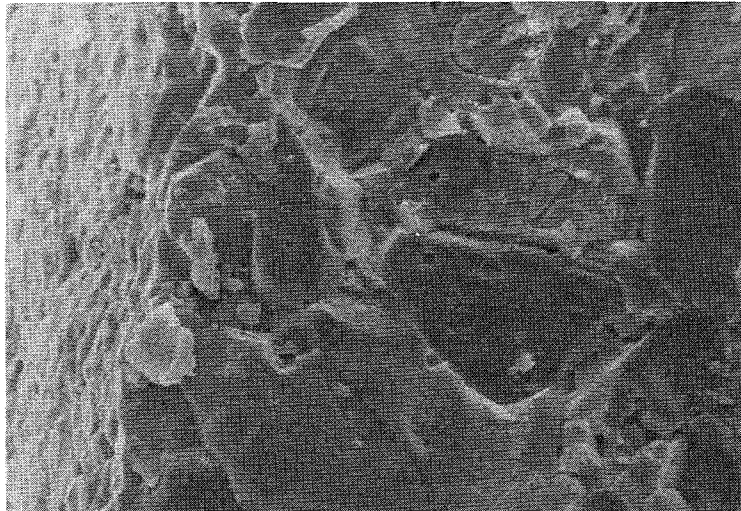


Abb. 8: Bruchfläche eines zugbelasteten $\text{Al}_2\text{O}_3(3)$ -Ringes
nach 91 Tagen in Q-Lösung
bei 200°C und 13 MPa in einer Rißtiefe von 0-0,2 mm

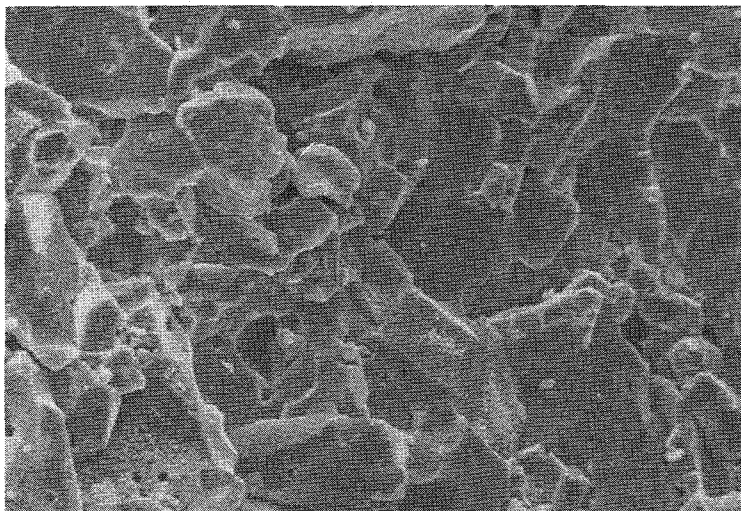


Abb. 9: Bruchfläche eines zugbelasteten $\text{Al}_2\text{O}_3(3)$ -Ringes
in einer Rißtiefe von 0,61-0,87 mm
Korrosionsbedingungen wie in Abb. 8

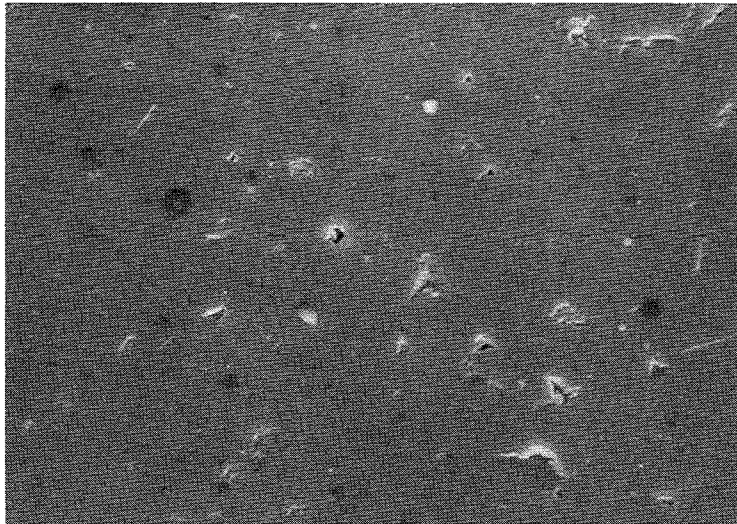


Abb. 10: REM-Aufnahme von Al₂O₃(5)-Biokeramik vor der Auslagerung in Q-Lösung

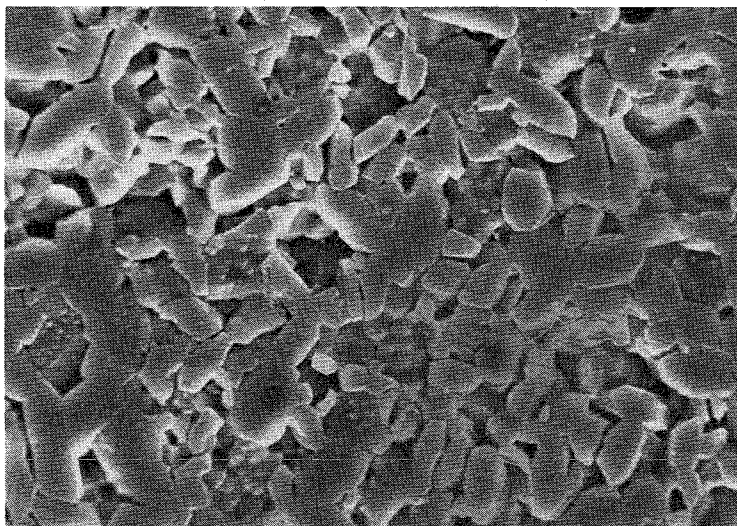


Abb. 11: REM-Aufnahme von der gleichen Stelle wie in Abb. 10 nach der Auslagerung in Q-Lösung (Auslagerungsbedingungen: 200°C, 13 MPa, 720 Tage)

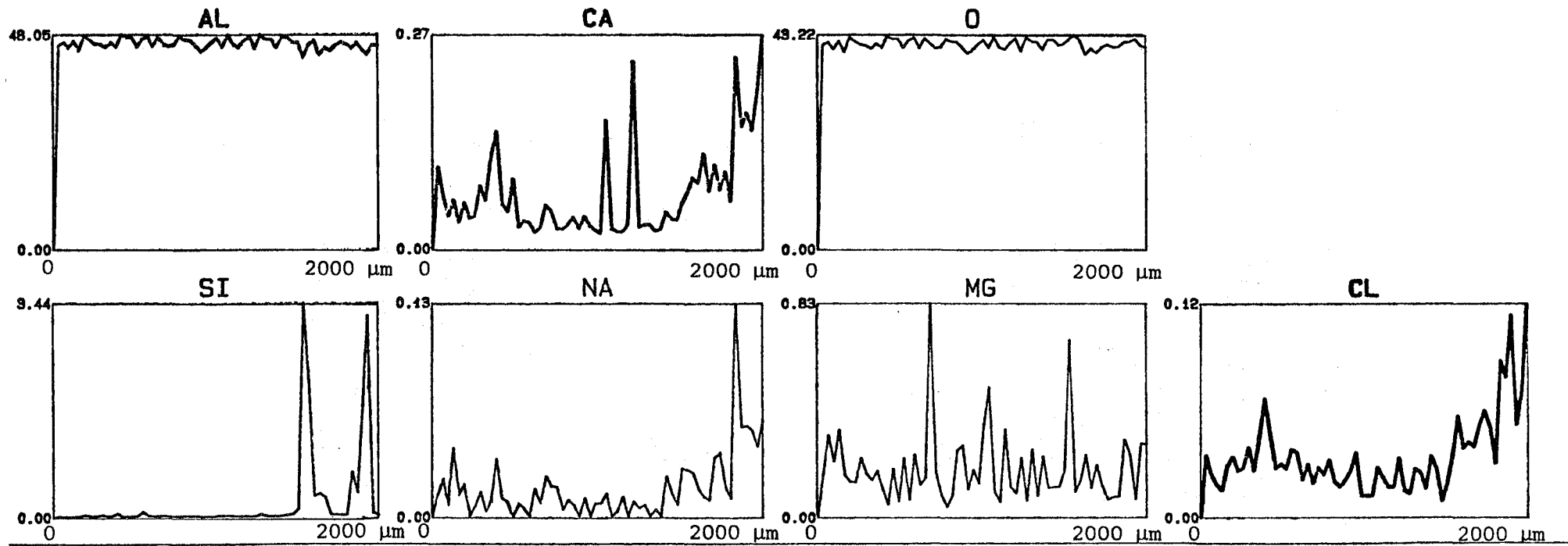


Abb. 12: Elementverteilung (Linienprofile) in $\text{Al}_2\text{O}_3(5)$ -Biokeramik nach der Auslagerung in Q-Lösung als Funktion der Probentiefe

(Massenanteil der Elemente in %; rechts ist die maximal vermessene Probentiefe in μm angegeben)
 Auslagerungsbedingungen: 200°C , 13 MPa, 720 Tage

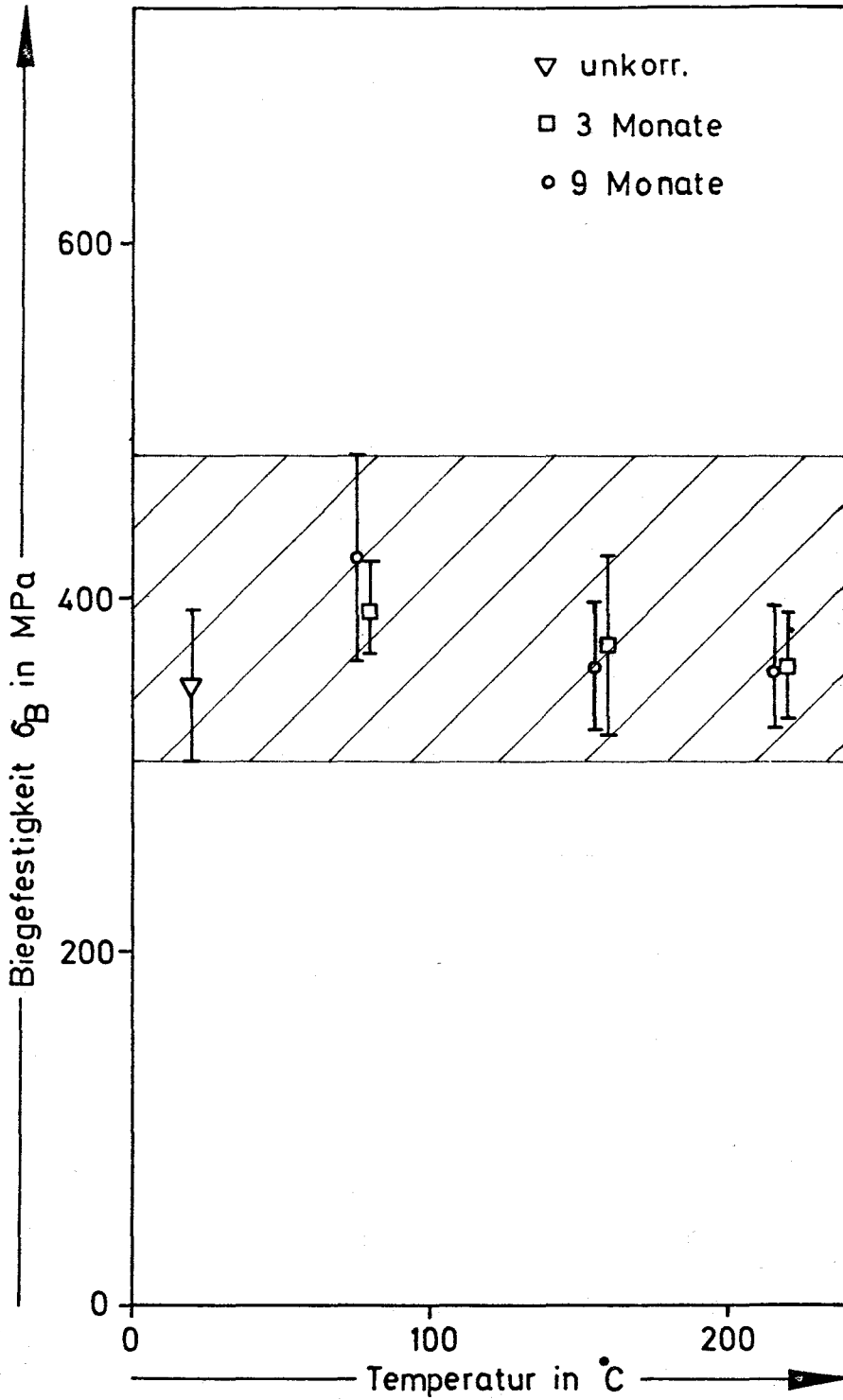


Abb. 13: Biegefestigkeit σ_B von $\text{Al}_2\text{O}_3(5)$ -Biokeramik in Abhängigkeit von der Auslagerungstemperatur (Auslagerungsbedingungen: 13 MPa, Q-Lösung, 91, 270 und 720 Tage)

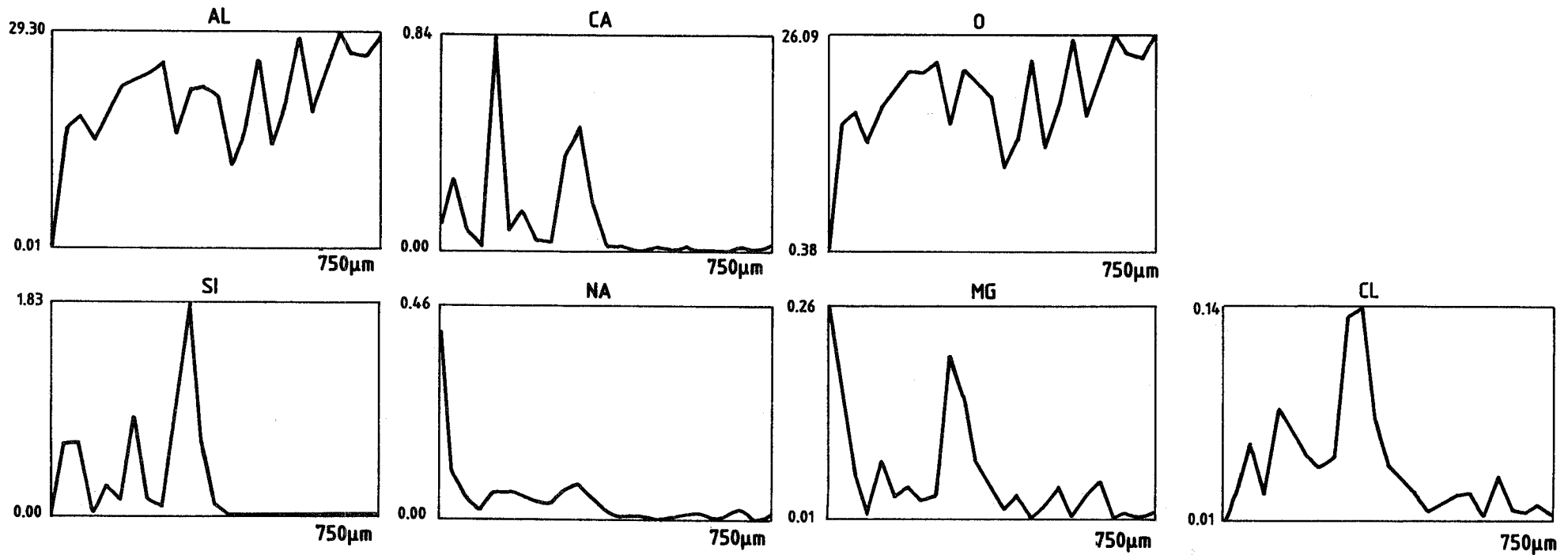


Abb. 14: Elementverteilung (Linienprofile) in hochreinem $\text{Al}_2\text{O}_3(2)$ nach der Auslagerung in Q-Lösung als Funktion der Probentiefe

(Massenanteil der Elemente in %; rechts ist die maximal vermessene Probentiefe in μm angegeben)
 Auslagerungsbedingungen: 200°C, 13 MPa, 720 Tage

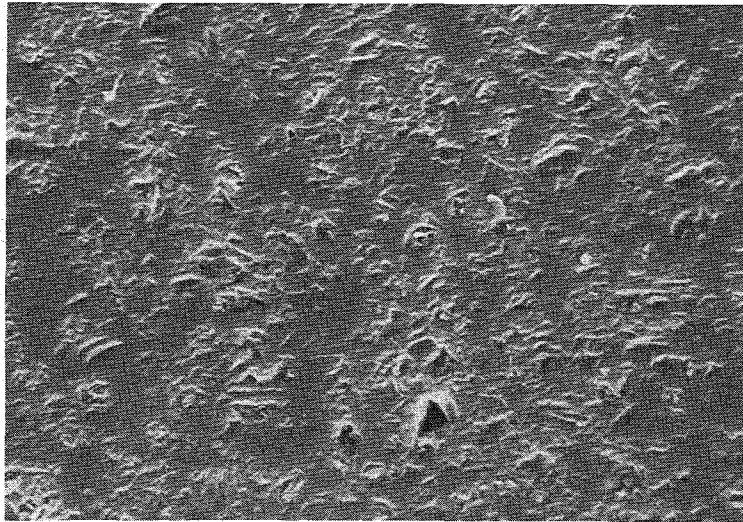


Abb. 15: REM-Aufnahme von SiC vor der Auslagerung in Q-Lösung

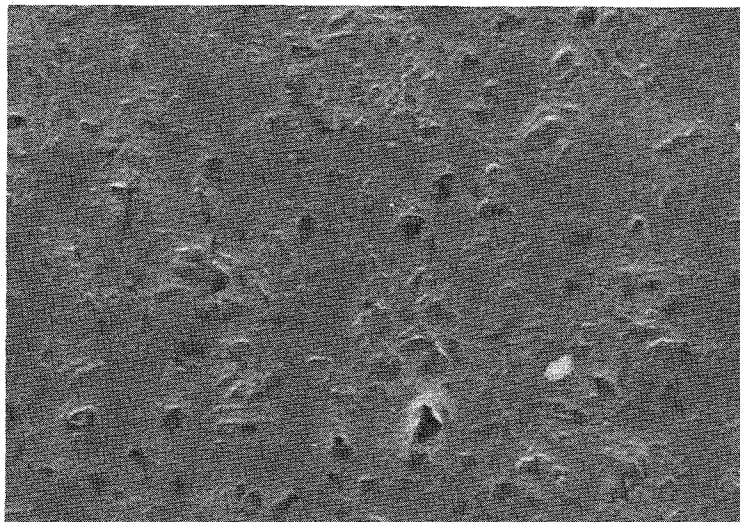


Abb. 16: REM-Aufnahme von der gleichen Stelle wie in Abb. 15 nach der Auslagerung in Q-Lösung (Auslagerungsbedingungen: 200°C, 13 MPa, 720 Tage)

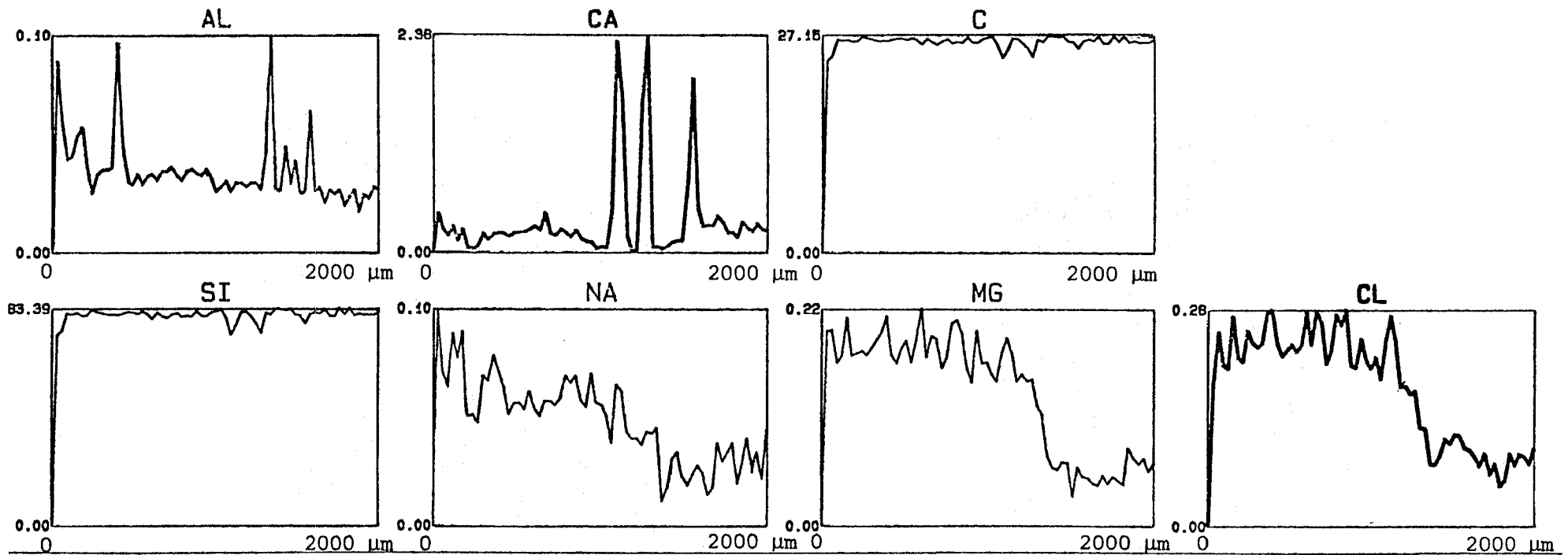


Abb. 17: Elementverteilung (Linienprofile) in SiC nach der Auslagerung in Q-Lösung als Funktion der Probentiefe

(Massenanteil der Elemente in %; rechts ist die maximal vermessene Probentiefe in μm angegeben)
 Auslagerungsbedingungen: 200°C, 13 MPa, 720 Tage

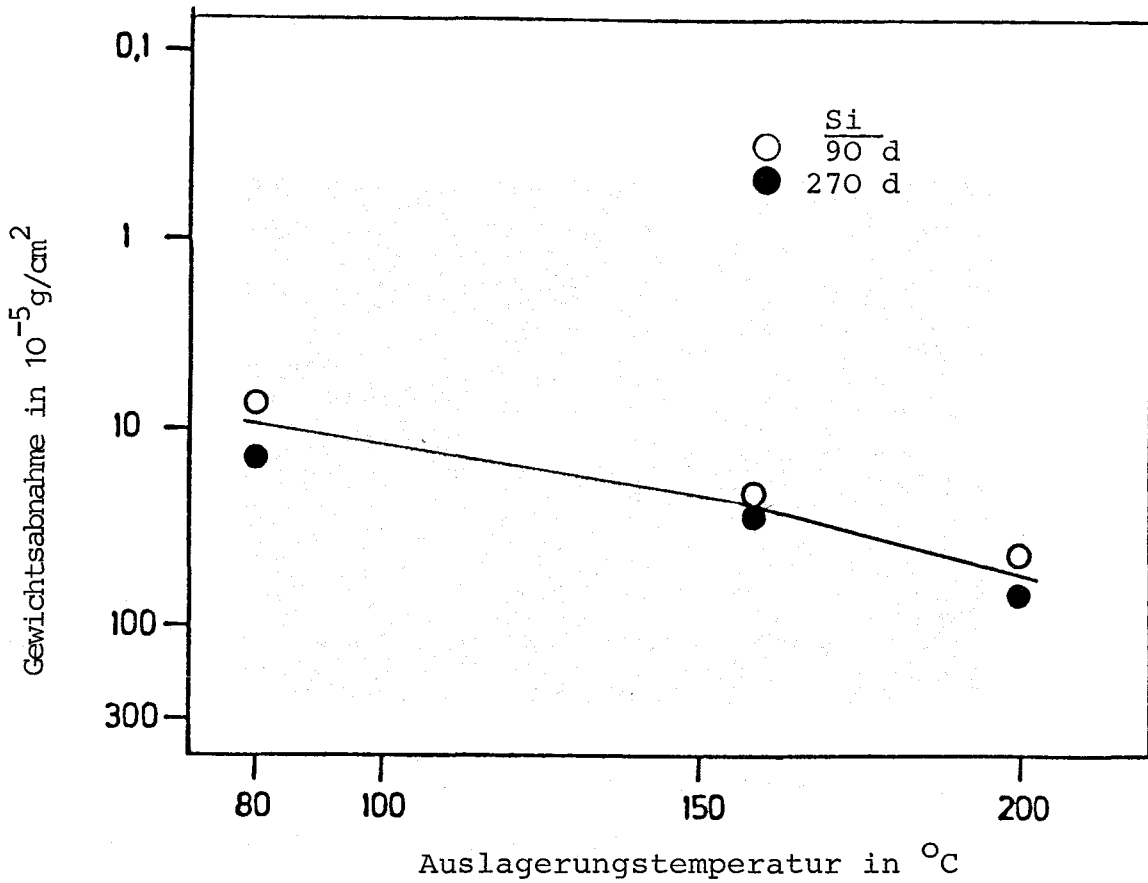
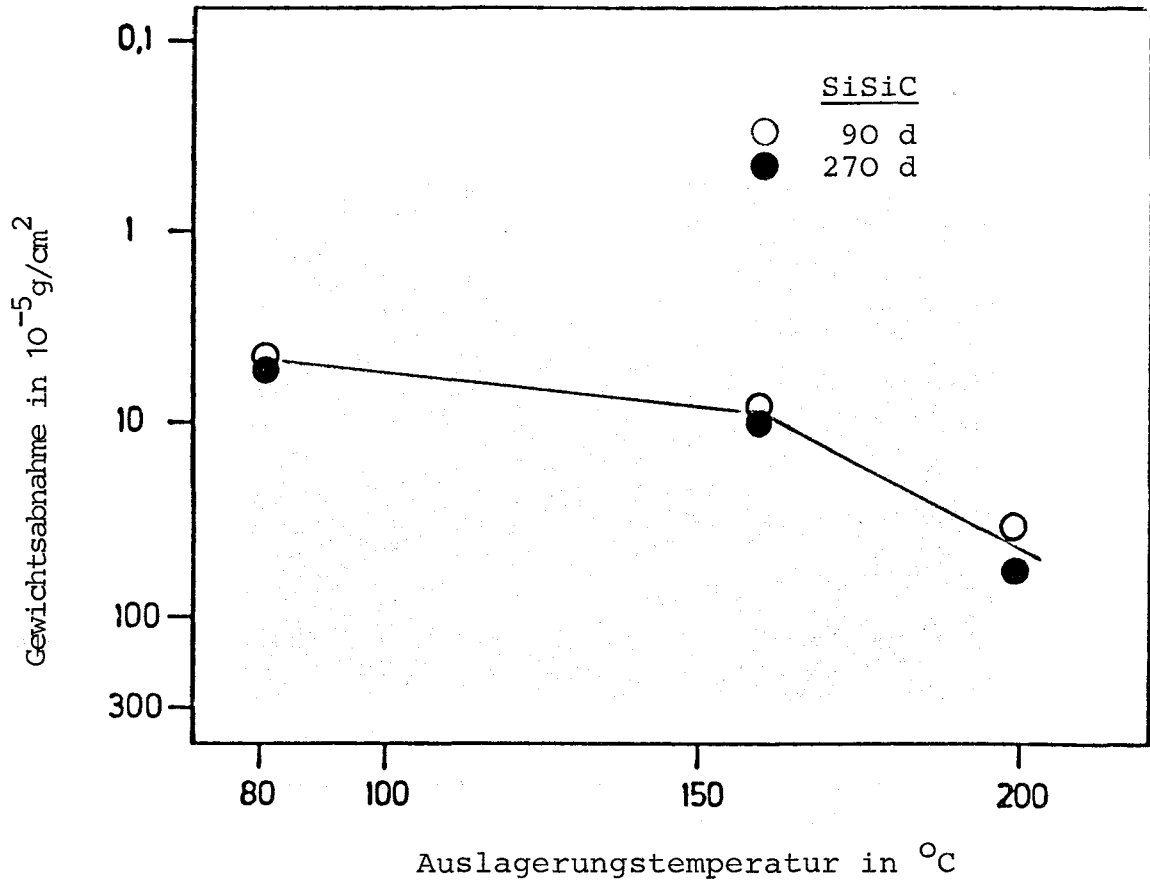


Abb. 18: Temperaturabhängigkeit der Gewichtsabnahme von SiSiC und Si nach verschiedenen Auslagerungszeiten in Q-Lösung

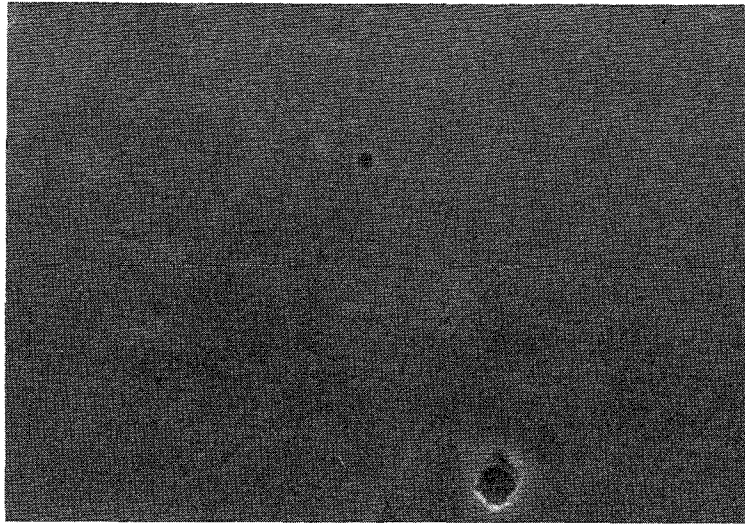


Abb. 19: REM-Aufnahme von SiSiC vor der Auslagerung in Q-Lösung

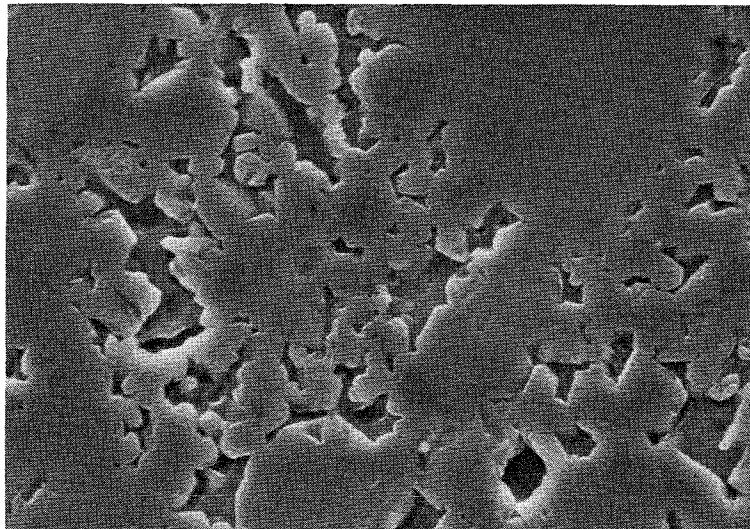
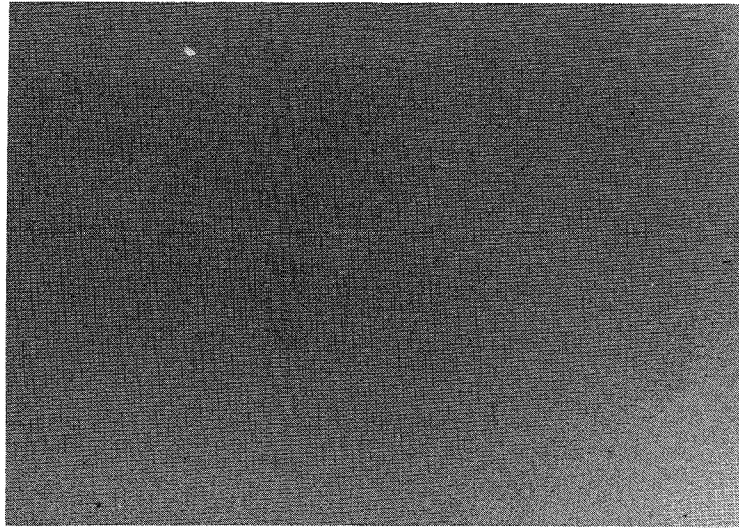
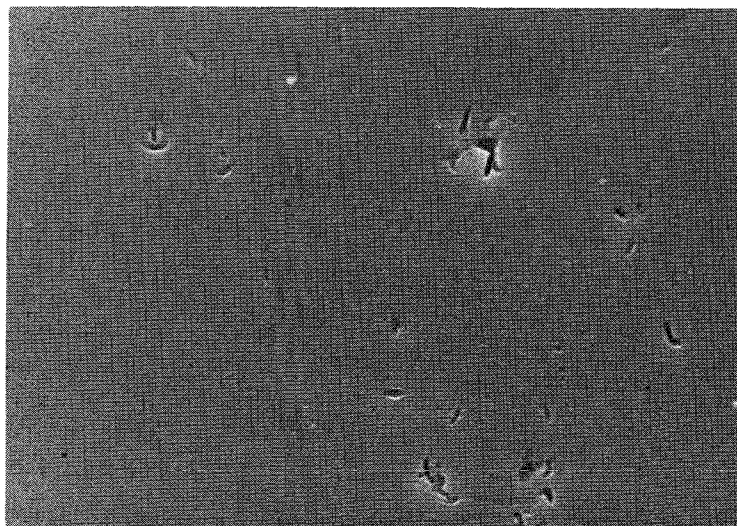


Abb. 20: REM-Aufnahme von der gleichen Stelle wie in Abb. 19 nach der Auslagerung in Q-Lösung (Auslagerungsbedingungen: 160°C, 13 MPa, 270 Tage)



20 μm

Abb. 21: REM-Aufnahme von Si vor der Auslagerung in Q-Lösung



20 μm

Abb. 22: REM-Aufnahme von der gleichen Stelle wie in Abb. 21 nach der Auslagerung in Q-Lösung (Auslagerungsbedingungen: 160°C, 13 MPa, 270 Tage)

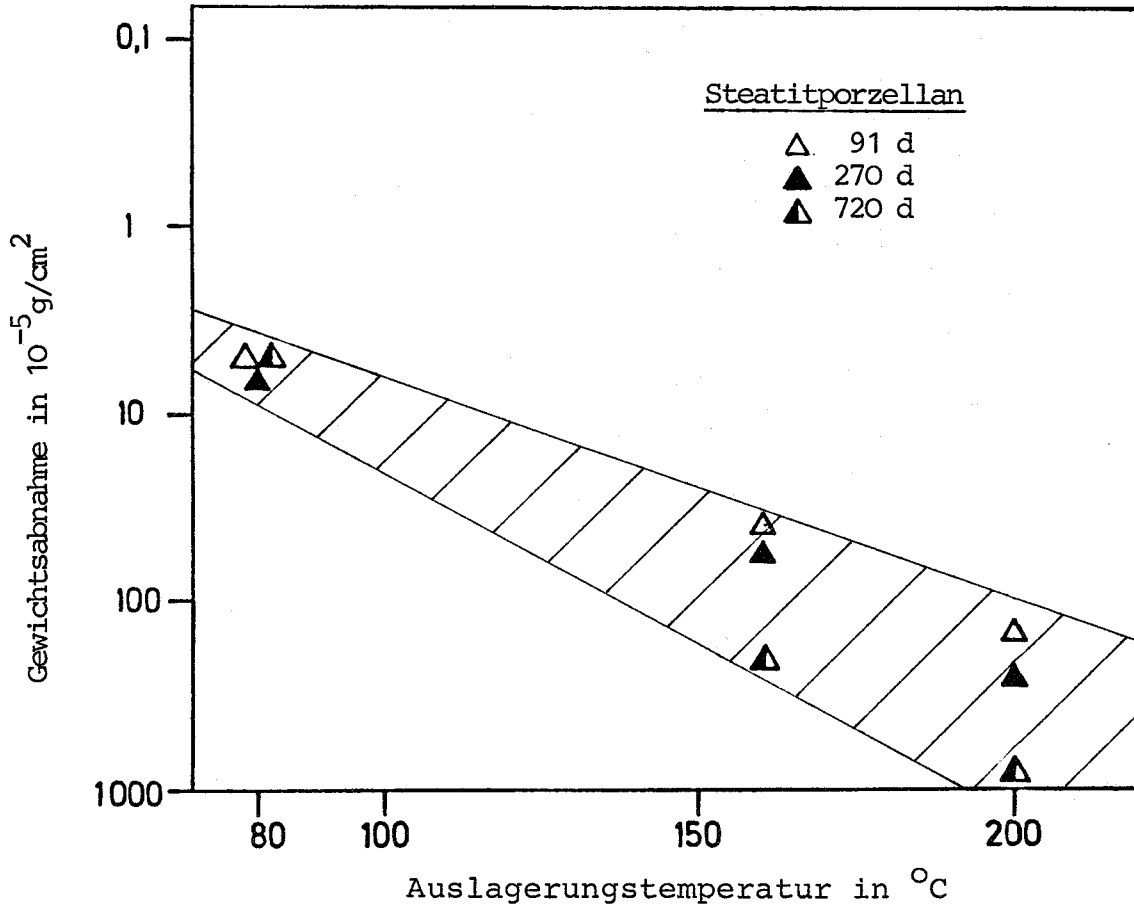


Abb. 23: Temperaturabhängigkeit der Gewichtsabnahme von Steatitporzellan nach verschiedenen Auslagerungszeiten in Q-Lösung

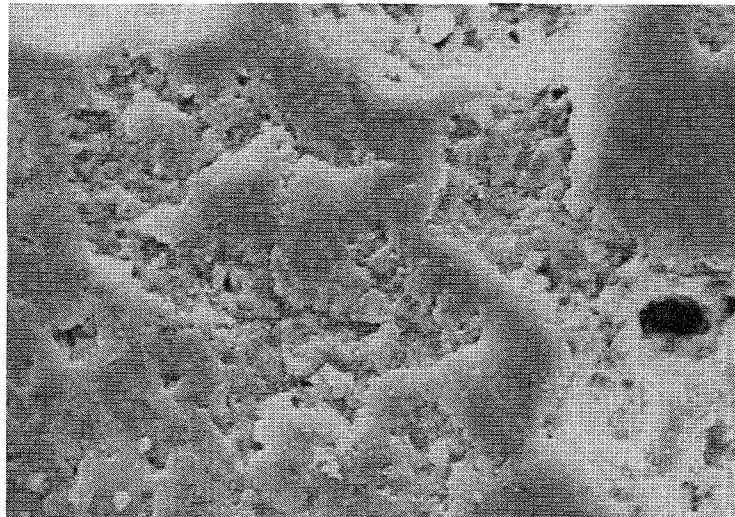


Abb. 24: REM-Aufnahme von Steatitporzellan vor der Auslagerung in Q-Lösung

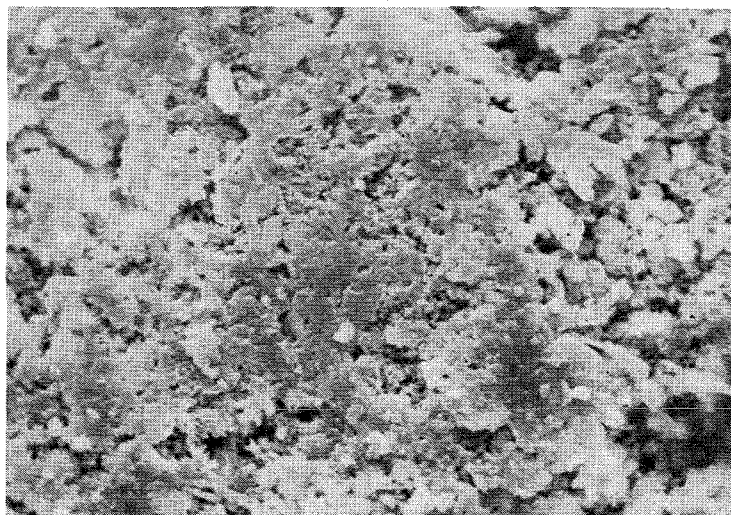


Abb. 25: REM-Aufnahme von der gleichen Stelle wie in Abb. 24 nach der Auslagerung in Q-Lösung (Auslagerungsbedingungen: 200°C, 13 MPa, 720 Tage)

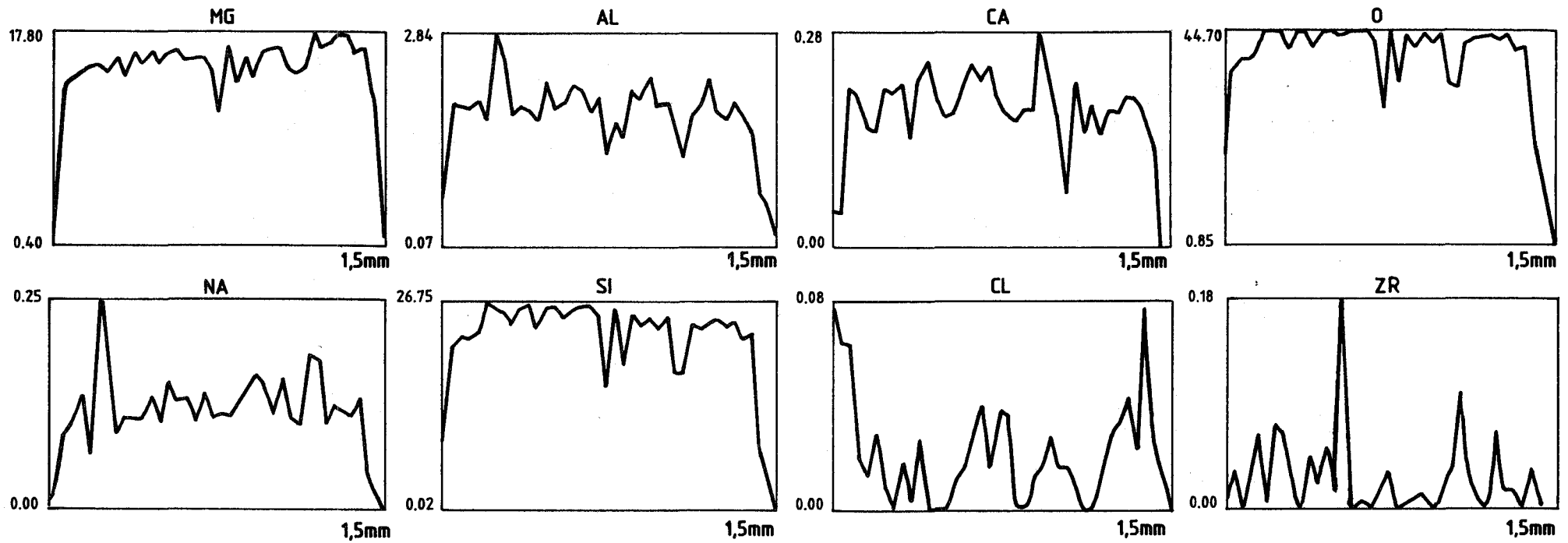
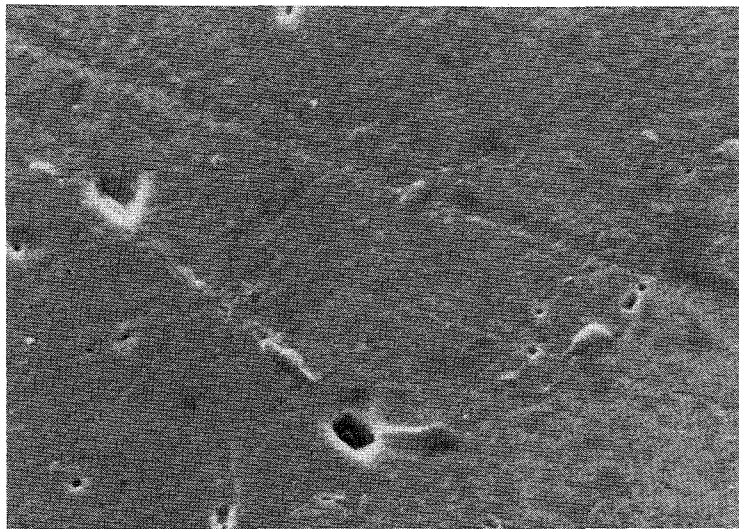


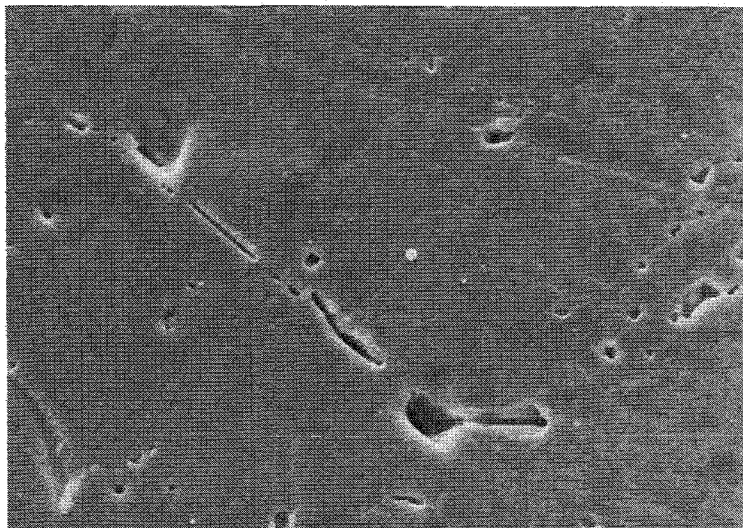
Abb. 26: Elementverteilung (Linienprofile) in Steatitporzellan nach der Auslagerung in Q-Lösung als Funktion der Probentiefe

(Massenanteil der Elemente in %; rechts ist die maximal vermessene Probentiefe in mm angegeben)
 Auslagerungsbedingungen: 200°C, 13 MPa, 720 Tage)



20 μm

Abb. 27: REM-Aufnahme von ZrO_2 vor der Auslagerung in Q-Lösung



20 μm

Abb. 28: REM-Aufnahme von der gleichen Stelle wie in Abb. 27 nach der Auslagerung in Q-Lösung (Auslagerungsbedingungen: 200°C, 13 MPa, 91 Tage)

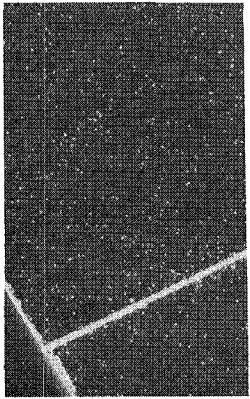
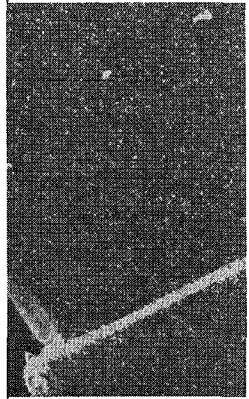
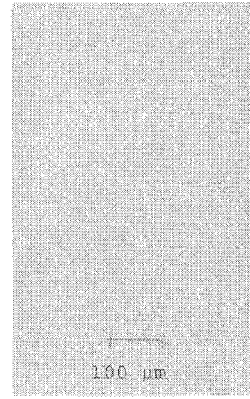
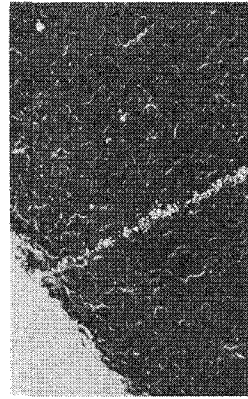
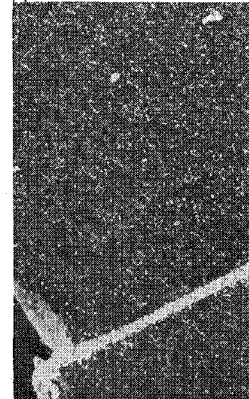
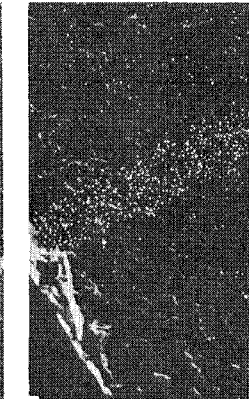
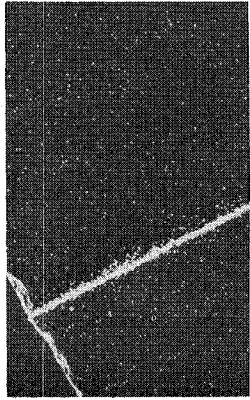
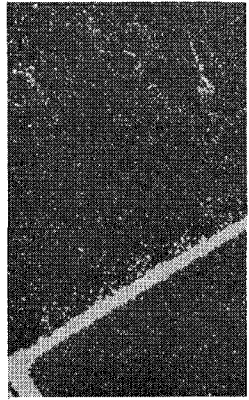
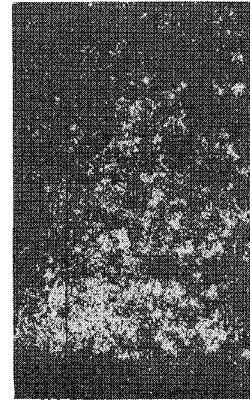
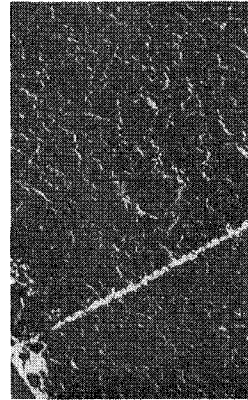
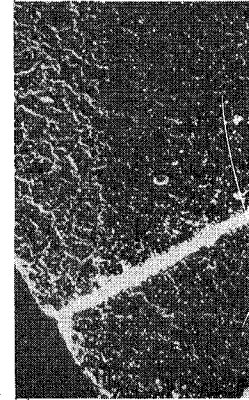
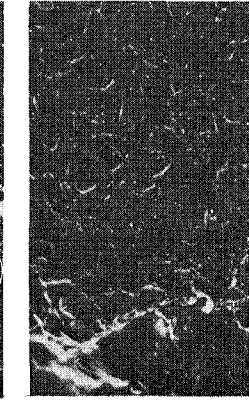
PROBEN NR., GRUNDWERKSTOFF, ZWISCHENSCHICHT						
ELEMENT VERTEILUNGSBILD	11, SN 56, Ti	12, SN 56, V	13, SN 56, -	14, Metoxit, Nb	15, Metoxit, V	16, Alsinit, Glas
VOR DER KORROSION						
NACH DER KORROSION 180 TAGE IN Q-LÖSUNG BEI 200°C UND 13 MPa						
BEWERTUNG	Zwischenschicht relativ gleichmäßig ausgebildet keine sichtbaren Korrosionsangriffe	Fügenrecht gut ausge- prägt keine sichtbaren Korrosionsangriffe	Fügenrecht kaum zu sehen keine sichtbaren Kor- rosionsangriffe Si-Anreicherung am Pro- benrand (Wanderung aus dem Grundmaterial)	Zwischenschicht etwas ungleichmäßig Korrosionsangriffe ca. 100 µm tief	Fügenrecht ausgeprägt Kein sichtbarer Korrosionsangriff	90 d-Probe (120 d Probe ist in Fügenrecht gebrochen) Starke Korrosion 600 µm tief

Abb. 29 Verteilung des Zwischenschichtmaterials der Fügeproben (Mikrosondenaufnahmen) vor und nach der Korrosion in Q-Lösung

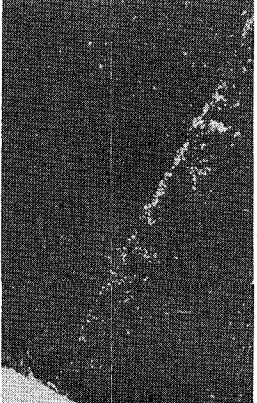

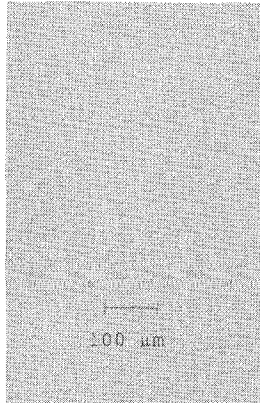

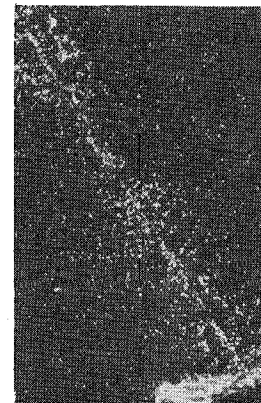
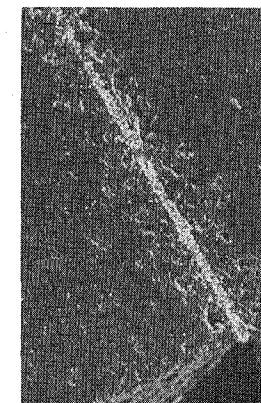
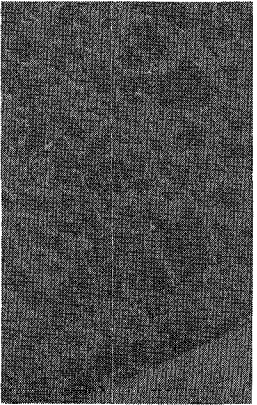


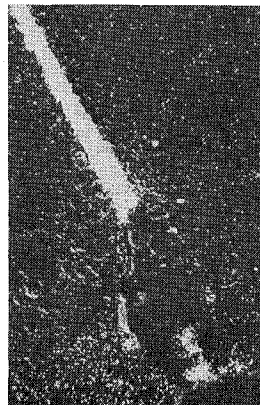
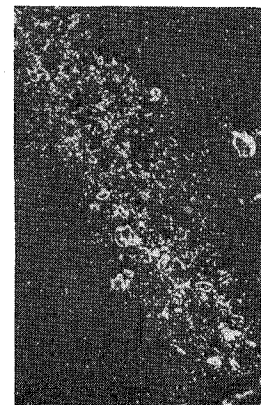
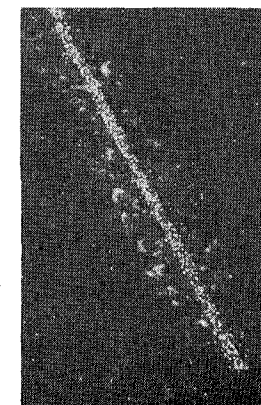
	PROBEN NR., GRUNDWERKSTOFF, ZWISCHENSCHICHT					
Element Verteilungsbild	2, SiC 30, Ag	3, SiC 30, Ti	4, Ceranox, Ag	5, Ceranox, Ti	6, Ceranox, Pd	9, Ceranox, Nb
VOR DER KORROSION						
NACH DER KORROSION 180 TAGE IN Q-LÖSUNG BEI 200°C UND 130 bar						
BEWERTUNG	Ag schlecht nachweisbar Zwischenschicht stark ungleichmäßig Nach der Auslaugung kein Ag nachweisbar	Zwischenschicht etwas ungleichmäßig Keine sichtbaren Korrosionsangriffe	Korrosionsangriff ca. 250 µm tief Ag - diffundiert ins Grundmaterial	Korrosionsangriff ca. 350 µm tief Grundmaterial stark angegriffen	Fügenreht schwach ausgeprägt Pd-Verteilung ca. 200µm quer zur Fügenreht Keine sichtbaren Korrosionsangriffe	Zwischenschicht gut ausgeprägt Kein sichtbarer Korrosionsangriff

Abb. 30 (Fortsetzung aus Abb. 29)

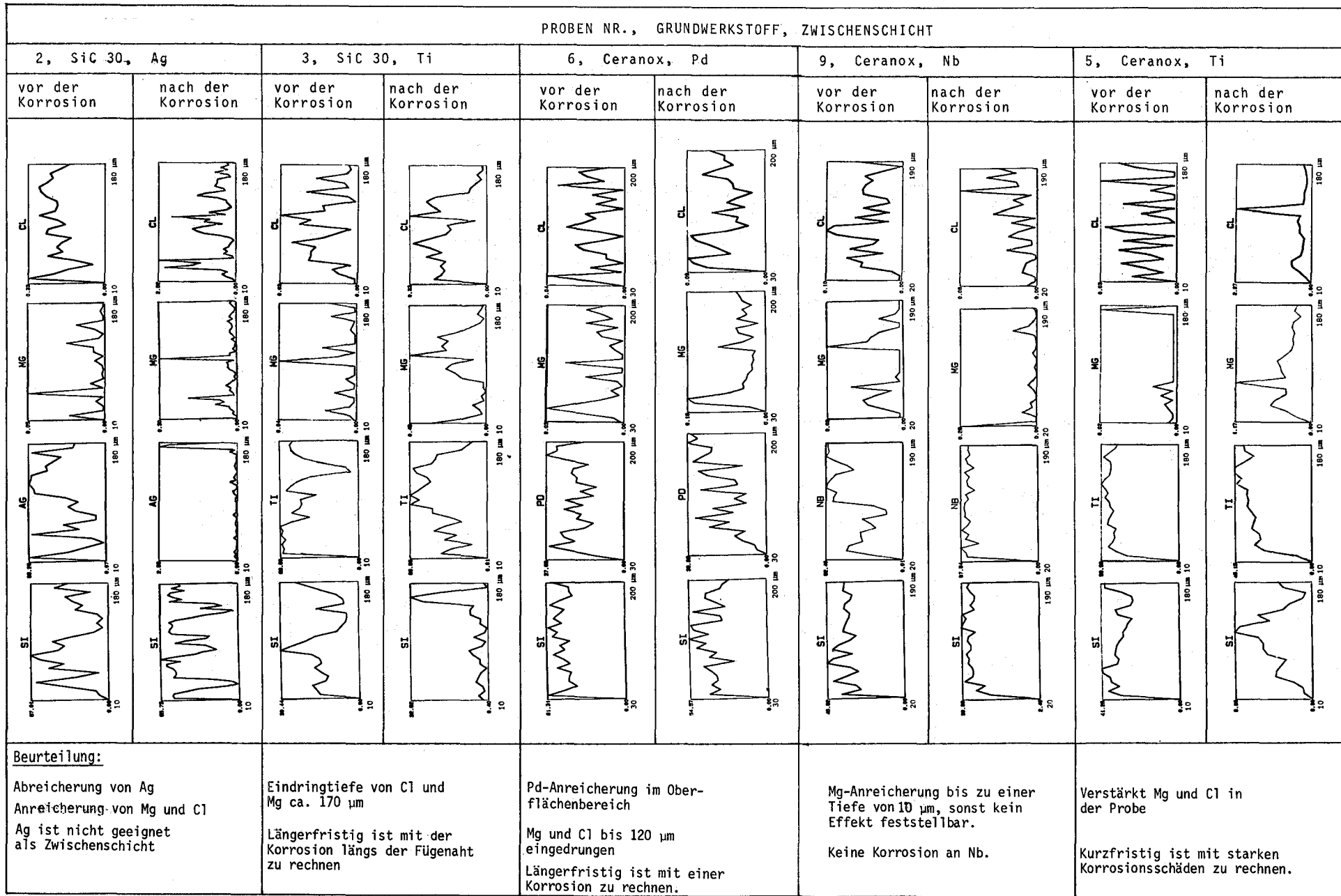


Abb. 31 Elementverteilung (Linienprofil) als Funktion der Probentiefe längs der Zwischennaht (Massenanteile der Elemente in %)

PROBEN NR., GRUNDWERKSTOFF, ZWISCHENSCHICHT

10, SN 56, Nb		12, SN 56, V		11, SN 56, Ti		13, SN 56, -		14, Metoxit, Nb	
vor der Korrosion	nach der Korrosion	vor der Korrosion	nach der Korrosion	vor der Korrosion	nach der Korrosion	vor der Korrosion	nach der Korrosion	vor der Korrosion	nach der Korrosion
<p>BEURTEILUNG: Mg-Gehalt in der unkorrodierten Probe durch Sinterhilfsmittel. Eindringtiefe von Chlor 170 µm keine Korrosion an Nb. Längerfristig ist mit der Korrosion längs der Fügenaht zu rechnen.</p>		<p>Kein Eindringen von Q-Lösung Keine Korrosion</p>		<p>Eindringtiefe von Mg und Cl ca. 80 µm Längerfristig ist mit der Korrosion längs der Fügenaht zu rechnen</p>		<p>Si-Konzentration an der Probenoberfläche bedingt durch das Diffusionsschweißen Eindringtiefe von Cl 80 µm Längerfristig ist mit Korrosion zu rechnen</p>		<p>Eindringtiefe von Cl 100 µm Keine Korrosion an Nb Längerfristig ist mit der Korrosion längs der Fügenaht zu rechnen</p>	

Abb. 32 (Fortsetzung aus Abb. 31)

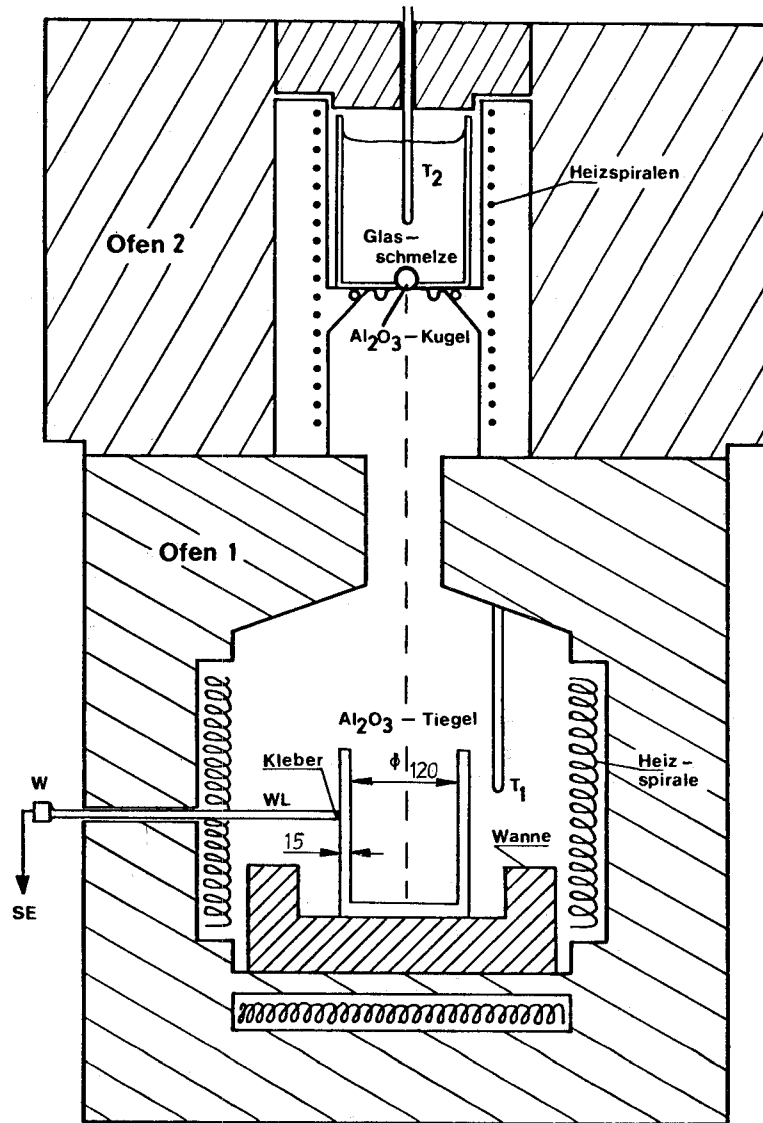


Abb. 33: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus für Temperaturschockuntersuchungen an Al_2O_3 -Tiegeln mit Glasschmelze (T_1 : Tiegeltemperatur, T_2 : Temperatur der Schmelze, WL: Wellenleiter aus Sinterkorund, W: Wandler, SE: Schallemission)

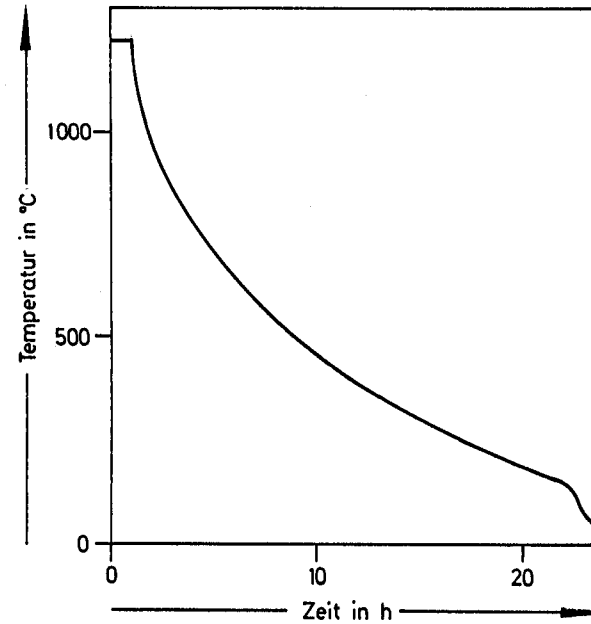


Abb. 34: Temperaturverlauf der Ofentemperatur während des Abkühlens des mit Glasschmelze gefüllten Al_2O_3 -Tiegels in Abhängigkeit von der Zeit

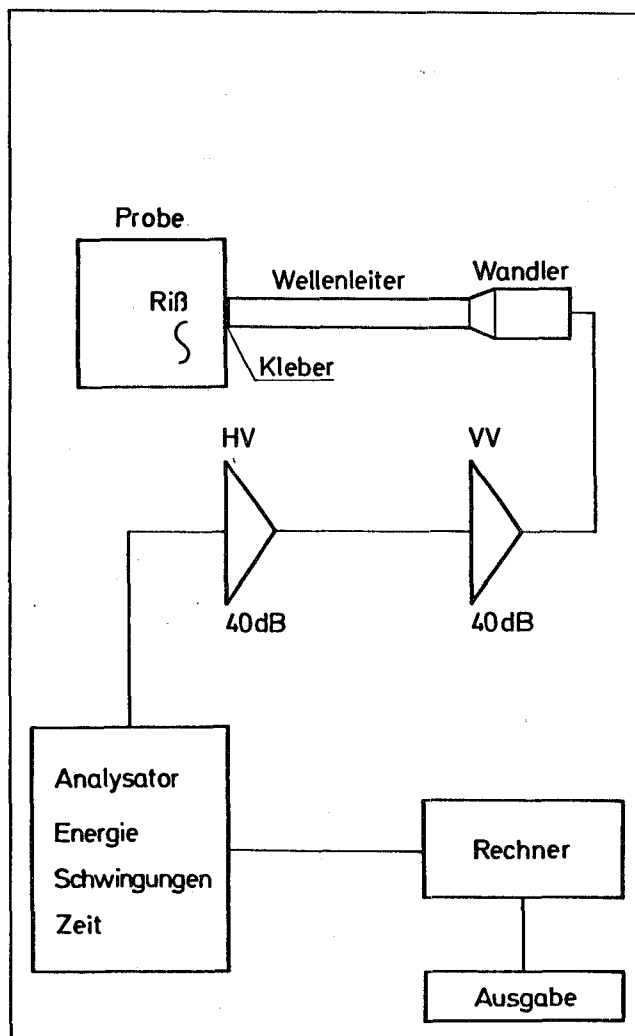


Abb. 35:

Schematische Darstellung der Schallemissionsanalyseapparatur (VV: Vorverstärker, HV: Hauptverstärker)

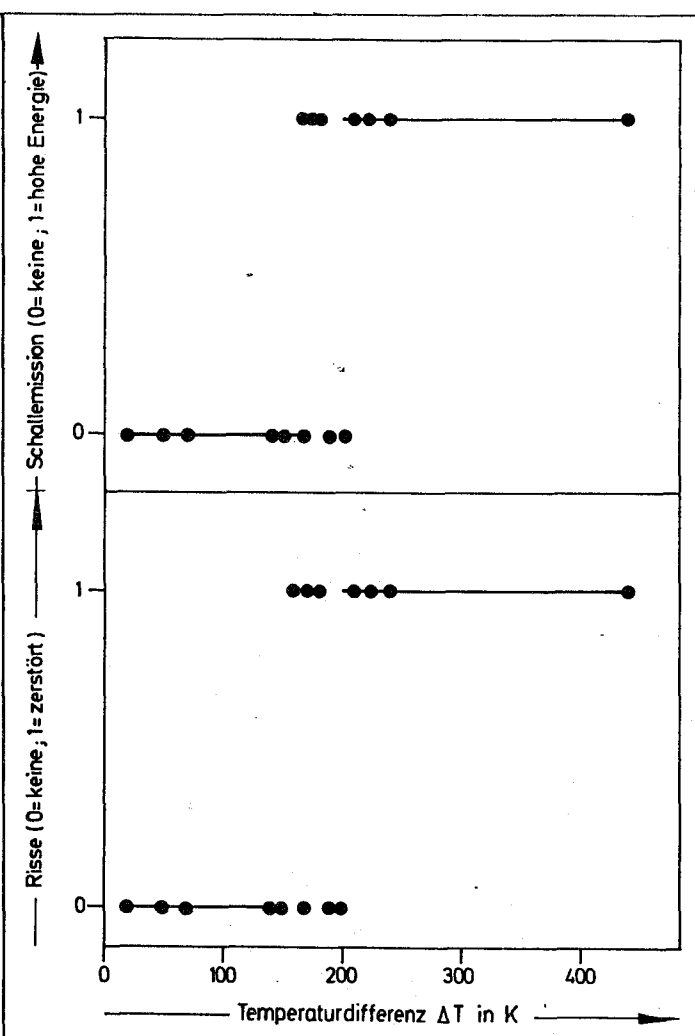


Abb. 36:

Schallemission und optisches Aussehen von Al_2O_3 -Tiegeln nach dem Einfüllen von Glasschmelzen in Abhängigkeit von der Temperaturdifferenz T zwischen Tiegel und Schmelze (Temperatur der Schmelze $1230^\circ C$, Tiegeltemperatur $<1200^\circ C$)

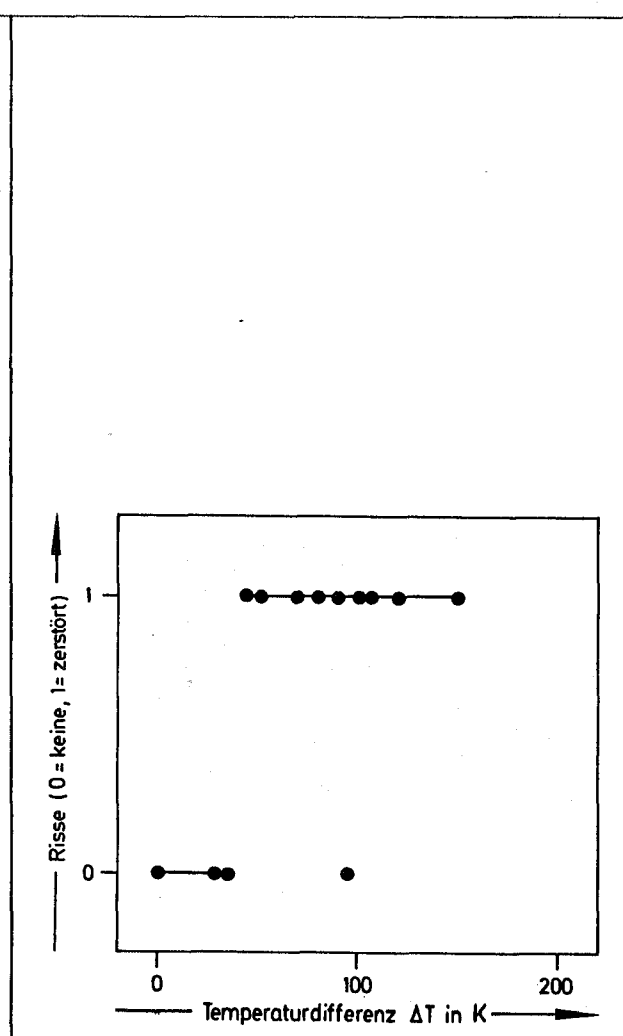


Abb. 37:

Optisches Aussehen von Al_2O_3 -Tiegeln nach dem Einfüllen von Glasschmelzen in Abhängigkeit von der Temperaturdifferenz T zwischen Tiegel und Schmelze (Temperatur des Tiegels $1220^\circ C$, Temperatur der Schmelze $<1200^\circ C$)

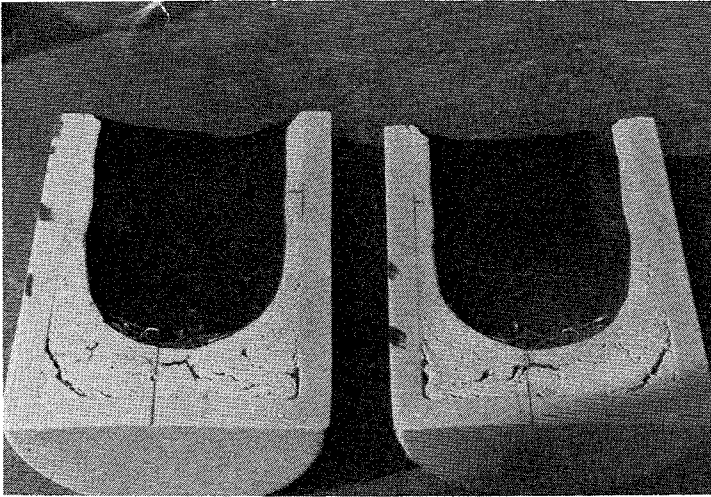


Abb. 38: Al_2O_3 -Tiegel mit Keramikauskleidung und abgefülltem Glas

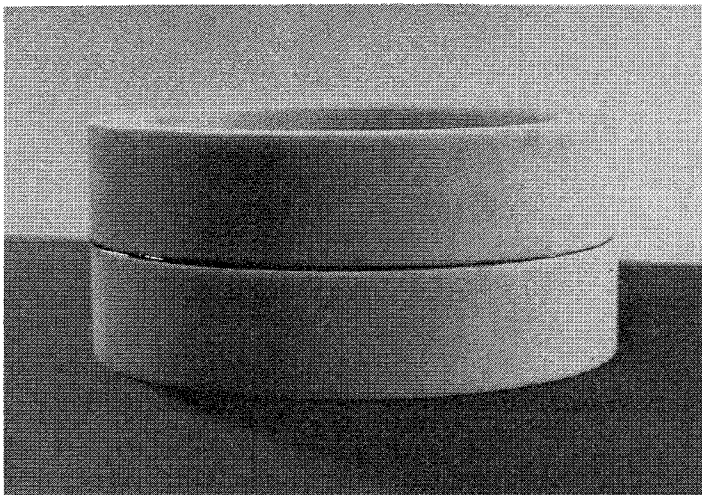


Abb. 39: mit Glas verlötete Al_2O_3 -Ringe

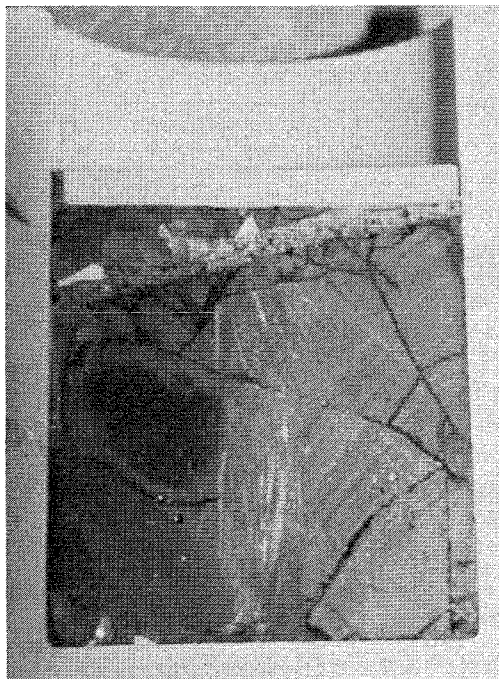


Abb. 40: Verschluss eines mit Glas gefüllten Al_2O_3 -Tiegels durch eine Zwischenplatte, Überschichtung mit Glas und einem Al_2O_3 -Abschlußdeckel