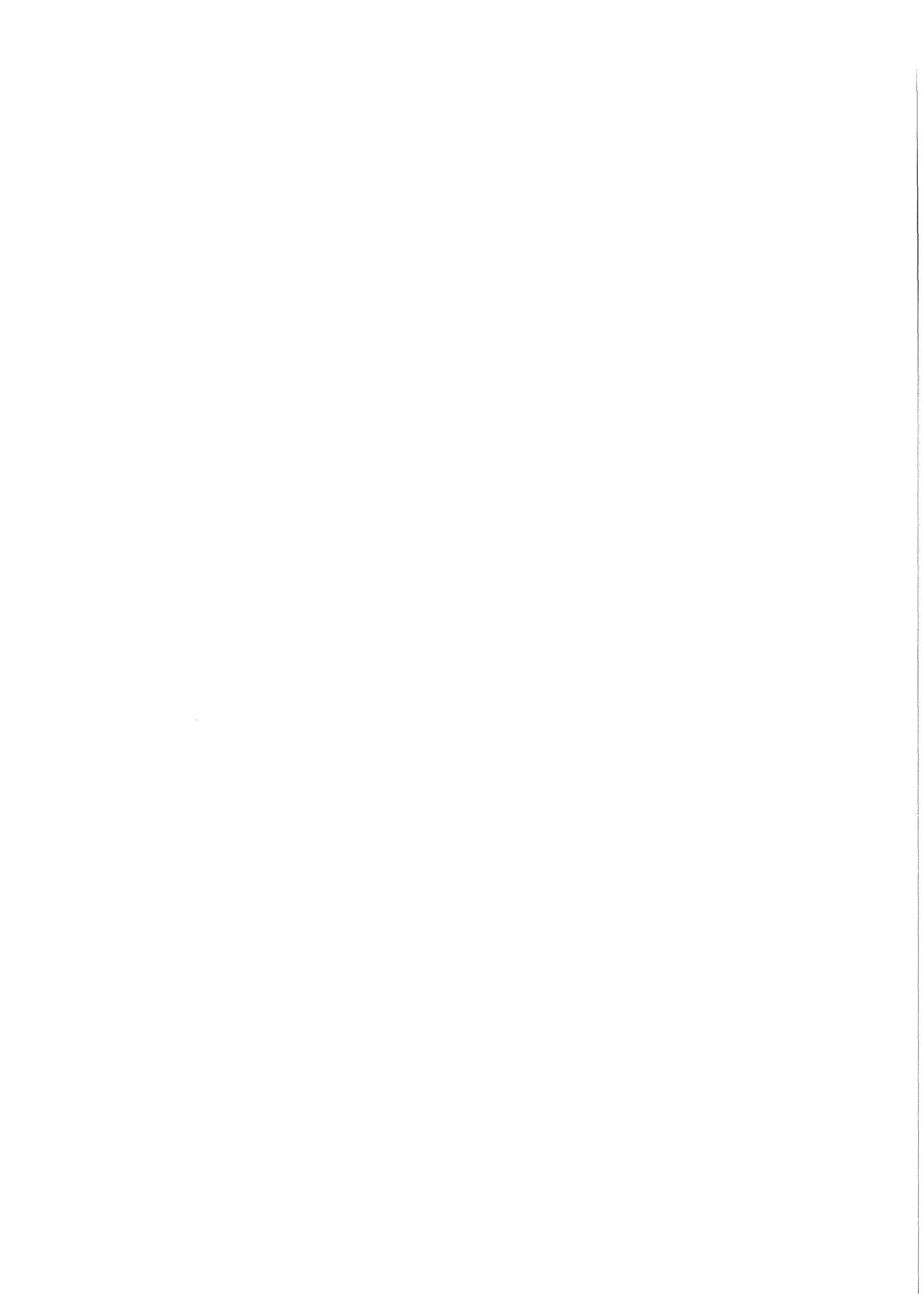


KfK 4678
Februar 1990

Sinterung abfallbeladener keramischer Massen mittels Mikrowelle

P. Donath
Institut für Nukleare Entsorgungstechnik
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

Kernforschungszentrum Karlsruhe



K E R N F O R S C H U N G S Z E N T R U M K A R L S R U H E

Institut für Nukleare Entsorgungstechnik
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

KfK 4678
PWA 70/89

Sinterung abfallbeladener keramischer Massen
mittels Mikrowelle

P. Donath

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

Sinterung abfallbeladener keramischer Massen mittels Mikrowelle

Zusammenfassung

Im Institut für Nukleare Entsorgungstechnik (INE) wurden in den letzten Jahren Versuche zur Sinterung keramischer Massen mittels Mikrowelle durchgeführt. In den zu sinternden Produkten sollten radioaktive Abfälle fixiert werden. Auf der Suche nach einer geeigneten Ofenform traten grundsätzliche Fragen in Bezug auf die Sinterung keramischer Massen im Mikrowellenfeld auf. Dabei zeigte sich, daß die in einem Hochfrequenz-Resonator durchgeführte Einzelpellet-Sinterung von Abfallproben, bei Zugabe von Metall-Oxiden mit hohen dielektrischen Verlusten, reproduzierbare Ergebnisse ermöglicht. Voraussetzung dafür war eine gleichbleibende stoffliche Zusammensetzung. Bereits geringste Schwankungen in dieser Zusammensetzung führten zu fehlerhaften Produkten. Die hier gewonnenen Ergebnisse lassen erkennen, daß die Sinterung keramischer Massen noch weiter untersucht werden muß, um gesicherte Aussagen über dieses Verfahren machen zu können.

Microwave Sintering of Waste Loaded Ceramic Masses

Abstract

At the Institut für Nukleare Entsorgungstechnik (INE) experiments have been performed in recent years on sintering ceramic masses by means of microwaves. The goal has been to fix radioactive wastes in the waste forms to be sintered. While searching for a suitable shape of the furnace, we have faced questions of a fundamental nature regarding ceramic mass sintering in the microwave field. It had become apparent that the single pellet sintering of waste specimens in a radio frequency resonator yields reproducible results when metal oxides with high dielectric losses are added. The prerequisite has been that the material composition remains unchanged. Even minimum variations in the composition gave defective waste forms. The results obtained in the experiments make evident that sintering of ceramic masses still needs to be studied further in order to enable validated statements to be made about this technique.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung und Zielsetzung	1
2. Sintergut	2
2.1 Keramische Matrix	2
2.2 Beizumengender Abfall	4
3. Dielektrische Erwärmung	6
3.1 Polarisierbarkeit dielektrischer Materialien	7
3.2 Temperaturabhängigkeit der Polarisation	9
3.3 Dielektrische Eigenschaften von Nichtleitern für TiO_2 als Beispiel	12
4. Vorversuche	14
5. Entwicklung eines Resonators zur Mikrowellen- erwärmung zylindrischer Abfallproben (Gerät zu meßtechnischen Untersuchungen)	15
6. Bau eines Resonators zur Mikrowellenerwärmung zylindrischer Abfallproben	18
6.1 Ergebnisse	19
7. Konzept einer Anlage zur Sinterung mit einer laufenden Welle	23
7.1 Messungen am rechteckigen Rohrofen	26
7.2 Ergebnisse	33
8. Zusammenfassung	33
9. Literaturverzeichnis	37

1. Einleitung und Zielsetzung

Die Verwendung der Mikrowelle für die Sinterung abfallbeladener Keramik-Pellets versprach vor allem im Hinblick auf die Heißzellen-Technik eine platzsparende und ofentechnisch elegante Wärmebehandlung. Ein Mikrowellen-Ofen für einen kontinuierlich durchlaufenden Pellet-Strang besteht in der Hauptsache aus einem rohrförmigen Wellenleiter ohne komplizierte Einbauten. Er ist im Falle einer Störung leicht fernbedienbar zu handhaben und damit günstiger als ein konventioneller Ofen. Man glaubte daher, die augenfälligen Vorteile von Seiten der Ofentechnik nutzen zu können. Ausserdem war bekannt, daß die Erwärmung von Stoffen im Mikrowellenfeld um ein vielfaches schneller erfolgt als im stationären Wärmefeld. Was die Mikrowellen-Erwärmung von Glas- bzw. keramischen Massen mit radioaktiver Beladung betrifft, so waren die Arbeiten von W.H.Hardwich, Harwell (GB) [11] Ansporn für eigene Versuche.

Die Arbeiten von W.H.Hardwich zeigten, wie mit einfachen Mitteln relativ hochschmelzende Verbindungen in größerer Menge behandelt werden konnten. Vorteil der Mikrowellen-Erwärmung ist insbesondere für Heiße-Zellen, daß die wärmeerzeugende Welle im Gegensatz zum konventionellen Ofen nicht unmittelbar im Ofen selbst, sondern auch außerhalb der Zelle erzeugt werden kann. Dabei wird die hochfrequente Energie über Hohlleiter-Rohre kalt an den Erwärmungsort gebracht und erst dort im zu erwärmenden Gut wirksam.

Das in Harwell praktizierte Verfahren besteht darin, radioaktive Abfälle und Glas- bzw. Keramikbildner gleichzeitig zu schmelzen und diese Schmelze in Gebinde abzufüllen [12]. Im Gegensatz dazu ist unsere Vorstellung, die radioaktiven Abfälle mit keramischer Masse zu Grünlingen (Pellets) zu verarbeiten und diese dann zu sintern.

Das bedeutet für den Wärmeprozess vor allem eine von der Art der Keramik abhängige Temperaturführung. Für die Anwendung der Mikrowelle heißt dies, Energieeintrag in Abhängigkeit der dielektrischen Eigenschaften des Gemisches Abfall-Keramikbildner. Aufbauend auf diesen Erkenntnissen wurde zunächst ein Resonator zur Einzelpellet-Herstellung entwickelt. Er sollte Kenntnisse über die Ankopplung verschiedener Abfallgemische und vor allem über die Höhe der Abfallbeladung erbringen. Doch letztlich war der Bau

eines Mikrowellen-Druckstoßofens zur kontinuierlichen Sinterung abfallbeladener Keramikpellets das Ziel dieser Arbeit.

2. Sintergut

Das Sintergut setzt sich zusammen aus der keramischen Matrix, welche in Form von Pulver verschiedener keramischer Massen und Gleitmitteln vorliegt und dem beizumengenden Abfall, der sich aus einem Gemisch der bei der Wiederaufarbeitung anfallenden nicht mehr verwertbaren Abfälle zusammensetzt.

2.1 Keramische Matrix

Bevorzugte Matrix-Materialien für die Einbettung radioaktiver Abfallstoffe waren bisher "Mullitische Mischungen" mit ca. 66% Al_2O_3 , 17% Kaolin und 17% Bentonit. Mullite zeichnen sich vor allem durch hohe Temperaturwechselbeständigkeit aus, was für den Herstellungsprozeß erforderlich ist. Der verhältnismäßig hohe Bentonit-Anteil wird dabei aus Gründen der Formgebung (extrudieren), d.h. zur Verringerung des Verschleißes bewegter Maschinenteile bewußt in Kauf genommen. Der Bentonit behindert jedoch die Porenbildung beträchtlich, welche für die Ausgasung des Sintergutes während des Trocken- und Sintervorganges zur Begrenzung der Ribbildung erforderlich ist [3].

Man kann sagen: die Ausgasfähigkeit einer keramischen Masse ist bestimmend für die Güte der späteren Keramik. Behinderte Ausgasung führt somit zur Bildung von Rissen und Aufblähungen und damit zur Verringerung der Festigkeit. Eine gewisse Verbesserung läßt sich allerdings durch eine schonende Aufheizung, d.h. eine langsame Erwärmung der keramischen Masse erreichen (siehe Probe Nr. 1).



Abb. Probe Nr. 1: Ribbildung am gesinterten Keramik-Pellet

2.2 Beizumengender Abfall

Das Konzept sieht vor: in Keramiken sollen hochradioaktive Abfallstoffe eingebunden werden. Dies waren zunächst Auflöserrückstände. Zur Durchführung entsprechender inaktiver Versuche, wurde ein Simulat zusammengestellt. Dieses enthielt später außerdem Anteile aus den Naßveraschrungsrückständen und den mittelaktiven Abfallschlämmen (MAW) (siehe Tabelle 1). Seit neuestem haben wir es mit einer neuen Abfallkategorie aufgrund anderer Trennverfahren zu tun.

Nach den ersten Mikrowellenversuchen zeigte sich, daß es bei der Entwicklung eines geeigneten Sinterverfahrens nicht nur um die dielektrischen Eigenschaften des jeweils zu verarbeitenden Abfalls geht. Vielmehr standen zunächst prinzipielle Probleme der Sinterung keramischer Massen im Mikrowellenfeld im Vordergrund. Aus diesem Grunde wurde das zunächst verwendete Simulat lt. Tabelle 1 beibehalten. Ein wichtiger Grund war z.B. die Wirkung der technischen Veränderungen an den Teststrecken am stets gleichen Produkt zu überprüfen.

Der wesentlichste Grund an diesem Simulat festzuhalten bestand darin, daß jenseits der Ankopplung sowohl des freien als auch des gebundenen H_2O noch eine gute Ankopplung der HF-Welle an das Produkt gewährleistet war. Damit konnten die von uns gebauten Resonanzstrecken vermessen und im fraglichen Temperaturbereich (ca. $1000^\circ C$) auf ihre Funktionsfähigkeit hin getestet werden.

Tabelle 1: Chemische Zusammensetzung von Keramiken mit Auflöserückstand (FKS)-I und Abfallgemisch (FKS, Naßveraschungsrückstand, MAW-Fällschlamm)-II

Probenbezeichnung: I : KAB 78 FKS 20
 II : KAB 78 α-MIX 25

Bestandteil	Gew.-% I	Gew.-% II	
Al ₂ O ₃	60,96	57,15	
SiO ₂	14,48	13,58	
TiO ₂	0,08	0,06	Keramikkbildner
Fe ₂ O ₃	0,07	0,07	I : 90 Gew.-%
CaO	2,72	2,55	II : 75 Gew.-%
MgO	0,50	0,45	
(Na,K) ₂ O	0,60	0,60	

Ru	4,65	1,94	
RuO ₂	4,65	1,94	
Pd	3,25	1,35	FKS-Simulat
MoO ₃	5,96	2,49	I : 10 Gew.-%
MnO ₂	1,06	0,44	II : 8,33 Gew.-%
Sb ₂ O ₃	0,22	0,09	
Ce ₂ O ₃	0,22	0,09	

NaNO ₃	-	4,17	
Ce(C ₂ O ₄) ₂	-	2,50	MAW-Fällschlamm-Simulat
Fe ₂ O ₃	-	0,83	I : - Gew.-%
NiO	-	0,83	II : 8,33 Gew.-%

BaSO ₄	-	7,02	Naßveraschungsrückstand-
Ba(NO ₃) ₂	-	1,52	Simulat I : - Gew.-%
			II : 8,33 Gew.-%

Total	99,42	99,67	Total I : 100 %
			II : 99,99 %

3. Dielektrische Erwärmung

Grundlage aller Hochfrequenz-(HF) Heizverfahren ist die Polarisierung nichtleitender (dielektrischer) Materialien in einem sich schnell ändernden elektrischen Feld hoher Feldstärke. Jeder Polarisations-Vorgang ist verlustbehaftet. Man drückt dies aus, durch die komplexe Schreibweise der relativen Dielektrizitäts-Konstante

$$(1) \quad \epsilon_r = \epsilon' - j \epsilon''_{\text{eff}}$$

ϵ_r = relative Dielektrizitätskonstante

ϵ' = Realteil der relativen Dielektrizitätskonstante

ϵ'' = Imaginäranteil der relativen Dielektrizitätskonstante.

Darin stellt der Realteil die Erhöhung der elektrischen Flußdichte, also die Speicherung von Energie im elektrischen Feld dar. Der Imaginäranteil bezeichnet die Verluste in Form von Wärme, da die polarisierten Ladungen dem sich ändernden Feld nicht schnell genug folgen können. Abbildung 1 zeigt die Phasenverschiebung der Stromdichte gegenüber dem elektrischen Feld, wobei der Winkel zwischen der imaginären Achse und der resultierenden Stromdichte als Verlustwinkel bezeichnet wird und ein Maß für die dem elektrischen Feld in Form von Wärme entzogene Energie darstellt [1,4,5]. Es gilt:

$$(2) \quad \tan \delta_{\text{eff}} = \frac{\epsilon''_{\text{eff}}}{\epsilon'}$$

$\tan \delta$ = Verlustwinkel

ϵ'' beinhaltet sowohl Ohm'sche- als auch Polarisationsverluste.

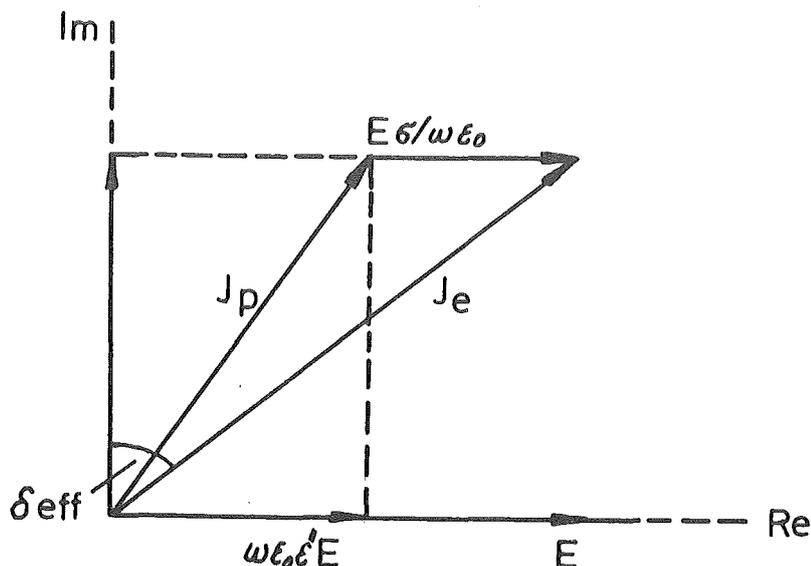


Abb. 1: Phasenverschiebung der effektiven Stromdichte im dielektrischen Medium gegenüber dem elektrischen Feld [17]

3.1 Polarisierbarkeit dielektrischer Materialien

Eine elektrische Feldstärke übt auf ein elektrisch geladenes Teilchen eine Kraft und auf einen elektrischen Dipol ein Drehmoment aus. Elektrisch geladene Teilchen in dielektrischen Materialien sind negativ geladene Elektronen und positiv geladene Atomkerne. Dementsprechend sind Moleküle negativ und positiv geladen. Einige Ionengruppen können auch als Teilchen mit einem permanenten Dipol gesehen werden. Ein solcher permanenter Dipol ist das Wassermolekül H_2O (Abb. 2). Das von außen feststellbare Dipolmoment einer Probe ist abhängig von den Rückstellkräften der Elementarladungen. Seine räumliche Dichte wird als die Polarisation P bezeichnet. Der Beitrag des einzelnen Teilchens zum Dipolmoment einer Probe ist dem Feld, das auf das Teilchen wirkt proportional, und man nennt ihn die Polarisierbarkeit des Teilchens [2].

Man unterscheidet im wesentlichen drei verschiedene Polarisationsbeiträge:

- Elektronenpolarisierbarkeit
- Ionenverschiebungs-Polarisation
- Ordnungspolarisierbarkeit.

Die Elektronen-Polarisierbarkeit beruht auf einer Verschiebung der Elektronen gegenüber den Atomkernen. Sie ist in allen Substanzen deutlich von Null verschieden und temperaturunabhängig. Der auf ihr beruhende Polarisationsanteil folgt dem elektrischen Feld bis hinauf zur Frequenz des ultravioletten Lichtes (Abb. 3).

Die Ionenverschiebungs-Polarisierbarkeit tritt in Ionenkristallen auf und beruht auf einer Verschiebung der Gleichgewichtslagen positiver und negativer Ionen in verschiedene Richtungen. Ihre Größe ist mit der Elektronenpolarisierbarkeit vergleichbar und ebenfalls nicht temperaturabhängig. Ihr Polarisationsanteil folgt dem elektrischen Feld bei allen Frequenzen unterhalb etwa 10^{13} Hz (Infrarotstrahlung).

Die Ordnungspolarisierbarkeit tritt in Materialien mit drehbaren permanenten Dipolen auf und beruht auf einer Störung der thermisch bedingten Unordnung durch das Feld. Dies tritt z.B. auf bei Kristallwassermolekülen innerhalb von Kristallen. Auch mit Ionen, die mehrere stabile Lagen be-

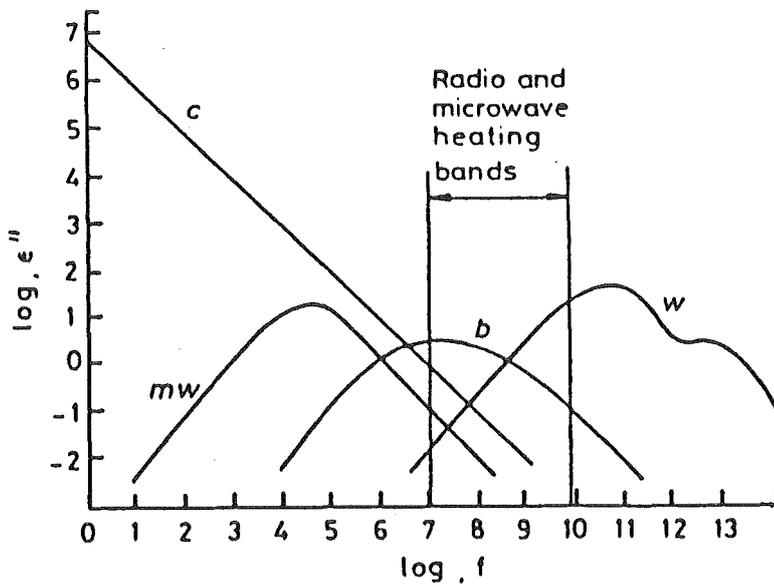


Abb. 2: Verlustfaktor feuchter Materialien als Funktion der Frequenz in Hz
c - Leitfähigkeit (Maxwell-Wagner) Effekt
b - gebundenes H₂O
w - freies H₂O

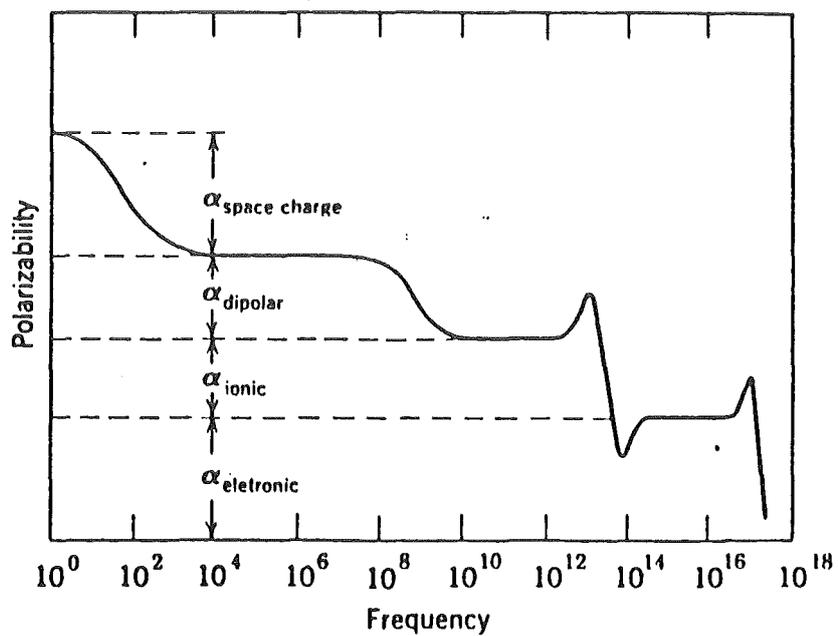


Abb.3: Frequenzabhängigkeit der Polarisierung (schematisch)

sitzen, wie in Gläsern und unreinen Kristallen wird eine Ordnungspolarisierbarkeit beobachtet. Eine Temperaturerhöhung führt zu einer vollständigen Gleichverteilung (Unordnung) auf allen stabilen Zuständen, d.h., der Polarisationsanteil der Ordnungspolarisation folgt dem elektrischen Feld nur bis zu einer temperaturabhängigen Relaxationsfrequenz (Abb. 3), welche sich stoffabhängig zwischen 10^{-6} Hz und 10^9 Hz bewegt.

3.2 Temperaturabhängigkeit der Polarisation

Die Beiträge zur Polarisation, die auf den einzelnen Polarisierbarkeiten beruhen, sind der elektrischen Umgebungsfeldstärke E_u am Ort der geladenen Teilchen bzw. Dipole proportional. Das Feld eines Teilchens selbst trägt dabei nicht zu seiner Verschiebung bzw. Ausrichtung bei. Daher gilt:

$$(3) \quad P = \sum N_v p = \sum N_v \alpha E_u$$

ist im Gleichgewicht.

N_v = räumliche Dichte (Anzahl/Volumen) der betrachteten Teilchen

α = Polarisierbarkeit der Teilchen

p = elektrisches Dipolmoment

Summiert wird dabei über die verschiedenen Teilchenarten. Die Umgebungsfeldstärke E_u unterscheidet sich von der über die Elementarzelle gemittelten Feldstärke E durch das "Lorentzfeld". Dies beruht darauf, daß man das Teilchen als in einem kleinen Hohlraum des polarisierten Materials befindlich ansehen muß. Das Lorentzfeld ist als Summe der Felder aller umgebenden Ladungen und Dipole der Polarisation proportional [2].

$$(4) \quad E_u = E + \beta P$$

β = Rückwirkungsfaktor (Lorentzfaktor)

Setzt man Gleichung (4) in Gleichung (3) ein, und löst nach P/E auf, so erhält man die elektrische Suszeptibilität:

$$(5) \quad \chi = \frac{P}{\epsilon_0 E} = \frac{\sum N_{\nu} \alpha}{\epsilon_0 (1 - \sum N_{\nu} \alpha \beta)}$$

$$(\chi = \epsilon / \epsilon_0 - 1)$$

Für ein einfaches kubisches Gitter beträgt der Lorentzfaktor $\beta = 1/3 \epsilon_0$.

Die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität wird im wesentlichen durch die thermische Gitterausdehnung bestimmt. Dies gilt für Materialien, in denen die Suszeptibilität auf den nahezu temperaturunabhängigen Elektronen- und Ionenverschiebungspolarisierbarkeiten beruht. Die Suszeptibilität solcher Materialien hängt deshalb viel schwächer von der Temperatur ab als solche, welche auf der stark temperaturabhängigen Ordnungs-Polarisation beruhen.

Nach dem Curie-Weiss-Gesetz gilt:

$$(6) \quad \chi = \frac{C}{T - T_0} \quad \text{für } T > T_C$$

$$\epsilon = \epsilon_0 + \frac{\epsilon_0 C}{T - T_0}$$

- C = Curiekonstante
- T_C = ferroelektrische Curietemperatur
- T_0 = paraelektrische Curietemperatur
- ϵ_0 = absolute Dielektrizitätskonstante.

Ein Material ist ferroelektrisch, wenn die Curietemperatur zwischen dem Temperaturnullpunkt und der Schmelztemperatur des Materials liegt. Die positive Curietemperatur beruht auf einem relativ großen Rückwirkungsfaktor β der Elektronen bzw. Ionen. Beim Unterschreiten der ferroelektrischen Curietemperatur T_C (auch kritische Temperatur genannt), ändert sich mit dem Einsetzen der Ferroelektrizität die Gitterstruktur, d.h., damit wird das Material mit Unterschreiten von T_C polarisierbar. Daher gilt die Gleichung (6) nur oberhalb von T_C .

In dielektrischen Kristallen mit großen Polarisierbarkeiten oder großen Rückkopplungsfaktoren kann der im Nenner der Gleichung (5) stehende Ausdruck $\Sigma N \nu \alpha \beta$ bei der Abkühlung auf eine bestimmte Temperatur, die "ferroelektrische Currietemperatur T_C " den Wert 1 erreichen. Nach Gleichung (5) geht P/E dann gegen unendlich. Dies beruht darauf, daß die Rückstellkräfte bzw. thermischen Gleichverteilungskräfte schwächer sind als die Kräfte des Umgebungsfeldes, welches durch die Polarisation entsteht. Es kommt zu einer spontanen Polarisation, d.h., das Material polarisiert sich von selbst, ohne Anliegen eines äußeren Feldes. Dagegen sorgt die thermische Unordnung bei Temperaturen oberhalb der ferroelektrischen Currietemperatur T_C dafür, daß die Polarisation auch ohne Anlegen eines Feldes verschwindet. Für Al_2O_3 liegt die kritische Temperatur T_C bei ca. $800^\circ C$ (Inglesias and Westphall) (Abb. 4) [6]. Es tritt dann Leitung ein, d.h. aus einem Isolator bzw. Halbleiter wird ein Leiter.

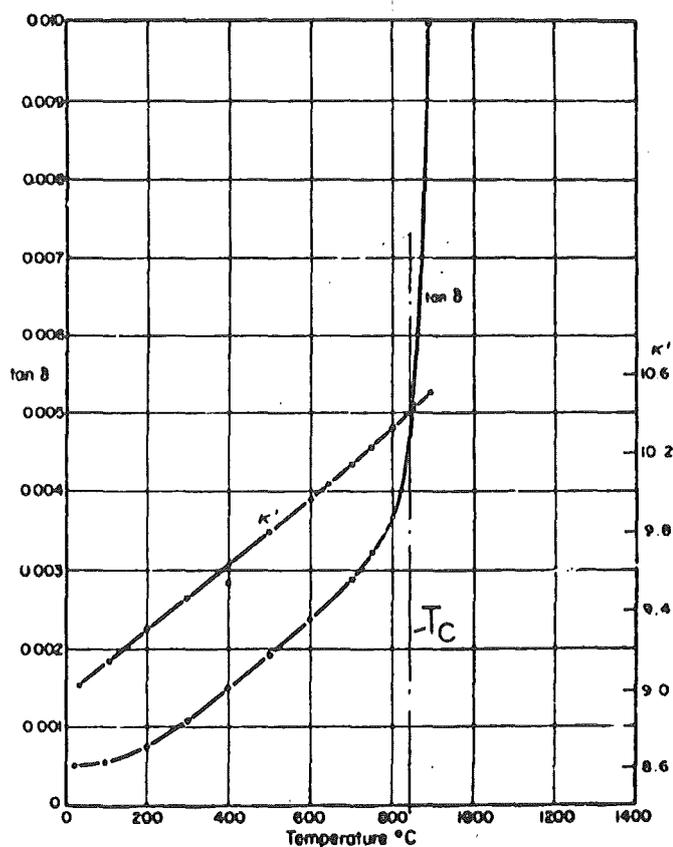


Abb. 4: Kritische Temperatur T_C für Al_2O_3

3.3 Dielektrische Eigenschaften von Nichtleitern für TiO_2 als Beispiel

Für das praktische Verhalten von Nichtleitern sind vor allem ihre dielektrischen Eigenschaften wichtig. Bringt man einen Stoff als Dielektrikum in einen Kondensator, so erhöht sich dessen Kapazität, was durch die Dielektrizitätskonstante ϵ gekennzeichnet ist. Diese liegt z.B. für Al_2O_3 bei 10 und für TiO_2 bei 100. Dies gilt bei $t = 20^\circ\text{C}$ und $f = 10^6$ Hz, kann aber für TiO_2 auch Werte von > 1000 erreichen. Betrachten wir die dielektrischen Eigenschaften von TiO_2 etwas genauer, so zeigt sich, daß der Verlustfaktor $\text{tg } \delta$ von Sinterrutil im Frequenzbereich von 10^4 bis $3 \cdot 10^9$ Hz bei einer Temperatur von 24°C von $3 \cdot 10^{-4}$ bis $1 \cdot 10^{-3}$ ansteigt. Der Temperatur-Koeffizient seiner Dielektrizitätskonstante ist negativ und zeichnet sich bei niedrigen Temperaturen durch geringe dielektrische Verluste aus. Bei einer mit der Frequenz steigenden Temperatur geht ϵ durch ein Minimum. Der Verlustfaktor $\text{tg } \delta$ steigt bei einer bestimmten Frequenz mit wachsender Temperatur plötzlich stark an (Abb. 5) [7].

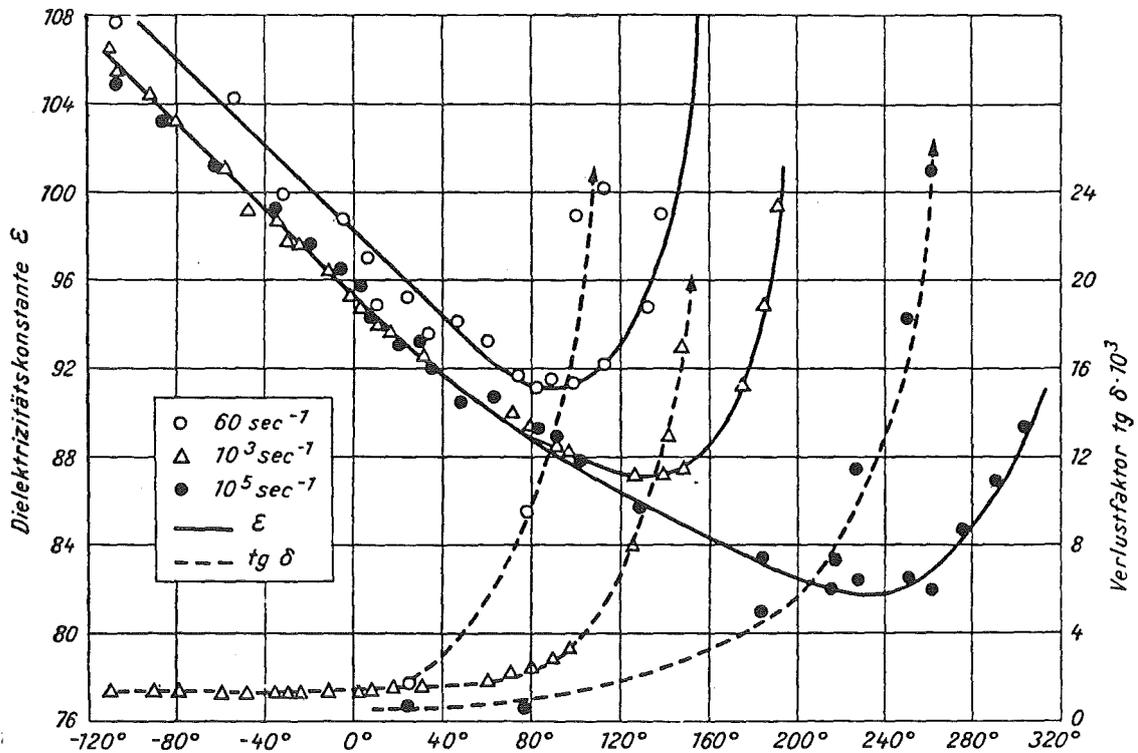
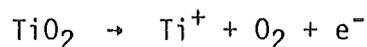


Abb. 5: Temperatur- und Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante und des Verlustfaktors von Sinterrutil

Es ist bekannt, daß Rutil bei steigender Temperatur minimale Unterschiede im O-Gehalt aufweist. Dies beeinflußt neben der elektrischen Leitfähigkeit auch das dielektrische Verhalten stark, so daß die Dielektrizitätskonstante Werte zwischen 80 und 650 annehmen kann. In reduzierter Atmosphäre gesintertes Rutil besitzt hohe, schon bei niedrigen Temperaturen stark temperatur- und frequenzabhängige Dielektrizitätskonstanten. Sogar chemisch nicht mehr nachweisbare O-Defizite erhöhen den dielektrischen Verlustfaktor $\text{tg}\delta$ auf das 10 bis 100-fache.

Dem TiO_2 zur Erniedrigung der Sintertemperatur zugesetzte keramische Massen erniedrigen die Dielektrizitätskonstante genau so wie Zusätze von MgO , CeO_2 und ZrO_2 . Dagegen erhöhen bereits Spuren von Na_2O , K_2O , CaO oder BaO die dielektrischen Verluste beträchtlich. Die Wirkung dieser Oxide kann jedoch durch geringe Mengen anderer Oxide wieder aufgehoben werden. Angaben dazu sind nicht bekannt, weil die Art der Verunreinigung eines Dielektrikums nicht immer genau bestimmt werden kann, bzw. für einen hier interessierenden Stoff bisher nicht von Interesse war.

Die elektrische Leitfähigkeit von TiO_2 nimmt mit steigender Temperatur zu, reagiert außerordentlich empfindlich auf Abweichungen der stöchiometrischen Zusammensetzung (O-Defizit), und hängt deshalb vor allem bei höherer Temperatur vom O_2 -Partialdruck der umgebenden Gasatmosphäre ab [7]. Die Änderung der Leitfähigkeit mit dem O_2 -Druck steht im Einklang mit einer Dissoziation nach:



Die folgende Tabelle zeigt den Übergang des TiO_2 vom Isolator bei Raumtemperatur zum Halbleiter mit steigender Temperatur bei gleichzeitiger Zunahme der Leitfähigkeit.

Tabelle 2: Leitfähigkeit von TiO_2 bei steigender Temperatur

Temperatur:	30°C	x	:	$5 \cdot 10^{-14}$
	130°C	x	:	$1 \cdot 10^{-11}$
	260°C	x	:	$3 \cdot 10^{-9}$
	420°C	x	:	$5 \cdot 10^{-7}$
	500°C	x	:	$2 \cdot 10^{-6}$
Angenähert gilt :		x	=	$A x e^{-B/T}$ (A,B =Konstanten)

4. Vorversuche

Da es sich bei den von uns verwendeten Materialien nur zum Teil um bekannte Dielektrika handelt, wurden zunächst einige Vorversuche gemacht. Diese Versuche sollten folgende Fragen klären:

- 1) Können Oxid-Keramiken ohne besondere Maßnahmen mittels Mikrowelle in den Temperaturbereich von $\sim 1000^\circ\text{C}$ gebracht werden.
- 2) Ermittlung einer günstigen Ofenform.
- 3) Messung und Regelung der Temperatur.

Zur Klärung dieser Fragen wurde zunächst ein handelsüblicher Mikrowellenherd (für den Haushalt) benutzt [8,9]. Versuchsbedingungen: Verwendung der Industrie-Frequenz von 2,45 GHz (wegen H_2O -Ankopplung Leistung max. 600 W). Pellets aus Auflöserrückständen (Tab. 1), wurden in Al_2O_3 -Tiegel und K-Wolle gepackt in den Mittelpunkt des Resonanzraumes gebracht. Mittels einer lichtleitenden Sonde, welche durch das Schaufenster des Mikrowellenherdes geführt wurde, konnte die Temperatur bestimmt werden.

Ergebnis:

Prinzipiell ist eine Erwärmung bis $\sim 1000^\circ\text{C}$ möglich. Dies zeigten Versuche bei Verwendung von Zr_2O -Tiegeln. Auch Pellets aus 80% Al_2O_3 und 20% TiO_2 ließen sich auf diese Weise erwärmen. Unmittelbar vor der Glühphase nahm allerdings die Temperatur plötzlich so schnell zu, daß eine Ofenregelung nicht mehr möglich war. Diese bestand vielmehr in einer sofortigen

Abschaltung. Das heißt, über die lichtleitende Meßsonde war nunmehr eine Regelung durch fortgesetztes Ein- und Ausschalten möglich.

Um eine entsprechende Erwärmung überhaupt zu erzielen, durfte eine angekoppelbare Mindestmasse nicht unterschritten werden. Auch spielte der geometrische Ort der Probe innerhalb des Resonanzraumes eine beträchtliche Rolle. Die große Anzahl der Moden innerhalb des Resonanzraumes verstärkte bzw. dämpfte an gewissen Stellen die Mikrowelle. Deshalb ist eine Verwirbelung der eingekoppelten Mikrowelle erforderlich. Aber auch dies reichte bei Proben mit geringem Verlustfaktor nicht für eine ausreichende Erwärmung.

5. Entwicklung eines Resonators zur Mikrowellen- erwärmung zylindrischer Abfallproben (Gerät zu meßtechnischen Untersuchungen)

Die hier beschriebenen Untersuchungen wurden vom "Institut für Höchsthäufigkeitstechnik und Elektronik" der Universität Karlsruhe durchgeführt [10]. Resultierend aus den Vorversuchen und vor allem aus fertigungstechnischen Gründen, wurde die Untersuchung zunächst auf zylindrische und quaderförmige Resonatoren beschränkt. Ziel war es, eine einfache Resonatorform zu finden und in diesem Resonator eine für die Sinterung geeignete Feldverteilung zu erzeugen.

Dabei zeigte sich, daß in der Mitte des kreiszylindrischen H_{11p} - und des quaderförmigen H_{10p} -Resonators (Abb. 6) die maximale Homogenität des Feldes erreicht wird. Die hier angesprochenen Wellenformen entstehen durch die zwangsweise Führung einer elektromagnetischen Welle in einem Rohr. Im allgemeinen, d.h. in der Natur, breitet sich eine elektromagnetische Welle nach allen Richtungen gleichmäßig und unbegrenzt aus. Gedämpft wird sie ausschließlich durch die von ihr angeregten Luft-Moleküle. Es finden sich in den kreiszylindrischen E_{01p} - und H_{01p} -Resonatoren rotationssymmetrische Moden, welche durch die Längsachse der kreiszylindrischen Proben verlaufen (Abb. 7).

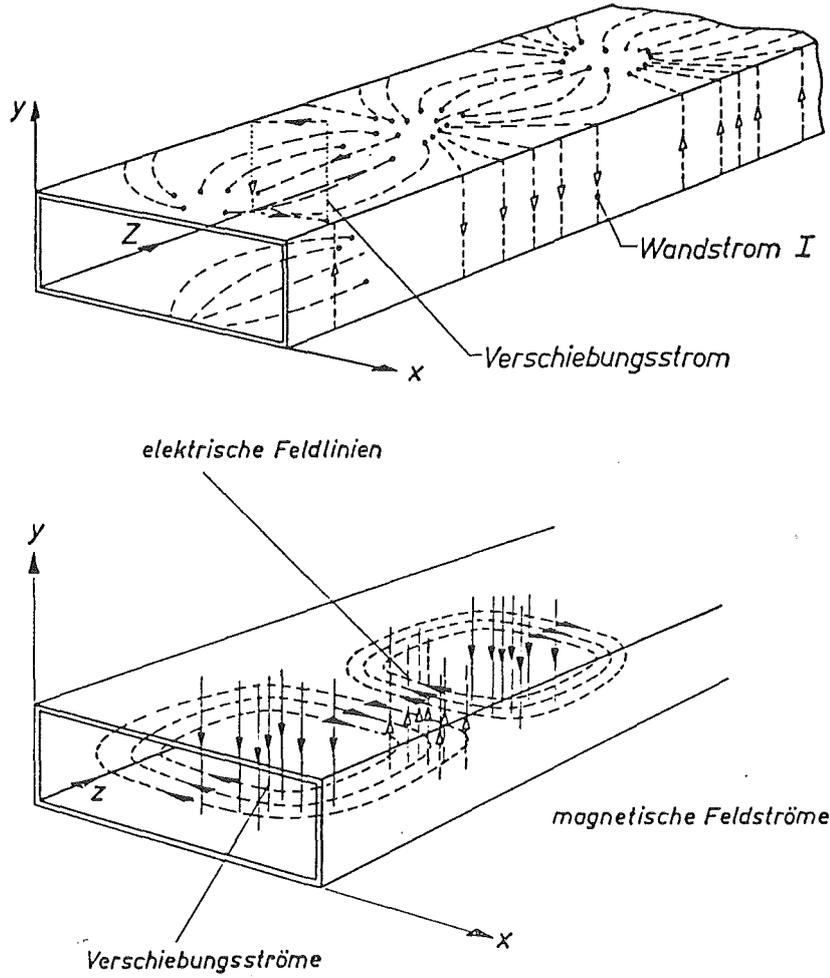
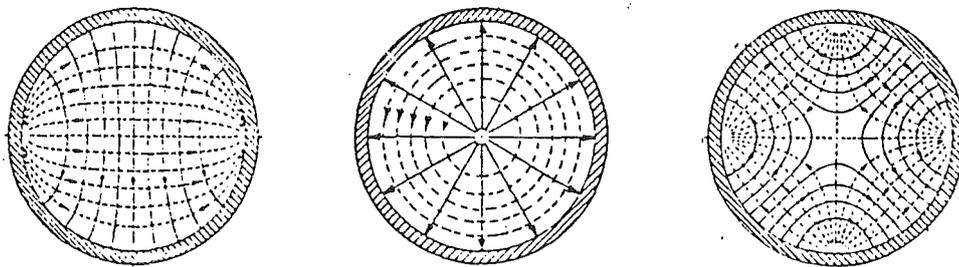


Abb. 6: Feldlinienverlauf im quaderförmigen Hohlleiter H_{10P}



λ_c/D	H_{11P}	E_{01P}	H_{21P}
	1,706	1,306	1,029

Abb. 7: Moden in kreiszylindrischen Resonatoren (Querschnitte)

Die Ankopplung kann bei den aufgezeigten Resonatoren entweder induktiv oder kapazitiv über das E-Feld erfolgen. Es handelt sich bei diesen Moden um Grundmoden. Diese können bei Raumtemperatur ohne besondere Maßnahmen stabil gehalten werden.

Im Hinblick auf das angestrebte Ziel eines Durchstoßsinterofens wurde ein kreiszylindrischer Resonator im H_{111} -Mode entworfen. Dabei erfolgte die Zuführung der abfallbeladenen Proben kontinuierlich über ein Rohr aus Al_2O_3 -Keramik, welches in der Symetrieachse des Resonators lag. Der Betrieb erfolgte im "cut off"; d.h. so, daß das Feld an den Ein- und Austrittsöffnungen nicht nach außen dringen konnte (Abb. 8).

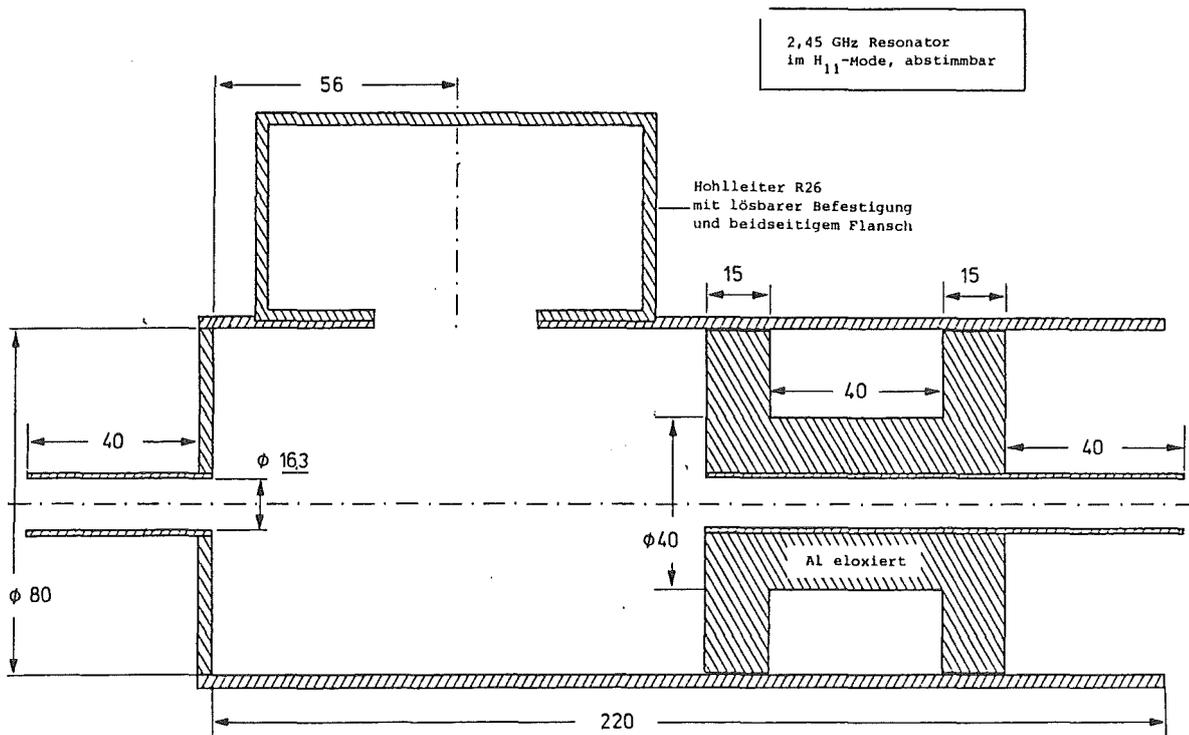


Abb. 8: Resonator zur Sinterung von Klärschlamm-Abfallproben im H_{111} -Mode

Die Messungen, die an diesem Resonator bei kleinen Leistungen gemacht wurden, zeigten:

- 1) Die Güte des leeren Resonators unterscheidet sich kaum von der Güte des mit einem Al_2O_3 -Keramikrohr belasteten Resonators

$$Q \text{ (leerer Resonator)} = 2400$$

$$Q \text{ (mit Keramikrohr belasteter Resonator)} = 2040$$

Der Gütefaktor Q stellt das Verhältnis der gespeicherten Blindleistung zur verbrauchten Wirkleistung dar.

- 2) Erst das Einbringen von Abfallproben in das Keramikrohr veränderte die Güte merklich. Sie lag bei $Q = 200$. Die Auswertung ergab, daß 90% der Leistung im Sintergut absorbiert wird. Der Rest wird im Keramikrohr und an den Resonatorwänden in Wärme umgesetzt.
- 3) Das Einbringen von Proben ohne Abfallbeladung, d.h. ausschließlich aus der keramischen Matrix bestehend, ergab keine Verschlechterung der Güte gegenüber dem leeren Keramikrohr.

6. **Bau eines Resonators zur Mikrowellenerwärmung zylindrischer Abfallproben**

Parallel zu der vorgenannten Untersuchung an der Universität Karlsruhe, wurde ein zylindrischer Resonator mit Antennen-Einkopplung gebaut (Abb. 8). Seine Aufgabe galt dem Materialverhalten der keramischen Matrix und des beizumengenden Abfall-Simulates im Mikrowellenfeld. Es sollten folgende Versuche durchgeführt werden:

- 1) Einzelpellet-Herstellung in verschiedener Zusammensetzung
- 2) Aufheiz- und Sinterverhalten während der Mikrowellen-Erwärmung
- 3) Ribbildung und Gefügeveränderungen gegenüber der herkömmlichen Sinterung im stationären Wärmefeld.

Seine Abmessungen betragen 70 mm \varnothing und 160 mm \varnothing Höhe [13,14,15]. Hauptmerkmal ist sein kontaktloser Kurzschlußschieber, welcher über eine Mikrometerschraube in der Höhe verstellt werden kann. Die Mikrowellenenergie wird über eine in Verlängerung der Zylinderachse stehende Antenne aus dem R26-Hohlleiter eingekoppelt. Antennenabschluß ist ein scheibenförmiger

Antennenkopf, der gleichzeitig auch als Probenaufgabe dient; d.h. auf dem Antennenkopf steht ein Al_2O_3 -Tiegel, in welchem wiederum das Sintergut mittig angeordnet ist (Abb. 9).

Grundgedanke dieses Aufbaues war eine möglichst gute Energiebündelung im Bereich der Symetrieachse und damit im zu erwärmenden Keramik-Pellet. Dies konnte nur mit Hilfe der sich kreisförmig ausbreitenden E_{01} -Welle des Zylinder-Resonators erreicht werden. Mittels Kurzschlußschieber erfolgte eine dreifache Transformation in Richtung der Symetrieachse, direkt in den Bereich oberhalb der Antenne. Damit war gewährleistet, daß die Energie stets in der Probe zur Wirkung kommen konnte. Andererseits ergab sich in Richtung der Resonatorwandung eine E-Feldlinienverarmung. Diese ermöglichte eine genügend große Beschickungsöffnung, durch welche das Sintergut eingebracht werden konnte. Außerdem diente diese Öffnung zur Einführung der Temperatur-Meß-Sonde während des Betriebes.

6.1 Ergebnisse

- 1) Eine direkte Sinterung keramischer Grünlinge ist in einem Resonator nicht möglich, da die Erwärmung zu schnell erfolgt (Rißbildung auch bei geringster Wärmezufuhr) (Tabelle 3), siehe auch Probe Nr. 1.
- 2) Der Aufheizvorgang muß bei möglichst geringer Energiezufuhr entsprechend der Ergebnisse der "Differenz-Thermoanalyse: DTA" erfolgen (Abb. 10). Die benötigte Verweildauer in einem bestimmten Temperaturbereich muß eingehalten werden, z.B. für den Austritt des Kristallwassers der Mischung KAB10 bei $\sim 550^\circ\text{C}$, für die Ausgasung bis $\sim 800^\circ\text{C}$ und für die Kristallumwandlungspunkte.
- 3) Der Sintervorgang kann nach erfolgtem Aufheizvorgang abrupt eingeleitet werden, ohne daß die Probe noch Schaden nehmen könnte. Allerdings ist eine schnell ansprechende Ofenregelung nötig, um ein Überschießen des Ofens zu verhindern. Dies macht sich in einem Zusammenbruch der dielektrischen Eigenschaften des Probenmaterials insofern bemerkbar als Elektronenleitung eintritt und der Resonator durchschlägt. Dabei entsteht zwischen der Antenne und dem daraufstehenden Pellet sowie dem kontaktlosen Kurzschließer und der Resonatorwand ein Kurzschluß [16]. Um diese Nachteile, nämlich die Auf-

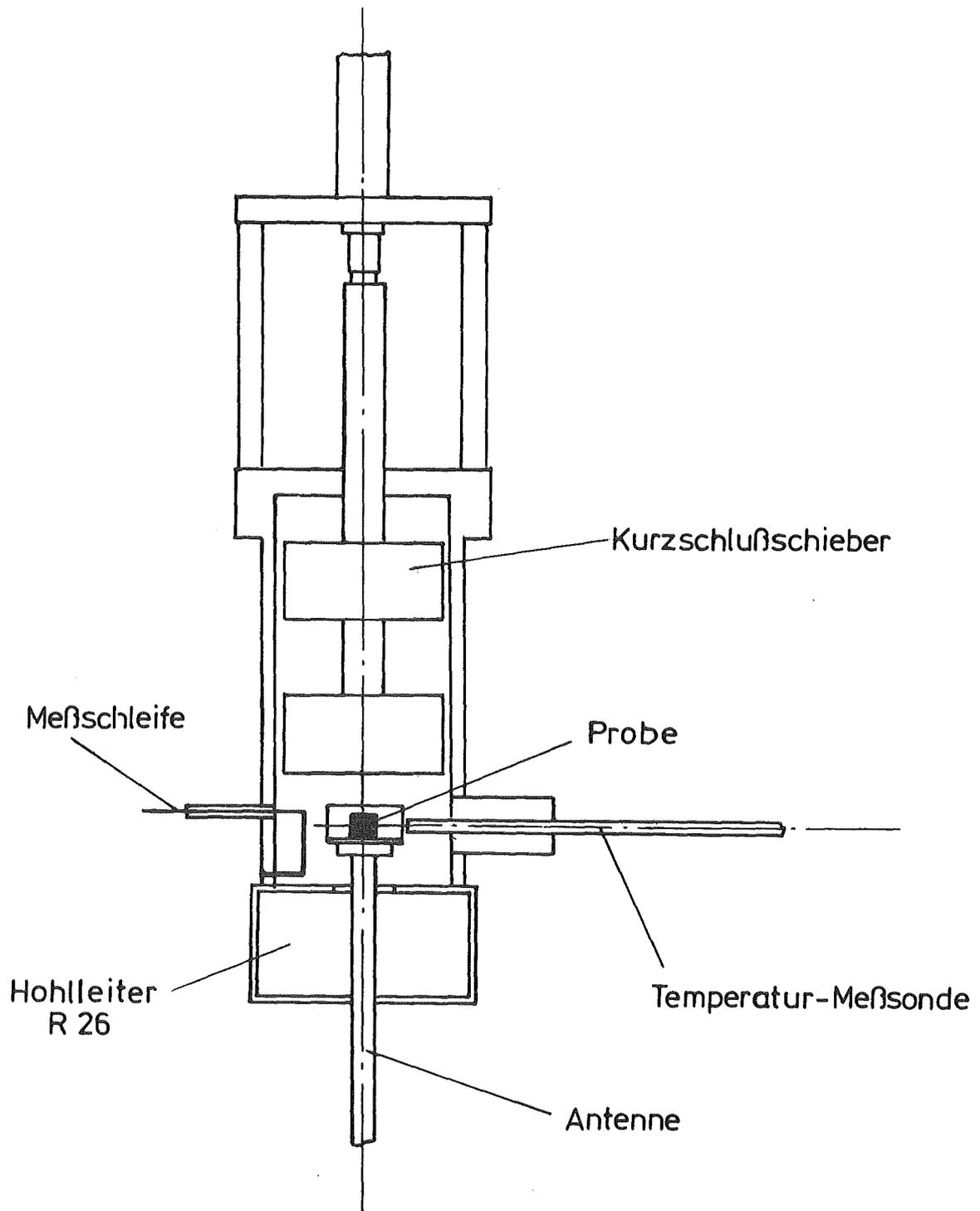


Abb. 9: HF-Resonator (2,45 GHz) mit Antennen-Einkopplung

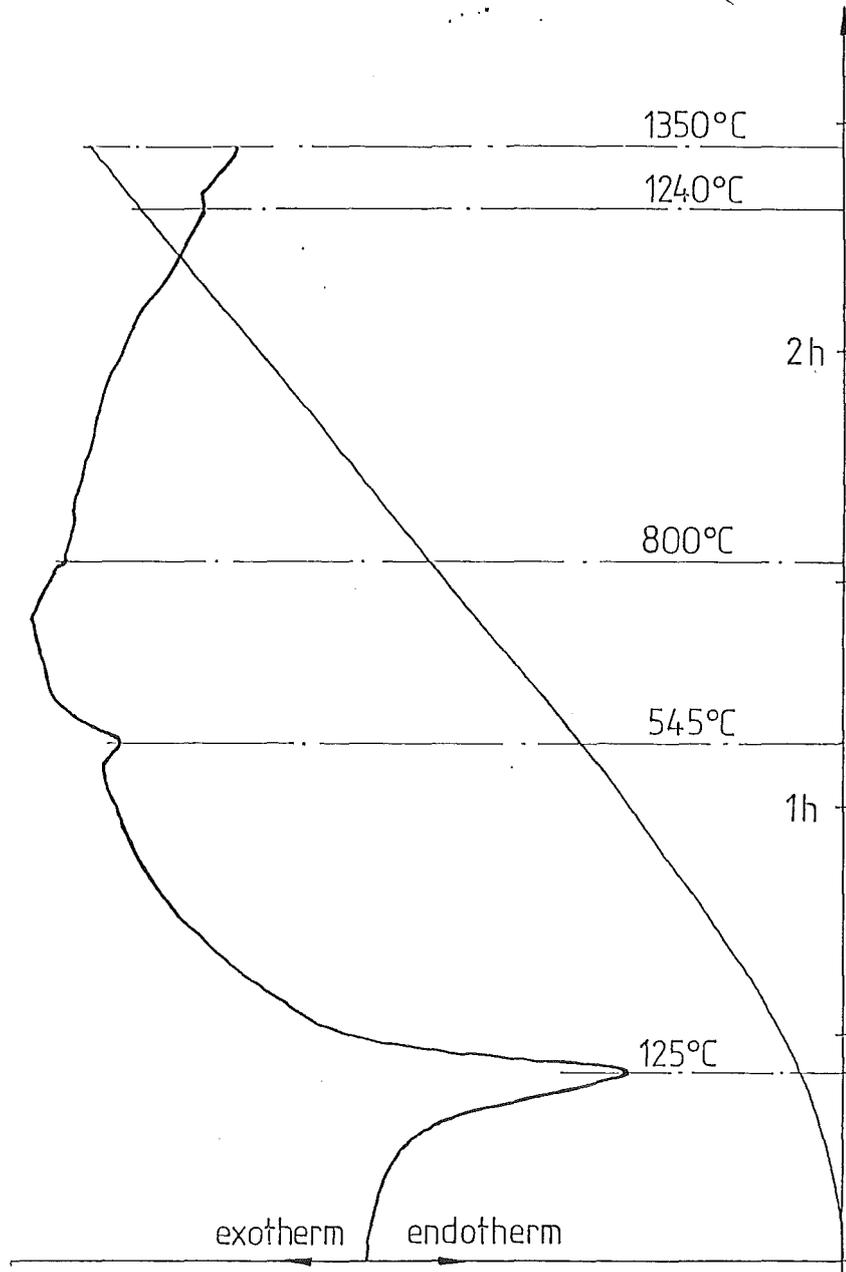


Abb. 10: Differenz-Thermo-Analyse (DTA) KAB 78 / FKS 10

Tabelle 3: Gegenüberstellung einiger Sinterproben

Probe Nr.	Material	Abmessungen		Trocknen Vorbehandlung (grün)	Sintern		Energie (W)	Dichte (g/cm ³) gesintert	Bemerkungen
		D (mm)	H (mm)		T1 900°C	T2 1250°C			
16	KAB 78	6	20	180°C	10min	20min	200	2,78	Einschnürung, scharfkantig, ritzfest
6	KAB 78	12	20	180°C	10min	20min	200	-	äußerlich gut, ritzfest
11	K 78	12	20	180°C	10min	20min	200	-	Abplatzungen an der Oberfläche
20	KAB78FKS	12	20	180°C	10min	20min	200	2,65	Einschnürung, aber scharfkantig
7	KA 78	12	20	180°C	10min	20min	200	-	örtliche Überhitzungen
12	K 78	20	20	180°C	10min	20min	200	-	durchgebrannt
10	KAB78FKS	20	15	180°C	10min	20min	200	2,44	Einschnürung in halber Höhe, scharfkantig
8	KA 78	20	15	180°C	10min	20min	200	-	beim Aufheizen durchgebrannt

rechterhaltung einer stehenden Welle im Resonator und ihre ständige Anpassung an die jeweiligen stofflichen und geometrischen Gegebenheiten, zu vermeiden, bietet sich der Betrieb mit einer laufenden Welle an.

- 4) Die dielektrischen Verluste werden in der Hauptsache von dem in den Abfallproben (FKS-Simulat) enthaltenen Ru und RuO₂ verursacht.

7. Konzept einer Anlage zur Sinterung mit einer laufenden Welle

Der Aufbau des Ofens entspricht dabei dem Durchstoß-Prinzip (Abb. 11). Dabei wird der überwiegende Teil der Leistung während des Durchlaufes der Mikrowelle allmählich vom Sintergut absorbiert [18]. Ein kleiner verbleibender Rest (je nach Auslegung etwa 10%) wird vom Absorber aufgefangen. Weitere 10% gehen durch die metallischen Wände und das keramische Führungsrohr verloren. Der Wirkungsgrad dieses Verfahrens ist also mit etwa 80% geringer als bei der Resonatormethode. Dafür entsteht keine stehende Welle, die während des Erwärmungs-Vorganges aufrecht erhalten werden muß, d.h. die Anordnung muß bei Änderung der Belastung nicht nachgeregelt werden.

Hauptmerkmal des Ofens ist ein rechteckiger Brennraum von 72 x 34 mm mit einer Länge von 500 mm (Abb. 12).

Ein- und Auskopplung erfolgt über Bogensegmente von möglichst großem Radius um die Rohrverluste so klein wie möglich zu halten. Der realisierte Radius von 400 mm war bedingt durch die maximale Fertigungslänge der Führungsrohre aus Al₂O₃-Keramik. Die Anordnung wurde durch eine Wasserlast abgeschlossen, die den nicht im Sintergut absorbierten Wellenanteil aufnahm. Dadurch wurde verhindert, daß dieser Teil der Welle reflektiert werden konnte.

Alternative Untersuchungen an einem ellipischen Querschnitt ergaben noch eine bessere Raumausnutzung durch das Produkt (Abb. 13).

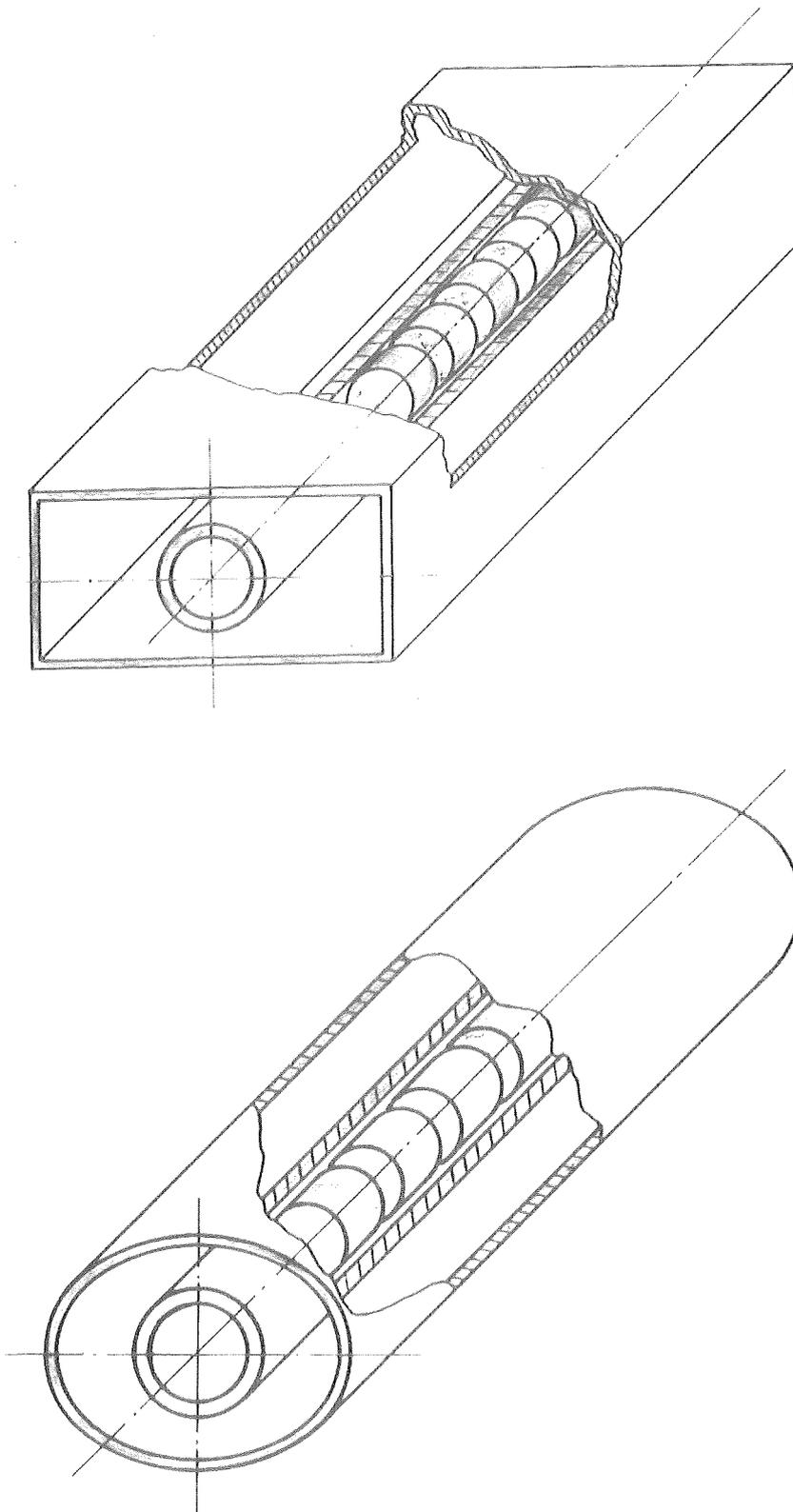


Abb. 11: Rechteckiger Brennraum 72 mm x 34 mm
mit befülltem Führungsrohr und
Elliptischer Brennraum $c = 0,4$
mit befülltem Führungsrohr

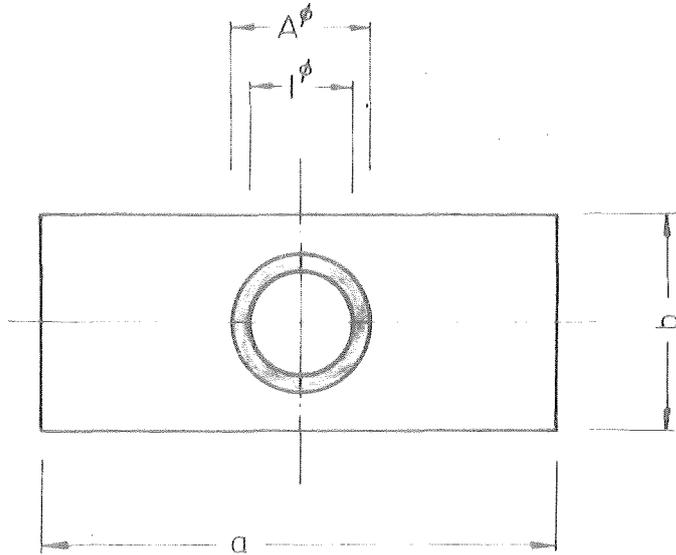


Abb. 12: Rechteck-
Querschnitt
 $a = 72 \text{ mm}$
 $b = 34 \text{ mm}$

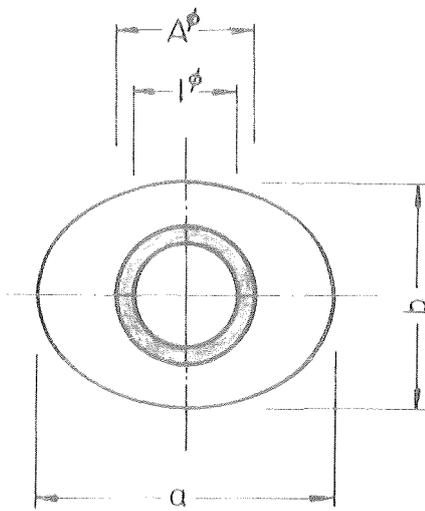


Abb. 13: Elliptischer-
Querschnitt
 $a = 52 \text{ mm}$
 $b = 48 \text{ mm}$
 $e = 0,4$

7.1 Messungen am rechteckigen Rohrofen

a) Transmissions-Messungen am belasteten und am unbelasteten Ofen

1. Leeres Rohr

Wie die Abb. 16 und 17 zeigen, stellt das Vorhandensein des reinen Führungsrohres aus Al_2O_3 -Keramik keine dielektrische Belastung im Verhältnis zum völlig leerern Rohr dar.

Erst das behandelte leere Rohr zeigt eine dielektrische Belastung des Systems an (Abb. 17). Wie die Darstellung in Polarkoordinaten zeigt, wird dadurch die Welle auf die Oberfläche des keramischen Führungsrohres gezwungen. Damit erfolgt auch der größte Teil des Energietransports über das Keramikrohr.

2. Gefülltes Rohr (Abb. 18)

Ist das keramische Führungsrohr unbehandelt und gefüllt, so wirkt sich das ungünstige Verhältnis von Hohlleiter zu Produktvolumen aus. Ohne dielektrische Behaftung des keramischen Führungsrohres sinkt das dielektrisch belastbare Volumen um das 2,35-fache.

Ist das Führungsrohr sowohl behandelt als auch gefüllt, so ergibt sich das günstigste Hohlleiter- zu Produktvolumen und damit auch der maximale Energieeintrag in das Produkt (Abb. 19).

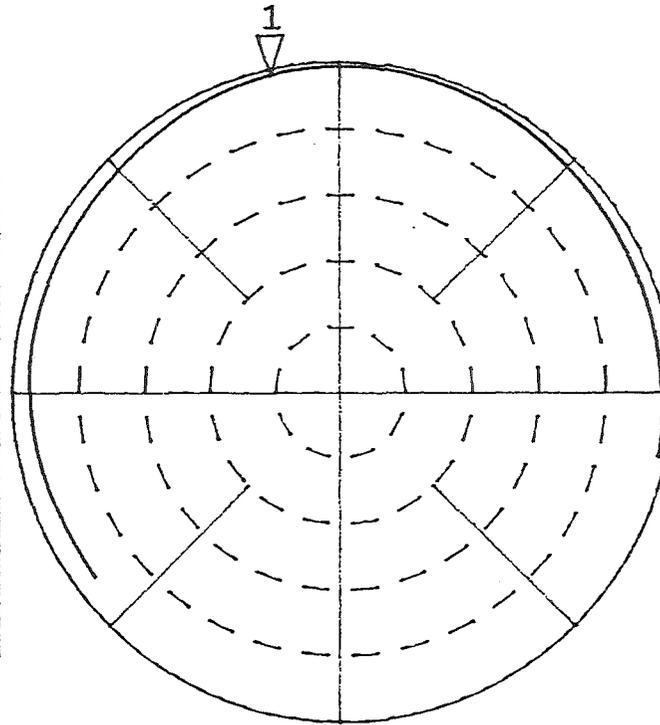
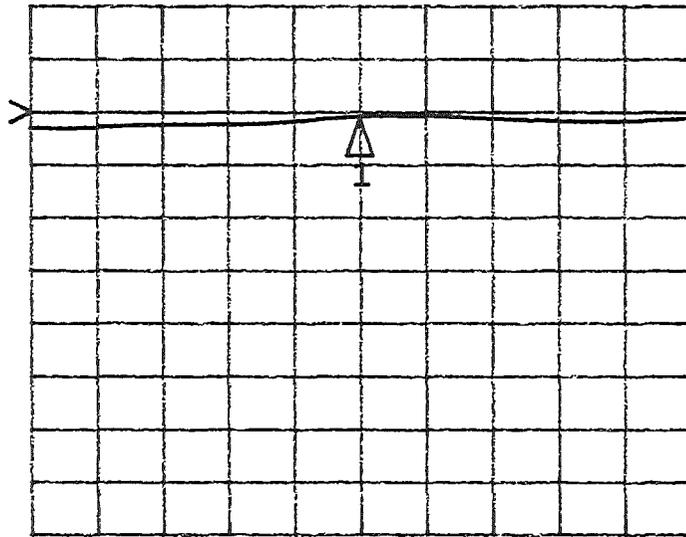
b) Leistungs-Messungen am belasteten Ofen

Nach der Bestätigung der Ofenoptimierung durch die Transmissions-Messungen erfolgten Messungen bei verschiedenen Leistungsstufen, um Aufschluß über die Stabilität des Wellenfeldes zum einen bei höherer Leistung und zum anderen mit gleichzeitig steigender Temperatur zu erhalten. Den Meßaufbau zeigen Abb. 20-22. Gemessen wurde die Leistung der hohlleiterwandnahen Wellenfront in μW [17].

S21 log MAG
 REF 0.0 dB
 Δ 2.0 dB/
 1 -0.1419 dB
 hp

S21
 REF 1.0 Units
 1 200.0 mUnits/
 ▽ -0.1459 dB 102.38 °

C
 A MARKER 1
 2.45 GHz



Anordnung:
 — Leerer Hohlleiter

(Übergänge sind rausgeecho)

Transmission

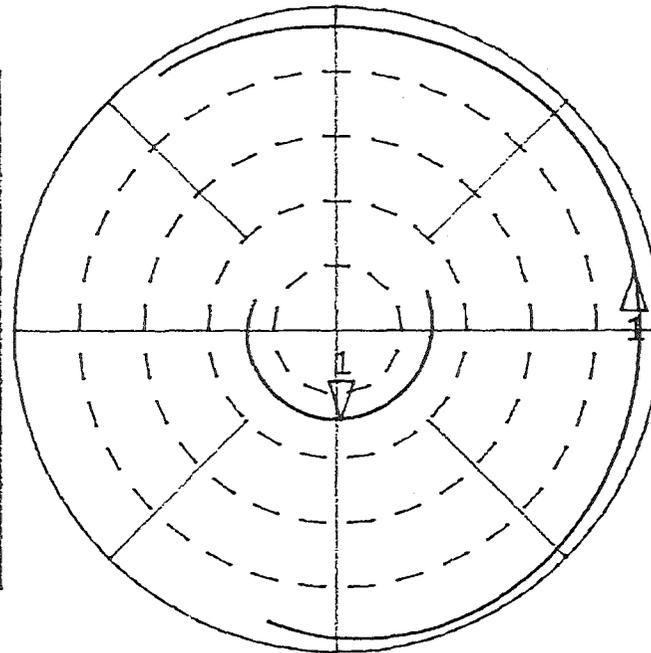
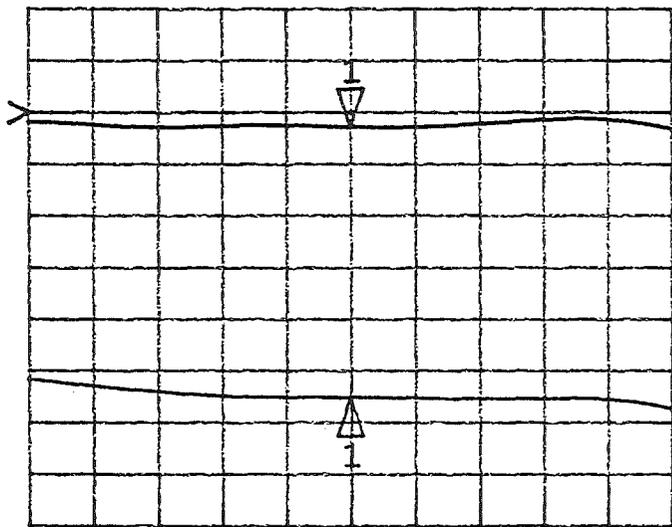
Abb. 16

START 2.400000000 GHz
 STOP 2.500000000 GHz

S₂₁ log MAG
 REF 0.0 dB
 1 2.0 dB/
 ▽ -0.5788 dB
 hp

S₂₁
 REF 1.0 Units
 △ 200.0 mUnits/
 1 -0.5788 dB 10.999 °

C
 MARKER 1
 2.45 GHz



Anordnung:
 = Rohr unbehandelt
 = Rohr behandelt

(Übergänge sind rausgeeicht)

Transmission

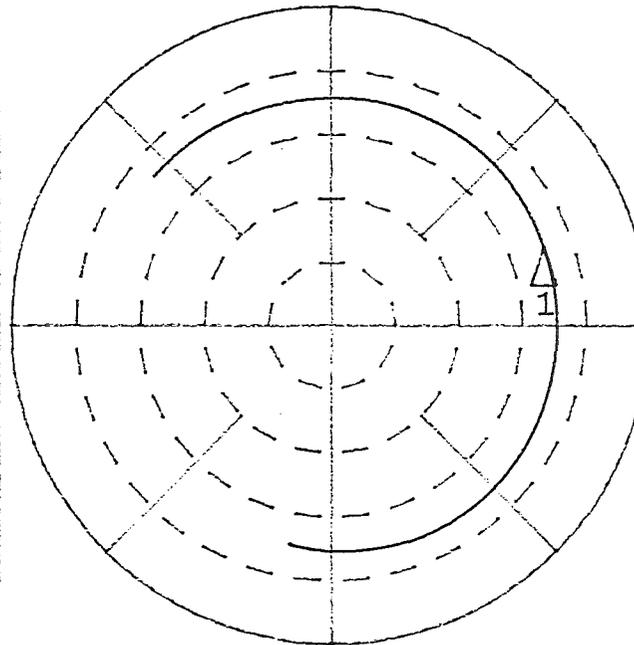
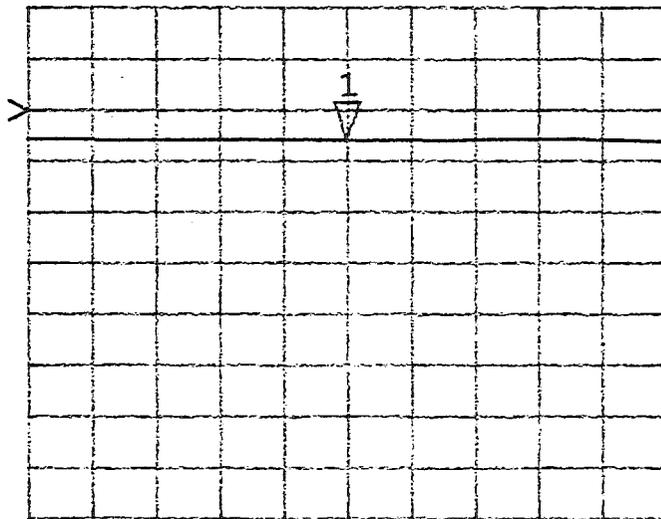
Abb. 17

START 2.400000000 GHz
 STOP 2.500000000 GHz

S₂₁ log MAG
 REF 0.0 dB
 1 5.0 dB/
 ▽ -2.9564 dB
 hp

S₂₁
 REF 1.0 Units
 △ 200.0 mUnits/
 1 -2.9563 dB 20.067 °

MARKER 1
 2.45 GHz



Anordnung:
 — Rohr unbehandelt
 und gefüllt

(Übergänge sind rausgeecho)

Transmission

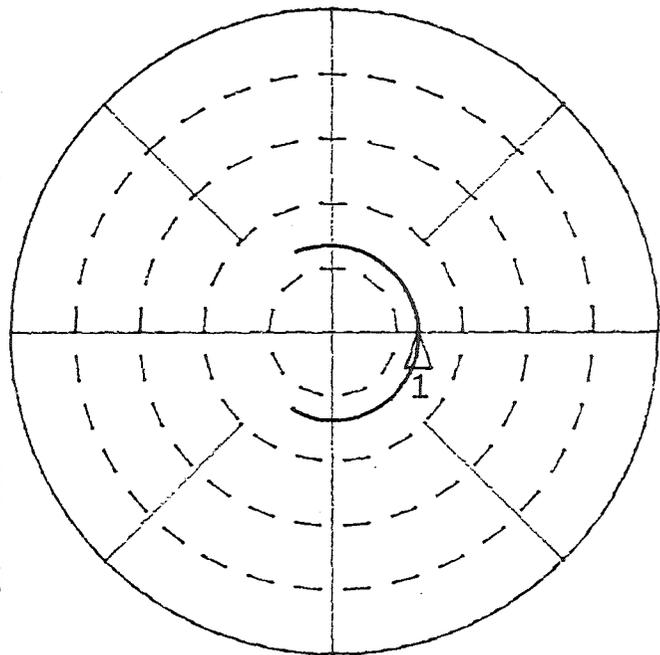
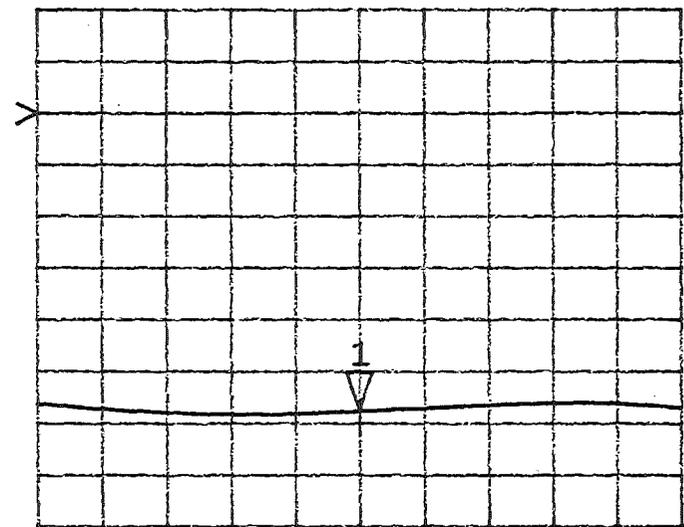
Abb. 18

START 2.400000000 GHz
 STOP 2.500000000 GHz

S21 log MAG
 REF 0.0 dB
 1 2.0 dB/
 ▽ -11.517 dB
 hp

S21
 REF 1.0 Units
 △ 200.0 mUnits/
 1 -11.517 dB 1.7825 °

MARKER 1
 2.45 GHz



Anordnug:
 — Rohr behandelt
 u. gefüllt
 (Übergänge sind
 rausgeeicht)

Transmission

START 2.400000000 GHz
 STOP 2.500000000 GHz

Abb. 19

Meß - Anordnung (HF: 2,45GHz)

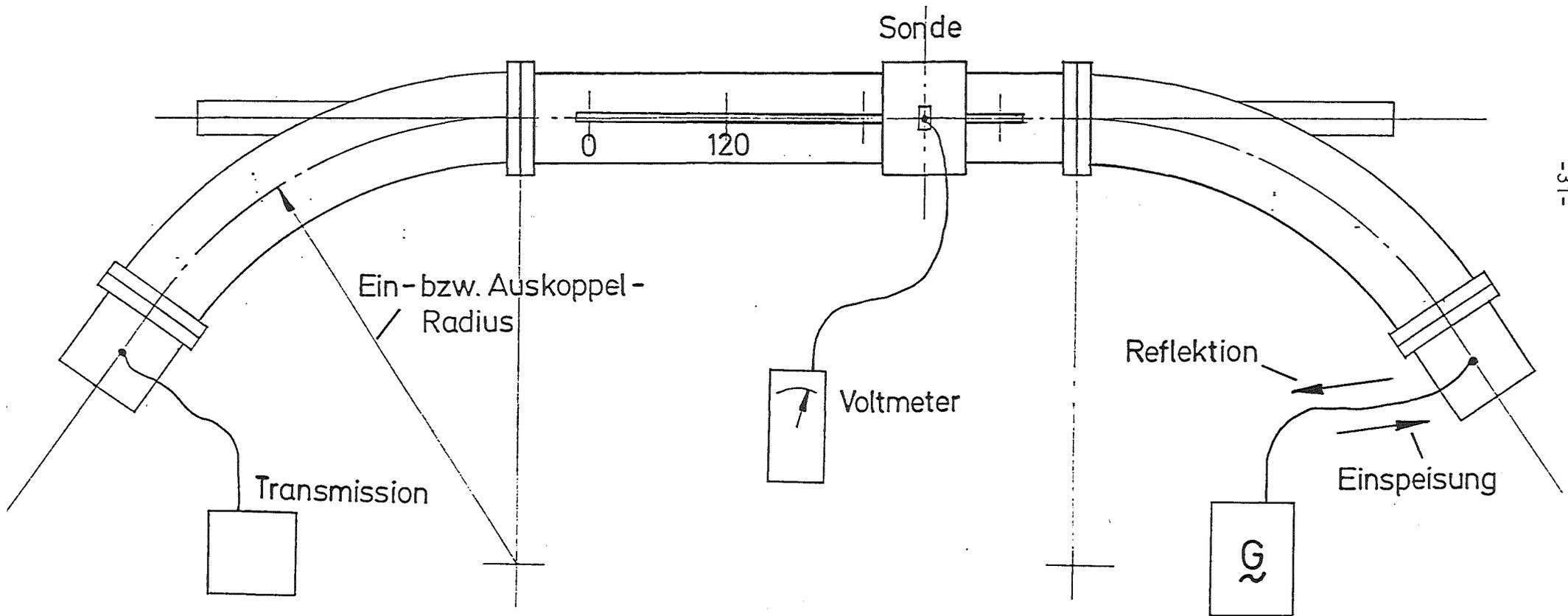


Abb. 20

20.10.86
Dr.

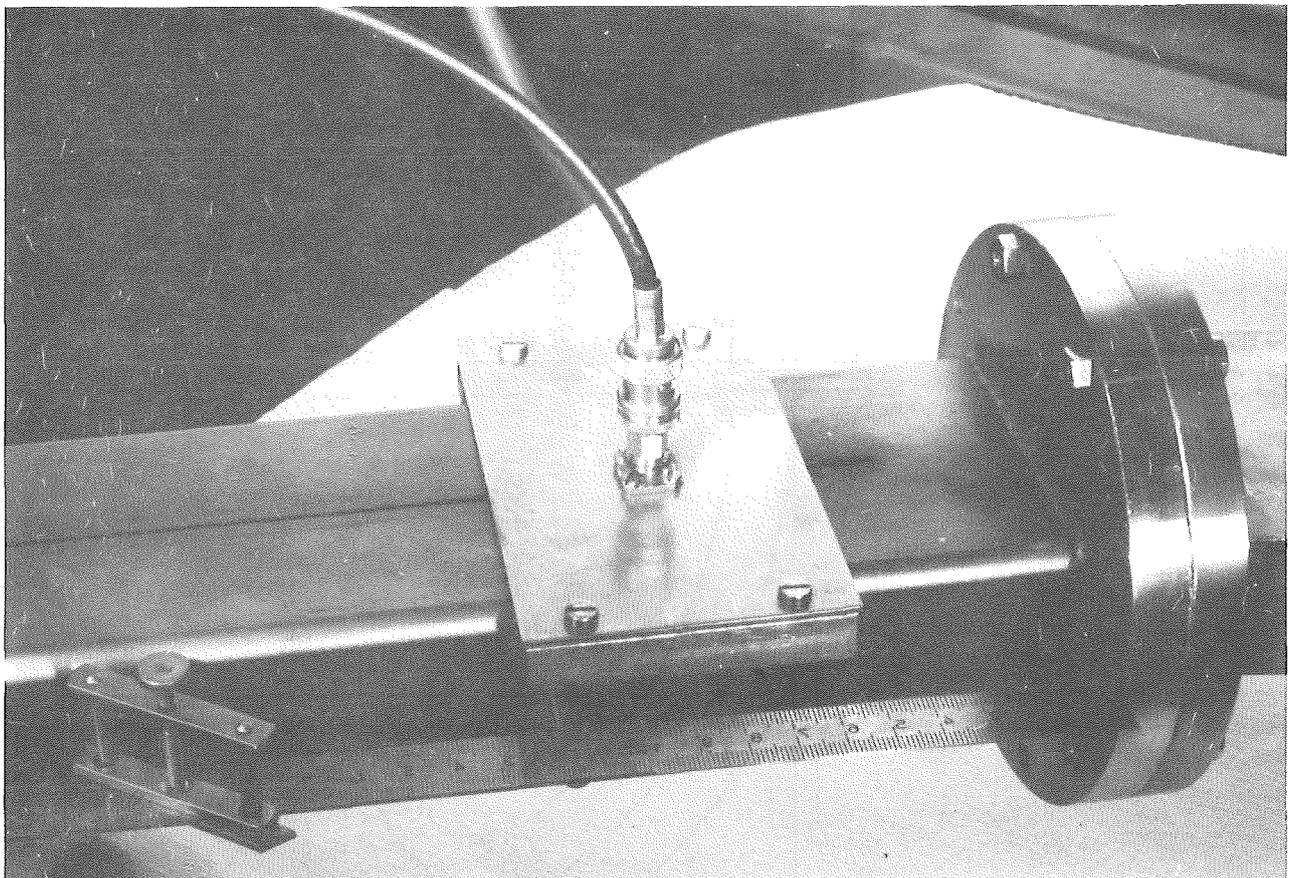
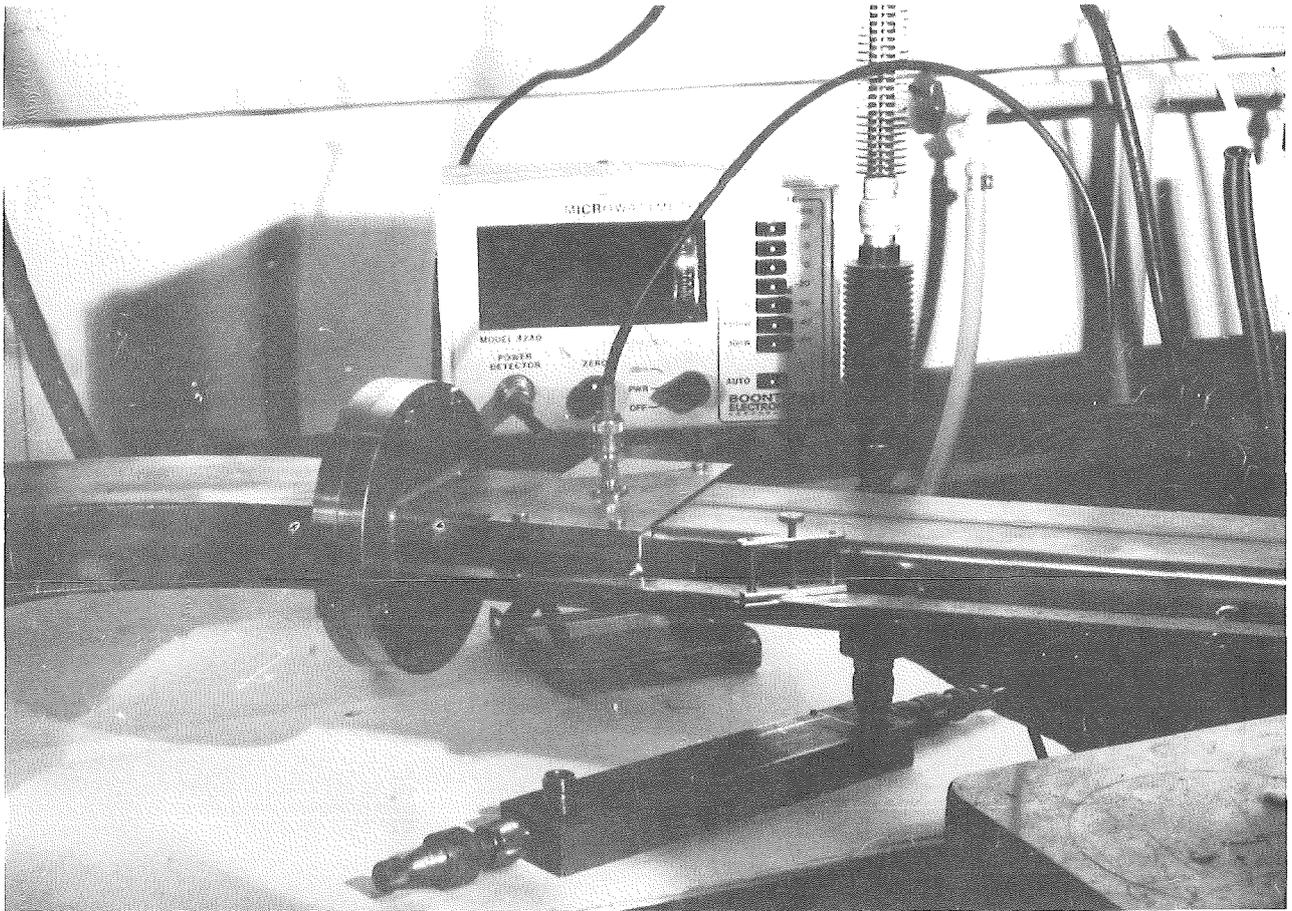


Abb. 21 und 22: Meßanordnung

7.2 Ergebnisse

Die Leistungsmessungen erfolgten bei 100W, 200W, 400W, 500W, 1kW. Dabei bildete sich, wie zu erwarten, eine laufende Welle im Energiebereich von 100-500W, deren Amplituden jedoch mit steigender Temperatur Unstetigkeiten zeigten, d.h. es bildeten sich örtliche Temperaturmaxima. Messungen bei einer Energie von 1kW führten daher sehr schnell zu steilen Amplituden, die mit ansteigender örtlicher Temperatur gegen Unendlich strebten. Das gleichzeitige Durchbrennen des Materials bestätigte den Meßvorgang. Wie aus den bisher gemachten Versuchen bekannt, ist eine sinnvolle Temperaturregelung nicht möglich, da die Temperatur-Eskalation zu schnell erfolgt. Andererseits führt ein langsames Hochfahren der Temperatur mit geringen Energien nicht zu dem gewünschten Wärmeeintrag in das Produkt (Abb. 23).

Probe-Sinterung: siehe Abb. 24

8. Zusammenfassung

Die Erwärmung abfallbeladener Sinterproben bis etwa 200°C ist problemlos, da hier die dielektrische Erwärmung ausschließlich über das H₂O-Molekül erfolgt.

Bei steigender Temperatur hängt die Erwärmung direkt von den dielektrischen Eigenschaften des zu erwärmenden Stoffes ab. Anhand der Verbindung TiO₂ wurde beispielhaft aufgezeigt, wie empfindlich die Dielektrizität sogar auf die temperaturbedingte Störung des molekularen Gleichgewichtes reagiert, d.h. es können in einem technischen Prozeß nur Stoffe gleicher Zusammensetzung mittels Mikrowellen gezielt erwärmt werden. Dies gilt nur dann, wenn die dielektrischen Eigenschaften bis in den gewünschten Temperaturbereich beibehalten werden, also die kritische Temperatur T_c nicht überschritten wird.

Die Sinterung abfallbeladener keramischer Massen mittels Mikrowelle ist daher nicht möglich. Wie Abb. 24 zeigt, erleidet das Produkt örtliche Überhitzungen aufgrund abfallspezifischer stofflicher Inhomogenitäten, während Nachbarbereiche entweder gar nicht oder nur durch Strahlung bzw. Leitung erwärmt werden. Eine Verstärkung dieses Effektes ergibt sich durch den mit der örtlichen Erwärmung einhergehenden schnellen Zusammenbruch des Mikrowellenfeldes.

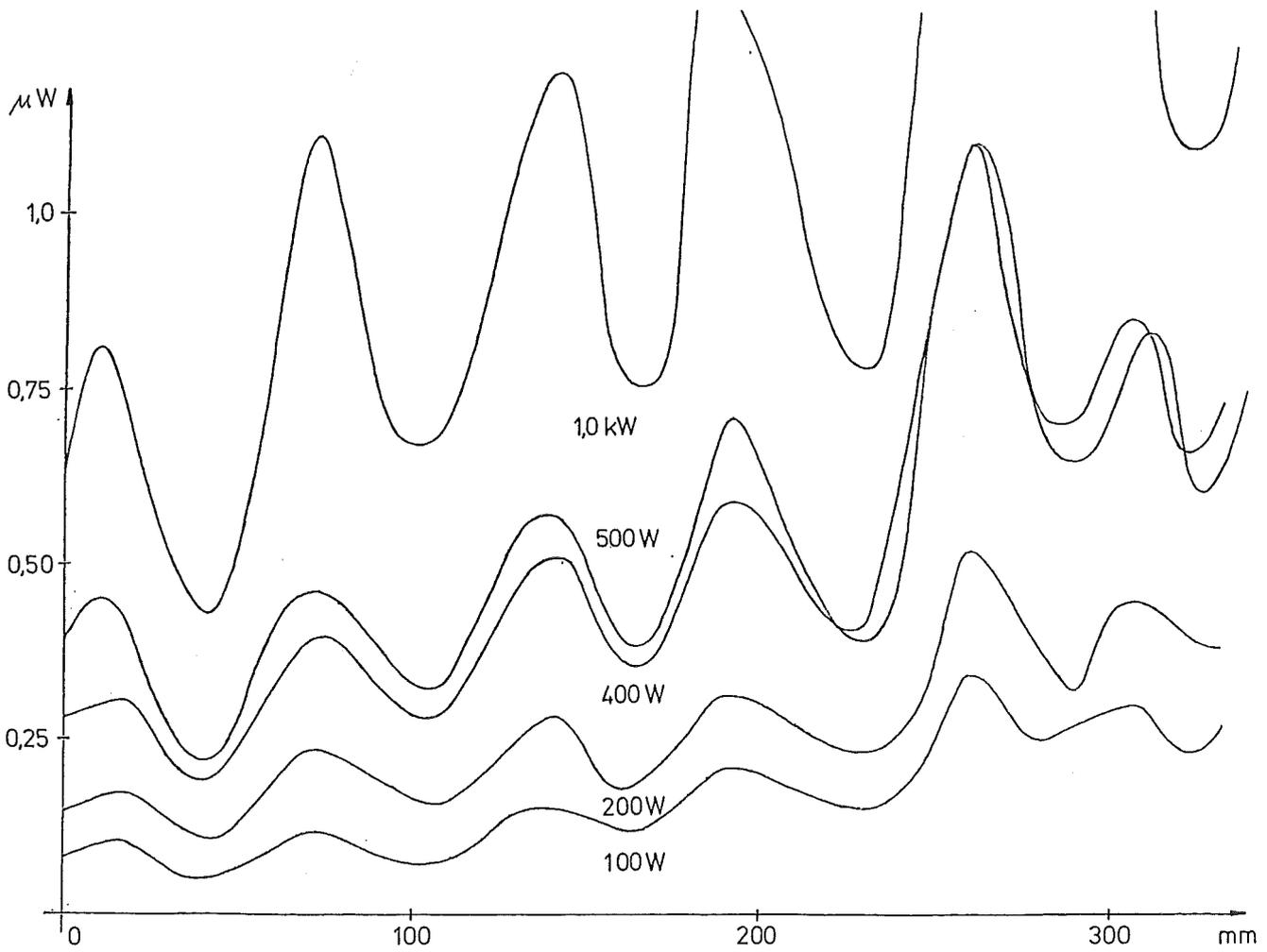


Abb. 23: Laufende Welle bei verschiedenen Leitungen

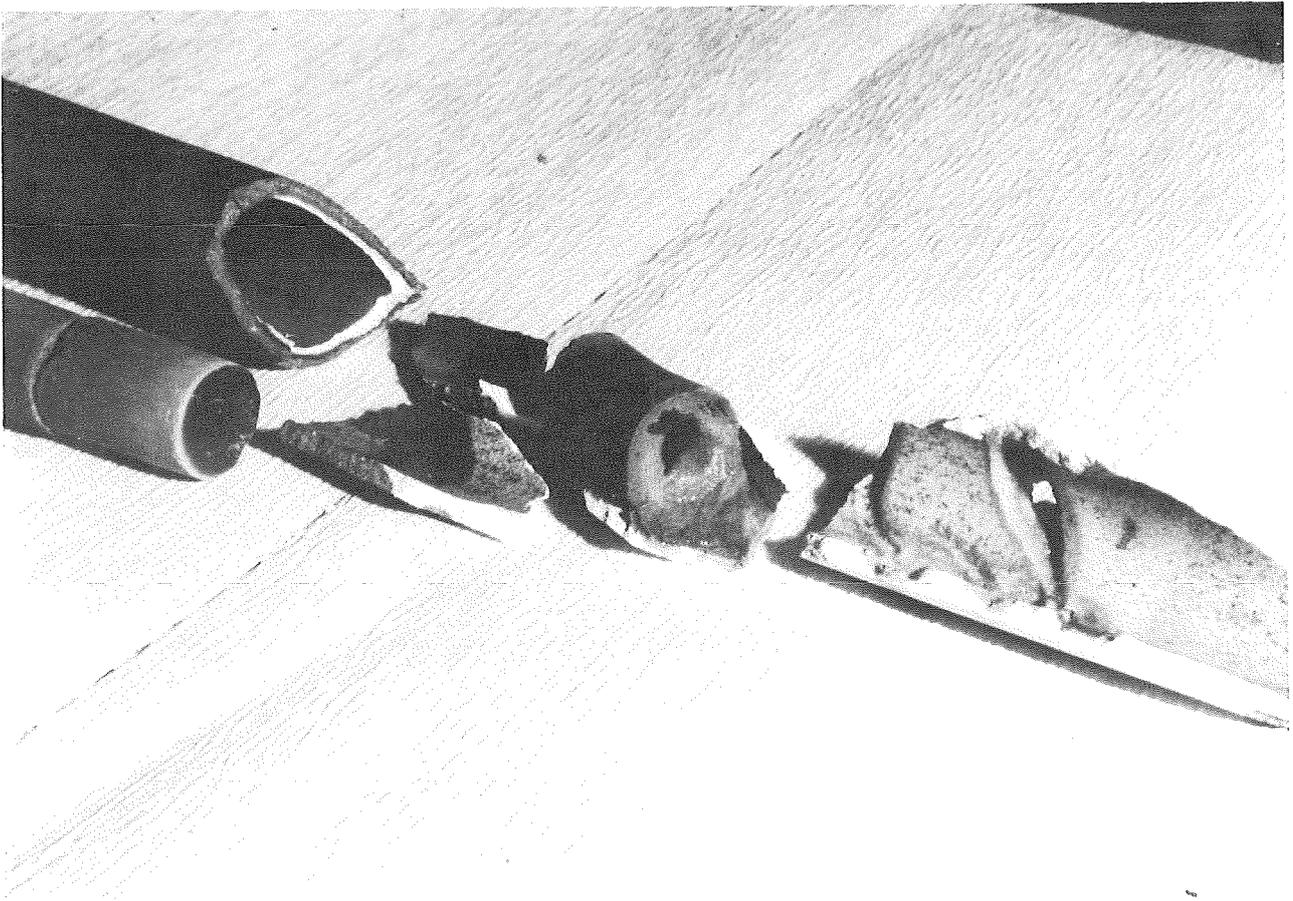


Abb. 24: Probesinterung

9. Literatur

- [1] H.H. MEINKE, Felder und Wellen in Hohlleitern, Verlag R. Oldenbourg, München (1949).
- [2] E. FELDKELLER, Dielektrische und Magnetische Materialeigenschaften, B.I. - Hochschultaschenbuch - Nr. 485/488.
- [3] SALMAG/SCHOLZE, Die physikalischen und chemischen Grundlagen der Keramik, 5. Auflage, Springer-Verlag (1968).
- [4] H.H. MEINKE, Einführung in die Elektrotechnik höherer Frequenzen, Springer-Verlag (1965).
- [5] A.J. BADEN-FULLER, Mikrowellen, UNI-Text, Verlag Vieweg (1974).
- [6] J. IGLESIAS and W.B. WESTPHAL, Supplementary Dielectric-Constant and Loss Measurements on High-Temperature Materials, MIT-Institute of Technology, Cambridge Massachusetts.
- [7] Gmelin System Nr. 41 (Ti und TiO₂), Springer-Verlag.
- [8] H. PÜSCHNER, Wärme durch Mikrowelle, Grundlagen, Bauelemente, Schaltungstechnik, Philips Technische Bibliothek (1964).
- [9] V.C. BLIN, Paris und M. GUERGA, Montrouge, Keramische Zeitschrift, 21. Jahrgang (1969), S. 157-159.
- [10] M. BOHEIM, Entwicklung eines Resonators zur Mikrowellensinterung von radioaktiven Abfällen, Institut für Höchsthfrequenztechnik und Elektronik der Universität Karlsruhe (1985).
- [11] W.H. HARDWICH, R. GAYLER, V. MURPHY, International Seminar on chemistry and process engineering for high-level liquid waste solidification, Jülich, June 1-5, 1981.
- [12] Patentschrift DE 2734 147/C2 (Deutsches Patentamt).
- [13] H. SCHUBERT, T. GRÜNEWALD, Wärmequellenverteilung in Modellkörpern bei Mikrowellenerhitzung, Chemie-Ingenieur-Technik 55 (1983), Nr.7, Seite 553-555.
- [14] A. FRIESER, Dielektrische Erwärmung bei 12 cm Wellenlänge, Nachrichtentechnik (1959), 9. Jahrgang, S. 512-514.
- [15] MEINKE/GUNDLACH, Taschenbuch der HF-Technik, Springer-Verlag.
- [16] H.D. KIMREY, M.A. JANNEY, Design principles for high-frequency microwave cavities, Oak Ridge National Lab. TN, USA (1988). Conf-880408-39.
- [17] F. BORGNIS, Messungen bei höheren Temperaturen an dielektrischen Substanzen im cm-Wellenbereich, Helvetica Pysica Acta, Volumen XXII (1949), S. 149-154.
- [18] W. WIESBECK, Optimierung der Mikrowellensinterung von keramischen radioaktiven Abfällen, Institut für Höchsthfrequenz und Elektronik der Universität Karlsruhe (1985).