



Institut für Sicherheitsforschung und Reaktortechnik

***Qualifizierung von Polysiloxanen für die
langzeitstabile Konditionierung radioaktiver
Abfälle***

Pawel Kucharczyk

***Qualifizierung von Polysiloxanen für die
langzeitstabile Konditionierung radioaktiver
Abfälle***

Pawel Kucharczyk

Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 4195

ISSN 0944-2952

Institut für Sicherheitsforschung und Reaktortechnik Jül-4195
D 82 (Diss., RWTH, Aachen, 2005)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

☎ 02461 61-5220 · Telefax: 02461 61-6103 · e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de

Qualifizierung von Polysiloxanen für die langzeitstabile Konditionierung radioaktiver Abfälle

Die Entsorgungspolitik für radioaktive Abfälle in der Bundesrepublik Deutschland sieht wegen eines fehlenden Endlagers die längerfristige Zwischenlagerung vor, die einen Zeitraum von über 30 Jahren umfasst. Aus der verlängerten Zwischenlagerzeit ergeben sich höhere Anforderungen als bisher an die verwendeten Lagerbehälter. Der elastische Polymerwerkstoff Polysiloxan (Silikon), ein Material auf Basis von Silizium und Sauerstoff mit organischen Substituenten weist physikalische und chemische Eigenschaften auf, die für diese Konditionierungsaufgabe gut geeignet sein könnte.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen wurden im wesentlichen mit dem Ziel durchgeführt, ein neues Beschichtungsmaterial für Lagerbehälter zu qualifizieren, wobei die Aufmerksamkeit auch auf die anderen Einsatzmöglichkeiten von Polysiloxanen gerichtet wurde. Ein solches Beschichtungsmaterial soll vor allem einfach applizierbar sein, eine möglichst hohe Haftung auf dem Stahl aufweisen sowie das Substrat vor Korrosion schützen. Diese Eigenschaften wurden für verschiedene Silikonmaterialien in einzelnen Untersuchungen geprüft.

Polysiloxane mit einer Viskosität bis 45 000 mPas konnten im Airless Spritz-Verfahren appliziert werden. Dabei wurde eine elastische Beschichtung hergestellt, die einen Schutz gegen mechanische Beanspruchung gewährleisten könnte. Für die elastischen Polysiloxane wurde eine hohe Wasserdampfdurchlässigkeit ermittelt. Die Korrosionsversuche bestätigten, dass Silikone einen unvollständigen Korrosionsschutz gewährleisten können, wenn die Beschichtung gleichzeitig mit wasserdampfgesättigter Luft und kondensiertem Wasser Kontakt hat. Dieses Problem konnte durch eine zusätzliche Grundierung mit einer 60 µm dicken Zinkfarbe verhindert werden. Die Haftversuche zeigen, dass Polysiloxane sehr unterschiedliche Adhäsion aufweisen können. Die beste Haftung wurde mit den kondensationsvernetzenden Silikonen erzielt. Die additionsvernetzenden Materialien sind durch geringe Haftung gekennzeichnet, wobei durch den Einsatz einer Haftgrundierung das Haftvermögen wesentlich verbessert werden konnte. Daraus ergibt sich ein breites Spektrum von Einsatzmöglichkeiten für diese Materialien, die damit eine Anwendung als guthaftende Beschichtungen oder als ablösbare Dekontaminationsschichten finden können.

Qualification of polysiloxanes for long-term storage of radioactive waste

At present German policy envisages interim storage of all radioactive waste (for approximately 30 years) until a final repository is available. This therefore leads to higher standards for storage containers. Silicone elastomers (polysiloxanes), materials on the basis of silicon and oxygen with organic substituents, have various physical and chemical properties and seem to be suitable for the long-term storage of low- and intermediate-level radioactive waste.

The aim of the present work is the qualification of a new coating material for storage containers. The use of polysiloxanes in other applications was also investigated. An important criterion for the coating is the simplicity of its application. Moreover, it should also have a high adhesion on steel as well as providing protection against corrosion. These properties were investigated for different polysiloxanes.

The spraying tests showed that polysiloxane material with a viscosity of up to 45 000 mPas could be applied by the airless spraying method. An elastic coating was produced which could ensure protection against mechanical impacts. In the framework of water vapour experiments, a very high diffusion constant was determined. The corrosion test confirmed that the polysiloxane coating provided only insufficient corrosion protection if the sample was in contact with water and water vapour at the same time. This problem was solved by using an additional priming coat of 60 µm zinc paint. The adhesion test showed that polysiloxanes have different levels of adhesion. The best adhesion was determined for condensation-cured silicones. The addition-cured materials had a lower adhesion, which was improved by the application of a priming coat. The outcome of these investigations is a wide spectrum of applications for polysiloxanes which can be used as firmly adhering coatings or removable decontamination layers.

Inhaltsverzeichnis

A	EINLEITUNG	1
A.1	Aufgabenstellung und Ziel dieser Arbeit.....	2
B	STAND DER TECHNIK	3
B.1	Basiskennnisse über Polysiloxane	3
B.1.1	Silikonmonomere und ihre Herstellung.....	4
B.1.2	Art und Bedeutung der wichtigsten Substituenten am Silizium.....	6
B.1.3	Silikonprodukte	6
B.1.3.1	Silikonöle	7
B.1.3.2	Silikonharze.....	7
B.1.3.3	Silikonkautschuke	8
B.1.4	Herstellung der Silikonkautschuke – Vernetzungsreaktionen.....	9
B.1.4.1	Hochtemperaturvernetzende Silikonkautschuke.....	9
B.1.4.2	Zweikomponenten raumtemperaturvernetzende Silikonkautschuke	10
B.1.4.3	Zweikomponenten raumtemperaturvernetzende Silikonschäume	13
B.1.4.4	Einkomponenten raumtemperaturvernetzende Silikonkautschuke.....	14
B.1.5	Füll- und Additivstoffe von Silikonkautschuken.....	15
B.1.6	Anwendungsrelevante Eigenschaften.....	16
B.2	Langzeitstabile Konditionierung radioaktiver Abfälle	17
B.2.1	Anforderungen an Materialien zur Konditionierung radioaktiver Abfälle	17
B.2.2Bisher verwendete und alternative Materialien zur Konditionierung schwach- und mittelradioaktiver Abfälle	18
B.2.3	Einsatzmöglichkeiten von Polysiloxanen in der Nukleartechnik	19
B.2.3.1	Beschichtung von Abfallcontainern	19
B.2.3.2	Beschichtung von Betonstrukturen.....	20
B.2.3.3	Verminderung der Radonemission radiumhaltiger Abfälle.....	21
B.2.3.4	Reparatur korrodierter Fässer	21
B.2.3.5	Andere Einsatzmöglichkeiten von Polysiloxanen im kerntechnischen Bereich	22
C	EXPERIMENTELLER TEIL	23
C.1	Geräte und Reagenzien	23
C.2	Herstellung der Silikonproben	24
C.3	Untersuchungsverfahren zur Bestimmung der Polysiloxaneigenschaften	25
C.3.1	Bestimmung der Wasserdampf- und Wasserstoffdurchlässigkeit	25

C.3.1.1	Versuchsdurchführung zur Bestimmung der Wasserdampfdurchlässigkeit	25
C.3.1.2	Versuchsdurchführung zur Bestimmung der Wasserstoffdurchlässigkeit	26
C.3.2	Bestimmung der Haftfestigkeit	27
C.3.2.1	Versuchsaufbau der Zug-Haftfestigkeitsprüfung.....	28
C.3.2.2	Versuchsaufbau der Schäl-Haftfestigkeitsprüfung	29
C.3.3	Spritzversuche	29
C.3.3.1	Versuchsaufbau	29
C.3.3.2	Beschichtete Gegenstände	32
C.3.4	Korrosionsschutz durch Polysiloxane	32
C.3.4.1	Versuchsaufbau	32
C.3.4.2	Vorbereitung der Stahlproben	33
C.3.4.3	Untersuchte Beschichtungsmaterialien – Korrosionsversuch 1	33
C.3.4.4	Untersuchte Beschichtungssysteme und -materialien – Korrosionsversuch 2.....	35
C.3.4.5	Entfernung der Korrosionsprodukte	37
C.3.4.6	Untersuchte Materialien – Auslaugversuch.....	37
C.3.5	Thermisches Verhalten von Polysiloxanen	37
C.3.5.1	TG Analyse und FTIR-TG Kopplung.....	37
C.3.5.2	Versuche im Muffelofen	38
C.3.6	Einsatz von Polysiloxanen zur Beschichtung von Betonstrukturen	38
C.3.6.1	Beschichtung der Betonoberfläche mit einer Polysiloxanschicht.....	38
C.3.6.2	Beschichtung der Betonoberfläche mit einer Doppelpolysiloxanschicht	39
C.3.7	Strahlungsstabilität von Polysiloxanen.....	40
C.3.7.1	Versuchsaufbau zur Bestimmung der Strahlungsbeständigkeit.....	40
C.3.7.2	Versuchsaufbau zur Bestimmung der Druckfestigkeit und des Elastizitätsmoduls.....	41
C.3.7.3	Bestimmung der Zugfestigkeit	42

D ERGEBNISSE UND DISKUSSION **45**

D.1 Bestimmung der Wasserdampf- und Wasserstoffdurchlässigkeit..... **45**

D.1.1	Versuchsergebnisse der Wasserdampfdurchlässigkeit	46
D.1.2	Untersuchung der Wasserstoffdurchlässigkeit	47
D.1.3	Verminderung der Radonemission radiumhaltiger Abfälle.....	49
D.1.3.1	Numerische Berechnung	50
D.1.4	Diskussion der Ergebnisse der Wasserdampf- und Wasserstoffdiffusion	51
D.1.5	Zusammenfassung	53

D.2 Bestimmung der Haftfestigkeit..... **54**

D.2.1	Einfluss der Aushärtezeit	54
D.2.2	Ergebnisse der Zug-Haftfestigkeitsprüfung	55
D.2.3	Ergebnisse der Schäl-Haftfestigkeitsprüfung	57
D.2.4	Beschreibung der Adhäsionsphänomene.....	58
D.2.5	Adhäsion von Silikonmaterialien	59
D.2.5.1	Einfluss des Haftvermittlers	59

D.2.5.2	Bedeutung der Oxidschicht auf der Metalloberfläche	60
D.2.5.3	Einfluss des Zn-Staubs	60
D.2.5.4	Einfluss anderer Faktoren auf die Haftfestigkeit	61
D.2.6	Zusammenfassung	62
D.3	Spritzversuche	63
D.3.1	Untersuchte Materialien	63
D.3.2	Spritzversuche mit dem Material RT 622 mit Zn-Staub	65
D.3.3	Spritzversuche mit dem Material RT 622	66
D.3.4	Spritzversuche mit dem Material RT 622 mit Fe-Glimmer	67
D.3.5	Bestimmung der Haftung	68
D.3.5.1	Qualitative Beurteilung der Haftung	68
D.3.5.2	Quantitative Beurteilung der Haftung	70
D.3.6	Zusammenfassung	71
D.4	Korrosionsschutz durch Polysiloxane	72
D.4.1	Auslauguntersuchungen der verwendeten Silikonmaterialien	72
D.4.1.1	Auslaugrate	74
D.4.1.2	Diskussion der Auslaugversuche	75
D.4.2	Korrosionsversuche 1	76
D.4.2.1	Massenänderung während der Korrosionsversuche	76
D.4.2.2	Massenverlust nach der Entfernung der Korrosionsprodukte	78
D.4.2.3	Bedeutung der Korrosionsrate	81
D.4.2.4	Diskussion der Korrosionsversuche 1	83
D.4.3	Korrosionsversuche 2	86
D.4.3.1	Ergebnisse der Korrosionsversuche 2	87
D.4.3.2	Beurteilung der Korrosionsprozesse	88
D.4.3.3	Diskussion der Korrosionsversuche 2	90
D.4.4	Einfluss des pH-Werts	92
D.4.5	Zusammenfassung	94
D.5	Thermisches Verhalten von Polysiloxanen	96
D.5.1	TG Analyse	96
D.5.2	Versuche im Muffelofen	97
D.5.3	Thermische Beständigkeit von Polysiloxanen	99
D.5.4	TG-FTIR Kopplung	100
D.5.5	Zusammenfassung	103
D.6	Beschichtung von Betonstrukturen	104
D.6.1	Auskleidung der Betonoberfläche mit einer Polysiloxanschicht	104
D.6.2	Auskleidung der Betonoberfläche mit einer Doppelpolysiloxanschicht	107
D.6.3	Zusammenfassung	108
D.7	Strahlungsstabilität von Polysiloxanen	109

D.7.1	Druckfestigkeit und Elastizitätsmodul	109
D.7.2	Zugfestigkeit	111
D.7.3	Mechanische Eigenschaften unbestrahlter Polysiloxanmaterialien.....	112
D.7.4	Einfluss der Bestrahlung auf das Polysiloxanmaterial	113
D.7.5	Einfluss der Bestrahlung auf die thermische Stabilität.....	115
D.7.6	Zusammenfassung.....	116
E	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	117
F	DANKSAGUNG	121
G	LITERATUR	123
H	ANHANG.....	129
H.1	Verwendete Polysiloxanmaterialien	129
H.2	Bestimmung der Wasserdampf- und Wasserstoffdurchlässigkeit.....	131
H.2.1	Rechnungsprogramm zur Bestimmung der Diffusionsprozesse von Radon und Wasserstoff	132
H.3	Bestimmung der Haftfestigkeit.....	136
H.4	Spritzversuche.....	138
H.5	Korrosionsschutz von Polysiloxanen.....	141
H.6	Strahlungsstabilität von Polysiloxanen	145
H.7	Abbildungsverzeichnis	148
H.8	Tabellenverzeichnis	151

A Einleitung

Seit Beginn der friedlichen Nutzung der Kernenergie gewinnt das Problem entstehender radioaktiver Abfälle immer mehr an Bedeutung. Radioaktive Abfälle fallen nicht nur beim Betrieb von Kernkraftwerken, sondern auch überall dort an, wo radioaktive Stoffe in Forschung, Medizin und Technik verwendet werden. Radioaktive Abfälle lassen sich in hoch-, mittel- und schwachaktive Abfälle einteilen und weiterhin können sie je nach ihrer Wärmeentwicklung klassifiziert werden. Die Abfälle mit einer vernachlässigbaren Wärmeentwicklung haben in Deutschland gegenwärtig ein Abfallvolumen von $700\,000\text{ m}^3$ in bereits konditionierter Form sowie $33\,000\text{ m}^3$ unkonditionierte Reststoffe und Zwischenprodukte. Prognosen gehen davon aus, dass bis zum Jahr 2080 ein kumuliertes Abfallgebundevolumen von etwa $400\,000\text{ m}^3$ entsteht [1]. Dies entspricht einer jährlichen Abfallmenge von etwa $5\,000\text{ m}^3$.

Radioaktive Abfälle sollen in Deutschland in einer möglichst stabilen und mit der geologischen Umgebung verträglichen Form endgelagert werden. Die Neuorientierung der Entsorgungspolitik in Deutschland sieht die längerfristige Zwischenlagerung der radioaktiven Abfälle an den KKW-Standorten bzw. in den Landessammelstellen vor. Diese Langzeitzwischenlagerung geht von einem Zeitraum von über 30 Jahren aus, bis ein Endlager für alle schwach- und mittelaktiven Abfälle gefunden und errichtet worden ist. Daraus resultieren höhere Anforderungen als bisher an die Korrosionsresistenz der Abfallbehälter, um die mechanische Stabilität der Abfallgebunde zu gewährleisten, so dass auch nach dieser langen Zwischenlagerung eine sichere Handhabung und ein sicherer Transport in ein Endlager möglich sind.

Die Konditionierung radioaktiver Abfälle erfolgt momentan durch Verfestigung mit Zement oder durch Kompaktierung. In den Zwischenlagern für schwach- und mittelaktive Abfälle wurde in den vergangenen Jahren wiederholt festgestellt, dass durch den wasserhaltigen Zement eine Korrosion der Behälterwände auftritt [2]. Eine Vielzahl von Gebinden muss daher unkonditioniert werden. Bituminierung als wasserfreies Konditionierungsverfahren hat den großen Nachteil der Entflammbarkeit. Außerdem weist Bitumen nur eine geringe thermische Stabilität auf. Daher sollen neue Konditionierungswerkstoffe und -verfahren untersucht werden, die den speziellen Anforderungen an den Transport, die Zwischen- und Endlagerung besser gerecht werden.

Der Polymerwerkstoff Polysiloxan, ein Material auf Basis von Silizium und Sauerstoff mit organischen Substituenten weist physikalische und chemische Eigenschaften auf, die für diese Konditionierungsaufgabe gut geeignet sein könnte. Das Material ist unter dem handelsüblichen Namen „Silikon“ bekannt, wobei es eine große Vielzahl verschiedener Silikonarten mit unterschiedlichen Eigenschaften gibt. In nahezu jedem Industriezweig haben die Polysiloxane eine Anwendung gefunden. Auf dem Gebiet „Konditionierung radioaktiver Abfälle“ gibt es jedoch fast keine Erfahrung mit diesen Materialien.

Polysiloxane sind hydrophobe Werkstoffe, die sich im Vergleich zu anderen Elastomeren durch eine gute chemische Stabilität gegen Wasser, Säuren und Laugen auszeichnen. Sie können aufgrund ihrer Elastizität einen mechanischen Oberflächenschutz für Behälterwände gegen Beschädigungen anbieten, die bei der Beladung oder Transport auftreten können. Die

Dichte der Silikonmaterialien entspricht nur ca. 10–50 % der Dichte von Beton und daraus ergibt sich eine bessere Abfallmassebilanz (radioaktive Masse / inaktiver Verfüllmasse). Dadurch kann in die Container, die in ihrer Masse begrenzt sind, eine höhere Abfallmasse eingebracht werden, während die Masse des Verfüllmaterials geringer als bei der Zementierung ist.

Der Hauptvorteil bei der Verwendung von Polysiloxanen besteht in der Möglichkeit, ihre Eigenschaften dem jeweiligen Anwendungsfall anzupassen. Dies kann durch Zugabe verschiedener Zusatz- oder Modifizierungsstoffe sowohl vom Hersteller als auch vom Anwender erreicht werden. Außerdem sind Polysiloxane umweltverträgliche Materialien, die nach dem Gebrauch einfach entsorgt werden können.

A.1 Aufgabenstellung und Ziel dieser Arbeit

In Rahmen dieser Arbeit soll die Nutzungsmöglichkeit von Polysiloxanen in der nuklearen Entsorgungstechnik untersucht und beurteilt werden. Dabei sind unterschiedliche Anwendungsmöglichkeiten dieser Polymerwerkstoffe zu betrachten, wobei als Schwerpunkt der übergeordnete Einsatzfall als Beschichtung eines Containers untersucht wird. Aus den Sicherheitsvorschriften für die Zwischen- und Endlagerung resultieren die zu bestimmenden Eigenschaften, die bei den zu untersuchenden Silikonmaterialien nachgewiesen werden sollen.

Anhand der Analyse der auf dem Markt zur Verfügung stehenden Materialien ist eine Entscheidung zu treffen, welche von diesen für die geforderten Bedingungen am besten geeignet sind. Ferner sollen die ausgewählten Polysiloxane durch experimentelle Untersuchungen auf ihre chemischen, physikalischen und technischen Eigenschaften überprüft werden. Hierbei soll auch der Einfluss von Additiven zur Verbesserung der Silikoneigenschaften berücksichtigt werden.

Damit für die Untersuchungen der technischen Anwendbarkeit hinreichend Zeit zur Verfügung blieb, wurde auf die Herstellung bzw. Präparation von Polysiloxanen ebenso verzichtet wie auf die Modifikation der organischen Substituenten. Es wurden nur käuflich erwerbbar Polysiloxane untersucht.

Erste Gespräche wurden mit drei Herstellern geführt: Bayer Silicones GE, Leverkusen; Hansa-Chemie, Hamburg und Wacker-Chemie, Burghausen. Bayer lehnte den Einsatz seiner Produkte für nukleare Zwecke ab. Hansa-Chemie lieferte ein Produkt, wobei es die Ausgangssubstanzen von Bayer Silicones GE bezog. Daher konnten keine weiteren Produkte geliefert werden. Hauptlieferant blieb Wacker-Chemie, Burghausen. Dem Entwicklungsleiter, Herrn Sixt sei für die großartige Unterstützung bei der Auswahl und Lieferung der Komponenten gedankt.

B Stand der Technik

B.1 Basiskenntnisse über Polysiloxane

Polysiloxane oder Polyorganosiloxane sind Siliziumverbindungen, deren Gerüst abwechselnd aus Silizium- und Sauerstoffatomen aufgebaut ist. Die Namensgebung basiert auf der Benennung der Si–O–Si - Bindung als Siloxan-Bindung, wobei sich in der Nomenklatur der Name „Silikon“ als Sammelbegriff für siliziumorganische Polymere verschiedener Art eingebürgert hat. In **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** ist ein einfaches linear-polymeres Polysiloxan dargestellt.

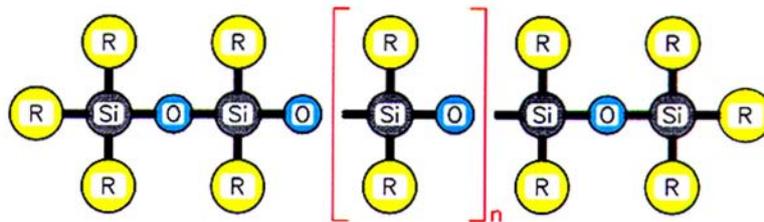


Abb. 1 Lineares Polysiloxan

Diese Polymerwerkstoffe nehmen eine Mittelstellung zwischen organischen und anorganischen Verbindungen ein. Zum einen enthalten sie anorganische Atomverknüpfungen zwischen Silizium und Sauerstoff. Zum anderen befinden sich am Silizium organische, kohlenstoffhaltige Gruppen R (**Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**), wodurch eine Verwandtschaft mit den organischen Polymeren gegeben ist.

Silizium ist ein vierwertiges Element, an dem in den Polysiloxanen bis zu drei organische Gruppen gebunden sein können. Die verbleibende Valenz wird für die Bindungen zum Sauerstoff benötigt. Daraus ergeben sich vier grundsätzliche Siloxan-Einheiten, die in Abb. 2 dargestellt wurden. Diese Baueinheiten werden mit Abkürzungen M, D, T und Q bezeichnet, die ihre Funktionalität beschreiben.

Die allgemeine Zusammensetzung aller Siloxaneinheiten kann durch Gl. 1 beschrieben werden, wobei $n = 1$ bis 3 der Anzahl der Organogruppen entspricht. Da jedes Sauerstoffatom als Brückenbildner zwischen je zwei Siliziumatomen fungiert, ist es jedem Siliziumatom nur zur Hälfte zuzurechnen.

$$R_n Si O_{\frac{4-n}{2}} \quad \text{Gl. 1}$$

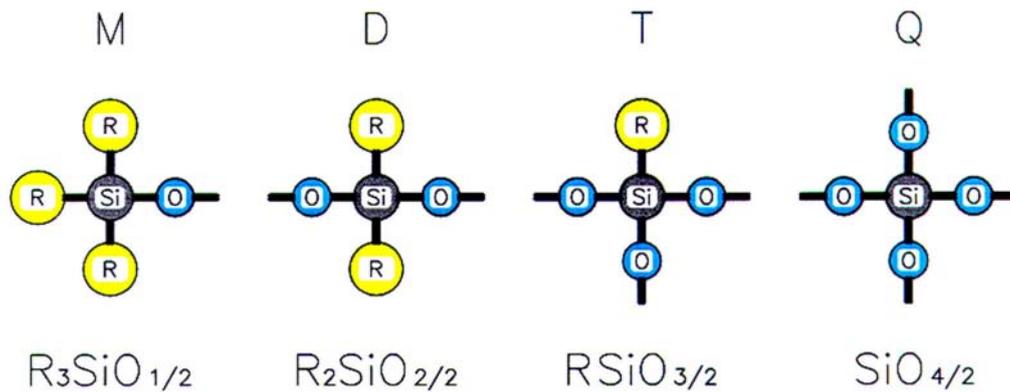


Abb. 2 Siloxan-Einheiten der Silikonstruktur

Eine große Vielzahl der in der Chemie auftretenden Polyorganosiloxanverbindungen ergibt sich daraus, dass verschiedene Siloxan-Baueinheiten im Molekül miteinander kombiniert werden können. Man kann nach Noll [3] folgende Gruppen von Polymeren unterscheiden:

Lineare Polysiloxane sind aus difunktionellen Siloxaneinheiten (D) aufgebaut und enthalten monofunktionelle Endgruppen (M). Die Kettenlänge ist vom Verhältnis (D/M) abgängig. Bautyp $[MD_nM]$.

Cyclische Polysiloxane sind Ringverbindungen, die aus difunktionellen Einheiten (D) aufgebaut sind. Bautyp $[D_n]$.

Verzweigte Polysiloxane sind ring- oder kettenförmig aus trifunktionellen (T) oder tetrafunktionellen (Q) Siloxan-Baueinheiten aufgebaut. Die Verzweigungsstelle ist meistens in die Kette eingebaut, wobei keine wesentlich vergrößerte, räumliche Ausdehnung des Moleküls entsteht.

Vernetzte Polymere sind ring- oder kettenförmige Moleküle, die mit Hilfe von T- und Q-Einheiten zu zwei- oder dreidimensionalen Netzwerken verknüpft sind.

B.1.1 Silikonmonomere und ihre Herstellung

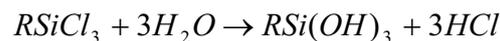
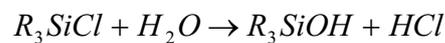
Zur Herstellung von Polysiloxanen werden Polymerisationsreaktionen verwendet, in denen aus niedermolekularen Monomeren makromolekulare Verbindungen, Polymere, entstehen. Bei handelsüblichen Silikonen werden als Monomere niedermolekulare Siliziumverbindungen eingesetzt, die neben organischen Substituenten andere funktionelle Gruppen am Silizium enthalten. Außer organischen Alkyl- und Arylgruppen kommen Halogene, Wasserstoff, Alkoxy-, Amino- oder Acetoxysubstituenten zum Einsatz [4, 5].

Die größte technische Bedeutung als Silikonmonomere haben Organochlorsilane, insbesondere Methyl- und Phenylchlorsilane [6]. Sie werden mit Hilfe der Müller-Rochow-Synthese aus Methylchlorid bzw. Chlorbenzol und fein gemahlenen Silizium gewonnen [7, 8]. Methyl-

chlorsilane werden bei 250 bis 300 °C unter Verwendung von Kupfer [9] und Phenylchlorsilane bei 400 bis 600 °C mit Silber als Katalysator hergestellt [10, 11].

Nach dieser Direktsynthese entsteht ein Roh-Silangemisch, das destilliert werden muss. Die Destillation führt zur Beseitigung von Nebenprodukten und zur Separation von Silanverbindungen, die ein, zwei oder drei reaktionsfähige Chloratome enthalten. Die auf diese Weise gewonnenen Trimethylchlor-, Dimethyldichlor- und Methyltrichlorsilane bilden die grundlegenden Bausteine für die Siliconindustrie.

Die weitere Verarbeitung der Monomere ist durch die zwei Verfahrensschritte, Hydrolyse und Kondensation, gekennzeichnet und führt zur Entstehung technischer Polymersilikone. Aufgrund der hohen Reaktionsfähigkeit der Chlor-Siliziumbindungen reagieren sie mit Wasser, Alkohol, Säure oder Lauge zu Organosilanolen unter hydrolytischer Abspaltung des Chlors. Dadurch entstehen Organosilanole, die mehr oder weniger zur spontanen Kondensation neigen. Für die Hydrolyse der Chlorsilane ergeben sich folgende Reaktionen (Gl. 2):



Die Kondensation der Silanole verläuft spontan unter Abspaltung von Wasser, wobei sich thermisch und chemisch stabile Siloxanbrücken bilden. Werden reaktionsfähige Chlormethylsilane verwendet, führt ihre Hydrolyse und Kondensation zur Entstehung eines Dihydroxydimethylpolysiloxanes, das als Hauptelement in der Struktur von vielen verschiedenen Siliconprodukten fungiert (Abb. 3).

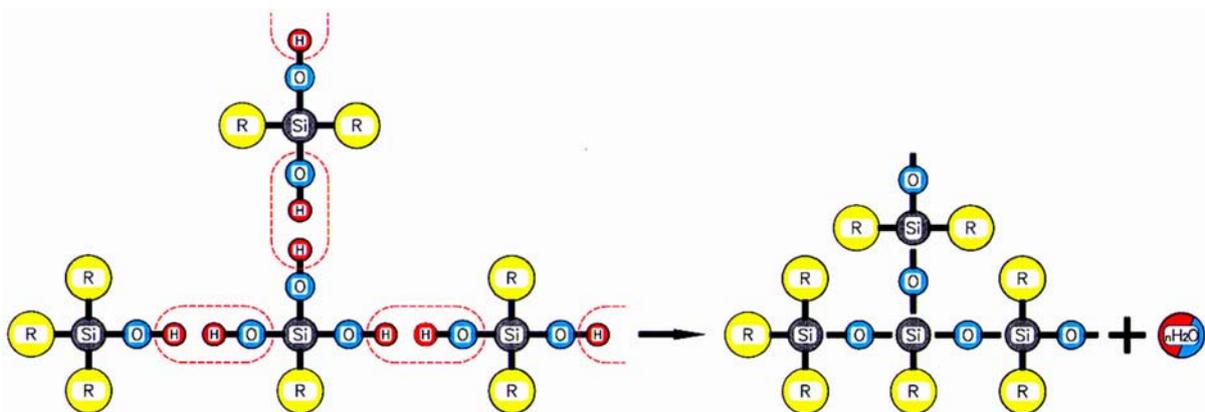


Abb. 3 Kondensation von Silanolen

Die bei der Hydrolyse der Chlorsilane freiwerdende Salzsäure hat eine beschleunigende Wirkung auf die Kondensation. Des Weiteren verläuft diese Reaktion um so schneller, je mehr OH-Gruppen an einem Siliziumatom vorhanden sind [12]. Andere Faktoren, wie die Menge des eingesetzten Wassers, die Temperatur, saure oder basische Zusätze, haben einen großen Einfluss auf die Eigenschaften der Siliconendprodukte [4].

B.1.2 Art und Bedeutung der wichtigsten Substituenten am Silizium

Die Eigenschaften der Polysiloxane werden in großem Maße durch die Substituenten am Silizium beeinflusst. Dazu gehören sowohl die organischen, kohlenstoffhaltigen Reste als auch funktionelle, anorganische Gruppen, die z.B. Wasserstoff oder Halogene enthalten. Polysiloxane weisen desto mehr „organischen“ Charakter auf, umso kohlenstoffreicher die Substituenten am Silizium sind. Dies spiegelt sich in einigen ihrer Eigenschaften wieder, beispielsweise sind höhermolekulare Polydimethylsiloxane in niedrigen Alkoholen oder Paraffinölen praktisch unlöslich, während phenylgruppenhaltige Polymethylsiloxane mit Methanol und Paraffinölen mischbar sind [3].

In der Silikonchemie spielen heutzutage die Methyl-Substituenten eine dominierende Rolle. Der geringe organische Anteil ermöglicht eine hohe Beweglichkeit der Polymerkette und verleiht dem festen Silikonprodukt eine gewisse Härte und geringe Thermoplastizität. Von großer Bedeutung sind auch Phenyl-Gruppen, die die Temperaturbeständigkeit erhöhen. Von Interesse sind ebenfalls Vinyl-Gruppen, die in kettenförmige Dimethylsiloxan-Polymere in kleiner Menge eingebaut werden und dank ihrer Reaktionsfähigkeit eine Vernetzung der Silikonketten ermöglichen. Diese Vinyl-Siloxane können in Gegenwart von Platinkatalysatoren mit silangruppenhaltigen Siloxanen vernetzt werden (additionsvernetzende Silikonkautschuke).

Bei der Herstellung der Silikonverbindungen wird die Kondensation so gesteuert, dass nicht alle Si–OH Gruppen zur Bildung der Organopolysiloxane verwendet werden. Der verbleibende Rest bildet reaktive Endgruppen, an denen sich bei der Herstellung von Fertigprodukten notwendige Nachkondensationsreaktionen abspielen können (kondensationsvernetzende Silikonkautschuke).

Die heutzutage erzeugten Silikonprodukte enthalten neben Methyl- und Phenyl-Gruppen andere Substituenten am Silizium. Es gibt Organosiloxaneinheiten mit höheren aliphatischen Gruppen, teilweise fluorierten, nitril-, amino- oder andersartig substituierten organischen Resten [13].

B.1.3 Silikonprodukte

Siloxanpolymere lassen sich vom technischen Standpunkt in flüssige, harz- und kautschukartige Polymere einteilen. Diese drei Grundprodukte: Silikonöle, Silikonkautschuke und Silikonharze, müssen weiteren Behandlungen unterzogen werden, damit ein gebrauchsfertiges technisches Produkt entsteht. Aus diesen drei Rohstoffgruppen lassen sich fast alle Silikonprodukte mit verschiedenen Strukturen und Eigenschaften ableiten.

In Rahmen dieser Arbeit wurden vor allem Silikonkautschuke unter dem Aspekt der Einsatzmöglichkeiten zur Konditionierung radioaktiver Abfälle untersucht.

B.1.3.1 Silikonöle

Silikonöle sind transparente, geschmack- und geruchslose Flüssigkeiten, die Moleküle des Bautyps MD_nM enthalten. Diese kettenförmigen Polysiloxane sind in einem großen Molekulargewichtsbereich flüssig. Das Intervall der Molekulargewichte liegt zwischen 162 u und 500 000 u und erreicht damit ein Molekulargewicht, bei dem andere Polymere bereits fest sind.

Die Viskosität der Polydimethylsiloxanöle kann sich je nach Kettenlänge über einen weites Intervall von 0,65 bis 1 000 000 m Pa s erstrecken. Des Weiteren weisen die Silikonöle im Vergleich zu Mineralölen eine wesentlich geringere Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur auf [14].

Die in der Technik verwendeten Silikonöle enthalten vorwiegend Methylsubstituenten am Silizium. Aber auch Methylphenyl-, sowie Chlorphenylsilikonöle finden Verwendung. Die Anwesenheit anderer Gruppen führt infolge ihrer größeren Polarität zu einer Verkleinerung des flüssigen Bereiches des Silikonöls [3]. Verzweigte Silikonöle vom Bautyp $M[TM]M$ haben keine technische Bedeutung erlangt, weil ihre Viskosität mit wachsendem Molekulargewicht sehr schnell ansteigt [15].

Die Silikonöle weisen eine Temperaturbeständigkeit von -60 bis 300°C auf. Charakteristisch ist auch ihr Spreitungsvermögen, d.h. sie bilden auf der Festkörperoberfläche eine Schicht, die in Gegenwart von Wasser oder wässrigen Lösungen schwer löslich oder unlöslich ist. Weiter zeichnen sie sich durch eine geringe Oberflächenspannung, Hydrophobie und geringe Leitfähigkeit in einem großen Temperaturbereich aus [16].

B.1.3.2 Silikonharze

Silikonharze sind stark verzweigte Polymerverbindungen, die sich hauptsächlich aus tri- und bifunktionellen Siloxan-Einheiten D_nT_m zusammensetzen. Ihre Eigenschaften sind von der Struktur abhängig, die lineare, ringförmige und räumlich vernetzte Fragmente mit verschiedener Elastizität und Größe enthalten kann. Einen weiteren Einfluss auf die Eigenschaften haben die Substituenten am Silizium.

Methylgruppen bewirken eine Erhöhung der Härte und verringern die Thermoplastizität. Trotz des niedrigsten Kohlenstoffgehalts gehören die Methylsilikonharze nicht zu den wärmebeständigsten Produkten. Eine Kombination von Methyl- und Phenylgruppen in einem Silikonharz verbessert die Dauerwärmebeständigkeit sowie die Zugfestigkeit [13]. Harze mit langkettigeren aliphatischen Gruppen haben keine technische Bedeutung erlangt. Zwar hat die Anwesenheit von höheren Alkylgruppen die Erhöhung der Elastizität zur Folge, aber die Wärmebeständigkeit nimmt mit steigender Kohlenstoffzahl des Alkylrestes stark ab [17].

Silikonharze werden meistens durch Kondensationsreaktionen bei erhöhter Temperatur hergestellt. Daher enthalten sie außer den Organosubstituenten kleine Anteile an Hydroxyl- bzw.

Alkoxygruppen, die reaktionsfähige Zentren darstellen und die Vernetzung der Harze ermöglichen.

Silikonharze sind durch ihre ausgezeichnete Wärmebeständigkeit gekennzeichnet. Sie finden eine Anwendung auf dem Gebiet der Elektroisolierung bei hoher thermischer Belastung. Aufgrund der Kombinationsfähigkeit mit vielen organischen Polymeren lassen sich ihre Eigenschaften wie z.B. Aushärtungsverhalten, Witterungsbeständigkeit, Haftung etc. in großem Maße variieren. Silikonharze bieten auch Möglichkeiten zur Herstellung von Copolymerisationsprodukten, die die Eigenschaften von Polysiloxanen mit denen der organischen Polymere vereinen.

B.1.3.3 Silikonkautschuke

Silikonkautschuke sind hochmolekulare kettenförmige Polydiorganosiloxane des Bautyps $[MD_nM]$, die aus dem zähflüssigen und plastischen Zustand durch Vernetzung in elastische Vulkanisate überführt werden können. Chemische Basis der Silikonkautschuke sind somit lineare Silikonöle mit unterschiedlichen reaktiven Substituenten, deren Vernetzung zur Entstehung mehr oder weniger weitmaschiger Strukturen mit ausgeprägtem elastischen Verhalten führt. Die Eigenschaften dieser gummiartigen Produkte hängen sowohl von ihrem strukturellen Aufbau als auch von der Verarbeitungstechnik, dem Vulkanisationsprozess und zusätzlichen Füllstoffen ab.

Die heutzutage hergestellten Silikonkautschuke können sehr unterschiedliche Strukturen und Eigenschaften aufweisen, so dass eine Einteilung dieser Materialien schwierig ist. Je nach Vernetzungsverfahren und der dazu benötigten Temperatur lassen sich diese gummiartigen Polymere in die in Abb. 4 dargestellten Gruppen einteilen.

Die bekanntesten Silikonkautschuke sind die Einkomponenten-Silikone, die sich bei Raumtemperatur unter Luftfeuchtigkeitzutritt vernetzen.

Die heißvulkanisierbaren Kautschuktypen sind durch extrem hohe Molekulargewichte gekennzeichnet (300 000 – 700 000 u), während die kaltvulkanisierbaren Typen ein niedriges Molekulargewicht und eine niedrige Viskosität aufweisen. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen wurden mit oben dargestellten Silikontypen durchgeführt. Da für den Anwendungsfall – Beschichtung eines Containers – eine einfache Applikation des Beschichtungsmaterial gefordert ist, wurden aufgrund der besseren Verarbeitungsmöglichkeiten die Ein- und Zweikomponenten raumtemperaturvernetzende Silikone untersucht.

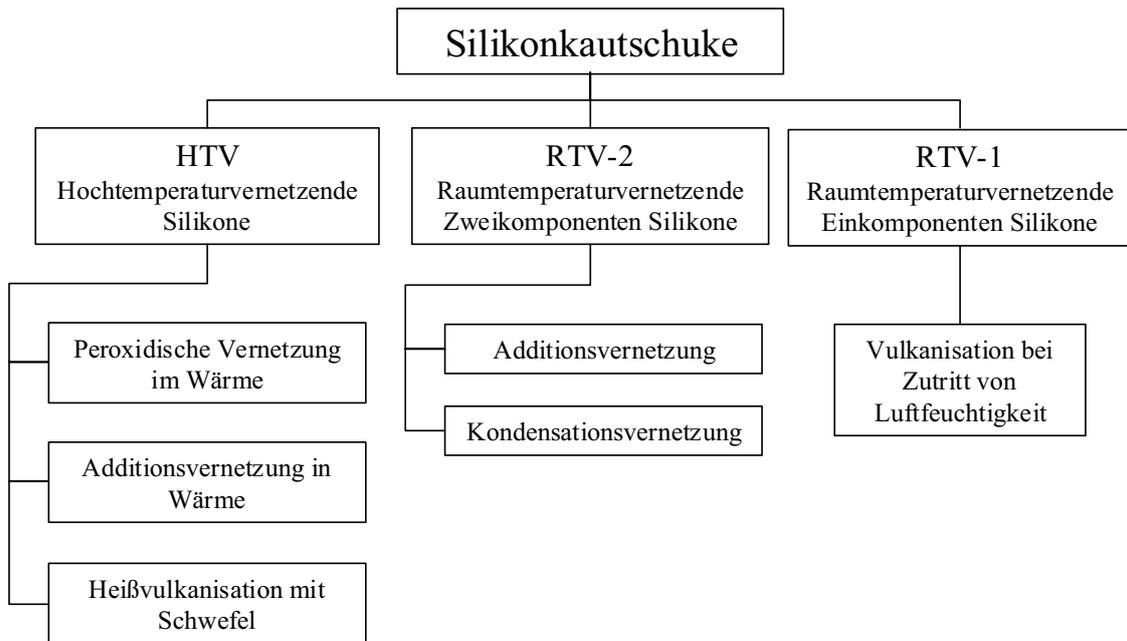


Abb. 4 Einteilung der Silikonkautschuke

B.1.4 Herstellung der Silikonkautschuke – Vernetzungsreaktionen

B.1.4.1 Hochtemperaturvernetzende Silikonkautschuke

Das wichtigste Vernetzungsverfahren der heißvulkanisierbaren Silikonkautschuke ist die peroxidische Vernetzung in Wärme, die schematisch in Abb. 5 dargestellt ist. Die Peroxide werden bei Temperaturen bis ca. 50 °C, bei denen sie sich noch nicht zersetzen, im Silikonkautschuk homogen dispergiert. Die Vernetzungsreaktion wird nach der Formgebung, bei einer Temperatur oberhalb 100 °C durchgeführt [18, 19]. Die erhöhte Temperatur bewirkt den Zerfall der Peroxide, wodurch freie Radikale entstehen. Diese greifen die reaktionsfähigen Vinylgruppen an und führen zur Entstehung einer Radikalstelle. Zwei Polymerketten können durch eine Radikalrekombination verbunden und damit vulkanisiert werden.

Die Verarbeitungsbedingungen und die Eigenschaften der hergestellten Vulkanisate sind von der Art und Menge des eingesetzten Peroxids abhängig. Ein Peroxidtyp ermöglicht eine drucklose Vulkanisation, ein anderer erfordert die Anwendung von Druck während der Vernetzung, damit porenfreie Silikonprodukte hergestellt werden können.

Die Herstellung hochtemperaturvernetzender Polysiloxane kann auch durch die Reaktion vinylgruppenhaltiger Silikonkautschuke mit Schwefel erfolgen. Der Schwefel wird entweder in reiner Form oder gebunden als Tetramethylthiuramdisulfid eingesetzt. Die Wärmebeständigkeit der so hergestellten Vulkanisate ist geringer als die der peroxidisch vernetzten Produkte, so dass das Verfahren keine technische Bedeutung erlangt hat [3].

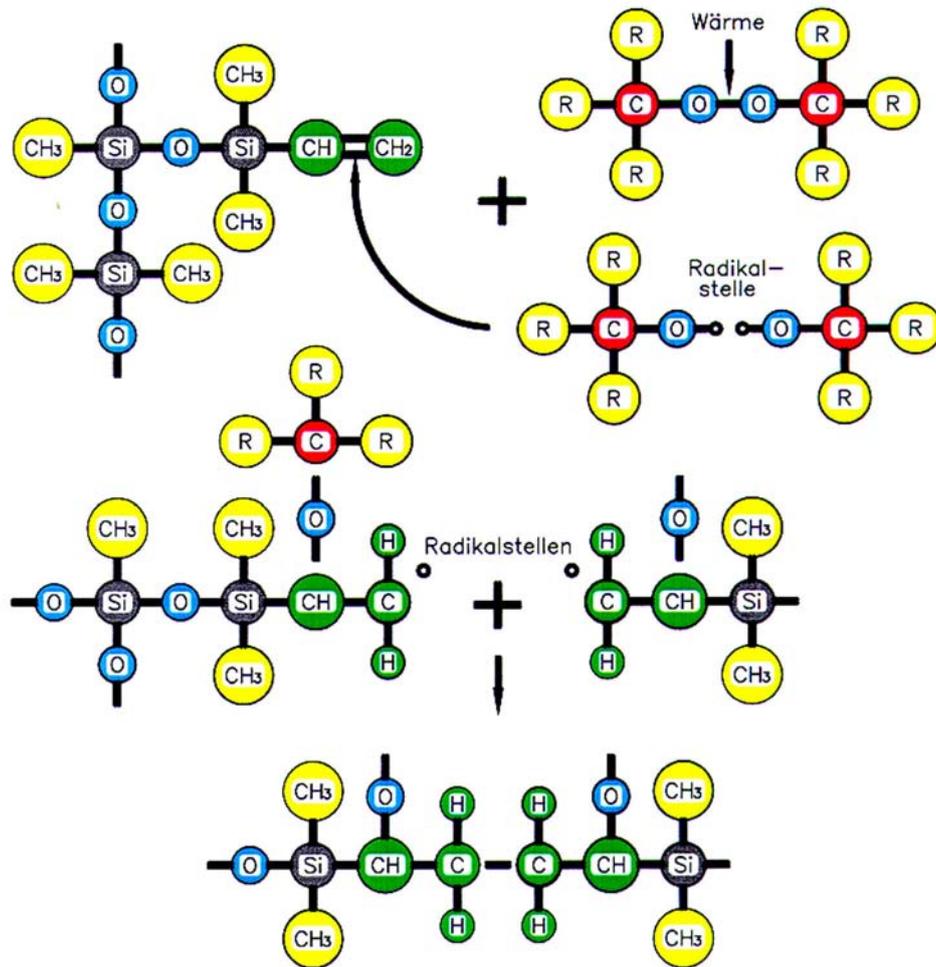


Abb. 5 Peroxidische Vernetzung in Wärme

Als Alternative zur peroxidischen Vernetzung werden die heißvulkanisierbaren Silikonkautschuke mittels platin-katalysierter Additionsvernetzung in Wärme hergestellt. Dabei handelt es sich um eine Flüssigkautschuk-Technologie (LSR, *Liquid Silicon Rubber*), bei der die flüssigen Silikonkautschuke über Additionsvernetzung in Spritzgießautomaten vulkanisiert werden [20-23]. Dieser Vulkanisationsmechanismus wird auch bei raumtemperaturvernetzenden Silikon verwendet und wird ausführlicher im Kapitel B.1.4.2 beschrieben.

B.1.4.2 Zweikomponenten raumtemperaturvernetzende Silikonkautschuke

Die Vulkanisation der Zweikomponenten raumtemperaturvernetzenden Silikonkautschuke kann durch Kondensations- oder Additionsreaktionen erfolgen, wobei die beiden Vernetzungsverfahren die Verarbeitung des Materials und seine Endigenschaften wesentlich beeinflussen.

Kondensationsvernetzung

Bei der Kondensationsvernetzung werden hydroxylgruppenhaltige Polymerketten (Silanole) mit einem Alkoxysilan vernetzt (Abb. 6). Diese Reaktion verläuft in Gegenwart eines Katalysators und unter Freisetzung von Alkohol.

Als Vernetzer werden wegen ihrer Reaktionsfähigkeit Methoxy- bzw. Ethoxysilane bevorzugt. Bei der Kondensation entsteht außer dem Silikonkautschuk Methanol bzw. Ethanol als Nebenprodukt. Erst wenn sich der gebildete Alkohol vollständig verflüchtigt hat, kann das Silikon eingesetzt werden. Durch die Verflüchtigung des Alkohols tritt ein Massenverlust auf, der zu einer dreidimensionalen Schrumpfung bis zu 5 Volumenprozent führt [18]. Als Katalysator können Amine oder unterschiedliche Carbonsäuresalze eingesetzt werden, wobei sich Zinn-(II)-oktat und Dibutylzinndilaurat sehr gut bewährt haben [3].

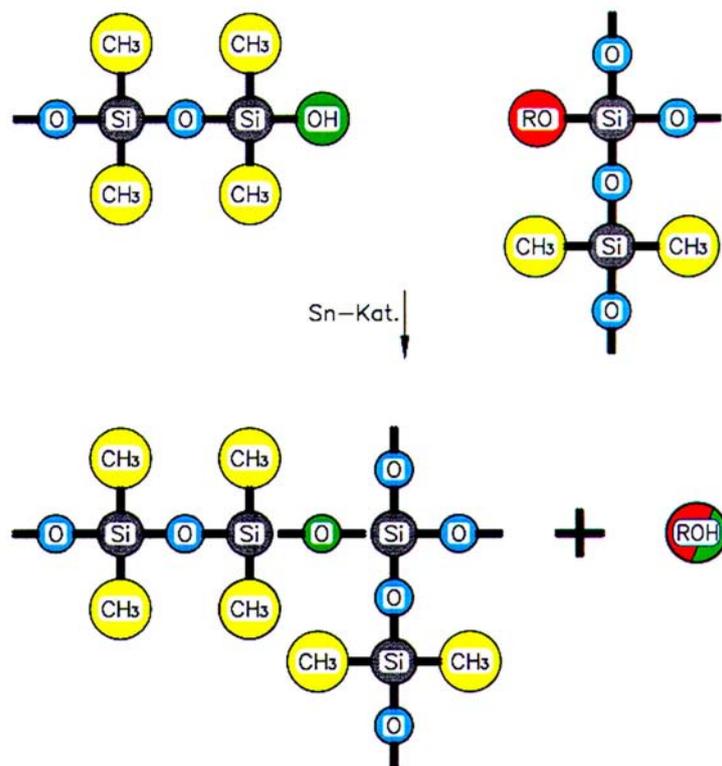


Abb. 6 Kondensationsvernetzung

Die Vulkanisationsgeschwindigkeit hängt von der Zahl der Hydroxylgruppen des Silanols sowie von der Vernetzer- und Katalysatormenge ab. Sie kann weiterhin durch die Temperatur und den Feuchtigkeitsgehalt beeinflusst werden. Bei den kondensationsvernetzenden Systemen sollte die Temperatur 70 °C nicht übersteigen. Bei Temperaturen über 80 °C kommt es zu einer Umkehrung der Vernetzungsreaktion, der s.g. Reversion, so dass der Kautschuk wieder klebrig bis flüssig wird [24, 25].

Additionsvernetzung

Bei der Additionsvernetzung verbinden sich die Polymerketten durch Hydrosilylierung von Vinylgruppen mit einem silangruppenhaltigen Vernetzer (Abb. 7). Diese Reaktion wird durch Platin-, Palladium- und Rutheniumsalze katalysiert, wobei den Platinverbindungen die größte Bedeutung zukommt [18, 26]. Durch den Katalysator wird die reaktionsfähige Doppelbindung der Vinylgruppe aufgebrochen. Das Wasserstoffatom des Silans wird an die aufgebrochene Doppelbindung gebunden. Gleichzeitig entsteht eine neue Elektronpaarbindung zwischen der Vinylgruppe und dem Siliziumatom, wodurch die zwei Polymerketten miteinander verbunden sind.

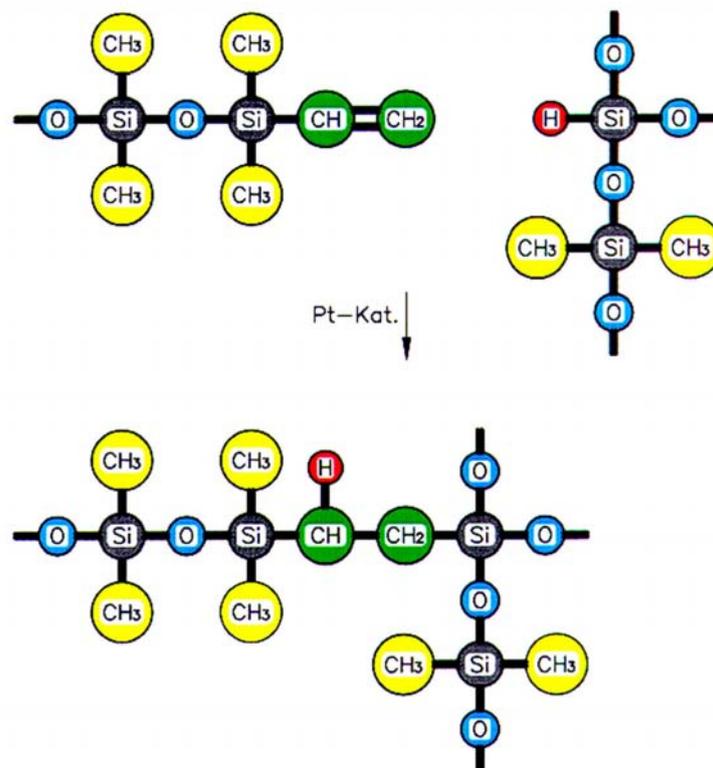


Abb. 7 Additionsvernetzung

Da bei der Additionsvernetzung keine flüchtigen Nebenprodukte freigesetzt werden, kommt es weder zu einer Umkehrung der Vernetzungsreaktion bei höheren Temperaturen noch zu einer Schrumpfung des Vulkanisates. Daher lässt sich der Vulkanisationsprozess durch Erhitzen wesentlich beschleunigen, so dass die Vulkanisationszeit bei einer Temperatur von 200°C deutlich verringert wird. Die so hergestellten Silikonkautschuke sind unmittelbar nach der Entformung einsatzfähig.

Die Additionsvernetzung kann durch bestimmte Substanzen wie Amin-, Schwefel oder Zinnverbindungen gestört werden. Diese „inhibierenden“ Stoffe können den Einsatz der additionsvernetzenden Silikonkautschuke erschweren oder sogar unmöglich machen. Die Inhibierung nutzt man aber auch gezielt zur Verlängerung der Topfzeit [3].

Die Chemie der Additions- und Kondensationsvernetzungsreaktionen hat einen Einfluss auf die Haftung der Vulkanisate. Im Allgemeinen haften die additionsvernetzenden Silikonkautschuke schlechter als die auf dem Weg der Kondensationsvernetzung hergestellten Silikone. Dies kann bei den additionsvernetzenden Silikonkautschuken durch Einsatz von Haftvermittlern fast vollständig kompensiert werden. Die Haftung der Silikonkautschuke wird im Kapitel D.2 besprochen.

B.1.4.3 Zweikomponenten raumtemperaturvernetzende Silikonschäume

Die im vorherigen Kapitel beschriebene Additionsreaktion führt zur Entstehung eines filmartigen Siliconmaterials mit einer glatten und homogenen Struktur. Der Reaktionsmechanismus kann aber auch zur Herstellung eines mit Gaseinschlüssen gefüllten Silikonschaums verwendet werden.

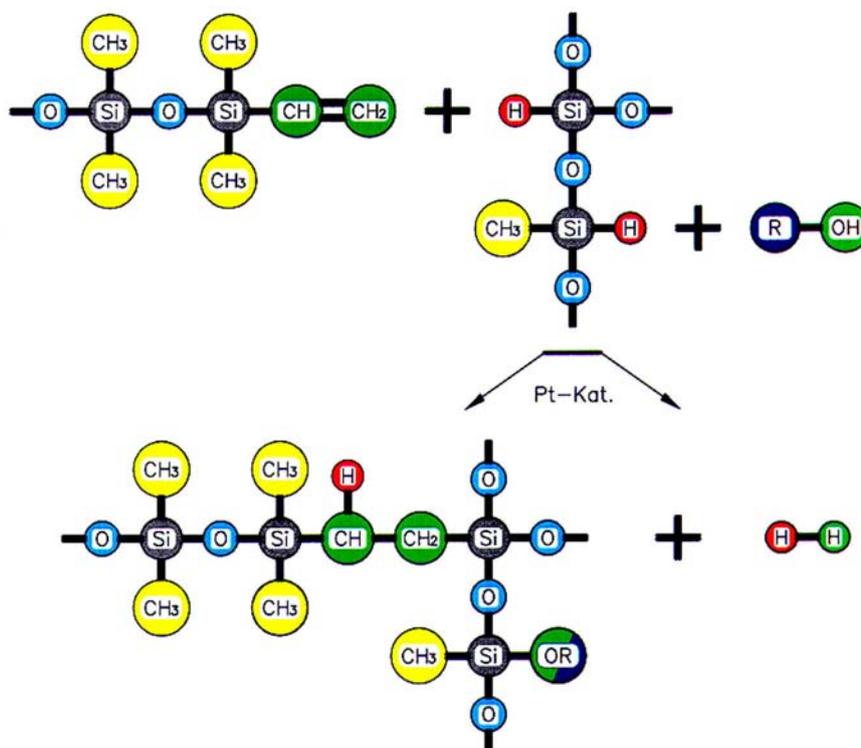


Abb. 8 Additionsvernetzung von Silikonschäumen

Das silangruppenhaltige Polysiloxan reagiert bei Schaumsystemen in zwei Stufen. Zum einen findet wie bei den additionsvernetzenden RTV-2 Silikonkautschuken die platinkatalysierte Anbindung des Siliziumatoms an die Vinylgruppe (Abb. 8) statt. Zum anderen befindet sich in der Silikonmischung eine hydroxylgruppenhaltige Verbindung, die mit dem Wasserstoffatom der Silangruppe in Gegenwart vom Platinkomplex zur Reaktion gebracht wird. Der dabei abgespaltete Wasserstoff ist das eigentliche „Treibgas“ und führt bei fortschreitender Vulkanisation zur Schäumung.

B.1.4.4 Einkomponenten raumtemperaturvernetzende Silikonkautschuke

Die Einkomponenten Silikonkautschuke bestehen aus einer Mischung, die alle zur Vernetzung erforderlichen Komponenten enthält. Die Vulkanisation erfolgt aber erst durch Kontakt mit der Luft bzw. der Luftfeuchtigkeit. In der Mischung befinden sich Diorganopolysiloxane meistens mit Methylsubstituenten, ein reaktionsfähiger Vernetzer, Katalysator und Füllstoffe, durch die sich die gewünschten Eigenschaften ergeben.

Als Vernetzer werden polyfunktionelle siliziumorganische Verbindungen eingesetzt, die bei Raumtemperatur mit OH-Gruppen wie z.B. Silanolgruppen oder OH-Resten von Wasser reagieren können. Ein Vernetzermolekül besitzt mindestens drei reaktionsfähige Substituenten X (Abb. 9 a) sehr unterschiedlicher chemischer Natur. Die in der Praxis am häufigsten verwendeten Katalysatoren sind Organometallverbindungen des Zinns und Titans, wobei eine typische Verbindung Dibutylzinndiacetat ist [18].

Die Reaktion des Vernetzers mit einem OH-endständigen Polymer und die anschließende Vulkanisation des Silikonkautschuks bei Feuchtigkeitszutritt ist schematisch in Abb. 9 dargestellt.

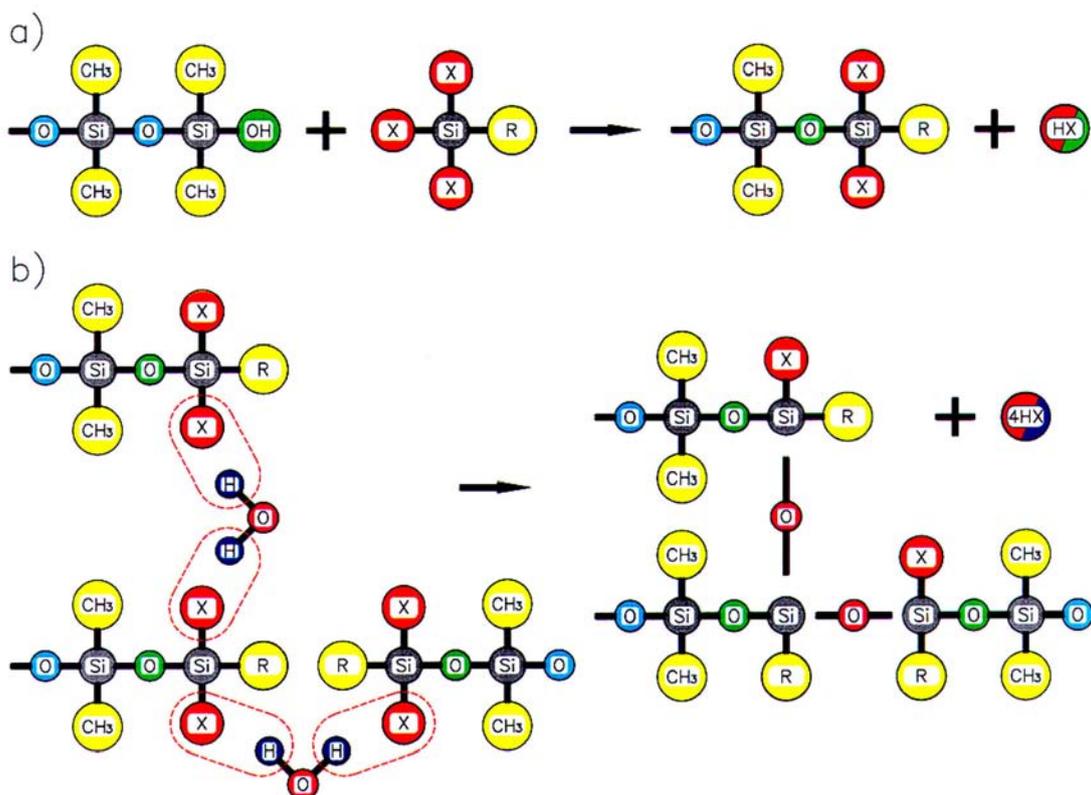


Abb. 9 Herstellung der RTV-1 Silikonkautschuke; a) Lagerung unter Feuchtigkeitsausschluss; b) Vulkanisation bei Zutritt von Wasserdampfmolekülen

Unter Feuchtigkeitsausschluss ist die Silikonmischung lagerstabil, weil der Vernetzer unter Bildung eines Silikonpolymers die Silanolendgruppen blockiert (Abb. 9 a). Außerdem wird der Vernetzer im Überschuss verwendet, um die noch im System vorhandene Restfeuchtigkeit zu verbrauchen.

Erst nach der Applikation des RTV-1 Silikonkautschuks erfolgt die eigentliche Vulkanisation, die nur bei Zutritt von Feuchtigkeit möglich ist. Die Si–X-Bindungen reagieren mit Wasserdampfmolekülen unter Ausbildung einer Si–O–Si-Brücke und unter Abspaltung von Nebenprodukten HX (Abb. 9 b). Diese Reaktion beginnt auf der Oberfläche des aufgetragenen Kautschuks und schreitet je nach der Eindiffusion des Wasserdampfs und der Abdiffusion des Nebenprodukts in das Innere fort. Die dickeren Schichten sind infolge dessen nur langsam durchvulkanisierbar.

Nach der chemischen Struktur der Vernetzungsnebenprodukte lassen sich die Vernetzungssysteme in saure, alkalische und neutrale Systeme einteilen. Bei sauren Systemen wird am häufigsten eine Acetoxygruppe verwendet, die zur Abspaltung von Essigsäure führt. Basische Systeme basieren auf einer Aminogruppe, die meistens die Struktur NHR_1 besitzt, wobei der Rest R_1 aus n-Butyl-, sec-Butyl- oder Cyclohexylresten besteht. In der Silikonchemie sind auch eine ganze Reihe von Neutralsystemen bekannt. Die gebräuchlichsten sind Oximsysteme, die eine Aldoximo- oder Ketoximo-Gruppe enthalten [27, 28].

B.1.5 Füll- und Additivstoffe von Silikonkautschuken

Ein Silikonkautschuk braucht im Allgemeinen nur aus Rohsilikonmaterial und Vulkanisierungsmitteln zu bestehen. Der bei der Vulkanisation entstehende Silikongummi hat jedoch keine akzeptablen Eigenschaften und stellt eine unbrauchbare Masse dar. Die Silikonpolymerketten treten untereinander nicht in Wechselwirkungen, sondern verhalten sich chemisch inert. Um die Lücken zwischen den Polymeren zu füllen und das Gerüst zu stützen, braucht man verschiedene Füllstoffe. Je nach Art, Menge und Zusammensetzung der Füllstoffe können die Eigenschaften sowohl der unvulkanisierten Mischungen als auch der Vulkanisate in weiten Grenzen variiert werden.

Die Füllstoffe lassen sich je nach ihrem Charakter in verstärkende und nichtverstärkende Materialien einteilen. Die verstärkenden Füllstoffe treten in Wechselwirkung mit dem Polysiloxangerüst und stabilisieren die Vernetzung. Die größte Verstärkerwirkung besitzen die pyrogenen Kieselsäuren. Das sind durch Flammhydrolyse erzeugte amorphe Kieselsäuren mit hoher BET-Oberfläche ($150 - 400 \text{ m}^2/\text{g}$). Außerdem gehören zu dieser Füllstoffgruppe Ruße und gefällte Kieselsäuren [17].

Die verstärkenden Füllstoffe bewirken eine Viskositätserhöhung und Änderung der Glasstemperatur (Versprödungstemperatur) sowie des Kristallisationsverhaltens. Eine Verbesserung der Zugfestigkeit ist ebenfalls auf diese Verstärkerwirkung zurückzuführen.

Die nichtverstärkenden Füllstoffe sind durch schwache Wechselwirkungen mit der Silikonmatrix gekennzeichnet. Dabei haben sich insbesondere speziell aufgearbeitete Naturprodukte

wie Kreide, Quarzmehl, Diatomeenerde, Glimmer und Kaolin bewährt. Die wesentlichen Wirkungen dieser Füllstoffe sind im unvulkanisierten Zustand ein Anheben der Viskosität des flüssigen Materials und im vulkanisiertem Zustand eine Erhöhung der Härte und des E-Moduls. Silikone mit verstärkenden Füllstoffen haben ein höheres Quellvermögen in Ölen im Vergleich zu Polysiloxanen mit nichtverstärkenden Füllstoffen bei gleicher Härte [9].

Obwohl Füllstoffe auf Kieselsäurebasis den Hauptanteil der in Silikonkautschuken eingesetzten Füllstoffe ausmachen, werden noch andere Produkte verwendet. Eisenoxid, Zirkonoxid oder Bariumzirkonat sind Füllstoffe, die die Wärmestabilität der Silikone erhöhen [18]. Bei den RTV-1 Silikonen werden Weichmacher zugesetzt, die das E-Modul verringern. Für diesen Zweck haben sich Silikonöle mit Trimethylsilyl-Endgruppen gut bewährt. Interne Adhäsionsverstärker werden ebenfalls den Einkomponenten Silikonkautschuken zugemischt. Sie basieren auf funktionellen Silanen, die einerseits mit dem Untergrund, andererseits mit dem vernetzenden Silikon in Wechselwirkung treten können [27].

B.1.6 Anwendungsrelevante Eigenschaften

Eine der Haupteigenschaften von Silikongummis ist ihre gute Wärmebeständigkeit sowohl bei niedrigen als auch hohen Temperaturen. Die elastischen Eigenschaften der meisten Silikonkautschuke bleiben in einem Bereich von ca. -50 bis $+200$ °C erhalten. Kurzzeitig können auch thermische Belastungen bis 300 °C ohne wesentliche Änderungen der physikalischen Eigenschaften ausgehalten werden. Außerdem zeigen die Silikongummis viel geringere Abhängigkeiten der physikalischen (mechanischen, elektrischen) Eigenschaften von der Temperatur, als die meisten organischen Elastomere [29].

Vulkanisate aus Polydimethylsiloxanen verlieren erst bei etwa -50 °C ihre Flexibilität und werden spröde. Durch Einführung von Methyl-Phenyl-Siloxaneinheiten mit einem Gehalt von 7,5 Mol-% wird die Versprödungstemperatur auf -115 °C erniedrig. Die bislang niedrigste Versprödungstemperatur von -135 °C wurde bei Polyethylmethylsiloxanen gemessen [3].

Die mechanischen Eigenschaften eines Vulkanisates sind vom Molekulargewicht des Kautschuks abhängig, so dass mit steigendem Molekulargewicht die Festigkeit verbessert wird. Daher weisen die heißvulkanisierbaren Produkte wesentlich bessere Festigkeiten auf, als die bei Raumtemperatur hergestellten Silikonpolymere.

Polysiloxane sind gegenüber schwachen Säuren und Laugen bis 80 °C beständig. Erst starke, konzentrierte Säuren und Alkalien, besonders bei höheren Temperaturen, bewirken eine chemische Zerstörung der Silikonstruktur. Der Nachteil des klassischen Silikonkautschuks aus nicht modifiziertem Polydimethylsiloxan ist seine starke Quellbarkeit in vielen organischen Lösungsmitteln, wie z.B. Benzin und Benzol.

Silikongummis gehören zu den wetterbeständigsten Elastomeren, so dass sogar sehr hohe Ozonkonzentrationen keine nachteilige Beeinflussung bewirken. Außerdem zeichnen sie sich im Vergleich mit anderen Polymerkautschuken durch verhältnismäßig geringe Stabilität gegen ionisierende Strahlung aus. Übliche Polydimethylsiloxane können einer Strahlendosis bis

zu 10 Mrad ausgesetzt werden, wobei die Bruchdehnung um ca. 25 % abnimmt [24]. Nach stufenweise steigender Stabilität lassen sich die Kautschuke in folgender Reihenfolge anordnen [30]: Butylkautschuk, fluorhaltige Kautschuke, Silikonkautschuk, Butadien/Arylnitril-Kautschuk, Polychloropren, chlorosulfoniertes Polyäthylen, Acrylkautschuk, Butadien/Styrol-Kautschuk, Naturkautschuk, Polyisopren, Polyurethane. Diese orientierende Anordnung berücksichtigt nur die wichtigsten Vertreter jedes Typs. Die einzelnen Kautschuke können zwecks der Erhöhung der Strahlenstabilität modifiziert werden.

B.2 Langzeitstabile Konditionierung radioaktiver Abfälle

B.2.1 Anforderungen an Materialien zur Konditionierung radioaktiver Abfälle

Die bei der friedlichen Nutzung der Kernenergie anfallenden radioaktiven Abfälle müssen in einer umweltverträglichen Form gelagert werden, um sie nachhaltig von der Biosphäre zu isolieren. Dazu werden sie nach einer abfallformgerechten Konditionierung in geeigneten Behältern zwischengelagert und schließlich in ein Endlager überführt. Die Konditionierungswerkstoffe und -verfahren unterliegen unterschiedlichen Anforderungen und Vorschriften, die in der im Anhang beigefügten Tabelle 35 zusammengestellt wurden [31, 32]. Diese Forderungen wurden von den Abfallkonditionierern bzw. Zulassungsstellen erstellt und resultieren aus den Transport-, Zwischen- und Endlagervorschriften. Sie beziehen sich auch auf das Beschichtungs- bzw. Konditionierungsmaterial und die gesamte Verpackung. In Rahmen dieser Arbeit sind vor allem diejenigen Anforderungen von Interesse, die durch das Beschichtungsmaterial zu erfüllen sind.

Eines der Hauptprobleme der langzeitigen Zwischenlagerung, die einen Zeitraum von 30 - 40 Jahren umfasst, ist die Korrosion der Behälterwände. Die verwendeten Beschichtungen auf Basis von Epoxydharzen können aufgrund ihrer Sprödigkeit nur in einer begrenzten Schichtdicke aufgetragen werden, die für eine langfristige Zwischenlagerung keinen ausreichenden Korrosionsschutz gewährleistet. Außerdem können solche dünnen Beschichtungen bei der Handhabung der Behälter beschädigt werden, was zusätzliche Korrosionsschäden zur Folge hat. Dies kann dazu führen, dass ein Gebinde bzw. Behälter mehrmals umkonditioniert werden muss, damit die Handhabbarkeit gewährleistet ist.

Weitere Anforderungen, die von den eingesetzten Materialien erfüllt werden sollen, ergeben sich aus der Verarbeitbarkeit. Eine einfache Applikation von Mehrschichtensystemen, die korrosionshemmende Pigmente enthalten können, ist wünschenswert. Die Reparaturen einer bei der Handhabung beschädigten Beschichtung sollen einfach durchführbar sein. Weiterhin ist die Witterungs- bzw. Alterungsbeständigkeit sowie die Beständigkeit gegen ionisierende Strahlung von großer Bedeutung. Das Beschichtungsmaterial muss eine gewisse mechanische Stabilität aufweisen, so dass einen Stapeldruck von 5-facher Bruttomasse über 24 Stunden keine Zerstörung der Beschichtung bewirkt. Zuletzt wird eine möglichst gute Haftung sowie eine Temperaturbeständigkeit im Bereich von -20°C bis 70°C gefordert.

Die Sicherheitsbetrachtungen gehen auch von möglichen Störfällen aus, die spezielle Anforderungen an die thermische Beständigkeit, sowie mechanische Stabilität des Containers bei einem „Gebindeabsturz“ stellen. Bei diesen erhöhten Anforderungen wird vor allem erwartet, dass die Integrität des Containers erhalten bleibt, wobei das Beschichtungsmaterial zerstört werden darf.

B.2.2 Bisher verwendete und alternative Materialien zur Konditionierung schwach- und mittlradioaktiver Abfälle

In der Technik wurden unterschiedliche Materialien zur Konditionierung radioaktiver Abfälle untersucht und eingesetzt. Heutzutage wird in großem Maße die Verfestigung mit Zement angewendet. Das Behandlungsverfahren ist jedoch aufgrund des notwendigen Wassers ungünstig, weil es zur Gebindekorrosion beiträgt. Andere Werkstoffe wie Epoxydharze oder Bitumen weisen eine sehr geringe thermische Stabilität bzw. niedrige Entflammbarkeit auf und bewirken im Brandfall eine Unterstützung des Feuers.

Von Interesse sind auch andere alternative Materialien wie Geopolymere, die durch Geopolymerisation hergestellt werden und rein anorganische, natürlich vorkommende Silizium-Aluminate enthalten. Sie werden auch für eine Stabilisierung und Immobilisierung von konventionellen Abfällen eingesetzt, die neben erhöhten Gehalten an Schwermetallen auch natürliche Radionuklide beinhalten [33, 34]. Dieser hochalkalische Zement immobilisiert gefährliche Stoffe innerhalb der Geopolymermatrix und wirkt als Binder bei der Umwandlung von halbflüssigen Rückständen in Feststoffe. Das Material weist eine hohe Druckfestigkeit und Säurebeständigkeit auf. Die Anwesenheit des Wassers kann sich aber wie beim Zement nachteilig für den Korrosionsschutz auswirken.

Für unterirdische Lagerbehälter wird oft als korrosionsschützende Beschichtung ein Polyurethan-Material Bayetec RT der Firma Bayer verwendet. Dieses Zweikomponenten-System kann in jeder gewünschten Schichtdicke nahtlos appliziert werden. Das Material ist hart und weist eine hohe Abreiß- und Schlagbeständigkeit bei mechanischer Beanspruchung auf [35]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine thermogravimetrische Untersuchung zur Bestimmung der thermischen Stabilität dieses Materials durchgeführt. Es zeigte im Vergleich zu Polysiloxanen eine sehr geringe thermische Stabilität.

In den USA wurde im Auftrag des Energieministeriums DOE (Department of Energy) ein Polysiloxanmaterial untersucht, das zur Immobilisierung radioaktiv kontaminierter und toxischer Abfälle eingesetzt wurde. Für die Konditionierung dieser Abfälle, die einen großen Anteil an Nitraten und Chloriden enthielten, wurde ein platin-katalysierter, raumtemperaturvernetzender Silikonschaum verwendet [36]. Dazu wurden die kontaminierten Abfälle mit dem Silikonschaum vermischt und noch im flüssigen Zustand in einem Container gegossen. Die durchgeführten Untersuchungen zeigten eine hohe Auslaugbeständigkeit der hergestellten Mischung, die für eine langfristige Stabilität erforderlich ist. Außerdem wurde eine gute Verträglichkeit der salzhaltigen Abfälle mit dem Polysiloxanmaterial festgestellt.

B.2.3 Einsatzmöglichkeiten von Polysiloxanen in der Nukleartechnik

B.2.3.1 Beschichtung von Abfallcontainern

Als Einsatzmöglichkeiten von Polysiloxanen in der Nukleartechnik werden sowohl die Beschichtung des Abfallbehälters, das Vergießen von Abfallgebinden als auch die Einbettung bzw. Immobilisierung der radioaktiven Stoffe gesehen. In Abb. 10 wurde schematisch ein Konrad-Typ IV – Container dargestellt, der mit vierzehn 200 l Fässern in einer Ebene beladen wird und bei dem Polysiloxane in den verschiedenen Anwendungsformen dargestellt sind.

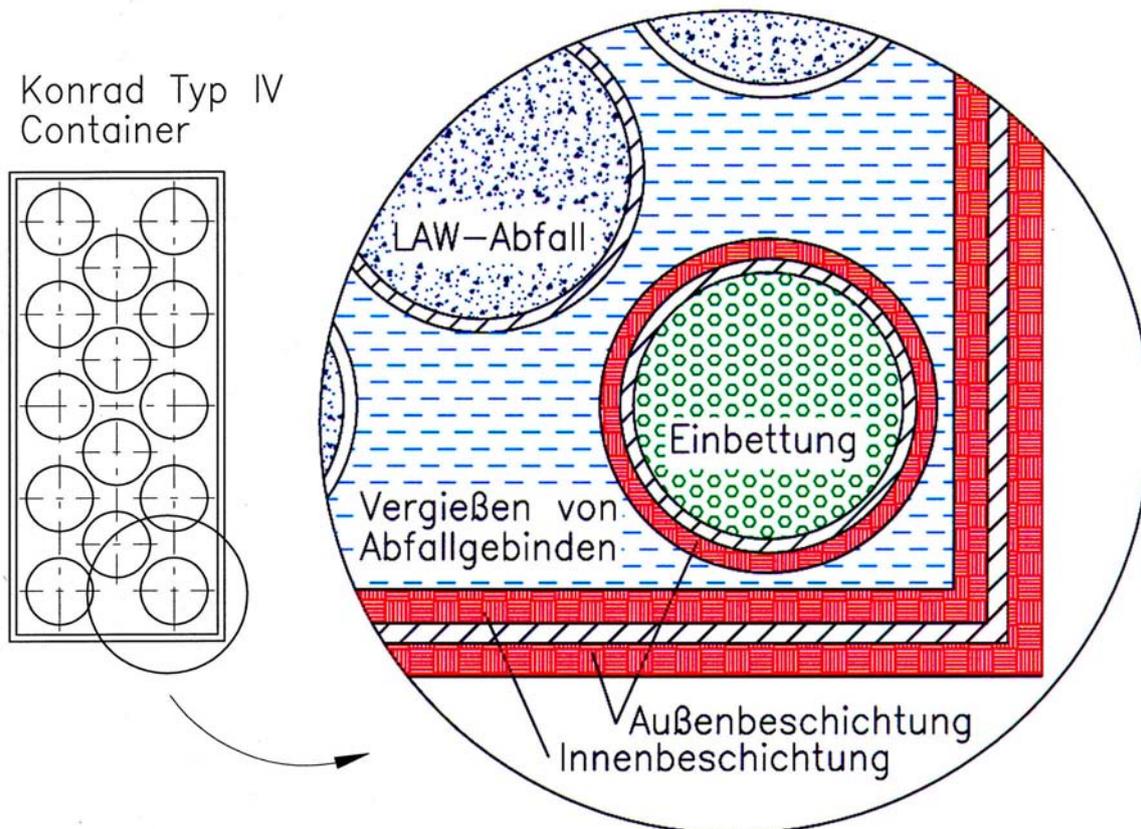


Abb. 10 Einsatzmöglichkeiten von Polysiloxanen zur Beschichtung eines Containers

Polysiloxane können für eine Außen- und Innenbeschichtung der Abfallverpackung eingesetzt werden, um einen Korrosionsschutz sowie eine Schutzschicht gegen mechanische Belastungen bei der Handhabung zu gewährleisten. Die nach der Beladung mit Fässern entstandenen Resthohlräume können gegebenenfalls mit Betonrückständen aus dem Abriss kerntechnischer Anlagen und/oder mit einem Polysiloxanmaterial bzw. Polysiloxanschaum ausgefüllt werden.

Der Einsatz von Polysiloxanen für eine Außen- bzw. Innenbeschichtung eines Containers ist das Hauptziel dieser Arbeit. Als zu beschichtender Verpackungswerkstoff werden der Stahl des Containers und des 200 l / 400 l Fasses betrachtet.

Für die Außenbeschichtung eines Transportbehälters sind hochgestellte Anforderungen hinsichtlich der thermischen und mechanischen Stabilität zu erfüllen. Bei Versandstücken wird

entsprechend zwischen freigestellten Versandstücken, Industrierversandstücken, Typ A- und Typ B-Versandstücken unterschieden. Das Sicherheitskonzept geht davon aus, dass in der höchsten Kategorie, die Typ B-Versandstücke auch Auswirkungen schwerster Unfälle standhalten müssen. Einer dieser Störfallprüfungen ist die Erhitzungsprüfung. Im Falle den IAEO-Empfehlungen wird die Außenbeschichtung einer Temperatur oberhalb 800 °C ausgesetzt. Zum anderen soll der störfallfeste Behälter einer Aufprallgeschwindigkeit von $\leq 4\text{m/s}$ standhalten. Diese Anforderungen beziehen sich jedoch auf die gesamte Verpackung und lassen eine Zerstörung der Beschichtung zu.

Bei der Auskleidung der Innenwände des Containers ist der Einfluss der Außentemperatur jedoch geringer. Nach Schneider [37] ist bei einem eine Stunde lang dauerndem Kohlenstofffeuer von 800°C eine Innentemperatur an der 5 mm starken Containerwand von ca. 500 °C zu erwarten. Die Temperatur sinkt in einer Polysiloxanschicht von ca. 17 mm auf etwa 250°C ab. Dies entspricht der Auslegungstemperatur von Silikonmaterialien.

Für den Anwendungsfall „Beschichtung“ werden vor allem die Korrosionsschutzwirkung von Polysiloxanen und ihre Applizierbarkeit untersucht. Weiterhin ist die Haftung auf der Oberfläche von großer Bedeutung.

B.2.3.2 Beschichtung von Betonstrukturen

Eine Aufgabe bei der Konstruktion der inneren Betonzelle in einem Reaktorgebäude ist, die isolierende Wirkung (Abb. 11). Auf diese Weise kann im Störfall die Freisetzung größerer Mengen an Radioaktivität zum Primärkreis verhindert werden. Dies gilt auch für den graphitmoderierten Hochtemperaturreaktor mit Einkreisanlage.

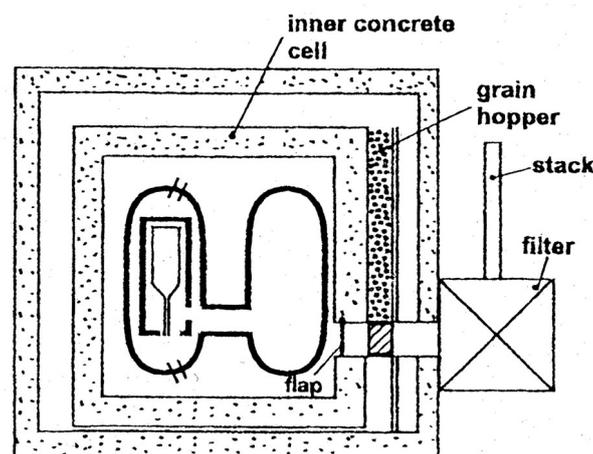


Abb. 11 Betonzelle in einem Hochtemperaturreaktor

Nach Eintreten eines Störfalls (Ausströmen von heißem Helium) verhindert die innere Betonzelle, dass nicht unbegrenzte Mengen von Luft eintreten können. In der inneren Betonzelle liegt danach eine Mischung aus Helium und Luft vor, wobei die Menge an Luft weniger als 5000 m³ beträgt. Die Luft in dem System bewirkt eine Oxidation von Graphitstrukturen im

Reaktorkern. Mit 5000 m^3 Luft würden maximal 500 kg Graphit umgesetzt. Diese Mengen stellen keine Gefahr für die Umwelt dar, besonders wenn eine wirksame Filterung der Gasabgabe aus der inneren Betonzelle möglich ist.

Um die Konstruktion der inneren Betonzelle luftdicht zu gestalten, können eine metallische Innenauskleidung oder andere geeignete Materialien verwendet werden. Diese Materialien sollten auch dekontaminierbar sein, d.h. im Gegensatz zum Beton eine glatte Oberfläche haben. Sie müssen jedoch beim Ausströmen von heißem Helium aus dem Primärkreis der Einwirkung einer Maximaltemperatur von $900 \text{ }^\circ\text{C}$ mehrere Minuten standhalten. Die Einsatzmöglichkeit von Polysiloxanen zur Auskleidung von Betonoberflächen wird in Rahmen dieser Arbeit ebenfalls untersucht und im Kapitel D.6 beschrieben.

B.2.3.3 Verminderung der Radonemission radiumhaltiger Abfälle

Eine weitere mögliche Anwendung von Polysiloxanen ist eine Abdichtung der zur Konditionierung radiumhaltiger Abfälle verwendeten Verpackungen. Die Anwesenheit von Uran ^{238}U bzw. Radium ^{226}Ra führt durch natürlichen radioaktiven Zerfall zur Entstehung des Radons ^{222}Rn . Die erste Aufgabe des Polysiloxans besteht in der Behinderung der Freisetzung des ^{222}Rn . Zum anderen können die zu konditionierenden Abfälle andere Gase u.a. Wasserstoff freisetzen. Nach Willems [38] ist in einem 100 l Fass eine Wasserstofffreisetzung von maximal 50 l/a zu erwarten. Um einen Druckaufbau innerhalb des Abfallgebundes zu verhindern, müsste daher andererseits vom Polysiloxan eine relativ hohe Durchlässigkeit gegenüber Wasserstoff gefordert werden. Das Problem der Konditionierung radiumhaltiger Abfälle sowie die Wasserstoffdiffusion wird im Kapitel D.1.3 ausführlicher betrachtet.

B.2.3.4 Reparatur korrodierter Fässer

Im Forschungszentrum Jülich (Dekontaminationsabteilung) wurden Untersuchungen zur Nachqualifizierung von radioaktiven Abfällen durchgeführt. Die im Jahr 1989 in einen Konrad-Container eingelegten 200 l Fässer konnten nach elf Jahren nicht ohne besondere Nachbehandlung aus dem Container entnommen werden, weil die zementierten Abfallfässer starke Korrosionsschäden aufwiesen [2]. Einer der Umkonditionierungsmöglichkeiten ist das Einbringen des beschädigten 200 l Fass in ein 280 l Schutzfass. Zur Verfestigung des kleineren Abfallgebundes und zur Einschränkung der weiteren Korrosion kann der Spalthohlraum zwischen den beiden Fässern mit Polysiloxanmaterial ausgefüllt werden.

Auf Fässer mit leichten Korrosionsschäden kann eine Außenbeschichtung aus Polysiloxan aufgetragen werden. Dabei ist eine gute Haftung auf teils korrodiertem Metall von großer Bedeutung. Durch diese Maßnahme wird die bestehende Korrosion nicht beseitigt, aber das Fass wird ohne großen Aufwand in eine zwischen- bzw. endlagerungsfähige Form gebracht, die eine sichere Handhabung gewährleistet.

B.2.3.5 Andere Einsatzmöglichkeiten von Polysiloxanen im kerntechnischen Bereich

Polysiloxane können für weitere Anwendungen im kerntechnischen Bereich eingesetzt werden. Zu den möglichen Einsatzbeispielen gehören:

- Konditionierung von Ionenaustauscherharzen, durch direkte Einbindung in das Polysiloxan
- Verfüllung von Hohlräumen zur Fixierung von Radionukliden vor Demontearbeiten beim Rückbau kerntechnischer Anlagen
- Oberflächenschutz zur Stabilisierung vorhandener Kontamination und zur Vermeidung von aufwendigen Dekontaminationsarbeiten
- Ausschäumen von kontaminiertem Strukturmaterial (z.B. Wärmetauscher)
- Auskleidung von Zwischenlagerbecken für Brennelemente (Schutz der Schweißnähte, Vermeidung von Schweißnahtprüfungen)
- Verwahrung von Grubenräumen, Versiegelung von Endlagerbereichen

Die Polysiloxanmaterialien könnten aufgrund ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften für die obenbeschriebenen Anwendungen gut geeignet sein. Im jeden Fall müssen noch detaillierte Untersuchungen durchgeführt werden, um die Eignung dieser Werkstoffe für die verschiedenen Einsatzgebiete quantitativ beurteilen zu können.

Schon Heute kann auf Grund der in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse konstatiert werden: eine generelle Polysiloxanmischung für die Anwendung in all den verschiedenen Anwendungsfelder wird es nicht geben. Dazu sind Mischungsverhältnisse, Polysiloxanverknüpfung und Polysiloxanaufbau zu vielfältig. Des Weiteren können die Polysiloxane durch Zuschlagstoffe und Füllmaterialien so unterschiedlich variiert werden, dass sie entsprechend dem Einsatzgebiet optimal „maßgeschneidert“ werden können.

C Experimenteller Teil

C.1 Geräte und Reagenzien

Es standen folgende Geräte zur Verfügung:

Universalprüfmaschine:	Instron-5544 mit einem 500 N Kraftaufnehmer
Rasterelektronenmikroskop (REM):	Joel SEM 840
Optisches Mikroskop:	Karl Zeiss KS300 mit Bildbearbeitungssoftware
FT-IR:	Bruker IFS 28
TG-DSC:	Netzsch STA 449C
ICP-MS:	Perkin Elmer Elan 6100 DRC
pH-Wert Messgerät:	Fa. Metrohm
pH-Elektrode	Fa. Metrohm
Druckmessgerät:	Fa. Wika
Analytische Waage KERN 870:	Fa. Kern
Trockenschrank:	Fa. Heraeus
Muffelofen:	Fa. Nabertherm

Verwendete Chemikalien:

Aluminiumoxid (neutral)	Weinsteinsäure
Bariumsulfat	Pyrogallol
Bornitrid	Kaliumchlorid
Blei(II)-oxid	Blei(IV)-oxid
83-% Phosphorsäure	
Paraffin schüttfähig, Erstarrungspunkt 51-53 °C	
Trocknungsmittel - Kieselgel (Blaugel)	

Diese Chemikalien wurden analysenrein von der Firma Merck bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt. Des Weiteren fanden Verwendung:

Eisenglimmer MIOX AS	Fa. Georg H. Luh
Zinkstaub Delaville Ultrafine	Fa. Keyser & Mackay
Zeolithpulver mit einem Porendurchmesser von 0,5 nm	Fa. Fluka
Molybdändisilizid MoSi ₂	Fa. H.C. Starck
Titaniumdiborid TiB ₂	Fa. H.C. Starck
Zinkfarbe Senopur 2K	Fa. Weilburger Coatings
Epoxydlack Royal 2K-Buntlack	Fa. Peco

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Polysiloxanmaterialien wurden in zusammengestellt. Technische Daten und Eigenschaften hergestellter Vulkanisate sind den im Anhang beigefügten Tabelle 25 zu entnehmen.

Tabelle 1 Verwendete Polysiloxanmaterialien

Material	Hersteller	Kurzbeschreibung
Albisil A-7160	Hanse-Chemie	RTV-2 additionsvernetzend
Albisil D-9433	Hanse-Chemie	RTV-2 additionsvernetzend
Elastosil E-60	Wacker-Chemie	RTV-1 kondensationsvernetzend
Elastosil N-10	Wacker-Chemie	RTV-1 kondensationsvernetzend
Elastosil M 4642	Wacker-Chemie	RTV-2 additionsvernetzend
Elastosil RT 607	Wacker-Chemie	RTV-2 additionsvernetzend
Elastosil RT 622	Wacker-Chemie	RTV-2 additionsvernetzend
Elastosil RT 675	Wacker-Chemie	RTV-2 additionsvernetzend
Elastosil RT 772	Wacker-Chemie	RTV-2 kondensationsvernetzend
Elastosil R 502/75	Wacker-Chemie	HTV peroxidisch vernetzend
Elastosil R 503/75	Wacker-Chemie	HTV peroxidisch vernetzend
Elastosil R 543/70	Wacker-Chemie	HTV peroxidisch vernetzend
Elastosil SC 833	Wacker-Chemie	Schaum additionsvernetzend
RTV 664	Bayer Silicones	RTV-2 additionsvernetzend

Voranstrich FD

Fa. Wacker-Chemie

Einkomponenten Silikonmaterial E-14 (Kleber)

Fa. Wacker-Chemie

C.2 Herstellung der Silikonproben

Die Einkomponenten Silikonkautschuke sind anwendungsfertige Materialien und wurden aus Kartuschen mittels einer Handpistole appliziert.

Bei den RTV-2 Silikonem wurden die Komponenten je nach Mischungsverhältnis (Sicherheitsdatenblätter) über das Gewicht dosiert. Danach wurden sie homogen mit der Hand bzw. mit einem mechanischem Rührgerät vermischt. Da die einzelnen Komponenten unterschiedlich gefärbt waren, konnte die ordnungsgemäße Vermischung visuell kontrolliert werden. Zur Erzielung luftblasenfreien Vulkanisates wurde das noch flüssige Material unter Vakuum in einem Exsikkator entlüftet. Die gesamte Dauer des Evakuiervorganges hat 5 Minuten nicht überschritten.

Die Applikation erfolgte durch Gießen des flüssigen Materials in die vorbereiteten Formen. Die Formen wurden hauptsächlich aus Teflon oder Aluminium gefertigt.

Die hochtemperaturvernetzenden Silikone standen in Form vulkanisierter Platten zur Verfügung.

C.3 Untersuchungsverfahren zur Bestimmung der Polysiloxaneigenschaften

C.3.1 Bestimmung der Wasserdampf- und Wasserstoffdurchlässigkeit

C.3.1.1 Versuchsdurchführung zur Bestimmung der Wasserdampfdurchlässigkeit

Die Untersuchung wurde entsprechend der DIN Norm 53122-1 durchgeführt und sie bestimmt die „Wasserdampfdurchlässigkeit“ [$\text{g} / \text{m}^2 \text{ d}$] als eine Wasserdampfmenge [g], die bei festgelegten Prüfbedingungen in 24 Stunden durch eine Probenfläche von 1 m^2 hindurchtritt.

Dazu wurde die Oberseite der zu untersuchenden Probe einem Klima mit konstanter, definierter Luftfeuchtigkeit ausgesetzt. Für die Versuche wurde ein Exsikkator verwendet, wie er in Abb. 12 dargestellt ist. In dem Exsikkator befand sich eine gesättigte Salzlösung (Tabelle 2), die eine entsprechende Luftfeuchtigkeit garantierte. In diesen luftfeuchten Oberraum wurde die Schale mit der zu untersuchenden Probe hineingestellt. Die Schale (Abb. 13) war mit der Probe abgedeckt und die Kanten wurden mit Paraffin als Dichtungsmaterial vergossen. Eine innere Schablone diente als Form für das Paraffin. Auf dem Boden der Schale befand sich ein Absorptionsmittel für Feuchtigkeit.

Der Wasserdampf, der sich im Exsikkator befand, trat durch die untersuchte Probe hindurch und wurde vom Absorptionsmittel aufgenommen. Nach 24 h wurden die Masse des Absorptionsmittel bestimmt.



Abb. 12 Exsikkator mit Salzlösung und Prüfschalen

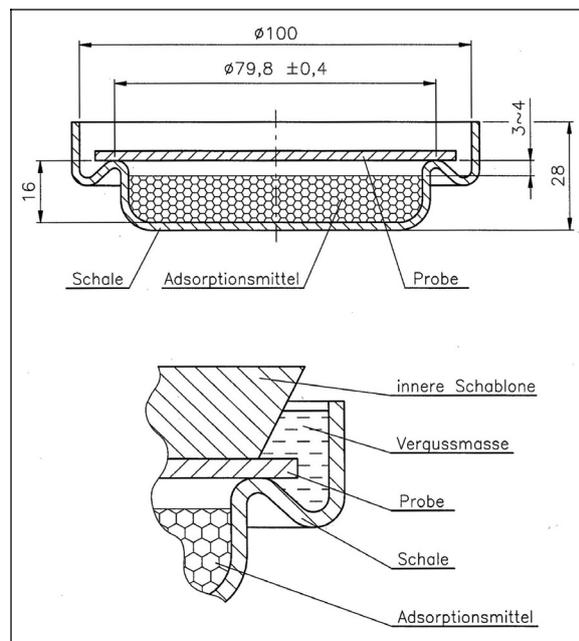


Abb. 13 Prüfschale zur Bestimmung der Wasserdampfdurchlässigkeit

Die Untersuchung wurde jeweils mit 3 Proben durchgeführt, die einen Durchmesser von 90 mm und eine Dicke von etwa 3 mm aufwiesen.

Tabelle 2 Salzlösungen zur Herstellung entsprechender relativen Luftfeuchte bei bestimmter Temperatur

relative Luftfeuchte [%]	Salzlösung	Temperatur [°C]
75	gesättigte Natriumchloridlösung	25
85	gesättigte Kaliumchloridlösung	20
85		23
90	gesättigte Kaliumnitratlösung	25
90		38

Als Adsorptionsmittel wurde Silikagel (Blaugel) verwendet, das vor jeder Messung im Trockenschrank getrocknet wurde. Dadurch war das Feuchtigkeitsaufnahmevermögen des Adsorptionsmittels für jeden Versuch vergleichbar. In der Schale befand sich immer die gleiche Menge des Adsorptionsmittels, so dass der Abstand zwischen dem Trocknungsmittel und der unteren Probenseite 4 mm (Abb. 13) betrug.

Zur Ermittlung der Wasserdampfdurchlässigkeit von Polysiloxanen wurde eine gesättigte Kaliumnitratlösung verwendet, wobei die Untersuchungen bei Temperaturen von 38 °C und 25 °C durchgeführt wurden. Die relative Luftfeuchte betrug in beiden Fällen 90%. Dadurch konnte der Einfluss der Temperatur auf die Diffusionsprozesse beobachtet werden.

Die Untersuchung bei 38 °C wurde in einem Trockenschrank durchgeführt, der eine Konstanthaltung der Temperatur sicherte. Für die Messung bei 25°C befanden sich die Proben im Labor, wo eine Temperaturschwankung von 23 bis 26 °C beobachtet wurde. Zur Berechnung der Diffusionskonstante wurde eine mittlere Temperatur von 24 °C angenommen.

In einem Blindversuch wurde anstelle der Polysiloxanprobe eine 2 mm dicke Stahlscheibe verwendet. Die ermittelten Wasserdampfdurchlässigkeitswerte waren sehr klein und lagen im Bereich 0,01 – 0,02 g / m² d. Dies ermöglicht eine Aussage über die Dichtigkeit der Probenkante und stellt einen Nullwert für die Wasserdampfdurchlässigkeitsuntersuchungen dar.

C.3.1.2 Versuchsdurchführung zur Bestimmung der Wasserstoffdurchlässigkeit

In Rahmen dieser Untersuchungen wurde ein in Abb. 14 dargestellter Autoklav verwendet, der mit Wasserstoff gefüllt war. Das Volumen des Behälters betrug 0,7 L und der absolute Wasserstoffdruck 1500 mbar. Um den Autoklav mit Wasserstoff vollständig zu beladen, wurde er mehrmals evakuiert und mit Wasserstoff gespült.

Zur Ermittlung der Wasserstoffdurchlässigkeit wurde ein Rohr mit einem Silikonstopfen (Abb. 15) eingesetzt, das auf der Stirnfläche des Autoklavs aufgeschraubt wurde. Der Polysiloxanstopfen hatte eine Schichtdicke von 1 cm und wurde auf einem Sieb gegossen. Die in

diesem Test untersuchte Wasserstoffdurchlässigkeit wurde anhand der Druckabnahme im Behälter bestimmt.



Abb. 14 Wasserstoffbehälter mit Polysiloxanstopfen

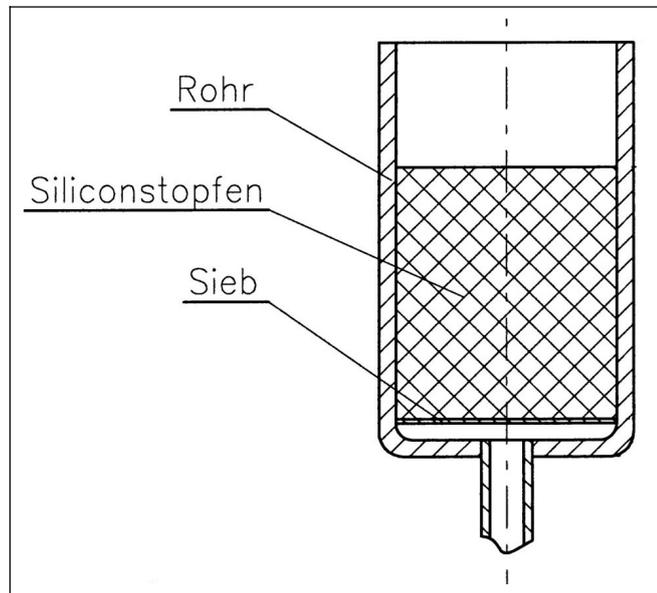


Abb. 15 Rohr mit Siliconstopfen

Für die Ermittlung der Wasserstoffdiffusion wurden zwei Tests mit dem kondensationsvernetzenden Zweikomponenten Polysiloxan RT 772 durchgeführt. Die untersuchten Materialien sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3 Verwendeten Materialien zur Bestimmung der Wasserstoffdurchlässigkeit

Material	Zusatzstoff Z	Mischungsverhältnis A:B:Z	Dicke des Siliconstopfens
RT 772	-	1:12	1 cm
RT 772	Zeolithpulver	1:5:1	1 cm

C.3.2 Bestimmung der Haftfestigkeit

Zur Bestimmung der Haftfestigkeit wurde eine Vielfalt von verschiedenen Prüfverfahren entwickelt. Sie wurden der technischen Anwendung der Schicht-Werkstoffpaarung angepasst, so dass die Ergebnisse nicht immer miteinander verglichen werden können. Um reproduzierbare, theoretisch interpretierbare Haftungswerte zu bekommen, sind bei der Auswahl eines Prüfverfahrens folgende Kriterien zu betrachten [39]:

- Schichtdicke
- Sprödigkeit der Schicht
- Belastungsart
- Größenordnung der Haftfestigkeit
- Quantitative bzw. qualitative Auswertungsmöglichkeit
- Einfachheit der Durchführung
- Reproduzierbarkeit des Verfahrens
- Durchführbarkeit am Bauteil (an der Probe)

Die Haftfestigkeitsprüfungen können mit Hilfe zerstörender und zerstörungsfreier Methoden durchgeführt werden. Das Haftvermögen der Polysiloxanmaterialien wurde mit zwei zerstörenden Prüfverfahren untersucht und zwar wurden die Proben einer Zug- und Schälbeanspruchung ausgesetzt.

C.3.2.1 Versuchsaufbau der Zug-Haftfestigkeitsprüfung

Alle Verfahren zur Ermittlung der Zug-Haftfestigkeitswerte basieren auf dem Aufbringen von Zugkräften senkrecht zur Schicht-Substratebene, bis eine Trennung erfolgt. Abb. 16 stellt den Aufbau des Versuchskörpers dar, bei dem zwei zylindrische Stäbe mit einem Durchmesser von 12 mm eingesetzt wurden. Die Stäbe wurden mit Polysiloxanmaterial verbunden und mit Hilfe einer Universalprüfmaschine auseinandergezogen. Dabei wurde die in dem Versuch aufgetretene Höchstkraft gemessen.

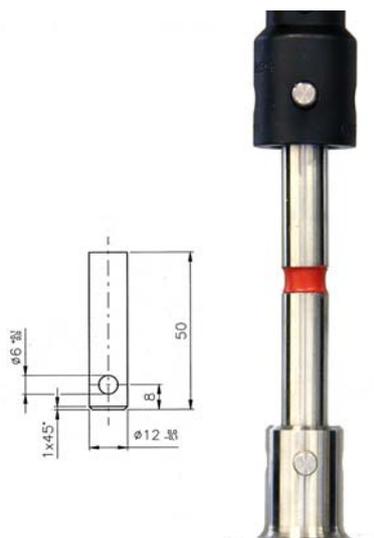


Abb. 16 Versuchsaufbau der Zug-Haftfestigkeitsprüfung

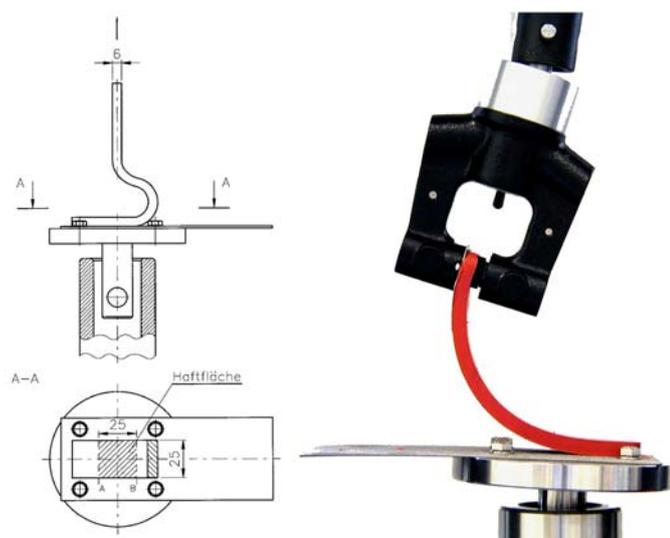


Abb. 17 Versuchsaufbau der Schäl-Haftfestigkeitsprüfung

Die Stäbe wurden aus nichtrostendem Stahl VA hergestellt und besaßen eine mittlere Rz Rauheit von 2,4 µm. Der Einfluss der Oberflächenrauheit wurde in einer zusätzlichen Haftfestigkeitsmessung bestimmt, bei der der Rz-Wert 45 µm betrug.

Zur Herstellung der Proben wurden die Stäbe mit einer dünnen Aluminiumfolie umgewickelt, wobei einer herausnehmbar war, so dass das Silikonmaterial eingegossen werden konnte. Die Untersuchungen wurden bei unterschiedlichen Schichtstärken des Polysiloxans und bei einer Zuggeschwindigkeit von 10 mm/min durchgeführt.

C.3.2.2 Versuchsaufbau der Schäl-Haftfestigkeitsprüfung

Der Versuch zur Bestimmung der Schäl-Haftfestigkeit wurde in Anlehnung an die Norm DIN 53531 Teil 1 durchgeführt. Das Prüfverfahren ermöglicht, die Trennkraft der Verbindung von einem Elastomer mit einer starren Platte zu bestimmen, und ist in Abb. 17 dargestellt.

Die Probekörper waren Silikonstreifen von 25 mm Breite, 125 mm Länge und 6 mm Dicke, die mit einer aus Stahl St-37 hergestellten Platte verbunden waren. Die Trägerplatte wurde sandgestrahlt und ihre Oberfläche wies eine Rz Rauheit von 45 µm auf. Bei der Herstellung der Proben wurde die Trägerplatte auf beiden Enden bis zu den Linien A und B mit einer Folie abgedeckt, so dass eine Haftfläche von 25 mm x 25 mm entstand (Abb. 17). Auf die Trägerplatte wurde eine Form mit einer rechteckigen Öffnung gelegt, in die das flüssige Silikonmaterial gegossen wurde.

Das lose Ende des Silikonstreifens wurde in die Klemme einer Universalprüfmaschine eingespannt und mit einer Geschwindigkeit von 50 mm/min auf der gesamten Haftlänge von der Trägerplatte getrennt. Die untere Probenhalterung ermöglichte schwenkbare Bewegungen, damit keine zusätzliche Belastung auf die verbundenen Materialien auftreten konnte. Zur Beurteilung der Haftung wurde die Höchstkraft gemessen.

C.3.3 Spritzversuche

C.3.3.1 Versuchsaufbau

Das bei diesen Versuchen verwendete Airless-Spritzverfahren ermöglicht ein luftloses Auftragen des Spritzguts, das durch hohen Materialdruck von ca. 100 bis 500 bar zerstäubt wird.

Die Spritzversuche wurden mit einer Conti Mix 200 Anlage durchgeführt, die schematisch in Abb. 18 dargestellt ist.

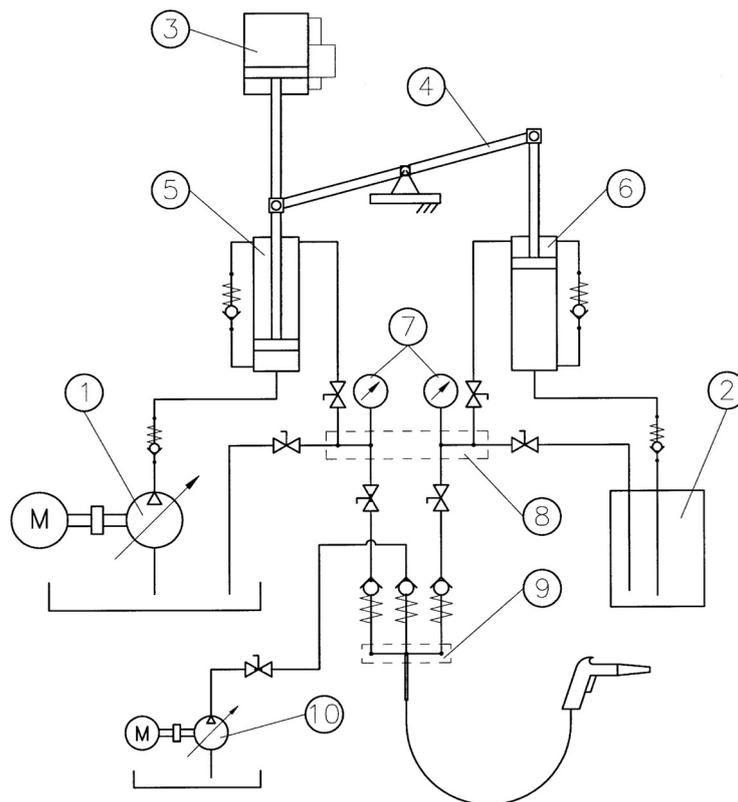


Abb. 18 Spritzanlage: 1 Zuführpumpe mit Luftmotor; 2 Materialdruckgefäß; 3 Hauptluftmotor; 4 Dosierbalken; 5 Dosierpumpe A; 6 Dosierpumpe B; 7 Schaltkontakt-Manometer; 8 Verteilerblock; 9 Mischarmatur; 10 Spülpumpe

Der Aufbau der ganzen Conti Mix 200 Anlage bestand im wesentlichen aus:

Zuführeinheit A:

- Zuführpumpe Single Flow 20
- Luftmotor 01 15 40 00
- Kugelpumpe 02 29 10 00 ohne Folgeplatte
- Zuführschlauch A: Nylon NW 12 x 1500
- Umlaufschlauch A: Nylon NW 8 x 2000

Zuführeinheit B:

- Materialdruckgefäß 12 mit Steigrohr
- Zuführschlauch B: PTFE NW 10 x 1000
- Umlaufschlauch B: Nylon NW 8 x 1200

Conti Mix 200 mit:

- Luftmotor Graco „King“
- Dosierpumpe A: 02 20 65 00 (elektrisch beheizt)
- Dosierpumpe B: 02 18 00 00 (elektrisch beheizt)

Dosierschlauch A: Nylon NW 10 x 800
Dosierschlauch B: PTFE NW 10 x 800
Verteilerblock mit Schaltkontaktmanometern
Misch- Spülarmatur

Pistole: Graco Airless plus mit:

Mischer 03 06 77 10 unmittelbar vor der Pistole

Spritzschlauch: Nylon NW 10 x 2000

Düse: Graco 823 feststehend

Graco 823 einstellbar

Spülpumpe: Graco „Monark“ mit:

Spülschlauch: NW 6 x 2000

Spülmittel: „Metaflux Intensivreiniger“

AT- Heizungsregelung

Für die Spritzversuche wurde der Zweikomponenten Silikonkautschuk RT 622 verwendet. Zur Versorgung der Dosierpumpe 5 mit der Komponente A (Bindemittel) wird die bei einem Druck von 70 bar arbeitende Zuführpumpe 1 verwendet. Die Komponente B (Härter) befindet sich dagegen im Materialdruckgefäß 2 und wird aufgrund des Überdrucks von ca. 6 bar zur Dosierpumpe 6 befördert. Das Mischungsverhältnis des Silikons RT 622 beträgt 9:1 (A:B) und wird mittels des Dosierbalkens 4 eingestellt. Die Dosierpumpen 5 und 6 sind mit dem pneumatischen Motor 3 angetrieben und pressen die beiden Komponenten zur Mischarmatur 9. Bei einem Druck von 250 bar wird das Spritzmaterial gemischt und über den Schlauch und die Pistole mit einer Hartmetalldüse auf ein Objekt aufgebracht. Der Verteilerblock 8 mit den Schaltkontaktmanometern 7 ermöglicht einen Umlauf des Materials bei Über- oder Mangeldruck. Die Anlage ist zusätzlich mit der pneumatisch angetriebenen Spülpumpe 10 ausgestattet, die die Reinigung des Geräts ermöglicht.

Das Spritzverfahren ist besonders geeignet für Materialien mit hohem Festkörperanteil. Dabei lassen sich hochviskose Stoffe so verarbeiten, dass hohe Schichtstärken in einem Arbeitsgang erreicht werden. Zu weiteren Vorteilen dieses Verfahrens gehören eine hohe Flächenleistung und Arbeitsgeschwindigkeit. Beim Airless-Spritzverfahren wird relativ viel Material für die Befüllung von Pumpe und Schlauch benötigt. Deswegen ist es bedingt geeignet für die Beschichtung von Kleinteilen. Die Auftragsmenge und die Spritzstrahlbreite lassen sich in der Regel nur durch einen Düsenwechsel verändern, wobei es passieren kann, dass der Spritzstrahl zu Randstreifen neigt.

Technische Daten durchgeführter Versuche:

Zuführdruck A: ca. 70 bar
Zuführdruck B: ca. 6 bar
Dosierdruck A: ca. 250 bar
Dosierdruck B: ca. 200 bar

Luftdruck Hauptluftmotor: 7–9 bar (je nach Kompressor–Ladezustand)

Spritzgeschwindigkeit: 3–5 L/min

Materialtemperatur: Die A Komponente wurden im Ofen auf ca. 70 °C vorgeheizt und dann im Umlauf auf 70 °C gehalten. Die Heizungen für die A und B Komponenten wurden auf 70 °C eingestellt.

C.3.3.2 Beschichtete Gegenstände

Die Silikonbeschichtung wurde an vier Eckstücken mit einer Seitenlänge von 0,5 m durchgeführt. Diese Eckstücke wurden aus Stahl St 37 hergestellt und symbolisieren eine einfache Containerecke. Alle Gegenstände wurden sandgestrahlt, so dass auf der Oberfläche eine Rauheit Rz von ca. 50 µm erzielt wurde. Zwei Eckstücke wurden zusätzlich mit einer handelsüblichen Zn–Grundierung behandelt, damit die Haftung und das Fließverhalten auf solch einem Substrat mitbestimmt werden konnte.

Für die Spritzversuche wurden auch zwei kleine Platten mit angeschweißten Elementen, wie ein Rohr oder ein Winkelprofil nach K. A. Oeteren [40] verwendet. Diese Elemente ermöglichen es, das Eindringen des Silikons in Spalten und das Zudecken eines Loches zu untersuchen. Die technischen Zeichnungen der zur Beschichtung verwendeten Gegenstände sind im Anhang beigefügt.

Während des Spritzversuchs wurden Silikonproben hergestellt, die für den im Kapitel C.3.2.2 beschriebenen Abreißtest verwendet wurden. Auf diese Weise konnte die Haftfestigkeit der Spritzproben mit der Adhäsion der im Labor hergestellten Gießproben verglichen werden.

C.3.4 Korrosionsschutz durch Polysiloxane

C.3.4.1 Versuchsaufbau

Die Korrosionsversuche wurden in Anlehnung an die DIN Norm 50905 durchgeführt und der Versuchsaufbau ist in der im Anhang beigefügten Zeichnung K-A-01 dargestellt. Für diese Untersuchungen wurde ein Prüfgefäß (6) verwendet, in dem gleichzeitig zwölf Proben (9) untersucht werden konnten. Die Proben, in Gestalt von kleinen Plättchen, wurden in drei unterschiedlichen Höhen auf den Probehalter (8) aufgehängt. Sie befanden sich sowohl vollständig- und halbeingetaucht im Prüfmedium, als auch in der Gasphase oberhalb des Flüssigkeitsspiegels. Als Prüfmedium wurde 800 ml destilliertes Wasser verwendet, das auf eine Temperatur von 70 °C erhitzt wurde. Zur Konstanthaltung der Temperatur kam ein Silikonbad (3) zum Einsatz, in dem sich das Prüfgefäß (6) befand. Die Temperatur des Silikonöls (4) wurde mit Hilfe des Temperatursensors (2) gemessen und automatisch vom Magnetrührer (1) geregelt. Die gleichmäßige Verteilung der Temperatur wurde mittels Magnetrührstäbchen (17) und (18) gesichert, die vom Magnetrührer (1) angetrieben wurden. Das System wurde zusätzlich mit dem Rückflusskühler (10) ausgestattet, der eine Verdampfung des Prüfmediums ver-

hinderte. Für diese Untersuchungen standen vier oben beschriebenen Korrosionsapparaturen zur Verfügung, so dass achtundvierzig Proben gleichzeitig untersucht werden konnten.

Der Korrosionsschutz von Polysiloxanen wurde in zwei Tests mit unterschiedlichen Materialien untersucht. Zusätzlich wurde mit Hilfe der Korrosionsapparaturen die Auslaugung von Silikonen bestimmt.

C.3.4.2 Vorbereitung der Stahlproben

Für die Untersuchung der Korrosionsprozesse wurde Stahl St 37-2 R mit der Werkstoffnummer 1.0038 verwendet. Die Proben wurden mit Hilfe einer mechanischen Schere ausgeschnitten und besaßen folgende Dimensionen: Länge - 30 mm, Breite - 20 mm und Dicke - 3 mm.

Korrosionsversuch 1

Bei den ersten Korrosionstests wurden alle Stahlplättchen vor dem Einsatz gebeizt und mit Aceton gereinigt.

Das Beizverfahren bestand aus folgenden Schritten:

- Vorbehandlung – die Stahlplättchen wurden in einer leicht alkalischen Lösung (handelsüblicher Ultraschallreiniger) bei einer Temperatur von 60 °C entfettet. Der Prozess erfolgte in einem Ultraschallgerät und dauerte ca. 60 Minuten.
- Beizen – die Stahlproben wurden 6 Stunden in 10-prozentiger Salzsäure bei Raumtemperatur gebeizt.
- Nachbehandlung – die Proben wurden in Deionat (entsalztes Wasser) gespült und kurz im Ultraschallbad nachentfettet. In der letzten Phase wurden sie ca. 120 Minuten bei einer Temperatur von 60 °C in einem Umlufttrockenschrank getrocknet.

Korrosionsversuch 2

Im zweiten Test wurden die untersuchten Stahlproben (Stahl St 37-2 R) sandgestrahlt und besaßen eine mittlere Rauheit Rz von 45 µm. Durch die Rauheitserhöhung wurde die Korrosionsoberfläche vergrößert und damit konnten die Korrosionsprozesse schneller ermittelt werden. Die Sandstrahlung wird auch bei der Herstellung von Konrad – Typ IV – Containern verwendet, bevor die Beschichtung aufgetragen wird.

C.3.4.3 Untersuchte Beschichtungsmaterialien – Korrosionsversuch 1

In Tabelle 4 sind die für die Korrosionsversuche 1 verwendeten Materialien zusammengestellt. Zur Herstellung der Silikonbeschichtungen kamen zwei Einkomponenten Silikone N10,

E60 und drei Zweikomponenten Materialien: kondensationsvernetzendes RT 772 und additionsvernetzendes RTV 664 und RT 607 zum Einsatz. Die Polysiloxanbeschichtung umschloss das Stahlplättchen von allen Seiten mit einer mittleren Schichtdicke von 2,5 mm. Die Stahlplättchen waren ca. 13 g schwer und die Masse der Silikonbeschichtungen lag je nach Dichte zwischen 5 bis 7 g. Die Proben wurden mit einem Teflonfaden aufgehängt, der aufgrund seiner chemischen Neutralität keinen Einfluss auf die Korrosionsergebnisse haben sollte.

Außer den Polysiloxanmaterialien wurde zusätzlich ein Epoxydlack untersucht, der zum Beschichten der für radioaktive Abfälle vorgesehenen Fässer verwendet wird. Dieser wurde in einer Schichtdicke von 150 µm auf dem gebeizten Stahlplättchen aufgetragen. Bei diesen Versuchen wurden auch Doppelbeschichtungssysteme untersucht, die aus einer 150 µm starken Epoxydschicht und einer äußeren 2,5 mm dicken Silikonbeschichtung bestanden.

Um einen Vergleich dieser Beschichtungssysteme zu ermöglichen, wurden zusätzlich Stahlproben ohne Beschichtung untersucht.

Tabelle 4 Für Korrosionsversuche verwendete Materialien

	Phase	Material	Bezeichnung
Gefäß 1	Gas phase	Stahl St-37	S1-G
		Stahl St-37	S2-G
		Stahl St-37	S3-G
		Stahl St-37	S4-G
	Gas- u. Flüssig phase	Stahl St-37	S1-GF
		Stahl St-37	S2-GF
		Stahl St-37	S3-GF
		Stahl St-37	S4-GF
	Flüssig phase	Stahl St-37	S1-F
Stahl St-37		S2-F	
Stahl St-37		S3-F	
Stahl St-37		S4-F	
Gefäß 2	Gas phase	Stahl St-37 + Polysiloxan RT 772	772-G
		Stahl St 37 + Epoxydlack+ Polysiloxan RT 772	772+EP-G
		Stahl St-37 + Epoxydlack	EP1-G
		Stahl St-37 + Epoxydlack	EP2-G
	Gas- u. Flüssig phase	Stahl St-37 + Polysiloxan RT 772	772-GF
		Stahl St 37 + Epoxydlack+ Polysiloxan RT 772	772+EP-GF
		Stahl St-37 + Epoxydlack	EP1-GF
		Stahl St-37 + Epoxydlack	EP2-GF
	Flüssig phase	Stahl St-37 + Polysiloxan RT 772	772-F
Stahl St 37 + Epoxydlack+ Polysiloxan RT 772		772+EP-F	
Stahl St-37 + Epoxydlack		EP1-F	
Stahl St-37 + Epoxydlack		EP2-F	

Gefäß 3	Gas phase	Stahl St-37 + Polysiloxan N10	N10-G	
		Stahl St-37 + Epoxydlack+ Polysiloxan N-10	N10-EP-G	
		Stahl St-37 + Polysiloxan E-60	E60-G	
		Stahl St-37 + Epoxydlack+ Polysiloxan E-60	E60-EP-G	
	Gas- u. Flüssig phase	Stahl St-37 + Polysiloxan N10	N10-GF	
		Stahl St-37 + Epoxydlack+ Polysiloxan N-10	N10-EP-GF	
		Stahl St-37 + Polysiloxan E-60	E60-GF	
	Flüssig phase	Stahl St-37 + Epoxydlack+ Polysiloxan E-60	E60-EP-GF	
		Stahl St-37 + Polysiloxan N10	N10-F	
Stahl St-37 + Epoxydlack+ Polysiloxan N-10		N10-EP-F		
		Stahl St-37 + Polysiloxan E-60	E60-F	
		Stahl St-37 + Epoxydlack+ Polysiloxan E-60	E60-EP-F	
	Phase	Material	Bezeichnung	
Gefäß 4	Gas phase	Stahl St-37 + Polysiloxan RTV 664	664-G	
		Stahl St-37 + Epoxydlack+ Polysiloxan RTV 664	664+EP-G	
		Stahl St-37 + Polysiloxan RT 607	607-G	
		Stahl St-37 + Epoxydlack+ Polysiloxan RT 607	607+EP-G	
	Gas- u. Flüssig phase	Stahl St-37 + Polysiloxan RTV 664	664-GF	
		Stahl St-37 + Epoxydlack+ Polysiloxan RTV 664	664+EP-GF	
		Stahl St-37 + Polysiloxan RT 607	607-GF	
	Flüssig phase	Stahl St-37 + Epoxydlack+ Polysiloxan RT 607	607+EP-GF	
		Stahl St-37 + Polysiloxan RTV 664	664-F	
		Stahl St-37 + Epoxydlack+ Polysiloxan RTV 664	664+EP-F	
			Stahl St-37 + Polysiloxan RT 607	607-F
			Stahl St-37 + Epoxydlack+ Polysiloxan RT 607	607+EP-F

Probenahme und anschließende Probenaufarbeitung

Während der Versuchszeit wurde alle 20 Tage eine Probenahme durchgeführt, die zur Beurteilung der Korrosionsprozesse diente. Dabei wurde die Massenänderung bestimmt und die visuellen Veränderungen der Oberfläche begutachtet.

Nach der Entnahme der Proben aus der Lösung wurden sie 24 Stunden getrocknet und nach einer Abkühlungszeit von 30 Minuten gewogen. Die Probenahme konnte gleichzeitig zur Erneuerung des Korrosionsmediums genutzt werden, das trotz des Rückflusskühlers in kleinen Mengen bis ca. 30 ml verdunstete. Darüber hinaus wurden Flüssigkeitsproben mit einem Volumen von 2 ml genommen, die zur Bestimmung des pH-Werts verwendet wurden.

C.3.4.4 Untersuchte Beschichtungssysteme und -materialien – Korrosionsversuch 2

Bei den zweiten Korrosionsversuchen wurden Beschichtungen mit pigmentiertem Silikonmaterial verwendet. In Abb. 19 sind die vier untersuchten Beschichtungssysteme dargestellt.

Abb. 19 a zeigt das Beschichtungssystem B1, das aus drei Silikonschichten besteht. Direkt auf dem Stahlsubstrat (1) liegt eine 1 mm dicke Silikonschicht (2), die mit 50 Gew-% Zn-Staub

versetzt wurde. Die Mittelschicht (3) ist 3 mm dick und besteht aus unpigmentiertem Polysiloxan. Das System ist mit einer 1 mm starken Deck- oder Sperrschicht (4) versehen, die einen Anteil von 50 Gew-% Fe-Glimmer enthält. Für das zweite Beschichtungssystem B2 (Abb. 19 b) wurde eine handelsübliche Zinkfarbe als Beschichtung (5) (60 mm dick) verwendet, auf die eine 5 mm starke unpigmentierte Polysiloxanschicht (3) aufgetragen wurde. Der dritte Beschichtungsaufbau B3 (Abb. 19 c) besteht aus einer 5 mm starken Silikonschicht (5) ohne Korrosionsschutzpigmente und wurde zum Vergleich mit den pigmentierten Beschichtungssystemen verwendet. Abb. 19 d stellt den Beschichtungsaufbau B4 dar, mit dem Einfluss des Zn-Staubs auf den Korrosionsschutz bestimmt wird. Sie enthält eine 1 mm dicke Silikonschicht (2) mit einem Anteil von 50 Gew-% an Zn-Staub und eine 4 mm starke Silikonbeschichtung (3) ohne zusätzliche Korrosionsschutzpigmente.

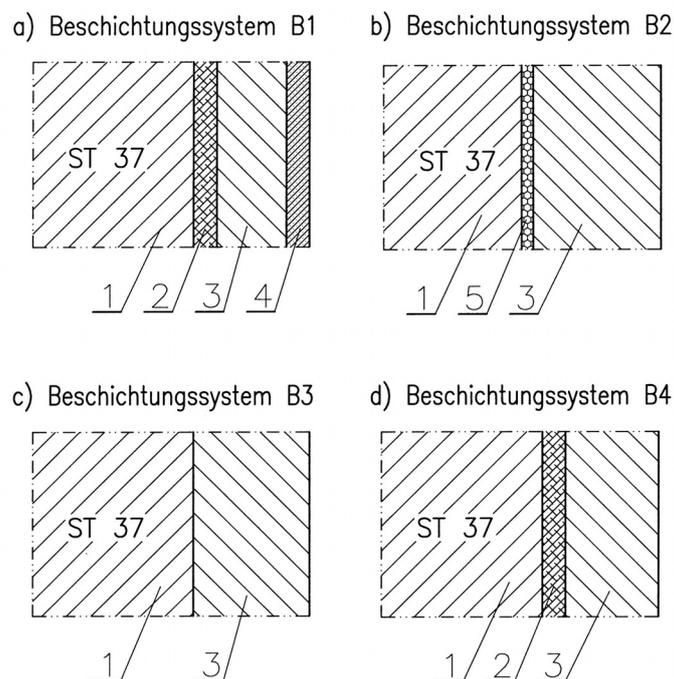


Abb. 19 Untersuchte Korrosionsbeschichtungssysteme; 1 – Stahlsubstrat St37, 2 - Silikon mit 50 Gew-% Zn-Staub, 3 – Silikon ohne Pigmentierung, 4 – Silikon mit 50 Gew-% Fe-Glimmer, 5 - Zinkfarbe,

Zur Herstellung aller oben beschriebenen Beschichtungssysteme wurde der additionsvernetzende Zweikomponenten Silikonkautschuk RT 622 verwendet. Im Vergleich zu den meisten anderen untersuchten Silikonen ist das Material durch eine bessere mechanische Festigkeit gekennzeichnet. Weiterhin besitzt es eine geringe Viskosität von 12 000 mPas und konnte ohne erhebliche Viskositäts-erhöhung mit bis zu 50 Gew-% der Pigmente beladen werden.

Probenahme und anschließende Probenaufarbeitung

Die zweite Serie der Korrosionsversuche wurden insgesamt über einen Zeitraum von 140 Tagen durchgeführt. Zur Beurteilung der Korrosionsprozesse erfolgte alle 35 Tage eine Probe-

nahme, bei der die Beschichtungen und die sich darunter befindenden Korrosionsprodukte entfernt wurden. Anschließend wurde der Massenverlust bestimmt.

C.3.4.5 Entfernung der Korrosionsprodukte

Zur Entfernung der Beschichtungen wurden die Proben in flüssigem Stickstoff versprödet. Die Versprödung ermöglichte eine Entfernung der Beschichtung durch mechanische Behandlung (Hammerschlag).

Für die Beseitigung der Korrosionsprodukte von Metallproben wurde eine Lösung aus 880 ml destilliertem Wasser und 120 ml 83-% Phosphorsäure verwendet. Sie enthielt außerdem 8 g Weinsteinsäure, 3,8 g Pyrogallol und 5,5 g Kaliumchlorid [41].

Die Wirkung dieser Lösung auf die unkorrodierten Metallproben wurde in einem Blindversuch bestimmt. Bei einer Behandlungsdauer von 15 Minuten wurde bei dem gebeizten Stahlsubstrat (Korrosionsversuch 1) ein Massenverlust von entsprechend 0,035 % ermittelt. Bei dem sandgestrahltem Stahl (Korrosionsversuch 2) betrug der Massenverlust nach der 15-minütigen Behandlung 0,42 %. Diese Werte wurden bei der Auswertung der Korrosionsprozesse berücksichtigt. Die einzelnen Ergebnisse sind im Anhang in Tabelle 31 zusammengestellt.

C.3.4.6 Untersuchte Materialien – Auslaugversuch

Die Auslaugversuche wurden mit denselben Silikonen durchgeführt, die bei den ersten Korrosionstests verwendet wurden. Die Untersuchungen wurden in den gleichen Gefäßen durchgeführt und die Masse des Silikons entsprach der jeweiligen Beschichtungsmasse. Die untersuchten Proben wurden in gleicher Weise wie die Korrosionsproben behandelt. Der Einfluss des wässrigen Milieus auf die unterschiedlichen Silikone wurde über einen Zeitraum von 95 Tage untersucht.

C.3.5 Thermisches Verhalten von Polysiloxanen

C.3.5.1 TG Analyse und FTIR-TG Kopplung

Der Einfluss der Temperatur auf die Polysiloxanmaterialien wurde mittels Thermogravimetrie untersucht. Die ca. 20 mg schweren Silikonstücke wurden von Raumtemperatur mit einer Heizrate von 10 K/min auf 1000 °C erhitzt. Während der Untersuchung wurde die Probe mit Stickstoff mit einem Durchfluss von 30 ml/min gespült. Die Massenänderung wurde in Abhängigkeit von der Temperatur aufgezeichnet.

Für die Analyse der bei der Silikonpyrolyse entstehenden Gase wurde die Thermowaage mit einem FTIR-Spektrometer gekoppelt. Dadurch konnten Informationen über die entstehenden Gase sowie die Temperatur, bei der sie freigesetzt werden, ermittelt werden.

C.3.5.2 Versuche im Muffelofen

In einem Muffelofen wurde das thermische Verhalten von Polysiloxanen in Gegenwart von Sauerstoff untersucht. Zylindrische Siliconproben mit einem Durchmesser von 20 mm und einer Höhe von 20 mm wurden auf eine Temperatur von 500 °C mit einer Heizrate von 10 K/min erhitzt. Danach wurde diese Temperatur eine Stunde lang konstant gehalten. Die auf diese Weise behandelten Proben wurden hinsichtlich der Änderung der Druckfestigkeit untersucht.

C.3.6 Einsatz von Polysiloxanen zur Beschichtung von Betonstrukturen

C.3.6.1 Beschichtung der Betonoberfläche mit einer Polysiloxanschicht

Die Oberfläche einer Betonzelle in einem Hochtemperaturreaktor kann mit einem Polysiloxanmaterial ausgekleidet werden. Eine schematische Darstellung der Polysiloxan-Beschichtung ist in Abb. 20 dargestellt.

Als Beschichtungsmaterial wurden hochtemperaturvernetzende Siliconkautschuke in Form einer Platte verwendet. Die Platte war ca. 1 cm dick und wurde mit einem Einkomponenten-Silikonmaterial als Klebstoff auf die Betonoberfläche aufgeklebt. Die Verbindung des Polysiloxans mit der Betonoberfläche wurde mit Hilfe eines Drahtgitters verstärkt.

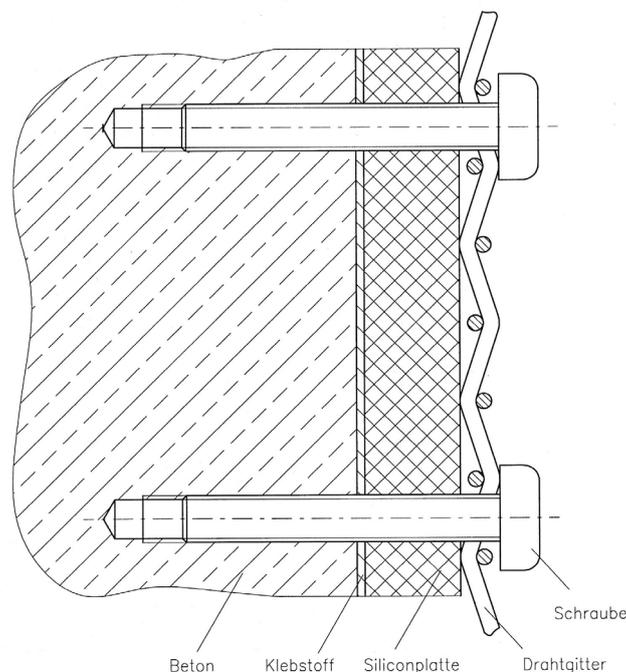


Abb. 20 Polysiloxan - Schichtplatte auf einer Betonoberfläche

Bei den Versuchen wurden hochtemperaturvernetzende Silikonkautschuke der 500er Serie der Fa. Wacker-Chemie und raumtemperaturvernetzendes Silikon RTV 664 der Fa. GE Bayer Silikons verwendet. Die Haftung auf dem Beton wurde durch Einsatz des Vorstrichs FD (Wacker-Chemie) verbessert. Dann wurde auf die Betonseite ein Kleber – Einkomponenten-Silikonmaterial E14 (Wacker-Chemie) aufgebracht und innerhalb von 5 min die Platten aufgeklebt.

Nach dem Aushärten wurden die Proben mit und ohne Drahtgitterfixierung in einem vorgeheizten Muffelofen eine Stunde verschiedenen Temperaturen ausgesetzt.

Die Versuchsparameter sind der nachfolgenden Tabelle 5 zu entnehmen.

Tabelle 5 Versuchparameter der im Muffelofen durchgeführten Versuche

Material	Temperatur	Drahtgitter	Zeit [h]	Schichtdicke
[-]	[°C]	[-]	[-]	[mm]
ER R 503/75	400	ohne	1	10.3
ER R 503/75	500	mit	1	10.3
ER R 543/70	650	mit	1	10.8
ER R 543/70	900	mit	1	10.8
RTV 664	650	mit	1	10.5

C.3.6.2 Beschichtung der Betonoberfläche mit einer Doppelpolysiloxanschicht

Die im vorherigen Kapitel dargestellten Beschichtungsmöglichkeiten können eine Dekontamination der Oberfläche durch die Anwesenheit des Drahtgitters beeinträchtigen. In Abb. 21 ist ein Konzept dargestellt, das eine einfache Dekontamination ermöglicht und einen Betonschutz durch eine doppelschichtige Silikonbeschichtung gewährleistet.

In diesem Fall wird eine Platte aus hochtemperaturvernetzendem Silikon auf den Beton geklebt und durch das Drahtgitter fixiert. Das Gitter und die Befestigungsschrauben werden mit einem raumtemperaturvernetzenden Silikonkautschuk vergossen. Das RTV Silikon kann auch durch Spritzen aufgebracht werden. Die Haftung zwischen den raumtemperatur- und hochtemperaturvernetzenden Materialien ist sehr gut. Diese Art der Beschichtung hat auch den Vorteil, dass alle freien Spalten zwischen den ersten Platten durch die zweite Silikonbeschichtung vollständig abgedeckt werden.

Daher wurde eine Probe einer weiteren Untersuchung im Muffelofen ausgesetzt, die aus dem hochtemperaturvernetzenden Silikon ER R 543/70 (untere Platte) und dem Material RTV 664 (obere Beschichtung) bestand. Die beiden Beschichtungen waren ca. 1 cm dick und wurden bei einer Temperatur von 650°C untersucht. Der Durchmesser des Drahts war kleiner als in vorherigen Tests und betrug 1mm.

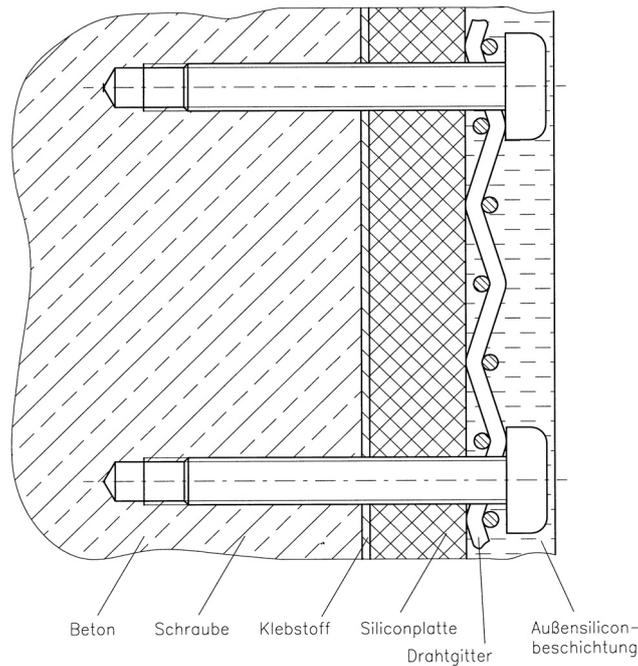


Abb. 21 Alternativer Einsatz von Polysiloxanen zur Beschichtung von Betonstrukturen

C.3.7 Strahlungsstabilität von Polysiloxanen

C.3.7.1 Versuchsaufbau zur Bestimmung der Strahlungsbeständigkeit

Im Rahmen dieser Versuche wurde die Beständigkeit von Polysiloxanen gegenüber γ -Strahlung im MTR Abklingbecken des DIDO Reaktors (FRJ II) untersucht. Die Silikonproben befanden sich in einem Stahlbehälter (Abb. 22 a), der wiederum in einen wasserdichten Bestrahlungscontainer (Abb. 22 b) platziert wurde. Der Container besaß eine innere Heizung mit Regelungssystem, so dass während des Versuchs eine Temperatur von 90 °C gehalten wurde. In Abb. 22 c ist die Untersuchungslage des Containers zwischen vier DIDO-Brennelementen dargestellt.



Abb. 22 Bestrahlungsversuche: a) Behälter mit Proben, b) Bestrahlungscontainer, c) Bestrahlungscontainer zwischen vier Brennelementen

Die Bestrahlungsversuche dauerten sechs Monate und während dieser Zeit wurden drei Probenahmen durchgeführt. In Abb. 23 sind der zeitliche Verlauf der Dosisleistung sowie der Zeitraum der Probenahme dargestellt.

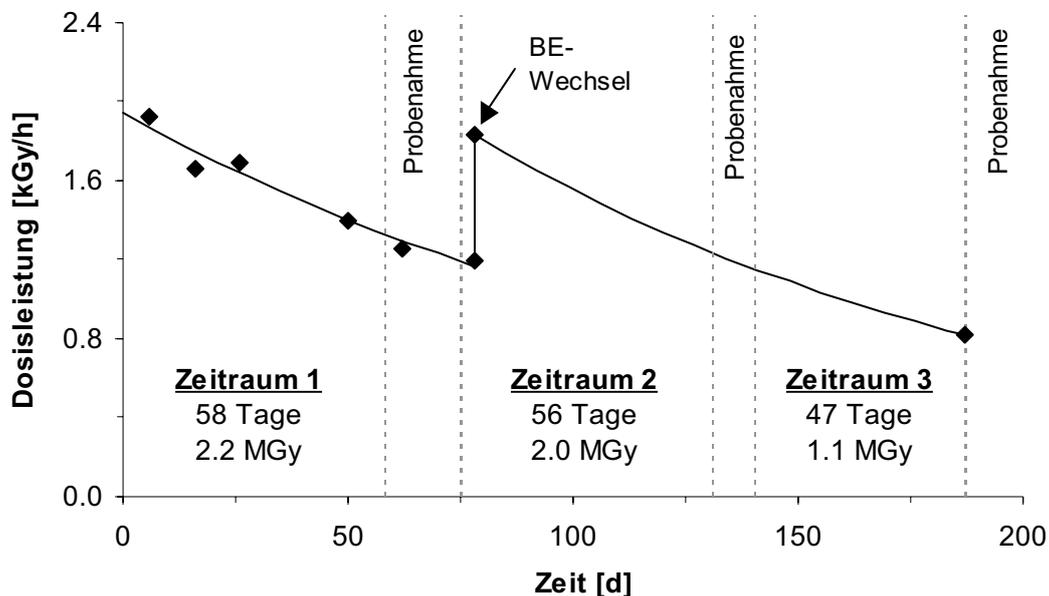


Abb. 23 Verlauf der Dosisleistung und Bestrahlungsperiode

Der Einfluss der γ -Strahlung auf das Polysiloxanmaterial wurde anhand der Änderung der mechanischen Eigenschaften wie Druckfestigkeit, Elastizitätsmodul und Zugfestigkeit bestimmt. Außerdem wurde nach der Bestrahlung die thermische Beständigkeit mit Thermogravimetrie untersucht.

C.3.7.2 Versuchsaufbau zur Bestimmung der Druckfestigkeit und des Elastizitätsmoduls

Zur Ermittlung der Druckfestigkeit und des Elastizitätsmoduls wurde das in der Norm DIN EN ISO 604 beschriebene Verfahren verwendet. Bei diesen Untersuchungen wurden zylinderförmige Proben zwischen den Druckplatten einer Universalprüfmaschine (Abb. 24) zusammengedrückt und die Verformung (Stauchung) in Abhängigkeit von der einwirkenden Kraft gemessen. Da der eindeutige Probenbruch nur bei sprödharten Werkstoffen auftritt und die Polysiloxanmaterialien zu diesen nicht gehören, wurde das Verhalten unter Druckbeanspruchung bis zu einem vorgegeben Spannungswert von 1,5 MPa untersucht.



Abb. 24 Bestimmung der Druckfestigkeit

Die zylindrischen Probekörper hatten einen Durchmesser von 20 mm und eine Höhe von 20 mm. Sie wurden sowohl zur Ermittlung der Druckfestigkeit als auch des Elastizitätsmoduls verwendet, wobei die Belastungsgeschwindigkeiten nach der Norm DIN EN ISO 604 entsprechend von 10 mm/min und 1 mm/min betragen. Die Versuche wurden mit jeweils 3 Proben durchgeführt und die Spannungs-Dehnungs-Kurven aufgenommen. Vor dem Versuchsbeginn wurde auf die untersuchte Probe eine Vorlast von 0,005 MPa ($<1,5$ N) aufgebracht.

C.3.7.3 Bestimmung der Zugfestigkeit

Der Zugversuch ist eine einfache Untersuchungsmethode, die eine Auskunft über die mechanischen Eigenschaften und die Einsatzfähigkeit eines Stoffes gibt. Für die Prüfung von Kautschuken und Elastomeren gilt besonders die Norm DIN 53504, in der die Untersuchungsbedingungen ausführlich beschrieben sind.

Zur Ermittlung der Zugfestigkeit wurden geschulterte Probestäbe in die Spannbacken einer Zugprüfmaschine eingespannt und in Längsrichtung bis zum Bruch belastet (Abb. 25 a). Für diesen Versuch wurde der Schulterstab S2 (DIN 53504) verwendet (Abb. 25 b), der aus 2 mm dicken Silikonplatten ausgestanzt wurde.

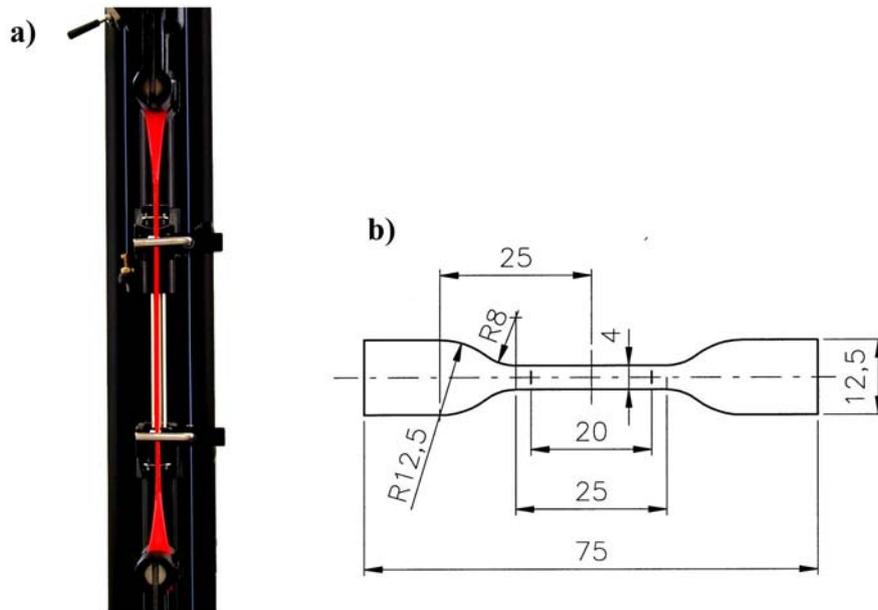


Abb. 25 Bestimmung der Zugfestigkeit; a) Versuchsaufbau, b) Schulterstab S2 (DIN 53504)

Nach dem Einspannen der Probe wurde eine Vorlast von 0,05 MPa aufgebracht und ein Dehnungsmesssystem angesetzt. Die Prüfung erfolgte bei einer Geschwindigkeit von 200 mm/min, wobei das Spannungs-Dehnungs-Diagramm aufgezeichnet wurde.

D Ergebnisse und Diskussion

D.1 Bestimmung der Wasserdampf- und Wasserstoffdurchlässigkeit

Polysiloxane weisen die höchste Gaspermeabilität von allen Kunststoffen auf, wobei die Diffusion eines Gases oder einer Flüssigkeit durch das Material sehr unterschiedlich sein kann. Sie gehören zu den hydrophoben Materialien und bilden eine gute Sperrschicht für kondensierte Wassermoleküle, während Wasserdampfteilchen einfacher durch die Materialien hindurchtreten können.

Das Ziel der Untersuchungen war die Bestimmung der Wasserdampfdurchlässigkeit, um eine Aussage über die Korrosionsschutzwirkung von Polysiloxanen zu machen. Wasserdampf, der durch eine Schutzschicht z.B. eine Polysiloxanschicht diffundiert, gelangt zum Substrat und damit in diesem Anwendungsfall zur Metalloberfläche. Wenn die Temperatur des Metallteils ausreichend niedrig ist, kommt es zur Überschreitung des Taupunktes und damit zur Wasserausscheidung, die eine Korrosion des Metalls hervorrufen kann. Wünschenswert ist somit eine möglichst geringe Wasserdampfdiffusion. In der Praxis ist die hohe Gasdurchlässigkeit von Silikonen bekannt. Daher sollen die durchgeführten Experimente eine Antwort geben, wie der Diffusionsprozess des Wasserdampfs durch Zugabe von verschiedenen Zusatzstoffen beeinflusst werden kann.

Polysiloxane werden auch bei der Produktion von Membranen verwendet, die eine Gas Mischung durch eine unterschiedliche Permeationsgeschwindigkeit trennen. Von besonderer Wichtigkeit ist die Trennung von Fluorkohlenwasserstoffverbindungen, die den Treibhauseffekt hervorrufen. Polysiloxane haben sich auf dem Gebiet sehr gut bewährt, weil der Permeationskoeffizient von Fluorkohlenwasserstoffverbindungen (CF_4 , C_2F_6 , C_3F_8) eine Größenordnung kleiner ist, als der der entsprechenden Kohlenwasserstoffverbindungen (CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8) [42].

Eine weitere mögliche Anwendung von Polysiloxanen ist die Konditionierung radiumhaltiger, wasserstoffgenerierender Abfälle. Dabei soll eine Radonemission verzögert und gleichzeitig eine Durchlässigkeit gegenüber Wasserstoff gewährleistet sein, um einen Druckaufbau im Gebinde zu verhindern. In Rahmen dieser Versuche wurde die Diffusionskonstante von Wasserstoff bestimmt.

Die hohe Wasserdampfdurchlässigkeit von Silikonen ist ein großer Vorteil bei der Herstellung weicher Kontaktlinsen. Die schnelle Diffusion durch das Polysiloxanmaterial ermöglicht eine gute Atmung des Auges.

D.1.1 Versuchsergebnisse der Wasserdampfdurchlässigkeit

Die Versuchsergebnisse der Wasserdampfdurchlässigkeit und die dazu berechneten Diffusionskonstanten sind in Tabelle 6 zusammengestellt. Die Wasserdampfdurchlässigkeit wurde gemäß DIN 53122 für eine 1 mm dicke Probe umgerechnet. Die Berechnung der Diffusionskonstanten D basiert auf dem ersten Fick'schen Gesetz, das den Zusammenhang zwischen dem Teilchenfluss und der Stoffmengenkonzentration beschreibt.

$$\vec{j}_i = -D \cdot \text{grad} c_i$$

$$j = -D \frac{dc}{dx} \quad \text{Gl. 3}$$

Bei konstantem Druck und konstanter Temperatur ist die Teilchenstromdichte j eines Stoffes i proportional zum Gradienten der lokalen Stoffmengenkonzentration c .

Tabelle 6 Wasserdampfdurchlässigkeit von Polysiloxanen

Material	Zusatzstoff	Mischungsverhältnis	Wasserdampfdurchlässigkeit T = 38 °C	Wasserdampfdurchlässigkeit T = 25 °C	Diffusionskonstante T = 38 °C	Diffusionskonstante T = 25 °C
[-]	[-]	[A:B:Z]	[g / m ² d]	[g / m ² d]	[m ² / s]	[m ² / s]
Albisil D-9433	-	9:1	68.9		1.92E-08	
E-60	-	RTV 1	90.7		2.52E-08	
N-10	-	RTV 1	102.1		2.84E-08	
RT 607	-	9:1	70.9		1.97E-08	
RT 772	-	16:1	76.4		2.13E-08	
RTV 664	-	10:1	72.1	35.6	2.01E-08	2.10E-08
RTV 664+Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	10:1:1	70.0		1.95E-08	
RTV 664+BaSO ₄	BaSO ₄	10:1:1	70.6		1.97E-08	
RTV 664+BN	BN	10:1:1	62.8		1.75E-08	
RTV 664+BN	BN	10:1:2	60.9		1.70E-08	
RTV 664+PbO	PbO	10:1:1	69.5		1.93E-08	
RTV 664+PbO ₂	PbO ₂	10:1:1	69.1		1.92E-08	
RT 675	-	1:1		24.2		1.43E-08
RT 622	-	9:1		44.8		2.65E-08
RT 622 + Fe-Glimmer	Fe-Glimmer	9:1 + 50 Gew-%		26.5		1.57E-08
RT 622 + Zn-Staub	Zn-Staub	9:1 + 50 Gew-%		35.9		2.12E-08

Zur Bestimmung der Wasserdampfdurchlässigkeit wurden verschiedene Polysiloxanmaterialien verwendet. Es wurden verschiedene additionsvernetzende Polysiloxane sowie das kondensationsvernetzende Material RT 772 und die zwei Einkomponenten Silikonkautschuke N10 und E60 untersucht.

Die Ergebnisse der Wasserdampfdurchlässigkeit sind insbesondere von der Temperatur abhängig. Die Wasserdampfdurchlässigkeit für eine 1 mm dicke Probe RTV 664 betrug 72,1 [g / m² d] bei 38 °C und 35,6 [g / m² d] bei 25 °C. Die Unterschiede resultieren aus der Kon-

zentration der Wasserdampfmoleküle, die sich im Verdampfungsraum je nach Temperatur ausbilden. Um einen Vergleich dieser Werte zu ermöglichen, wurden für jede Probe Diffusionskonstanten berechnet. Obwohl die Wasserdampfdurchlässigkeit der Probe RTV 664 bei erhöhter Temperatur um den Faktor 2 größer ist, sind die berechneten Diffusionskonstante mit $2,01 \cdot 10^{-8}$ bzw. $2,1 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ nahezu identisch.

Bei den Materialien RTV 664 und RT 622 wurde der Einfluss von Zusatzstoffen auf den Diffusionsprozess untersucht. In das Material RTV 664 wurden die Füllstoffe Al_2O_3 , BaSO_4 , BN, PbO und PbO_2 in einem Mischungsverhältnis von 1:10:1 eingerührt, was einem Anteil an Zusatzmaterial von ca. 8 Gew-% entspricht. Diese Modifikation brachte im Vergleich zum Ausgangsmaterial nur eine geringe Verlängerung des Diffusionsprozesses. Nur durch Zugabe von BN verkleinerte sich die Diffusionskonstante von $2 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ auf $1,75 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$. Die gute Wirkung von BN resultiert aus der geringen Dichte dieses Additivs und seiner großen BET Oberfläche. Große Mengen von BN-Teilchen bewirkten, dass das Silikon starrer geworden war. Dabei bildete sich eine Sperrschicht, die den Diffusionsweg verlängerte. Eine weitere Zugabe dieses Zusatzstoffes in einem Mischungsverhältnis von 1:10:2 (15 Gew-% von BN) hatte keinen großen Einfluss auf die Diffusion und verringerte den Diffusionskoeffizienten auf $1,7 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$.

Das Silikon RTV 664 ist ein viskoses Material, so dass bei der Pigmentierung die Verarbeitung erschwert war. Daher wurde für die Versuche mit Fe-Glimmer und Zn-Staub das dünnflüssige Material RT 622 verwendet. Diese Additive bewirkten eine Verringerung der Diffusionskonstante und können zur Erzielung einer korrosionsschützenden Beschichtung eingesetzt werden. Besonders großen Einfluss auf die Diffusionskonstante hatte Fe-Glimmer, dessen Teilchen schuppig oder blättchenförmig waren. Durch die schuppige Beschaffenheit legten sich die Fe-Glimmerteilchen dicht aufeinander, so dass der Weg für Wasserdampfmoleküle beeinträchtigt wurde. Die Diffusionskonstante von unpigmentiertem RT 622 Silikon betrug $2,65 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ und wurde durch Zugabe des Fe-Glimmers auf $1,57 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ verringert.

Einkomponenten Silikone weisen hohe Wasserdampfdurchlässigkeiten auf und ihre Diffusionskonstanten lagen im Bereich von $2,5 \cdot 10^{-8}$ bis $2,8 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$.

D.1.2 Untersuchung der Wasserstoffdurchlässigkeit

Die Wasserstoffdurchlässigkeit von Polysiloxanen wurde mit Hilfe von Autoklavversuchen ermittelt. Dichtheitstests des Autoklaven wurde in Blindtests mit geschlossenen Ventilen ohne Polysiloxanstopfen durchgeführt. Nach 7 Tagen wurde eine Druckabnahme um 15 mbar von einem Anfangswert von 500 mbar festgestellt.

Tabelle 7 enthält die Ergebnisse der Druckabnahme aufgrund der Wasserstoffdurchlässigkeit durch den Polysiloxanstopfen, wobei der Druckverlust durch den Autoklaven mitberücksichtigt wurde. Der Einfluss der Zeolithpigmente im Vergleich zum unpigmentierten Silikon RT 772 ist in Abb. 26 dargestellt.

Tabelle 7 Wasserstoffdruckabnahme

Tag	Druckabnahme infolge der Undichtigkeit	Druckabnahme durch den Polysiloxanstopfen (mit Berücksichtigung der Undichtigkeit)	Druckabnahme durch den Polysiloxanstopfen mit Zeolith (mit Berücksichtigung der Undichtigkeit)
[d]	[mbar]	[mbar]	[mbar]
0	0	0	0
1	5	15	55
2	10	30	110
3	10	45	170
6	15	95	285
7	15	105	315

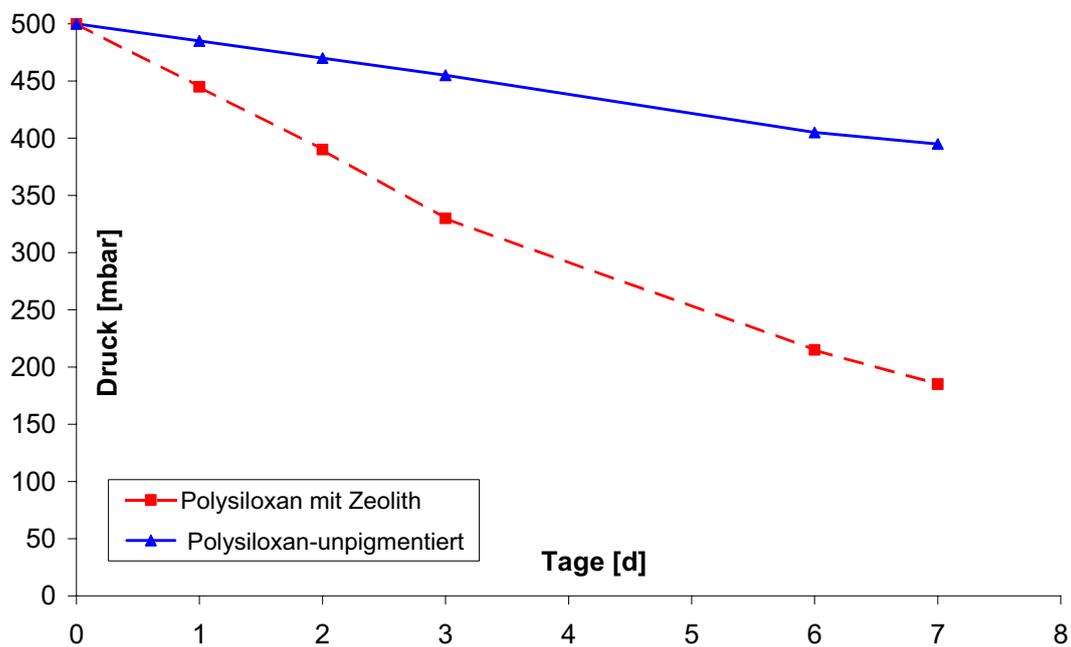


Abb. 26 Druckabnahme im Behälter durch den Polysiloxanstopfen mit Berücksichtigung der Undichtigkeit

Bei diesem Versuch ist der Ortswechselfvorgang der Wasserstoffmoleküle mit zwei Prozessen verbunden. Er besteht aus der Diffusion aufgrund der Konzentrationsunterschiede von Wasserstoffteilchen auf beiden Seiten des Silikonstopfens und aus der Permeation, die durch den Druckunterschied hervorgerufen wird. Anhand der erzielten Ergebnisse wurde die Diffusionskonstante für Wasserstoff mit Hilfe des ersten Fick'schen Gesetzes berechnet. In Tabelle 8 sind die Versuchsbedingungen und die berechneten Diffusionskonstanten zusammengestellt. Der Permeationskoeffizient wurde in diesem Versuch nicht ermittelt und sein Wert wurde für die Berechnungen aus Literaturdaten [43] übernommen.

Tabelle 8 Versuchsbedingungen und berechnete Diffusionskonstanten für Wasserstoff

Versuchsbedingungen		
Absoluter Druck im Behälter	mbar	1500
Volumen des Behälters	m ³	0,0007
Individuelle Gaskonstante für H ₂	J/kg/K	4124
Temperatur	°C	20
Permeationskoeffizient	cm ² /(s*mbar)	4,90E-09
mittlere tägliche Druckabnahme im Behälter		
Probe RT 772	mbar/d	15
Probe RT 772 mit Zeolith	mbar/d	50
Berechnete Wasserstoffdiffusionskonstante		
Probe RT 772	m ² /s	9,94E-10
Probe RT 772 mit Zeolith	m ² /s	4,55E-09

Die Wasserstoffdiffusionskonstante des unpigmentierten Silikons RT 772 betrug $9,94 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ und ist kleiner als die des Wasserdampfs. Die Anwesenheit eines Zeolithen bewirkte eine Beschleunigung des Wasserstofftransports und eine Erhöhung der Diffusionskonstante auf $4,55 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$.

D.1.3 Verminderung der Radonemission radiumhaltiger Abfälle

Die Konditionierung radiumhaltiger Abfälle wurde im Auftrag der belgischen Unternehmen Belgatom und Belgoprocess untersucht [38]. Für diesen Zweck könnte Polysiloxan in Form eines Stopfens in einem Fassdeckel eingesetzt werden. Dabei werden an das Konditionierungsmaterial zwei Anforderungen gestellt. Zum einen ist eine Diffusionssperre für Radon erwünscht, die die Freisetzung von ²²²Rn möglichst stark behindert (die Halbwertszeit für ²²²Rn beträgt 3,8 Tage). Radon soll so lange zurückgehalten werden, bis es vollständig zerfallen ist und eine Aktivitätsfreisetzung außerhalb des Fasses von 5 MBq/d nicht überschritten wird. Zum anderen soll das Konditionierungsmaterial eine hohe Wasserstoffdurchlässigkeit gewährleisten, um einen Druckaufbau innerhalb des Abfallgebundes zu verhindern. Der Wasserstoff im Abfallbehälter entsteht durch eine anaerobe Korrosion an metallischen Abfallbestandteilen. Ferner kann er durch radiolytische Zersetzung von freiem und in den Abfallstoffen gebundenen Wasser entstehen. Nach Willems [38] ist in einem 100 l Fass eine Wasserstofffreisetzung von maximal 50 l/a zu erwarten. Da nach den Vorschriften für das Endlager Konrad kein Überdruck innerhalb des Abfallgebundes entstehen darf, wurde für die Berechnungen ein maximaler Überdruck von 50 mbar angenommen.

D.1.3.1 Numerische Berechnung

Zur Quantifizierung der Diffusionsprozesse wurde das eindimensionale Fick'sche Gesetz verwendet, das mit Hilfe eines Rechnungsprogramms gelöst wurde. Das Programm wurde unter Excel und Visual Basic erstellt und ist dem Anhang zu entnehmen.

Diese Simulation ermöglicht es, die Freisetzungsrates der Rn-Aktivität durch den Polysiloxanstopfen als Funktion der Zeit zu bestimmen. Ferner kann der Partialdruck des Wasserstoffs im Abfallgebinde abgeschätzt werden. Die zweite Berechnung basiert auf dem reinen Diffusionsprozess ohne Berücksichtigung der Permeationsvorgänge.

Für die Abschätzung der Diffusionsprozesse von Radon und Wasserstoff wurden die in Tabelle 9 dargestellten Berechnungsgrößen verwendet. Die Diffusionskonstante für Radon wurde nach Schneider [44] übernommen.

Tabelle 9 Berechnungsgröße zur Abschätzung der Diffusionsprozesse von Radon und Wasserstoff

Berechnungsgröße		
Dicke des Polysiloxanstopfens	mm	30
Durchmesser des Polysiloxanstopfens	mm	100
Leervolumen im Abfallgebinde	dm ³	20
Tägliche Erhöhung des H ₂ -Partialdrucks	mbar	7
Diffusionskonstante für H ₂	m ² /s	9.94E-10
Diffusionskonstante für ²²² Rn	m ² /s	3.40E-10
Halbwertszeit von ²²² Rn	d	3.82
Radiumaktivität im Behälter	Ci	150

Die Simulation der Diffusionsprozesse wurde für einen Zeitraum von 50 Tagen durchgeführt und die erzielten Ergebnisse sind in Abb. 27 und Abb. 28 dargestellt.

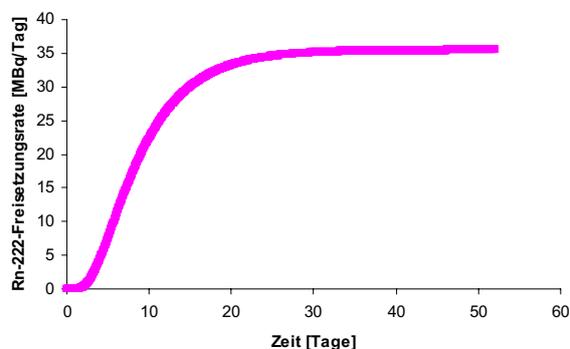


Abb. 27 Rn-Freisetzung

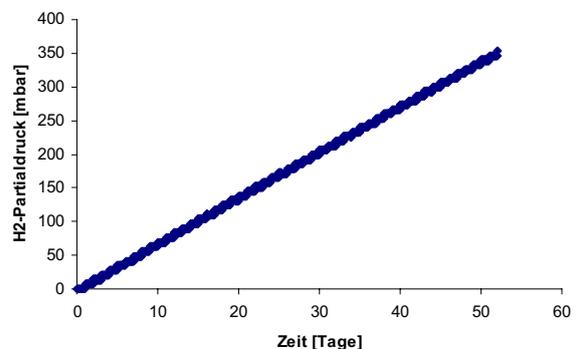


Abb. 28 H₂-Partialdruck

Der Prozess der Rn-Diffusion hat nach 30 Tagen ein Gleichgewicht erreicht und verläuft bei einer konstanten Freisetzungsrates von 35 MBq/d. Das Material weist eine zu geringe Retention auf, so dass die gewünschte Aktivitätsrate außerhalb des Abfallgebundes um den Faktor 7 überschritten wird. Mit Hilfe des Simulationsprogramms wurde berechnet, dass die Rn-Diffusionskonstante $1,2 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ betragen müsste, um die Aktivitätsrate von 5 MBq/d nicht zu überschreiten.

Der Wasserstoffdruck im Behälter bleibt zu hoch und beträgt nach 50 Tagen 350 mbar. In diesem Fall wurde kein Gleichgewicht erreicht und es ist eine weitere Druckerhöhung zu erwarten. Um einen maximalen Druck von 50 mbar zu gewährleisten, müsste die Diffusionskonstante für Wasserstoff mindestens zwei Größenordnungen größer sein.

D.1.4 Diskussion der Ergebnisse der Wasserdampf- und Wasserstoffdiffusion

Die Untersuchungen der Wasserdampf- und Wasserstoffdurchlässigkeit zeigten große Unterschiede zwischen den ermittelten Diffusionskonstanten. Die kleinen Wasserstoffmoleküle diffundieren durch ein Polysiloxanmaterial wesentlich langsamer als Wasserdampfteilchen und die Diffusionskoeffizienten unterscheiden sich um eine Größenordnung. Es gibt Publikationen, in denen ein ähnliches Verhalten beobachtet wurde. Robb [43] ermittelte, dass Helium trotz seiner kleinen Moleküle eins der langsamsten diffundierenden Gase ist. Kohlendioxid kann zehn mal schneller als Helium durch ein Polydimethylsiloxan diffundieren. Merkel u.a. [42] berichteten, dass die Permeation in Polysiloxanen von großen Kohlenwasserstoffverbindungen wie CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 wesentlich schneller erfolgt als die von den leichten Gasen wie H_2 , N_2 , O_2 .

Der Stofftransport durch ein Silikonmaterial ist sowohl von dem Material und dem hindurchtretenden Stoff als auch von den Prozessen, die sich dabei abspielen, abhängig. Zu den Parametern, die den Platzwechselvorgang eines Gases beeinflussen, gehören:

- Löslichkeit des Gases – Adsorption und Desorption auf der Oberfläche
- Aktivierungsenergie – Diffusion im inneren Material
- Molekülgröße diffundierender Gase
- Elastizität des Materials – Plastifizierung
- Silikonstruktur

Beim Stofftransport wird ein Gas auf der Oberfläche adsorbiert und tritt in das Material ein. Dann diffundiert es weiter bis zur nächsten Seite, wo es aus der Oberfläche austritt und desorbiert wird. Die Ortswechselgeschwindigkeit ist von der Adsorption und Desorption, also von der Löslichkeit eines Gases abhängig und weiter wird sie durch die Diffusion im Material bestimmt. Die langsamste Reaktion hat den entscheidenden Einfluss auf die Geschwindigkeit des gesamten Prozesses.

Die Diffusion im inneren Material beginnt direkt mit dem Durchdringungsprozess durch die Oberfläche und wird durch die Aktivierungsenergie bestimmt. Während des Diffusionsvorgangs befindet sich ein diffundierendes Teilchen in einem Hohlraum zwischen den Polymermolekülen. Damit das Teilchen in ein benachbartes Loch hinüberspringen kann, muss es eine gewisse Energie sog. Aktivierungsenergie erhalten. Diese Energie kann bei manchen Gasen durch Wechselwirkung mit der Materialmatrix oder durch die Beschaffenheit der Moleküle beeinflusst werden. In diesem Zusammenhang könnte die schnelle Wasserdampfdiffusion auf das Dipolmoment von Wasserdampfteilchen zurückgeführt werden, das eine Erniedrigung der Aktivierungsenergie bewirkt [45].

Somit ist ersichtlich, dass der Stofftransport von der Materialbeschaffenheit und der Molekülgröße hindurchtretender Teilchen abhängig ist. Die Größe der Moleküle kann jedoch den Diffusionsprozess nur bei harten Gummi- und kristallinen Substanzen beeinflussen. Die elastischen Polymere, wie Polysiloxane, weisen keine Molekülsiebwirkung auf und die Teilchengröße hat nur einen geringen Einfluss auf die Diffusionsgeschwindigkeit [46, 47]. Silikonelastomere enthalten einen Anteil an Weichmacher, die die Kohäsionskräfte zwischen den Polymerketten verringern. Bei der Diffusion werden die Polymerketten plastifiziert und verformt, so dass in der Umgebung eines Teilchens viele freie Plätze vorhanden sind, in die es eindringen kann. Die kleine Molekülgröße des Wasserstoffs bewirkt in diesem Fall keine Beschleunigung der Diffusion.

Dementsprechend erfolgt die Diffusion in harten Materialien wesentlich langsamer. Die Wasserdampfdurchlässigkeit von Polyethylen beträgt für eine 1 mm dicke Probe $0,6 \text{ g} / \text{m}^2 \text{ d}$ [48]. Die Messung wurde nach DIN 53122 bei einer Temperatur von 40°C durchgeführt. Die über 100 mal kleinere Wasserdampfdurchlässigkeit einer Polyethylenprobe ist auf seine Härte und geringe Verformbarkeit der Polymerketten zurückzuführen.

Bei den elastischen Silikonmaterialien ist der Platzwechselvorgang nicht nur durch die Diffusion im inneren Material bestimmt, sondern auch die Sorptionsprozesse auf der Oberfläche (Löslichkeit des Gases) spielen eine entscheidende Rolle. Die Kondensierbarkeit eines Gases und die Wechselwirkung zwischen ihm und der Polymermatrix beeinflussen diese Prozesse. Im Allgemeinen lösen sich kondensierbare Gase mit großen Molekülen wesentlich schneller als die, deren Moleküle klein sind. Dementsprechend resultiert die geringe Diffusionskonstante vom Wasserstoff daraus, dass dieses Gas zu den schwerlöslichen Medien [42] gehört. Trotz schneller Diffusion im Silikon ist der gesamte Platzwechselvorgang durch Sorptionsprozesse auf der Oberfläche verlangsamt. Die Auflösung des Wasserdampfs erfolgt dagegen sehr schnell, so dass der Permeationskoeffizient wesentlich höher ist, als der des Wasserstoffs [49].

Bei den durchgeführten Wasserdampfdurchlässigkeitsmessungen wurden auch Unterschiede in den Diffusionskoeffizienten zwischen den einzelnen Silikonmaterialien beobachtet. Sowohl Einkomponentenmaterialien als auch die additions- und kondensationsvernetzenden Zweikomponenten-Silikonkautschuke weisen hohe Diffusionskonstanten auf. Die Vernetzungsreaktion, die zur Herstellung des Vulkanisats führt, übt in diesem Fall einen geringeren Einfluss auf den Diffusionsprozess aus. Die Unterschiede können dadurch entstehen, dass die Materialien

unterschiedliche Elastizität aufweisen. Darüber hinaus enthalten sie eine Menge von Füllstoffen, die vom Hersteller eingerührt wurden, die aber z.B. wie Fe-Glimmerplättchen die Diffusion beeinträchtigen können.

Die im Rahmen dieser Versuche untersuchten Materialien gehören zu den Polydimethylsiloxanen und enthalten zwei Methylgruppen am Silizium. Robb [43] stellte den Einfluss anderer Siliziumsubstituenten auf die Gasdurchlässigkeit dar. Beim Ersetzen der Methylgruppen durch Phenylsubstituenten ändert sich die Löslichkeit eines Gases nicht signifikant, wobei jedoch die Diffusionskonstante wesentlich verringert wird. Der Permeationskoeffizient von Wasserstoff im Dimethylpolysiloxan beträgt $4,9 \cdot 10^{-9}$ [$\text{cm}^2/(\text{s} \cdot \text{mbar})$] und wird bei einem Silikon, das 80 % Phenyl- und nur 20 % Methylgruppen enthält, auf $0,92 \cdot 10^{-9}$ [$\text{cm}^2/(\text{s} \cdot \text{mbar})$] reduziert.

D.1.5 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Experimente wurde der Transport von Wasserdampf und Wasserstoff durch verschiedene Polysiloxanmaterialien untersucht. Silikone weisen eine sehr hohe Wasserdampfdurchlässigkeit auf und können dadurch nur einen geringen Korrosionsschutz gewährleisten. Der diffundierte Wasserdampf könnte infolge der Temperaturschwankungen unter der Polysiloxanbeschichtung kondensieren und eine Korrosion hervorrufen.

Die Wasserdampfdurchlässigkeit kann aber durch Einrühren von Zusatzstoffen reduziert werden. Fe-Glimmer und Zn-Staub sind als typische korrosionsschützende Pigmente bekannt und bewirkten bei durchgeführten Tests eine Verringerung der Diffusionskonstante. Daher wurden sie bei den Korrosionstests als Zusatzstoffe verwendet.

Die ermittelte Wasserstoffdiffusionskonstante ist eine Größenordnung kleiner als die des Wasserdampfs. Die Unterschiede resultieren aus der geringen Löslichkeit des Wasserstoffs auf der Silikonoberfläche. Darüber hinaus hat die Molekülgröße einen geringen Einfluss auf die Diffusionsgeschwindigkeit in elastischen Polysiloxanmaterial.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Anwendung von Polysiloxanen für die Konditionierung radiumhaltiger Abfälle beurteilt. Dabei wird vom Konditionierungsmaterial eine möglichst gute Rn-Zurückhaltung sowie eine hohe Wasserstoffdurchlässigkeit gefordert. Silikone sind als Membrane für die Trennung unterschiedlicher Gasmischungen bekannt und könnten theoretisch auch für diesen Zweck eingesetzt werden.

Die hoch gestellten Anforderungen hinsichtlich der Aktivitätsfreisetzung und des Wasserstoffüberdrucks im Abfallgebinde wurden jedoch durch das untersuchte Polysiloxan RT 772 nicht erfüllt. Die gewünschte Rn-Freisetzungsrate könnte durch die Änderung der Dicke des Silikonstopfens erreicht werden. Die sehr geringe Wasserstoffdurchlässigkeit bewirkte jedoch einen zu hohen Druckaufbau im Behälter. Um das Polysiloxanmaterial für diesen Anwendungszweck einsetzen zu können, hätten sich die Radon- und Wasserstoffdiffusionskonstanten um drei Größenordnungen unterscheiden müssen.

D.2 Bestimmung der Haftfestigkeit

Die Qualität einer Beschichtung ist grundsätzlich von der Haftung zwischen dem Beschichtungsmaterial und dem Substrat abhängig. Die Hauptaufgabe eines Beschichtungssystems besteht darin, das Substrat bei der Lagerung, dem Transport oder Betrieb zu schützen, wobei sich die Beschichtung bei den auftretenden Belastungen nicht ablösen darf. Ist die Haftung zwischen den verbundenen Materialien nicht mehr gegeben, verliert die Beschichtung ihre Bedeutung und gewährleistet keinen Schutz mehr gegen Korrosion und andere mechanische Beanspruchungen.

Die Adhäsion der verschiedenen Polysiloxane unterscheidet sich aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung und ihrer Herstellungsart. Mit den durchgeführten Untersuchungen zur Haftfestigkeit sollte die Adhäsion verschiedener Polysiloxanmaterialien bestimmt werden. Weiterhin sollte der Einfluss des Zn-Staubs, der als korrosionsschützendes Pigment eingesetzt werden kann, auf die Adhäsion sowie seine Verträglichkeit mit dem Silikonmaterial untersucht werden. Die Bedeutung anderer Faktoren, wie Oberflächenbeschaffenheit, Schichtdicke und Aushärtezeit wurde ebenfalls bestimmt.

D.2.1 Einfluss der Aushärtezeit

Da das Haftergebnis der Silikonkautschuke durch mehrtägige Lagerung verbessert wird [50], wurden Versuche durchgeführt, um den Zeitpunkt zu bestimmen, an dem die Aushärtezeit keinen Einfluss auf das Haftvermögen ausübt. Dazu wurde die Haftfestigkeit des Silikons RTV 664 nach verschiedener Aushärtezeit ermittelt. Der Versuch wurde im Rahmen der Zug-Haftfestigkeitsprüfung durchgeführt und die erzielten Ergebnisse sind in Tabelle 10 und Abb. 29 zusammengestellt.

Tabelle 10 Einfluss der Aushärtezeit auf die Haftfestigkeit

Material	Aushärtezeit	Höchstkraft	Haftfestigkeit	Schichtdicke	Primer	Bruch
[-]	[d]	[N]	[Mpa]	[mm]	[-]	[-]
RTV 664	1	64.04	0.57	5.47	mit	an der Grenzfläche
	3	78.69	0.7	5.05	mit	an der Grenzfläche
Rauhigkeit der Oberfläche Rz = 45 µm	5	100.74	0.89	4.53	mit	an der Grenzfläche
	7	95.74	0.85	5.10	mit	an der Grenzfläche
	10	101.34	0.9	5.27	mit	an der Grenzfläche
	15	107.09	0.95	4.76	mit	an der Grenzfläche

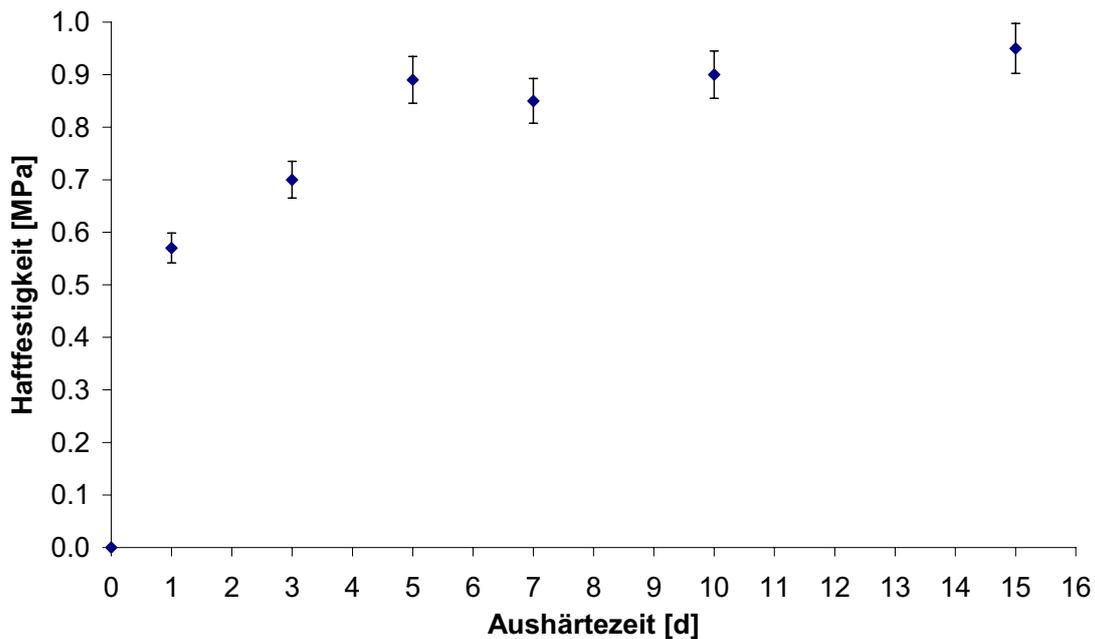


Abb. 29 Abhängigkeit der Haftfestigkeit von der Aushärtezeit

Die Festigkeit des Haftverbundes ist in den ersten fünf Tagen stark von der Aushärtezeit abhängig. In der Zeitspanne zwischen dem fünften und dem fünfzehnten Tag steigt der Haftfestigkeitswert nur unwesentlich an. Abb. 29 zeigt, dass der Adhäsionswert nach fünf Tagen Aushärtezeit das Plateau der Haftfestigkeitswerte erreicht. Daher wurde die Bestimmung der Haftfestigkeit aller anderen Silikonmaterialien nach fünf Tagen Aushärtezeit durchgeführt.

Eine zusätzliche Verbesserung der Adhäsion kann auch durch eine Lagerung bei 70-150 °C erzielt werden, die nach der Vulkanisation des Silikons durchgeführt wird [50]. Da für den Anwendungsfall – Beschichtung eines Containers – eine Temperaturerhöhung problematisch ist, wurde der Einfluss der Temperatur nicht weiter untersucht.

D.2.2 Ergebnisse der Zug-Haftfestigkeitsprüfung

Der Einfluss verschiedener Faktoren, wie die Materialzusammensetzung, das Kondensationsverfahren, die Schichtdicke, die Rauheit der Stahloberfläche und die Anwesenheit eines Haftvermittlers auf die Haftfestigkeit wurde bei der Zug-Haftprüfung untersucht.

Die Beschichtung einer Außen- bzw. Innencontainerwand soll eine Schichtdicke von 5 mm aufweisen und damit einen thermischen und mechanischen Schutz gewährleisten. Daher wurden die Untersuchungen vorzugsweise mit einer Schichtdicke von 5 mm durchgeführt. Zusätzlich wurde die Haftung 1 mm starker Silikonschichten ermittelt, die eine Dekontaminationsschicht symbolisieren.

Die Adhäsion wurde bei einer Rauheit Rz von 2,4 µm und 45 µm der Stahloberfläche untersucht. In Tabelle 11 sind die Ergebnisse der Zug-Haftfestigkeitsprüfung zusammengestellt.

Tabelle 11 Ergebnisse der Zug-Haftfestigkeitsprüfung

Rauheit der Stahloberfläche Rz 2,4 µm						
Material	Ver- netzung	Schicht- dicke	Primer	Höchst- kraft	Haft- festigkeit	Bruch
[-]	[-]	[mm]	[-]	[N]	[Mpa]	[-]
Albisil D-9433	addit.	0,72	ohne	77,78	0,69	an der Grenzfläche
		0,87	mit	312,33	2,76	an der Grenzfläche
		5,20	ohne	15,32	0,14	an der Grenzfläche
		5,05	mit	132,05	1,17	an der Grenzfläche
Albisil A-7160	addit.	0,73	ohne	77,33	0,69	an der Grenzfläche
		0,73	mit	295,92	2,62	im Silikon 50%
Elastosil N-10	kond.	0,70	ohne	86,04	0,76	im Silikon 100%
RT 772	kond.	4,78	ohne	76,39	0,68	im Silikon 100%
RT 607	addit.	4,87	ohne	16,39	0,15	an der Grenzfläche
		4,91	mit	83,73	0,74	im Silikon 60%
RT 607 mit 50 Gew-% Zn-Staub	addit.	5,13	mit	150,10	1,33	im Silikon 80%
RTV 664	addit.	4,87	ohne	27,97	0,25	an der Grenzfläche
		4,91	mit	69,81	0,62	an der Grenzfläche
RT 622	addit.	5,01	ohne	18,73	0,17	an der Grenzfläche
		5,14	mit	127,97	1,13	an der Grenzfläche

Rauheit der Stahloberfläche Rz 45 µm						
Material	Ver- netzung	Schicht- dicke	Primer	Höchst- kraft	Haft- festigkeit	Bruch
[-]	[-]	[mm]	[-]	[N]	[Mpa]	[-]
RTV 664	addit.	4,93	ohne	41,66	0,37	an der Grenzfläche
		4,53	mit	100,74	0,89	an der Grenzfläche
RT 622	addit.	5,53	mit	145,09	1,28	an der Grenzfläche
RT 622 mit 50 Gew-% Zn-Staub	addit.	4,55	mit	199,5	1,77	im Silikon 100%

Die durchgeführten Versuche zeigten einen großen Einfluss des Haftvermittlers, dessen Anwesenheit die Adhäsion von additionsvernetzenden Silikonen um den Faktor 6-8 erhöht. Beim Einkomponenten Material N10 und dem kondensationsvernetzenden Silikon RT 772 ist der Einsatz des Haftvermittlers unnötig. Die Haftung dieser Silikone konnte nicht ermittelt werden, weil der Bruch im Material aufgrund geringer Kohäsionskräfte auftrat und nicht durch Ablösen von der Stahloberfläche.

Bei den additionsvernetzenden Materialien RT 607 und Albisil A-7160, die eine geringe mechanische Festigkeit aufwiesen, wurde nach dem Einsatz des Haftvermittlers ein Bruch an der Grenzfläche beobachtet, wobei auf der Stahloberfläche bis zu 80 % Silikonreste verblieben.

Die Erhöhung der Schichtdicke bewirkte eine Verringerung der Adhäsion, die auf das Sinken der Wechselwirkungskräfte zwischen dem Substrat und dem Beschichtungsmaterial zurückzuführen ist. Dabei wurde eine Verbesserung der Haftfestigkeit mit zunehmender Rauigkeit der Substratoberfläche festgestellt.

D.2.3 Ergebnisse der Schäl-Haftfestigkeitsprüfung

Bei der Schäl-Haftfestigkeitsprüfung wurde die Haftung 5 Tage nach der Probenherstellung ermittelt. Die Rauheit Rz der Substratoberfläche betrug bei jeder Messung 45 µm. Die erzielten Haftungsergebnisse sind Tabelle 12 zu entnehmen.

Tabelle 12 Ergebnisse der Schäl-Haftfestigkeitsprüfung

Material	Höchstkraft	Abreißfestigkeit	Primer	Bruch
[-]	[N]	[N/mm]	[-]	[-]
RT 622 auf sandgestrahltem Stahl	6,83	0,27	ohne	an der Grenzfläche
RT 622 auf sandgestrahltem Stahl	53,58	2,16	mit	an der Grenzfläche
RT 622 - 5 Tage bei 90% r. Feuchtigkeit gelagert	41,28	1,71	mit	an der Grenzfläche
RT 622 mit 50 Gew-% Zn-Staub	152,86	6,11	mit	im Silikon
RT 622 auf Zn-Farbe	140,41	5,62	mit	an der Grenzfläche
RT 622 auf Epoxydlack	74,11	2,96	mit	an der Grenzfläche
RTV 664 auf sandgestrahltem Stahl	32,72	1,31	mit	an der Grenzfläche

Bei diesen Versuchen wurde vorwiegend das additionsvernetzende Silikon RT 622 bei verschiedenen Bedingungen untersucht. Dabei wurde der Einfluss der Feuchtigkeit ermittelt und das Haftvermögen auf unterschiedlichem Substrat bestimmt. Die Versuche mit dem kondensationsvernetzenden Polysiloxan RT 772 waren nicht sinnvoll und wurden nicht durchgeführt, weil ein Kohäsionsbruch aufgrund der geringen mechanischen Festigkeit dieses Materials zu erwarten war.

Die durchgeführten Experimente zeigten, dass die Anwesenheit des Zinks sowohl im Silikonmaterial als auch die handelsübliche Zinkfarbe die Adhäsion verbesserte. Die Haftung des mit Zn-Staub (50 Gew-%) pigmentierten Materials RT 622 war so gut, dass der Bruch im Silikonmaterial entstanden war.

Eine gute Haftung wurde auch auf dem Epoxydlack beobachtet, dessen Oberfläche mit einem Haftvermittler grundiert wurde. Die Rauheit Rz der Lackoberfläche betrug 1,7 µm. Die gute Adhäsion ist auf die chemische Anbindung des Silikons an den Lack zurückzuführen.

D.2.4 Beschreibung der Adhäsionsphänomene

Zur Beschreibung der komplexen Adhäsionsvorgänge wurde eine Vielzahl von theoretischen Modellen entwickelt. Im allgemeinen wird der Zusammenhalt zwischen zwei verbundenen Materialien dadurch bewirkt, dass zwischen den Bausteinen (Atomen, Ionen oder Molekülen) anziehende Wechselwirkungskräfte bestehen. Diese Kräfte herrschen nur in einer Grenzflächenschicht, die sich zwischen zwei aneinandergrenzenden Phasen bildet. Abb. 30 stellt eine Übersicht über die Modelle zur Interpretation der Adhäsion dar [51].

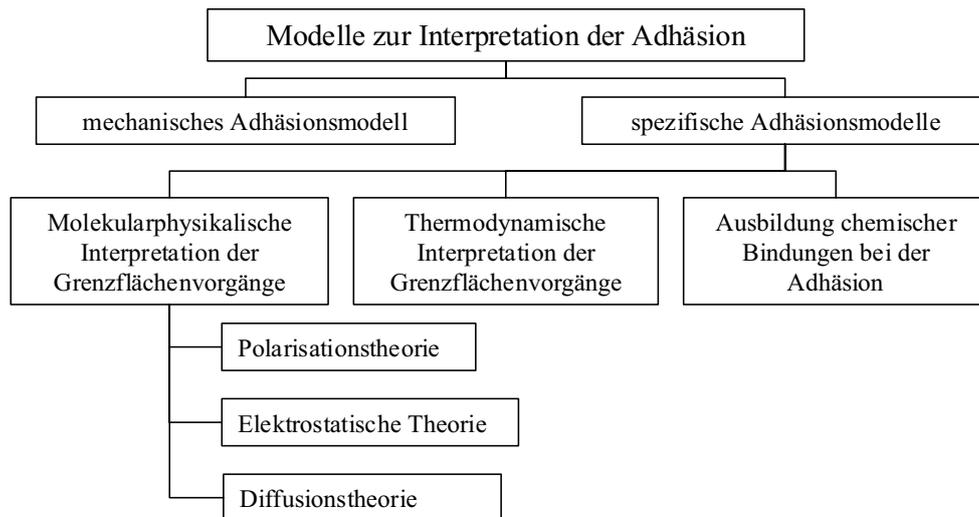


Abb. 30 Modelle zur Interpretation der Adhäsion

Im mechanischen Modell wird der Beschichtungsstoff, das sog. Adhäsiv, durch eine mechanische Verbindung mit dem als Adhärens bezeichneten Substratmaterial befestigt. Das flüssige Adhäsiv dringt in Poren und Unebenheiten der Festkörperoberfläche ein und härtet dort aus, wodurch ähnlich wie bei Dübeln eine feste Verbindung entsteht.

Die Adhäsionsmechanismen können auf die molekularphysikalischen Wechselwirkungen in der Grenzflächenschicht zurückgeführt werden. Drei grundsätzlichen Theorien sind hier bekannt.

Die Polarisationstheorie geht davon aus, dass ein dauerhafter Verbund durch elektrische Wechselwirkungen molekularer Dipole entsteht. Dabei setzt sie voraus, dass sich die Moleküle auf einen Abstand von weniger als $5 \cdot 10^{-8}$ cm nähern können und die zu verbindenden Materialien von gleicher Polarität sind.

Der Ausgangspunkt der elektrostatischen Theorie postuliert eine elektrische Doppelschicht in der Grenzflächenschicht. Zur Überwindung der Haftung muss eine Kraft aufgebracht werden, die eine elektrische Entladung bewirkt.

In der Diffusionstheorie entsteht der Adhäsionseffekt durch Brown'sche Molekularbewegungen zwischen verbundenen Materialien. Das Diffundieren von Molekülen bzw. Molekülketten durch die Phasengrenze führt zu einer Verbindung.

Bei der thermodynamischen Theorie besteht ein Zusammenhang zwischen der Adhäsion und der Benetzung des Substrats durch das noch flüssige Beschichtungsmaterial. Die Benetzungseigenschaften sind von der Oberfläche abhängig und sollen sich bei der Aushärtung des aufgetragenen Adhäsiv nicht verändern.

Das letzte Modell erklärt den Haftungsmechanismus durch die Ausbildung chemischer Bindungen. Starke atomare und molekulare Bindungskräfte, insbesondere chemische Bindungen sind das entscheidende Kriterium für die Adhäsion.

D.2.5 Adhäsion von Silikonmaterialien

D.2.5.1 Einfluss des Haftvermittlers

Die in den beiden Adhäsionstests erzielten Ergebnisse zeigten, dass die Haftung der additionsvernetzenden Silikonkautschuke durch den Einsatz eines Haftvermittlers wesentlich verbessert werden konnte. Die Verbesserung der Adhäsion lässt sich auf die Eigenschaften und die Funktionalität dieser Haftgrundierungen zurückführen. Das Wirkungsprinzip basiert vor allem auf der chemischen Adhäsionstheorie, bei der die Haftung durch Ausbildung chemischer Bindungen erzielt wird [51, 52].

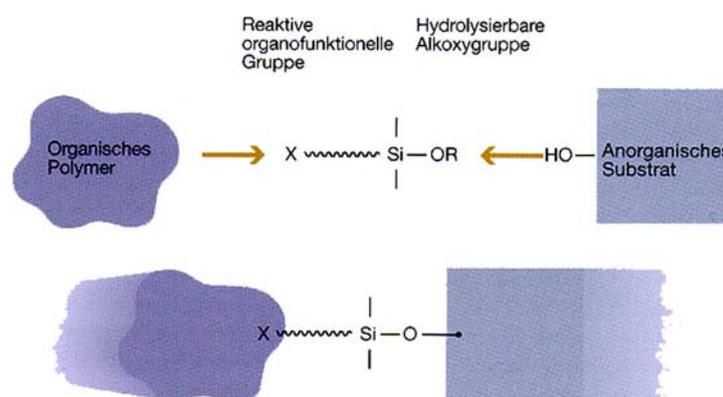


Abb. 31 Organofunktionelle Silane als molekulare Brücke

Die Haftvermittler sind dünnflüssige Lösungen, die reaktionsfähige Silane enthalten und einen Einsatz als molekulare Brücken zwischen organischen Polymeren und anorganischen Materialien ermöglichen. Das Wirkungsprinzip organofunktioneller Silane wurde schematisch in Abb. 31 dargestellt.

Die funktionellen Gruppen X sind von der Beschaffenheit des organischen Polymers abhängig, wobei kommerziell verfügbare Silane Amino-, Epoxy- und Glycidoxy-, Mercapto-, Sulfo-, Isocyanato-, Anhydrido-, Methacryloxy- und Vinylgruppen enthalten [51, 53].

Die Anbindung an das anorganische Material erfolgt über die hydrolysierbaren funktionellen Gruppen OR, die hauptsächlich Methoxy- und Ethoxysubstituenten besitzen. In Gegenwart

von Feuchtigkeit hydrolysieren die Alkoxygruppen des Silans, wodurch reaktive Silanole entstehen. Diese Silanole kondensieren entweder zu oligomeren Siloxanen oder reagieren mit dem anorganischen Substrat. Da auf nahezu allen metallischen Oberflächen Hydroxylgruppen vorhanden sind, kommt es in der Regel zu einer kovalenten Anbindung des Silans an das Substrat.

Das oben beschriebene Haftungsprinzip gilt auch für die Einkomponenten Silikone und die kondensationsvernetzenden Kautschuke. Die Einkomponenten Materialien enthalten reaktionsfähige Gruppen, die mit den sich auf der Oberfläche befindenden Hydroxylgruppen reagieren. Außerdem werden bei diesen Materialien interne Adhäsionsverstärker auf Basis von Silanen zugesetzt. Dies führt zur Entstehung von stabilen und gut haftenden Verbunden. Die Zweikomponenten kondensationsvernetzenden Materialien besitzen mit ihren Alkoxygruppen eine vergleichbare Struktur wie die Haftvermittler. Da diese Materialien eine geringe mechanische Festigkeit besitzen, konnte die Haftfestigkeit auf der Oberfläche nicht ermittelt werden. Das Silikon riss schon bei einer Festigkeit von 0,75 MPa (Zug-Haftprüfung) und der gemessene Wert entsprach der Kohäsionsfestigkeit.

Bei dem mit Zn-Staub angereicherten additionsvernetzenden Polysiloxan RT 622 entstand auch ein Kohäsionsbruch, wobei die ermittelte Festigkeit 1,77 MPa betrug. In diesen Fällen kann nur die Aussage getroffen werden, dass der Adhäsionswert höher, als die gemessene Kohäsionsfestigkeit liegt. Weiterhin können die additions- und kondensationsvernetzenden Materialien hinsichtlich ihrer Haftung nicht verglichen werden.

D.2.5.2 Bedeutung der Oxidschicht auf der Metalloberfläche

Eine chemische Adhäsion des Haftvermittlers mit dem Substratmaterial kann nur dann erzielt werden, wenn auf der Metalloberfläche eine Oxidschicht vorhanden ist. Gettings und Kinloch [54] haben mit Hilfe der Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) festgestellt, dass kovalente Bindungen vom Typ $-Fe-O-Si\equiv$, die aus Eisenoxid und Alkoxysilan gebildet werden, für die verbesserte Adhäsion verantwortlich sind.

Für die Schäl-Haftprüfung wurde das Stahlsubstrat sandgestrahlt und die Silikonproben am selben Tag gegossen. Der Prozess der Oxidschichtbildung auf der Metalloberfläche ist in diesem Fall nicht bekannt und es ist zu erwarten, dass der Adhäsionswert auf einer leicht angelaufenen oder korrodierten Oberfläche noch besser sein kann.

D.2.5.3 Einfluss des Zn-Staubes

Die durchgeführten Versuche ermöglichten es, den Einfluss des Zn-Staubes auf die Haftung zu beurteilen. Die erzielten Ergebnisse zeigten eine gute Verträglichkeit der Silikone mit diesem Pigment und eine wesentliche Erhöhung der Adhäsion im Vergleich zum unpigmentierten Material. Da Zn-Staub als Korrosionsschutzmittel bekannt ist, ergibt sich ein möglicher Einsatz dieses Mehrkomponentensystems als korrosionshemmende Beschichtung.

In den Zug- und Schäl-Haftprüfungen war die Haftung des mit Zn-Staub pigmentierten Silikons RT 622 so gut, dass es in beiden Tests zum Kohäsionsbruch kam und das Silikon vom Substrat nicht abgelöst wurde. Des Weiteren zeigte das Polysiloxan RT 622 ein vergleichbares Haftvermögen auf der handelsüblichen Zinkfarbe.

Bei den Versuchen von Liu [55] wurde durch den Zusatz anorganischer Pigmente, wie Eisenglimmer, Zinkoxid Aluminiumtriphosphat ebenfalls eine Verbesserung der Adhäsion von Epoxyd- und Polyurethanlacken beobachtet. Die positive Wirkung des im Silikon eingerührten Zn-Staubs kann nicht eindeutig erklärt werden. Die Verbesserung der Haftung könnte durch eine Wechselwirkung der Haftgrundierung mit dem anorganischen Pigment entstehen. Die schweren Zinkstaubpartikel lagern sich auf dem mit Haftvermittler grundierten Stahlsubstrat ab und werden chemisch an das Silikonmaterial gebunden. Die organofunktionellen Silane haben die Fähigkeit, anorganische Füllstoffe zu binden und das wird zur Modifizierung der Oberflächeneigenschaften eingesetzt [53].

Die gute Haftung des mit Zn-Staub pigmentierten Silikons RT 622 ist aber nicht nur auf die Anwesenheit des Haftvermittlers und die Entstehung chemischer Bindungen zurückzuführen. Bei der Herstellung der Silikonproben wurde durch manuelle Abreißtests subjektiv festgestellt, dass die Adhäsion auf einer Glasoberfläche ohne Haftgrundierung wesentlich besser war, wenn das Silikonmaterial Zn-Staub enthielt. Dies führt zur Vermutung, dass die Wechselwirkungskräfte in der Grenzflächenschicht durch die Zinkpartikel verstärkt werden.

D.2.5.4 Einfluss anderer Faktoren auf die Haftfestigkeit

Ein Faktor, der die Adhäsion eines Verbundes verringern kann, ist Feuchtigkeit. Im Rahmen der Schäl-Haftfestigkeitsprüfung wurde die Haftung von Silikonproben untersucht, die fünf Tage bei 90 % relativer Luftfeuchtigkeit und bei Raumtemperatur gelagert waren. Die Erhöhung der Feuchtigkeitsgehalt von ca. 50 % auf 90% bewirkte, dass sich die Adhäsionskraft um über 20 % verringerte. Aufgrund der hohen Wasserdampfdurchlässigkeit von Polysiloxanen können die Wasserdampfmoleküle durch das Silikonmaterial hindurchtreten und an das Substratmaterial gelangen. Daraus resultiert eine Schwächung der Bindung mit dem Stahlsubstrat und eine Verringerung der Adhäsion [56, 57].

Bei der Vergrößerung der Rz Rauigkeit des Stahlsubstrat von 2,4 auf 45 μm wurde in der Zug-Haftprüfung mit dem Material RTV 664 ohne Haftvermittler eine Erhöhung der Adhäsionskraft um nahezu 50 % beobachtet. Ein Verbund ohne Haftvermittler kann auf das Modell der mechanischen Adhäsion zurückgeführt werden, bei dem das in die Poren hineingeflossene Silikon mechanisch mit dem Substrat verankert wird. Im allgemeinen ist das Eindringen des Silikons in die Oberflächenporen von der Tiefe, dem Öffnungswinkel und dem Durchmesser der Vertiefungen sowie von dem Fließverhalten des Polysiloxans abhängig.

D.2.6 Zusammenfassung

Die durchgeführten Haftversuche zeigen, dass verschiedene Polysiloxanmaterialien sehr unterschiedliche Adhäsion aufweisen können. Die additionsvernetzenden Silikone sind durch geringe Haftung gekennzeichnet, wobei durch den Einsatz einer Haftgrundierung das Haftvermögen wesentlich verbessert werden konnte. Daraus ergibt sich ein breites Spektrum von Einsatzmöglichkeiten für diese Materialien, die damit eine Anwendung als guthaftende Beschichtungen oder als ablösbare Dekontaminationsschichten finden können.

Eine Verbesserung der Adhäsion wurde bei dem mit Zn-Staub modifizierten Silikon RT 622 beobachtet. Dies könnte sich auch positiv auf den Korrosionsschutz auswirken, weil die korrosionsschützende Wirkung dieses aktiven Pigments durch eine erhöhte Haftung des Silikonbindemittels verstärkt wird.

Die Adhäsion der guthaftenden Einkomponenten und kondensationsvernetzenden Silikone konnte aufgrund ihrer geringen mechanischen Festigkeit nicht ermittelt werden. Anstelle einer Ablösung entstand ein Bruch im Material. Der gemessene Kohäsionsfestigkeitswert war kleiner als der von additionsvernetzenden Silikonen.

Vergleicht man die untersuchten Materialien miteinander hinsichtlich des Anwendungsfalls – Beschichtung eines Containers, ist nicht nur die Adhäsion auf der Oberfläche sondern auch die gesamte Festigkeit eines Verbundes von großer Wichtigkeit. Von den untersuchten Polysiloxanen eignet sich das additionsvernetzende Material RT 622 am besten als Beschichtungsmaterial für den mechanischen Schutz der Container. Es ist elastisch, besitzt eine hohe mechanische Festigkeit und kann aufgrund geringer Viskosität mit Zn-Staub beladen werden. Die Beschichtung aus diesem Material konnte die höchsten mechanischen Belastungen aushalten, bevor die Beschädigung durch den Adhäsions- oder Kohäsionsbruch auftrat.

D.3 Spritzversuche

Ein Beschichtungsmaterial, das alle optimalen Eigenschaften für die jeweilige Beanspruchung besitzt, kann ohne eine vernünftige Applikation nicht eingesetzt und genutzt werden. Die Herstellung einer guten Beschichtung hängt nicht nur vom Beschichtungsstoff, der die zukünftigen Belastungen aushalten muss, sondern auch von der Vorbereitung des Substrats ab. Zusätzlich spielt die Ausführung der Beschichtung insbesondere für eine Haftfestigkeit über einen längeren Zeitraum eine entscheidende Rolle.

Polysiloxane gehören zu den Materialien, die in vielen Industriezweigen ihre Anwendung gefunden haben. Sie werden meistens, je nach Anwendungsfall, durch Vergießen oder Streichen appliziert. Baustoffe, wie Ziegel oder Dach- und Hohlziegel werden durch Eintauchen in eine Methylsiloxanharzlösung imprägniert. Für die Restaurierung von Gebäuden und Bau- denkmälern kommen stark verdünnte Silikonemulsionen zum Einsatz, die mit einer Spritzanlage aufgetragen werden [9].

Für den Anwendungsfall – Konditionierung radioaktiver Abfälle – soll auf einem Container eine Polysiloxanbeschichtung hergestellt werden, die den Stahl gegen Korrosion schützt. Die großen Maße des Containers schließen Applikationsverfahren wie Vergießen und Streichen aus. Da auch eine große Menge von Containern beschichtet werden müsste, benötigt man eine schnelle Applikation der Beschichtung wie z.B. durch Spritzen. In der Literatur gibt es leider keine Publikationen bezüglich des Auftragens eines Zweikomponenten Silikonkautschuks mittels eines Spritzverfahrens. Die bei der Firma Reinhardt in Kierspe durchgeführten Untersuchungen hatten die Bestimmung der Spritzfähigkeit von RTV-2 Silikonemulsionen zum Ziel. Dabei wurde die Aufmerksamkeit neben der grundsätzlichen Spritzbarkeit auf die erzielte Oberflächenglätte, das Fließverhalten des Materials und seine Haftung gerichtet.

D.3.1 Untersuchte Materialien

Die auf einem Container aufgebrachte Beschichtung soll einen langfristigen Korrosionsschutz gewährleisten. Bei den durchgeführten Spritzversuchen wurde eine korrosionsschützende Beschichtung aufgetragen, die im Kapitel C.3.4.4 in Abb. 19 a dargestellt wurde. Der additionsvernetzende Zweikomponenten Silikonkautschuk RT 622 wurde aufgrund der bei Haftfestigkeitsprüfung erzielten Ergebnisse als Beschichtungsmaterial ausgesucht. Das Material wurde mit korrosionsschützenden Pigmenten wie Zn-Staub und Fe-Glimmer modifiziert. Der Einfluss dieser Pigmente auf die Eigenschaften des Silikons RT 622 ist in Tabelle 13 zusammengestellt.

Tabelle 13 Verwendete Materialien der Spritzversuche

Material	RT 622	RT 622 mit Zn-Staub	RT 622 mit Fe-Glimmer
Anteil an Pigmenten	-	50 Gew-%	50 Gew-%
Farbe	rotbraun	grau	braun
Dichte [g/cm ³]	1.13	2.2	2.05
Viskosität [mPa s]	12 000	28 000	45 000
Topfzeit [min]	60	Topfzeit und Vulkanisationszeit wird durch das Silikon RT 622 bestimmt	
Vulkanisationszeit	23°C / 24 h		
	70°C / 20 min		
	100°C / 10 min		
	150°C / 5 min		

Die Anwesenheit der Pigmente bewirkte vor allem eine Änderung der Viskosität. Das Ausgangsmaterial wies eine Viskosität von 12 000 mPas, die nach der Modifizierung mit Zn-Staub auf 28 000 mPas und mit Fe-Glimmer auf 45 000 erhöht wurde.

Das Fließverhalten des Silikonkautschuks lässt sich durch den Zusatz von entsprechenden Verbindungen innerhalb weiter Grenzen modifizieren. Bei den durchgeführten Spritzversuchen wurde sowohl die Topf- und Vulkanisationszeit als auch die Thixotropie des Materials geändert. Zur Verkürzung der Topf- und Vulkanisationszeit kam der Katalysator EP der Firma Wacker-Chemie zum Einsatz. In Abb. 32 ist der Einfluss des zugesetzten Katalysators auf die Topf- und Vulkanisationszeit des Silikons RT 622 dargestellt [58].

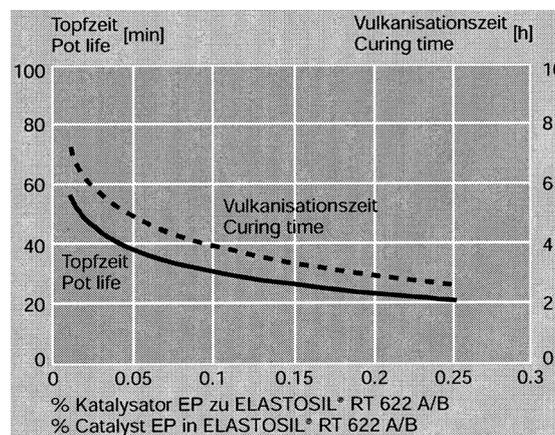


Abb. 32 Einfluss des Katalysators EP auf Topf- und Vulkanisationszeit des Silikons RT 622

Die Zugabe von 0,1 % (bezogen auf die Gesamtmasse) Katalysator EP verkürzte die Topfzeit von 60 auf 35 Minuten. Die Aushärtung bei Raumtemperatur erfolgte ebenfalls schneller und zwar innerhalb von ca. 3 Stunden (anstelle von 6 Stunden).

Nach dem Aufbringen des Materials auf eine vertikale Wand konnte sein Fließverhalten durch die Änderung der Thixotropie beeinflusst werden. Durch vorherige Zugabe des Stabilisa-

tors 43 (Fa. Wacker-Chemie) ließ sich die Thixotropie so modifizieren, dass das Silikon auf der Wand haften blieb und nicht herunterlief.

D.3.2 Spritzversuche mit dem Material RT 622 mit Zn–Staub

Bei der Durchführung der Versuche wurde darauf geachtet, dass die im Kapitel C.3.4.4 (Abb. 19 a) dargestellte Beschichtung hergestellt wird. Dadurch wurde zuerst das Silikon mit Zn-Staub verwendet, danach das Material ohne Pigmente und als Deckschicht, der mit Fe-Glimmer pigmentierte Silikonkautschuk.

Beim ersten Test wurde das an Zn- Staub angereicherte Material RT 622 hinsichtlich der Topfzeit modifiziert. Durch Zugabe von 0,1% des Katalysators EP, bezogen auf die gesamte Masse, wurde die Topfzeit von 60 auf 30 Minuten verkürzt. Die Thixotropie blieb dagegen unbeeinflusst. Abb. 33 zeigt das Auftragen des Materials auf ein Eckstück und Abb. 34 die erzielte Beschichtung.

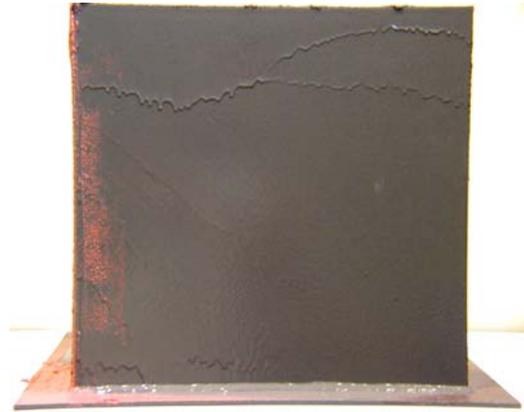


Abb. 33 Beschichten eines Eckstücks

Abb. 34 Beschichtung – RT 622 mit Zink

Die Oberfläche war abgesehen von zwei „Fingern“ sehr glatt und könnte bei eventuellen Dekontaminationsarbeiten sehr einfach gereinigt werden. Das Material war jedoch nicht standfest und lief von den Wänden herunter. In diesem Fall konnte eine Schichtdicke auf der Wand bis maximal 0,5 mm erreicht werden. Das Material sammelte sich auf dem Boden und bewirkte eine Verlängerung der Aushärtezeit.

Im zweiten Test mit dem Material RT 622 mit Zn – Staub wurde außer der Topfzeit auch die Thixotropie verändert. In das Material wurde zusätzlich 0,1% des Stabilisators 43 (bezogen auf die gesamte Masse) eingerührt. Das Spritzverhalten änderte sich nicht und das Material konnte genauso einfach aufgetragen werden. Die Anwesenheit des Stabilisators 43 bewirkte, dass das Spritzgut auf der Wand blieb und nicht abließ.

Abb. 35 zeigt die in diesem Versuch hergestellte Oberfläche, die weniger glatt und etwas rauher war, wobei die Makroporen geschlossen waren. Das Material war sowohl auf der Wand als auch auf dem Boden gleichmäßig verteilt und eine Schichtdicke bis zu 1mm konnte er-

reicht werden. Durch die Modifizierung der Thixotropie konnte das Silikon gleichmäßig aufgetragen werden.

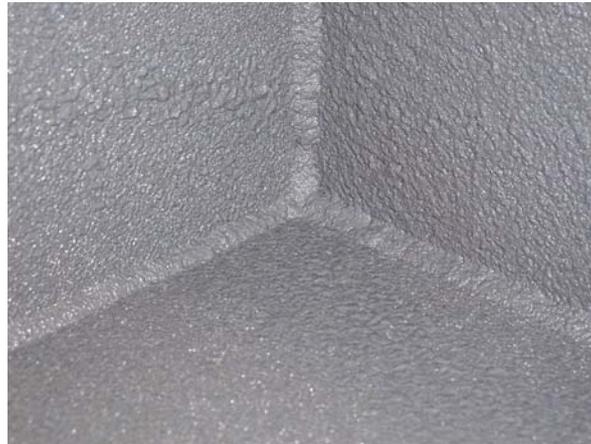


Abb. 35 Beschichtung des zweiten Tests mit dem Silikon RT 622 + Zn-Staub

D.3.3 Spritzversuche mit dem Material RT 622

Anhand der in vorherigen Tests erzielten Ergebnisse wurden die Versuche mit dem Material RT 622 bei gleicher Modifikation der Topfzeit und der Thixotropie durchgeführt. Dem Material wurde somit 0,1 % des Katalysators EP und des Stabilisators 43 bezogen auf die gesamte Masse zugemischt.

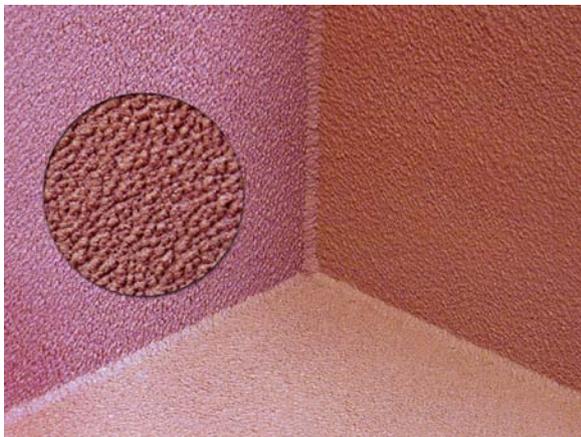


Abb. 36 Beschichtung mit Silikon RT 622 Abb. 37 Unterschiede in Oberflächenglätte (Silikon RT 622)

Auf die mit Zn – Staub beschichteten Eckstücke wurde eine 3 mm dicke Beschichtung von unpigmentiertem Material aufgetragen. Der Versuch ergab leider ein schlechtes Spritzbild. Der Spritzstrahl riss nicht richtig auf und die Oberfläche war rau und schaumig porös (Abb. 36). Das schaumige Verhalten ergab sich wahrscheinlich aus der kleineren Dichte des ungefüllten Materials, das bei einer solchen Einstellung der Thixotropie sehr dickflüssig geworden war.

Nachdem das Material auf die Wand gespritzt wurde, blieb es dort haften, ohne abzulaufen und die Unebenheiten der Oberflächen zu schließen. Das Material konnte mit einer hohen Schichtstärke aufgetragen werden, so dass in zwei Arbeitsgängen eine über 1cm dicke Beschichtung hergestellt wurde.

Es wurde noch ein Test durchgeführt, bei dem die Topfzeit und die Thixotropie durch Verdünnung heruntersetzt wurden. Das Material enthielt 0,07 % Katalysator EP und 0,05 % Stabilisator 43. Die erzielte Oberfläche wurde in Abb. 37 im Vergleich mit dem vorherigen Ergebnis dargestellt. Nach der Modifizierung bildete sich eine geschlossene, weniger rauhe Oberfläche, wobei das Spritzbild schlechter als das des Zn-gefüllten Materials war. Daher wurde die feststehende Düse 823 gegen eine einstellbare Düse 0,049 ausgewechselt, was leider keine Verbesserung brachte. Weitere Tests mit verdünnterem Material konnten aus Materialmangel leider nicht durchgeführt werden.

D.3.4 Spritzversuche mit dem Material RT 622 mit Fe-Glimmer

Das Material mit Fe-Glimmer soll als Sperrschicht für den Korrosionsschutz aufgetragen werden. Beim Spritzversuch wurde es wie folgt modifiziert:

Anteil an Katalysator EP: 0,1 %,

Anteil an Stabilisator 43: 0,08 % der gesamten Masse.

Es gab Schwierigkeiten beim Auftragen dieses Materials. Der Spritzstrahl riss nicht sauber auf, obwohl eine neue einstellbare Düse 0,049 verwendet wurde. Einen Einfluss auf die Spritzbarkeit kann die Partikelgröße ausüben, die im Vergleich zu der von Zn- Staub größer war. Aus der Erfahrung der Fachleute der Firma Reinhardt sollte die hohe Partikelgröße einen Vorteil darstellen, weil dadurch die Polymerketten verkleinert werden und der Spritzstrahl einfacher aufreißt. In diesem Fall stimmt die Theorie mit der Praxis nicht überein. Abb. 38 stellt die in diesem Test erzielte Oberfläche dar, die nicht vollständig glatt war. Sie kann mit dem Spritzbild, das im zweiten Test mit dem Material RT 622 hergestellt wurde, verglichen werden.

Das Eindringen des Materials in Spalten und die Fähigkeit ein Loch zuzudecken, wurden durch das Beschichten kleiner Platten mit angeschweißten Elementen (Zeichnung S-00-02) untersucht. Abb. 39 stellt einen Teil dar, der zuerst mit dem ungefüllten und später mit dem an Eisenglimmer angereicherten Material beschichtet wurde. Die Innenbeschichtung des Rohrs, dessen Innendurchmesser ca. 40 mm betrug, war sehr schwer herzustellen. Das Silikon sammelte sich auf der oberen Kante und nur ein sehr kleiner Teil gelangte zum Innenraum des Rohrs. Dieser Effekt resultiert daraus, dass die Thixotropie des vorher aufgetragenen RT 622 Materials zu hoch war. In diesem Fall sollte die erste Beschichtung bei unmodifizierter oder sehr gering beeinflusster Thixotropie aufgetragen werden. Dieser Hinweis spielt eine wichtige Rolle beim Beschichten eines Winkelprofils, das sich in der Ecke eines Containers befinden

würde. Dabei muss beachtet werden, dass bei diesem Spritzverfahren der Abstand zwischen der Pistole und dem bespritzten Objekt mindestens 30 cm betragen muss.



Abb. 38 Beschichtung mit Silikon RT 622 mit Fe-Glimmer **Abb. 39 Beschichtete Platte mit angeschweißten Elementen**

Das an der Platte angeschweißte Winkelprofil konnte einfach aufgrund des ausreichenden Platzes beschichtet werden. Beim Herstellen der Beschichtung wurde ein sich im Boden befindendes Loch mit einem Durchmesser von 10 mm problemlos zugedeckt.

D.3.5 Bestimmung der Haftung

D.3.5.1 Qualitative Beurteilung der Haftung

Die Beurteilung der Haftung zwischen den einzelnen Beschichtungen, die bei den Spritzversuchen hergestellt wurden, kann nur subjektiv nach der Norm DIN 53230 vorgenommen werden. Dazu wird eine Bewertungsskala verwendet, die den bestmöglichen Wert (die beste Haftung) mit der Kennzahl 0 und den geringstmöglichen Wert (keine Haftung) mit der Kennzahl 5 bezeichnet. Diese subjektive Beobachtung basiert auf manuellen Abreißtests des Polysiloxans von den Probenkörpern. In Tabelle 14 wurden die Bewertungsergebnisse der Beschichtungen zusammengestellt.

Die Haftung der additionsvernetzenden Materialien kann durch den Einsatz einer Haftgrundierung verbessert werden. Bei den Spritzversuchen wurde das Stahlsubstrat mit dem Haftvermittler G790 (Fa. Wacker-Chemie) gestrichen. Die Beschaffenheit des Substrats hat den entscheidenden Einfluss auf die erzielte Haftung, wobei die Anwesenheit des Haftvermittlers bei jedem Stahlsubstrat eine große Wirkung ausübte. Nach dem Einsatz der Haftgrundierung war die Adhäsion auf dem sandgestrahltem Stahl und auf einer handelsüblichen Zinkfarbe sehr gut und das sowohl für die nichtpigmentierten als auch für die mit Zn-Staub und Fe-Glimmer pigmentierten Silikone.

Eine gute Haftung wurde auch bei korrodierten Oberflächen beobachtet. Solche Oberflächen enthalten Oxide, die mit den sich im Haftvermittler befindenden Silanen in Wechselwirkung treten. Das Haftvermögen wird dadurch begünstigt und ist in der Regel besser als auf „frisch“ sandgestrahltem Substrat.

Die ohne Haftvermittler hergestellten Beschichtungen haften im allgemeinen sehr schlecht. Die Haftung kann durch eine hohe Rauheit der Oberfläche geringfügig verbessert werden, aber diese Beschichtung wird bei zukünftigen mechanischen Belastungen nicht lange Zeit halten.

Tabelle 14 Beurteilung der Haftung

Haftung zwischen einzelnen Beschichtungen		Bewertung
Substrat	Beschichtung	Kennzahl (0 bis 5)
Sandgestrahlter Stahl, mit Grundierung G790	Silikon RT 622 mit Zn-Staub	0
Handelsübliche Zinkfarbe mit Grundierung G790	Silikon RT 622 mit Zn-Staub	0
Baustahl St 37, ohne Grundierung G790	Silikon RT 622	5
Baustahl St 37, mit Grundierung G790	Silikon RT 622	2
Sandgestrahlter Stahl, ohne Grundierung G790	Silikon RT 622	4
Sandgestrahlter Stahl, mit Grundierung G790	Silikon RT 622	0
Korrodiertes Stahl, ohne Grundierung G790	Silikon RT 622	4
Korrodiertes Stahl, mit Grundierung G790	Silikon RT 622	0
Handelsübliche Zinkfarbe mit Grundierung G790	Silikon RT 622	0
Sandgestrahlter Stahl, mit Grundierung G790	Silikon RT 622 mit Fe-Glimmer	0
Handelsübliche Zinkfarbe mit Grundierung G790	Silikon RT 622 mit Fe-Glimmer	0
Silikon RT 622 mit Zn-Staub	Silikon RT 622	4
Silikon RT 622 mit Zn-Staub	Silikon RT 622 mit Fe-Glimmer	4
Silikon RT 622	Silikon RT 622 mit Fe-Glimmer	0

Bei den Spritzversuchen wurden Silikonbeschichtungen hergestellt, bei denen eine vorherige Silikonbeschichtung als Substrat fungierte. Dabei wurde eine sehr schlechte Haftung der nichtpigmentierten und mit Fe-Glimmer pigmentierten Materialien auf dem Silikon RT 622 mit Zn-Staub beobachtet. Bei Auftragen einer weiteren Schicht sollte die erste Beschichtung nicht vollständig ausgehärtet sein sollte. Eine mögliche Erklärung ist, dass die zweite Schicht zu spät aufgetragen wurde, also die erste Schicht schon trocken war und dadurch kam es zu keiner guten Haftung zwischen den Silikonschichten. Eine gute Adhäsion wurde zwischen

dem Silikon RT 622 und dem Material mit Fe-Glimmer beobachtet, wobei hier das Material auf die nicht vollständig ausgehärtete Schicht aufgetragen worden war.

D.3.5.2 Quantitative Beurteilung der Haftung

Während des Spritzversuchs wurden Silikonproben hergestellt, die zur Bestimmung der Schäl-Haftfestigkeit verwendet wurden. Das Spritzverfahren kann einen Einfluss auf die Haftung des Silikons ausüben, so dass sich die Adhäsionswerte der Spritzproben von der Haftung der im Labor hergestellten Proben unterscheiden können. Dies wurde in einem Schäl-Haftfestigkeitstest untersucht, bei dem das mit Zn-Staub pigmentierte und das ungefüllte Silikon RT 622 verwendet wurden.

Zur Bestimmung der Haftung wurde jeweils 4 bis 5 Proben verwendet und die Ergebnisse dieser Tests sind in Tabelle 15 zusammengestellt.

Tabelle 15 Ergebnisse der Abreißfestigkeit

Material	Maximale Kraft		Abreißfestigkeit		Breite	Geschwindigkeit	Probenanzahl
	Messwert	Standardabweichung	Messwert	Standardabweichung			
[-]	[N]	[N]	[N/mm]	[N/mm]	[mm]	[mm/min]	[-]
622 Laborprobe	53,6	2,83	2,16	0,1	25	50	5
622 Spritzprobe	48,7	9,82	1,95	0,39	25	50	4
622 + Zn-Staub Laborprobe	152,8	5,55	6,11	0,22	25	50	4
622+Zn-Staub Spritzprobe	65,5	7,89	2,62	0,31	25	50	5

Bei der Herstellung der Proben im Labor kann sichergestellt werden, dass beide Komponenten vollständig vermischt sind. Außerdem können die Proben entlüftet werden, wodurch keine Luftblasen in der Struktur vorhanden sind.

Die Adhäsion der im Labor hergestellten Proben war besser als die der Spritzproben. Große Unterschiede in der Abreißfestigkeit wurden bei den mit Zn-Staub pigmentierten Proben festgestellt. Die Haftung der Laborproben war um den Faktor 2 höher und das Ergebnis kann nicht eindeutig erklärt werden. Möglicherweise ist die Anwesenheit von Luftblasen, die eine Verringerung der Haftfläche des Silikon bewirken könnte, dafür verantwortlich.

Die Haftergebnisse der im Labor gegossenen Proben zeigten kleinere Standardabweichungen, was darauf hinweist, dass die Probenherstellung unter Laborbedingungen reproduzierbarere Haftungswerte erzielt.

D.3.6 Zusammenfassung

Die durchgeführten Spritzversuche zeigen, dass Polysiloxane mit einer Viskosität bis 45 000 mPas grundsätzlich im Airless-Verfahren appliziert werden können. Allerdings muss noch ein Kompromiss zwischen dem Fließverhalten des aufgetragenen Materials und der Oberflächenbeschaffenheit gefunden werden. Dies muss durch entsprechende Einstellung der Thixotropie und der Topfzeit in weiteren Tests optimiert werden. Bei höheren Viskositäten als 45 000 mPas könnte die Applikation eines Zweikomponenten Polysiloxans problematisch sein. Die Probleme sind vor allem im Aufreißen des Spritzstrahls sowie in der ungleichmäßigen Materialauftragung und in der geringen Qualität der hergestellten Beschichtung zu sehen. Daher sind Silikonmaterialien mit einer höheren Viskosität als 50 000 mPas für den betrachteten Anwendungsfall – Beschichtung eines Containers – weniger geeignet.

In den Spritzversuchen wurden unterschiedliche Oberflächenstrukturen erzielt. Das beste Spritzbild wurde im ersten Test mit dem Material RT 622 mit Zn-Staub erreicht. Der erste Versuch mit dem nichtpigmentiertem Silikon lieferte dagegen die schaumigste Beschichtung, die für mögliche Dekontaminationsarbeiten ungeeignet erscheinen dürfte. Die Unterschiede resultieren aus dem Fließverhalten, das von der Topfzeit, Thixotropie, Dichte und Viskosität des Materials abhängig ist.

Das Silikonmaterial der Beschichtungen, sowohl bei glatter als auch bei rauher Oberfläche, enthielt kleine Luftblasen. Sie befanden sich im Material und dürfen nicht mit dem Schaumeffekt der ersten Beschichtung mit dem Material RT 622 verwechselt werden. Die Anwesenheit von Luftblasen ist nicht eindeutig geklärt und kann auf zwei Effekte zurückgeführt werden. Erstens zeigen die Silikone im Vergleich mit anderen Elastomeren eine sehr hohe Gasdurchlässigkeit. Zur Erzielung völlig luftblasenfreier Vulkanisate müssen die einzelnen Komponenten oder fließfähigen Mischungen unter Vakuum entlüftet werden. Die in den Spritzversuchen verwendeten Silikone wurden nicht evakuiert. Im Gegenteil die Komponente B, die sich im Materialdruckgefäß befand, wurde durch Druckluftbeaufschlagung mit Luft beladen. Zum zweiten können die Luftblasen auf dem Weg von der Pistole bis zum bespritzten Objekt entstehen. Dies muss durch weitere Tests z.B. mit einer unter Vakuum arbeitenden Zuführpumpe geprüft werden.

Einen zusätzlichen Einfluss auf die Spritzbarkeit von Silikonen hat die Materialtemperatur. Die Vorversuche zeigten, dass die Silikone bei Raumtemperatur nicht appliziert werden konnten. Für die Spritzversuche betrug die Temperatur der beiden Komponenten 70 °C, wobei die Komponente A in einem Ofen vorgeheizt wurde.

Am Ende des Versuchs mit der Zn-gefüllten A-Komponente wurde die Zuführpumpe gewechselt. Nach ihrer Zerlegung wurde festgestellt, dass sich das Zink in einer festen Schicht abgelagert hatte. Dies hatte eine Beschädigung der Kolbenstange zur Konsequenz. Es müssen also entsprechend den verschiedenen Füllstoffeigenschaften geeignete Zuführ- und Dosierpumpen verwendet werden.

Die durchgeführten Experimente geben einen Überblick und zeigen die generelle Spritzbarkeit des additionsvernetzenden Silikons RT 622. Die erzielten Ergebnisse und die gewonnenen Erfahrungen können in folgenden Punkten zusammengefasst werden und als Grundlage für weitere Spritzversuche dienen. Bei jedem Versuch muss das Spritzverfahren und die Dosieranlage an die Besonderheiten des Materials angepasst werden. Des Weiteren sind zu berücksichtigen:

- Verschleißfeste Pumpen, die für die verwendete Füllstoffe geeignet sind
- Federbelastete Rückschlagventile für sicheres und schnelles Umschalten der Pumpen
- Hydraulischer Antrieb, um die Umschaltpunkte zu optimieren
- Materialzufuhr über Kolbenpumpen, nicht über ein Materialdruckgefäß
- Materialentlüftung
- Entsprechende Einstellung der Thixotropie und der Topfzeit mit Berücksichtigung der Dichte
- Ausreichende Materialtemperierung bis zur Düse – Temperatur von 60 bis 70°C
- Keine vollständige Austrocknung der aufgetragenen Beschichtung

D.4 Korrosionsschutz durch Polysiloxane

Die durchgeführten Untersuchungen zur Ermittlung der Wasserdampfdurchlässigkeit zeigten, dass Polysiloxane keine geschlossene Sperre für Wasserdampfmoleküle bilden. Dies kann sich nachteilig auf den Korrosionsschutz auswirken. Daher wurden die Untersuchungen mit verschiedenen Silikonmaterialien durchgeführt, um die Korrosionsschutzwirkung dieser Materialien zu beurteilen.

Der Korrosionsschutz wurde in zwei Testserien mit verschiedenen Polysiloxanen untersucht. Des Weiteren wurden Auslaugversuche mit den bei der ersten Serie verwendeten Silikonen ohne Stahlplättchen durchgeführt. Da die Masse der ausgelaugten Silikone der jeweiligen Beschichtungsmasse entsprach, konnte die Massenzunahme der Metallproben unter den Silikonüberzügen berechnet werden. Ferner konnte anhand dieser Hilfsversuche der Einfluss von Wasser und Wasserdampf auf Silikonkautschuk beurteilt werden.

D.4.1 Auslauguntersuchungen der verwendeten Silikonmaterialien

Die Massenänderungen der untersuchten Silikonproben sind in Abb. 40 dargestellt.

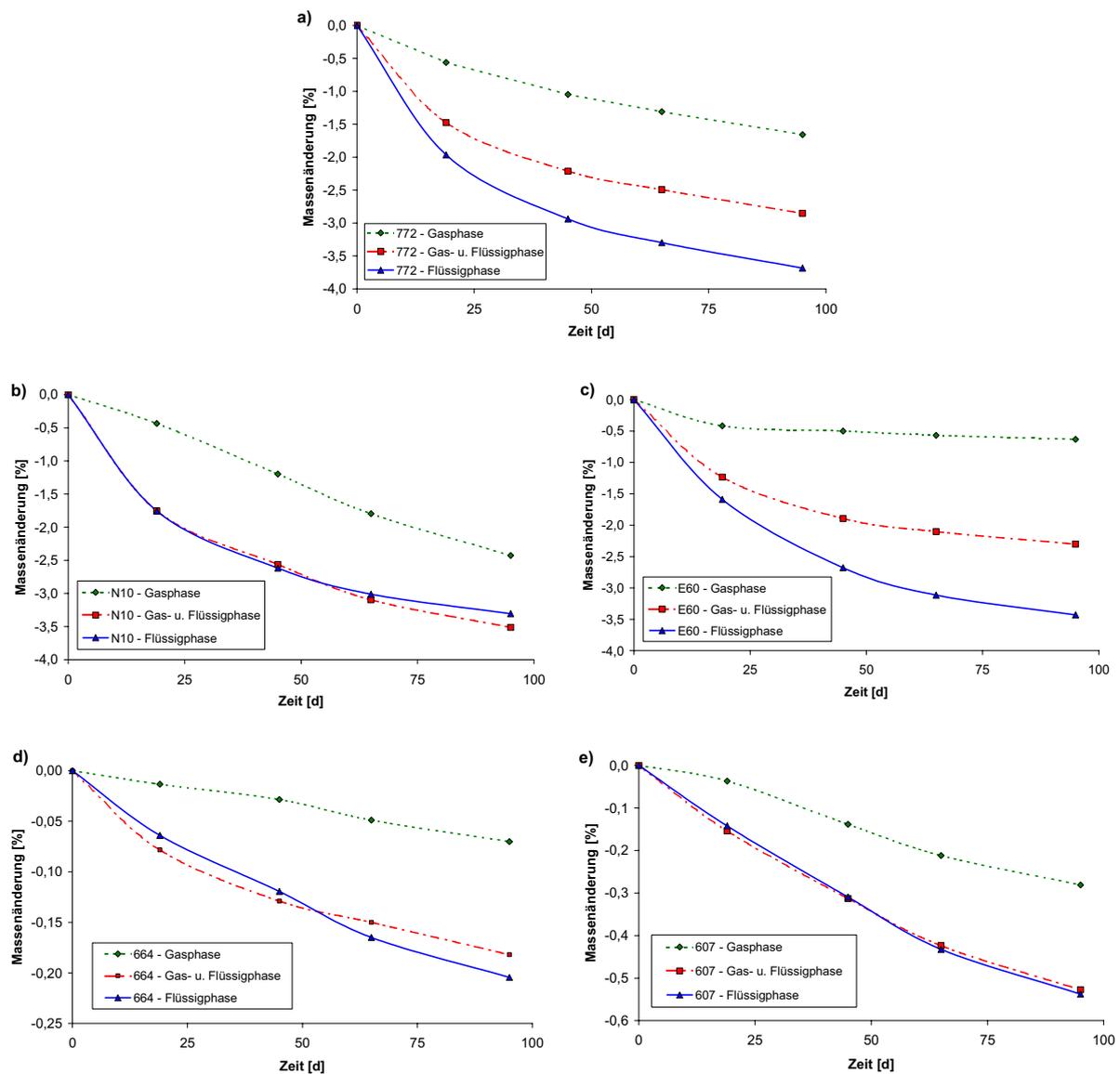


Abb. 40 Massenänderungen der Silikonproben; Polysiloxane: a) RT 772, b) N10, c) E60, d) RTV 664, e) RT 607

Alle Polysiloxane, unabhängig von der Untersuchungsposition – Flüssig- oder Gasphase zeigten eine Massenabnahme. Die ermittelten Werte sind jedoch sehr unterschiedlich. Das kondensationsvernetzende Material RT 772 und die Einkomponenten Silikone wiesen nach 95 Tagen eine Massenabnahme über 3 % auf, wobei die beiden additionsvernetzenden Polysiloxane RTV 664 und RT 607 nur bis 0,5 % ausgelaugt wurden. Des Weiteren wurde bei den Proben N10, RTV 664 und RT 607 eine vergleichbare Massenänderung von halb- und ganzgetauchten Proben ermittelt.

D.4.1.1 Auslaugrate

Um die Auslaugprozesse quantitativ zu interpretieren, wurde die flächenbezogene Massenänderungsrate v_a berechnet und in Tabelle 16 mit weiteren Messgrößen zusammengestellt. Es handelt sich dabei um die lineare Auslaugrate, die für die Zeitabstände zwischen einzelnen Probenahmen berechnet wurde.

Die Auslaugung aller Silikonproben fand am Anfang der Versuche mit den höchsten Massenverlusten statt. Eine genauere Aussage über die Auslaugbeständigkeit untersuchter Materialien geben erst die berechneten Auslauggrößen der letzten 30 Tagen. In dieser Zeitspanne liefen die Prozesse langsamer als in den ersten Tagen.

Dabei zeigte das kondensationsvernetzende Material RT 772 eine Auslaugrate, die für die Proben aus allen drei Untersuchungspositionen vergleichbar war und 125 bis 138 $\text{g/m}^2\text{a}$ betrug. Hohe Auslaugbeständigkeiten wurden bei den additionsvernetzenden Materialien beobachtet, besonders beim Silikon RTV 664. Die Massenverlustrate dieses Materials lag zwischen 7 $\text{g/m}^2\text{a}$ für die Probe aus der Gasphase bis 13 $\text{g/m}^2\text{a}$ bei der getauchten Probe.

Tabelle 16 Auslauggrößen der Silikonproben

Silikonprobe	Einwaage [g]	Oberfläche [cm ²]	Massenänderungen [%] nach entsprechenden Tagen				Flächenbezogene lineare Massenänderungsrate v_a [$\text{g/m}^2\text{a}$]			
			19	45	65	95	0-19	19-45	45-65	65-95
772-G	7.1301	24.20	-0.56	-1.05	-1.31	-1.66	319.2	200.3	141.0	125.1
772-GF	6.9782	24.07	-1.48	-2.21	-2.49	-2.85	822.1	299.5	148.6	127.6
772-F	7.0472	23.98	-1.97	-2.94	-3.30	-3.68	1110.6	401.3	193.7	137.5
N10-G	4.8373	20.99	-0.44	-1.20	-1.80	-2.43	193.3	247.7	250.3	176.4
N10-GF	4.80325	21.05	-1.75	-2.56	-3.10	-3.51	768.9	259.1	222.7	115.9
N10-F	4.909	20.98	-1.76	-2.62	-3.01	-3.31	789.4	283.1	168.3	84.1
E60-G	5.4793	21.76	-0.42	-0.50	-0.57	-0.63	203.8	28.7	31.4	19.6
E60-GF	5.5367	21.72	-1.23	-1.89	-2.10	-2.30	604.7	236.3	97.1	61.6
E60-F	5.49575	21.56	-1.59	-2.68	-3.12	-3.43	778.7	389.3	203.1	97.6
664-G	5.9159	21.55	-0.01	-0.03	-0.05	-0.07	5.8	6.2	11.0	7.1
664-GF	5.93475	21.59	-0.08	-0.13	-0.15	-0.18	41.4	19.5	10.6	10.7
664-F	5.94115	21.64	-0.06	-0.12	-0.16	-0.20	33.7	21.4	22.8	13.2
607-G	7.8838	24.56	-0.04	-0.14	-0.21	-0.28	22.7	45.7	43.1	27.0
607-GF	7.9513	24.51	-0.15	-0.31	-0.42	-0.53	96.0	72.5	65.5	41.0
607-F	7.8639	24.45	-0.14	-0.31	-0.43	-0.54	88.0	75.5	72.0	41.3

Die in Abb. 40 dargestellten Diagramme zeigen, dass die Auslaugung der untersuchten Silikone schneller erfolgte, wenn sie in Berührung mit Wasser waren. Eine Ausnahme ist das Einkomponenten-Silikon N10, dessen Massenverlustrate der Probe aus der Gasphase um den Faktor 2 höher war als die der getauchten Probe.

D.4.1.2 Diskussion der Auslaugversuche

Das Verhalten der untersuchten Silikone kann auf die Chemie ihrer Entstehung, ihrer Zusammensetzung und der verbleibenden Nebenprodukte zurückgeführt werden. Die Polyaddition ist dadurch gekennzeichnet, dass die auf diese Weise hergestellten Vulkanisate keine Nebenprodukte freisetzen. So wurde bei den additionsvernetzenden Materialien RTV 664 und RT 607 eine gute Auslaugbeständigkeit beobachtet. Die gemessenen Massenverluste sind wahrscheinlich durch eine geringe Auslaugung von Füllstoffen entstanden. Da die zwei unterschiedlichen Materialien in einem Gefäß untersucht worden waren, hatte die chemische Analyse der Lösungen keine Aussagekraft über die ausgelaugten Bestandteile einzelner Silikone und wurde nicht durchgeführt.

Die Einkomponenten Materialien werden bei Zutritt von Luftfeuchtigkeit und unter Abgabe von Nebenprodukten vulkanisiert. Dabei sind basische, saure und neutrale Systeme zu unterscheiden. Das Silikon E60 gehört zu einem sauren System, bei dem geringe Mengen von Essigsäure freigesetzt werden. Das Polysiloxan N10 ist ein neutrales Material und spaltet bei der Vulkanisation ein Oxim ab. Die freigesetzten Nebenprodukte können die Auslaugung von Silikonmaterialien wesentlich beeinflussen.

Die aus dem Polysiloxan E60 freigesetzte Essigsäure erniedrigt den pH-Wert des Wassers. Dadurch kann ein aggressiveres Medium entstehen, das eine stärkere Auflösung der Füllstoffe und höhere Massenverluste bewirken könnte. Darüber hinaus verdampft die Essigsäure relativ schnell und damit kann erklärt werden, warum die Probe in der Gasphase schon nach 25 Tagen keine weitere Massenverluste aufwies (Abb. 40 c). Durch die nahezu vollständige Freisetzung von Nebenprodukten entsteht ein stabiles Material.

Das zweite Einkomponenten Silikon N10 setzt als Nebenprodukt ein Oxim frei, das nach dem Vulkanisieren das Silikonsystem wahrscheinlich nicht vollständig verlässt. Oxime gehören zu den chemisch reaktiven Verbindungen, die in Wechselwirkung mit dem Polysiloxangerüst treten und im Silikonmaterial verbleiben könnten. Daher kann es längere Zeit dauern, bis das Nebenprodukt keinen Einfluss auf die Massenänderung des Silikons ausübt. Die Auslaugprozesse des Polysiloxans N10 haben vermutlich nach 95 Tagen keinen Endzustand erreicht und können nicht aussagekräftig interpretiert werden. Dabei spielen sich mehrere Prozesse parallel ab, die durch das Auslaugmedium und die Chemie des Materials beeinflusst werden können.

Die Einkomponenten Kautschuke zeichnen sich durch eine hohe Elastizität aus und ermöglichen dadurch, dass die Haftung zum Substrat stärkeren Belastungen ausgesetzt werden kann. Um den E-Modul zu erniedrigen, werden dem Silikonmaterial Weichmacher zugesetzt, die eine schwache Wechselwirkung mit dem Silikongerüst aufweisen [27]. Dies könnte zusammen mit anderen Additiven ausgelaugt worden sein und damit den beobachteten Massenverlust zur Folge gehabt haben.

Das kondensationsvernetzende Silikon RT 772 ist ein weiches, elastisches Material, das bei diesem Auslaugversuch eine starke Massenabnahme aufwies. Diese kann ebenfalls durch Auslaugung der Weichmacher oder Füllstoffe verursacht sein.

In der Zeitspanne zwischen 65 und 95 Tagen wurde ein geringer Einfluss des Auslaugmediums auf die Massenverlustrate beobachtet. Die Proben, die sich sowohl in der Wasserdampf-atmosphäre als auch im Wasser befanden, wiesen eine vergleichbare Auslaugrate auf. Dies könnte darauf hinweisen, dass bei einer Temperatur von 70°C und einer hohen Wasserdampf-feuchtigkeit eine Abbaureaktion abläuft [59]. Ein kondensationsvernetzendes Silikon spaltet bei der Vulkanisation einen kurzkettigen Alkohol ab. Unter der Voraussetzung, dass kleine Mengen des Alkohols im Polysiloxanmaterial verbleiben, kann es zum geringfügigen Abbau der Siloxanketten kommen. Dies würde wiederum eine Auslaugung der Additive erleichtern.

Das Verhalten von Silikonen unter Luft wurde im Rahmen dieser Versuche nicht bestimmt. Es ist aber nicht auszuschließen, dass eine Massenänderung durch das Aushärten des Silikonmaterials auftreten könnte. Die untersuchten Proben waren ca. 10 Tage alt und es ist nicht bekannt, wie lange die Nebenprodukte in den Einkomponenten und kondensationsvernetzenden Silikonen verbleiben können.

D.4.2 Korrosionsversuche 1

Die Beurteilung der Korrosionsprozesse erfolgte zunächst aufgrund der Massenänderung der Proben. Der zeitliche Verlauf der Massenänderungen ist in Abb. 41 dargestellt. Am Ende der Versuche, nach 225 Tagen, wurden die Beschichtungen und die sich darunter befindenden Korrosionsprodukte entfernt. Die Korrosionsschutzwirkung der untersuchten Beschichtungssysteme konnte anhand eines visuellen Vergleichs der von der Beschichtung entfernten Stahlproben mit den unbeschichteten Plättchen beurteilt werden. Darüber hinaus wurde der Massenverlust der Stahlproben ermittelt, der Auskunft über die Korrosionsgeschwindigkeit gab.

D.4.2.1 Massenänderung während der Korrosionsversuche

Die unbeschichteten Stahlproben wiesen eine Massenzunahme auf, die auf die Abscheidung von Korrosionsprodukten auf der Stahloberfläche zurückzuführen ist. Diese Messwerte entsprechen theoretisch der Menge an Sauerstoff, der mit Eisen reagiert und zur Bildung von Oxiden führt. Aber erst durch die Entfernung der Korrosionsprodukte ließ sich die Eisenmenge bestimmen, die dabei verbraucht wurde.

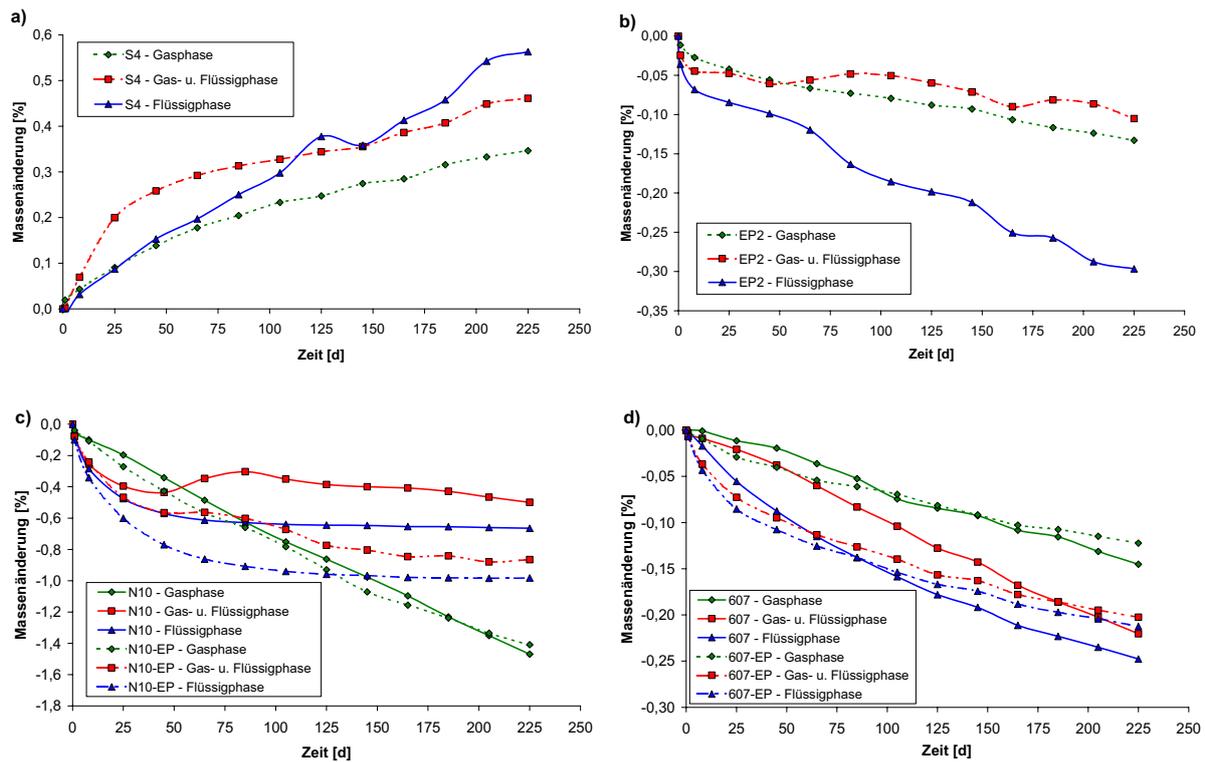


Abb. 41 Massenänderung der untersuchten Proben; a) Stahlprobe S4, b) Epoxy-lackprobe EP2, c) Silikonprobe N10, d) Silikonprobe RT 607

Die Beurteilung der Korrosionsprozesse anhand der Massenzunahme hat nur eine geringe Aussagekraft, weil die Korrosionsprodukte nicht vollständig am Stahlplättchen anhafteten. Sie lösten sich im Korrosionsmedium auf oder platzten ab. Dies wurde auch bei einer Probe in der Flüssigphase beobachtet (Abb. 41a), bei der nach 125 Tagen eine Massenabnahme infolge des Abplatzens der gebildeten Korrosionsprodukte erfolgte.

Alle beschichteten Proben zeigten eine Massenänderung, die auf zwei Prozesse zurückgeführt werden kann. Einerseits kann das Stahlplättchen unter der Beschichtung korrodieren und zur Massenzunahme führen. Andererseits ergibt sich durch Auslaugprozesse der Beschichtung eine Massenabnahme. Bei den Versuchen mit beschichteten Materialien ist der zweite Prozess gegenüber dem ersten dominant. Des Weiteren ist die Löslichkeit von Polysiloxanmaterialien sehr unterschiedlich und erfolgte nicht nur in der Flüssigphase, sondern wurde auch in der Gasphase festgestellt. Der Einfluss von Wasser und Wasserdampf auf Silikonmaterialien wurde im Kapitel D.4.1 besprochen.

Massenzunahme der Stahlproben unter den Silikonbeschichtungen

Die im Kapitel D.4.1 dargestellten Ergebnisse der Auslaugversuche wurden für die Berechnung der Massenzunahme der Metallproben unter den Silikonbeschichtungen verwendet. Diese Beschichtungen konnten durchgeführt werden, weil die Masse der ausgelaugten Silikone der jeweiligen Beschichtungsmasse entsprach und die weiteren Versuchsbedingungen wie z.B. Behandlung der Proben identisch waren. In Abb. 42 wurden die Massenänderungen der Stahlplättchen dargestellt, die durch das Einkomponenten Silikon E60 und das additionsvernetzende Polysiloxan RTV 664 geschützt waren.

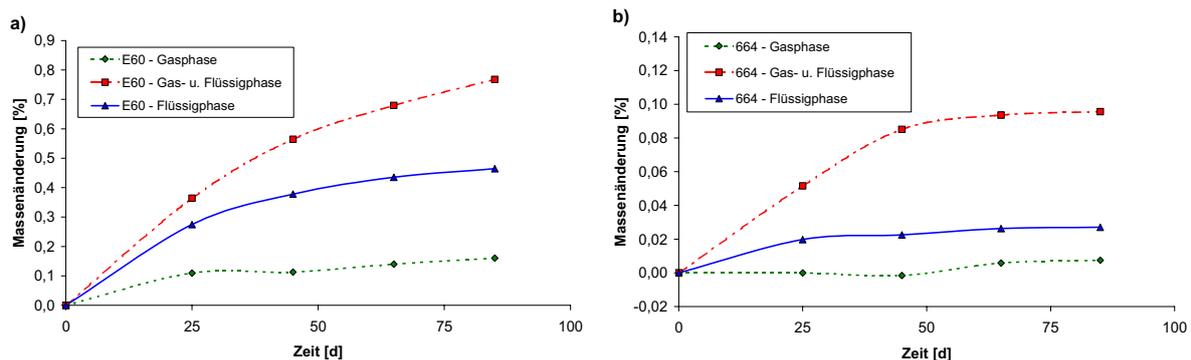


Abb. 42 Massenänderungen der Stahlproben unter den Silikonbeschichtungen; Polysiloxane: a) E60, b) RTV 664

Die Kurven zeigen eine geringe Massenzunahme der Stahlplättchen, die in den ersten 85 Tagen 1 % nicht überschritten. Dabei ist eine schnelle Korrosion der halb eingetauchten Proben zu beobachten. Die Massenzunahmekurven der sich unter dem additionsvernetzenden Material RTV 664 befindenden Stahlplättchen zeigen schon nach 50 Tagen einen flachen Verlauf. Dies könnte darauf hinweisen, dass die Korrosionsprozesse mit einer konstanter Geschwindigkeit ablaufen.

D.4.2.2 Massenverlust nach der Entfernung der Korrosionsprodukte

Die Schutzwirkung der untersuchten Beschichtungssysteme kann erst nach der Entfernung der Beschichtung und der Korrosionsprodukte beurteilt werden. In Abb. 43 wurde ein Histogramm dargestellt, das alle verwendeten Beschichtungssysteme anhand des Massenverlusts miteinander vergleicht.

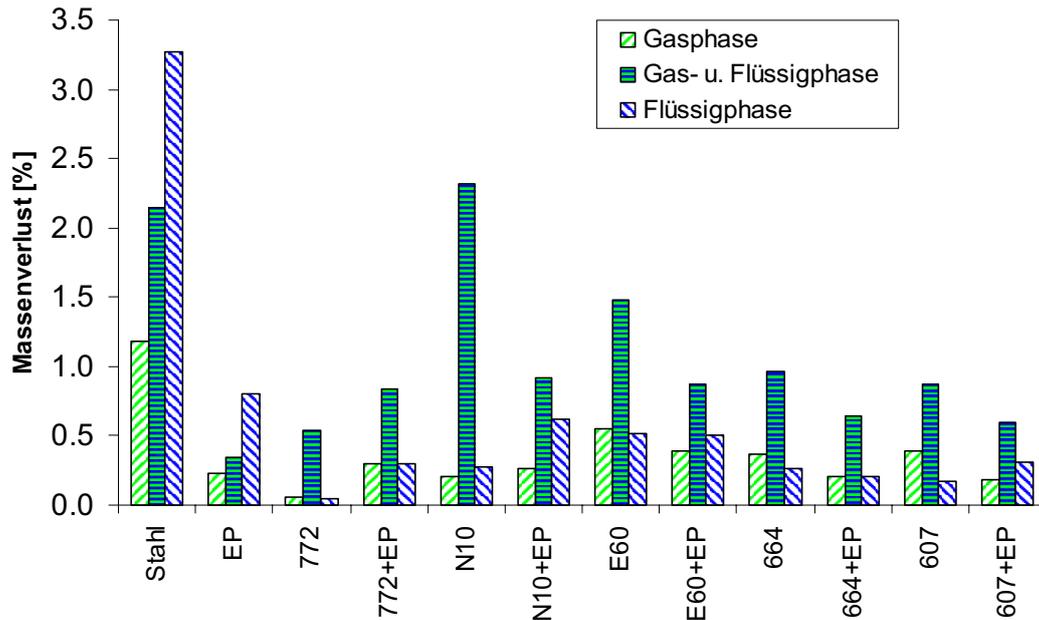


Abb. 43 Massenverlust der Stahlplättchen nach 225 Tagen

Unbeschichtete Stahlproben

Die Korrosion in warmen wässrigen Medien hat eine andere Form und führt zu einer anderen Metallzerstörung, als die durch Kaltwasser entstandene Korrosion. Mit steigender Temperatur nimmt die Korrosionsgeschwindigkeit zu, wobei bei offenen, sauerstoffhaltigen Systemen ein Maximum bei 70 – 80°C erreicht wird [41]. Dieses Maximum ist darauf zurückzuführen, dass oberhalb dieser Temperatur die Sauerstoffkonzentration stark abnimmt. In diesem Fall ist sie sogar so gering, dass trotz der Temperaturerhöhung die Korrosionsgeschwindigkeit verringert wird. Daher wurden die Experimente bei einer Temperatur von 70 °C durchgeführt.

Des Weiteren bewirkt das warme Wasser eine Veränderung der Leitfähigkeit. Dadurch wird die Verteilung der kathodischen und anodischen Bereiche, die an der Zerstörung eines Metalls beteiligt sind, beeinflusst. Bei der Korrosion durch Warmwasser tritt vorwiegend ein ungleichmäßiger Flächenabtrag auf [60]. Dies wurde bei den durchgeführten Korrosionsversuchen mit unbeschichteten Stahlplättchen bestätigt. Abb. 44 stellt die korrodierte Stahloberfläche dar, die eine narben- und muldenförmige Korrosion aufwies. Der Massenverlust der Probe in der Flüssigphase betrug über 3 %.

a) Gasphase



b) Gas- und Flüssigphase



c) Flüssigphase



Abb. 44 Unbeschichtete Stahlproben (S1) nach der Entfernung der Korrosionsprodukte (1,65 fache Vergrößerung)

Die Korrosionsprodukte, die durch Einwirkung des warmen Wassers entstanden, waren mit einer festen, etwas porösen Außenschicht umschlossen. Nach Klas [61] befinden sich tief im Korrosionsloch vorwiegend Eisen(II)-hydroxid und Eisen(II)-(III)-oxidhydrat von schwarzer Farbe. Die feste braune Außenschicht besteht ausschließlich aus Eisen(III)-oxidhydrat. Die Zusammensetzung der Korrosionsprodukte schwank jedoch je nach Art des angreifenden Wassers und der Dauer der Einwirkung.

Verschiedene Beschichtungssysteme

Jede Beschichtung bewirkte eine Verhinderung der Korrosion der darunter liegenden Stahlplättchen. Eine 150 µm starke Epoxydschicht zeigte einen besseren Korrosionsschutz in der Gasphase als im Wasser. Bei diesem Beschichtungssystem wurden nur diese Stellen der Proben durch das Korrosionsmedium angegriffen, die sich in Berührung mit Wasser befanden (Abb. 45). Auf der Oberfläche bildeten sich kraterförmige und nadelstichartige Vertiefungen und der höchste Massenverlust entstand bei den Proben in der Flüssigphase.

a) Gasphase



b) Gas- und Flüssigphase



c) Flüssigphase



Abb. 45 Stahlproben nach der Entfernung der Epoxydlack-Beschichtung (EP2) (1,65 fache Vergrößerung)

Die Schutzwirkung der Silikonbeschichtungen war vorzugsweise bei den ganz im Wasser getauchten Proben zu sehen. Die Massenverluste sind im Vergleich zu den Plättchen aus der Gasphase kaum zu unterscheiden. Bei den additionsvernetzenden Materialien RTV 664-F und RT 607-F sind die ermittelten Massenverluste sogar kleiner, als in der gashaltigen Atmosphäre. Dies deutet darauf hin, dass bei Silikonen nicht das Wasser sondern der Wasserdampf den entscheidenden Beitrag zum Korrosionsprozess leistet.

Eine starke Korrosion entstand jedoch bei den halb getauchten Proben, die mit Polysiloxanen beschichtet wurden. Im Allgemeinen entsteht Korrosion durch Potentialdifferenzen zwischen zwei Orten, die in elektrisch leitender Verbindung stehen. Bei den teilweise eingetauchten Metallen entstehen Lokalelemente durch die unterschiedliche Sauerstoffkonzentration [40]. Die unter Wasser liegenden Probenstellen des Metalls befinden sich in einer sauerstoffarmen Umgebung und werden daher als Anode zerstört. Über die Grenzfläche zwischen Wasser und Gasphase ist eine höhere Sauerstoffkonzentration vorhanden. Dort befinden sich die Kathodenbezirke des Metalls, die nicht korrodieren. In gleicher Weise wirken Risse und Spalte in Beschichtungen, die eine Unterrostung bewirken können. Die untersuchten Silikonbeschichtungen wiesen allerdings keine Risse oder Spalten auf, aber bilden keine Barriere für Wasserdampfmoleküle. Diese können in die Beschichtung eindringen und für die Lokalelemente ein elektrisch leitendes Milieu bilden.

D.4.2.3 Bedeutung der Korrosionsrate

Für eine Abschätzung der Lebensdauer technischer Bauteile ist bei einer gleichmäßigen Korrosion die flächenbezogene Massenverlustrate von großer Wichtigkeit. Die langandauernden Korrosionsvorgänge können durch Ermittlung der Massenverlust-Zeit-Kurven, die die Abhängigkeit der Korrosion von der Belastungsdauer berücksichtigen, beschrieben und ausgewertet werden. In Abb. 46 wurden drei flächenbezogene Massenverlustraten dargestellt, die sich wie folgt definieren lassen:

- Integrale flächenbezogene Massenverlustrate (Abb. 46a):

$$v_{\text{int}} = \frac{m_a}{t} \quad (v_{\text{int}} \cong \tan \alpha) \quad \text{Gl. 4}$$

- differentielle flächenbezogene Massenverlustrate (Abb. 46b):

$$v_{\text{dif}} = \frac{dm_a}{dt} \quad (v_{\text{dif}} \cong \tan \beta) \quad \text{Gl. 5}$$

- lineare flächenbezogene Massenverlustrate (Abb. 46c):

$$v_{\text{lin}} = \frac{m_a(t_2) - m_a(t_1)}{t_2 - t_1} \quad (v_{\text{lin}} \cong \tan \gamma) \quad \text{Gl. 6}$$

wobei m_a der flächenbezogene Massenverlust nach Gl. 7 und $m_a(t_1)$ bzw. $m_a(t_2)$ ist der flächenbezogene Massenverlust bei der Belastungsdauer t_1 bzw. t_2 ist.

$$m_a = \frac{|\Delta m|}{A} \quad \text{Gl. 7}$$

Eine praktische Bedeutung hat die lineare flächenbezogene Massenverlustrate, die eine Extrapolation der Massenverlust-Zeit-Kurve zur längeren Belastungsdauer ermöglicht. Dadurch

kann die Lebensdauer technischer Bauteile aus unterschiedlichen Werkstoffen abgeschätzt und miteinander verglichen werden.

Da das Ziel der ersten Korrosionsversuche die Beurteilung unterschiedlicher Beschichtungssysteme war und dabei viele Proben untersucht worden waren, konnte am Ende der Versuche nur ein Punkt des Massenverlustes ermittelt werden. Dies gibt kein deutliches Bild der abgelaufenen Korrosionsvorgänge und ermöglicht nur die integrale Korrosionsrate zu berechnen. Eine Auskunft über die Korrosionsprozesse geben jedoch die Verläufe der Massenzunahmekurven, die in Abb. 41 und Abb. 42 dargestellt wurden. Die Diagramme zeigen, dass nach gewisser Zeit, besonders in der letzten Phase der Versuche keine raschen Massenänderungen zu sehen sind. Darüber hinaus ist die integrale Korrosionsrate größer, als die aus dem geradlinigen Verlauf der Massenverlustkurve. Das bedeutet, dass diese Korrosionsgröße einen maximalen Wert angibt, der beim ebenmäßigen Flächenabtrag entstehen könnte.

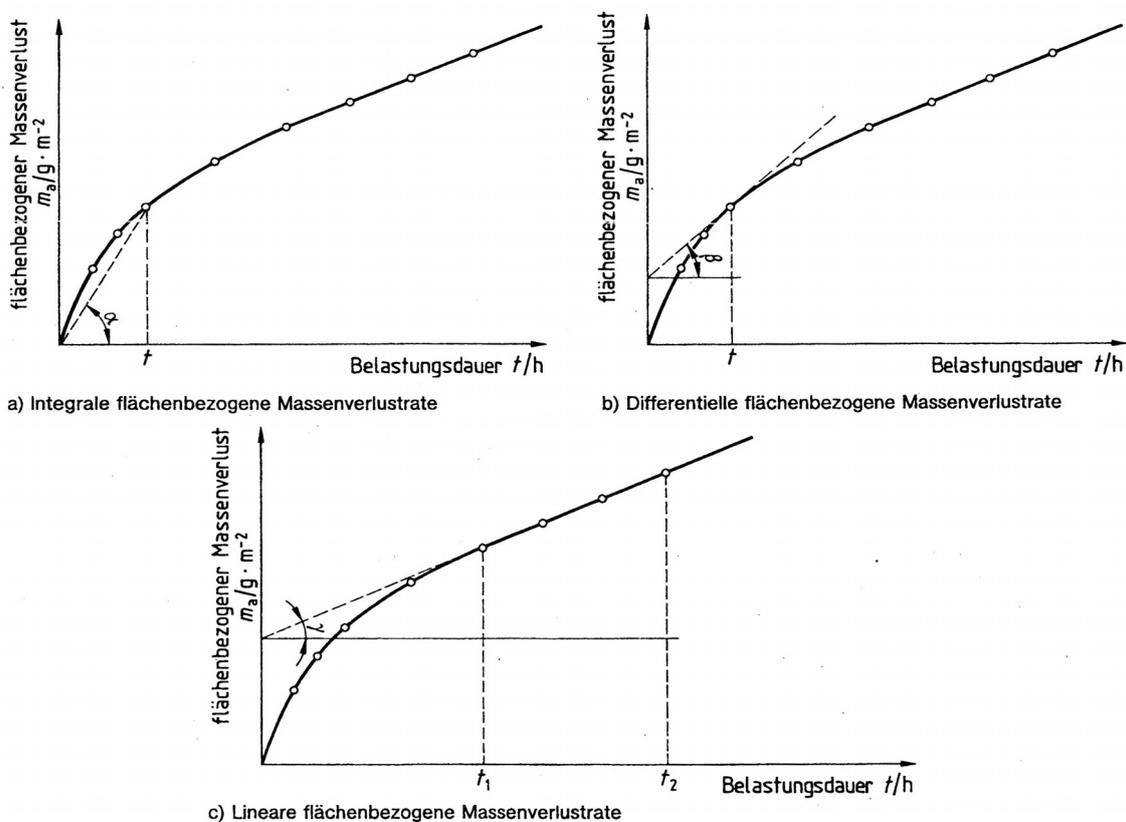


Abb. 46 Flächenbezogene Massenverlustraten

Eine völlig gleichmäßige Korrosion findet jedoch nur in dem Falle statt, wenn die Korrosionsprozesse auf der ganzen Oberfläche gleichmäßig verteilt und wirksam sind. Die vorhandenen Versuchsbedingungen, die durch eine erhöhte Temperatur und einen hohen Feuchtigkeitsgehalt gekennzeichnet waren, förderten aber einen lokalen, ungleichmäßigen Flächenabtrag. Alle unbeschichteten Stahlplättchen, alle Proben aus der Gas-Flüssigphase und die meisten Proben aus Wasser zeigten eine Lokalkorrosion. Nur einzelne Proben, vorwiegend aus der Gasphase, waren durch die untersuchten Beschichtungssysteme so gut geschützt, dass nach 225 Tagen keine signifikanten Korrosionserscheinungen festgestellt wurden. Zur Auswertung

dieser Systeme wurde somit die gleichmäßige Korrosion in Betracht gezogen. Es ist dabei nicht auszuschließen, dass nach längerer Zeit ein örtlicher Flächenabtrag entstehen könnte. Daher hat die flächenbezogene Korrosionsrate nur eine theoretische Bedeutung, wobei diejenigen Korrosionsgrößen von größerer Wichtigkeit sind, die die Narben- und Lochkorrosion beschreiben.

Das kondensationsvernetzende Silikon RT 772 und das Einkomponenten Material N10 gewährleisteten eine gute Schutzwirkung sowohl in der Gas- als auch in der Flüssigphase. Die Massenverluste und die Oberflächenänderungen waren so gering, dass in diesem Fall von Korrosion nicht gesprochen werden kann. Die berechneten flächenbezogenen Korrosionsraten für die anderen Beschichtungssysteme geben lediglich Auskunft darüber, wie sich die Prozesse beim ermittelten Massenverlust weiter entwickelt hätten, wenn es einen gleichmäßigen Flächenabtrag gegeben hätte.

D.4.2.4 Diskussion der Korrosionsversuche 1

Je nach der Art der Korrosion wurden entsprechende Korrosionsgrößen berechnet. Der gleichmäßige Flächenabtrag ist durch den flächenbezogenen Massenverlust m_a und die flächenbezogene Massenverlustrate v gekennzeichnet. Bei der ungleichmäßigen Korrosion spielen die mittlere Angriffstiefe l , die maximale Angriffstiefe l_{max} und die maximale Eindringgeschwindigkeit w_{lmax} eine wichtigere Rolle.

Die berechneten Korrosionsgrößen aus der ersten Korrosionsserie sind Tabelle 17 zu entnehmen. Für diese Berechnung wurde der nach 225 Tagen ermittelte Massenverlust verwendet.

Tabelle 17 Berechnete Korrosionsgrößen aus dem Korrosionsversuch 1

Gasphase	Einwaage [g]	dm [mg]	dm [%]	A [cm ²]	ma [g/m ²]	v [g/m ² a]	L [μm]	Lmax [μm]	w1max [μm/a]
S-G Mittelwert	13,0952	154,5	1,18	14,82	104,27	169,15	101,1	172,3	279,4
EP-G Mittelwert	13,4405	30,5	0,23	15,31	19,91	32,29	-	-	-
772-G	13,1212	7,1	0,06	14,86	4,79	7,77	-	-	-
772+EP-G	13,3900	41,4	0,30	15,27	27,09	43,94	-	-	-
N10-G	13,2156	29,0	0,21	14,96	19,36	31,41	-	-	-
N10+EP-G	13,2753	35,5	0,26	15,14	23,42	37,99	-	-	-
E60-G	12,9262	72,1	0,55	14,63	49,28	79,94	56,1	130,0	210,9
E60+EP-G	13,4265	54,3	0,40	15,28	35,52	57,62	54,1	65,0	105,4
664-G	13,0338	47,6	0,37	15,10	31,53	51,15	42,3	76,0	123,3
664+EP-G	13,4505	29,7	0,21	15,30	19,39	31,45	-	-	-
607-G	13,1864	52,2	0,39	14,91	35,00	56,78	42,2	95,0	154,1
607+EP-G	13,3864	26,0	0,19	15,23	17,05	27,66	-	-	-

Gas- und Flüssigphase	Einwaage [g]	dm [mg]	dm [%]	A [cm²]	ma [g/m²]	v [g/m²a]	L [µm]	Lmax [µm]	w1max [µm/a]
S-GF Mittelwert	13,0983	282,0	2,15	14,84	190,02	308,25	171,7	364,3	590,9
EP-GF Mittelwert	13,3876	45,6	0,34	15,28	29,86	48,43	103,4	194,0	314,7
772-GF	13,1694	71,1	0,54	14,86	47,84	77,61	103,0	240,0	227,1
772+EP-GF	13,2887	111,9	0,83	15,30	73,13	118,64	53,5	112,0	181,7
N10-GF	13,1825	304,6	2,31	14,84	205,18	332,86	166,8	292,0	473,7
N10+EP-GF	13,4554	124,1	0,91	15,33	80,95	131,32	120,1	264,0	428,3
E60-GF	13,1811	194,9	1,48	14,88	130,97	212,47	170,5	344,0	558,0
E60+EP-GF	13,4554	118,0	0,87	15,29	77,13	125,13	69,9	153,0	248,2
664-GF	13,2222	127,4	0,96	15,03	84,77	137,52	97,8	244,0	395,8
664+EP-GF	13,3610	86,6	0,64	15,12	57,25	92,88	61,7	137,0	222,2
607-GF	13,1381	113,9	0,87	14,80	76,96	124,84	118,1	248,0	402,3
607+EP-GF	13,3064	80,6	0,60	15,17	53,11	86,16	63,0	132,0	214,1
Flüssigphase	Einwaage [g]	dm [mg]	dm [%]	A [cm²]	ma [g/m²]	v [g/m²a]	L [µm]	Lmax [µm]	w1max [µm/a]
S-F Mittelwert	13,1046	428,6	3,27	14,84	288,82	468,53	183,4	354,5	575,1
EP-F Mittelwert	13,4446	108,3	0,80	15,32	70,69	114,67	101,3	249,5	404,7
772-F	13,1500	5,9	0,05	14,85	3,99	6,47	-	-	-
772+EP-F	13,3956	40,6	0,29	15,31	26,50	42,98	55,7	125,0	202,8
N10-F	13,1486	37,7	0,28	14,83	25,41	41,22	-	-	-
N10+EP-F	13,3634	84,0	0,62	15,20	55,23	89,59	67,5	163,0	264,4
E60-F	13,0901	66,8	0,51	14,70	45,43	73,69	63,1	111,0	180,1
E60+EP-F	13,4149	68,9	0,50	15,38	44,76	72,62	62,0	156,0	253,1
664-F	13,2652	34,4	0,26	15,00	22,95	37,23	39,8	92,0	149,2
664+EP-F	13,4366	29,7	0,21	15,29	19,40	31,47	66,8	128,0	207,6
607-F	13,0753	24,1	0,18	14,81	16,26	26,37	35,5	57,0	27,4
607+EP-F	13,3906	42,0	0,31	15,30	27,44	44,51	62,5	130,0	210,9

Eine mulden- und lochförmige Korrosion entsteht, wenn sich auf der Oberfläche örtlich engbegrenzte Anodenbereiche ausbilden, wo das Metall mit erhöhter Geschwindigkeit in Lösung geht. Dabei wird die gesamte übrige Oberfläche nur wenig oder überhaupt nicht angegriffen. Diese Korrosion führt je nach der Verteilung und der Größe der anodischen Bereiche bei gegebener Leitfähigkeit des Mediums zu örtlich flachen Narben oder scharfen Anfressungen bis zur Durchlöcherung.

Alle unbeschichteten Stahlproben, unabhängig von der Untersuchungsposition, zeigten einen ungleichmäßigen Flächenabtrag mit tiefen Narben. In den 3 mm dicken Stahlplättchen, die sich im Wasser befanden, entstanden über 300 µm tiefe Löcher und Mulden. Die korrodierten Oberflächen wurden fotografiert und mit Hilfe vom Bilderbearbeitungsprogramm „Photoshop“ berechnet. Der Anteil der korrodierten Oberfläche betrug im Mittel:

- Stahlproben in der Gasphase: 18 %
- Stahlproben in der Gas- und Flüssigphase: 22 %
- Stahlproben in der Flüssigphase: 28 %

In der Gasphase hat sich der Epoxydlack als Korrosionsschutz bewährt, da er für Gasmoleküle eine dichte Sperrschicht bildete. Auf der Stahloberfläche wurden keine signifikanten Anzeichen von Korrosion festgestellt. Die Stahlplättchen unter den einzelnen Silikonbeschichtungen wiesen jedoch aufgrund hoher Wasserdampfdurchlässigkeit flache Anfressungen auf.

Die additionsvernetzenden Materialien RTV 664 und RT 607 und das Einkomponenten Silikon E60 besaßen kleine nadelstichartige Löcher mit einer mittleren Tiefe von 40 und 60 μm .

Die Stahlplättchen in der Gasphase, die durch die Doppelbeschichtungssysteme Epoxydlack-Silikon geschützt waren, zeigten keine Veränderungen der Stahloberfläche. Nur bei der Beschichtung Epoxydlack-Silikon E60 wurden geringe Anfressungen beobachtet, die in diesem Fall schwer zu erklären sind. Es ist dabei nicht auszuschließen, dass, bevor die Lackschicht aufgetragen wurde, eine Verunreinigung des Stahlplättchens vorhanden war, die zur Korrosion geführt haben könnte.

Die Schutzwirkung der reinen Epoxyd-Beschichtung war im Wasser wesentlich schlechter. Dabei wurde eine nadelstichartige Lochkorrosion beobachtet. Die mittlere Tiefe der Löcher betrug ca. 100 μm , wobei stellenweise ein maximaler Wert von 250 μm erreicht wurde. Diese Korrosionsart ist für die Lebensdauer technischer Bauteile sehr gefährlich. Die Vertiefungen dringen in das Stahlmaterial ein und bewirken eine Verringerung der Festigkeit. Da sich die Korrosionsprodukte auf der Oberfläche nicht ausbreiten, kann das Bauteil in großem Maße beschädigt sein, bevor die Korrosion beobachtet wird.

Die Wasserbeständigkeit der Epoxydharz-Beschichtungen ist hauptsächlich abhängig von der Menge und Art des Härter und dem verwendeten Lösemittel. Diese Epoxydharzsysteme weisen eine hohe Retention des Lösemittels auf, das in der Beschichtung verbleiben kann [40]. Hierdurch kann bei der Belastung mit Flüssigkeiten eine Quellung und Blasenbildung auftreten. Dies ermöglicht eine Diffusion des Wassers zum Stahlsubstrat und ruft bei unterschiedlicher Sauerstoffkonzentration eine Lochfraßkorrosion hervor. In Abb. 47 ist die mit Hilfe eines optischen Mikroskops aufgenommene Oberfläche der Epoxydlack-Beschichtung dargestellt, auf der nach 225 Tagen eine Vielzahl von Blasen entstanden waren.

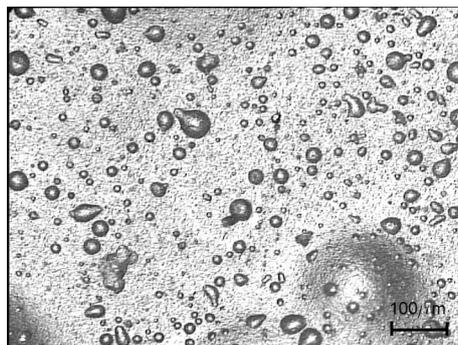


Abb. 47 Oberfläche der Epoxyd-Beschichtung nach 225 Tagen

Die Bedingungen an der Grenzschicht zwischen flüssiger und gasförmiger Phase bewirkten eine starke, ungleichmäßige Korrosion aller halbgetauchten, beschichteten Stahlproben. Die einzelnen Silikonbeschichtungen gewährleisteten keinen vollständigen Korrosionsschutz. Die tiefsten Löcher bis 300 μm wurden unter den aus Einkomponenten Silikon hergestellten Beschichtungen gemessen. Hierbei wirkten sich die Doppelbeschichtungssysteme Epoxydlack-Polysiloxan positiv aus, die einen besseren Korrosionsschutz gewährleisteten, als die einzelnen Epoxydlack- oder Silikonbeschichtungen. Die äußere Polysiloxanschicht stellte

eine Barriere gegen Wasser dar, wobei die Wasserdampfkorrosion durch die innere Epoxydschicht gehemmt wurde.

Einen großen Einfluss auf die Korrosionsschutzwirkung hat die Haftung einer Beschichtung zum Substratmaterial. Das guthaftende Polysiloxan RT 772 wies einen besseren Korrosionsschutz als die anderen einzelnen Silikonbeschichtungen auf. Nach der Entfernung der Beschichtung wurde subjektiv, durch manuelle Abreißtests, festgestellt, dass die Haftung des Materials RT 772 zur Stahloberfläche besser war, als die zum Epoxydlack. Die erzielten Ergebnisse mit dem Silikon RT 772 bestätigen eine bessere Schutzwirkung des Systems ohne zusätzliche Epoxydlackschicht in der Gas- und Flüssigphase. In Abb. 48 wurde das Aussehen der getauchten Stahlplättchen dargestellt.

Beschichtung: Silikon RT 772



Beschichtung: Epoxydlack und Silikon RT 772



Abb. 48 Getauchte Stahlproben nach der Entfernung der Silikonbeschichtung RT 772
(2 fache Vergrößerung)

D.4.3 Korrosionsversuche 2

Die Ergebnisse aus den ersten Korrosionsversuchen zeigten, dass eine einfache Polysiloxanschicht keinen vollständigen Korrosionsschutz, besonders bei den halbgetauchten Proben, gewährleistete. Daher wurden in einem zweiten Versuch Beschichtungen mit pigmentiertem Silikonmaterial verwendet. Als Beschichtungsmaterial konnte das kondensationsvernetzende Polysiloxan RT 772 eingesetzt werden, das in ersten Korrosionsversuchen aufgrund dauerhafter Adhäsion den besten Korrosionsschutz aufwies. Als Alternative stand der additionsvernetzende Silikonkautschuk RT 622 zur Verfügung.

Nach Sixt [62] ist in Tabelle 18 der Einfluss der Pigmentierung auf die Verarbeitungs- sowie mechanischen Eigenschaften der Silikone RT 622 und RT 772 dargestellt.

Tabelle 18 Einfluss der Pigmentierung auf die Silikoneigenschaften

Material	Zugfestigkeit	Reiss- dehnung	Weiterreiss- widerstand	Härte	Viskosität
[-]	[Mpa]	[%]	[N/mm]	Shore A	[mPas]
RT 622	>5	>400	>15	26	12 000
RT 622 50 Gew-% Zn	4.4	554	23	33	28 000
RT 622 75 Gew-% Zn	2.8	440	6.6	50	249 600
RT 622 50 Gew-% Fe-Glimmer		400	9.1	41	45 000
RT 772	2.5	250	4	35	22 000
RT 772 50 Gew-% Zn	-	-	-	-	265 600
RT 772 75 Gew-% Zn	-	-	-	-	4 424 000
RT 772 50 Gew-% Fe-Glimmer	3.3	80	6.8	63	44 000

Eine Pigmentbeladung von 50 Gew-% Zn-Staub bzw. Fe-Glimmer erhöht die Viskosität des additionsvernetzenden Silikons RT 622 höchstens auf 45 000 mPas. Dabei konnte das Material im Airless-Spritzverfahren appliziert werden. Des weiteren bewirkte die Pigmentierung keine signifikante Änderung der Reißdehnung und somit der Elastizität.

Die Ausgangsviskosität des kondensationsvernetzenden Materials RT 772 betrug 22 000 mPas und wurde durch die Pigmentierung mit Zn-Staub auf 265 000 mPas erhöht. Dies könnte sich auf die Verarbeitung negativ auswirken, so dass das Material nicht mehr spritzbar wäre. Ferner weist das Silikon RT 772 eine geringere mechanische Festigkeit als das Material RT 622 auf. Daher wurden die zweiten Korrosionsversuche mit dem Polysiloxan RT 622 durchgeführt, das bis 50 Gew-% mit Zn-Staub bzw. Fe-Glimmer beladen wurde.

D.4.3.1 Ergebnisse der Korrosionsversuche 2

Die zweiten Korrosionsversuche mit pigmentiertem Polysiloxan RT 622 wurden nach 140 Tagen beendet. Das Aussehen der Stahlplättchen wurde nach der Entfernung der Beschichtung dokumentiert. Abb. 49 zeigt die Stahlproben, die 140 Tage durch Polysiloxanbeschichtungen geschützt waren.

Die 5 mm dicken Polysiloxanbeschichtungen gewährleisteten eine Korrosionsschutzwirkung der in Wasser und in der Gasphase untersuchten Proben. Nach der Entfernung der Beschichtung wiesen die Stahlplättchen keine Korrosionsflecken auf und waren nur mit den guthaftenden Resten des Silikonmaterials bedeckt. Eine deutliche Korrosion war aber bei den halbgetauchten Proben zu sehen. Die Stahloberfläche war zur Hälfte mit schwarzen und braunen Korrosionsprodukten bedeckt. Die beste Schutzwirkung von den halbgetauchten Proben zeigte das aus einer handelsüblichen Zinkfarbe und Polysiloxan bestehende Beschichtungssystem.

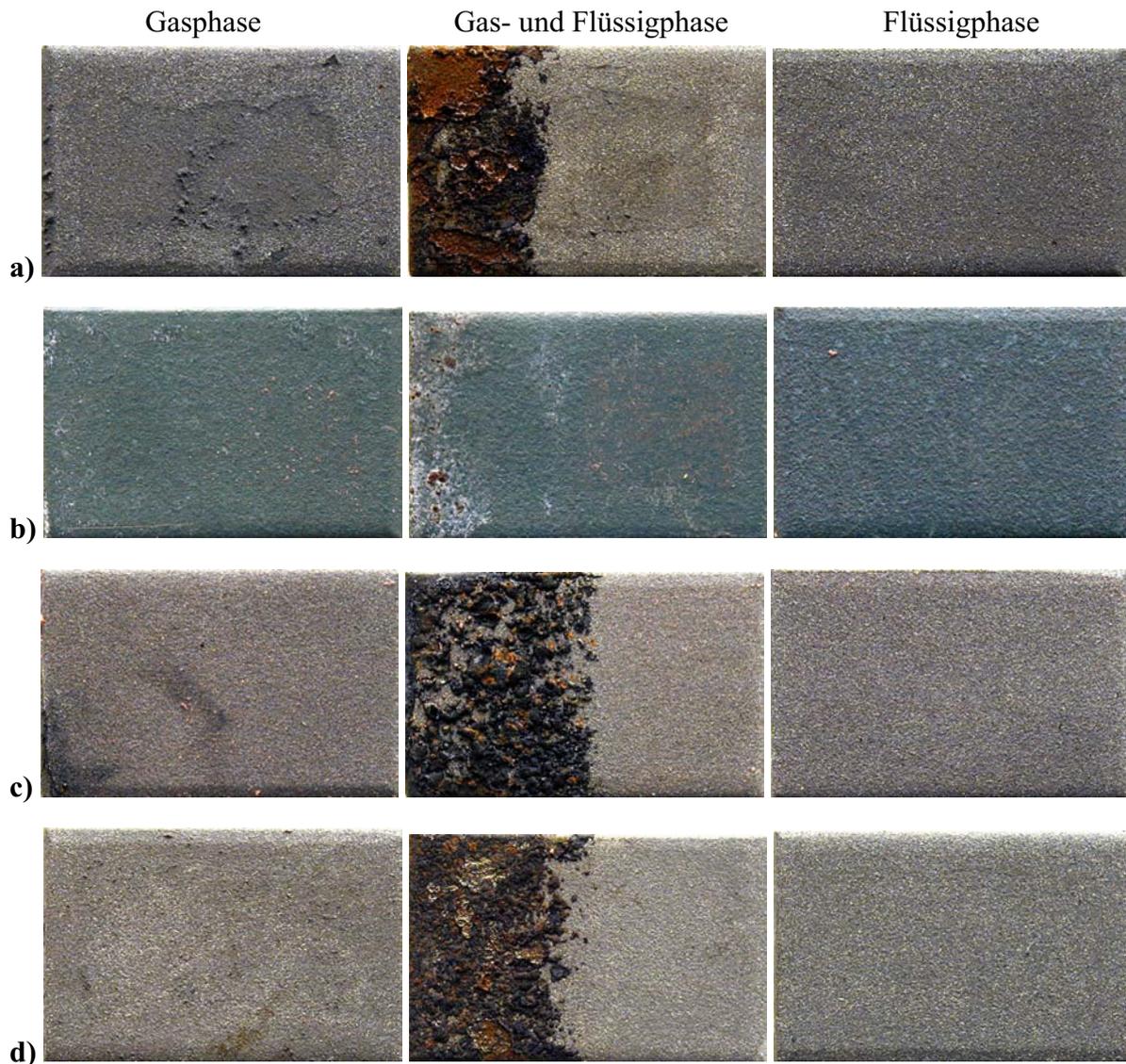


Abb. 49 Stahlplättchen nach 140 Tagen nach der Entfernung der Beschichtung;
 Beschichtungssysteme: a) B1 mit Fe und Zn; b) B2 Zinkfarbe mit Silikon;
 c) B3 ohne Schutzpigmente; d) B4 mit Zn; (1,65 fache Vergrößerung)

Bei den nach 35, 70 und 105 Tagen durchgeführten Probenahmen wurde eine ähnliche Situation festgestellt. Die Korrosionsprodukte waren nur bei den halbgetauchten Plättchen zu sehen. Die in Wasser und in der Gasphase untersuchten Proben korrodierten nicht. Ebenfalls wurde keine Korrosion der mit Zinkfarbe gestrichenen Plättchen beobachtet.

D.4.3.2 Beurteilung der Korrosionsprozesse

Nach 140 Tagen wurde festgestellt, dass die in Wasser und in der Gasphase untersuchten Proben keine Anzeichen von Korrosion aufwiesen. Für diese Proben wurden somit keine Berechnungen der Korrosionsgrößen durchgeführt.

Die korrodierten halbgetauchten Proben wurden von Korrosionsprodukten befreit. In Abb. 50 ist das Aussehen der Stahlplättchen dargestellt, die 140 Tage untersucht wurden.



Abb. 50 Stahlproben nach der Entfernung der Beschichtungen und Korrosionsprodukten (1,65 fache Vergrößerung)

Im Gegensatz zu den Proben aus den ersten Korrosionstests wiesen die halbgetauchten Stahlproben eine andere Korrosionsart auf. Die Vertiefungen auf der Oberfläche waren wesentlich flacher und nahezu gleichmäßig auf der getauchten Probenhälfte verteilt. Daher wurden für die Berechnungen ein gleichmäßiger Flächenabtrag angenommen.

Das Beschichtungssystem B2 bestand aus einer 60 µm dicken Zinkfarbe-Beschichtung, auf die eine 5 mm starke Polysiloxanschicht aufgetragen wurde. Am Ende des Versuchs war die Adhäsion zwischen der Zinkfarbe und dem Stahlsubstrat so gut, dass sie vom Stahl nicht entfernt werden konnte. Für die Beurteilung der Korrosion wurde die Massenänderung der mit Zinkfarbe beschichteten Plättchen ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 19 zusammengestellt. Anhand der visuellen Beobachtungen wurden nur bei der halbgetauchten Probe B2-P11-GF nach 140 Tagen kleine Korrosionsflecken festgestellt (Abb. 49). Alle anderen Plättchen wiesen auf der Oberfläche keine Korrosionsprodukte auf. Die ermittelten Massenzunahmen sind sehr gering und haben 0,1 % nicht überschritten.

Tabelle 19 Massenänderung der mit Zinkfarbe beschichteten Proben

Beschichtungssystem B2		Einwaage [g]	dm ₁ [mg]	dm ₂ [%]
35 T	B2-P1-G	12.9089	0.3	0.00
	B2-P2-GF	12.7242	2.1	0.02
	B2-P3-F	12.7472	0.9	0.01
70 T	B2-P4-G	12.898	1.8	0.01
	B2-P5-GF	12.8816	3.3	0.03
	B2-P6-F	13.1046	5.9	0.05
105 T	B2-P7-G	12.8031	3.6	0.03
	B2-P8-GF	13.0442	0.4	0.00
	B2-P9-F	12.9806	6.5	0.05
140 T	B2-P10-G	13.0546	6	0.05
	B2-P11-GF	12.7928	7.4	0.06
	B2-P12-F	13.1759	11.1	0.08

Bei den anderen Beschichtungssystemen korrodierten ebenfalls nur die halbgetauchten Proben. Die in Wasser und in der Gasphase untersuchten Plättchen wiesen keine Anzeichen von Korrosion auf. Daher wurden die Berechnungen der Korrosionsgrößen nur für die halbgetauchten Proben durchgeführt und sind der Tabelle 20 zu entnehmen.

Tabelle 20 Korrosionsgrößen der halbgetauchten Proben

Gas- und Flüssigphase		Dauer [d]	Einwaage [g]	dm ₁ [mg]	dm ₂ [%]	A [cm ²]	ma [g/m ²]	v [g/m ² a]
System B1	B1-P2-GF	35	13.8236	-57.1	-0.41	15.65	36.50	380.61
	B1-P5-GF	70	13.8369	-107.5	-0.78	15.62	68.84	358.94
	B1-P8-GF	105	12.7927	-206.2	-1.61	14.77	139.57	485.16
	B1-P11-GF	140	12.8674	-254.3	-1.98	14.78	172.09	448.67
System B3	B3-P2-GF	35	13.7876	-58	-0.42	15.65	37.06	386.47
	B3-P5-GF	70	13.7888	-99.6	-0.72	15.40	64.67	337.23
	B3-P8-GF	105	12.8266	-235.6	-1.84	14.84	158.73	551.77
	B3-P11-GF	140	12.4031	-302.9	-2.44	14.42	210.12	547.82
System B4	B4-P2-GF	35	13.4862	-58.1	-0.42	15.62	37.20	387.89
	B4-P5-GF	70	13.7243	-100.1	-0.73	15.55	64.38	335.71
	B4-P8-GF	105	12.6422	-198.4	-1.57	14.71	134.91	468.98
	B4-P11-GF	140	12.87	-267.2	-2.08	14.88	179.54	468.09

Das Beschichtungssystem B3 bestand aus dem unpigmentierten Silikonmaterial und wies den höchsten flächenbezogenen Massenverlust m_a , der nach 140 Tagen 210 g/m^2 betrug. Bei den Beschichtungen B1 und B4 war der Massenverlust m_a nahezu identisch und betrug entsprechend 172 g/m^2 und 179 g/m^2 . Diese Beschichtungssysteme hatten einen ähnlichen Aufbau und der einzige Unterschied bestand in einer Fe-Glimmer Deckschicht, die sich in der Beschichtung B1 befand. Das Ergebnis zeigt somit auf den geringen Einfluss des Fe-Glimmers im Silikonmaterial als Diffusionssperrschicht.

D.4.3.3 Diskussion der Korrosionsversuche 2

Die pigmentierten Beschichtungssysteme gewährleisteten keinen Korrosionsschutz der halbgetauchten Proben. Bei der Entfernung der Beschichtung wurde beobachtet, dass zwischen dem Silikon und dem Stahlsubstrat keine Adhäsion mehr vorhanden war. Die hohe Wasserdampfdurchlässigkeit von Polysiloxanen ist für die Schwächung der Haftung verantwortlich. Ferner ist die Korrosion, wie bei den ersten Versuchen, durch eine unterschiedliche Sauerstoffkonzentration in den Zonen der Wasserlinie verglichen mit den tiefer liegenden Bereichen entstanden. In Abb. 51 sind die zeitlichen Verläufe des flächenbezogenen Massenverlusts der halbgetauchten Proben dargestellt.

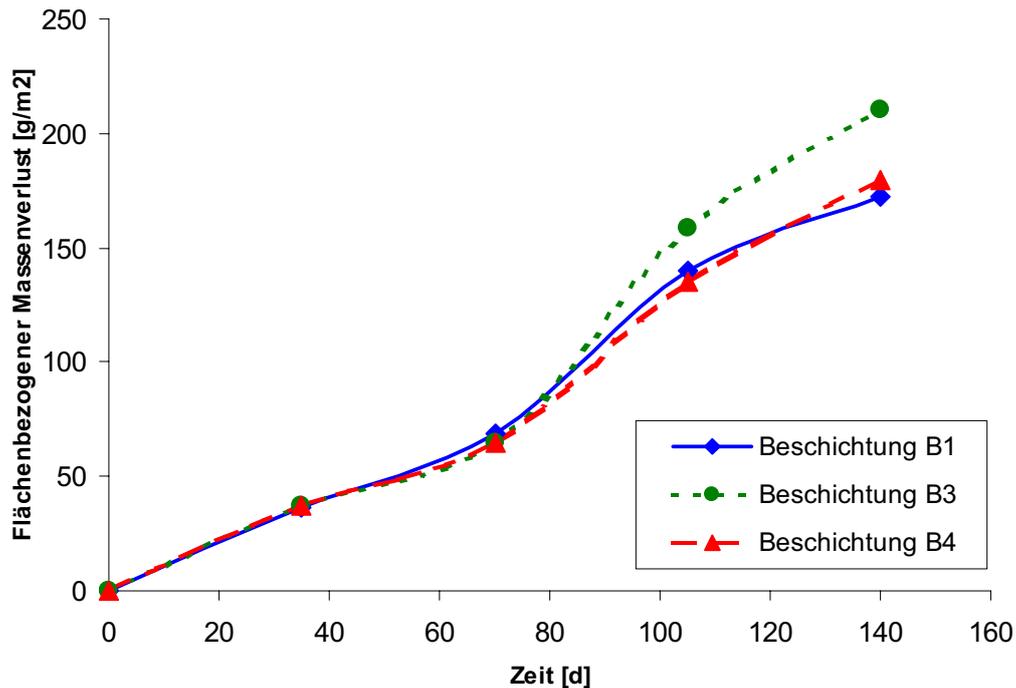


Abb. 51 Flächenbezogener Massenverlust der halbgetauchten Proben

Die ermittelten Massenverlust-Zeit-Kurven zeigen dass, die Korrosionsprozesse nach 140 Tagen kein Gleichgewicht erreicht haben. Die Versuche wurden zwar durch die Temperatur- und Feuchtigkeitserhöhung forciert, weisen aber trotzdem die flächenbezogenen Massenverlusten hohe Schwankungen auf. Daher kann der weitere Verlauf der Korrosion nur abgeschätzt werden.

Die Schutzwirkung der an Pigmenten angereicherten Beschichtungssysteme B1 und B4 ist am Ende dieser Untersuchung besser als die der unpigmentierten Beschichtung B3. Dies ist vor allem auf die Anwesenheit des Zn-Staubes zurückzuführen. Der sich in der Beschichtung B1 befindende Fe-Glimmer bewirkte im Vergleich zum System B4 eine geringe Verbesserung des Korrosionsschutzes.

Die durchgeführten Versuche führten zu dem Ergebnis, dass die pigmentierten Polysiloxane keinen vollständigen Korrosionsschutz gewährleisten können. Es ist notwendig direkt an das Stahlsubstrat eine zusätzliche Beschichtung z.B. aus Zinkfarbe aufzutragen, die mit dem Polysiloxanmaterial bedeckt wird. In Abb. 52 ist ein optimales Beschichtungssystem dargestellt, das für den langzeitigen Korrosionsschutz geeignet sein könnte. Es besteht aus einer Zinkfarbe-Beschichtung (5), auf die eine 1 mm dicke mit Zn-Staub pigmentierte Polysiloxanschicht (2) aufgetragen wird. Die weitere Silikonschicht (3) enthält keine Pigmente mehr und ist für den mechanischen Schutz verantwortlich.

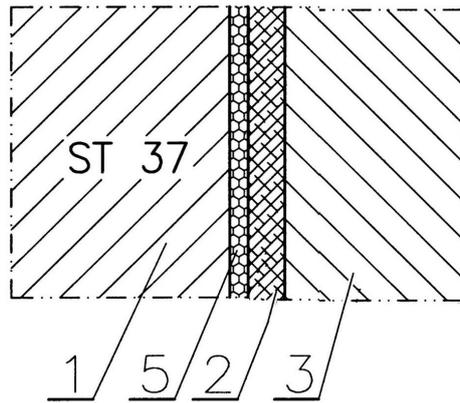


Abb. 52 Korrosionsschützendes Beschichtungssystem; 1 - Stahlsubstrat, 2 – Silikon mit 50 Gew-% Zn-Staub, 3 – Silikon ohne Pigmentierung, 5 - Zinkfarbe

D.4.4 Einfluss des pH-Werts

Der pH-Wert, der in beiden Korrosionsversuchen verwendeten Lösungen, wurde bei jeder Probenahme ermittelt und ist in Abb. 53 dargestellt.

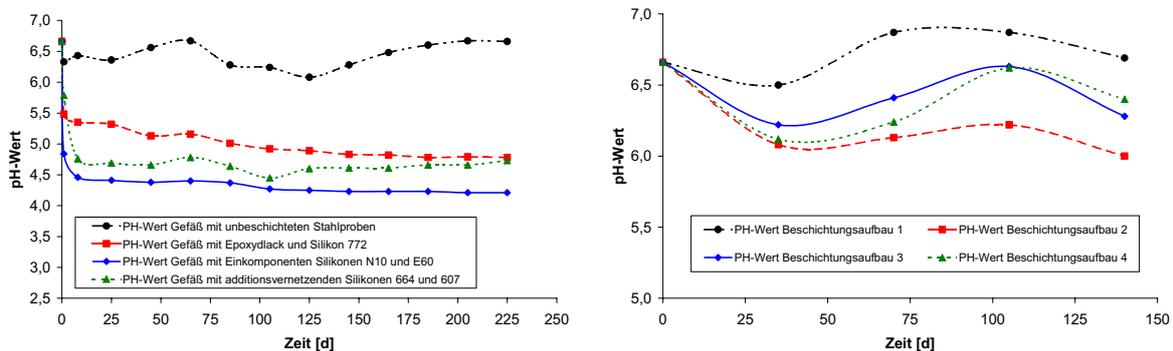


Abb. 53 Änderung des pH-Werts

Bei einer Temperaturerhöhung des Wassers spielt der pH-Wert eine weit wichtigere Rolle, als bei den kalten wässrigen Lösungen. Mit steigender Wassertemperatur nimmt die Dissoziation des Wasser und damit die Wasserstoffionenkonzentration zu, so dass sich der pH-Wert verringert. Gemäß Abb. 54, die den Einfluss der Temperatur auf den pH-Wert dargestellt, ist bei einer Temperatur von 70°C ein pH-Wert von 6,3-6,4 zu erwarten [61, 63].

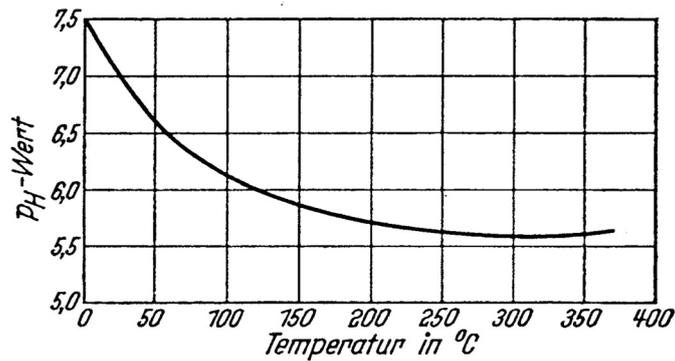


Abb. 54 Einfluss der Temperatur auf den pH-Wert [61]

Die Lösung, in der sich nur unbeschichtete Stahlplättchen befanden, wies einen mittleren pH-Wert von 6,43 auf, der mit dem obendargestellten Diagramm übereinstimmt. Die Aggressivität des warmen Korrosionsmediums ist im Vergleich mit einer kalten Lösung auf die höhere Geschwindigkeit der Wasserstoffionen zurückzuführen.

Bei den beschichteten Proben ist der pH-Wert der Lösung durch das Beschichtungsmaterial beeinflusst. Die Zusammensetzung sowie die freigesetzten bzw. verbleibenden Nebenprodukte üben einen entscheidenden Einfluss aus. Bei dem Einkomponenten Material E60 wird Essigsäure freigesetzt, die schon nach 10 Tagen eine Erniedrigung des pH-Werts auf 4,4 bewirkte. In den zweiten Korrosionstests wurden unterschiedliche Beschichtungssysteme untersucht, bei denen als Basissilikon das additionsvernetzende Polysiloxan RT 662 fungierte. Die Lösungen, in denen dieses Material untersucht wurde, wiesen einen pH-Wert von 6 bis 6,9 auf. Bei den additionsvernetzenden Materialien RTV 664 und RT 607 aus den ersten Korrosionsversuchen war der pH-Wert niedriger und betrug 4,8. In diesem Fall könnten die Füllstoffe bzw. Pigmente einen Einfluss ausgeübt haben.

Der gemessene pH-Wert bezieht sich auf die Lösung und kann unter der Beschichtung einen anderen Wert aufweisen. Schon unter den Korrosionsprodukten, die sich auf der Metalloberfläche bilden, befindet sich eine gesättigte Eisen(II)-hydroxydlösung, deren pH-Wert ungefähr 9,5 beträgt [64]. Die unter den dicken Polysiloxanbeschichtungen entstehenden Korrosionsprodukte werden aufgrund des wasserabweisenden Charakters des Silikons von der Oberfläche nicht abgelöst. Daher hat der geringe pH-Wert der Lösungen eine untergeordnete Bedeutung für die Korrosionsprozesse, die sich auf der Stahloberfläche unter der Beschichtung abspielen.

Nach K. van Oeteren [40] soll der Beschichtungsstoff Additive enthalten, so dass der pH-Wert des Diffusionswasser zwischen 4 und 8 liegt. Dadurch kann die Korrosionsgeschwindigkeit auf ein Minimum herabgedrückt werden.

D.4.5 Zusammenfassung

Ziel der durchgeführten Experimente war, die Korrosionsbeständigkeit verschiedener Beschichtungssysteme zu ermitteln und zu beurteilen. Bei dem ersten und zweiten Korrosionsversuch wurden Massenverluste ermittelt, die zur Berechnung weiterer Korrosionskenngrößen verwendet wurden. Die Massenverluste können aber nicht miteinander verglichen werden, weil die Oberfläche des untersuchten Stahls eine unterschiedliche Rauheit aufwies. Die Stahlplättchen aus den ersten Korrosionstests besaßen eine mittlere Rauheit Rz von 2,5 μm . Bei den zweiten Untersuchungen wurden die Stahlproben sandgestrahlt (Rauheit Rz 45 μm), um die Korrosionsoberfläche zu vergrößern und damit die Korrosionsprozesse schneller ablaufen zu lassen.

Im Rahmen der ersten Korrosionsversuche wurden Silikonkautschuke, Epoxydharz und eine Kombination dieser Materialien in Form einer Doppelbeschichtung eingesetzt. Ihre Korrosionsschutzwirkung wurde miteinander und mit den unbeschichteten Stahlproben verglichen.

Die erzielten Ergebnisse zeigten, dass es schwierig ist, das Beste von den untersuchten Beschichtungssystemen direkt zu benennen. Man kann sogar die Aussage treffen, dass es bei den untersuchten Materialien kein Beschichtungssystem gibt, das bei allen Untersuchungsbedingungen einen vollständigen Korrosionsschutz gewährleistet. Die aggressivsten Bedingungen herrschten aufgrund der unterschiedlichen Sauerstoffkonzentration in der Gas-Flüssigphase und dort wurden bei allen Proben Korrosionserscheinungen festgestellt. Die beste korrosionsschützende Wirkung zeigten bei diesen Bedingungen die Doppelbeschichtungssysteme Epoxydharz-Silikon.

Die Silikonbeschichtungen haben sich wesentlich besser als Epoxydlack im Wasser bewährt, wobei sich in der Gasphase das Bild vollständig umkehrte. Das deutet darauf hin, dass bei Silikonem der Wasserdampf und beim Epoxydharz das Wasser den entscheidenden Einfluss auf die Korrosion ausübt.

Beim Vergleich der untersuchten Silikonmaterialien wurden gute korrosionsschützende Eigenschaften des kondensationsvernetzenden Silikons RT 772 festgestellt. Dieses Polysiloxan bewirkte aufgrund dauerhafter Adhäsion den besten Korrosionsschutz sowohl in der Gasatmosphäre als auch in Wasser. Der Korrosionsschutz des Einkomponenten Silikons N10 war im Wasser und in der Gasphase mit dem des Materials RT 772 vergleichbar, wobei bei den halbetauchten Proben kein zufriedenstellendes Ergebnis erzielt wurde. Die additionsvernetzenden Materialien RTV 664 und RT 607 wiesen einen geringeren Korrosionsschutz als die obengenannten Silikone auf. Bei den in Wasser und in der Gasphase untersuchten Proben wurde eine lochförmige Korrosion festgestellt. Das Einkomponenten Silikonkautschuk E60 war als korrosionsschützende Beschichtung am wenigsten geeignet.

Der Korrosionsschutzwert einer Beschichtung ist auch von der Schichtdicke abhängig. Durch eine 150 μm starke Epoxydharz-Beschichtung kann das Korrosionsmedium besonders bei Langzeitversuchen hindurchtreten. Bei den auf Epoxydharz basierten Systemen ist jedoch die

Herstellung dickerer Schichten aufgrund der Sprödigkeit und der Verringerung der Haftung zum Substratmaterial nicht möglich. Daher liegt der Vorteil von Polysiloxanen in ihrer Elastizität und der Möglichkeit höhere Schichtdicken zu erreichen. Des Weiteren können die Materialien mit den korrosionsschützenden Pigmenten wie Zn-Staub oder Fe-Glimmer beladen werden. Dies wurde in den zweiten Korrosionsversuchen mit pigmentiertem Silikonmaterial untersucht.

Für die zweiten Korrosionsversuche wurden vier Beschichtungssysteme mit einer Gesamtdicke von 5 mm eingesetzt. Das beste Beschichtungssystem bestand aus einer handelsüblichen Zinkfarbe, die mit unpigmentiertem Silikon bedeckt wurde. Bei den 140 Tage dauernden Versuchen wurde bei jeder Untersuchungsposition ein nahezu vollständiger Korrosionsschutz festgestellt.

Andere Beschichtungssysteme gewährleisteten eine gute Schutzwirkung in Wasser und in der Gasphase. Diese Stahlplättchen wiesen nach der Entfernung der Beschichtung keine Anzeichen der Korrosion auf. In der Gas-Flüssigphase wurde jedoch ein geringerer Korrosionsschutz festgestellt. Trotz der Anwesenheit der korrosionsschützenden Pigmente wie Zn-Staub und Fe-Glimmer waren die Stahlplättchen unter den Silikonüberzügen korrodiert.

Die Stahlplättchen unter den pigmentierten Silikonbeschichtungen wiesen im Vergleich zu den unpigmentierten Silikonüberzügen nach 140 Tagen einen kleineren flächenbezogenen Massenverlust auf. Weiterhin wurde festgestellt, dass der Fe-Glimmer keine Verbesserung des Korrosionsschutzes bewirkte. Das Beschichtungssystem, bei dem Fe-Glimmer verwendet wurde, wies einen Massenverlust auf, der für das System ohne Fe-Glimmer nahezu identisch war.

Aufgrund der Ergebnisse der durchgeführten Korrosionsversuche wird ein für den langzeitigen Korrosionsschutz geeignetes Beschichtungssystem vorgeschlagen. Es besteht aus einer Zinkfarbe-Beschichtung, auf die eine 1 mm dicke mit Zn-Staub pigmentierte Polysiloxanschicht aufgetragen wird. Die weitere Silikonschicht enthält keine Pigmente mehr und ist für den mechanischen Schutz verantwortlich.

D.5 Thermisches Verhalten von Polysiloxanen

Polysiloxane sind im Vergleich zu anderen Elastomeren durch eine gute Wärmebeständigkeit gekennzeichnet. In Heißluft bei einer Temperatur von 180 °C weisen die Silikonkautschuke nach 10 000 Stunden Beanspruchung nahezu die volle Elastizität auf [3]. Ein weiteres Charakteristikum von Polysiloxanen ist ihre geringe Abhängigkeit der mechanischen sowie chemischen Eigenschaften von der Temperatur.

Ziel der durchgeführten Versuche war, die Beständigkeit von Polysiloxanen bei hohen Temperaturen zu bestimmen. Das thermische Verhalten wurde mit Hilfe der Thermowaage bis zu einer Temperatur von 1000 °C untersucht. Die weiteren Versuche wurden in einem Muffelofen durchgeführt, in dem eine Silikonprobe eine Stunde lang bei 500 °C aufbewahrt wurde. Die bei der Pyrolyse entstehenden Gase wurden mittels der TGA-FTIR Kopplung untersucht.

D.5.1 TG Analyse

In Abb. 55 sind die Ergebnisse der TG Analyse von verschiedenen Polysiloxanmaterialien zusammengestellt. Der Massenverlust bei einer Temperatur von 500 °C sowie der Probenrückstand nach dem Erhitzen bis 1000 °C sind der Tabelle 21 zu entnehmen.

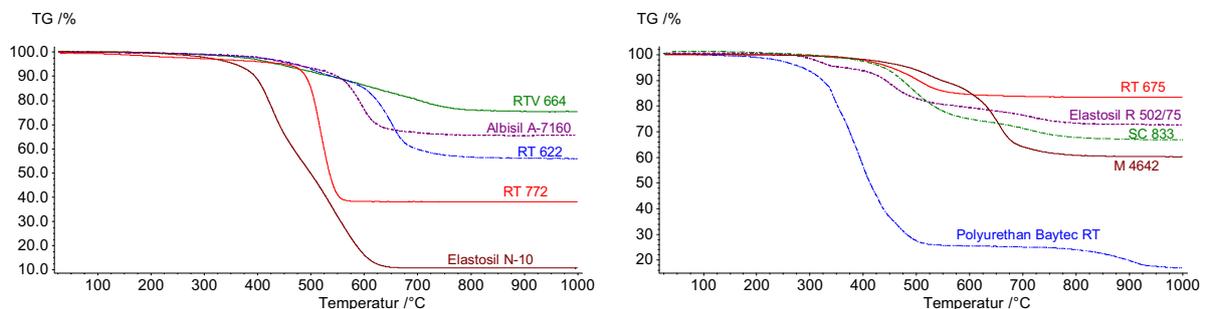


Abb. 55 Thermogravimetrische Analyse verschiedener Polysiloxane

Polysiloxane weisen oberhalb von 300 °C ein sehr unterschiedliches Verhalten beim Erhitzen auf. Zu den thermisch stabilsten Materialien gehören die additionsvernetzenden Silikonkautschuke. Den höchsten Massenverlust zeigte das Einkomponenten Silikon Elastosil N-10, das schon bei 650 °C ca. 90 % der Gesamtmasse verlor. Bei den untersuchten Materialien war auch das Polyurethan Baytec RT, das für unterirdische Lagerbehälter verwendet wird. Es wies ebenfalls eine sehr geringe thermische Stabilität auf und sein Massenverlust betrug bei einer Temperatur von 500 °C ca. 72,5 %.

Tabelle 21 Ergebnisse der thermogravimetrischen Analyse

Material	Massenverlust bei 500°C	Rückstand bei 1000 °C
[-]	[%]	[%]
Albisil A-7160	6.5	65.5
RTV 664	8.1	75.3
Elastosil N-10	50.3	10.6
M 4642	6.0	60.2
RT 622	7.1	55.9
RT 675	9.6	83.4
RT 772	14.8	38.0
SC 833	14.9	66.7
Elastosil R 502/75	17.1	72.7
Polyurethan Bayec RT	72.5	16.7

Die Ergebnisse der thermogravimetrischen Analyse sind vom Anteil der Füllstoffe der Silikone abhängig. Bei den thermisch stabilen Additiven ist der ermittelte Massenverlust geringer, wobei die mechanische Stabilität der gesamten Probe wahrscheinlich nicht mehr vorhanden ist. Daher wurden Experimente in einem Muffelofen durchgeführt, um den Einfluss der Temperatur auf das Silikonmaterial beziehungsweise die Änderung der mechanischen Stabilität zu untersuchen.

D.5.2 Versuche im Muffelofen

Die für die Versuche im Muffelofen verwendeten Materialien sowie die erzielten Ergebnisse sind in Tabelle 22 zusammengestellt.

Bei den untersuchten Materialien wies das additionsvernetzende Silikon RTV 664 die beste thermische und mechanische Stabilität auf. Nach der eine Stunde lang dauernden Behandlung bei 500 °C war das Material hart geworden aber wurde im Druckversuch bei einer Kraft von 525 N als einzige Silikonprobe nicht zerstört. Die Zugabe von 8 Gew-% Al₂O₃ bewirkte keine Verbesserung der thermischen Stabilität, sondern das Material wies im Gegenteil keine mechanische Festigkeit mehr auf.

Bei der thermogravimetrischen Analyse wurde ein sehr geringer Massenverlust des Silikons RT 675 gemessen. Dieses gute Ergebnis spiegelt sich nicht bei den Muffelofentests wieder. Das Material war sehr spröde, bestand vermutlich aus kaum verbundenem Siliziumdioxid und zerbröselte bei einer Belastung von 13.5 N vollständig.

Tabelle 22 Ergebnisse der Versuche im Muffelofen

Material [-]	Max. Kraft [N]	Spannung bei max. Kraft [MPa]	Stauchung bei max. Kraft [%]	Anmerkung [-]
RTV 664	525	1.72	4.53	hart, wurde nicht zerstört
RTV 664 mit 8 Gew-% Al ₃ O ₃	-	-	-	keine mechanische Stabilität
RT 607	270.5	0.9	18.95	spröde
RT 772	5.6	0.02	-	spröde, ohne Restelastizität
RT 675	13.5	0.04	11.45	keine mechanische Stabilität
RT 622	-	-	-	keine mechanische Stabilität
RT 622 mit 50 Gew-% MoSi ₂	525	1.67	88.3	keine mechanische Stabilität, geringe Restelastizität
RT 622 mit 75 Gew-% MoSi ₂	100	0.32	15.58	spröde
RT 622 mit 50 Gew-% TiB ₂	57	0.18	7.53	spröde
RT 622 mit 50 Gew- % Zn-Staub	525	1.67	73.08	keine mechanische Stabilität, geringe Restelastizität
RT 622 mit 50 Gew-% Fe-Glimmer	-	-	-	keine mechanische Stabilität

In Abb. 56 wurde das Aussehen von drei Silikonen, den additionsvernetzenden RTV 664 und RT 622 sowie dem kondensationsvernetzenden RT 772 dargestellt. Nur das Material RTV 664 behielt die ursprünglichen Maße und seine mechanische Stabilität. Die anderen Silikone waren verformt und sehr spröde.



Abb. 56 Aussehen der Silikonproben vor und nach der thermischen Behandlung

Bundschuh [65, 66] untersuchte Polysiloxanbeschichtungen mit einem möglichst hohen Anteil an MoSi₂, das für die Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit geeignet erschien. Daher wurden thermische Tests mit dem niedrigviskosen Silikon RT 622 durchgeführt, das mit verschiedenen Zusätzen pigmentiert wurde. Die Anwesenheit von Zusatzstoffen wie MoSi₂ und Zn-Staub bewirkte, dass das Material nach der thermischen Behandlung eine geringfügige Restelastizität aufwies. Die mechanische Stabilität war jedoch sehr klein und die gemessene Kraft von 525 N entstand durch das Zusammendrücken des Silikons mit einer Stauchung von 70-90 %. In Abb. 57 wurde das Spannungs-Dehnungs-Diagramm für das Silikon RTV 664 und das mit MoSi₂ pigmentierte Polysiloxan RT 622 dargestellt.

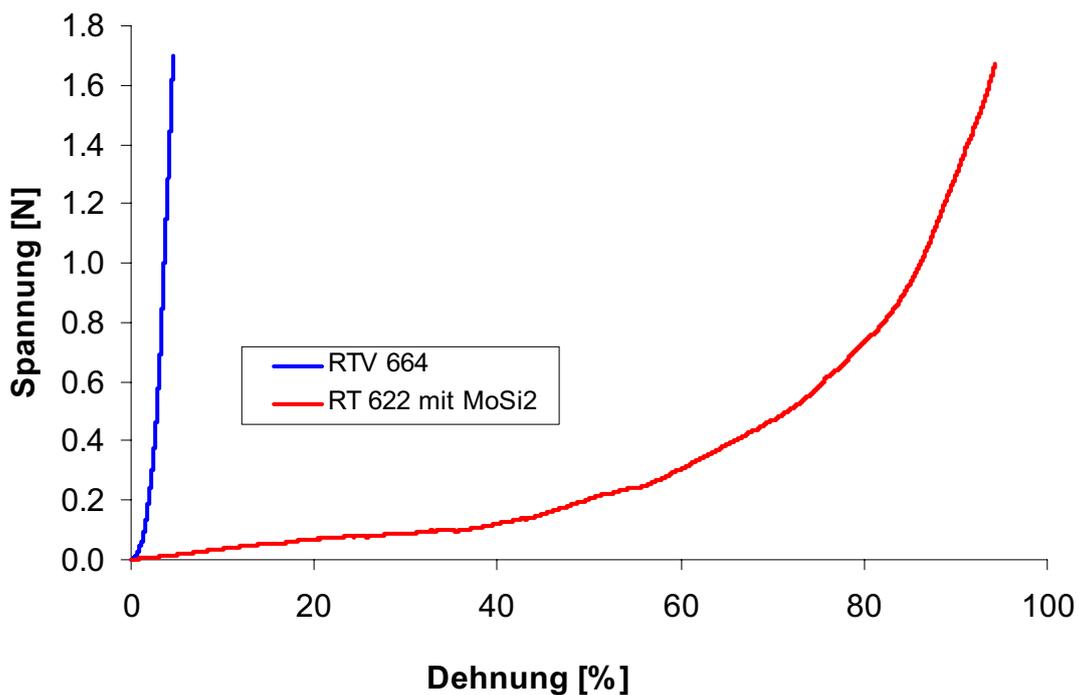


Abb. 57 Druckfestigkeit der thermisch behandelten Proben RTV 664 und RT 622-MoSi₂

D.5.3 Thermische Beständigkeit von Polysiloxanen

Der Einfluss der Temperatur auf das Polysiloxanmaterial ist im Wesentlichen durch zwei Vorgänge bestimmt, die ab Temperaturen oberhalb 180 °C auftreten [20, 67, 68]. In Gegenwart von Sauerstoff kommt es zum thermisch-oxidativem Abbau, bei dem die organischen Substituenten an den Siliziumatomen radikalisch abgespalten werden (Si-C Spaltung). Dieser irreversible Prozess hat eine ständig größer werdende Vernetzung und damit eine Erhöhung der Härte zur Folge. Weiterhin kann parallel eine hydrolytische Spaltung der Polymerketten (Si-O Spaltung) stattfinden, die durch Hydroxylgruppen von Füllstoffen bzw. Weichmachern verursacht wird. Bei diesem Prozess wird das Silikon zu niedermolekularen Siloxanen abgebaut und damit das Vulkanisat erweicht. Der hydrolytische Abbau wird durch Luftsauerstoff gehemmt, so dass in Heißluft die Vernetzung und Verhärtung des Silikons der überwiegende Prozess ist. Im Extremfall kann die Vernetzung so weit gehen, dass alle organischen Gruppen abgespalten werden und der Silikonkautschuk zu Kieselsäure abgebaut wird.

Bei den Experimenten in Muffelofen wies das additionsvernetzende Silikon RTV 664 die beste thermische Stabilität auf. Keiner der anderen Materialien konnte einer mechanischen Belastung von 500 N standhalten. Des Weiteren bewirkte die thermische Behandlung keine signifikanten Änderungen der Maße des Materials RTV 664. Diese ausgezeichnete Oxidationsbeständigkeit ist vermutlich auf die Füllstoffe zurückzuführen, die trotz des oxidativen Abbaus die Polymermoleküle zusammenhielten. Es gibt leider keine genauen Herstelleranga-

ben hinsichtlich der Zusammensetzung das Silikons RTV 664. Es ist nur bekannt, dass das Material ca. 3 % Zinkborat enthält, wodurch die thermische Stabilität verbessert werden sollte.

Im Vakuum oder in inerter Atmosphäre sind Polysiloxane beständiger als bei Anwesenheit von Sauerstoff [59]. Daher können sich die Ergebnisse der thermogravimetrischen Untersuchungen in der Stickstoffatmosphäre von denen des Muffelofentests unterscheiden. Weiterhin wurde bei der TG-Analyse beobachtet, dass das elastische Ausgangsprodukt in ein festes keramikartiges Material umgewandelt wurde. In der Technik ist es bekannt, dass die siliziumorganischen Polymere wie Polysiloxane, Polysilane, Polycarbosilane, Polysilacane durch Pyrolyse unter Schutzgasatmosphäre in amorphe Keramiken überführt werden können. Aus den Polysiloxanen entstehen vor allem Keramiken mit einem Si-C-O System [69].

Bei dem oxidativen sowie hydrolytischen Abbau von Polysiloxanen werden gasförmige, niedermolekulare Produkte freigesetzt, die mit der TG-FTIR Kopplung untersucht wurden.

D.5.4 TG-FTIR Kopplung

Die thermogravimetrische Analyse gibt lediglich Informationen über den Massenverlust einer Probe in Abhängigkeit von der Temperatur. Der Massenverlust entsteht durch die Freisetzung von gasförmigen Produkten, deren qualitative Beurteilung mittels der TG-FTIR Kopplung durchgeführt werden kann. Dabei kann die Zusammensetzung der freigesetzten Komponenten sowie die damit verbundene Freisetzungstemperatur bestimmt werden.

Die TG-FTIR Messungen wurden mit dem additionsvernetzenden Silikon RTV 664 und dem kondensationsvernetzenden Material RT 772 durchgeführt.

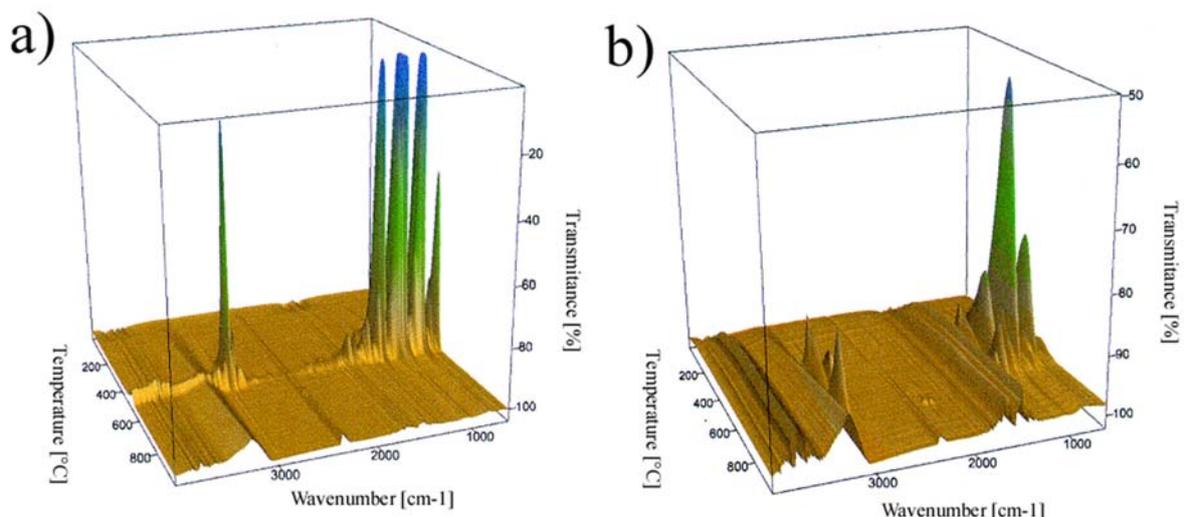


Abb. 58 TG-FTIR Histogramme für Polysiloxane: a) RT 772; b) RTV 664

In Abb. 58 befinden sich die dreidimensionalen FTIR-Histogramme, die die FTIR-Spektren in Abhängigkeit von der Temperatur darstellen. Zwischen den Temperaturen von 350 °C und 700 °C sind bei beiden Materialien die höchsten Peaks zu sehen.

Das Ergebnis der thermogravimetrischen Analysen ist in Abb. 59 dargestellt. Neben der TG-Kurve wurden die Verläufe der DTG – 1. Ableitung von TG, sowie DSC Kurve – Differential Scanning Calorymetry ermittelt. Die DTG liefert die Reaktionsrate und ermöglicht die Auswertung komplizierter Reaktionsabläufe. Die DSC gibt Auskunft über die Art der Reaktion (endo- oder exotherm) und kann zur Bestimmung der Reaktionsenthalpie verwendet werden.

Aus den Verläufen der DSC sowie der DTG-Kurven können die mit dem TG-Graphen korrespondierenden Peaks erkannt werden, welche die maximalen Temperaturen der Umwandlungen anzeigen. Die beiden untersuchten Materialien zeigten einen einstufigen Übergang mit endothermen Peaks. Der Massenverlust betrug 24,5 % und 58,5 % entsprechend für die Silikone RTV 664 und RT 772.

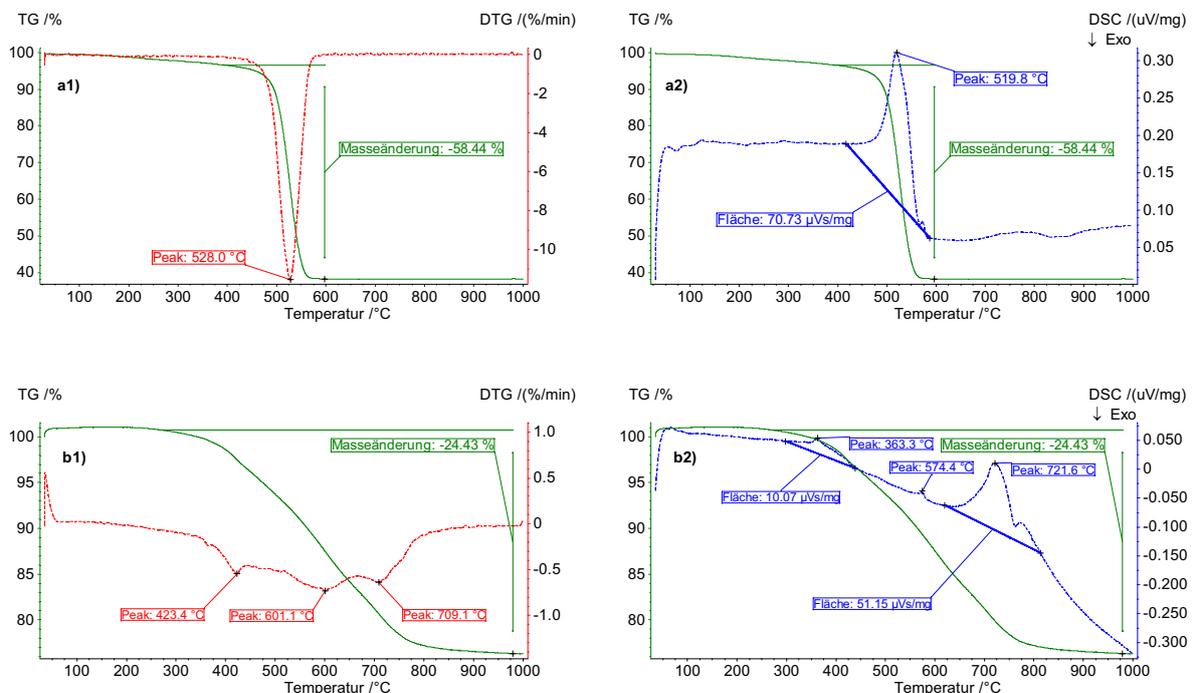


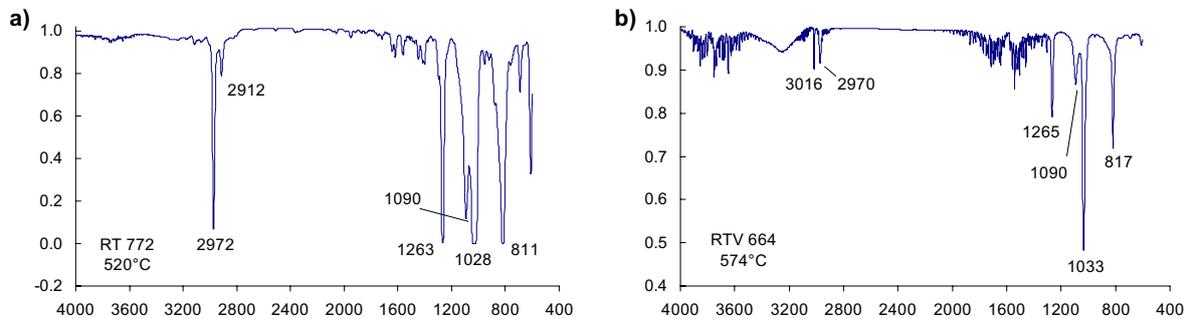
Abb. 59 TG-, DTG- und DSC-Verläufe für Polysiloxane: a) RT 772; b) RTV 664

Bei der Pyrolyse des additionsvernetzenden Materials RTV 664 ist eine überlagerte Reaktion zu sehen, die durch drei unterschiedlichen Peaks gekennzeichnet ist. In der ersten Phase bis zu einer Temperatur von 423 °C wurden vermutlich die nach der Vulkanisation noch vorhandenen Reste von Vinylgruppen abgespalten [70, 71]. Die weiteren Peaks könnten auf den Abbau von Siliziumsubstituenten sowie die Zerstörung der Si-O-Si Kette zurückgeführt werden.

Der thermische Abbau des kondensationsvernetzenden Silikons RT 772 entstand hauptsächlich zwischen Temperaturen von 480 und 600 °C. Der Verlauf der DTG-Kurve hatte ein Ma-

ximum bei einer Temperatur von ca. 528 °C, das wahrscheinlich mit der Zerstörung der Silikonstruktur verbunden war.

Die bei der Silikonpyrolyse freigesetzten gasförmigen Produkte lieferten FTIR-Spektren mit der höchsten Intensität bei Temperaturen von 580 und 520 °C entsprechend für die Silikone RTV 664 und RT 772. In Abb. 60 sind die aufgenommenen FTIR-Spektren dargestellt.



**Abb. 60 FTIR-Spektren von Polysiloxanen: a) RT 772 (bei 520 °C);
b) RTV 664 (bei 580°C)**

Bei der Pyrolyse von Polysiloxanen entstehen cyclische Siloxanverbindungen, die durch die Zerstörung der Si-O-Si Kette abgespalten werden [72-74]. Die am meisten freigesetzten Oligomere enthalten drei Siliziumatome (Trimer). Die Freisetzung von Siliziumverbindungen mit hoher Si-Zahl verringert sich proportional mit der Anzahl von abgespaltenen Siliziumatomen [75]. In Abb. 61 ist der Mechanismus der Entstehung des kleinsten Oligomer Hexamethylcyclotrisiloxan [76] dargestellt.

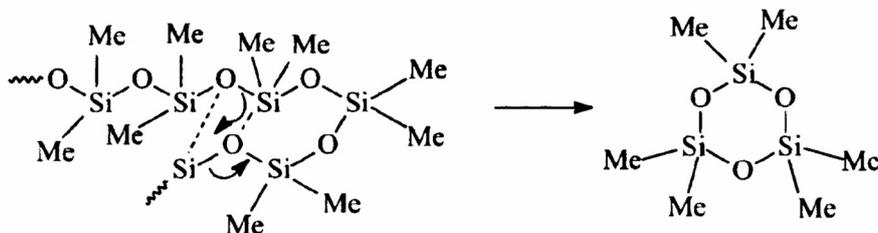


Abb. 61 Mechanismus des thermischen Abbaus - Entstehung cyclischer Hexamethylcyclotrisiloxane

Solche cyclischen Siloxanverbindungen können an jedem beliebigen Ort der Silikonkette entstehen und der Prozess kann so lange dauern bis der Silikonrückstand zu kurz für weitere Formationen ist.

Die Zuordnung der ermittelten FTIR-Spektren zu den charakteristischen Strukturelementen ist in Tabelle 23 zusammengestellt [77-80].

Tabelle 23 Zuordnung der FTIR-Spektren

Wellenzahl	Schwingungstyp und zugeordnete Gruppe
3016	nicht zugeordnet
2972 2970	C-H Valenz, as, CH ₃
2912	nicht zugeordnet
1265 1263	C-H Deformation, sy, Si-CH ₃
1090	Si-O Valenz, as, Si-O-Si Kette
1033 1028	Si-O Valenz, as, Si-O-Si Kette
817	Si-O-C

Bei den freigesetzten Produkten wurden Methylgruppen identifiziert, wobei auch die Anwesenheit von höheren kohlenwasserstoffhaltigen Resten möglich ist. Da in der Zusammensetzung dieser Produkte Methylgruppen vorhanden sind, gehören sie zu den brennbaren Gasen. Im Fall eines Brandes könnte eine Feuerunterstützung stattfinden, solange kohlenwasserstoffhaltige Reste vorhanden sind. Die bei der Wellenzahl von 817 cm⁻¹ ermittelten Schwingungen können den bei der Pyrolyse unter Schutzgasatmosphäre entstehenden Keramiken im Si-C-O System zugeordnet werden.

D.5.5 Zusammenfassung

Das thermische Verhalten von Polysiloxanen bei hohen Temperaturen von ca. 500 °C wurde mittels der Thermogravimetrie sowie im Muffelofen untersucht. Die thermogravimetrische Analyse lieferte lediglich Informationen über den Massenverlust in Abhängigkeit von der Temperatur, die aber zur Abschätzung der mechanischen Stabilität nicht herangezogen werden konnte. Das additionsvernetzende Material RT 675 wies bei der TG-Untersuchung den geringsten Massenverlust auf, wobei nach der thermischen Behandlung im Muffelofen keine Festigkeit gegenüber mechanischer Beanspruchung mehr vorhanden war.

Der Einfluss der Wärme auf die mechanische Stabilität konnte mit den Versuchen im Muffelofen bestimmt werden. Diese Untersuchungen zeigten, dass eine Temperatur von 500 °C signifikante Änderungen der Polysiloxanstruktur bewirkte. Die beste mechanische sowie thermische Stabilität wies das additionsvernetzende Silikon RTV 664 auf. Dieses Material konnte nach der thermischen Behandlung als einziges einer Kraft von 500 N standhalten und behielt seine ursprünglichen Maße. Bei den anderen untersuchten Materialien war die mechanische Stabilität nicht mehr vorhanden.

Mit Hilfe der TG-FTIR Kopplung wurden die bei der Pyrolyse freigesetzten Gase untersucht. Sie wurden als cyclische Siloxanverbindungen identifiziert, die durch die Zerstörung der Si-O-Si Kette abgespalten werden. Die freigesetzten Produkte enthalten Methylgruppen, wodurch im Fall eines Brandes eine Feuerunterstützung möglich ist.

D.6 Beschichtung von Betonstrukturen

Die Polysiloxane wurden als Auskleidungsmaterial der Oberfläche einer Betonzelle eines Hochtemperaturreaktors untersucht. Im Störfall werden sie jedoch hohen Temperaturen ausgesetzt, die sie mehrere Minuten aushalten müssen. Das Ziel dieser Untersuchungen war das Verhalten von Polysiloxanbeschichtungen auf einer Betonoberfläche bei hohen Temperaturen zu untersuchen. Dabei wurde auch der Silikonschutzwirkung für den Beton und dem Einfluss der hohen Temperaturen Aufmerksamkeit geschenkt.

D.6.1 Auskleidung der Betonoberfläche mit einer Polysiloxanschicht

Eine Betonprobe mit einer Beschichtung aus dem hochtemperaturvernetzenden ER R 503/75 wurde einer Temperatur von 400°C ausgesetzt. Die Abwesenheit einer äußeren Befestigung in Drahtgitterform bewirkte eine Ablösung des Materials vom Untergrund. Abb. 62 zeigt die sich noch im Ofen befindende Probe, deren Polysiloxanplatte konkav vom Betonuntergrund abgelöst war. Die Oberfläche zeigte große Risse, wobei eine Restelastizität festgestellt wurde. Der Kleber (Einkomponenten Silikonmaterial E14) war weich geworden und blieb bei Raumtemperatur weich (Abb. 63).



Abb. 62 Probe im Muffelofen bei 400°C



Abb. 63 Probe nach der Behandlung bei 400 °C

Für einen Test bei 500°C wurde dasselbe Polysiloxanmaterial verwendet, das zusätzlich mit einem Drahtgitter mit einem Drahtdurchmesser von 2,5 mm auf der Betonprobe befestigt wurde. Beim Öffnen der Tür des Muffelofens wurde eine intensive Flamm- mit Rauchentwicklung beobachtet (Abb. 64). Die Fixierung mit dem Drahtgitter sicherte eine Integrität des Betons mit der Silikonplatte. Das Silikonmaterial wies keine Restelastizität auf und war nach dem Abschrauben des Drahtgitters nicht mehr mit dem Betonsubstrat verbunden.

Die Oberfläche der Silikonplatte war rissig und mit einer ca. 0,7 mm dicken weißen Aschenschicht bedeckt. Unter der Aschendecke befand sich eine 2 mm dicke Keramikschicht. Unter der Keramik blieb dagegen eine feste aber weiche Schicht erhalten, deren Farbe grau war

(Abb. 65). Bis 500°C scheint die Wärmedämmung gut zu sein. Der Beton unter der Beschichtung blieb unbeschädigt. Der Kleber war noch weich und in Resten vorhanden.



Abb. 64 Probe im Muffelofen bei 500 °C



Abb. 65 Probe nach der Behandlung bei 500 °C

Ein dritter Versuch wurde mit dem Material ER R 543/70 bei 650 °C durchgeführt. Nach der thermischen Behandlung war die Platte durchgängig spröde und es gab keine weiche Schicht innerhalb des Materials (Abb. 66).



Abb. 66 Probe nach der thermischen Behandlung bei 650°C



Abb. 67 Silikonstruktur nach der Behandlung bei 650 °C

Nach dem Abschrauben des Drahtgitters war keine Haftung mehr der Platte zum Untergrund vorhanden. Die sehr geringe Festigkeit und Sprödigkeit des Silikonmaterials trug dazu bei, dass es brach und zerbröselte (Abb. 67). Der Kleber war in Form eines trockenen Pulvers auf der Betonoberfläche vorhanden. Die Silikonplatte war nur dank der mechanischen Drahtgitterfixierung mit dem Beton verbunden.

In einem weiteren Test wurde das Silikon ER R 543/70, das mit einem Drahtgitter fixiert war, einer Temperatur von 900°C ausgesetzt. Eine starke Rauchentwicklung wurde ca. 5 min nach dem Versuchsbeginn beobachtet. Danach gab es keine Flammen- und Rauchentwicklungen mehr. In Abb. 68 ist die sich noch im Ofen bei 900°C befindende Probe dargestellt, die genau eine Stunde der Wärmeeinwirkung ausgesetzt war. Das System nach dem Abkühlen zeigt Abb. 69.

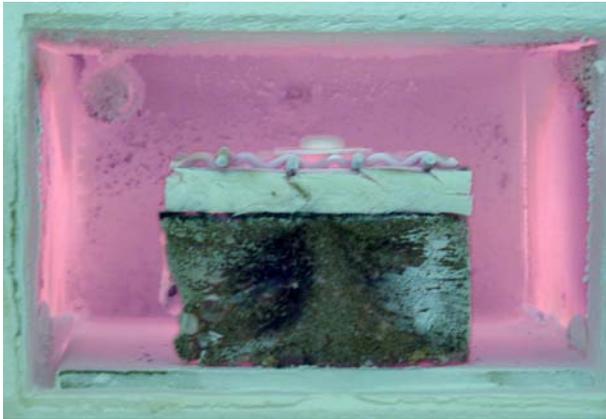


Abb. 68 Probe im Muffelofen bei 900°C



Abb. 69 Silikonstruktur nach der Behandlung bei 900 °C

Das Material schien nicht abgebrannt zu sein und seine Farbe war durchgängig weiß. Es war jedoch vollständig mit einer Keramischicht umschlossen, die sowohl auf der Oberfläche als auch von der Betonseite 3 mm dick war. Das Polysiloxan war sehr spröde, rissig und wies eine sehr geringe Festigkeit und keine Restelastizität auf, aber trotzdem bildete die Drahtgitterfixierung ein stabiles und integeres System.

Die bisher untersuchten Materialien gehören zu den hochtemperaturvernetzenden Silikonen, die sich unter Wärmeeinwirkung in eine Keramik umwandeln. Das Verhalten von raumtemperaturvernetzenden Silikonkautschuken wurde in einem Test mit dem Polysiloxan RTV 664 untersucht. Die thermische Behandlung erfolgte bei einer Temperatur von 650°C und die Proben vor und nach Behandlung sind in Abb. 70 dargestellt.

Im Vergleich zum Material ER R 543/70, das auch einer Temperatur von 650 °C ausgesetzt wurde, wurden mit dem raumtemperaturvernetzenden Silikon schlechtere Ergebnisse erzielt. Das Silikon RTV 664 hatte keine Restelastizität, war rissig, durchgängig hart und sehr spröde. Nach dem Abschrauben des Gitters zerbröselte das Material vollständig.

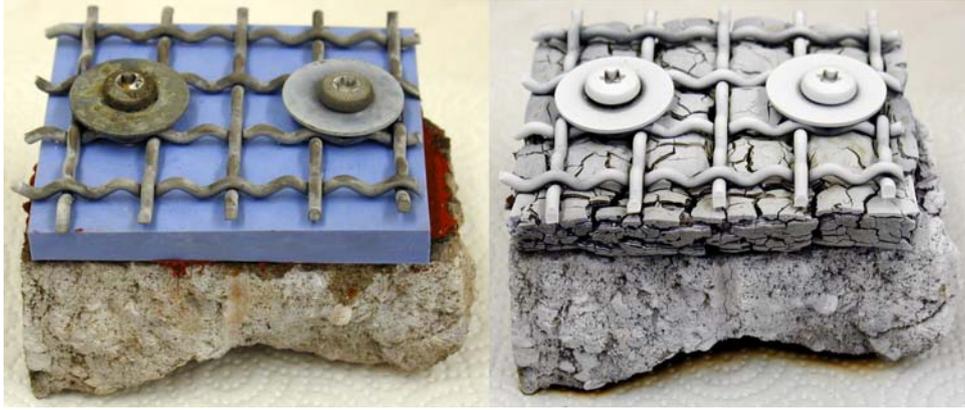


Abb. 70 Probe RTV 664 vor und nach der thermischen Behandlung bei 650°C

D.6.2 Auskleidung der Betonoberfläche mit einer Doppelpolysiloxanschicht

Die Doppelpolysiloxanbeschichtung eines Betonstücks wurde bei einer Temperatur von 650°C untersucht. Das Aussehen der Proben vor und nach der thermischen Behandlung zeigt Abb. 71.



Abb. 71 Probe vor und nach der thermischen Behandlung bei 650°C

Die obere Beschichtung – das Material RTV 664 – war sehr rissig, hart und spröde. Durch die Risse waren die Schrauben und das Drahtgitter gut zu sehen. Die Temperatur von 650°C bewirkte, dass die Silikonplatten nicht mehr aufeinander haften. Aber trotzdem ist die Integrität durch die mechanische Fixierung in Form des Drahtgitters gesichert. Vor der thermischen Behandlung war das Drahtgitter durch das elastische Material RTV 664 umschlossen. Jetzt aber ist das Silikon hart und wird durch das Gitter festgehalten (Abb. 72). Nach dem Umdrehen der Probe um 180° wurden beide Beschichtungen durch das Drahtgitter am Beton gehalten und fielen nicht herunter.



Abb. 72 Silikonstruktur nach der thermischen Behandlung bei 650°C

Die untere Beschichtung – das hochtemperaturvernetzende Silikon – hatte auch seine Elastizität verloren. Sie war keramisiert, hart und spröde. Die Farbe des Materials war durchgängig weiß, ohne abgebrannte Flecken. Die Haftung auf dem Beton war nicht mehr vorhanden und der Kleber war in Form trockenen Pulvers zu sehen.

Das System mit einer äußeren Silikonbeschichtung zeigt keine Nachteile im Vergleich mit den in vorherigen Kapitel beschriebenen Systemen. Zu den großen Vorteilen gehören eine einfache Dekontamination der Oberfläche und eine gute Abdeckung der in der vorherigen Beschichtung vorhandenen Spalten.

D.6.3 Zusammenfassung

Ziel der durchgeführten Versuche war, den Einsatz von Polysiloxanen zur Beschichtung einer Betonoberfläche in einem Hochtemperaturreaktorcaisson zu beurteilen. Die Hauptanforderung ist die Beständigkeit bei einer Temperatur von 600 bis 900°C, die im Störfall auftreten kann. Weiterhin soll die Betonoberfläche vor der Wärme möglichst gut geschützt sein.

Die erzielten Ergebnisse zeigten, dass die Polysiloxane beim Verlust der Elastizität eine Temperatur bis 900 °C nicht aushalten können. Eine ca. 1 cm dicke Silikonplatte auf einer Betonoberfläche ermöglichte jedoch eine so gute Wärmedämmung, dass der Beton unbeschädigt blieb. In allen Fällen ist eine mechanische Fixierung notwendig, weil nach der thermischen Behandlung die Haftung zwischen dem Silikon und Beton nicht mehr vorhanden war. Dafür eignete sich ein Drahtgitter mit einem Drahtdurchmesser von ca. 1 mm. Zum Aufbringen der Platten auf den Beton wurde eine Aufklebtechnik verwendet. Als Klebstoff bewährte sich der Einkomponenten Silikonkautschuk E-14, dessen Haftung auf dem Substrat durch Einsatz eines Vorstriches FD verbessert werden konnte. Die Haftung Klebstoff – Silikonplatte war bei unbehandelten Proben sehr gut.

Für die Auskleidung von Betonstrukturen eignet sich am besten ein Doppelbeschichtungssystem, das aus hochtemperatur- und raumtemperaturvernetzenden Polysiloxanen bestand. Die

erste Silikonschicht schützt den Beton gegen Wärme, die zweite deckt die mechanische Fixierung ab und bewirkt eine Abdichtung aller freien Spalten. Eine gute Haftung zwischen den raumtemperatur- und hochtemperaturvernetzenden Materialien sichert, dass Dekontaminationsarbeiten während des Normalbetriebs des Reaktors ohne Beschädigung der Beschichtung vorgenommen werden können.

D.7 Strahlungsstabilität von Polysiloxanen

Die für die Konditionierung radioaktiver Abfälle verwendeten Materialien müssen eine hinreichende Strahlungsstabilität aufweisen. Für Fässer in Transportcontainern ist eine Oberflächendosisleistung (ODL) von maximal 2 mGy/h festgelegt. Bei einem Zwischenlagerzeitraum von 40 Jahren ergibt sich eine Gesamtdosis von 0,7 kGy, sofern keine Verringerung der Dosisleistung infolge radioaktiven Zerfalls berücksichtigt wird. Für lose Abfälle in Gussbehältern mit 10 bis 15 mm Wandstärke ist von einer ODL von 0,1 Gy/h auszugehen. Dies führt zu einer Gesamtdosis von 35 kGy bei einer 40-jährigen Zwischenlagerung. Die Beständigkeit von Polysiloxanen gegenüber ionisierender Strahlung war bereits Gegenstand einiger Untersuchungen. Die Silikongummis zeigten keine signifikanten Änderungen der Elastizität bis zu einer Gesamtdosis von 0,5 MGy [3, 18] und dadurch könnten die oben beschriebenen Anforderungen für Transportcontainer erfüllt werden.

Ziel der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche war, die Beständigkeit von Polysiloxanen gegenüber γ -Strahlung bei höheren Dosen zu untersuchen. Dadurch konnte der Einsatz dieser Materialien als Werkstoff in den Castoren oder für die Konditionierung hochradioaktiver Abfälle beurteilt werden. Dabei wurde der Einfluss der Bestrahlung auf die Änderung der mechanischen sowie thermischen Eigenschaften bestimmt.

D.7.1 Druckfestigkeit und Elastizitätsmodul

Im Rahmen der Druckfestigkeitsprüfung wurden zylindrische Proben mit einem Durchmesser und einer Höhe von 20 mm untersucht, die im Bestrahlungsversuch unterschiedlichen Bestrahlungsdosen ausgesetzt wurden. Der Einfluss der Bestrahlung wurde anhand der Änderung der Stauchung bei einer vorgegebenen Spannung von 1,5 MPa ermittelt. Bei einem Durchmesser von 20 mm entspricht dies einer Kraft von ca. 470 N. Ferner wurde die Änderung des Elastizitätsmoduls bestimmt.

Der Elastizitätsmodul wurde als Quotient aus der Spannungsdifferenz und der entsprechenden Stauchungsdifferenz (Gl. 8) berechnet.

$$E = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \quad \text{Gl. 8}$$

In der DIN EN ISO 604 Norm wird eine Stauchungsdifferenz $\varepsilon_2 - \varepsilon_1$ von 0,25 % und 0,05 % vorgeschlagen. Für die Berechnung wurde aber eine Differenz von 2 % und 0,25 % verwendet, da bei kleinen Stauchungen die Unebenheiten der Oberfläche (nicht parallele Druckfläche) das Ergebnis wesentlich beeinflussen. Weiterhin ist die Bestimmung des Elastizitätsmoduls vor allem für Materialien mit einem linearen Verformungsbereich geeignet. Elastomere besitzen einen solchen Bereich nicht und die ermittelten Größen ermöglichen lediglich die untersuchten Polysiloxane miteinander zu vergleichen.

In Abb. 73 sind die Ergebnisse der Druckfestigkeitsprüfung zusammengestellt. Nach der Bestrahlung haben die untersuchten Polysiloxane die elastischen Eigenschaften verloren. Eine Gesamtdosis von 2,2 MGy bewirkte eine Verringerung des Elastizitätsmoduls um 70 % bis 85 %. Das Silikon RTV 664 wurde mit Zusatzstoffen wie Al_2O_3 , BaSO_4 und BN untersucht, die aber keine signifikante Verbesserung der Strahlungsbeständigkeit bewirkten. Bei der Druckuntersuchung der mit einer Gesamtdosis von 5,3 MGy bestrahlten Polysiloxanproben platzten unter Belastung von ca. 500 N kleine Teile des Silikons ab. Die Proben wurden aber nicht zerstört.

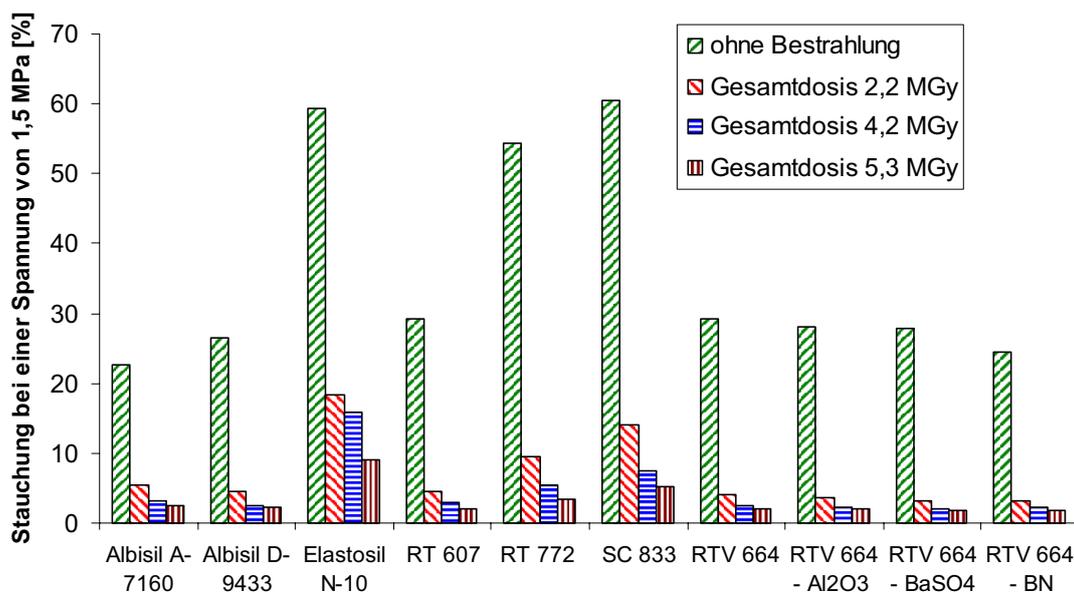


Abb. 73 Einfluss der γ -Strahlung auf die Stauchungsänderung bei einer Spannung von 1,5 MPa

Im Rahmen dieser Untersuchung wurde der Einfluss ionisierender Strahlung auf die Maß- sowie Massenänderungen bestimmt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 24 zusammengestellt.

Tabelle 24 Einfluss der γ -Strahlung auf die Maß- und Messenänderung

Material	Bestrahlung - 2.2 MGy in 58 Tagen			Bestrahlung - 4.2 MGy in 114 Tagen			Bestrahlung - 5.3 MGy in 161 Tagen		
	Massenverlust	Durchmesseränderung	Höhenänderung	Massenverlust	Durchmesseränderung	Höhenänderung	Massenverlust	Durchmesseränderung	Höhenänderung
[-]	[%]	[mm]	[mm]	[%]	[mm]	[mm]	[%]	[mm]	[mm]
Albisil A-7160	-0.33	-0.09	-0.09	-0.26	-0.13	-0.11	-0.91	-0.24	-0.23
Albisil D-9433	-0.58	-0.19	-0.14	-0.69	-0.23	-0.27	-0.97	-0.31	-0.34
Elastosil N-10	-5.46	-0.53	-0.23	-10.27	-0.80	-0.67	-13.06	-1.20	-1.02
RT 607	-0.44	-0.11	-0.13	-0.65	-0.15	-0.21	-0.75	-0.29	-0.25
RT 772	-1.25	-0.19	-0.07	-1.68	-0.29	-0.29	-2.81	-0.48	-0.38
RTV 664	-0.02	-0.09	-0.05	-0.03	-0.18	-0.26	-0.13	-0.29	-0.33
RTV 664 - Al ₂ O ₃	-0.06	-0.11	-0.09	-0.17	-0.13	-0.13	-0.51	-0.26	-0.26
RTV 664 - BaSO ₄	-0.04	-0.09	-0.08	-0.07	-0.17	-0.17	-0.13	-0.28	-0.30
RTV 664 - BN	-0.08	-0.06	-0.08	-0.11	-0.17	-0.17	-0.53	-0.27	-0.29
SC 833	-0.30	-0.14	-0.03	-0.41	-0.17	-0.11	-0.87	-0.35	-0.27

Die höchsten Maß- und Massenänderungen wurden bei dem Einkomponenten Material N10 (13 % bei 5,3 MGy) und dem kondensationsvernetzenden Silikon RT 772 (2,8 % bei 5,3 MGy) festgestellt. Bei den weiteren additionsvernetzenden Materialien hat der ermittelte Massenverlust bei einer Gesamtdosis von 5,3 MGy 1 % nicht überschritten.

D.7.2 Zugfestigkeit

Der Einfluss der Bestrahlung auf die Zugfestigkeit wurde nach einer Gesamtdosis von 1,1 MGy untersucht. Die Änderungen der Zugfestigkeit und der Reißdehnung sind in Abb. 74 zusammengestellt.

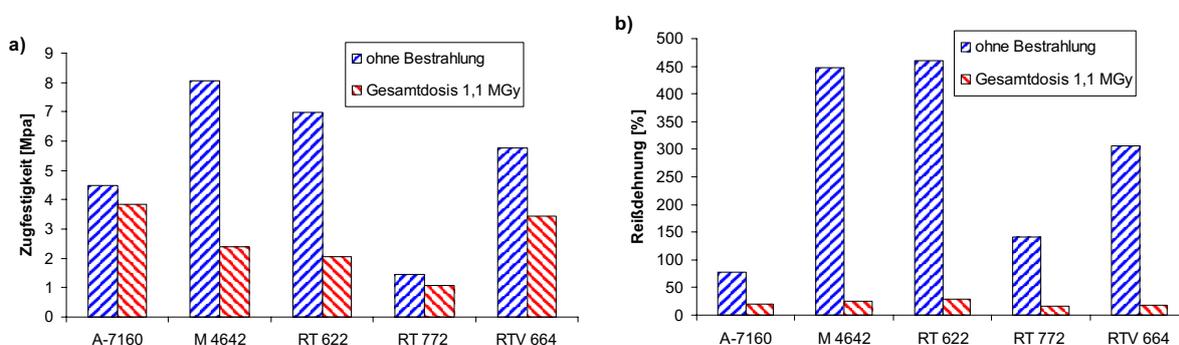


Abb. 74 Einfluss der γ -Strahlung auf a) Zugfestigkeit; b) Reißdehnung

Der Einfluss der γ -Strahlung ist vor allem in der Verringerung der Reißdehnung zu sehen. Dies weist darauf hin, dass die Silikone ihre Elastizität verloren haben und spröde geworden sind. Eine geringe Verformung des Materials führt direkt zum Bruch. Die Zugfestigkeit hat sich aber in kleinerem Maße als die Reißdehnung verringert.

D.7.3 Mechanische Eigenschaften unbestrahlter Polysiloxanmaterialien

Silikonkautschuke weisen bei der mechanischen Beanspruchung ein ausgeprägtes elastisches Verhalten auf. Das Material verformt sich mit steigender Belastung und kehrt nach der Entlastung zu den ursprünglichen Maßen zurück. Die reversible Gummielastizität ist auf die entropie-elastische Natur dieser Materialien zurückzuführen [81, 82]. Sie beruht auf dem Bestreben der Moleküle eine wahrscheinlichste verknäuelte Form anzunehmen. Jede Änderung der Molekülanordnung, die durch eine äußere Beanspruchung hervorgerufen wird, entspricht einem weniger wahrscheinlichen Zustand und besitzt daher eine geringere Entropie. Die Entropieänderung bewirkt eine rücktreibende Kraft, die die Moleküle in ihre ursprüngliche Form zurückführt.

Bei den unbestrahlten Polysiloxanen wurde ein reversibles, elastisches Verhalten festgestellt, wobei gewisse Unterschiede in der Materialelastizität beobachtet wurden. Das Einkomponente Silikon N10 sowie das kondensationsvernetzende Polysiloxan 772 und der additionsvernetzende Schaum SC 833 wiesen eine größere Stauchung von ca. 55-60 % bei der vorgegebenen Spannung von 1,5 MPa auf, als die anderen additionsvernetzenden Silikone. Die elastischen Eigenschaften sind in diesem Fall durch die Füll- und Additivstoffe beeinflusst. Ihre Art, Menge und Zusammensetzung übt den entscheidenden Einfluss auf die Elastizität aus [3].

In Abb. 75 ist eine Polymerstruktur in Form zweier Polymerketten dargestellt, die durch mechanische Beanspruchung auseinandergezogen sind. Die Zugfestigkeit eines Polymers ist durch die zwischenmolekularen Kräfte (Schnitt A) und die Kräfte der Atombindungen (Schnitt B) bestimmt.

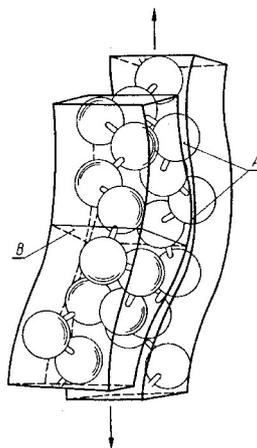


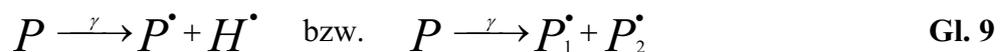
Abb. 75 Polymerstruktur bei der mechanischen Beanspruchung

Die Atombindungen (kovalent) wirken innerhalb der Makromoleküle und sind durch eine sehr hohe Festigkeit gekennzeichnet. Die zwischenmolekularen Kräfte sind für das kohäsive Zusammenwirken der Moleküle verantwortlich. Bei der Belastung werden zunächst die Kräfte zwischen den Molekülen zerstört, wodurch ein Abgleiten entsteht.

Theoretisch könnten die Atombindungen einer Spannung von ca. 120 GPa standhalten. Die zwischenmolekularen Kräfte sind schwächer und könnten bis 10 GPa belastet werden [83]. Die in der Praxis gemessenen Festigkeitswerte sind um ein vielfaches kleiner und liegen bei den Polysiloxanen unter 10 MPa. Die Unterschiede resultieren vor allem aus der unhomogenen Polymerstruktur, die Mikrokerben enthält. An diesen Mikrorissen wird die Spannung aufgestaut und bewirkt lokale Brüche, die weiterhin zum Reißen des Materials führen.

D.7.4 Einfluss der Bestrahlung auf das Polysiloxanmaterial

Die bei der Bestrahlung stattfindenden Prozesse bewirken im Polysiloxanmaterial eine weitere Vernetzung (Vulkanisation) der Struktur [3, 84, 85]. Die durchgeführten Bestrahlungsversuche wurden bei einer Temperatur von 90 °C durchgeführt, wodurch wahrscheinlich die Geschwindigkeit der Vernetzung erhöht wurde. In erster Phase entstehen durch die Adsorption ionisierender Strahlung Polymerradikale (Gl. 9).



Die Polymerradikale können untereinander weiter vernetzen, wodurch eine unerwünschte Änderung der physikalisch-mechanischen Eigenschaften auftritt. Die Vernetzungsdichte steigt proportional zur absorbierten Dosis der Bestrahlung und gleichzeitig tritt eine Erhöhung der Härte sowie eine Verminderung der Bruchdehnung ein. Dies wurde durch die Ergebnisse der durchgeführten Versuche bestätigt. Die Änderungen der Elastizität je nach der Bestrahlungsdosis wurden in Spannungs-Dehnung Diagrammen (Abb. 76) für das additionsvernetzende Silikon RTV 664 und das kondensationsvernetzende Material RT 772 dargestellt.

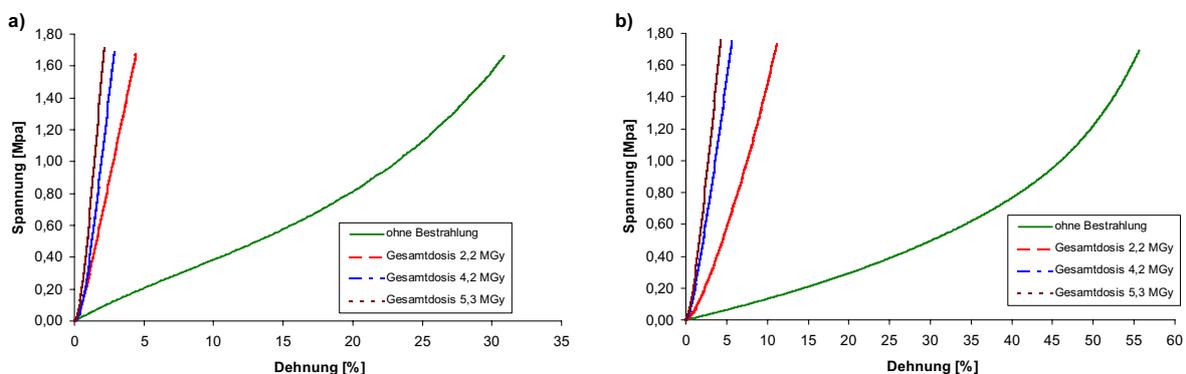


Abb. 76 Spannungs-Dehnung Diagramm der Druckfestigkeitsmessung: a) Polysiloxan RTV 664; b) Polysiloxan RT 772

Bei den bestrahlten Polysiloxanen ging die ursprüngliche Elastizität bei einer Gesamtdosis von 2,2 MGy verloren, wobei durch höhere Dosen dieser Effekt nur noch geringfügig verstärkt wurde.

Weiterhin kann durch die Absorption ionisierender Strahlung die Polysiloxankette gespalten werden. Dabei werden cyclische Siloxanverbindungen (Abb. 77) abgespalten, wodurch eine Abnahme der Molekülmasse auftritt. Dieser Prozess wird durch Freisetzung von Wasserstoff, Methan oder Ethan begleitet [86-89].

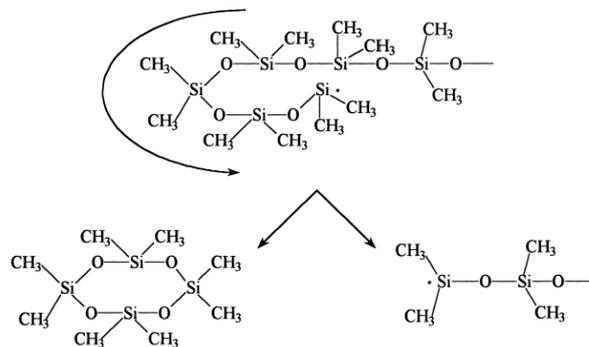


Abb. 77 Abspaltung cyclischer Siloxanverbindungen durch ionisierende Strahlung

Bei den untersuchten Silikonem wies das Einkomponenten Material N10 die geringsten Änderungen der mechanischen Eigenschaften auf. Das Material enthält Weichmacher, die die Bestrahlungsstabilität in gewissem Maße beeinflussen könnten. Diese Zusatzstoffe könnten einerseits die Spaltungsrate der Makromoleküle erhöhen und vermindern andererseits die Vernetzung durch Stabilisierung von aktiven Kettenenden [90].

Die Stabilität der Polysiloxane gegen Strahlungseinwirkung ist ebenfalls von den Substituenten abhängig. Silikonpolymere mit Methylgruppen werden durch ionisierende Strahlung leichter verändert, während solche mit aromatischen Gruppen wie insbesondere Phenylgruppen eine mit deren Gehalt steigende Beständigkeit zeigen [91-94]. Dies ist auf die Resonanzabsorption der Bestrahlungsenergie durch aromatische Systeme zurückzuführen [30].

D.7.5 Einfluss der Bestrahlung auf die thermische Stabilität

Zur Bestimmung der Wärmebeständigkeit bestrahlter Silikone wurden das additionsvernetzende Material RTV 664 und das kondensationsvernetzende Polysiloxan RT 772 mittels Thermogravimetrie untersucht. Die Ergebnisse sind in Abb. 78 dargestellt.

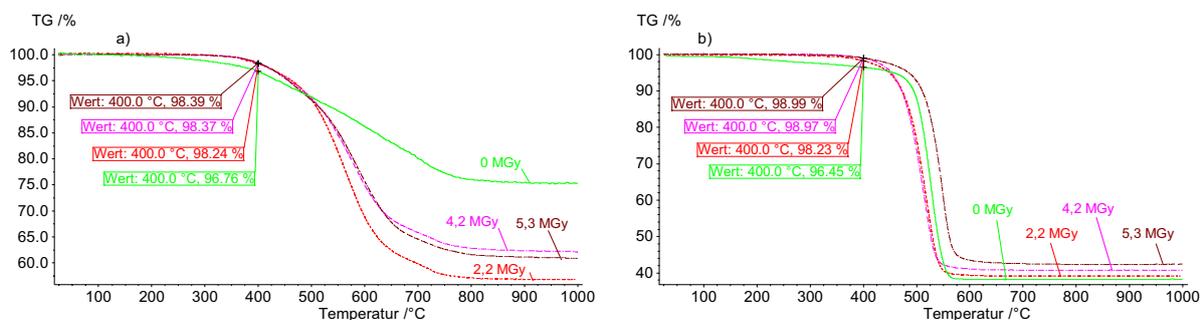


Abb. 78 Thermogravimetrische Analyse der bestrahlten Proben: a) Polysiloxan RTV 664, b) Polysiloxan RT 772

Bis zu einer Temperatur von 400 °C wiesen die bestrahlten Silikonproben eine bessere thermische Stabilität als das unbestrahlte Material auf. Bei den beiden Polysiloxanen betrug der Massenverlust bei 400 °C nur 2 %, wobei die unbestrahlten Materialien ca. 3,5 % ihrer Masse verloren. Die Bestrahlung bewirkte eine zusätzliche Vernetzung der Polysiloxanstruktur, so dass, wie bei den dreidimensionalen Silikonmaterialien, die thermische Stabilität erhöht wurde.

Bei bestrahlten Proben des Silikons RTV 664 setzte erst ab einer Temperatur von 500 °C ein stärkerer Massenverlust ein, der 45 % nicht überschritt. Das thermische Verhalten dieses Materials ist problematisch zu erklären. Eine mögliche Interpretation dafür ist die Entstehung von zusätzlichen Querverbindungen in der Polysiloxanstruktur, die zu niedermolekularen Bruchstücken führen können, welche bei höheren Temperaturen schneller verdampfen.

Bei höheren Temperaturen wies das Silikon RT 772 keine signifikanten Änderungen der thermischen Stabilität infolge der Bestrahlung auf. Dabei wurde festgestellt, dass bei höheren Bestrahlungsdosen ebenfalls eine höhere thermische Stabilität auftritt. Die Unterschiede im Massenverlust sind sehr klein und könnten durch die Gestalt und die Masse der untersuchten Probe beeinflusst werden.

D.7.6 Zusammenfassung

Die durchgeführten Bestrahlungsversuche zeigten, dass eine Gesamtdosis über 1 MGy Änderungen der physikalisch-mechanischen Eigenschaften bewirkte. Die ionisierende Strahlung führte im Polysiloxanmaterial zu einer weiteren Vernetzung der Struktur, wodurch die Elastizität verloren ging. Dabei wurden Maß- und Massenänderung festgestellt, die durch Spaltung cyclischer Siloxanverbindungen entstehen könnten. Die Ergebnisse der thermogravimetrischen Analyse zeigten, dass die bestrahlten Silikone RTV 664 und RT 772 bis ca. 400 °C eine bessere thermische Stabilität aufwiesen, als das elastische, nicht-bestrahlte Material.

Die geringsten Änderungen der mechanischen Eigenschaften wies das Einkomponente Silikon N-10 auf. Die gute Strahlungsbeständigkeit ist in diesem Fall auf die Anwesenheit von Weichmachern zurückzuführen, die dem Material vom Hersteller zugemischt wurden.

Die mit einer Gesamtdosis von 5,3 MGy bestrahlten Silikonproben wurden bei der Druckfestigkeitsmessung nicht zerstört. Bei einer Belastung von 500 N platzten aber kleine Stücke der Silikonproben ab. Das Verhalten von Polysiloxanen bei höheren Bestrahlungsdosen kann nicht eindeutig abgeschätzt werden, wobei ein weiterer Elastizitätsverlust zu erwarten ist. Die Einsatzmöglichkeit von Polysiloxanen für die Konditionierung hochradioaktiver Abfälle, wo bei einer Bestrahlungsdosis über 5 MGy eine mechanische Stabilität des Konditionierungsmaterials gefordert ist, muss in weiteren Bestrahlungstests geprüft werden.

E Zusammenfassung und Ausblick

Die Optimierung der Konditionierung radioaktiver Abfälle war und ist Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Dabei werden immer neue Konditionierungsmaterialien gesucht, die eine sichere und möglichst stabile Zwischen- und Endlagerung gewährleisten. In der vorliegenden Arbeit wurden Polysiloxane, Polymere auf Basis von Silizium und Sauerstoff, in Hinblick auf die Einsatzmöglichkeit in der nuklearen Abfallentsorgung untersucht.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen wurden im wesentlichen mit dem Ziel durchgeführt, ein neues Beschichtungsmaterial für Abfallbehälter zu qualifizieren. Polysiloxane können für eine Außen bzw. Innenbeschichtung eingesetzt werden, um einen Korrosionsschutz sowie einen Schutz gegen mechanische Beanspruchung zu gewährleisten. Die Korrosion der Abfallgebinde ist einer der Hauptprobleme der verlängerten Zwischenlagerung, die jetzt einen Zeitraum von 30 – 40 Jahre umfassen wird. Die heutzutage verwendeten Überzüge auf Basis von Epoxydharzen können wegen der Sprödigkeit nur in einer begrenzten Schichtdicke aufgetragen werden. Diese dünnen Beschichtungen sind anfällig für Beschädigungen und Verletzungen, die bei der Handhabung auftreten können. Dies hat Korrosionsschäden zur Folge, so dass ein Abfallgebinde eventuell umkonditioniert werden muss, damit es handhabungsfähig bleibt bis es in ein Endlager gebracht werden kann.

Die gummielastischen Polysiloxane weisen sehr unterschiedliche Eigenschaften auf, die durch den strukturellen Aufbau, die Verarbeitungstechnik, den Vulkanisationsprozess sowie zusätzliche Füllstoffe beeinflusst werden können. Im Rahmen dieser Arbeit wurden unterschiedliche Silikonmaterialien untersucht, um das für den oben genannten Anwendungszweck geeignetste Material zu finden, das die speziellen Anforderungen an den Transport, die Zwischen- und Endlagerung erfüllt.

Einer der wichtigsten Kriterien für die Herstellung einer Beschichtung ist ihre einfache Applikation. Die durchgeführten Spritzversuche zeigten, dass Polysiloxane bis zu einer Viskosität von 45 000 mPas im Airless-Spritzverfahren appliziert werden können. Für die Untersuchung wurde das additionsvernetzende Silikonmaterial RT 622 ohne und mit korrosionsschützenden Pigmenten wie Zn-Staub sowie Fe-Glimmer verwendet. Durch die entsprechende Einstellung der Thixotropie und der Topfzeit konnte eine glatte Beschichtungsoberfläche hergestellt werden. Die Spritzversuche zeigten, dass die Applikation eines Polysiloxans mit einer Viskosität über 50 000 mPas problematisch ist. Die Probleme sind vor allem im Aufreißen des Spritzstrahls sowie in der ungleichmäßigen Materialauftragung und in der geringen Qualität der hergestellten Beschichtung zu sehen. Daher sind Silikonmaterialien mit einer höheren Viskosität als 50 000 mPas für den betrachteten Anwendungsfall weniger geeignet.

Für den Korrosionsschutz sowie die Dauerbeständigkeit einer Beschichtung ist die Haftung zwischen dem Beschichtungsmaterial und dem Substrat von großer Bedeutung. Polysiloxane weisen je nach dem Vulkanisationsprozess eine sehr unterschiedliche Adhäsion auf. Im allgemeinen haften die additionsvernetzenden Silikone schlechter als die durch die Kondensation hergestellten Vulkanisate. Die durchgeführten Versuche zur Bestimmung der Haftung zeigten aber, dass die untersuchten kondensationsvernetzenden Materialien eine geringe Ko-

häsionsfestigkeit aufweisen. Ein Bruch trat nicht durch Ablösen von der Metalloberfläche auf, sondern entstand im Silikonmaterial selbst. Die dabei gemessene Spannung war kleiner als die Haftfestigkeit der additionsvernetzenden Polysiloxane bei der Verwendung eines zusätzlichen Haftvermittlers. Aus diesem Grund sollten für die Beschichtung eines Containers additionsvernetzende Silikone bevorzugt werden. Den höchsten mechanischen Belastungen bis zum Kohäsion- bzw. Adhäsionsbruch konnte die aus dem Material RT 622 hergestellte Beschichtung standhalten.

Der Korrosionsschutz einer Beschichtung ist sowohl von der Wasser- als auch von der Wasserdampfdurchlässigkeit abhängig. Aufgrund der wasserabweisenden Eigenschaften der Polysiloxane war der Korrosionsschutz dieser Beschichtungen bei Kontakt mit Wasser besser als der der momentan verwendeten Epoxydlacke. Die elastischen Polysiloxane weisen eine relativ hohe Wasserdampfdurchlässigkeit auf, die aus den schnellen Sorptionsprozessen auf der Oberfläche sowie der raschen Diffusion im inneren Material resultiert, wobei der Vulkanisationsprozess (Addition oder Kondensation) keinen signifikanten Einfluss auf den Molekültransport ausübt. Die Diffusionsgeschwindigkeiten können durch den Zusatz von Pigmenten wie Zinkstaub oder Eisenglimmer reduziert werden.

Der Korrosionsschutz von Polysiloxanen wurde in Form unterschiedlicher Beschichtungssysteme untersucht. Dabei wurden unpigmentierte sowie mit Zn-Staub und Fe-Glimmer modifizierte Silikonkautschuke, ein Epoxydlack und eine handelsübliche Zinkfarbe verwendet. Die durchgeführten Versuche ergaben, dass die Polysiloxane keinen vollständigen Korrosionsschutz gewährleisten können, wenn das System gleichzeitig mit wasserdampfgesättigter Luft und kondensiertem Wasser Kontakt hat. Bei den unpigmentierten Silikonen wies das kondensationsvernetzende Material RT 772 aufgrund dauerhafter Adhäsion den besten Korrosionsschutz auf.

Der Einfluss der Pigmentierung auf die Korrosionsbeständigkeit wurde mit dem additionsvernetzenden Material RT 622 untersucht, das aufgrund seiner geringen Viskosität mit bis zu 50 Gew-% Zinkstaub bzw. Eisenglimmer beladen werden konnte. Der Korrosionsschutz wurde durch diese Pigmentierung deutlich verbessert, wobei der größte Effekt durch Zinkstaub erzielt wird. Jedoch wurde an den Grenzen zwischen Wasser und wasserdampfgesättigter Luft immer noch eine deutliche Korrosion beobachtet. Dieses Problem konnte durch eine zusätzliche Grundierung mit einer 60 µm dicken Zinkfarbe-Beschichtung verhindert werden. Dabei war die Adhäsion zwischen der Polysiloxanbeschichtung, der Zinkfarbe und dem Stahlsubstrat so gut, dass das mechanische Schutzziel gewährleistet bleibt.

Ein geeignetes Beschichtungssystem lässt sich aus den Ergebnissen der Korrosionsversuche ableiten. Es besteht aus einer Zinkfarbe-Beschichtung, auf die eine 1 mm dicke mit Zn-Staub pigmentierte Polysiloxanschicht aufgetragen wird. Die weitere Silikonschicht enthält keine Pigmente mehr und ist für den mechanischen Schutz verantwortlich. Als Basismaterial könnte das Silikon RT 622 verwendet werden.

In der Nukleartechnik verwendete Materialien sollten eine hinreichende Strahlungsstabilität aufweisen. Polydimethylsiloxane können einer Bestrahlungsdosis von bis zu 0,5 MGy ohne signifikante Änderungen der Elastizität ausgesetzt werden. Höhere Dosen bewirken im Sili-

konmaterial eine weitere Vernetzung der Struktur, wodurch eine Erhöhung der Härte und Verminderung der Bruchdehnung auftritt. Bei den Bestrahlungsversuchen wurde die Beständigkeit von Polysiloxanen gegenüber γ -Strahlung mit einer Dosis bis 5,3 MGy untersucht. Bei der anschließenden Druckfestigkeitsmessung platzten bei einer Belastung von 500 N kleine Silikonstücke ab, wobei die Proben nicht zerstört wurden. Die geringsten Änderungen der Elastizität wies das Einkomponenten Material N-10 auf. Somit ist die Verwendung der untersuchten Polysiloxane im Bereich der hochaktiven Abfälle nicht möglich. In diesem Anwendungsfall wäre aber der Einsatz der strahlenbeständigeren Phenylpolysiloxane denkbar, die aber noch detailliert untersucht werden müssten.

Für die Beschichtung eines Containers, der für die Konditionierung schwachaktiver Abfälle verwendet wird, hat die Strahlungsbeständigkeit jedoch eine untergeordnetere Bedeutung. Für den Transportcontainer ist eine Oberflächendosisleistung (ODL) von maximal 2 mGy/h festgelegt, woraus sich bei einer 40-jährigen Zwischenlagerung eine Gesamtdosis von 0,7 kGy ergäbe.

Bei den Sicherheitsbetrachtungen sind auch Störfälle zu betrachten. Aus dem Brandfall leiten sich spezielle Anforderungen an die thermische Beständigkeit ab. Bei diesen erhöhten Anforderungen wird vor allem erwartet, dass die Integrität des Containers erhalten bleibt, wobei das Konditionierungsmaterial zerstört werden darf.

Untersuchungen zur Bestimmung der thermischen Stabilität zeigten, dass eine Temperatur ab 400 °C signifikante Änderungen der Polysiloxanstruktur bewirkte. Der Einfluss der Wärme auf das Silikonmaterial ist vor allem im oxidativen und hydrolytischen Abbau zu sehen. Dabei werden Siliziumsubstituenten radikalisch abgespalten sowie die Si-O-Si Bindungen der Polymerkette zerstört. Die beste mechanische sowie thermische Stabilität wies das additionsvernetzende Silikon RTV 664 auf. Dieses Material konnte als einziges nach einer thermischen Belastung von einer Temperatur von 500 °C über einen Zeitraum von einer Stunde einer Kraft von 500 N standhalten und behielt seine ursprüngliche Maße. Die anderen untersuchten Silikonmaterialien verloren ihre mechanische Stabilität. Die bei der thermischen Behandlung entstehenden Gase wurden mit Hilfe der TG-FTIR Kopplung untersucht. Dabei werden cyclische Siloxanverbindungen freigesetzt, die durch die Zerstörung der Si-O-Si Kette abgespalten werden. Die gasförmigen Produkte enthalten Methylgruppen, wodurch im Fall eines Brandes eine Feuerunterstützung möglich ist.

Bei der thermogravimetrischen Analyse wurde das Polyurethan Bayec RT mituntersucht, das heutzutage zur Beschichtung von Containern verwendet wird. Es zeigte im Vergleich zu den Polysiloxanen eine geringere thermische Stabilität.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen bewiesen, dass Polysiloxane für den Einsatz als Beschichtung in der nuklearen Abfalltechnik viele vorteilhafte Eigenschaften aufweisen. Für den Anwendungsfall Beschichtung eines Containers könnten Polysiloxanmaterialien eingesetzt werden. Von Interesse ist das additionsvernetzende Silikon RT 622, das aufgrund seiner geringen Viskosität spritzbar ist und zur Verbesserung der thermischen bzw. korrosionsschützenden Eigenschaften mit Pigmenten beladen werden kann.

In der vorliegenden Arbeit wurden aber noch weitere Einsatzmöglichkeiten von Polysiloxanen betrachtet. Eine mögliche Anwendung ist eine Abdichtung von Gebinden, die zur Konditionierung radiumhaltiger und wasserstofffreisetzender Abfälle verwendet werden. Das Konditionierungsmaterial soll eine möglichst gute Rn-Zurückhaltung gewährleisten, bis es vollständig zerfallen ist. Um einen Druckaufbau innerhalb des Abfallgebundes zu verhindern, wird zusätzlich von dem Dichtmaterial eine relativ hohe Durchlässigkeit gegenüber Wasserstoff gefordert. Polysiloxane könnten theoretisch diesen Aufgaben gerecht werden. Dazu wurde die Wasserstoffdurchlässigkeit untersucht, wobei sich eine geringe Permeabilität für Wasserstoff ergab. Die Molekülgröße des Wasserstoffs hat bei den elastischen Silikonmaterialien nur einen unsignifikanten Einfluss auf die Diffusionsgeschwindigkeit. Das Verhalten ist vermutlich auf die geringe Löslichkeit des Wasserstoffs zurückzuführen. Durch den Vergleich mit den Rn-Permeabilität ergibt sich, dass die hoch gestellten Anforderungen hinsichtlich der Retention des Radons und des zugelassenen Wasserstoffüberdrucks im Abfallgebäude durch das untersuchte Silikon RT 772 nicht erfüllt wurden. Durch eine geänderte Materialauswahl und geeignete Modifikationen mit verschiedenen Füllstoffen wäre aber eventuell eine entsprechende Funktionalität zu erzielen.

Eine weitere mögliche Anwendung von Polysiloxanen ist die Beschichtung der Betonoberfläche in einem Hochtemperaturreaktorcaisson. Das Auskleidungsmaterial muss in einem Störfall Temperaturen von 600 bis 900°C standhalten. Für diesen Verwendungszweck wurde in ersten Versuchen die prinzipielle Eignung eines Doppelbeschichtungssystem, das aus Hochtemperatur- und raumtemperaturvernetzenden Polysiloxanen bestand, gezeigt. Das Material wurde zwar zerstört, doch die beschichtete Betonoberfläche blieb weitgehend unbeschädigt.

F Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von April 2002 bis April 2005 am Institut für Sicherheits- und Reaktortechnik (ISR-3) des Forschungszentrum Jülich GmbH.

Meinem Doktorvater, Herrn Prof. R. Odoj bin ich für die interessante Themenstellung, die Betreuung sowie Übernahme des Referates zu besonderem Dank verpflichtet.

Für die Unterstützung, zahlreichen Diskussionen und wertvollen Ratschläge während dieser Arbeit bedanke ich mich herzlich bei Frau Dr. S. Maischak, Herrn Prof. Böhnert und Herrn Dr. J. Fachinger.

Herrn Prof. W. Bleck danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferates.

Herrn Dr. T. Sixt von der Fa. Wacker-Chemie danke ich für die Unterstützung bei der Auswahl und Lieferung der untersuchten Silikonmaterialien sowie die wertvolle Diskussionen über die Chemie der Polysiloxane.

Weiterhin gilt mein Dank Herrn S. Dix, der mir bei allen Computerproblemen mit Rat und Tat zur Seite stand. Für die Diskussionen und Hilfe beim Lösen wissenschaftlicher Probleme danke ich besonders Frau Dr. Curtius, Herrn Dr. K. Kroth und Herrn Dr. G. Caspary.

Ferner möchte ich mich bei allen Mitarbeitern des ISR-3 bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Herrn Dr. G. Modolo danke ich für die TG/DSC Messungen. Die REM-Bilder verdanke ich Herrn M. Titov. Für die Herstellung der Versuchsvorrichtungen danke ich Herrn E. Müller und Herrn G. Ritz.

Zum Schluß möchte ich mich bei meinen Eltern bedanken, die mir diesen Weg ermöglicht und mich immer unterstützt haben.

G Literatur

- [1] Rösel H.: "Endlagerung radioaktiver Abfälle in Deutschland", 1998.
- [2] Krumbach H.: "Nachqualifizierung von radioaktiven Abfällen des AVR im FZJ", FZJ-B-D-IB-3/02, 2002.
- [3] Noll W., Glenz O.: "Chemie und Technologie der Silicone", Verlag Chemie, Weinheim, 1968.
- [4] Rochow E.G.: "Silicium und Silicone", Springer-Verlag, Berlin, 1991.
- [5] Rochow E.G., Hurd D.T., Lewis R.N.: "The Chemistry of organometallic compounds", Wiley, New York, 1957.
- [6] Zuckerman J.J.: "The direct synthesis of organosilicon compounds", Advances in inorganic chemistry and radiochemistry, **6** 383-432, 1964.
- [7] Muller R.: "On the chemistry of organochlorsilanes", Zeitschrift für Chemie, **25** [9], 309-318, 1985.
- [8] Rochow E.G.: "The direct synthesis of organosilicon compounds", Journal of the American Chemical Society, **67** [6], 963-965, 1945.
- [9] Rosciszewski P., Zielecka M.: "Silikony - wlasciwosci i zastosowanie", Wydawnictwa Naukowo-Techniczne WNT, Warszawa, 2002.
- [10] Rochow E.G., Gilliam W.F.: "The direct synthesis of phenylchlorsilanes", Journal of the American Chemical Society, **67** [10], 1772-1774, 1945.
- [11] Auner N., Weis J.: "Organosilicon chemistry: from molecules to materials", VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1994.
- [12] Yilgör I., McGrath J.E.: "Polysiloxane containing copolymers: a survey of recent developments - Advances in polymer science", Springer Verlag, Berlin, 1988.
- [13] Vieweg R.: "Polyacetale, Epoxidharze, fluorhaltige Polymerisate, Silicone und so weiter: Herstellung, Eigenschaften, Verarbeitung und Anwendung", Carl Hanser Verlag, Muenchen, 1971.
- [14] Wacker Silicone.: "Wacker Silikonöl - Emulsionen", Wacker-Chemie GmbH, 2002.
- [15] O'Lenick A.J.: "Silicones - basic chemistry and selectd applications", Journal of Surfactants and Detergents, **3** 2000.
- [16] Wacker Silicone.: "Wacker Siliconöle AK", Wacker-Chemie GmbH, 2001.

- [17] Fordham S.: "Silicones", George Newnes, London, 1960.
- [18] Ullmann, Wick M., Kreuzer F.H.: "Silicone - Technische Chemie", pp. 511-543, 2004.
- [19] Aymonier A., Papon E.: "Designing soft reaktive adhesives by controlling polymer chemistry", Materials Research Society Bulletin, 2003.
- [20] Wacker Silicone.: "Die Typen und Eigenschaften von Flüssigsilikonkautschuk", Wacker-Chemie GmbH, 2003.
- [21] Wacker Silicone.: "Die Verarbeitung von Flüssigsilikonkautschuk", Wacker-Chemie GmbH, 2003.
- [22] Wacker Silicone.: "Die Typen und Eigenschaften von Festsilikonkautschuk", Wacker-Chemie GmbH, 2003.
- [23] Wacker Silicone.: "Die Verarbeitung von Festsilikonkautschuk", Wacker-Chemie GmbH, 2003.
- [24] Wacker Silicone.: "Wacker RTV-2 Siliconkautschuke - Klebstoffe, Schäume, Vergussmassen mit Produktübersicht", Wacker-Chemie GmbH, 2000.
- [25] Wacker Silicone.: "Wacker RTV-2 Silikonkautschuk - Verarbeitung", Wacker-Chemie GmbH, 2000.
- [26] Auner N., Weis J., Wrobel D.: "Vulkanisation kinetics of addition-cured silikone rubber - Organosilicon chemistry: from molecules to materials", VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1996.
- [27] Bosch E.: "RTV-1 Silikonkautschuk, ein idealer Kleb- und Dichtstoff für hohe und tiefe Temperaturen", Wacker-Chemie GmbH, 1992.
- [28] Wacker Silicone.: "RTV-1 Silikonkautschuk", Wacker-Chemie GmbH, 2001.
- [29] Wacker Silicone.: "Silicone - Verbindungen und Eigenschaften", Wacker-Chemie GmbH, 2001.
- [30] Mozisek M.: "Änderung der Eigenschaften von Kautschuken ond Vulkanisaten durch ionisierende Bestrahlung", Kautschuk und Gummi - Kunststoffe, 1973.
- [31] Brennecke P.: "Anforderungen an endzulagernde radioaktive Abfälle - Schachanlage Konrad", BfS-ET-3/90-REV-3, Bundesamt für Strahlenschutz, 1994.
- [32] Brennecke P., Giller H., Martens B.M.: "Anforderungen an endzulagernde radioaktive Abfälle und Maßnahmen zur Produktkontrolle radioaktiver Abfälle. Endlager für radioaktive Abfälle Morsleben (ERAM)", ET-IB-85/2, Bundesamt für Strahlenschutz, 1996.

- [33] Hermann E., Kunze C.: "Schadlose Beseitigung von Rückständen mit erhöhten spezifischen Aktivitäten natürlicher Radionuklide", UP 1-2/2001, 2001.
- [34] Hermann E., Kunze C., Gatzweiler R.: "Solidification of various radioactive residues by geopolymere with special emphasis on long term stability", 1999.
- [35] F.W.Bach, P.Wilk.: "Prüfbericht: Langzeituntersuchungen von PU-beschichteten Proben", Lehrstuhl für Werkstofftechnologie, Universität Dortmund, 2000.
- [36] U.S.Department of Energy.: "Stabilize high salt content waste using polysiloxane stabilization", DOE/EM-0474, U.S. Department of Energy, Office of Environmental Management, Office of Science and Technology, 1999.
- [37] Schneider L., Herzog C.: "Untersuchung von Polyorganosiloxanen als Konditionierungsmaterialien für radioaktive Abfallstoffe", 155/2021 3655/HDB, Stoller Ingenieurtechnik GmbH Dresden, 2003.
- [38] Willems M., Luycx P., Renard Cl., Reyniers H.: "The HRA/Solarium Project: Processing of widely varying high- and medium-level waste", 2003.
- [39] Simon H., Thoma M.: "Angewandte Oberflächentechnik für metallische Werkstoffe: Eignung, Verfahren, Prüfung", Carl Hanser Verlag, München, 1985.
- [40] Karl A.van Oeteren.: "Korrosionsschutz durch Beschichtungsstoffe", Carl Hanser Verlag, München, Wien, 1980.
- [41] Tödt T.: "Korrosion und Korrosionsschutz", Walter de Gruyter, Berlin, 1961.
- [42] Merkel T.C., Bondar V.I., Nagai K.: "Gas sorption, diffusion and permeation in poly(dimethylsiloxane)", Journal of Polymer Science, **38** 415-434, 1999.
- [43] Robb W.L.: "Thin silicone membranes - their permeation properties and some applications", Annals New York Academy of Sciences, 1968.
- [44] Schneider L.: "Untersuchung zur Diffusionsfähigkeit von Edelgasen in Polyorganosiloxanen", Stoller Ingenieurtechnik GmbH Dresden, 2004.
- [45] Crank J., Park G.: "Diffusion in polymers", London New York : Academic Press , 1968, 1968.
- [46] Holzmüller W., Altenburg K.: "Physik der Kunststoffe: eine Einführung in das physikalische Verhalten makromolekularer Substanzen", Akademie-Verlag , 1961, Berlin, 1961.
- [47] Watson J.M., Zhang G.S., Payne P.A.: "The diffusion mechanism in silicone rubber", Journal of Membrane Science, **73** 55-71, 1992.

- [48] Bassell Polyolefins GmbH.: "Polyethylen - Produkte und Eigenschaften", Bassell Polyolefins GmbH, 2002.
- [49] Yasuda H., Stannett V.: "Special problems and methods in the study of water vapor transport in polymers", Journal of Macromolukular Science, **4** [B3], 589-610, 1969.
- [50] Wacker Silicone.: "Grundierungen für Wacker RTV-2 Silikonkautschuk", Wacker-Chemie GmbH, 2000.
- [51] Bischof C., Possart W.: "Adhäsion : theoretische und experimentelle Grundlagen", Berlin, 1983.
- [52] Plueddemann E.P.: "Interfaces in polymer matrix composites", Academic Pr., New-York, NY, 1974.
- [53] Wacker Silicone.: "Organofunktionelle Silane von Wacker", Wacker-Chemie GmbH, 2003.
- [54] Gettings M., Kinloch A.J.: "Surface Analysis of Polysiloxane-Metal Oxide Interfaces", Journal of materials science, **12** [12], 2511-2518, 1977.
- [55] Liu W.M.: "Beurteilung der Wirkungseffizienz von Korrosionsschutzpigmenten in Beschichtungen", Materials and Corrosion, **49** 576-584, 1998.
- [56] Feast W.J., Munro H.S.: "Polymer surfaces and interfaces", John Wiley & Sons, Chichester, 1987.
- [57] S. Wu.: "Polymer interface and adhesion", Marcel Dekker, INC., New York, 1982.
- [58] Wacker Silicone.: "Katalysator EP / Inhibitor PT 88", Wacker-Chemie GmbH, 2002.
- [59] Dolezel B.: "Die Beständigkeit von Kunststoffen und Gummi", Carl Hanser Verlag, München, Wien, 1978.
- [60] Rahmel A., Schwenk W.: "Korrosion und Korrosionsschutz von Stählen", Verlag Chemie, Weinheim, New York, 1977.
- [61] Klas H., Steinrath H.: "Die Korrosion des Eisens und ihre Verhütung", Verlag Stahleisen, Düsseldorf, 1974.
- [62] Sixt T.: Persönliche Konsultation – Mechanische Eigenschaften pigmentierter Silikonkautschuke, 2004.
- [63] Baumann K.: "Korrosionsschutz für Metalle", Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1993.
- [64] Uhlig H., Schmidt W.: "Korrosion und Korrosionsschutz", Akademie Verlag, Berlin, 1975.

- [65] Bundschuh K., Schüte M., Müller C., Greil P., Heider W.: "Selection of materials for use at temperatures above 1500°C in oxidizing atmospheres", *Journal of the European Ceramic Society*, **18** 2389-2391, 1998.
- [66] Bundschuh K., Schüte M.: "Materials for temperatures above 1500°C in oxidizing atmospheres", *Materials and Corrosion*, **52** 268-282, 2001.
- [67] Jovanovic J.D., Govedarica M.N., Dvornic P.R., Popovic I.G.: "The thermogravimetric analysis of some polysiloxanes", *Polymer Degradation and Stability*, **61** 87-93, 1997.
- [68] Carraher C.E.: "Thermal characterizations of inorganic and organometallic polymers", *Journal of Macromolecular Science - Chemistry*, **A17** [8], 1293-1356, 1982.
- [69] Gadow R., Kienzle A.: "Entwicklung metallorganisch basierter Keramiken", *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, **29** 371-384, 1998.
- [70] Ghosh A., De P.P., De S.K., Saito M., Shingankuli V.: "Studies on flammability, thermal stability and hot oil resistance of silicone rubber, fluororubber and their blends", *KGK - Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 2003.
- [71] Dong Li, Sun-Tak Hwang.: "Pyrolysis kinetics of highly crosslinked Polymethylsiloxane by TGA", *Journal of Applied Polymer Science*, **44** 1979-1987, 1992.
- [72] Camino G., Lomakin S.M., Lazzari M.: "Polydimethylsiloxane thermal degradation. Part 1 - Kinetic aspects", *Polymer*, **42** 2395-2402, 2000.
- [73] Kendrick T.C., Thomas T.H.: "Thermal analysis of polydimethylsiloxanes. 1 Thermal degradation in controlled atmospheres", *Journal of Polymer Science Part A-2 Polymer Physics*, **7** [3PA2], 1969.
- [74] Lewis C.W.: "The pyrolysis of dimethylpolysiloxanes", *Journal of Polymer Science*, **37** [132], 425-429, 1959.
- [75] Grassie N., Macfarlane I.G.: "Thermal degradation of polysiloxanes. 1 - Polydimethylsiloxane", *European Polymer Journal*, **14** [11], 875-884, 1978.
- [76] Camino G., Lomakin S.M., Lagueard M.: "Thermal polydimethylsiloxane degradation. Part 2 - The degradation mechanisms", *Polymer*, **43** 2011-2015, 2001.
- [77] Urban M.W.: "Vibrational spectroscopy of molecules and macromolecules on surfaces", *John Wiley & Sons, New York*, 1993.
- [78] Colthup N.B., Daly L.H., Wiberley S.E.: "Introduction to infrared and raman spectroscopy", *Academic Press, London*, 1990.
- [79] Lee Smith A.: "Analysis of Silicones", *John Wiley & Sons, New York*, 1974.

- [80] Wright N., Hunter M.: "Organosilicon polymers. III. Infrared spectra of the methyl-polysiloxanes", *Journal of American Chemical Society*, **69** 803-809, 1947.
- [81] Retting W.: "Mechanik der Kunststoffe: die mechanischen Eigenschaften von Polymer Werkstoffen", 1991.
- [82] Hyla I.: "Tworzywa sztuczne, własności, przetworstwo i zastosowanie", PWN, Lodz, 1982.
- [83] Broniewski T., Kapko J., Placzek W.: "Metody badań i ocena właściwości tworzyw sztucznych", 'WNT, Warszawa, 2000.
- [84] Delides C.G., Shepherd I.W.: "Dose effects in crosslinking of irradiated polysiloxane", *Radiation Physics and Chemistry*, **10** [5], 379-385, 1977.
- [85] Basfar A.A.: "Hardness measurements of silicone rubber and polyurethane rubber cured by ionising radiation", *Radiation Physics and Chemistry*, **50** [6], 607-610, 1997.
- [86] Corfield G.C.: "Radiation stability of silicon elastomers", **266** 473-480, 1984.
- [87] Maxwell R.S., Cohenour R., Sung W.: "The effects of gamma-radiation on thermal, mechanical and segmental dynamics of silica filled, room temperature vulcanized polysiloxane rubber", *Polymer Degradation and Stability*, **80** [3], 443-450, 2003.
- [88] Hill D., Preston C., Salisbury D., Wittaker A.: "Molecular weight changes and scission and crosslinking in polydimethylsiloxane on gamma radiolysis", *Radiation Physics and Chemistry*, **62** 11-17, 2001.
- [89] Hill D., Preston C., Wittaker A., Hunt S.: "The radiation chemistry of polydimethylsiloxane", *Macromol Symp*, **156** 95-102, 2000.
- [90] Alexander P., Charlesby A.: "Energy transfer in macromolecules exposed to ionizing", *Nature*, **173** [4404], 578-579, 1954.
- [91] Visser S.A., Hewitt C.E., Binga T.D.: "Stability of filled poly(dimethylsiloxane) and poly(diphenylsiloxane-dimethylsiloxane) elastomers to cyclic stress at elevated temperature", *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **34** 1679-1689, 1996.
- [92] Traeger R.K., Castonguay T.T.: "Effect of gamma-radiation on the dynamic mechanical properties of silicone rubbers", *Journal of Applied Polymer Science*, **10** 535-550, 1966.
- [93] Pankratova L.N., Bugaenko L.T., Revina A.A.: "Effect of aromatic protectors on the radiolysis of polyorganosiloxanes", *High Energy Chemistry*, **34** [1], 16-22, 2000.
- [94] Koike M., Danno A.: "Radiation effects on dimethyl-diphenyl siloxane copolymer. Protective effect of phenyl radical on the crosslinking", *Journal of the Physical Society of Japan*, **15** [8], 1501-1508, 1960.

H Anhang

H.1 Verwendete Polysiloxanmaterialien

Tabelle 25 Eigenschaften von verwendeten Polysiloxanmaterialien

Material	Unvulkanisiert			
	Dichte Komponente A	Dichte Komponente B	Viskosität Komponente A	Viskosität Komponente B
	[g/cm ³]	[g/cm ³]	[mPa s]	[mPa s]
Albisil A-7160	1.42	0.95	5 700	370
Albisil D-9433	1.29	1	130 000	5 500
Elastosil E-60	1.12	-	70 000	-
Elastosil N-10	1.07	-	10 000	-
Elastosil M 4642	1.15	1	20 000	700
Elastosil RT 607	1.5	0.97	12 000	200
Elastosil RT 622	1.14	1.01	18 000	800
Elastosil RT 675	2.3	2.3	40 000	30 000
Elastosil RT 772	1.3	1.1	20 000	120 000
Elastosil R 502/75				
Elastosil R 503/75				
Elastosil R 543/70				
Elastosil SC 833	1.13	1.15	15 000	17 000
RTV 664	1.28	1.05	153 000	6 000

Material	Katalysiert			
	Mischungsverhältnis A:B	Viskosität	Topfzeit bei 23°C	Vulkanisationszeit bei 23°C
	[mPa s]	[mPa s]	[min]	[h]
Albisil A-7160	9 : 1	3 200	30 - 45	24
Albisil D-9433	10 : 1	-	-	-
Elastosil E-60	RTV 1	-	10 - 20	12 - 24 h/mm
Elastosil N-10	RTV 1	-	50	24 h/mm
Elastosil M 4642	10 : 1	15 000	90	12
Elastosil RT 607	9 : 1	10 000	80	24
Elastosil RT 622	9 : 1	12 000	60	24
Elastosil RT 675	1 : 1	35 000	150	24
Elastosil RT 772	12 : 1	30 000	12	2
Elastosil R 502/75				
Elastosil R 503/75				
Elastosil R 543/70				
Elastosil SC 833	1 : 1	-	4.67	24
RTV 664	10 : 1	120 000	120	18

h/mm entspricht Zeit/Dicke

Tabelle 25 Eigenschaften von verwendeten Polysiloxanmaterialien

Material	Vulkanisat										
	Farbe	Dichte	Härte	Reiss- festigkeit	Reiss- dehnung	Weiterreiss- widerstand [ASTM D 624]	Rückprall- elastizität [DIN 53512]	Linearer Ausdehnungs- koeffizient	Wärmeleit- fähigkeit	Lineare Schrump- fung	
[-]	[-]	[g/cm ³ l]	[Shore A]	[N/mm ²]	[%]	[N/mm]	[%]	[m/m K]	[W/m K]	[%]	
Albislil A-7160	weiß	1.34 - 1.4	64	1.3	150	-	-	-	-	-	
Albislil D-9433	blau	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Elastosil E-60	rot	1.13	32	2.5	250	-	-	-	-	-	
Elastosil N-10	transparent	1.07	25	1.6	200	2	-	-	-	-	
Elastosil M 4642	dunkelrot	1.14	37	7	550	30	-	2.4 · 10 ⁻⁴	-	< 0.1	
Elastosil RT 607	rotbraun	1.43	55	3.5	100	4	45	1.5 · 10 ⁻⁴	0.55	< 0.1	
Elastosil RT 622	rotbraun	1.13	27	6.5	550	30	55	2.4 · 10 ⁻⁴	0.3	< 0.1	
Elastosil RT 675	rotbraun	2.3	80	2	50	-	-	-	-	-	
Elastosil RT 772	schwarz	1.3	35	2.1	250	4	-	3 · 10 ⁻⁴	0.4	-	
Elastosil R 502/75	weiß	1.27	75	8	300	15	-	-	-	-	
Elastosil R 503/75	weiß	1.26	75	9.1	340	17	-	-	-	-	
Elastosil R 543/70	weiß	1.25	73	7.9	550	27	-	-	-	-	
Elastosil SC 833	schwarz	0.46 - 0.5	27	0.5	80	-	-	-	-	-	
RTV 664	blau	-	62	6.4	245	22	-	-	-	< 0.2	

H.2 Bestimmung der Wasserdampf- und Wasserstoffdurchlässigkeit

Tabelle 26 Wasserdampfdurchlässigkeit von Polysiloxanen

Material [-]	Probe [-]	Wasserdampfdurchlässigkeit, T=38°C, Probendicke 1 mm					Mittelwert [g/m ² d]
		18 h [g/m ² d]	1 Tag [g/m ² d]	2 Tage [g/m ² d]	3 Tage [g/m ² d]	4 Tage [g/m ² d]	
Albisil D-9433	Probe 1	67.26	67.58	71.42	69.57	67.89	68.7
	Probe 2	66.72	65.44	71.24	72.82	64.87	68.2
	Probe 3	69.04	68.2	77.01	68.03	66.74	69.8
	Mittelwert						68.9
E-60	Probe 1	96.56	94.58	93.51	92.39	89.8	93.4
	Probe 2	95.82	93.08	94.17	86.66	83.58	90.7
	Probe 3	92.01	89.51	91.17	85.36	82.22	88.1
	Mittelwert						90.7
N-10	Probe 1	106.25	105.07	106.75	107.73	102.07	105.6
	Probe 2	95.58	94.65	95.6	95.67	89.19	94.1
	Probe 3	107.5	106.36	107.59	109.4	102.93	106.8
	Mittelwert						102.2
RT 607	Probe 1	76.01	73.36	73.44	71.4	69.48	72.7
	Probe 2	75.87	72.94	72.63	69.91	64.63	71.2
	Probe 3	73.99	71.22	69.23	67.16	62.91	68.9
	Mittelwert						70.9
RT 772	Probe 1	78.53	76.27	77.6	78.3	76.01	77.3
	Probe 2	78.19	74.89	74.39	74.65	71.85	74.8
	Probe 3	79.87	77.32	79.23	76.69	72.82	77.2
	Mittelwert						76.4
RTV 664	Probe 1	71.82	70.35	77.97	72.48	71.94	72.9
	Probe 2	71.83	69.91	71.78	71.39	65.55	70.1
	Probe 3	73.04	71.14	74.76	72.1	75.42	73.3
	Mittelwert						72.1
RTV 664+Al ₂ O ₃	Probe 1	71.15	70.34	71.42	70.47	68.73	70.4
	Probe 2	68.96	67.33	71.95	65.26	62.08	67.1
	Probe 3	71.69	77.15	75.31	70.37	66.78	72.3
	Mittelwert						69.9
RTV 664+BaSO ₄	Probe 1	71.35	70.26	71.92	69.73	68.84	70.4
	Probe 2	71.1	69.54	72.45	79.51	70.7	72.7
	Probe 3	72.88	70.54	69.08	65.92	65.2	68.7
	Mittelwert						70.6
RTV 664+BN	Probe 1	62.22	61.26	64.56	65.44	62.61	63.2
	Probe 2	63.1	62.77	65.99	67.55	59.71	63.8
	Probe 3	61.59	60.55	62.19	62.7	59.7	61.3
	Mittelwert						62.8
RTV 664+BN	Probe 1	65.55	66.4	65.7	62.42	61.68	64.4
	Probe 2	61.39	61.43	60.01	57.12	56.55	59.3
	Probe 3	60.3	60.69	60.25	57.93	56.66	59.2
	Mittelwert						60.9
RTV 664+PbO	Probe 1	68.35	66.25	72.77	71.24	69.43	69.6
	Probe 2	65.83	63.62	68.59	67.25	65.61	66.2
	Probe 3	69.78	70.87	76.44	73.72	72.39	72.6
	Mittelwert						69.5
RTV 664+PbO ₂	Probe 1	72.8	72.4	71.5	70.8	68.2	71.1
	Probe 2	71.8	71.2	74.5	65.1	63.4	69.2
	Probe 3	68.4	67.9	67.9	66.9	64.4	67.1
	Mittelwert						69.1

Material [-]	Probe [-]	Wasserdampfdurchlässigkeit, T=25°C, Probendicke 1 mm					Mittelwert [g/m ² d]
		18 h [g/m ² d]	1 Tag [g/m ² d]	2 Tage [g/m ² d]	3 Tage [g/m ² d]	4 Tage [g/m ² d]	
RTV 664	Probe 1	35.61	35.56	32.47	38.14	36.72	35.7
	Probe 2	33.98	33.66	31.94	38.52	38.46	35.3
	Probe 3	34.64	34.3	32.76	39.6	38.04	35.9
	Mittelwert						35.6
RT 675	Probe 1	20.37	20.58	20.12	19.27	21.5	20.4
	Probe 2	24.94	29.09	20.26	25.04	27.71	25.4
	Probe 3	26.62	27.25	26.04	25.59	28.43	26.8
	Mittelwert						24.2
RT 622	Probe 1	44.11	42.56	41.73	42.67	43.63	42.9
	Probe 2	46.71	44.84	43.48	45.56	46.2	45.4
	Probe 3	48.32	46.18	44.16	46.14	46.27	46.2
	Mittelwert						44.8
RT 622 + Fe-Glimmer	Probe 1	25.43	25.7	25.8	24.93	24.77	25.3
	Probe 2	27.33	27.69	27.17	25.84	25.85	26.8
	Probe 3	28.18	28.73	27.65	26.07	26.75	27.5
	Mittelwert						26.5
RT 622 + Zn-Staub	Probe 1	36.94	35.89	41.46	35.67	34.44	36.9
	Probe 2	35.84	35.7	39.85	35.37	33.59	36.1
	Probe 3	36.02	35.34	37.31	33.49	31.91	34.8
	Mittelwert						35.9

H.2.1 Rechnungsprogramm zur Bestimmung der Diffusionsprozesse von Radon und Wasserstoff

Sub Makro1()

' Makro1 berechnet über eine Betrachtungszeit (NT * DT) die Emission an Rn-222 in Bq über einen Polysiloxan-Stopfen
' der Dicke L, wenn der Stopfen von der einen Seite mit Rn-222-Gas einer Konzentration AKTKONZ beaufschlagt wird
' und die andere Seite des Stopfens zur umgebenden Atmosphäre offen ist. ist.

Dim L As Variant 'Länge des Stopfens in cm
 Dim DELTA As Variant 'Länge eines Segments in cm
 Dim DT As Variant 'DELTA T in sec
 Dim NT As Variant 'Anzahl der Zeitscheiben
 Dim DH2 As Variant 'Diffusionskonstante in cm²/s
 Dim I1, I2, I3 As Variant
 Dim PH2ALT(1000) As Variant 'alter H2-Partialdruck in mbar
 Dim PH2NEU(1000) As Variant 'neuer H2-Partialdruck in mbar
 Dim AKTALT(1000) As Variant
 Dim AKTNEU(1000) As Variant
 Dim ZEIT As Variant 'vergangene Zeit in sec
 Dim TAGE As Integer 'Anzahl der vergangenen Tage
 Dim RNEMI As Variant 'Rn-222-Emissionsrate in Bq/s
 Dim R As Variant 'Radius des Filterelements in cm
 Dim VOL1 As Variant 'Leervolumen in Container1 in dm³
 Dim VOL2 As Variant 'Leervolumen in Container1 in dm³
 Dim PI As Variant 'PI
 Dim N As Variant 'Anzahl der Stopfenscheiben
 Dim DPH2 As Variant 'Tägliche Erhöhung des H2-Partialdrucks in mbar
 Dim DRN, T12, AKTRA, AKTRN, LAMBDA, EMA As Variant

Range("A16:D65536").Select

Selection.ClearContents

```

PI = Atm(1) * 4
L = Cells(2, 1)      'Länge der Säule in cm
N = Cells(3, 1)      'Anzahl der Stopfenscheiben
DT = Cells(4, 1)     'Länge einer Zeitscheibe in sec
NT = Cells(5, 1)     'Anzahl der Zeitscheiben
DH2 = Cells(6, 1)    'Diffusionskonstante von Rn-222 in Polysiloxan
R = Cells(7, 1)      'Radius des Polysiloxanstopfens
VOL1 = Cells(8, 1)   'Leervolumen in Container1 in dm3
VOL2 = Cells(9, 1)   'Leervolumen in Container2 in dm3
DPH2 = Cells(10, 1)  'tägliche Erhöhung des H2-Partialdrucks im linken Container in mbar
DRN = Cells(1, 7)
T12 = Cells(2, 7)
LAMBDA = Log(2) / T12 / 3600 / 24
AKTRA = Cells(3, 7)
EMA = Cells(4, 7) / 100
AKTRN = AKTRA * 37000000000# * LAMBDA    'Produktion von Rn-222 in Bq/s

Debug.Print DH2 * DT / (L / N) ^ 2
Debug.Print DRN * DT / (L / N) ^ 2

Range("A16:C65536").Select
Selection.ClearContents

For I1 = 0 To N + 1
,
' Löschen der H2-Partialdrücke
,
PH2ALT(I1) = 0
PH2NEU(I1) = 0
,
' Löschen der Rn-222-Aktivitätskonzentrationen
,
AKTALT(I1) = 0
AKTNEU(I1) = 0

Next I1
,
' PH2ALT(0) bzw PH2NEU(0) ist der Partialdruck im linken Container
' PH2ALT(N+1) bzw PH2NEU(N+1) ist der Partialdruck im rechten Container

ZEIT = 0

For I1 = 1 To NT      'Schleife zur Fortschaltung der Zeit; NT: Anzahl der Zeitscheiben
ZEIT = ZEIT + DT      'neue vergangene Zeit in sec
TAGE = Int(ZEIT / 24 / 3600) 'Anzahl der vergangenen Tage
,
' Tägliche Erhöhung des H2-Partialdrucks im linken Container
,
If TAGE <> Int((ZEIT - DT) / 24 / 3600) Then PH2ALT(0) = PH2ALT(0) + DPH2
,
' Diffusionsausgleich von Wasserstoff im linken Container
,
PH2NEU(0) = PH2ALT(0) - (PI * R ^ 2 * L / N) / (VOL1 * 1000) * DT / (L / N) ^ 2 * DH2 * (PH2ALT(0) - PH2ALT(1))
,
' Diffusionsausgleich von Rn-222 im linken Container
,
'Debug.Print DT * AKTRN / (VOL1 * 1000)
AKTNEU(0) = (AKTALT(0) + DT * AKTRN / (VOL1 * 1000)) * Exp(-LAMBDA * DT) - (PI * R ^ 2 * L / N) / (VOL1 * 1000) * DT / (L /
N) ^ 2 * DRN * (AKTALT(0) - AKTALT(1))

```

```

'
' der Wasserstoff gelangt ins Freie
'
PH2NEU(N + 1) = 0

RNEMI = (PI * R ^ 2 * L / N) * AKTALT(N) * DT / (L / N) ^ 2 * DRN / DT * Exp(-LAMBDA * DT) 'Rn-222-Emissionsrate in Bq/s
'PH2NEU(N + 1) = PH2ALT(N + 1) + (PI * R ^ 2 * L / N) / (VOL2 * 1000) * DT / (L / N) ^ 2 * DH2 * (PH2ALT(N) - PH2ALT(N + 1))
'
' erste Scheibe bis letzte Scheibe des Stopfens
'

For I2 = 1 To N

PH2NEU(I2) = PH2ALT(I2) + DT / (L / N) ^ 2 * DH2 * ((PH2ALT(I2 - 1) - PH2ALT(I2)) - (PH2ALT(I2) - PH2ALT(I2 + 1)))
AKTNEU(I2) = AKTALT(I2) * Exp(-LAMBDA * DT) + Exp(-LAMBDA * DT) * DT / (L / N) ^ 2 * DRN * ((AKTALT(I2 - 1) - AK-
TALT(I2)) - (AKTALT(I2) - AKTALT(I2 + 1)))
Next I2
If I1 / Int(NT / 1000) = Int(I1 / Int(NT / 1000)) Then 'jeder hundertste Zeitscheibe erfolgt ein Ausdruck
Cells(15 + Int(I1 / Int(NT / 1000)), 1) = ZEIT / 24 / 3600
Cells(15 + Int(I1 / Int(NT / 1000)), 2) = PH2NEU(0)
Cells(15 + Int(I1 / Int(NT / 1000)), 3) = RNEMI * 3600 / 1000000#
Else
End If

For I3 = 0 To N + 1
PH2ALT(I3) = PH2NEU(I3)
AKTALT(I3) = AKTNEU(I3)
Next I3
Next I1

End Sub

```

Sub Makro2()

```

'
' Makro2 berechnet für eine bestimmte Betrachtungszeit (NT * DT) die Aktivitätskonzentration an Rn-222 in Bq/cm3
' im Polysiloxan-Stopfen als Funktion des Abstands von der Unterkante des Stopfens, wenn der Stopfen von der
' einen Seite mit Rn-222-Gas der Aktivitätskonzentration AKTKONZ beaufschlagt wird und die andere Seite des
' Stopfens gasdicht verschlossen ist.
'

```

```

Dim L As Variant 'Länge des Stopfens in cm
Dim DELTA As Variant 'Länge eines Segments in cm
Dim T12 As Variant 'Halbwertszeit von Rn-222
Dim LAMBDA As Variant 'Zerfallskonstante von Rn-222 in sec-1
Dim DT As Variant 'DELTA T in sec
Dim NT As Variant 'Anzahl der Zeitscheiben
Dim D As Variant 'Diffusionskonstante in cm2/s
Dim I1, I2, I3 As Variant
Dim KONZALT(1000) As Variant 'alte Konzentration von Rn-222
Dim KONZNEU(1000) As Variant 'alte Konzentration von Rn-222
Dim ZEIT As Variant 'vergangene Zeit in sec
Dim EMISSION As Variant
Dim R As Variant 'Rdius des Filterelements in cm
Dim AKT As Variant 'Ra-226-Aktivität im Gebinde in Ci
Dim EMA As Variant 'Emanation von Rn-222 in %
Dim VOL As Variant 'Freies Volumen im Gebinde in l
Dim AKTKONZ As Variant 'Aktivitätskonzentration an Rn-222 in Bq/cm3
Dim PI As Variant 'PI
Dim N As Variant 'Anzahl der Stopfenscheiben

```

```

Range("A16:D65536").Select
Selection.ClearContents

PI = Atm(1) * 4
L = Cells(1, 1)      'Länge der Säule in cm
N = Cells(2, 1)      'Anzahl der Stopfenscheiben
T12 = Cells(3, 1)    'Halbwertszeit des Rn-22 in Tagen
DT = Cells(4, 1)     'Länge einer Zeitscheibe in sec
NT = Cells(5, 1)     'Anzahl der Zeitscheiben
D = Cells(6, 1)      'Diffusionskonstante von Rn-222 in Polysiloxan
R = Cells(7, 1)      'Radius des Polysiloxanstopfens
AKT = Cells(8, 1)    'Ra-226-Aktivität im Gebinde in Ci
EMA = Cells(9, 1)    'Rn-222-Emanation in %
VOL = Cells(10, 1)   'Leervolumen im Gebinde
AKTKONZ = AKT * 37000000000# * EMA / 100 / VOL / 1000#   'Aktivitätskonzentration der Gasatmosphäre an Rn-222 in Bq/cm3
LAMBDA = Log(2) / T12 / 3600 / 24                        'Zerfallskonstante von Rn-222 in sec-1
ZEIT = 0

For I1 = 1 To NT      'Schleife zur Fortschaltung der Zeit; NT: Anzahl der Zeitscheiben

ZEIT = ZEIT + DT      'vergangene Zeit in sec
KONZNEU(1) = AKTKONZ  'erste Scheibe; Aktivitätskonzentration an Rn-22 im Gebinde
'KONZNEU(N) = 0       'letzte Scheibe ist offen zur Umgebungsatmosphäre

For I2 = 2 To N - 1   'zweite Scheibe bis vorletzte Scheibe

KONZNEU(I2) = Exp(-LAMBDA * DT) * KONZALT(I2) + Exp(-LAMBDA * DT) * DT / (L / N) ^ 2 * D * ((KONZALT(I2 - 1) -
KONZALT(I2)) - (KONZALT(I2) - KONZALT(I2 + 1)))

Next I2

KONZNEU(N) = Exp(-LAMBDA * DT) * KONZALT(N) + Exp(-LAMBDA * DT) * DT / (L / N) ^ 2 * D * ((KONZALT(N - 1) - KONZ-
ALT(N)))
'EMISSION = (PI * R ^ 2 * L / N) * Exp(-LAMBDA * DT) * KONZNEU(N - 1) / (L / N) ^ 2 * D
'Cells(15 + I1, 3) = ZEIT
'Cells(15 + I1, 4) = EMISSION

For I3 = 1 To N

KONZALT(I3) = KONZNEU(I3)
Next I3
Next I1
For I3 = 1 To N
Cells(I3 + 15, 1) = I3 * L / N
Cells(I3 + 15, 2) = KONZNEU(I3)
Next I3

End Sub

```

H.3 Bestimmung der Haftfestigkeit

Tabelle 27 Ergebnisse der Zug-Haftfestigkeitsprüfung

RT 772		Rauheit Rz 2,4 µm			
Probenanzahl	Höchstkraft	Haftfestigkeit	Schichtdicke	Primer	Bruch
[-]	[N]	[Mpa]	[mm]	[-]	[-]
1	93.13	0.82	4.75	ohne	im Silikon 100%
2	86.04	0.76	4.8	ohne	im Silikon 100%
3	75.82	0.67	4.8	ohne	im Silikon 100%
4	86.94	0.77	4.85	ohne	im Silikon 100%
5	72.8	0.64	4.75	ohne	im Silikon 100%
6	77.84	0.69	4.85	ohne	im Silikon 100%
7	72	0.64	4.7	ohne	im Silikon 100%
8	72.39	0.64	4.9	ohne	im Silikon 100%
9	70.37	0.62	4.8	ohne	im Silikon 100%
10	71.47	0.63	4.8	ohne	im Silikon 100%
11	66.18	0.59	4.7	ohne	im Silikon 100%
12	71.66	0.63	4.7	ohne	im Silikon 100%
Mittelwert	76.39	0.68	4.78		

Elastosil N-10		Rauheit Rz 2,4 µm			
Probenanzahl	Höchstkraft	Haftfestigkeit	Schichtdicke	Primer	Bruch
[-]	[N]	[Mpa]	[mm]	[-]	[-]
1	89.11	0.79	0.7	ohne	im Silikon 100%
2	93.93	0.83	0.7	ohne	im Silikon 100%
3	75.07	0.66	0.7	ohne	im Silikon 100%
Mittelwert	86.04	0.76	0.70		

Albisil D-9433		Rauheit Rz 2,4 µm			
Probenanzahl	Höchstkraft	Haftfestigkeit	Schichtdicke	Primer	Bruch
[-]	[N]	[Mpa]	[mm]	[-]	[-]
1	82.73	0.73	0.75	ohne	an der Grenzfläche
2	75.14	0.66	0.7	ohne	an der Grenzfläche
3	75.47	0.67	0.7	ohne	an der Grenzfläche
Mittelwert	77.78	0.69	0.72		
1	279.13	2.47	0.9	mit	an der Grenzfläche
2	312.13	2.76	0.8	mit	an der Grenzfläche
3	345.73	3.06	0.9	mit	an der Grenzfläche
Mittelwert	312.33	2.76	0.87		
1	14.35	0.13	5.16	ohne	an der Grenzfläche
2	15.33	0.14	5.26	ohne	an der Grenzfläche
3	15.92	0.14	5.1	ohne	an der Grenzfläche
4	15.35	0.14	5.28	ohne	an der Grenzfläche
5	15.66	0.14	5.18	ohne	an der Grenzfläche
Mittelwert	15.32	0.14	5.20		
1	132.52	1.17	5.16	mit	an der Grenzfläche
2	121.69	1.08	4.9	mit	an der Grenzfläche
3	132.56	1.17	5.16	mit	an der Grenzfläche
4	132.77	1.17	4.76	mit	an der Grenzfläche
5	133.45	1.18	5.2	mit	an der Grenzfläche
6	139.28	1.23	5.14	mit	an der Grenzfläche
Mittelwert	132.05	1.17	5.05		

RT 607		Rauheit Rz 2,4 µm			
Probenanzahl	Höchstkraft	Haftfestigkeit	Schichtdicke	Primer	Bruch
[-]	[N]	[Mpa]	[mm]	[-]	[-]
1	17.81	0.16	3.95	ohne	an der Grenzfläche
2	15.53	0.14	5.2	ohne	an der Grenzfläche
3	18.74	0.17	4.65	ohne	an der Grenzfläche
4	17.97	0.16	5.1	ohne	an der Grenzfläche
5	14.03	0.12	5.2	ohne	an der Grenzfläche
6	14.26	0.13	5.1	ohne	an der Grenzfläche
Mittelwert	16.39	0.15	4.87		
1	66.24	0.59	4.6	mit	im Silikon 50%
2	94.95	0.84	5.16	mit	im Silikon 90%
3	83.41	0.74	5.12	mit	im Silikon 70%
4	68.12	0.6	5.08	mit	im Silikon 60%
5	71.96	0.64	4.7	mit	im Silikon 80%
6	95.4	0.84	4.72	mit	im Silikon 85%
7	86.52	0.76	4.96	mit	im Silikon 35%
8	90.19	0.8	5	mit	im Silikon 45%
9	90.91	0.8	4.9	mit	im Silikon 75%
10	89.51	0.79	5.02	mit	im Silikon 45%
11	81.9	0.72	4.8	mit	im Silikon 55%
12	85.65	0.76	4.9	mit	im Silikon 65%
Mittelwert	83.73	0.74	4.91		

Albisil A-7160		Rauheit Rz 2,4 µm			
Probenanzahl	Höchstkraft	Haftfestigkeit	Schichtdicke	Primer	Bruch
[-]	[N]	[Mpa]	[mm]	[-]	[-]
1	74.5	0.66	0.75	ohne	an der Grenzfläche
2	80.16	0.71	0.7	ohne	an der Grenzfläche
Mittelwert	77.33	0.69	0.73		
1	289.49	2.56	0.75	mit	im Silikon 50%
2	302.34	2.67	0.7	mit	im Silikon 50%
Mittelwert	295.63	2.62	0.85		

RT 607 mit 50 Gew-% Zn-Staub		Rauheit Rz 2,4 µm			
Probenanzahl	Höchstkraft	Haftfestigkeit	Schichtdicke	Primer	Bruch
[-]	[N]	[Mpa]	[mm]	[-]	[-]
1	157.15	1.39	5	mit	im Silikon 70%
2	141.36	1.25	5.15	mit	im Silikon 90%
3	145	1.28	5.25	mit	im Silikon 80%
4	154.34	1.36	5.2	mit	im Silikon 85%
5	155.23	1.37	4.95	mit	im Silikon 75%
6	147.52	1.3	5.2	mit	im Silikon 85%
Mittelwert	150.10	1.33	5.13		

RTV 664 Rauheit Rz 2,4 µm					
Proben- anzahl	Höchst- kraft	Haft- festigkeit	Schicht- dicke	Primer	Bruch
[-]	[N]	[Mpa]	[mm]	[-]	[-]
1	30.57	0.27	5.14	ohne	an der Grenzfläche
2	29.06	0.26	4.94	ohne	an der Grenzfläche
3	30.94	0.27	4.28	ohne	an der Grenzfläche
4	29.41	0.26	4.9	ohne	an der Grenzfläche
5	24.49	0.22	4.9	ohne	an der Grenzfläche
6	23.35	0.21	5.06	ohne	an der Grenzfläche
Mittelwert	27.97	0.25	4.87		
1	74.57	0.66	4.8	mit	an der Grenzfläche
2	64.72	0.57	4.85	mit	an der Grenzfläche
3	72.73	0.64	4.9	mit	an der Grenzfläche
4	65.67	0.58	4.85	mit	an der Grenzfläche
5	73.16	0.65	4.95	mit	an der Grenzfläche
6	68.01	0.6	5.1	mit	an der Grenzfläche
Mittelwert	69.81	0.62	4.91		

RTV 664 Rauheit Rz 45 µm					
Proben- anzahl	Höchst- kraft	Haft- festigkeit	Schicht- dicke	Primer	Bruch
[-]	[N]	[Mpa]	[mm]	[-]	[-]
1	40.04	0.35	4.8	ohne	an der Grenzfläche
2	39.63	0.35	5.08	ohne	an der Grenzfläche
3	45.3	0.4	4.92	ohne	an der Grenzfläche
Mittelwert	41.66	0.37	4.93		
1	114.2	1.01	4.22	mit	an der Grenzfläche
2	106.98	0.95	4.68	mit	an der Grenzfläche
3	97.57	0.86	4.86	mit	an der Grenzfläche
4	76.19	0.67	5.26	mit	an der Grenzfläche
5	108.78	0.96	3.62	mit	an der Grenzfläche
Mittelwert	100.74	0.89	4.53		

RT 622 Rauheit Rz 2,4 µm					
Proben- anzahl	Höchst- kraft	Haft- festigkeit	Schicht- dicke	Primer	Bruch
[-]	[N]	[Mpa]	[mm]	[-]	[-]
1	20.16	0.18	5.1	ohne	an der Grenzfläche
2	22.73	0.2	4.88	ohne	an der Grenzfläche
3	19.15	0.17	4.7	ohne	an der Grenzfläche
4	18.96	0.17	5.18	ohne	an der Grenzfläche
5	16	0.14	5.2	ohne	an der Grenzfläche
6	15.39	0.14	5.02	ohne	an der Grenzfläche
Mittelwert	18.73	0.17	5.01		
1	118.84	1.05	5.3	mit	an der Grenzfläche
2	113.09	1	5.3	mit	an der Grenzfläche
3	155.35	1.37	5.08	mit	an der Grenzfläche
4	124.61	1.1	4.86	mit	an der Grenzfläche
Mittelwert	127.97	1.13	5.14		

RT 622 Rauheit Rz 45 µm					
Proben- anzahl	Höchst- kraft	Haft- festigkeit	Schicht- dicke	Primer	Bruch
[-]	[N]	[Mpa]	[mm]	[-]	[-]
1	137.29	1.21	5.7	ohne	an der Grenzfläche
2	104.73	0.93	5.9	ohne	an der Grenzfläche
3	193.25	1.71	5	ohne	an der Grenzfläche
Mittelwert	145.09	1.28	5.53		

RT 622 mit 50 Gew-% Zn-Staub Rauheit Rz 45 µm					
Proben- anzahl	Höchst- kraft	Haft- festigkeit	Schicht- dicke	Primer	Bruch
[-]	[N]	[Mpa]	[mm]	[-]	[-]
1	188.38	1.67	5.1	mit	im Silikon 100%
2	211.38	1.87	5.42	mit	im Silikon 100%
3	198.73	1.76	3.12	mit	im Silikon 100%
Mittelwert	199.50	1.77	4.55		

Tabelle 28 Ergebnisse der Schäl-Haftfestigkeitsprüfung

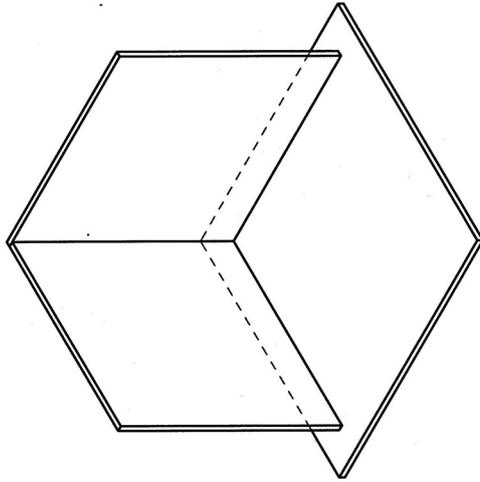
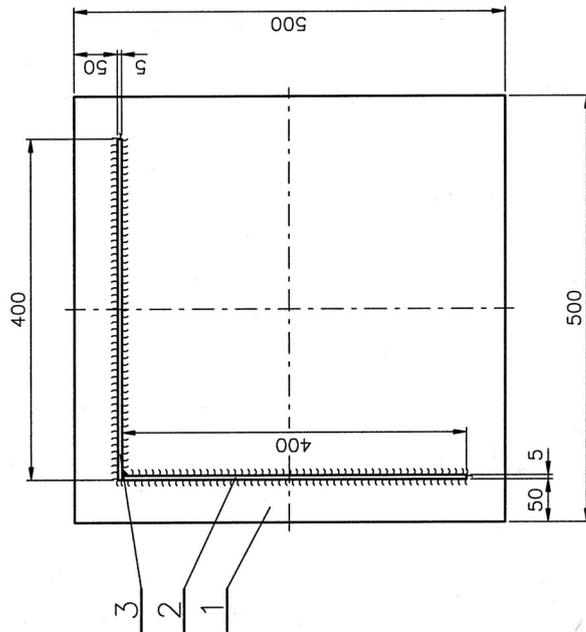
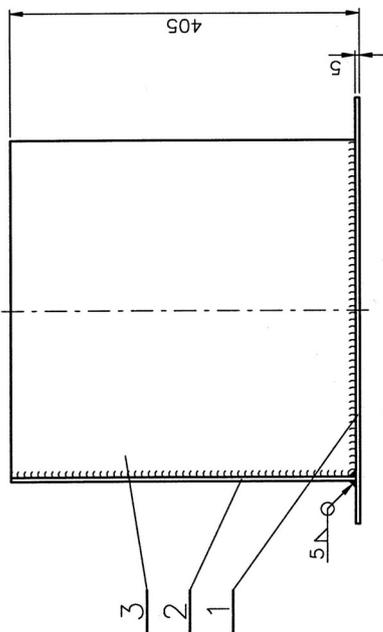
Material	Proben- zahl	Höchstkraft	Abreiß- festigkeit	Primer	Bruch
[-]	[-]	[N]	[N/mm]	[-]	[-]
RT 622 auf sandgestrahltem Stahl	1	5,82	0,23	ohne	an der Grenzfläche
	2	7,53	0,30	ohne	an der Grenzfläche
	3	6,63	0,27	ohne	an der Grenzfläche
	4	6,35	0,25	ohne	an der Grenzfläche
	5	7,83	0,31	ohne	an der Grenzfläche
	Mittelwert		6,83	0,27	
RT 622 auf sandgestrahltem Stahl	1	51,56	2,15	mit	an der Grenzfläche
	2	57,13	2,29	mit	an der Grenzfläche
	3	50,01	2,00	mit	an der Grenzfläche
	4	54,11	2,16	mit	an der Grenzfläche
	5	55,11	2,20	mit	an der Grenzfläche
	Mittelwert		53,58	2,16	
RT 622 - 5 Tage bei 90% r. Feuchtigkeit gelagert	1	40,41	1,68	mit	an der Grenzfläche
	2	41,8	1,74	mit	an der Grenzfläche
	3	38,89	1,66	mit	an der Grenzfläche
	4	39,21	1,63	mit	an der Grenzfläche
	5	46,08	1,84	mit	an der Grenzfläche
	Mittelwert		41,28	1,71	

Material	Proben- zahl	Höchstkraft	Abreiß- festigkeit	Primer	Bruch
[-]	[-]	[N]	[N/mm]	[-]	[-]
RT 622 mit 50 Gew- % Zn-Staub	1	150,71	6,03	mit	im Silikon
	2	146,02	5,84	mit	im Silikon
	3	156,86	6,27	mit	im Silikon
	4	157,86	6,31	mit	im Silikon
	Mittelwert	152,86	6,11		
RT 622 auf Zn-Farbe	1	140,81	5,63	mit	an der Grenzfläche
	2	131,23	5,25	mit	an der Grenzfläche
	3	129,91	5,20	mit	an der Grenzfläche
	4	162,61	6,50	mit	an der Grenzfläche
	5	137,51	5,50	mit	an der Grenzfläche
Mittelwert	140,41	5,62			
RT 622 auf Epoxydlack	1	82,6	3,30	mit	an der Grenzfläche
	2	64,18	2,57	mit	an der Grenzfläche
	3	99,5	3,98	mit	an der Grenzfläche
	4	50,14	2,01	mit	an der Grenzfläche
	Mittelwert	74,11	2,96		
RTV 664 auf sandgestrahltem Stahl	1	30,47	1,22	mit	an der Grenzfläche
	2	32,79	1,31	mit	an der Grenzfläche
	3	34,91	1,40	mit	an der Grenzfläche
	Mittelwert	32,72	1,31		

H.4 Spritzversuche

Tabelle 29 Ergebnisse der Schäl-Haftfestigkeitsprüfung nach Spritzversuchen

Material	Proben- zahl	Höchstkraft	Abreiß- festigkeit	Primer	Bruch
[-]	[-]	[N]	[N/mm]	[-]	[-]
622 Laborprobe	1	51,56	2,15	mit	an der Grenzfläche
	2	57,13	2,29	mit	an der Grenzfläche
	3	50,01	2,00	mit	an der Grenzfläche
	4	54,11	2,16	mit	an der Grenzfläche
	5	55,11	2,20	mit	an der Grenzfläche
Mittelwert	53,58	2,16			
622 Spritzprobe	1	51,18	2,05	mit	an der Grenzfläche
	2	46,01	1,84	mit	an der Grenzfläche
	3	47,19	1,89	mit	an der Grenzfläche
	4	50,49	2,02	mit	an der Grenzfläche
Mittelwert	48,72	1,95			
622 + Zn-Staub Laborprobe	1	150,71	6,03	mit	im Silikon
	2	146,02	5,84	mit	im Silikon
	3	156,86	6,27	mit	im Silikon
	4	157,86	6,31	mit	im Silikon
Mittelwert	152,86	6,11			
622+Zn-Staub Spritzprobe	1	76,21	3,05	mit	an der Grenzfläche
	2	62,42	2,50	mit	an der Grenzfläche
	3	55,22	2,21	mit	an der Grenzfläche
	4	69,64	2,79	mit	an der Grenzfläche
	5	64,18	2,57	mit	an der Grenzfläche
Mittelwert	65,53	2,62			



3	Stahlplatte III	200.42.001	1.0038 R SI 37-2	1	400x400x5
2	Stahlplatte II	200.42.001	1.0038 R SI 37-2	1	400x400x5
1	Stahlplatte I	200.42.001	1.0038 R SI 37-2	1	500x500x5
Pos./Benennung		Nr. Zeich./Norm./Katalog		Werkstoff	Stück/Masse
Allgemeintoleranzen ISO 2768-mK		Werkstück- kanten		Maßstab: 1:5	Stück: 4
Tolerierung ISO 8015		DIN 6784 Reihe 2		Werkstoff:	
Datum		Name		Eckstück	
Beerb. 01.12.2003		Kucharczyk P.			
Capr.		Norm			
Datum		Name			
Zust.		Änderung		FZJ ISR-3	
Datum		Name		S-00-01	
Urspr.		Ers. für		Ers. durch	
				Blatt:	
				1	
				1 Bl.	

H.5 Korrosionsschutz von Polysiloxanen

Tabelle 30 Ergebnisse der Auslaugversuche

Material [-]	Einwaage [g]	Massenänderungen [mg]				Material [-]	Einwaage [g]	Massenänderungen [mg]			
		19	45	65	95			19	45	65	95
772-G-1	7.0873	-31.2	-73.1	-91.8	-113.4						
772-GF-1	6.9817	-102.2	-157	-176.6	-204.4						
772-F-1	6.9423	-125.6	-192.8	-217.9	-244.7						
772-G-2	7.1729	-49.3	-76.4	-95.1	-123.3						
772-GF-2	6.9747	-103.8	-151.7	-171.3	-194						
772-F-2	7.1521	-151.7	-221.6	-247.4	-274.8						
<i>772-G-Mittelwert</i>		<i>-40.25</i>	<i>-74.75</i>	<i>-93.45</i>	<i>-118.35</i>						
<i>772-GF-Mittelwert</i>		<i>-103</i>	<i>-154.35</i>	<i>-173.95</i>	<i>-199.2</i>						
<i>772-F-Mittelwert</i>		<i>-138.65</i>	<i>-207.2</i>	<i>-232.65</i>	<i>-259.75</i>						
N10-G-1	4.9227	-27.3	-69.3	-90.8	-116.2	664-G-1	5.8863	-0.3	-1	-1.8	-3.4
N10-GF-1	4.727	-82.9	-121.3	-141.9	-160.5	664-GF-1	5.9671	-4.6	-7.4	-8.4	-10.5
N10-F-1	4.8867	-84.6	-124.8	-142.1	-153.9	664-F-1	5.9694	-3.9	-7.3	-10	-12.4
N10-G-2	4.7519	-15	-47.1	-83.1	-118.5	664-G-2	5.9455	-1	-2.2	-4	-4.9
N10-GF-2	4.8795	-85.6	-124.9	-155.7	-177.2	664-GF-2	5.9024	-4.7	-7.9	-9.4	-11.1
N10-F-2	4.9313	-87.8	-132.2	-153.6	-170.8	664-F-2	5.9129	-3.7	-6.9	-9.6	-11.9
<i>N10-G-Mittelwert</i>		<i>-21.15</i>	<i>-58.2</i>	<i>-86.95</i>	<i>-117.35</i>	<i>664-G-Mittelwert</i>		<i>-0.65</i>	<i>-1.6</i>	<i>-2.9</i>	<i>-4.15</i>
<i>N10-GF-Mittelwert</i>		<i>-84.25</i>	<i>-123.1</i>	<i>-148.8</i>	<i>-168.85</i>	<i>664-GF-Mittelwert</i>		<i>-4.65</i>	<i>-7.65</i>	<i>-8.9</i>	<i>-10.8</i>
<i>N10-F-Mittelwert</i>		<i>-86.2</i>	<i>-128.5</i>	<i>-147.85</i>	<i>-162.35</i>	<i>664-F-Mittelwert</i>		<i>-3.8</i>	<i>-7.1</i>	<i>-9.8</i>	<i>-12.15</i>
E60-G-1	5.3575	-18.2	-23.1	-27	-30.4	607-G-1	7.9417	-2.9	-8.9	-15.5	-21.5
E60-GF-1	5.6441	-69	-106.5	-119.5	-130	607-GF-1	7.9536	-12.6	-25.5	-34.7	-43.5
E60-F-1	5.5157	-89.1	-148.8	-173.4	-190.6	607-F-1	7.8556	-11.3	-24.4	-33.8	-42.4
E60-G-2	5.6011	-27.9	-31.9	-35.5	-39.1	607-G-2	7.8259	-2.9	-12.9	-17.9	-22.8
E60-GF-2	5.4293	-67.7	-103.3	-113.4	-124.9	607-GF-2	7.949	-11.9	-24.3	-32.7	-40.4
E60-F-2	5.4758	-85.7	-145.6	-169	-186.4	607-F-2	7.8722	-11.1	-24.3	-34.2	-42.2
<i>E60-G-Mittelwert</i>		<i>-23.05</i>	<i>-27.5</i>	<i>-31.25</i>	<i>-34.75</i>	<i>607-G-Mittelwert</i>		<i>-2.9</i>	<i>-10.9</i>	<i>-16.7</i>	<i>-22.15</i>
<i>E60-GF-Mittelwert</i>		<i>-68.35</i>	<i>-104.9</i>	<i>-116.45</i>	<i>-127.45</i>	<i>607-GF-Mittelwert</i>		<i>-12.25</i>	<i>-24.9</i>	<i>-33.7</i>	<i>-41.95</i>
<i>E60-F-Mittelwert</i>		<i>-87.4</i>	<i>-147.2</i>	<i>-171.2</i>	<i>-188.5</i>	<i>607-F-Mittelwert</i>		<i>-11.2</i>	<i>-24.35</i>	<i>-34</i>	<i>-42.3</i>

Tabelle 31 Blindversuch mit der Lösung zur Entfernung der Korrosionsprodukte

Probe nummer	Korrosionsversuch 1			Korrosionsversuch 2		
	Einwaage	Massenverlust nach 15 Minuten		Einwaage	Massenverlust nach 15 Minuten	
		[g]	[mg]		[%]	[g]
1	13.7522	3.2	0.023	13.8174	60.4	0.44
2	13.7508	4.0	0.029	13.8467	58.9	0.43
3	13.7923	4.9	0.036	12.5069	52.1	0.42
4	13.8388	3.8	0.027	13.7128	62.3	0.45
5	13.6516	3.1	0.023	13.7428	60.3	0.44
6	13.7858	3.5	0.025	13.8063	45.3	0.33
7	13.7812	4.1	0.030	13.2854	60.9	0.46
8	13.7623	5.0	0.036	13.8359	60.7	0.44
9	13.8014	4.0	0.029	13.7552	63.1	0.46
10	13.7463	5.1	0.037	13.8014	49.3	0.36
11	13.7198	4.0	0.029			
12	13.7612	5.4	0.039			
13	13.7439	4.9	0.036			
14	12.3747	5.4	0.044			
15	13.6426	5.7	0.042			
16	13.6918	6.4	0.047			
17	13.7693	4.5	0.033			
18	13.6779	4.9	0.036			
19	13.6859	5.1	0.037			
20	13.7716	5.6	0.041			
Mittelwert		4.63	0.034		57.33	0.421
Standardabweichung		0.89	0.007		6.14	0.044

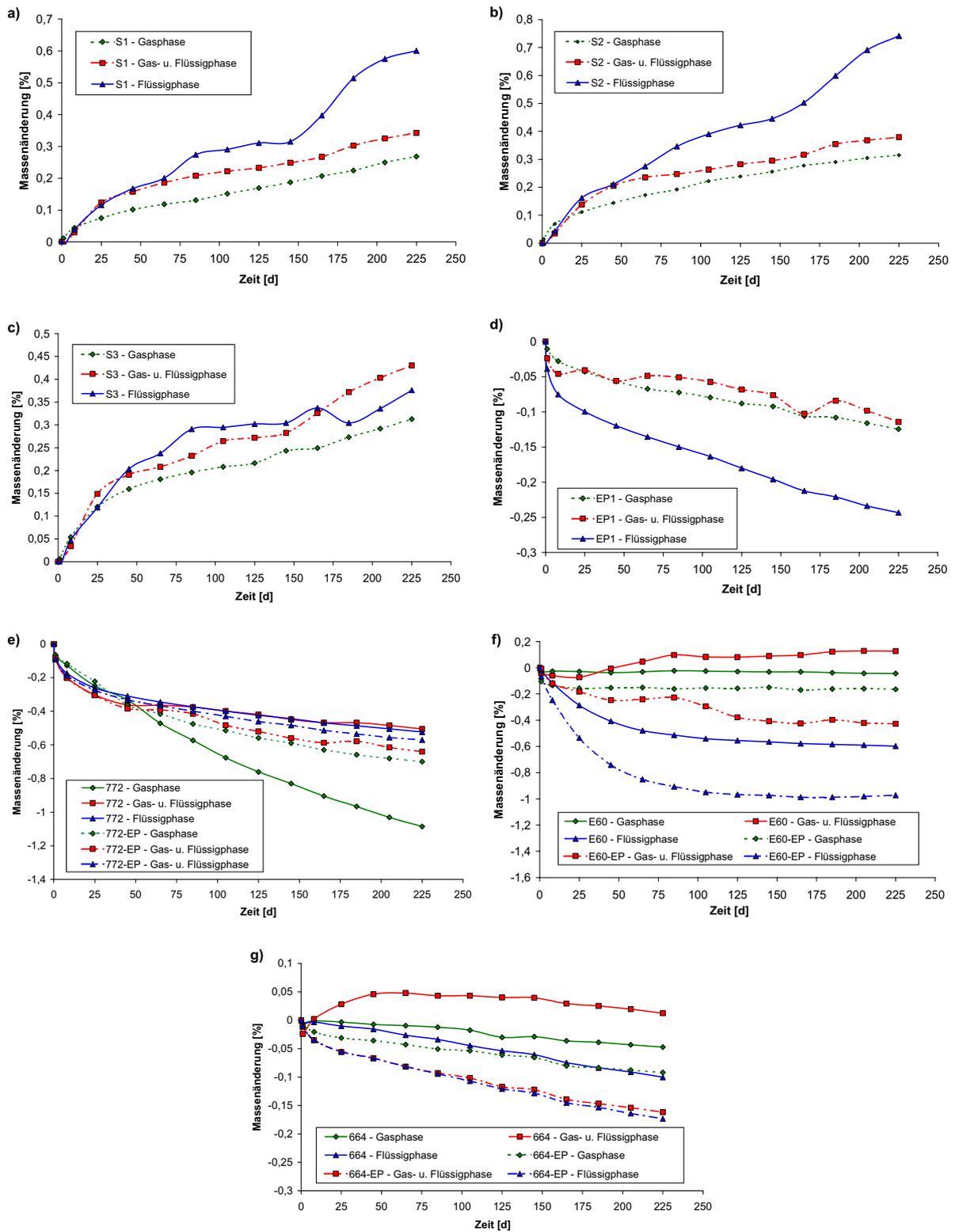


Abb. 79 Massenänderung der untersuchten Proben; a) Stahlprobe S1, b) Stahlprobe S2, c) Stahlprobe S3, d) Epoxydlackprobe EP1, e) Silikonprobe RT 772, f) Silikonprobe E60, g) Silikonprobe RTV 664

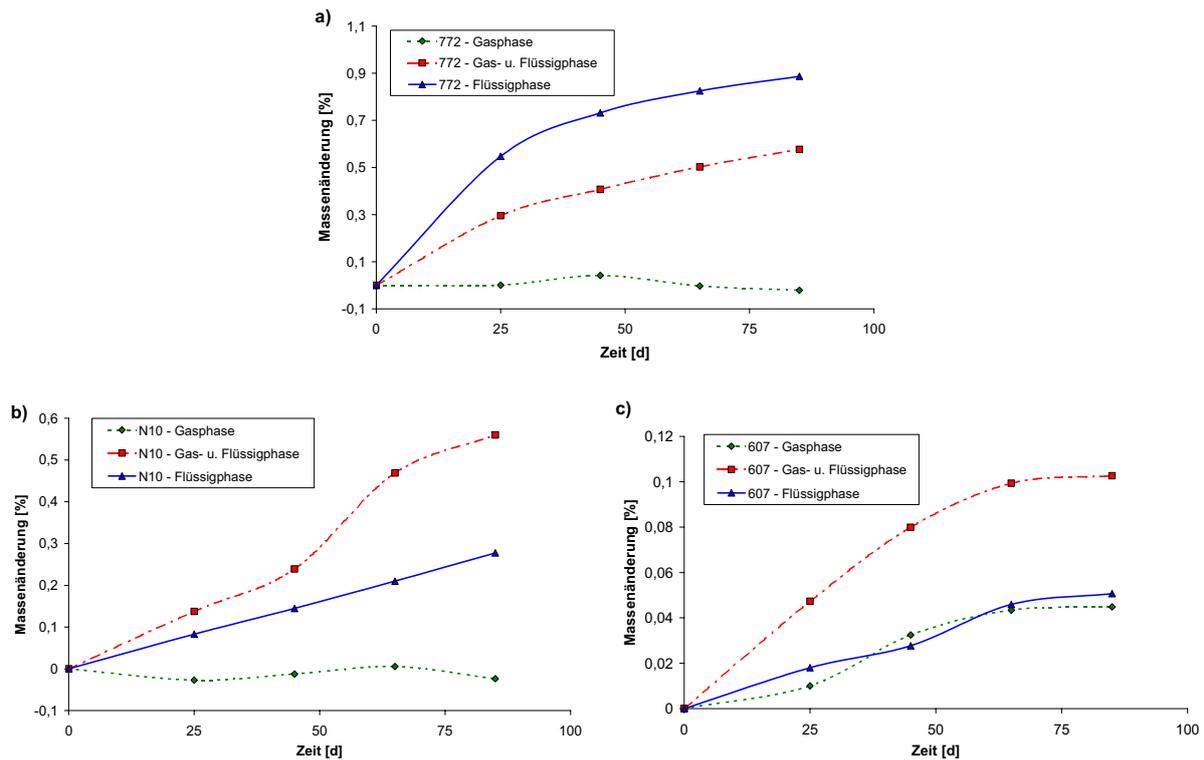
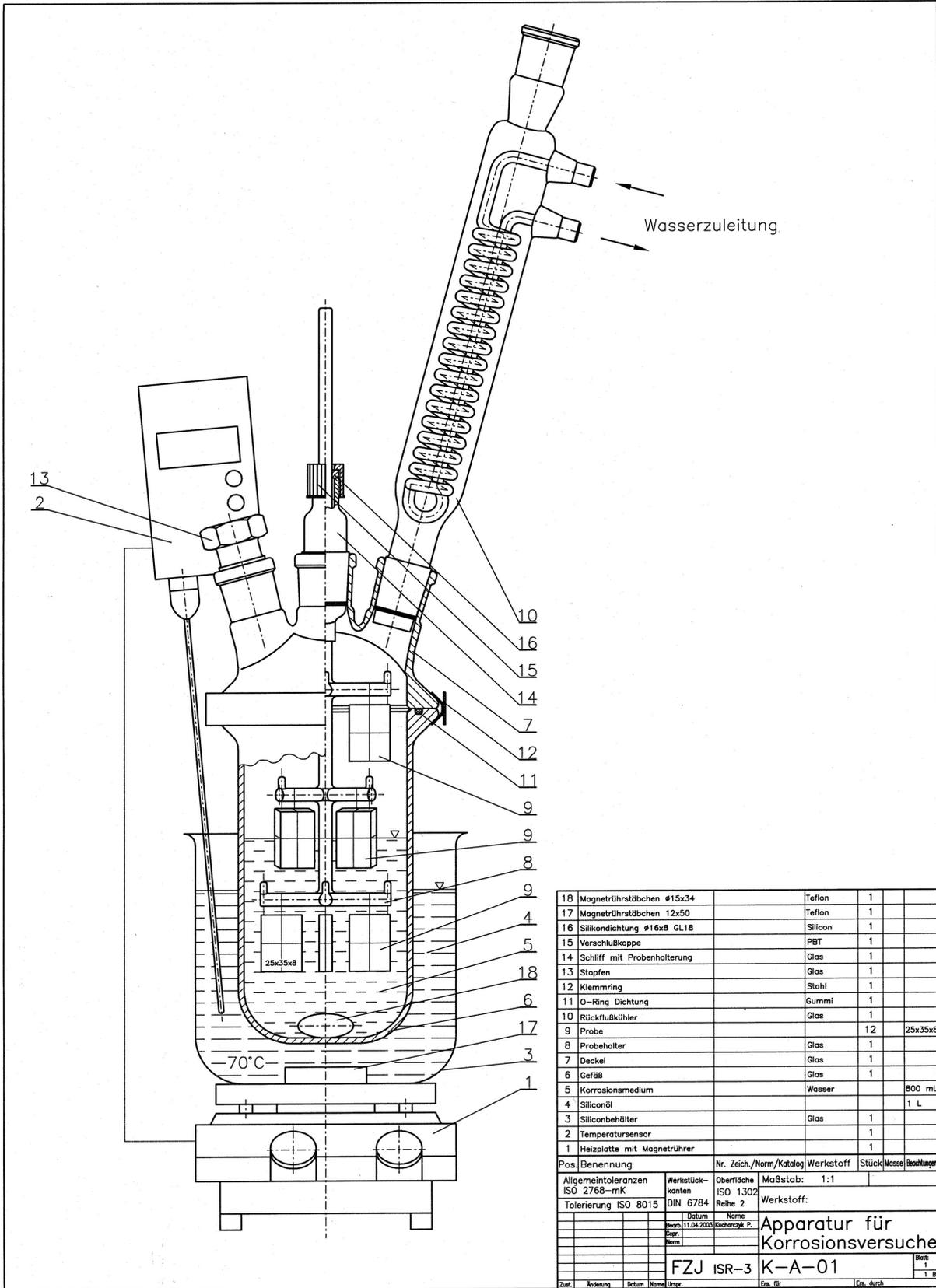


Abb. 80 Massenänderungen der Stahlproben unter den Silikonbeschichtungen; Polysiloxane: a) RT 772, b) N10, c) RT 607

Tabelle 32 Berechnete Korrosionsgrößen für die unbeschichteten sowie mit Epoxydlack beschichteten Stahlproben

Gasphase	Einwaage [g]	dm [mg]	dm [%]	A [cm ²]	ma [g/m ²]	v [g/m ² a]	L [μm]	Lmax [μm]	w1max [μm/a]
S1-G	13,0016	132,8	1,01	14,75	89,99	145,98	101,1	193,0	313,1
S2-G	13,0874	161,7	1,24	14,74	109,72	177,99	118,1	161,0	261,2
S3-G	13,1629	156,2	1,19	14,91	104,80	170,01	96,1	145,0	235,2
S4-G	13,1288	167,4	1,28	14,87	112,59	182,65	89,1	190,0	308,2
S-G Mittelwert	13,0952	154,5	1,18	14,82	104,27	169,15	101,1	172,3	279,4
EP1-G	13,4521	35,1	0,26	15,31	22,93	37,20			
EP2-G	13,4288	25,8	0,19	15,30	16,88	27,38			
EP-G Mittelwert	13,4405	30,5	0,23	15,31	19,91	32,29			
Gas- und Flüssigphase	Einwaage [g]	dm [mg]	dm [%]	A [cm ²]	ma [g/m ²]	v [g/m ² a]	L [μm]	Lmax [μm]	w1max [μm/a]
S1-GF	13,0868	244,7	1,86	14,85	164,80	267,34	189,1	415,0	673,2
S2-GF	13,0928	285,4	2,18	14,84	192,37	312,06	149,3	385,0	624,6
S3-GF	13,1104	301,3	2,29	14,80	203,55	330,21	193,0	342,0	554,8
S4-GF	13,1032	296,8	2,27	14,89	199,36	323,41	155,3	315,0	511,0
S-GF Mittelwert	13,0983	282,0	2,15	14,84	190,02	308,25	171,7	364,3	590,9
EP1-GF	13,3482	44,5	0,33	15,21	29,27	47,49	103,0	189,0	306,6
EP2-GF	13,4270	46,7	0,35	15,35	30,44	49,38	103,8	199,0	322,8
EP-GF Mittelwert	13,3876	45,6	0,34	15,28	29,86	48,43	103,4	194,0	314,7
Flüssigphase	Einwaage [g]	dm [mg]	dm [%]	A [cm ²]	ma [g/m ²]	v [g/m ² a]	L [μm]	Lmax [μm]	w1max [μm/a]
S1-F	13,1400	385,2	2,92	14,87	259,03	420,20	215,1	378,0	613,2
S2-F	13,1187	476,1	3,62	14,82	321,15	520,98	190,7	435,0	705,7
S3-F	13,1628	431,2	3,27	14,94	288,52	468,04	169,7	301,0	488,3
S4-F	12,9969	421,9	3,25	14,72	286,59	464,91	158,1	304,0	493,2
S-F Mittelwert	13,1046	428,6	3,27	14,84	288,82	468,53	183,4	354,5	575,1
EP1-F	13,4662	103,3	0,77	15,32	67,42	109,37	96,5	246,0	399,1
EP2-F	13,4229	113,3	0,84	15,32	73,95	119,97	106,2	253,0	410,4
EP-F Mittelwert	13,4446	108,3	0,80	15,32	70,69	114,67	101,3	249,5	404,7



18	Magnetührstäbchen #15x34	Teflon	1	
17	Magnetührstäbchen 12x50	Teflon	1	
16	Silikonichtung #16x8 GL18	Silicon	1	
15	Verschlußkappe	PBT	1	
14	Schiff mit Probenhalterung	Glas	1	
13	Stopfen	Glas	1	
12	Klemmring	Stahl	1	
11	O-Ring Dichtung	Gummi	1	
10	Rückfußkühler	Glas	1	
9	Probe		12	25x35x8
8	Probhalter	Glas	1	
7	Deckel	Glas	1	
6	Gefäß	Glas	1	
5	Korrosionsmedium	Wasser		800 mL
4	Siliconöl			1 L
3	Siliconbehälter	Glas	1	
2	Temperatursensor		1	
1	Heizplatte mit Magnetührer		1	

Pos.	Benennung	Nr. Zeich./Norm/Katalog	Werkstoff	Stück	Masse	Bezeichnungen
Allgemeintoleranzen ISO 2768-mK		Werkstück-varianten	Maßstab: 1:1			
Tolerierung ISO 8015		DIN 6784 Reihe 2	Werkstoff:			
		Datum	Name	Apparatur für Korrosionsversuche FZJ ISR-3 K-A-01		
		Baujahr	Konstrukteur			
		Prüfung	Norm			
Zust.	Änderung	Datum	Name	Urspr.	Ers.	durch

H.6 Strahlungsstabilität von Polysiloxanen

Tabelle 33 Einfluss der γ -Strahlung auf die Elastizität von Polysiloxanen

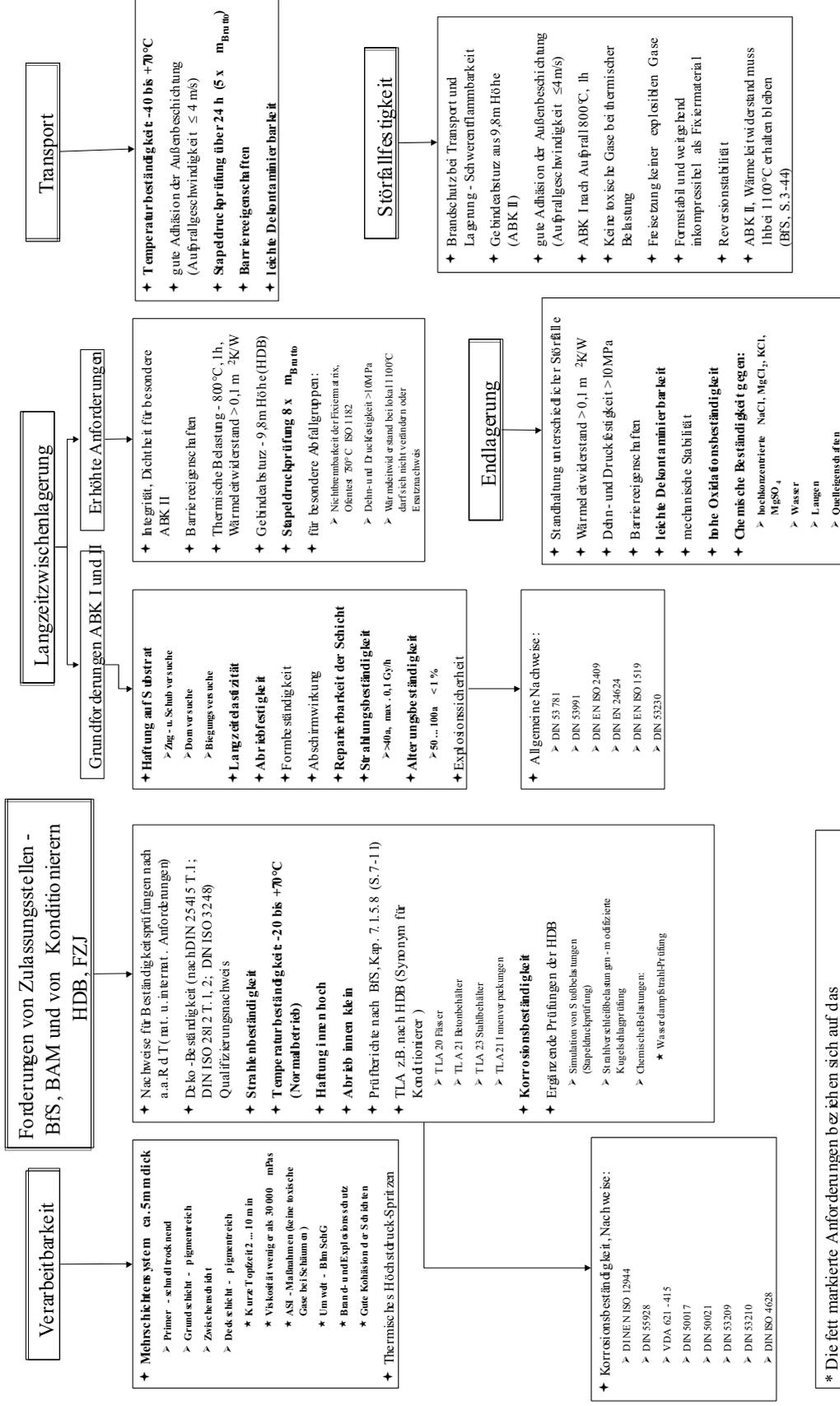
Material	Probe	ohne Bestrahlung		Bestrahlung - 2.2 MGy in 58 Tagen		Bestrahlung - 4.2 MGy in 114 Tagen		Bestrahlung - 5.3 MGy in 161 Tagen	
		Stauchung bei 1,5 MPa	Elastizitätsmodul	Stauchung bei 1,5 MPa	Elastizitätsmodul	Stauchung bei 1,5 MPa	Elastizitätsmodul	Stauchung bei 1,5 MPa	Elastizitätsmodul
[-]	[-]	[%]	[MPa]	[%]	[MPa]	[%]	[MPa]	[%]	[MPa]
Albisil A-7160	Probe 1	22.73	4.29	5.37	22.34	3.57	35.06	2.38	66.06
	Probe 2	22.79	4.13	5.34	22.99	3.03	47.58	2.74	51.01
	Probe 3	22.48	4.33	5.43	22.2	3.22	43.64	2.58	59.4
	Probe 4	22.6	4.34						
	Probe 5	22.67	4.2						
	Mittelwert	22.65	4.26	5.38	22.51	3.27	42.09	2.57	58.82
Albisil D-9433	Probe 1	26.41	3.38	4.51	30.91	2.4	64.92	2.46	72.73
	Probe 2	26.47	3.38	4.62	28.98	2.66	57.78	2.24	81.66
	Probe 3	26.64	3.4	4.49	30.68	2.33	68.02	2.5	69.56
	Probe 4	26.55	3.38						
	Mittelwert	26.52	3.39	4.54	30.19	2.46	63.57	2.40	74.65
Elastosil N-10	Probe 1	60.43	0.36	18.19	3.18	15.28	2.93	9.28	7.82
	Probe 2	59.04	0.4	18.07	3.76	15.24	3.15	8.97	6.91
	Probe 3	58.52	0.46	18.7	3.04	16.93	3.2	8.94	6.23
	Mittelwert	59.33	0.41	18.32	3.33	15.82	3.09	9.06	6.99
RT 607	Probe 1	28.51	3.06	4.59	28.81	2.8	53.81	2.21	73.39
	Probe 2	28.59	3.04	4.56	28.45	3.09	45.86	2.22	72.34
	Probe 3	29.92	2.9	4.77	26.07	2.7	56.35	1.96	85.13
	Probe 4	30.42	2.86						
	Probe 5	28.81	2.97						
	Mittelwert	29.25	2.97	4.64	27.78	2.86	52.01	2.13	76.95
RT 772	Probe 1	53.67	1.26	10.09	8.61	4.98	25.23	3.77	35.41
	Probe 2	54.73	1.22	9.35	11.65	5.78	18.84	3.21	44.79
	Probe 3	55.41	1.15	8.84	13.64	5.25	23.93	3.52	38.4
	Probe 4	53.89	1.23						
	Probe 5	53.79	1.25						
	Mittelwert	54.30	1.22	9.43	11.30	5.34	22.67	3.50	39.53
RTV 664	Probe 1	29.37	4.48	4	36.41	2.61	57.95	1.93	87
	Probe 2	29.17	4.47	3.96	36.63	2.27	70.43	2.12	76.03
	Probe 3	29.14	4.47	4.23	30.7	2.34	67.55	2.08	78.87
	Probe 4	29.15	4.47						
	Probe 5	29.25	4.47						
	Mittelwert	29.22	4.47	4.06	34.58	2.41	65.31	2.04	80.63
RTV 664 - Al ₂ O ₃	Probe 1	28.3	3.4	3.71	36.87	2.22	72.36	2.01	82.56
	Probe 2	27.97	4.22	3.62	40.52	2.15	74.97	1.89	88.01
	Probe 3	28.21	3.76	3.65	39.29	2.33	67.68	1.96	84.76
	Mittelwert	28.16	3.79	3.66	38.89	2.23	71.67	1.95	85.11
RTV 664 - BaSO ₄	Probe 1	28.13	4.09	3.04	49.52	2.09	77.32	1.81	-
	Probe 2	27.78	4.86	3	49.67	2.11	76.79	1.68	-
	Probe 3	27.7	4.74	3.18	46.36	2.02	81.09	1.71	-
	Mittelwert	27.87	4.56	3.07	48.52	2.07	78.40	1.73	-
RTV 664 - BN	Probe 1	24.58	5.44	3.18	46.5	2.24	70.86	1.7	-
	Probe 2	24.33	5.61	3.33	43.65	2.25	70.71	1.99	84.24
	Probe 3	24.22	5.81	3.13	48.88	2.07	78.64	1.95	86.74
	Mittelwert	24.38	5.62	3.21	46.34	2.19	73.40	1.88	85.49
SC 833	Probe 1	60.55	0.69	14.2	6.32	7.81	13.84	5.08	26.11
	Probe 2	60.11	0.61	14.09	4.56	6.87	15.22	5.41	22.79
	Probe 3	60.67	0.77	14.14	4.37	7.8	14.15	5.3	23.73
	Mittelwert	60.44	0.69	14.14	5.08	7.49	14.40	5.26	24.21

Tabelle 34 Einfluss der γ -Strahlung auf die Zugfestigkeit und Reißdehnung von Polysiloxanen

Material	Probe	ohne Bestrahlung		Bestrahlung - 1.1 MGy in 47 Tagen	
		Zugfestigkeit	Reißdehnung	Zugfestigkeit	Reißdehnung
[-]	[-]	[N/mm ²]	[%]	[N/mm ²]	[%]
Albisil A-7160	Probe 1	4	66.93	4.19	18.86
	Probe 2	4.53	82.66	4.2	23.13
	Probe 3	4.95	85.12	3.65	18.09
	Probe 4			3.77	21.79
	Probe 5			4.16	18.23
	Probe 6			3.51	25.81
	Probe 7			3.48	16.56
	Mittelwert		4.49	78.24	3.85
M 4642	Probe 1	8.23	444.51	1.89	19.39
	Probe 2	8.02	452.35	2.5	26.78
	Probe 3	7.76	423.02	2.59	22.9
	Probe 4	8.09	455.41	2.04	25.02
	Probe 5	8.12	439.95	3.41	33.37
	Probe 6	8.03	472.79	1.95	21.39
	Probe 7	7.87	429.62		
	Probe 8	8.37	454.81		
	Mittelwert		8.06	446.56	2.40
RT 622	Probe 1	7.24	490.84	2.42	30.43
	Probe 2	6.95	450.62	2.3	28.01
	Probe 3	6.33	413.76	1.77	29.82
	Probe 4	7.04	467.5	1.8	27.46
	Probe 5	7.29	475.05		
	Mittelwert		6.97	459.55	2.07
RT 772	Probe 1	1.36	137.78	1.03	17.63
	Probe 2	1.17	122.3	1.05	18.29
	Probe 3	1.7	165.2	0.89	12.11
	Probe 4	1.38	140.04	1.1	18.73
	Probe 5	1.36	136.16	1.32	20.07
	Probe 6	1.65	151.77	1.24	19.14
	Probe 7			1.01	13.34
	Mittelwert		1.44	142.21	1.09
RTV 664	Probe 1	5.85	332.16	3.42	17.89
	Probe 2	5.69	306.16	3.45	18.13
	Probe 3	5.87	319.79	3.29	15.3
	Probe 4	5.61	311.86	3.87	20.06
	Probe 5	5.97	331.96	3.32	18.08
	Probe 6	5.54	239.37	3.57	19.87
	Probe 7			3.17	17.85
	Mittelwert		5.76	306.88	3.44

Tabelle 35 Eignungsanforderungen für Stahlblech (ST37) und Normalbeton – Container, Behälter

Eignungsanforderungen für Stahlblech (St-37) und Normalbeton - Container, Behälter



H.7 Abbildungsverzeichnis

Abb. 1	Lineares Polysiloxan	3
Abb. 2	Siloxan-Einheiten der Silikonstruktur	4
Abb. 3	Kondensation von Silanolen.....	5
Abb. 4	Einteilung der Silikonkautschuke.....	9
Abb. 5	Peroxidische Vernetzung in Wärme.....	10
Abb. 6	Kondensationsvernetzung	11
Abb. 7	Additionsvernetzung	12
Abb. 8	Additionsvernetzung von Silikonschäumen.....	13
Abb. 9	Herstellung der RTV-1 Silikonkautschuke; a) Lagerung unter Feuchtigkeits- ausschluss; b) Vulkanisation bei Zutritt von Wasserdampfmolekülen	14
Abb. 10	Einsatzmöglichkeiten von Polysiloxanen zur Beschichtung eines Containers	19
Abb. 11	Betonzelle in einem Hochtemperaturreaktor.....	20
Abb. 12	Exsikkator mit Salzlösung und Prüfschalen.....	25
Abb. 13	Prüfschale zur Bestimmung der Wasserdampfdurchlässigkeit	25
Abb. 14	Wasserstoffbehälter mit Polysiloxanstopfen.....	27
Abb. 15	Rohr mit Silikonstopfen	27
Abb. 16	Versuchsaufbau der Zug-Haftfestigkeitsprüfung	28
Abb. 17	Versuchsaufbau der Schäl-Haftfestigkeitsprüfung.....	28
Abb. 18	Spritzanlage: 1 Zuführpumpe mit Luftmotor; 2 Materialdruckgefäß; 3 Hauptluft- motor; 4 Dosierbalken; 5 Dosierpumpe A; 6 Dosierpumpe B; 7 Schaltkontakt- Manometer; 8 Verteilerblock; 9 Mischarmatur; 10 Spülpumpe	30
Abb. 19	Untersuchte Korrosionsbeschichtungssysteme; 1 - Stahlsubstrat, 2 - Zinkfarbe, 3 - Haftvermittler, 4 – Silikon mit 50 Gew-% Zn-Staub, 5 – Silikon ohne Pigmentierung, 6 – Silikon mit 50 Gew-% Fe-Glimmer	36
Abb. 20	Polysiloxan - Schichtplatte auf einer Betonoberfläche	38
Abb. 21	Alternativer Einsatz von Polysiloxanen zur Beschichtung von Betonstrukturen	40
Abb. 22	Bestrahlungsversuche: a) Behälter mit Proben, b) Bestrahlungscontainer, c) Bestrahlungscontainer zwischen vier Brennelementen.....	40
Abb. 23	Verlauf der Dosisleistung und Bestrahlungsperiode.....	41
Abb. 24	Bestimmung der Druckfestigkeit	42

Abb. 25	Bestimmung der Zugfestigkeit; a) Versuchsaufbau, b) Schulterstab S2 (DIN 53504)	43
Abb. 26	Druckabnahme im Behälter durch den Polysiloxanstopfen mit Berücksichtigung der Undichtigkeit.....	48
Abb. 27	Rn-Freisetzung	50
Abb. 28	H ₂ -Partialdruck.....	50
Abb. 29	Abhängigkeit der Haftfestigkeit von der Aushärtezeit.....	55
Abb. 30	Modelle zur Interpretation der Adhäsion	58
Abb. 31	Organofunktionelle Silane als molekulare Brücke.....	59
Abb. 32	Einfluss des Katalysators EP auf Topf- und Vulkanisationszeit des Silikons RT 622.....	64
Abb. 33	Beschichten eines Eckstücks.....	65
Abb. 34	Beschichtung – RT 622 mit Zink	65
Abb. 35	Beschichtung des zweiten Tests mit dem Silikon RT 622 + Zn-Staub.....	66
Abb. 36	Beschichtung mit Silikon RT 622	66
Abb. 37	Unterschiede in Oberflächenglätte (Silikon RT 622).....	66
Abb. 38	Beschichtung mit Silikon RT 622 mit Fe-Glimmer	68
Abb. 39	Beschichtete Platte mit angeschweißten Elementen	68
Abb. 40	Massenänderungen der Silikonproben; Polysiloxane: a) RT 772, b) N10, c) E60, d) RTV 664, e) RT 607	73
Abb. 41	Massenänderung der untersuchten Proben; a) Stahlprobe S4, b) Epoxydlackprobe EP2, c) Silikonprobe N10, d) Silikonprobe RT 607	77
Abb. 42	Massenänderungen der Stahlproben unter den Silikonbeschichtungen; Polysiloxane: a) E60, b) RTV 664	78
Abb. 43	Massenverlust der Stahlplättchen nach 225 Tagen	79
Abb. 44	Unbeschichtete Stahlproben (S1) nach der Entfernung der Korrosionsprodukte (1,65 fache Vergrößerung)	80
Abb. 45	Stahlproben nach der Entfernung der Epoxydlack-Beschichtung (EP2) (1,65 fache Vergrößerung)	80
Abb. 46	Flächenbezogene Massenverlustraten	82
Abb. 47	Oberfläche der Epoxyd-Beschichtung nach 225 Tagen.....	85
Abb. 48	Getauchte Stahlproben nach der Entfernung der Silikonbeschichtung RT 772 (2 fache Vergrößerung)	86

Abb. 49	Stahlplättchen nach 140 Tagen nach der Entfernung der Beschichtung; Beschichtungssysteme: a) B1 mit Fe und Zn; b) B2 Zinkfarbe mit Silikon; c) B3 ohne Schutzpigmente; d) B4 mit Zn; (1,65 fache Vergrößerung).....	88
Abb. 50	Stahlproben nach der Entfernung der Beschichtungen und Korrosionsprodukten (1,65 fache Vergrößerung)	89
Abb. 51	Flächenbezogener Massenverlust der halbgetauchten Proben	91
Abb. 52	Korrosionsschützendes Beschichtungssystem; 1 - Stahlsubstrat, 2 - Zinkfarbe, 3 - Haftvermittler, 4 – Silikon mit 50 Gew-% Zn-Staub, 5 – Silikon ohne Pigmentierung	92
Abb. 53	Änderung des pH-Werts	92
Abb. 54	Einfluss der Temperatur auf den pH-Wert [61]	93
Abb. 55	Thermogravimetrische Analyse verschiedener Polysiloxane	96
Abb. 56	Aussehen der Silikonproben vor und nach der thermischen Behandlung.....	98
Abb. 57	Druckfestigkeit der thermisch behandelten Proben RTV 664 und RT 622-MoSi ₂ ..	99
Abb. 58	TG-FTIR Histogramme für Polysiloxane: a) RT 772; b) RTV 664.....	100
Abb. 59	TG-, DTG- und DSC-Verläufe für Polysiloxane: a) RT 772; b) RTV 664	101
Abb. 60	FTIR-Spektren von Polysiloxanen: a) RT 772 (bei 520 °C); b) RTV 664 (bei 580°C).....	102
Abb. 61	Mechanismus des thermischen Abbaus - Entstehung cyclischer Hexamethylcyclotrisiloxane.....	102
Abb. 62	Probe im Muffelofen bei 400°C	104
Abb. 63	Probe nach der Behandlung bei 400 °C	104
Abb. 64	Probe im Muffelofen bei 500 °C	105
Abb. 65	Probe nach der Behandlung bei 500 °C	105
Abb. 66	Probe nach der thermischen Behandlung bei 650°C.....	105
Abb. 67	Silikonstruktur nach der Behandlung bei 650 °C.....	105
Abb. 68	Probe im Muffelofen bei 900°C	106
Abb. 69	Silikonstruktur nach der Behandlung bei 900 °C.....	106
Abb. 70	Probe RTV 664 vor und nach der thermischen Behandlung bei 650°C.....	107
Abb. 71	Probe vor und nach der thermischen Behandlung bei 650°C.....	107
Abb. 72	Silikonstruktur nach der thermischen Behandlung bei 650°C	108
Abb. 73	Einfluss der γ -Strahlung auf die Stauchungsänderung bei einer Spannung von 1,5 MPa	110
Abb. 74	Einfluss der γ -Strahlung auf a) Zugfestigkeit; b) Reißdehnung.....	111

Abb. 75	Polymerstruktur bei der mechanischen Beanspruchung	112
Abb. 76	Spannungs-Dehnung Diagramm der Druckfestigkeitsmessung: a) Polysiloxan RTV 664; b) Polysiloxan RT 772	113
Abb. 77	Abspaltung cyclischer Siloxanverbindungen durch ionisierende Strahlung.....	114
Abb. 78	Thermogravimetrische Analyse der bestrahlten Proben: a) Polysiloxan RTV 664, b) Polysiloxan RT 772.....	115
Abb. 79	Massenänderung der untersuchten Proben; a) Stahlprobe S1, b) Stahlprobe S2, c) Stahlprobe S3, d) Epoxydlackprobe EP1, e) Silikonprobe RT 772, f) Silikonprobe E60, g) Silikonprobe RTV 664	142
Abb. 80	Massenänderungen der Stahlproben unter den Silikonbeschichtungen; Polysiloxane: a) RT 772, b) N10, c) RT 607	143

H.8 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1	Verwendete Polysiloxanmaterialien	1
Tabelle 2	Salzlösungen zur Herstellung entsprechender relativen Luftfeuchte bei bestimmter Temperatur	26
Tabelle 3	Verwendeten Materialien zur Bestimmung der Wasserstoffdurchlässigkeit.....	27
Tabelle 4	Für Korrosionsversuche verwendete Materialien	34
Tabelle 5	Versuchparameter der im Muffelofen durchgeführten Versuche	39
Tabelle 6	Wasserdampfdurchlässigkeit von Polysiloxanen.....	46
Tabelle 7	Wasserstoffdruckabnahme	48
Tabelle 8	Versuchsbedingungen und berechnete Diffusionskonstanten für Wasserstoff...	49
Tabelle 9	Berechnungsgröße zur Abschätzung der Diffusionsprozesse von Radon und Wasserstoff.....	50
Tabelle 10	Einfluss der Aushärtezeit auf die Haftfestigkeit	54
Tabelle 11	Ergebnisse der Zug-Haftfestigkeitsprüfung.....	56
Tabelle 12	Ergebnisse der Schäl-Haftfestigkeitsprüfung.....	57
Tabelle 13	Verwendete Materialien der Spritzversuche	64
Tabelle 14	Beurteilung der Haftung.....	69
Tabelle 15	Ergebnisse der Abreißfestigkeit.....	70
Tabelle 16	Auslauggrößen der Silikonproben	74
Tabelle 17	Berechnete Korrosionsgrößen aus dem Korrosionsversuch 1	83
Tabelle 18	Einfluss der Pigmentierung auf die Silikoneigenschaften	87

Tabelle 19	Massenänderung der mit Zinkfarbe beschichteten Proben	89
Tabelle 20	Korrosionsgrößen der halbgetauchten Proben	90
Tabelle 21	Ergebnisse der thermogravimetrischen Analyse.....	97
Tabelle 22	Ergebnisse der Versuche im Muffelofen	98
Tabelle 23	Zuordnung der FTIR-Spektren	103
Tabelle 24	Einfluss der γ -Strahlung auf die Maß- und Messenänderung	111
Tabelle 25	Eigenschaften von verwendeten Polysiloxanmaterialien.....	129
Tabelle 26	Wasserdampfdurchlässigkeit von Polysiloxanen.....	131
Tabelle 27	Ergebnisse der Zug-Haftfestigkeitsprüfung.....	136
Tabelle 28	Ergebnisse der Schäl-Haftfestigkeitsprüfung.....	137
Tabelle 29	Ergebnisse der Schäl-Haftfestigkeitsprüfung nach Spritzversuchen	138
Tabelle 30	Ergebnisse der Auslaugversuche	141
Tabelle 31	Blindversuch mit der Lösung zur Entfernung der Korrosionsprodukte.....	141
Tabelle 32	Berechnete Korrosionsgrößen für die unbeschichteten sowie mit Epoxydlack beschichteten Stahlproben.....	143
Tabelle 33	Einfluss der γ -Strahlung auf die Elastizität von Polysiloxanen	145
Tabelle 34	Einfluss der γ -Strahlung auf die Zugfestigkeit und Reißdehnung von Polysiloxanen	146
Tabelle 35	Eignungsanforderungen für Stahlblech (ST37) und Normalbeton – Container, Behälter	147

Forschungszentrum Jülich
in der Helmholtz-Gemeinschaft



Jül-4195
Dezember 2005
ISSN 0944-2952