

**KfK 4361
März 1988**

Pulvertechnologische Verglasung von simuliertem hochradioaktivem Abfall

S. Gahlert

**Institut für Material- und Festkörperforschung
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung**

Kernforschungszentrum Karlsruhe

Kernforschungszentrum Karlsruhe
Institut für Material- und Festkörperforschung
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

KfK 4361
PWA 87/87

**Pulvertechnologische Verglasung von
simuliertem hochradioaktivem Abfall***

Stefan Gahlert

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe
* D 82 (Diss. T. H. Aachen)

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

Powder Technological Vitrification of Simulated High Level Waste

Abstract

High-level waste simulate from the reprocessing of light water reactor and fast breeder fuel was vitrified by powder technology. After denitration with formaldehyde, the simulated HLW is mixed with glass frit and simultaneously dried in an oil-heated mixer. After "in-can calcination" for at least 24 hours at 850 or 950 K (depending on the type of waste and glass), the mixture is hot-pressed in-can for several hours at 920 or 1020 K respectively, at pressures between 0.4 and 1.0 MPa. The technology has been demonstrated inactively up to diameters of 30 cm. Leach resistance is significantly enhanced when compared to common borosilicate glasses by the utilization of glasses with higher silicon and aluminium content and lower sodium content.

Zusammenfassung

Simulierter hochradioaktiver Abfall aus der Wiederaufarbeitung abgebrannter Brennelemente von Leichtwasserreaktoren und Schnellen Brutreaktoren wurde pulvertechnologisch verglast. Der simulierte HLW wird nach der Denitrierung in einem ölbeheizten Mischer mit Glasfritte gemischt und gleichzeitig getrocknet. Nach mindestens 24 Stunden Kalzinierung innerhalb der Edelstahlkokille bei 850 bzw. 950 K (je nach Glas- und Abfallart), wird die Mischung mehrere Stunden bei 920 bzw. 1020 K und Drücken zwischen 0,4 und 1,0 MPa druckgesintert. Die Technologie wurde inaktiv bis zu 30 cm Durchmesser demonstriert. Die Auslaugbeständigkeit der Produkte wurde gegenüber herkömmlichen Borosilikatgläsern durch die Erhöhung des Silizium- und Aluminiumgehaltes und die Erniedrigung des Natriumgehaltes erheblich verbessert.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
2. Entstehung und Zusammensetzung von hochradioaktivem Abfall	3
2.1 Entstehung des HLLW beim PUREX-Prozeß	3
2.2 Zusammensetzung und Charakteristika des hochradioaktiven Abfalls	5
3. Endlagerung von hochradioaktivem Abfall	11
3.1 Alternativen für eine dauerhafte Isolierung des HLW von der Biosphäre	11
3.1.1 Radiotoxizität des HLW und erforderliche Isolierungsdauer	11
3.1.2 Abtrennung von Aktiniden bzw. ausgewählten Spaltprodukten	11
3.1.3 Tieflagerung in kontinentalen geologischen Formationen	12
3.1.4 Das Mehrbarrierenkonzept	13
3.2 Das Endlagerkonzept in der BRD	16
3.2.1 Das geplante Endlager im Salzstock Gorleben	16
3.2.2 Natürliche Zustandsbedingungen vor Einlagerung von radioaktiven Abfällen	22
3.2.3 Folgen der Einlagerung von HLW im Salz	25
3.2.3.1 Folgen der thermischen Belastung des Endlagers	26
3.2.3.1.1 Temperaturen im Endlager	26
3.2.3.1.2 Thermomechanisches Verhalten des Endlagers	30
3.2.3.1.3 Chemisch-physikalische Auswirkungen auf das Salzgestein	31
3.2.3.2 Auswirkungen radioaktiver Strahlung auf das Salzgestein	35
4. Technologie zur Konditionierung von hochradioaktivem Abfall	38
4.1 Schmelztechnologische Verglasung	38
4.1.1 AVM-Verfahren	42
4.1.1.1 Prinzip des AVM-Verfahrens	42
4.1.1.2 Abgassystem	44
4.1.2 Flüssig gespeister Keramikschnmelzer (LFCM)	45
4.1.2.1 Aufbau des Schmelzers	46
4.1.2.2 Betriebsverhalten	47
4.1.2.3 Abgassystem	50
4.2 Synroc	51
4.2.1 Technologie der Synroc-Herstellung	53
4.2.2 Prozeßkontrolle	55

6. Entwicklung der Sinterglastechnologie zur Konditionierung von HLW (experimenteller Teil)	117
6.1 HLW als Komponente von Sinterglasprodukten	119
6.1.1 Herstellung der HLW-Simulate	119
6.1.2 Denitrierung	122
6.1.3 Thermische Stabilität von HLSW	126
6.2 Geeignete Gläser für die HLW-Konditionierung	129
6.2.1 Exkurs: Glasentwicklung für die SBR-Konditionierung	129
6.2.2 Charakteristische Daten der verwendeten Glasfritten	133
6.3 Sinterverhalten von Glas	137
6.3.1 Grundlagen	137
6.3.2 Einfluß von Wasser auf das Sinterverhalten von Glas	137
6.3.3 Technische Rahmenbedingungen für die Drucksinterexperimente	140
6.3.4 Drucksinterverhalten von VG98/12 und SG7	142
6.4 Herstellung von simulierten HLW/Glasprodukten im Labormaßstab	144
6.4.1 Vorbereitung der Pulvermischungen	144
6.4.2 Drucksinterverhalten von simulierten HLW/Glas-Mischungen	145
6.5 Herstellung von simulierten HLW/Glasprodukten technischer Größe	149
6.5.1 Mischen und Trocknen	149
6.5.2 Kalzinieren und Drucksintern	153
7. Aufbau von Sinterglasprodukten	157
7.1 Verteilung der Elemente und Phasen	157
7.2 Entglasungsverhalten	164
7.3 Homogenität	167
8. Endlagerrelevante Eigenschaften von Sinterglasprodukten	170
8.1 Korrosionsbeständigkeit	170
8.1.1 Probenvorbereitung und Versuchsdurchführung	170
8.1.2 Versuche in Wasser	172
8.1.2.1 Auslaugverhalten und Korrosionsmechanismen	172
8.1.2.2 Einfluß von Abfallbeladung und Temperatur	177
8.1.2.3 Oberflächenschichten von ausgelaugten Proben	181
8.1.2.4 Vergleich der Korrosionsbeständigkeit von Schmelz- und Sintergläsern	183
8.1.3 Versuche in quinärer Salzlauge	185
8.2 Thermochemische und mechanische Eigenschaften	186
8.2.1 Transformationstemperatur und thermische Ausdehnung	186
8.2.2 Spezifische Wärme	189
8.2.3 Wärmeleitfähigkeit	190
8.2.4 Elastizitätsmodul und Poissonzahl	191
8.2.5 Biegebruchfestigkeit	192
8.2.6 Zusammenfassung der thermochemischen und mechanischen Eigenschaften	193
9. Zusammenfassung und Schlußfolgerungen	194
10. Literaturverzeichnis	196

Glossar

AAS	Atomic Absorption Spectroscopy
AVM	Atelier Vitrification Marcoule (französisches Verglasungsverfahren mit Drehrohrkalzinator und metallischem Schmelzer)
BET	Oberflächenmeßverfahren nach der Gasadsorptionsmethode (Brunauer, Emmet, Teller)
BSE	Backscatter Electron Image
EDAX	Energy Dispersive X-Ray Analysis
HAWC	Highly Active Waste Concentrate (Konzentrat nach Eindampfen von LWR-Abfall auf ~800 l/t _{SM})
HLLW	High Level Liquid Waste (flüssiger, hochradioaktiver Abfall aus der Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen)
HLSW	High Level Solid Waste (hochradioaktiver Abfall nach Eindampfung bzw. Kalzination des HLLW)
HLW (HAW)	High Level Waste (auch High Activity Waste genannt, hochaktiver Abfall aus der Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen, flüssig oder fest)
ICP	Inductive Coupled Plasma Analysis
KfK	Kernforschungszentrum Karlsruhe
LEWC	Low Enriched Waste Concentrate (wie HAWC, jedoch aus der Wiederaufarbeitung von niedrig angereicherten Brennstoffen; geringere Aktivität und höhere Feststoffkonzentration als HAWC)
LFCM	Liquid Fed Ceramic Melter
LWR	Light Water Reactor (in diesem Zusammenhang auch das HLW-Simulat für Abfälle aus Leichtwasserreaktoren)
MCC-1	Statischer Auslaugtest in Teflon Behältern nach den Spezifikationen des Materials Characterization Center
SA/V-Rate	Verhältnis der geometrischen Oberfläche einer Auslaugprobe zum Volumen der Auslaugflüssigkeit
SBR	Schneller Brutreaktor (in diesem Zusammenhang auch das HLW-Simulat für Abfälle aus dem Schnellen Brüter SNR300)
SEI	Secondary Electron Image
SIMS	Secondary Ion Mass Spectroscopy
SG7-xSBR	Pulvermischung aus der Glasfritte SG7 und x Gew.% simulierten SBR-Abfalloxiden (oder auch das daraus nach dem Drucksintern entstandene Produkt)
VG98/12-xLWR	Pulvermischung aus der Glasfritte VG98/12 und x Gew.% simulierten LWR-Abfalloxiden (oder auch das daraus nach dem Drucksintern entstandene Produkt)

1. Einleitung

Bei der Wiederaufarbeitung abgebrannter Brennelemente aus Leichtwasserreaktoren (LWR) oder Schnellen Brutreaktoren (SBR) verbleibt nach der Extraktion des Urans und Plutoniums nach dem PUREX-Verfahren eine hochradioaktive, salpetersaure Lösung als radioaktiver Abfall. Neben den Spaltprodukten, die mengenmäßig (≥ 80 Gew.%) und aktivitätsmäßig ($> 95\%$) den Hauptanteil ausmachen, sind darin noch Aktiniden (nicht vollständig extrahiertes Uran und Plutonium, sowie Transurane) enthalten, außerdem noch Korrosionsprodukte, Additive und Degradationsprodukte aus dem Wiederaufarbeitungsprozeß. Diese hochradioaktive Lösung, die als *HLLW* bezeichnet wird, muß für eine Endlagerung zunächst in den festen Zustand überführt und dann in einer möglichst beständigen Matrix konditioniert werden. Den verfestigten, d.h. molekular fixierten, Abfall bezeichnet man als *HLSW*, unabhängig vom Aggregatzustand spricht man von hochradioaktivem Abfall als *HLW*.

Im Literaturteil der Arbeit werden zunächst die Grundlagen für eine dauerhafte Isolierung des HLW von der Biosphäre auf der Basis des Mehrbarrirenkonzeptes (Multiple Barrier Principle) dargestellt. Anschließend wird der gegenwärtige Stand der wichtigsten, in der Erprobung stehenden Verfahren für die Konditionierung von HLW erörtert. Die international am weitesten fortgeschrittenen Konditionierungsverfahren sind die verschiedenen Verfahren zum Einschmelzen in Borosilikatglas (z.B. das AVM-Verfahren oder LFCM-Verfahren). Als Alternative wird daneben das Synroc-Verfahren (*Synthetic Rock*), das zu Produkten mit erhöhter chemischer Beständigkeit führt, dargestellt. Nach der Behandlung des Aufbaus von Gläsern und Synroc werden in der Literaturübersicht als wichtigste endlagerrelevante Eigenschaften die Korrosions- und Strahlungsbeständigkeit dieser Produkte dargestellt. Dieser Teil nimmt einen relativ breiten Raum ein, da versucht wurde, aus der Vielzahl der Veröffentlichungen einen systematischen Überblick zu diesem Themenkomplex zu erstellen.

Im experimentellen Teil der Arbeit wurde ein weiteres Verfahren für die Konditionierung von HLW untersucht, die pulvertechnologische Verglasung durch Drucksintern. Da die Schmelztechnologie ziemlich hohe Temperaturen in der Größenordnung von 1400 bis 1500 K erfordert, die Sintertechnologie aber zu einer erheblichen Senkung der Prozeßtemperaturen führt (Sinter-temperatur etwa 900 bis 1000 K), sind davon eine Reihe von Vorteilen,

insbesondere eine erhebliche Reduzierung der Abdampfverluste und damit eine Reduzierung der Sekundärabfälle, zu erwarten.

Die Untersuchungen wurden mit dem Drucksintern von Mischungen aus Glasfritte und LWR-HLW-Simulat unter Verwendung des zum Schmelzen entwickelten Borosilikatglases VG98/12 (Guber et al., 1979, Kahl et al., 1982) begonnen. Anschließend wurde für die Fixierung von SBR-HLW eine Glasoptimierung bezüglich Sintereigenschaften und Korrosionsbeständigkeit durchgeführt. Die Versuchsergebnisse mit inaktiven Proben im Labormaßstab ließen es möglich erscheinen, das Drucksinterverfahren auch auf die Herstellung von größeren Produkten anzuwenden. Daher wurde eine inaktive Anlage im halbtechnischen Maßstab aufgebaut, mit der, ausgehend von salpetersauren Simulatlösungen, die Herstellung von Produkten bis zu 30 cm Durchmesser untersucht wurde. Wegen der Vorteile bei der Handhabung wurde dabei das einaxiale Heißpressen in stapelbaren Edelstahlkokillen, die gleichzeitig als Behälter für die Endlagerung dienen können, realisiert (uniaxial in-can hot pressing, vgl. Ondracek und Toscano, 1984).

In der vorliegenden Ausarbeitung wird zunächst die Technologie zur Produktherstellung - ausgehend vom Labormaßstab bis hin zur halbtechnischen Versuchsanlage - behandelt. Anschließend werden der Aufbau der Produkte und die wichtigsten endlagerrelevanten Eigenschaften dargestellt und, soweit möglich, den Eigenschaften von erschmolzenen Borosilikatgläsern gegenübergestellt.

2. Entstehung und Zusammensetzung von hochradioaktivem Abfall

2.1 Entstehung des HLLW beim PUREX-Prozeß

Bei der Energieerzeugung in Kernkraftwerken wird der in den Brennelementen enthaltene nukleare Brennstoff verbraucht. Die verbrauchten Brennelemente müssen daher periodisch gegen neue Elemente ausgetauscht werden (durchschnittliche Einsatzzeit bei Leichtwasserreaktoren etwa drei Jahre). Bei einem zu 70% ausgelasteten Kernkraftwerk mit einer elektrischen Leistung von 1000 MW fallen dadurch pro Jahr etwa 30 t bestrahlten Kernbrennstoffes an, der entsorgt werden muß.

Da der abgebrannte Kernbrennstoff zum größten Teil aus wiederverwendbarem Uran und Plutonium besteht (~96% U, ~1% Pu und andere Transurane, ~3% Spaltprodukte), werden die Brennelemente nach einer ausreichenden Zwischenlagerzeit zum Abklingen der Radioaktivität (Standard: 7 Jahre beim LWR bzw. 1 Jahr beim SBR) wiederaufgearbeitet.* Die dabei zurückgewonnenen Wertstoffe Uran und Plutonium werden der Versorgung des Reaktors wieder zugeführt.

Zur Wiederaufarbeitung werden die Brennstäbe zunächst zerschnitten und der Brennstoff durch Kochen in konzentrierter Salpetersäure aufgelöst. Dabei bleiben die Hüllrohrfragmente aus Zirkalloy (LWR) bzw. Edelstahl (SBR), sowie die unlöslichen Bestandteile des Brennstoffes zurück. Letztere bilden zusammen mit den beim Trennen der Brennstäbe entstandenen Spänen den sog. Feed-Klärschlamm (FKS), der neben den Hüllrohrfragmenten als mittelaktiver Abfall entsorgt werden muß (vgl. Abb. 2.1).

Die gasförmigen Spaltprodukte (zusammen etwa 15-20 Gew.%; z.B. Kr, Xe, J, Br, Tritium) entweichen und können in Filtern aufgefangen werden. Aus der Brennstofflösung wird in dem folgenden PUREX-Prozeß durch Gegenstromextraktion mittels Tributylphosphat (TBP) und Kerosin das Uran und Plutonium nahezu vollständig extrahiert ($\geq 99\%$). Nach der Extraktion verbleibt die etwa 5-molare salpetersaure Lösung als hochradioaktiver Abfall (HLLW).

*Als Alternative wird für die LWR-Entsorgung derzeit auch eine direkte Konditionierung der Brennelemente für die Endlagerung ohne eine vorherige Wiederaufarbeitung untersucht ("Direkte Endlagerung", siehe Closs, 1980, 1984).

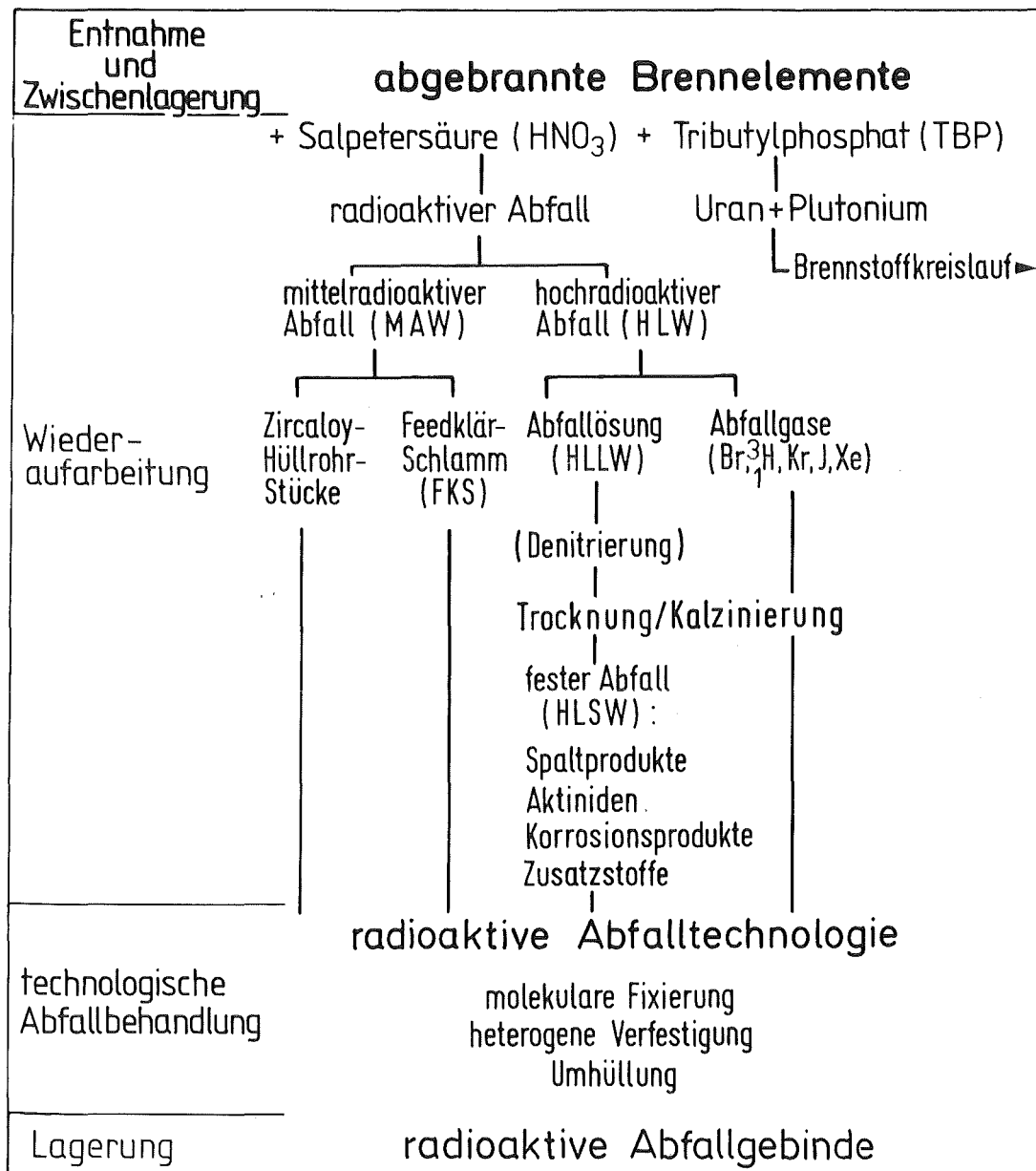


Abb. 2.1: Fließschema zur Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung nuklearen Brennstoffes (nach Bauer et al., 1988a; "Sekundärabfall", d.h. der beispielsweise durch die Kontamination von Anlagenteilen oder Filtern entstehende schwach- bis mittelaktive Abfall wurde vernachlässigt).

Im Vergleich zu den anderen Abfallarten ist die Menge des HLLW relativ gering: Bei der Wiederaufarbeitung der Brennelemente des obigen Leichtwasserreaktors mit 1000 MW fallen bei einer Auslastung von 70% jährlich etwa 50 m³ HLLW an. Nach der Vorkonzentrierung durch Eindampfen entsteht bei der Verglasung daraus etwa 1 m³ hochradioaktives Glas.

2.2 Zusammensetzung und Charakteristika des hochradioaktiven Abfalls

Die verbindliche Angabe einer Referenzzusammensetzung für die hochradioaktive Spaltproduktlösung ist problematisch, da die Zusammensetzung des HLLW von einer Vielzahl von Parametern abhängig ist:

- vom Reaktortyp, aus dem die abgebrannten Brennelemente stammen
- von der Ausgangszusammensetzung des Brennstoffes (Art des Brennstoffes und Anreicherung)
- vom Abbrand
- vom Zeitpunkt der Wiederaufarbeitung nach Reaktorentladung
- von wiederaufarbeitungsspezifischen Einflüssen, etwa Vollständigkeit der U- und Pu-Extraktion, Zugabe von Neutronengift (z.B. Gadolinium), Auftreten von Korrosions- und Degradationsprodukten (z.B. Phosphor aus der Zersetzung von TBP).

Je nach Bestrahlungsgeschichte des Brennstoffes und Betriebsverhalten bei der Wiederaufarbeitung unterliegen obige Parameter mehr oder minder großen Schwankungen. Aus den genannten Gründen soll an dieser Stelle auf die Angabe einer Referenzzusammensetzung (vgl. z.B. Wiese et al., 1982, Bauer, 1982) verzichtet und nur das Verhalten von HLW aus der SBR- und LWR-Wiederaufarbeitung gegenübergestellt werden. Bei der Betrachtung von Brennstoffinventaren werden die Angaben meist auf eine Tonne Schwermetall (U und Pu) bei Reaktorbeladung normiert (t_{SM}).

Die Aktivität und thermische Leistung bestrahlter Brennelemente vor der Wiederaufarbeitung bzw. des HLLW nach der Wiederaufarbeitung ist für die ersten 10 Jahre nach Reaktorentladung anhand der Reaktortypen SNR300, Super Phénix und Biblis in Tabelle 2.1 zusammengestellt.

Tab. 2.1: Radioaktivität und Wärmefreisetzung von bestrahlten Brennelementen (HLLW) vor (nach) WA für Core und axiales Blanket des SNR300 und Super Phénix, sowie für den DWR Biblis; Werte nach der WA bei 1% U-, Pu-Verbleib im Abfall (nach Wiese et al., 1982). Abbrand: DWR-Biblis 33 GWd/ts_M; SNR300 30,7 GWd/ts_M und Super Phénix 40,5 GWd/ts_M (mittlerer Abbrand von Core und axialem Blanket).

	Zeit nach der Entladung aus dem Reaktor					
	0	1y	1y (n.WA)	7y	7y (n.WA)	10y
Aktivität [Bq/ts _M]						
SNR300	1,4E19	1,6E17	1,1E17	1,3E16		1,0E16
S.Phén.	1,4E19	1,7E17	1,4E17	1,7E16		1,3E16
Biblis	7,0E18	8,9E16		1,8E16	1,5E16	1,2E16
Thermische Leistung [W/ts _M]						
SNR300	3,7E6	1,5E4	1,4E4	1,1E3		9,0E2
S.Phén.	3,5E6	2,1E4	1,9E4	1,6E3		1,4E3
Biblis	1,9E6	1,0E4		1,5E3	1,4E3	1,1E3

Die Daten beziehen sich bei den schnellen Brutreaktoren SNR300 (Mark 1a, 752 MW_{t h}) und Super Phénix (3000 MW_{t h}) auf Beladungen mit LWR-Pu und beim Druckwasserreaktor Biblis (3800 MW_{t h}) auf Beladung mit Standard-UO₂ *. Die Wiederaufarbeitung (WA) erfolgt beim LWR normalerweise nach 7 Jahren, während beim SBR wegen der angestrebten Minimierung des Excore-Brennstoffinventars eine Wiederaufarbeitung bereits nach einem Jahr vorgesehen ist.

*Alle in diesem Kapitel angegebenen Daten zur Aktivität und Zusammensetzung von HLW beruhen auf Berechnungen mit dem Programm KORIGEN (vgl. Fischer und Wiese 1983); die Angaben beziehen sich daher auf den gesamten Abfall einschließlich FKS.

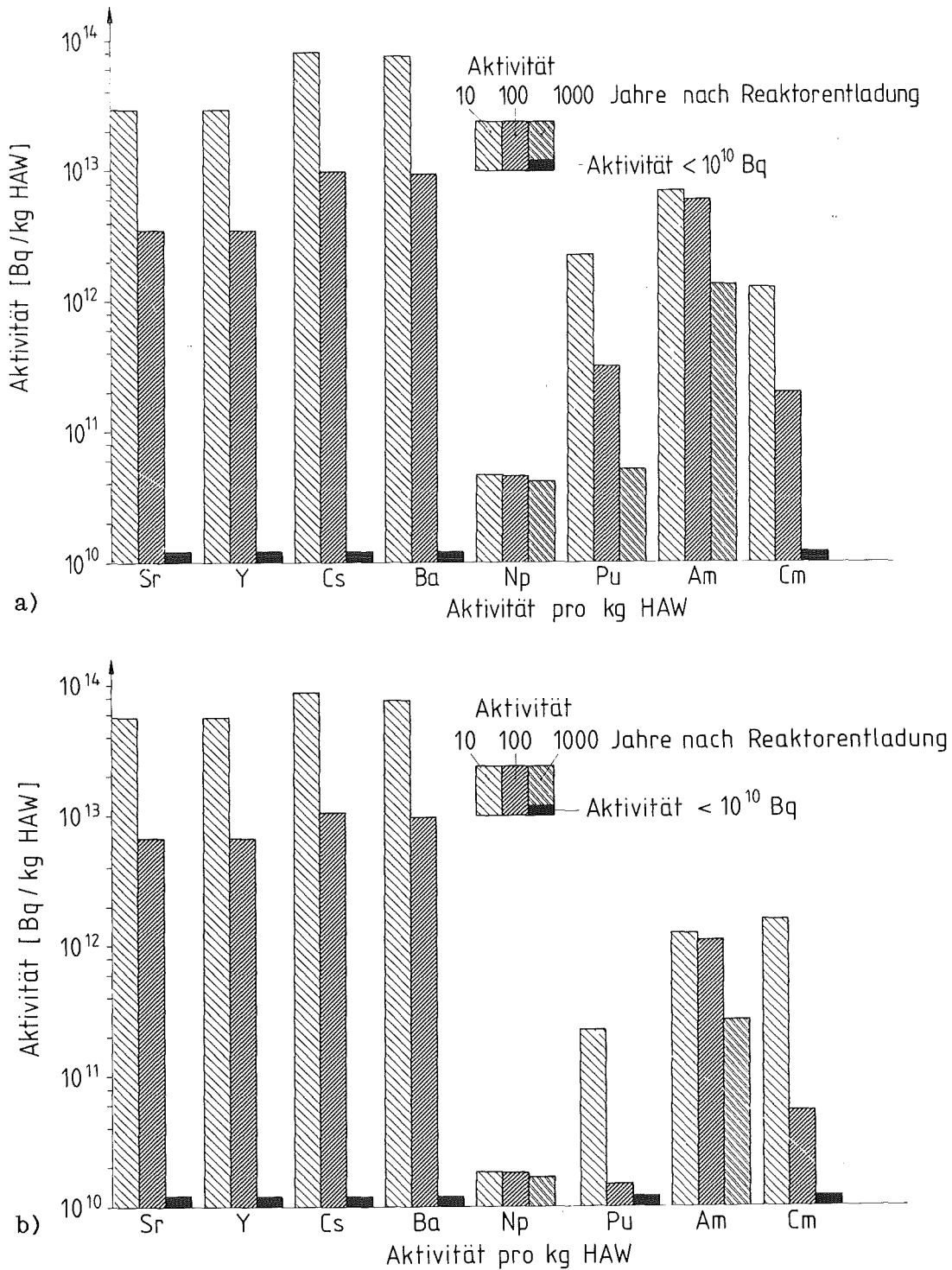


Abb. 2.2: Zeitlicher Abfall der Radioaktivität pro kg HSW (nur Hauptaktivitätsträger nach 10 Jahren berücksichtigt; nach Wiese, 1984). U-Pu-Verluste 0,5%, sonstige WA-Parameter wie bei Tab. 2.1 .

a) SBR-SNR300, mittlerer Abbrand (Core und axiales Blanket)

31 GWd/ts_M b) LWR-Biblis, mittlerer Abbrand 36 GWd/ts_M .

Bei den SBR-Brennstoffen wird davon ausgegangen, daß Core und axiales Blanket zusammen aufgearbeitet werden (Ochsenfeld, 1982), was durch die Reduzierung der Strahlenbelastung und der thermischen Belastung zu einer erheblichen Erleichterung der Wiederaufarbeitung führt.

Hauptsächlich wegen der kürzeren Kühlzeit des SBR-Brennstoffes von nur einem Jahr ist von einer etwa um den Faktor 10 größeren Radioaktivität und Wärmeleistung im Vergleich zum LWR-Brennstoff auszugehen. Jedoch klingen diese Werte innerhalb weniger Jahre auf das Niveau von LWR-Brennstoff ab: Eine Reihe von Isotopen, insbesondere Ce, Pr, Ru und Rh, erbringen nach 10 Jahren keine nennenswerten Beiträge mehr zur Gesamtaktivität (vgl. Abb. 2.2 und 2.3).

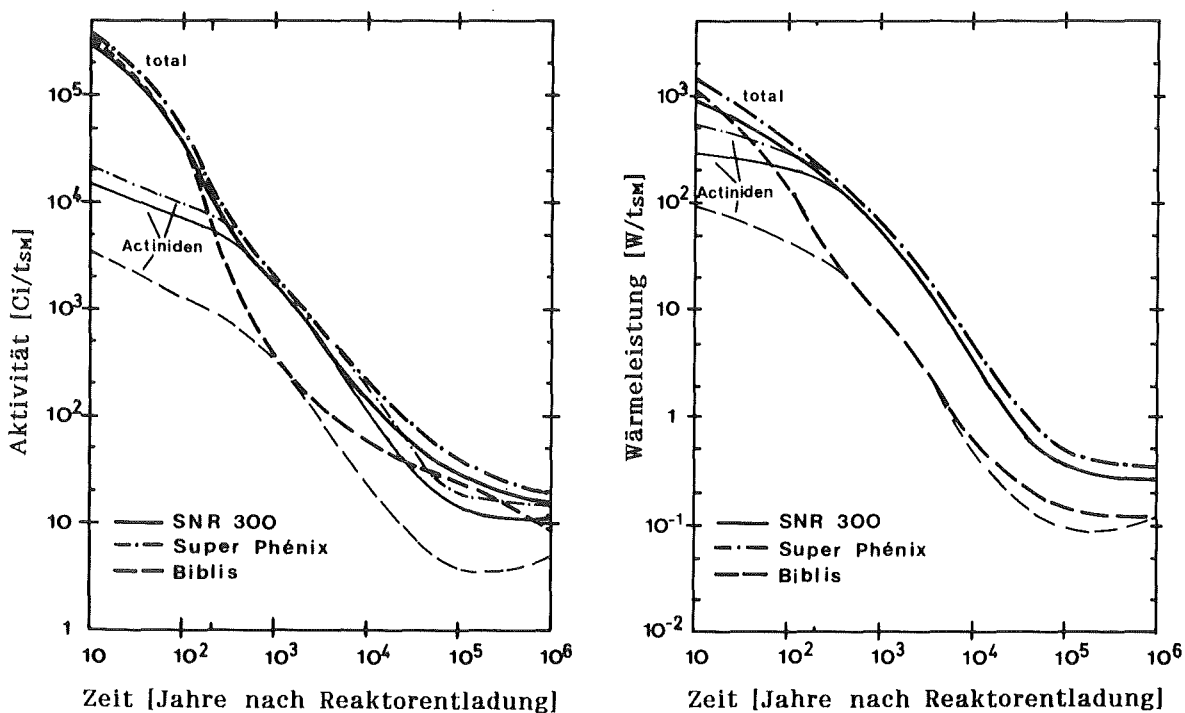


Abb. 2.3: Langzeitverhalten des Wastes von SNR300, Super Phénix und Biblis: Radioaktivität und Wärmeleistung pro Tonne SM; WA-Parameter wie bei Tab. 2.1 (Wiese et al., 1982).

Die Aktivität und Wärmeleistung ist dann hauptsächlich auf die Spaltprodukte Cs, Sr, Ba und Y, sowie in geringerem Maße auf die Aktiniden zurückzuführen. Nach 100 Jahren ist die Gesamtaktivität etwa auf ein Zehntel abgesunken und wird immer noch überwiegend von den Spaltprodukten bestimmt (> 80%). Nach 1000 Jahren liefern die Spaltprodukte nur noch einen unbedeutenden Beitrag zur Gesamtaktivität. Zu diesem Zeitpunkt hat der SBR-Abfall wegen des höheren Aktinidenbeitrages eine um etwa einen Faktor 5 größere Aktivität als der LWR-Biblis. Der SBR-Abfall besitzt also langfristig ein höheres Gefährdungspotential als der LWR-Abfall.

Aufgrund des radioaktiven Zerfalls ist davon auszugehen, daß die Abfallzusammensetzung ständigen Veränderungen durch Transmutationen unterliegt. Diesen Veränderungen ist bei der Entwicklung eines HLW-Konditionierungskonzeptes Rechnung zu tragen; sie sind für SBR- und LWR-Abfall in Abb. 2.4 verdeutlicht. Während bei den Spaltprodukten Cäsium und Strontium deutlich abnehmen, nehmen Barium und Zirkon als deren Zerfallsprodukte zu. Als Hauptveränderung bei den Aktiniden ergibt sich eine Abnahme des Americiums, die sich in der Zunahme der Neptuniummengen niederschlägt. Der Zerfall des Technetiums kommt in der Zeichnung nicht zum Ausdruck. Wegen seiner großen Halbwertszeit von $2,1 \cdot 10^5$ Jahren spielt er nur für sehr langfristige Betrachtungen eine Rolle. Zusätzlich ist zu erwähnen, daß die im Laufe der Zeit gebildeten chemischen Elemente höhere Wertigkeiten besitzen, ohne daß dafür beispielsweise im Glas eine äquivalente Menge an Sauerstoffionen zur Verfügung steht (vgl. Reents, 1977). Über den Einfluß von Transmutationen auf die Produkteigenschaften ist bisher nichts bekannt; auf jeden Fall stellen sie zusätzliche Anforderungen an die Anpassungsfähigkeit der Konditionierungsprodukte.

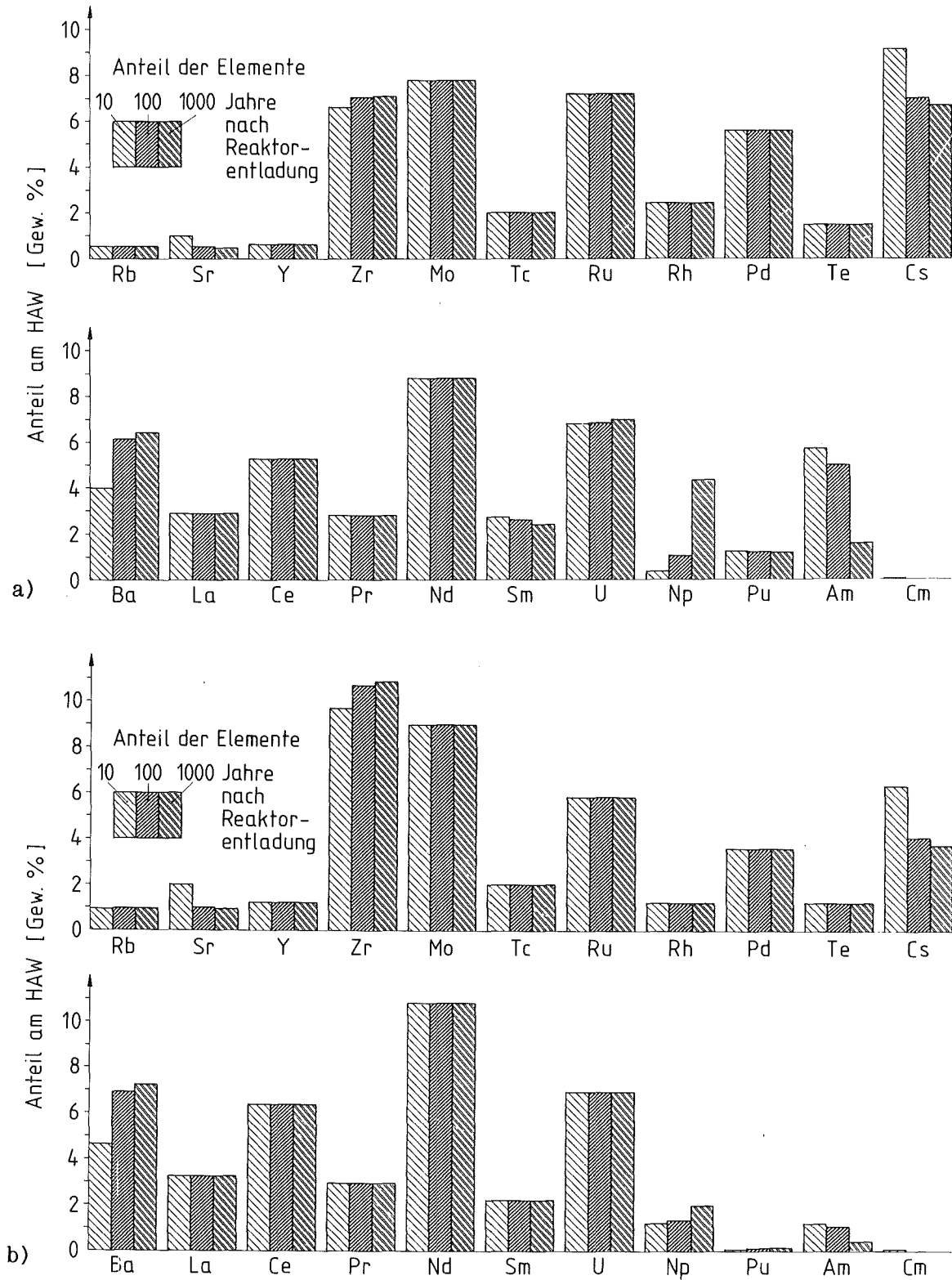


Abb. 2.4: Zeitliche Veränderung der HAW-Zusammensetzung (nach Wiese, 1984). Bei den Spaltprodukten wurden nur Elemente mit Massenanteilen ≥ 1 Gew.% berücksichtigt; WA-Parameter wie bei Abb. 2.2. a) SBR-SNR300 b) LWR-Biblis.

3. Endlagerung von hochradioaktivem Abfall

3.1 Alternativen für eine dauerhafte Isolierung des HLW von der Biosphäre

3.1.1 Radiotoxizität des HLW und erforderliche Isolierungsdauer

Aus den bisherigen Ausführungen wurde deutlich, daß die Gefahr bei der Endlagerung des hochradioaktiven Abfalls von dessen Radioaktivität ausgeht. In der Literatur findet man zahlreiche Ansätze, das Toxizitätspotential von radioaktiven Abfällen mit anderen aus der Umwelt bekannten Stoffen (etwa Uranerz) zu vergleichen, um daraus Zeiträume für die erforderliche Isolierung von der Umwelt abzuleiten (Levi, 1980; Haug, 1981; Cohen, 1983). In einer neueren Veröffentlichung (OECD/NEA, 1984) werden hochaktive Wiederaufarbeitungsabfälle mit natürlichem Uranerz (0,17 Gew.% U) verglichen. Das Radiotoxizitätspotential wird mittels der Ingestionswerte (ICRP, 1979, 1980) abgeleitet. Danach ist nach etwa 10000 Jahren das natürliche Niveau wieder erreicht. Weltweit herrscht Einigkeit darüber, daß eine Isolierung des hochradioaktiven Abfalls für einen Zeitraum von mindestens 1000 Jahren oder darüber anzustreben ist. So wird beispielsweise in den USA für einen Zeitraum von 1000 Jahren eine völlige Isolierung des HLW gefordert und danach bis zu mindestens 10000 Jahren für jedes Radionuklid eine Freisetzungsrate von maximal 10 ppm des 1000 Jahre nach Einlagerung vorhandenen Inventars zugelassen (DOE, 1985). In der BRD wurden seitens der PTB bisher keine quantitativen Standards für Sicherheitsbetrachtungen festgelegt, jedoch wird offensichtlich auch hier ein Zeitraum von 10000 Jahren für Sicherheitsanalysen mit Individualdosenberechnungen für erforderlich gehalten (Ehrlich et al., 1986). Setzt man eine konservative Betrachtungsweise voraus, so dürfte es in der Praxis relativ problematisch sein, für solch lange Zeiträume den quantitativen Nachweis einer sicheren Isolierung von der Umwelt zu erbringen.

3.1.2 Abtrennung von Aktiniden bzw. ausgewählten Spaltprodukten

Wegen der oben ausgeführten Problematik wird an der Möglichkeit gearbeitet, die Aktiniden und die langlebigen Spaltprodukte (^{99}Tc und ^{129}I) bei bzw. nach der Wiederaufarbeitung aus dem HLLW abzutrennen (Partitioning; vgl. Thompson, 1986). Durch eine solche Abtrennung wird das langfristige

Radiotoxizitätspotential des verbleibenden HLLW gesenkt, und somit läßt sich die erforderliche Isolierungsdauer verkürzen (<1000 Jahre). Die abgetrennten Nuklide können transmutiert werden, d.h. die Aktiniden können durch gezielten Neutronenbeschuß gespalten bzw. die Spaltprodukte durch Neutroneneinfang in schwerere Isotope mit kürzeren Halbwertszeiten überführt werden. Eine ausführliche Analyse der IAEA (1982), sowie von Blomeke und Croff (1982), führte jedoch zu dem Ergebnis, daß es zwar technisch möglich erscheint, die langlebigen Nuklide abzutrennen und zu transmutieren, daß der Langzeitnutzen eines solchen Verfahrens jedoch marginal ist und außerdem mit einer Erhöhung des Kurzzeitriskos einhergeht, insbesondere, wenn man die Strahlenexposition des Betriebspersonals und nicht-radioaktive Risiken berücksichtigt. Vor diesem Hintergrund müßte auch der mögliche Nutzen einer Aktinidenabtrennung und gesonderten Konditionierung in besonders beständigen Produkten (z.B. Monazit; vgl. Haaker und Ewing, 1979; Boatner et al., 1980) erst demonstriert werden.

Als weitere Möglichkeit bietet sich die (technisch relativ einfache) Abtrennung von Cäsium und Strontium aus dem HLLW an, womit die thermische Aktivität der Konditionierungsprodukte erheblich gesenkt werden könnte (vgl. McKee, 1983). Die reduzierte thermische Belastung des Endlagers würde dessen Langzeitstabilität verbessern (vgl. Kap. 3.2.3.1.3). Den gleichen Effekt hätte allerdings auch eine Verlängerung der Zwischenlagerzeit, was vermutlich auch zu Kosteneinsparungen führen würde (vgl. Bauer et al., 1988a).

3.1.3 Tieflagerung in kontinentalen geologischen Formationen

Als einzige der vielen prinzipiell denkbaren Alternativen für eine langfristige Isolierung des hochradioaktiven Abfalls von der Biosphäre (z.B. extraterrestische Isolierung, Lagerung unter dem Meeresboden oder dem antarktischen Eis) hat sich bis heute das Konzept der kontrollierten, tiefen Einlagerung in kontinentalen geologischen Formationen international durchgesetzt. Zwar ist auch hierbei das Risiko der Freisetzung von Radionukliden aus der Lagerstätte durch einen Störfall oder unbefugten Zugriff, sowie das Risiko eines Unfalls auf dem Transportweg nicht völlig auszuschließen, aber es ist zumindest eingrenzbar.

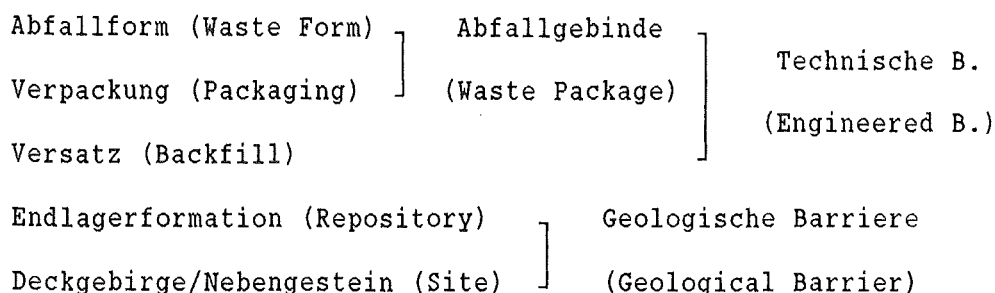
Als Lagerstätten werden hauptsächlich Granit-, Basalt-, Ton- und Salzformationen in Betracht gezogen.

Der ausreichende Schutz der Umwelt vor der toxischen Wirkung der eingelagerten Abfälle muß zuvor durch Störfalluntersuchungen nachgewiesen werden. Dabei werden Szenarien untersucht, die unter bestimmten Umständen zu einem Versagen des Barrierensystems führen können. So gilt beispielsweise ein Wasserzutritt über die Schachtanlage während oder nach der Betriebsphase des Endlagers als der wohl schlimmste mögliche Störfall (Worst Case Szenario). Der Wasserzutritt während der Betriebsphase kann allerdings bergbautechnisch durch spezielle Schacht- und Stollenführung vermieden werden (Kienzler et al., 1980; PSE, 1985). So dürfte in Kombination mit zumindest kurzzeitig korrosionsbeständigen Abfallgebinden nicht mit einem schnellen Transport von Radionukliden zum Grundwasser zu rechnen sein. Langfristig bleibt jedoch der Kontakt von Radionukliden über Diffusion im Gestein und/oder Korrosion, ggf. als Folge eines Wasserzutritts, bevor ein für dieses Ereignis risikoloser Zeitpunkt erreicht ist (Bauer et al., 1988a). Dieser Möglichkeit ist durch Auswahl einer in dieser Hinsicht möglichst sicheren Lagerstätte sowie durch langzeitbeständige Abfallgebinde zu begegnen.

3.1.4 Das Mehrbarrierenkonzept

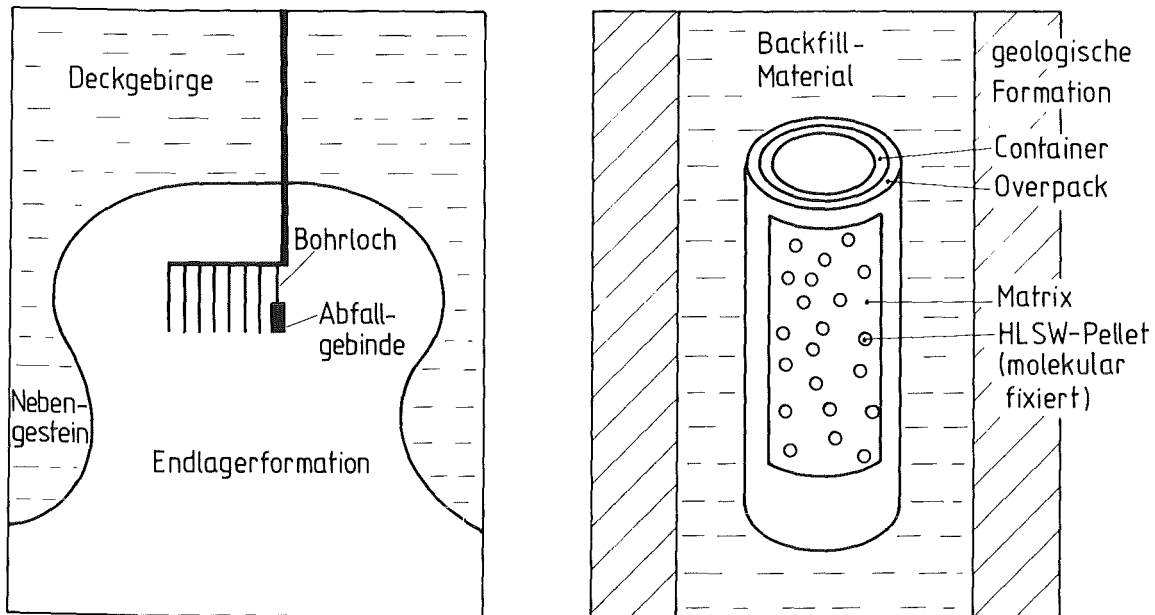
Die Forderung nach einem möglichst hohen Sicherheitsstandard führte zu der Entwicklung des Mehrbarrierenprinzips (Multiple Barrier Principle), das sich als Basis für die Auslegung von Endlagerstätten international durchgesetzt hat. Der Grundgedanke des Mehrbarrierenprinzips besteht darin, verschiedene Barrieren derart hintereinander zu schalten, daß die Funktion des Gesamtsystems möglichst nicht durch das Versagen einzelner Barrieren gefährdet ist, also gewissermaßen ein möglichst redundantes System aufzubauen. Dabei ist die endlagerspezifische, geologische Barriere durch technische Barrieren (Engineered Barriers) zu ergänzen.

Das Gesamtsystem besteht aus den folgenden Hauptkomponenten:



Das aus Abfallform und Verpackung bestehende Abfallgebinde bildet zusammen mit dem Versatz die technische Barriere, während die Endlagerformation zusammen mit dem Deckgebirge und dem Nebengestein die geologische Barriere bildet. In der Abfallform wird der HLW meist molekular fixiert (molekulare Barriere, z.B. Verglasung) und/oder in eine Matrix (z.B. Blei) heterogen eingelagert. Die Abfallform soll eine möglichst hohe chemisch-physikalische und thermische Stabilität gewährleisten. Insbesondere soll sie gegenüber wässrigen Lösungen möglichst beständig sein, sowie unanfällig gegen die Folgen radioaktiver Strahlung. Die Abfallform wird in eine Verpackung (makrostrukturelle Barriere) eingebracht (z.B. gasdicht verschweißte Edelstahlkockille). Die Verpackung ermöglicht einen kontaminationsfreien Transport, erhöht die mechanische Stabilität, schirmt bis zu einem gewissen Grad die Strahlung ab und soll ggf. den korrosiven Angriff von Flüssigkeiten verzögern. Letztere Schutzfunktion ist fester Bestandteil des Waste-Management-Konzeptes in den USA (etwa in Form eines zusätzlichen korrosionsbeständigen Behälters (Overpack), z.B. aus Hastelloy C4, wird aber in der BRD wegen der Besonderheiten bei der Lagerung im Steinsalz nicht für erforderlich gehalten. Das Abfallgebinde wird in der Endlagerposition verfüllt (in Salzformationen meist Salzgrus als Versatzmaterial, evtl. mit adsorptionsfördernden Zusätzen; vgl. Bauer et al., 1988a). Eine schematische Übersicht über die Komponenten des Mehrbarrierensystems gibt Abb. 3.1.

Das früher erforschte Beschichten (Coating) von Abfallpellets mit korrosionsfesten Werkstoffen (z.B. pyrolytischer Kohlenstoff) spielt in den heutigen Waste-Management-Konzepten praktisch keine Rolle mehr. Von manchen Autoren wird sogar gefordert, ganz auf die Schutzfunktion von Abfallform und Verpackung zu verzichten (vgl. z.B. Burkholder, 1983) und sich nur auf die Schutzwirkung der geologischen Barriere, die als ausreichend angesehen wird, zu verlassen. Eine solche Betrachtungsweise widerspricht dem Mehrbarrierenkonzept und ist als nicht konservativ abzulehnen.



Endlager mit geologischer Barriere
(Endlagerformation und Deckgebirge/
Nebengestein)

Abfallgebände mit Verpackung (Container
und Overpack) und Versatz (Backfill)

Abb. 3.1: Mögliche Komponenten des Mehrbarrierensystems: (a) Geologische Barriere bestehend aus Endlagerformation mit Deckgebirge/Nebengestein, (b) Abfallgebände bestehend aus Abfallform (molekular fixierter Abfall, heterogen eingelagert in nicht-radioaktiver Matrix), Verpackung (Container und Overpack) und Versatz (Backfill).

Es erscheint zunächst wünschenswert, Barrieren mit absoluter Schutzfunktion aufzubauen, d.h. Barrieren, die eine dauerhafte, vollständige Isolierung des HLW von der Biosphäre ermöglichen. Die Einbringung von radioaktiven, wärmeentwickelnden Abfällen in eine geologische Formation versetzt diese jedoch auf absehbare Zeit in einen Ungleichgewichtszustand. Als Folge davon setzt eine Reihe von Prozessen ein, die die Schutzfunktion der geologischen Barriere beeinträchtigen (z.B. Laugenmigration, vgl. 3.2.3.1.3). Zudem ist es wegen der stofflichen Komplexität des HLW (mehr als 20

verschiedene Elemente), und wegen seiner Wärmeentwicklung und Radioaktivität, die zu Transmutationen führt, nicht möglich, ein Produkt zu entwickeln, das sich in einem inneren und äußeren thermochemischen Gleichgewicht befindet. Wechselwirkungen mit den Komponenten des Systems, die sich zufallsbedingt mit der Zeit ändern, sowie Diffusions- und Korrosionsprozesse werden langfristig zur begrenzten Freisetzung von Radionukliden führen. Absolute Barrieren sind daher in der Praxis nicht realisierbar. Das Mehrbarrierensystem ist vielmehr als ein System mehrerer, miteinander in Wechselwirkung stehender, Barrieren mit Verzögerungsfunktion aufzufassen. Es ist so auszulegen, daß es den Austritt der Radionuklide über jenen Zeitraum verzögert, in dem diese hohe Toxizität besitzen und schließt die geologischen Formationen als Barriere mit hoher Adsorptionsfähigkeit für hochradioaktive Elemente ein (Bauer et al., 1988a).

3.2 Das Endlagerkonzept in der BRD

3.2.1 Das geplante Endlager im Salzstock Gorleben

Das Endlagerkonzept in der BRD sieht eine kombinierte Tieflagerung von hoch-, mittel- und leichtradioaktiven Abfällen in einer Teufe von etwa 800 Meter im Steinsalz vor. Salz bietet als Wirtsgestein für die Endlagerung radioaktiver Abfälle eine Reihe von Vorteilen:

1. Die hohe Plastizität des Salzes führt dazu, daß offene Klüfte durch das Fließen des Gesteins verschlossen werden; diesem Prozeß der Selbstheilung sind jedoch Grenzen gesetzt, insbesondere wenn die Klüfte Flüssigkeiten oder Gase unter Gebirgsdruck enthalten (vgl. Weiß, 1984; Herrmann, 1980); bei der Einlagerung wärmeentwickelnder Abfälle wird die Konvergenz beschleunigt.
2. Salz ist ein relativ trockenes Gestein: so ist z.B. nicht wie in den meisten Granitformationen mit einem langsamen Durchfluß von Wässern zu rechnen.
3. Salz hat im Vergleich zu anderen Gesteinen eine hohe Wärmeleitfähigkeit.
4. Salzgestein hat bergbautechnisch ein günstiges Verhalten, das aus dem Salz- und Kalibergbau relativ gut bekannt ist.

Dem stehen allerdings auch einige Nachteile gegenüber:

1. Der wohl gravierendste Nachteil des Salzes ist seine thermische Instabilität: schon bei Temperaturen unter 500 K kann es zu - zumindest geringen - Kristallwasserfreisetzungen und Gasfreisetzungen kommen (vgl. 3.2.3.1.3).
2. Die korrosive Wirkung von Salzlösungen kann durch radiolytische Zersetzung noch zusätzlich verstärkt werden.
3. Salz besitzt eine hohe Löslichkeit, wodurch die Erosionsgefahr erhöht wird.
4. Die Homogenität von Salzkörpern ist aufgrund der hohen Plastizität und der geringen Dichte, sowie wegen ihrer Entstehungsgeschichte nur schwer prognostizierbar.

Wägt man die Vor- und Nachteile gegeneinander ab, so ergibt sich, daß eine Einlagerung im Salz bei gewissenhafter Erkundung des Standortes und bei sorgfältiger Einhaltung der Randbedingungen (z.B. maximale Temperaturbelastung) hauptsächlich wegen der Trockenheit und Plastizität des Gesteines empfehlenswert ist. Daher wurde in der Umgebung des Salzstockes Gorleben mit einem umfangreichen Erkundungsprogramm für ein Endlager begonnen.

Die Frage, warum z.Zt. kein Alternativstandort erkundet wird, kann wohl nur unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten beantwortet werden.

Die Niederbringung von vier Tiefbohrungen erbrachte erste Vorstellungen über den Aufbau des Salzstockes Gorleben. Abb. 3.2 gibt eine Übersicht über die Lage des Salzstockes. Seine Länge in 1000 m Tiefe beträgt etwa 12 bis 14 Kilometer, seine Breite etwa 3 bis 4 Kilometer. Die Basis des Salzstockes liegt bei etwa 3200 m Tiefe.

Zahlreiche Salzspiegelbohrungen zur Kartierung des Salzstockes ergaben, daß die Mächtigkeit des quartären und tertiären Deckgebirges durchschnittlich 250 m beträgt. Unter dem Deckgebirge, das vorwiegend aus Sand-, Kies- und Tongesteinen besteht, liegt das Hutgestein (Anhydrit und Gips) mit einer mittleren Mächtigkeit von 30 m. Darunter beginnt der Salzstock mit seinem Zechgestein (Abb. 3.3).

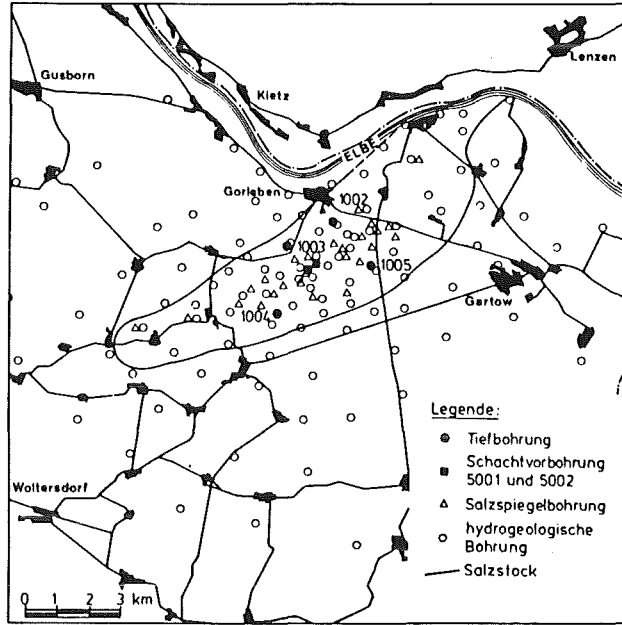


Abb. 3.2: Untersuchungsgebiet Gorleben (PTB, 1983).

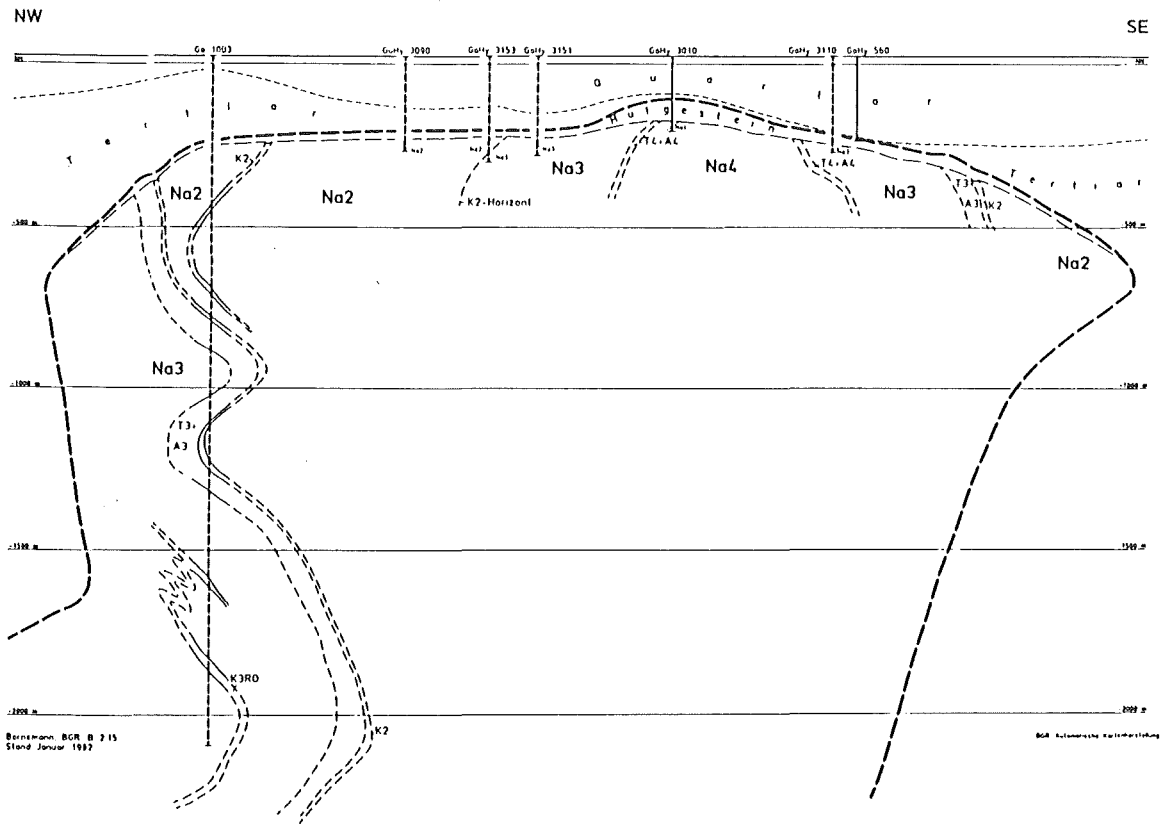


Abb. 3.3: Querschnitt durch den Salzstock Gorleben im Bereich der Tiefbohrung Go1003 (Bornemann, 1982).

Tab. 3.1: Stratigraphische Gliederung des Zechgesteins Z2 - Z4 (nach Richter-Bernburg, 1953).

Zechstein 4 (z4) (Aller-Serie)	Grenzanhydrit	A4r
	Tonbanksalz	Na4tm
	Tonbrockensalz	Na4δ
	Rosensalz	Na4γ
	Schneesalz	Na4β
	Basissalz	Na4α
	Pegmatit-Anhydrit	A4
	Roter Salzton	T4
Zechstein 3 (z3) (Leine-Serie)	Tonmittelsalz	Na3tm
	Kaliflöz Riedel	K3Ri
	Schwadensalz	Na3θ
	Anhydritmittelsalz	Na3am
	Buntes Salz	Na3ζ
	Bändersalz	Na3ε
	Banksalz	Na3δ
	Kaliflöz Ronnenberg	K3Ro
	Orangesalz	Na3γ
	Liniensalz	Na3β
	Basissalz	Na3α
Hauptanhydrit	A3	
Grauer Salzton	T3	
Zechstein 2 (z2) (Staßfurt-Serie)	Gebänderter Deckanhydrit	A2r
	Decksteinsalz	Na2r
	Kaliflöz Staßfurt	K2
	Kieseritische Übergangsschichten	Na2(K)
	Staßfurt-Steinsalz	Na2α—γ

Die stratigraphische Gliederung des Zechgesteins ist Tab. 3.1 zu entnehmen (Die geologische Nomenklatur bezieht sich auf die Schichtenfolge). Die Schachtstandorte für die untertägige Erkundung des Salzstockes wurden anhand zweier Schachtvorbohrungen festgelegt. Inzwischen wurde in der Nähe der hydrologischen Bohrung GoHy3151 mit dem Abteufen der beiden Schächte durch das Deckgebirge begonnen. Besonders das "ältere Steinsalz" (Staßfurt-Steinsalz) bietet sich für die Einlagerung radioaktiver Abfälle an.

Es stellt mit einer primären Mächtigkeit von etwa 400–600 m im Hauptbecken den bedeutendsten stratigraphischen Horizont der Zechsteinsalze dar, ist wesentlich homogener als das "jüngere Steinsalz" (Leine-Steinsalz) und enthält nur ein Kaliflöz (Gies, 1982). Das jüngere Steinsalz bietet jedoch Vorteile beim Bau von Schachtanlagen, da es in den Schächten und Strecken meist ein günstigeres Gebirgsfestigkeitsverhalten als das Staßfurt-Steinsalz zeigt (PTB-Aktuell, 10/1983). Die Schachtansatzpunkte wurden daher in einem Bereich gewählt, wo das Staßfurt-Steinsalz unmittelbar an das Leine-Steinsalz angrenzt, d.h., die schachtbautechnisch ungünstigen Schichten Kaliflöz Staßfurt, grauer Salzton und Hauptanhydrit wurden hier nicht angetroffen (PTB-Aktuell, 8/1982). Es erscheint daher möglich, die beiden Schächte durch Leine-Steinsalze abzuteufen, das eigentliche Endlager aber im Staßfurt-Steinsalz anzulegen.

Der derzeitige Planungsstand zur Auslegung des Endlagers soll hier anhand des Zwischenberichtes der PTB über die Standortuntersuchung Gorleben (PTB, 1983) bzw. der aktualisierten PSE-Planung (PSE, 1985) kurz skizziert werden.

Das Endlager besteht aus den Tagesanlagen und dem Grubengebäude mit den Schächten. Der geplante Aufbau des Grubengebäudes ist schematisch in Abb. 3.4 dargestellt.

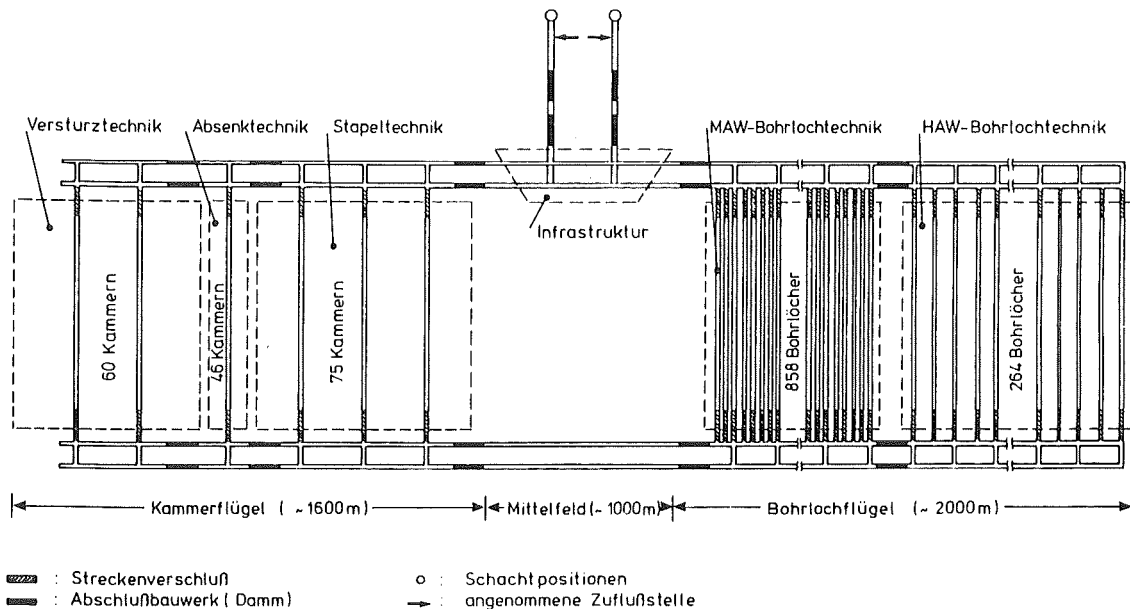


Abb. 3.4: Schema des Grubengebäudes (PSE, 1985).

Da diese Auslegung im wesentlichen auf der Modellplanung der PTB beruht, unterliegt die endgültige Form des Grubengebäudes noch gegebenenfalls Anpassungen an die Ergebnisse der untertägigen Erkundung. Das Grubengebäude besteht aus:

- Schacht 1 (einziehender Wetterschacht) für Salzförderung, Seilfahrt und Materialtransport
- Schacht 2 (ausziehender Wetterschacht) für den Transport der radioaktiven Abfallgebinde
- Mittelfeld mit den Schächten 1 und 2, dem Füllortbahnhof und den Grubenbennebenräumen
- Flügel A mit den Einlagerungsfeldern in Versturztechnik (VT), Stapeltechnik (ST) und Absenktechnik (AT) zur Aufnahme der schwach- bis mittelaktiven Abfälle mit geringer Wärmeproduktion
- Flügel B zur Einlagerung der wärmeproduzierenden hochaktiven (HLW) und mittelaktiven Abfallgebinde (MAW) in Bohrlochtechnik (BT).

Das Grubengebäude ist auf zwei Hauptsohlen, der Salzsohle und der Einlagerungssohle, angeordnet. Letztere dient zum Transport der radioaktiven Abfälle zu den Einlagerungsräumen, zum Versatztransport und teilweise zum Transport von Abraum. Von dieser Sohle aus werden im Flügel B auch alle Beschickungsstrecken und von dort aus die Einlagerungsbohrlöcher aufgeföhren. Die Salzsohle hingegen dient zum Abtransport der Hauptmengen des Abraumes. Die Hauptabmessungen des Grubengebäudes sind in Tab. 3.2 zusammengefaßt.

Tab. 3.2: Abmessungen des modellhaften Grubengebäudes (PTB, 1983; PSE, 1985).

Gesamtlänge des Grubengebäudes	~4700 m
Teufe der Einlagerungssohle	830 m
Abstand des Grubengebäudes von den Salzstockflanken	≥200 m
Abstand des Grubengebäudes vom Salzspiegel	≥300 m
Abstände der Schächte voneinander	500 m
Tiefe der HLW- und MAW-Bohrlöcher	300 m

Der Durchmesser der HLW-Bohrlöcher ist für die Aufnahme der Cogema-Ko-killen (150 l, \varnothing 43 cm) ausgelegt. Zur Einhaltung einer maximalen Oberflächentemperatur von 473 K (vgl. Kap. 3.2.3.1.1) wird eine verlängerte Zwischenlagerdauer von 30 Jahren angenommen. Die Einlagerung erfolgt im Rückbau von den Feldgrenzen zum Mittelfeld hin. Jeder Einlagerungsort wird nach der Befüllung gegenüber der Beschickungsstrecke verschlossen. Sind alle Einlagerungsorte einer Beschickungsstrecke beschickt, so wird diese mit Versatzmaterial gefüllt und an ihren Einmündungen zu den Flankenstrecken ebenfalls verschlossen. Sobald alle Beschickungsstrecken eines Feldes gefüllt sind, werden auch die entsprechenden Abschnitte der Flankenstrecken mit Versatz verfüllt und gegenüber den offenen Strecken mit Dämmen abgeschlossen.

Nach der PSE-Planung ist das Endlager ausgelegt für die Aufnahme der radioaktiven Abfälle aus der Wiederaufarbeitung abgebrannter Brennelemente auf der Basis einer erzeugten elektrischen Energie von 2500 Gwa über eine Zeitdauer von 50 Jahren. Dazu kommen noch etwa 50% der in diesem Zeitraum anfallenden sonstigen Abfälle aus Kernkraftwerken, Forschung, Medizin und Industrie. Daraus ergibt sich eine Gesamtzahl von 1,825 Mio. Abfallgebinden, wovon 3% in HLW-Bohrlöchern, 12% in MAW-Bohrlöchern und der Rest in Kammern eingelagert werden sollen.

3.2.2 Natürliche Zustandsbedingungen vor Einlagerung von radioaktiven Abfällen

Vor der Errichtung des Grubengebäudes und der Einlagerung radioaktiver Abfälle befindet sich die geologische Endlagerformation in einem quasistabilen Gleichgewicht. Allerdings ist auch in einem solchen Zustand mit - wenn auch geringen - Bewegungen zu rechnen (Aufstiegsgeschwindigkeiten im Diapirismus etwa 0,1 bis 0,5 mm/a (Jaritz, 1980), für Gorleben im Tertiär noch etwa 0,02 mm/a und in der Gegenwart möglicherweise bis zu maximal 0,1 mm/a (Gies, 1982)).

Die stoffliche Zusammensetzung des Zechgesteins im Salzstock Gorleben kann z.Zt. aufgrund der geologischen Vorkenntnisse, sowie anhand der Ergebnisse der Tiefbohrungen und Schachtvorbohrungen, die die gesamte Schichtenfolge des Zechgesteins ergaben (Tab. 3.1), angegeben werden.

Genauere Aufschlüsse wird erst die untertägige Erkundung des Salzstockes liefern. Nach der Analyse von über 500 Steinsalzproben bestehen Staßfurt- und auch Leine-Steinsalze zu etwa 96 Gew.% aus Halit (NaCl, Steinsalz) (PTB, 1983). Als Nebenminerale treten vorwiegend Anhydrit und in geringerem Umfang Polyhalit und Kieserit auf. Zusätzlich ist der Carnallit und Sylvin der unmittelbar benachbarten Kaliflöze zu berücksichtigen. Einige chemischen Daten der wichtigsten Minerale sind in Tab. 3.3 zusammengestellt.

Tab. 3.3: Chemische Daten relevanter Salzminerale (Gies, 1982).

Mineral	Formel	H ₂ O-Gehalt (stöchiometrisch) in Gew.-%	Löslichkeit in Gew.-%	Schmelzpunkt in °C
Halit (Steinsalz)	NaCl	nur Laugeneinschlüsse	20°C: 26,4 100°C: 28,1	801
Anhydrit	CaSO ₄	(Gips, CaSO ₄ ·H ₂ O : 209,3)	20°C: 0,2 100°C: 0,161	1450
Polyhalit	K ₂ MgCa ₂ (SO ₄) ₄ · 2H ₂ O	5,98	inkongruent löslich unter Gipsausscheidung	880
Kieserit	MgSO ₄ · H ₂ O	13,02	80°C: 27,8	265
Carnallit	KMgCl ₃ ·6H ₂ O	38,9	inkongruent löslich 21,4 % MgCl ₂	167,5
Sylvin	KCl	nur Laugeneinschlüsse	0°C: 25,4 100°C: 36,2	768
Glauberit Langbeinit	Na ₂ Ca(SO ₄) ₂ K ₂ Mg ₂ (SO ₄) ₃	- -		

kieseritischer Sylvin-Halit → kieseritisches
 langbeinitischer Sylvin-Halit → langbeinitisches Hartsalz, als mögliche Kali-Salz-
 anhydritischer Sylvin-Halit → anhydritisches gesteine in den Kali-Flözen
 neben Carnallit oder Sylvinit

Vergleicht man die Wassergehalte und Schmelztemperaturen der Minerale, so fällt der hohe Kristallwassergehalt des Carnallits und seine niedrige Schmelztemperatur auf. Dies kann zu Problemen bei zu hoher thermischer Belastung führen (vgl. 3.2.3.1.3). Natürliches Steinsalz kann außer dem Kristallwasser der Nebenminerale auch an den Korngrenzen adsorbiertes Wasser sowie kleine Laugeneinschlüsse mit einem Durchmesser von wenigen Mikrometern bis zu einigen Millimetern enthalten (Abb. 3.5).

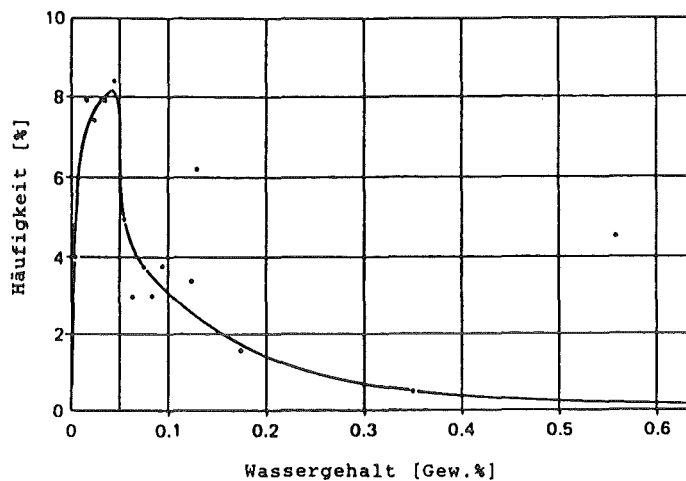


Abb. 3.5: Häufigkeitsverteilung des Wassergehaltes von 202 Steinsalz-Proben (Jockwer, 1981b).

Die globalen Wassergehalte bewegen sich im Staßfurt- wie im Leine-Steinsalz im wesentlichen zwischen 0,01 und 0,1 Gew.%, mit einem Schwerpunkt bei 0,04 Gew.%. Mehr oder minder im Zusammenhang mit den Laugeneinschlüssen im Salz treten in der Regel auch Gaseinschlüsse auf. Deren Zusammensetzung ist generell stark schwankend; in dem meist vorgefundenen Gemisch können die folgenden Gase vorkommen: Stickstoff, Sauerstoff, Schwefelwasserstoff, Kohlenwasserstoffe verschiedenster Zusammensetzung, Kohlendioxid und Wasser (Gimm, 1955). Stellenweise werden auch reine Stickstoff- oder Wasserstoffgase mit etwas Helium angetroffen (Gies, 1982).

Von Herrmann (1980) wurde abgeschätzt, daß die bis 1000 m Teufe vorkommenden Salzgesteine in der geologischen Vergangenheit großräumig Temperaturen von höchstens $363\text{K} \pm 10\text{K}$ ausgesetzt waren, jedoch führen andere Schätzungen auch zu höheren Werten von etwa 415 K (Gies, 1982). Die heutigen Temperaturen in Salzstöcken hängen vorwiegend vom geothermischen Gradienten ab. Die Temperatur in 800 m Teufe liegt bei etwa 307 K (Ploumen et al., 1979). Wegen der Plastizität des Salzes ergibt sich der Druck direkt durch das Gewicht der darüberliegenden Gesteinsformationen. Geht man von einer Dichte von $2,3 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ aus, so folgt damit für eine Teufe von 830 m bis 1130 m (300 m Bohrlochlänge) ein lithostatischer Druck von etwa 19 bis 26 MPa.

3.2.3 Folgen der Einlagerung von HLW im Salz

Durch die Einlagerung von radioaktiven Abfällen in Steinsalzformationen werden die Zustandsbedingungen grundlegend verändert. Die stoffliche Zusammensetzung wird vor allem durch die Komponenten des radioaktiven Abfalls in komplexer Weise beeinflusst. Daneben sind noch die zusätzlich eingeführten Komponenten des Mehrbarrierensystems zu berücksichtigen, also die Komponenten zur molekularen und heterogenen Fixierung sowie zur makroskopischen Umhüllung (Behälter und ggf. Overpack), die mit dem umgebenden Gestein sowie untereinander in Wechselwirkung treten. Zusätzlich zu der Wärmeentwicklung der Abfälle ist deren Radioaktivität als neue Zustandsvariable zu berücksichtigen.

In Abb. 3.6 sind die Folgen der Einlagerung hochradioaktiver Abfälle schematisch zusammengefaßt. Während die Auswirkungen von thermischer Belastung und Strahlenbelastung auf das Salzgestein im folgenden dargestellt werden, wird die Beeinflussung der Abfallform selbst durch chemische Wechselwirkungen und radioaktive Strahlung unter 5.3 bzw. 5.4 behandelt. Der Einfluß des hydrologischen Feldes des Deckgebirges auf eine mögliche Ausbreitung von Radionukliden bis in grundwasserführende Schichten wird hier nicht näher ausgeführt (vgl. hierzu PTB, 1983).

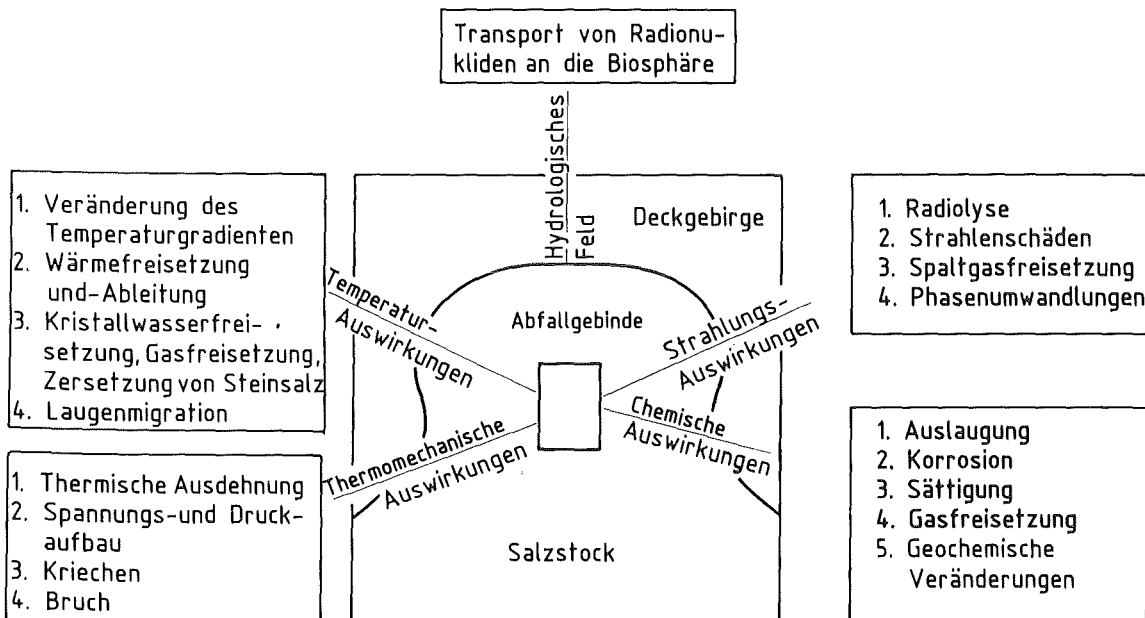


Abb. 3.6: Mögliche Auswirkungen der Einlagerung hochradioaktiver Abfälle in einem Salzstock.

3.2.3.1 Folgen der thermischen Belastung des Endlagers

Die thermische Belastung stellt - insbesondere während der ersten Jahrhunderte nach der Einlagerung - die wohl gravierendste Auswirkung auf das Endlager dar. Die Wärmeentwicklung der Abfallgebinde führt zur Aufheizung des Wirtsgesteins und damit zur Ausbildung eines zeitlich und räumlich instationären Temperaturfeldes. Gleichzeitig mit dem Temperaturfeld tritt ein thermomechanisches Spannungsfeld auf, unter dessen Einfluß es u.a. zum Kriechen des Salzgesteins kommt (vgl. 3.2.3.1.2). Daneben ergeben sich infolge der Temperaturbelastung eine Reihe physikalisch-chemischer Effekte, wie z.B. Wasser- und Gasfreisetzungen.

3.2.3.1.1 Temperaturen im Endlager

Wegen des geothermischen Gradienten erfolgt die Wärmeableitung langfristig vollständig zur Erdoberfläche. Durch das zeitliche Absinken der Wärmeleistung des radioaktiven Abfalls bildet sich kein Gleichgewichtszustand aus, sondern auf eine Aufheizphase (etwa 40 - 80 Jahre in unmittelbarer Nähe der Abfallgebinde) folgt eine Abkühlphase von mehreren hundert bis tausend Jahren.

Die Maximaltemperaturen, sowie die zeitliche und räumliche Änderung des Temperaturfeldes hängen von einer Reihe von Faktoren ab, die sich in weiten Grenzen durch Einlagerungskonzept und -strategie beeinflussen lassen.

Die Einflußgrößen lassen sich in drei Hauptgruppen zusammenfassen:

1. Spezifikationsgrößen des Abfalls

Hierzu gehören die zeitabhängige Wärmeleistung (gegeben durch die Konzentration des HLW, die Nuklidzusammensetzung und das Quellenalter), die zusammen mit Gebindelänge und -durchmesser die zeitabhängige Wärmeleistung eines Gebindes bestimmt.

2. Parameter, die sich aus der Einlagerungskonfiguration ergeben

Hierzu gehören insbesondere die Anordnungsart im hexagonalen oder quadratischen Gitter, sowie Länge und Abstand der Gebindesäulen.

3. Parameter des Endlagers

Hierzu gehören die zeitliche Beschickung und lateralen Abmessungen des Einlagerungsfeldes, die Teufe, sowie die Wärmeleitfähigkeit des Gesteins.

Die Berechnung des instationären Temperaturfeldes läßt sich wegen der Komplexität der Rechnung (Lösung eines Systems von instationären, nicht linearen Differentialgleichungen) nicht in einem Schritt bewältigen. Man führte daher bisher die Rechnung in zwei Stufen durch: mit einer Rechnung wird das Globalverhalten des Endlagers und seiner weiteren Umgebung ("Far Field") erfaßt, mit einer zweiten Rechnung wird das Verhalten innerhalb des Endlagerbereiches beschrieben ("Near Field"). Bei der Globalrechnung wird der gesamte Endlagerbereich durch einen geometrischen Körper ersetzt, über den die Wärmeproduktion gleichmäßig verteilt ist, bzw. - bei dem Finite-Elemente-Verfahren - durch wenige Maschen eines großräumigen Netzes ersetzt, das die gesamte Umgebung des Salzstockes erfaßt. Daher wird in dieser Rechnung für den Endlagerbereich die Quellstärke über das Einlagerungsfeld "verschmiert". Als Randbedingungen werden am unteren und am oberen Rand (Erdoberfläche) meist fixe Temperaturen angenommen, sowie adiabatische seitliche Begrenzungen. Die dabei errechneten (für den Endlagerbereich fiktiven) Temperaturen werden als Randbedingungen für die Nahfeldberechnungen verwendet. Erst die Nahfeldberechnungen, bei denen die Geometrie der Einlagerung in einem engmaschigen Netz erfaßt wird, geben Aufschluß über den tatsächlichen Temperaturverlauf in der näheren Umgebung der Abfallgebinde.

Für den Salzstock Gorleben wurden verschiedene Computerprogramme für die Berechnung des Globalverhaltens und des Verhaltens im Nahbereich des Endlagers eingesetzt. Während Ploumen und Strickmann (1977) bzw. Ploumen et al. (1979) noch von einer relativ allgemein gehaltenen Modellplanung ausgingen und dabei den Einfluß verschiedener Parameterveränderungen untersuchten, benutzten Baltes und Mohiuddin (1984) bzw. Baltes (1984) schon die aktualisierten Daten der PTB und glichen in der Globalrechnung den Modellsalzstock näherungsweise seiner tatsächlichen Form an. Einige wichtige Ergebnisse der Rechnungen seien hier kurz zusammengefaßt:

1. Eine bessere räumliche Ausnutzung des Endlagerbereiches bei Einhaltung einer Maximaltemperatur (473 K) läßt sich durch größere Quellenlängen und ein möglichst dichtes Gitter der Wärmequellen erreichen. Daher ging man von einem hexagonalen (statt quadratischen) Gitter der Bohrlöcher

- aus; die Bohrlochlänge wurde von ursprünglich 50 m auf 300 m vergrößert, gleichzeitig damit wurde der Bohrlochabstand auf 50 m erhöht (nach neuesten Planungen sind 600 m Bohrlochlänge im Gespräch).
2. Der Quellenabstand, bis zu dem sich die Wärmequellen gegenseitig beeinflussen, ist in erster Linie von der Bohrlochlänge (Länge der Wärmequellen) abhängig. Bei einer Quellenlänge von 300 m beträgt dieser Abstand etwa 70 m.
 3. Der Einfluß des anfangs vorhandenen Luftspaltes zwischen dem Abfallgebäude und der Bohrlochwand auf die Wärmeausbreitung macht sich im Salz nur bis zu Zeitspannen um 50 h bemerkbar. In dieser Zeitspanne steigt die Temperatur am Quellenrand an, so daß der Wärmeübergang durch Strahlung so lange zunimmt, bis der Wärmewiderstand des Spaltes gleich dem des Salzes an der Bohrlochoberfläche ist. Durch den Luftspalt ergibt sich also praktisch keine Beeinflussung des Salzes, sondern stattdessen eine Erhöhung der Quellentemperatur von maximal etwa 25 K, bis der Luftspalt durch Konvergenz des Salzes geschlossen ist (Ploumen und Strickmann, 1977).
 4. Die maximale Salztemperatur tritt an der Kontaktstelle Kokille/Steinsalz in der Mitte der 300 m langen Wärmequelle auf. Bei den derzeitigen Kenndaten für die Einlagerungsfelder (Abfallalter bei Einlagerung 30a; Wärmeleistung 900 W/Kokille; Kokillendurchmesser 43 cm; Kokilllänge 1,25 m; Bohrlochlänge 300 m; Bohrlochabstand 50 m) wird eine maximale Temperatur von 477 K nach etwa 50 Jahren erreicht (Baltes, 1984).
 5. Der Einfluß starker Temperaturgradienten ist auf maximal 500 m (axial) bzw. 300 m (horizontal) Entfernung vom Endlagerbereich beschränkt. Außerhalb dieser Bereiche bleibt die Temperatur unterhalb 323 K (Baltes und Mohiuddin, 1984).
 6. Der zeitliche Ablauf der Beschickung (gleichzeitig oder sequentiell nach einem bestimmten Einlagerungsplan) wirkt sich nur unwesentlich auf das Temperaturmaximum und die Temperaturverläufe aus.
 7. Eine Senkung der zu erwartenden Maximaltemperaturen ist bei sonst optimierten Einlagerungsparametern nur über eine Reduzierung der Leistung der Wärmequellen (z.B. durch Verlängerung der Zwischenlagerung, Reduzierung des Durchmessers oder der HLW-Beladung) zu erreichen. So führt etwa eine Reduktion der Quellenleistung um den Faktor 0,8 zu einer Reduktion der Maximaltemperatur um den Faktor 0,787 (Baltes, 1984).

Durch das neue Programmsystem FAST-STEP von Hahne et al. (1986) wurde erstmalig eine direkte Kopplung der Globalrechnung mit der Nahfeldrechnung über eine stufenweise Verfeinerung des Modells vom Globalmodell über mehrere Rechenschritte bis hin zum einzelnen Bohrloch erreicht. Die Ergebnisse zeigten, daß im Nahbereich durch die bisher übliche Verwendung einer Einheitszelle im hexagonalen Einlagerungsgitter die tatsächlichen Temperaturen überschätzt wurden. In Abb. 3.7 sind die anhand verschiedener Methoden ermittelten maximalen Temperaturen im Nahbereich verglichen. Dabei zeigt die FAST-STEP-Rechnung ein niedrigeres Temperaturmaximum, das früher als bei der Einheitszellenrechnung auftritt, sowie einen schnelleren Temperaturabfall nach Überschreiten des Maximums. Die Rechnung, die die gegenseitige Beeinflussung der Wärmequellen ganz vernachlässigt, führt natürlich zu einer Unterschätzung der tatsächlichen Temperaturen.

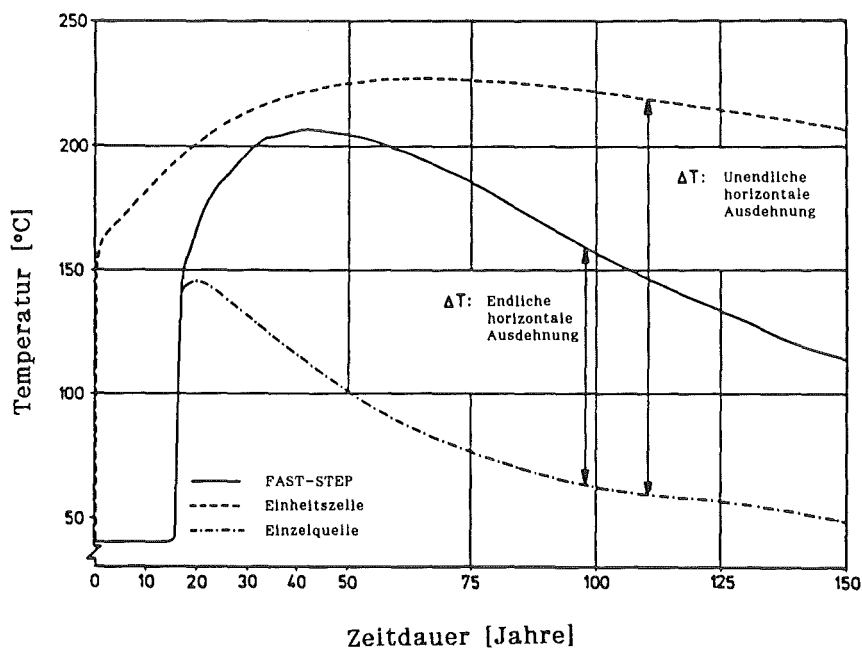


Abb. 3.7: Maximale Salztemperatur im Nahbereich auf der Basis verschiedener Rechnungen (Hahne et al., 1986).

Verschiedene Rechenverfahren wurden durch in-situ Heizversuche im älteren Steinsalz des Salzstocks Asse abgesichert (Salz und Baltes, 1979; Pudewills et al., 1982). Die Übereinstimmung der gerechneten mit den gemessenen Werten kann i.d.R. als gut bezeichnet werden. Durch die Rechenprogramme lassen sich Einlagerungskonzept bzw. -strategie bezüglich

der räumlichen Ausnutzung des Endlagers bei Einhaltung vorgegebener Maximaltemperaturen optimieren. Da die Langzeitsicherheit des Endlagers u.a. von seiner thermischen Belastung, insbesondere von den lokal bzw. global auftretenden Maximaltemperaturen abhängt (vgl. 3.2.3.1.3), läßt sich ein in dieser Beziehung hoher Sicherheitsstandard erreichen, sofern entsprechend konservative Werte gewählt werden.

3.2.3.1.2 Thermomechanisches Verhalten des Endlagers

Mit der Aufheizung des Salzgesteins ist eine thermische Ausdehnung des Gesteins verbunden. Die daraus resultierenden Spannungen, Verformungen und Kriechvorgänge können auf unterschiedliche Weise für die Sicherheit des Endlagers von Bedeutung sein. Sowohl die großräumigen Effekte, die die Integrität und Standsicherheit der geologischen Formation und des Grubengebäudes betreffen, als auch die Vorgänge im Nahbereich der eingelagerten Abfälle werden durch Rechenprogramme erfaßt, die meist auf der Methode der Finiten Elemente beruhen (Albers et al., 1984; Pudewills, 1984; Baltes und Mohiuddin, 1984). Wegen des zeit- und temperaturabhängigen Stoffverhaltens des Salzes werden besondere Anforderungen an die verwendeten Programme gestellt.

Die Beschreibung der Kriechvorgänge im Steinsalz unter Druck- und Temperaturbelastung erfolgt meist über Exponentialansätze oder auch über Potenzansätze, wobei vereinfachend nur der Anteil für sekundäres Kriechen berücksichtigt wird. Auch diese Programme gelten als abgesichert durch in-situ Heizversuche im Steinsalz (Albers et al., 1984; Pudewills, 1984; Rothfuchs et al., 1984; Rothfuchs, 1986). Als Kriterium für die Genauigkeit der Rechnungen werden dabei oft die gemessenen und berechneten Bohrlochkonvergenzen verglichen. Die Abweichungen liegen meist unter 15%. Danach ist davon auszugehen, daß sich ein Luftspalt von 5 cm zwischen Abfallbinde und Bohrloch in etwa einem halben Jahr durch Konvergenz schließt. Wird ein hypothetischer Laugenzutritt gleich nach der Einlagerung der HLW-Kokillen unterstellt (Volllaufen des Endlagers innerhalb von 40 Tagen), so ergibt sich ein zusätzlicher hydrostatischer Laugendruck von 12 MPa in 1000 m Teufe. In diesem Fall würde sich die Schließung des Ringspaltes auf einen Zeitraum von etwa zwei Jahren verzögern (Pudewills,

1984). Dieser Fall wurde allerdings von PSE (1985) ausgeschlossen und daher auch nicht in den Sicherheitsanalysen berücksichtigt. Die Schließung des Ringspaltes durch Konvergenz ist grundsätzlich als positiv zu bewerten, da dadurch die Auslaugung von Radionukliden verhindert oder zumindest weitgehend behindert wird. Das Auflaufen des Gebirgsdrucks auf die Abfallgebinde kann allerdings bei nicht ausreichender Festigkeit die mechanische Integrität der Abfallgebinde - insbesondere beim Vorhandensein von Hohlräumen - beeinträchtigen.

Die Globalrechnungen von Baltès und Mohiuddin (1984) ergaben keinerlei Anzeichen für das Erreichen der Bruchlast des Salzes, die Spannungen bewegten sich über den gesamten Zeitraum im Druckbereich. Die Hebung der Erdoberfläche über dem Endlager errechneten sie zu 1,85 m nach 3300 Jahren. Die Auftriebsgeschwindigkeit soll dann noch etwa 0,09 mm/a betragen.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, daß die Schließung des Ringspaltes innerhalb relativ kurzer Zeit sich positiv auf die Sicherheit des Endlagers auswirkt und daß die thermomechanische Beanspruchung der Gebirgsformation beherrschbar zu sein scheint. Das Verhalten von Steinsalz wird allerdings von Inhomogenitäten (z.B. Anhydrit) beeinflusst. Daher sollten die endlagerrelevanten Daten an Steinsalz, das aus der Endlagerformation selbst stammt, gemessen werden. Eine endgültige Aussage kann erst nach untertägiger Erkundung des Endlagers anhand von Rechnungen, die auch die tatsächliche Einlagerungsgeometrie berücksichtigen, getroffen werden.

3.2.3.1.3 Chemisch-physikalische Auswirkungen auf das Salzgestein

Eine charakteristische Eigenschaft von Steinsalz ist der Abfall seiner Wärmeleitfähigkeit mit zunehmender Temperatur: von etwa $5,2 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ bei Raumtemperatur auf etwa $3 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ bei 473 K (IAEA, 1985). Eine weitere Eigenschaft von Steinsalz ist die Tendenz, bei erhöhten Temperaturen Kristallwasser und/oder Gase freizusetzen. Bei polyhalitischem und kieseritischem Steinsalz zeigt sich eine merkliche Wasserfreisetzung bei 530 bis 550 K, weitere Wasserfreisetzungen erfolgen bei etwa 770 K (Abb. 3.8).

Dagegen zeigt reines, synthetisches NaCl eine eher kontinuierliche, mit der Temperatur leicht zunehmende, Wasserfreisetzung.

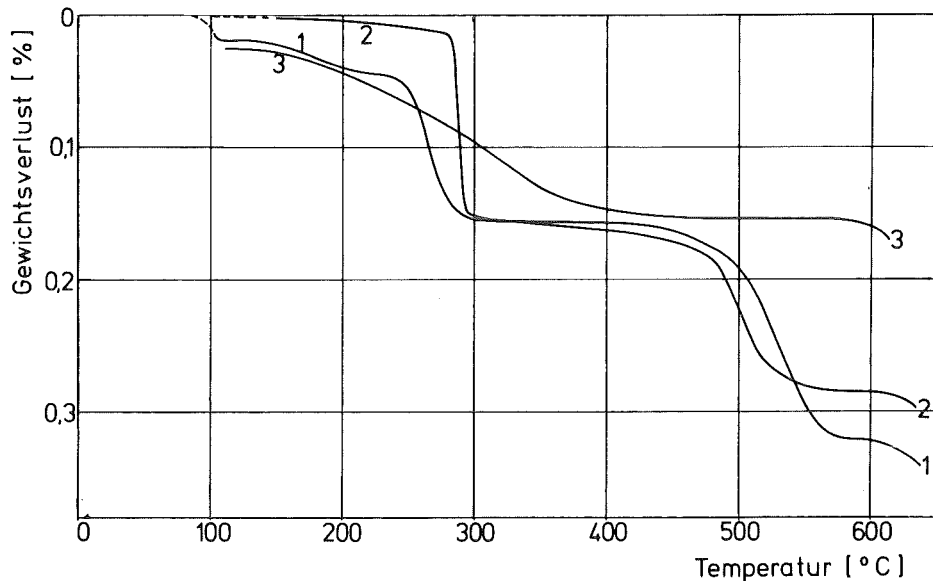


Abb. 3.8: Thermische H_2O -Freisetzung von Steinsalzproben des Zechstein 2 und 3 (Jockwer, 1980);
 1 = polyhalit. Steinsalz, 2 = kieserit. Steinsalz, 3 = NaCl, synthetisch.

Die Freisetzungstemperaturen in Abb. 3.8 können nur als Orientierungswerte verstanden werden, da sie zu einem gewissen Grad auch von Wasserdampfpartialdruck, Aufheizgeschwindigkeit und Zeitdauer der Erwärmung abhängig sind. Andere thermische Analyseverfahren, beispielsweise DTA- und Dilatometermessungen, können sicher weitere Aufschlüsse geben. Beim Carnallit beginnt die Kristallwasserfreisetzung unter Atmosphärendruck schon bei $353\text{ K} \pm 20\text{ K}$ (in Abhängigkeit vom Wasserdampfpartialdruck; Jockwer, 1981a). Nach Kern und Franke (1980) beginnt die Freisetzung jedoch im geschlossenen System unter einem Druck von 4 MPa (10 MPa) erst bei 412 K (418 K). Da der Carnallit hauptsächlich in den Kaliflözen anzutreffen ist (Kaliflöz Staßfurt im Staßfurt-Steinsalz), folgert Gies (1982) daraus, daß ein Abstand von mindestens 60 Meter zu diesen Kaliflözen sicherzustellen ist, um ein Aufheizen des Carnallits über 408 K zu vermeiden. Bei den anderen in ausreichender Menge vorkommenden Nebenerzen (Polyhalit, Kieserit) erfolgt eine Kristallwasserfreisetzung erst bei Temperaturen deutlich oberhalb von 473 K (Jockwer, 1980). Da diese Minerale im Staßfurt-Steinsalz praktisch nur in der Übergangszone zum

Kaliflöz Staßfurt vorkommen, würde dieser Sicherheitsabstand auch nennenswerte Kristallwasserfreisetzungen aus dem polyhalitischen und kieseritischen Steinsalz vermeiden. Unter Einhaltung dieser Randbedingungen hält Gies (1982) die Beschränkung der Maximaltemperatur auf 473 K (Maximaltemperatur an der Kontaktstelle Kokille/Steinsalz) für ausreichend.*

Neben der Wasserfreisetzung aus hydratisierten Mineralen kommt es auch zur Freisetzung von Gasen (vgl. Abb. 3.9). Die Gasfreisetzungen beginnen schon bei leichter Erwärmung, ihr Maximum liegt jedoch bei etwa 580 K. Die Gesamtmenge aller flüchtigen Komponenten ohne Wasser beträgt weniger als 1 g pro kg Steinsalz (IAEA, 1985).

Die infolge der Erwärmung freigesetzten Flüssigkeiten und Gase sowie die natürlichen Laugen- und Gaseinschlüsse beginnen im Temperaturfeld zu wandern. Falls es sich um reine Flüssigkeiten handelt, wandern diese in Richtung zur Wärmequelle (Abfallgebinde) hin. Die Ursache dieser Tröpfchenwanderung ist, daß die Flüssigkeit auf der wärmeren Seite des Tröpfchens eine höhere Löslichkeit für das Salz besitzt als auf der kälteren Seite. Auf der wärmeren Seite wird daher Salz gelöst, das sich auf der kälteren Seite abscheidet. Enthalten die Einschlüsse jedoch auch eine Gasphase, so können sie von der Wärmequelle weg wandern. Hierbei führt die Zunahme des Wasserdampfdruckes über der Lauge in Abhängigkeit von der Temperatur dazu, daß Wasser von der heißen Seite verdampft und zur kalten Seite transportiert wird, wo es wieder kondensiert. Natürlich wirkt auch hier der diffusionsgetriebene Mechanismus, der zum Transport von Salz von der wärmeren zur kälteren Seite führt, also in entgegengesetzter Richtung wirkt. Beträgt der Volumenanteil der Gasphase jedoch mindestens 10%, so überwiegt der Transport der Gasphase, so daß sich der Einschluß abwärts des Temperaturgradienten bewegt (Olander, 1984). Es können sich also einerseits infolge der Wanderung der reinen Laugeneinschlüsse am Abfallgebinde Flüssigkeiten in Litermengen ansammeln, andererseits können Gas-Flüssigkeitseinschlüsse in Richtung von der Wärmequelle weg wandern. Jedoch kann auch ein reiner Laugeneinschluß, der zur Wärmequelle hin wandert, in einen Gas-Flüssigkeitseinschluß umgewandelt werden, der dann wieder von der Wärmequelle weg wandert. Dabei kann er Radionuklide von

*Herrmann (1980) fordert allerdings, daß der Salzstock nicht, auch nicht partiell, über die Maximaltemperaturen seiner geologischen Vergangenheit hinaus aufgeheizt werden sollte ($363 \text{ K} \pm 10 \text{ K}$). Die Temperatur im Carnallitgestein sollte 348 K nicht überschreiten.

einem defekten Abfallgebinde aufnehmen und bewirkt dann deren Transport vom Einlagerungsort weg (Olander, 1984).

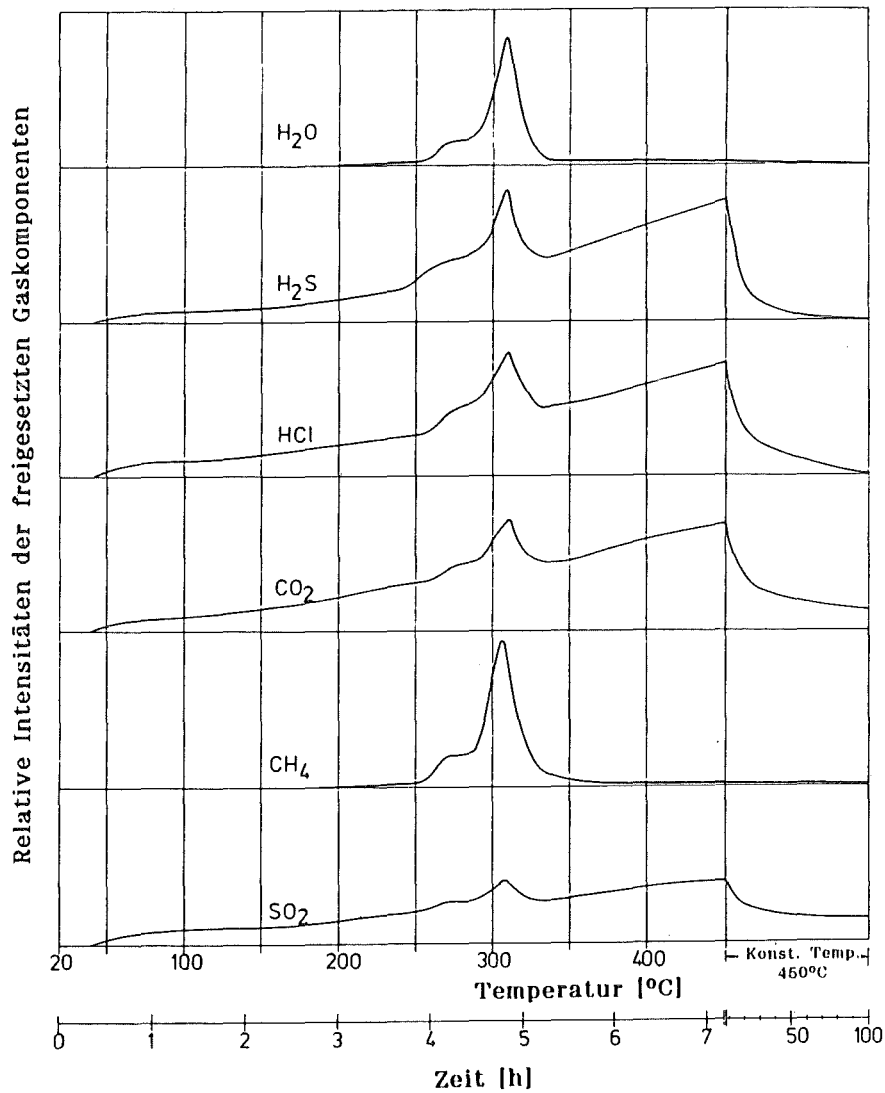


Abb. 3.9: Gasfreisetzung aus einer Steinsalzprobe (Jockwer, 1982).
 Zusammensetzung: 74,3 Gew.% Halit, 20,5 Gew.% Polyhalit, 5,2 Gew.% Anhydrit.
 Gesamtgasgehalt: 4,3 ppm H₂S, 20 ppm HCl, 183 ppm CO₂, 35 ppm Kohlenwasserstoffe, 1,26 Gew.% H₂O, SO₂-Anteil nicht meßbar.

Der Laugenzufluß zu den Abfallgebänden und die Gasfreisetzung wurde im Rahmen verschiedener in-situ Heizexperimente im älteren Steinsalz des Salzstockes Asse gemessen. Während eines Heizversuches mit einer Leistung von etwa 1 kW/m (dies entspricht etwa der geplanten Wärmeleistung der in Gorleben einzulagernden Kokillen) wurden über einen Zeitraum von zwei Jahren etwa 700 g/m Wasser im Bohrloch aufgefangen. Bei Versuchsende betrug die Wasserfreisetzung noch etwa $0,3 \text{ gm}^{-1} \text{ d}^{-1}$ (Rothfuchs et al. 1984). Im Rahmen eines anderen Heizexperimentes mit einem aktiven ^{60}Co -Heizer wurde der Gasdruck, der sich nach 215 Tagen über der Lauge im abgeschlossenen Bohrloch einstellte, gemessen. Er lag bei etwa 0,25 MPa und damit wesentlich unter dem lithostatischen Druck. Im gasdicht verschlossenen Bohrloch wurden außerdem die freigesetzten Gase aufgefangen. Es handelte sich dabei vorwiegend um CO_2 (6,45 Vol.%), daneben um H_2 , O_2 und CO (<0,5 Vol.%), sowie um Kohlenwasserstoffe (<0,3 Vol.%). Wie der Vergleich mit einem inaktiv beheizten Bohrloch zeigte, stammte der Wasserstoff vermutlich vorwiegend aus der Korrosion der Edelstahlverrohrung und nicht aus der radiolytischen Zersetzung von H_2O (Rothfuchs, 1986).

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß damit zu rechnen ist, daß sich infolge der Wärmeentwicklung der Abfallgebände Salzlauge in der Größenordnung von maximal wenigen Litern pro Meter Bohrloch ansammeln wird. Der Dampfdruck über der Lauge ist klein im Verhältnis zum lithostatischen Druck. Jedoch kann dieser Druck zusammen mit dem Konvergenzdruck des Bohrloches und dem Gasdruck, der sich aufgrund der radiolytischen Zersetzung von Salz bzw. Lauge aufbaut (vgl. 3.2.3.2), zur Freisetzung von Gasen aus dem Bohrloch führen. Die Lauge führt in Verbindung mit den freigesetzten Gasen zu einem korrosiven Angriff auf die Abfallgebände.

3.2.3.2 Auswirkungen radioaktiver Strahlung auf das Salzgestein

Durch die radioaktive Strahlung der eingelagerten Abfallgebände ist ihre unmittelbare Umgebung der Einwirkung von Gammastrahlung mit einer mittleren Energie von 0,7 MeV ausgesetzt. Bei 7 Jahre altem Abfall und 0,3 cm Wandstärke des Behälters beträgt die Ortsdosis etwa 0,86 Gy/s. Wegen der hohen Absorption des Steinsalzes nimmt die Gammastrahlung innerhalb

einer Entfernung von 0,15 m um den Faktor 10 ab. Dagegen wird die α - und β -Strahlung völlig durch den Behälter absorbiert (Lutze und Malow, 1982).

Die Gammastrahlung führt im NaCl-Kristall zur Ausbildung von Gitterbaufehlern in Form von Farbzentren. Die damit verbundene Energiespeicherung ist allgemein unter dem Begriff *Stored Energy* bekannt. Bei Erhöhung der Temperatur kann sie u.U. sprunghaft freigesetzt werden und damit zu einer weiteren Temperaturerhöhung führen. Die gespeicherte Energiemenge ist von der mineralogischen Zusammensetzung des Steinsalzes, von der Dosisleistung und von der Temperatur, bei der die Bestrahlung erfolgt, abhängig (Jenks und Bopp, 1972). Im Temperaturbereich von 363 bis 423 K können maximal etwa 170 J/g in natürlichem Steinsalz gespeichert werden. Obwohl keine Effekte bekannt sind, die zu einer plötzlichen Freisetzung dieser Energie führen könnten, wären in einem solchen Fall keine sicherheitsrelevanten Auswirkungen auf das Endlager zu erwarten (Lutze und Malow, 1982).

Als weitere Folge der Gammastrahlung ist die *radiolytische Zersetzung* von Steinsalz bzw. Salzlauge anzuführen.* Nach Jockwer sind die Gasfreisetzungen aus bestrahlten Steinsalzproben stark von der mineralogischen Zusammensetzung abhängig, und es besteht kein Zusammenhang zwischen freigesetzten Gasen und Wassergehalt. Tab. 3.4 zeigt die Gasfreisetzungen aus polyhaltischem Steinsalz als Funktion der Bestrahlungsdosis.

Bisher wurden keinerlei Cl_2 -Freisetzungen aus bestrahlten Steinsalzproben beobachtet (Pederson, 1985; Weber et al., 1983). Dies ist darauf zurückzuführen, daß bei erhöhter Temperatur eine weitgehende Rekombination von freigesetztem Chlor stattfindet. Insgesamt ist davon auszugehen, daß bei Steinsalz die thermisch induzierten Vorgänge den radiolytischen Einfluß überwiegen (Pederson, 1985).

*Da die radiolytische Zersetzung von Salzlauge insbesondere für die Korrosion der Abfallgebinde von Bedeutung ist, werden diese Effekte gesondert unter 5.4.3 behandelt.

Tab. 3.4: Gasfreisetzung aus Steinsalzproben (85 Gew.% Halit, 13 Gew.% Polyhalit, 2 Gew.% Spurenanteile) als Funktion der Bestrahlungsdosis, nach Aufheizung auf 573 K (Jockwer, 1986).

Gasfrei- setzung	unbestrahlt	bestrahlt [10 ⁶ Gy]	bestrahlt [10 ⁷ Gy]
H ₂			
[1000 ppm]	-	3,2	24,7
[Nl/m ³ Salz]	-	11,7	92
O ₂			
[1000 ppm]	2,5	2,4	4,1
[Nl/m ³ Salz]	9,2	8,8	15,0
CO ₂			
[1000 ppm]	0,05	1,1	12,6
[Nl/m ³ Salz]	0,2	4,2	46
HCl			
[1000 ppm]	0,24	0,458	0,554
[Nl/m ³ Salz]	0,9	1,7	2,0
CH ₄			
[1000 ppm]	0,005	0,124	0,084
[Nl/m ³ Salz]	0,02	0,44	0,3

4. Technologie zur Konditionierung von hochradioaktivem Abfall

4.1 Schmelztechnologische Verglasung

Seit über zwanzig Jahren wird in zahlreichen Ländern an Verfahren zur Konditionierung von hochradioaktiven Abfällen gearbeitet. Dabei wurde eine Vielzahl von Verfahren und Produkten untersucht, z.B. Gläser, Keramiken, Glas-Keramiken und Glas-Metall-Verbundwerkstoffe (vgl Bauer et al., 1988 b,c). Gegenwärtig besitzen die Gläser den am weitesten fortgeschrittenen Entwicklungsstand, sowohl bezüglich der Entwicklung der Herstellungstechnologie als auch bezüglich der Erforschung der Produkteigenschaften. Gläser lassen sich grundsätzlich sowohl schmelz- als auch pulvertechnologisch herstellen. Bisher wurden jedoch ausschließlich schmelztechnologische Verfahren angewandt, da diese aus der Glasindustrie bekannt sind.

Anfänglich wurden als Gläser wegen ihrer niedrigen Schmelztemperatur *Phosphatgläser* in Betracht gezogen (Elliot et al., 1963). Sie weisen jedoch teilweise hohe Tendenzen zur Flüssigphasenentmischung auf und neigen zum Kristallisieren beim Abkühlen. Außerdem besitzen Phosphatglasschmelzen eine besonders hohe Aggressivität, was ihre Verwendung in herkömmlichen Schmelzern problematisch macht (McElroy et al., 1972; Grauer, 1983). Die chemisch beständigeren *Gläser mit hohem SiO₂-Gehalt* sind wegen ihrer hohen Schmelztemperaturen nicht für die schmelztechnologische Verglasung von HLW geeignet. Die Glasentwicklung konzentrierte sich daher bald fast ausschließlich auf *Borosilikatgläser*, die bei Schmelztemperaturen zwischen 1400 und 1500 K eine akzeptable chemische Beständigkeit aufweisen und allgemein eine relativ hohe Aufnahmefähigkeit für HLSW besitzen.

Die verschiedenen schmelztechnologischen Verfahren zur Verglasung von HLW haben vier Grundschritte gemeinsam. Dies sind:

1. Trocknen und Denitrieren

Der HLLW muß zunächst durch Eindampfen konzentriert bzw. durch Trocknung in den festen Zustand überführt werden. Zusätzlich ist bei manchen Verfahren noch ein Denitrierungsschritt vorgesehen. Dabei wird die freie Salpetersäure - etwa durch Zugabe von Formaldehyd oder Ameisensäure - weitgehend zerstört. Dadurch werden die Abgasprobleme bei der folgenden Kalzinierung vermindert.

2. Kalzinieren

Bei der Kalzinierung werden die thermisch instabilen Nitrate bei erhöhten Temperaturen (etwa 700 bis 1000 K) weitgehend in Oxide überführt. Bei diesem Schritt entweicht auch ein Teil der Radionuklide, z.B. Ruthen und Feinstaubanteile.

3. Schmelzen

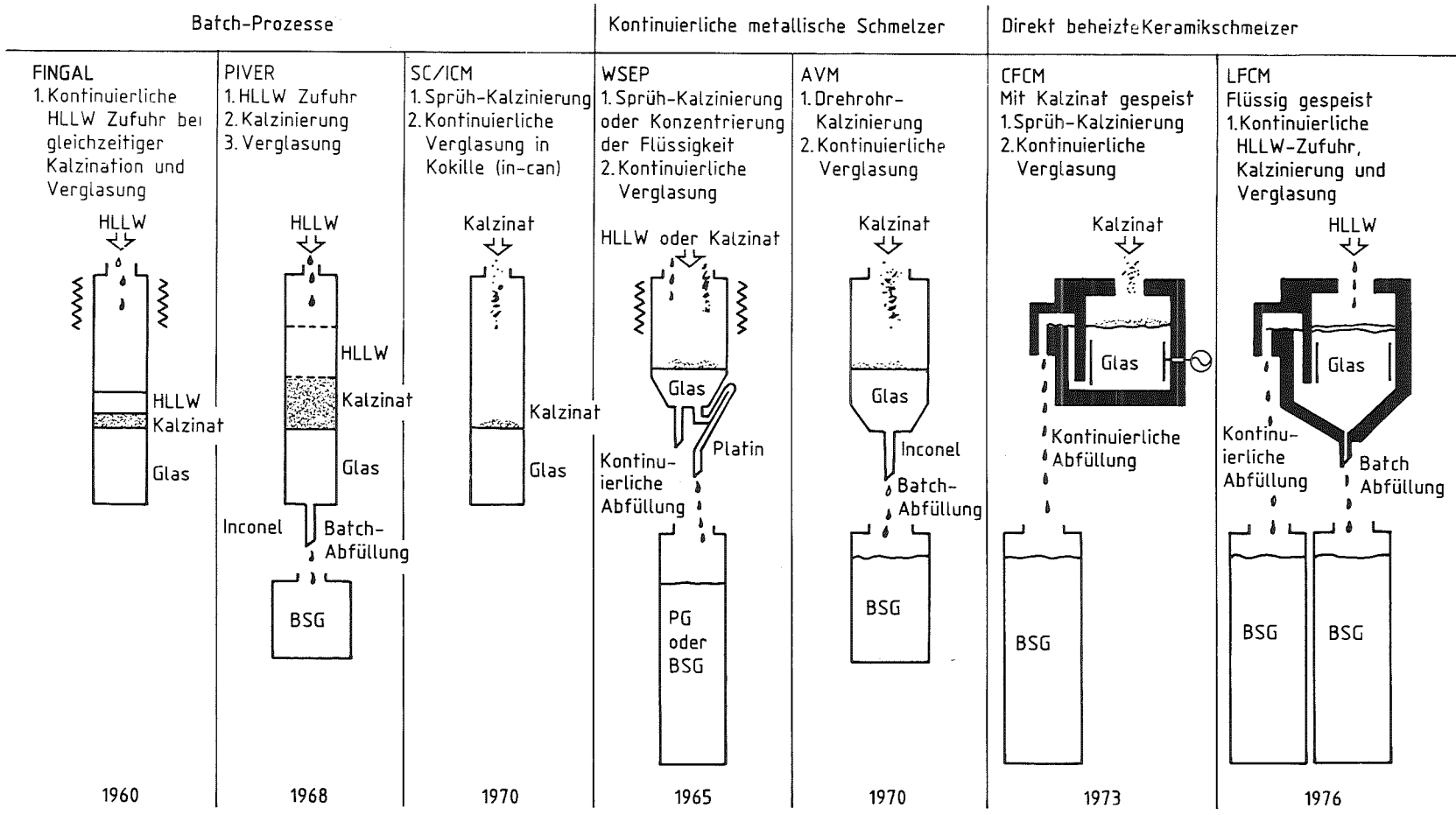
Beim Schmelzen reagieren die Abfalloxide mit den Glasbildnern oder mit vorgeschmolzenem Glas (Fritte), so daß eine möglichst homogene Glasschmelze entsteht.

4. Abgießen

Nach ausreichender Homogenisierung wird die Glasschmelze in Kokillen abgegossen.

Die verschiedenen Verglasungsverfahren unterscheiden sich - neben anderen Merkmalen - durch die unterschiedliche Anordnung und Kombination dieser Verfahrensschritte. Abb. 4.1 gibt eine Übersicht über die historische Entwicklung der Schmelzverfahren. Als wesentliche Kenngröße einer technischen Anlage wird der Durchsatz (in Liter HLLW, die pro Stunde verglast werden bzw. in kg Glas, die pro Stunde erzeugt werden) angesehen. Ausgehend von Batch-Prozessen wurden zur Erhöhung des Durchsatzes zwei neue Verfahrenslinien entwickelt: die kontinuierlichen metallischen und keramischen Schmelzer. Daß der kontinuierliche oder batchweise Verfahrensablauf allerdings nichts über den erzielbaren Durchsatz aussagt, geht aus Tab. 4.1 hervor, in der einige Kenngrößen der Verfahren zusammengestellt sind. So steht beispielsweise der amerikanische Spray Calciner/In-Can Melter-Prozeß (SC-ICM) dem AVM-Verfahren oder dem LFCM-Verfahren hinsichtlich des Durchsatzes in keiner Weise nach. Der SC-ICM-Prozeß galt in den USA lange Zeit als Referenzverfahren zur Verglasung von militärischem Abfall (Defense Waste), wurde aber dann wegen der Fortschritte bei der Entwicklung des LFCM zurückgestellt.

Das in Frankreich zielstrebig entwickelte AVM-Verfahren wurde als erstes aktives Verfahren im industriellen Maßstab seit 1978 in Marcoule eingesetzt (vgl. 4.1.1). Von den beiden Anlagen mit höherem Durchsatz, die z.Zt. in La Hague gebaut werden, soll eine (R7) demnächst den Betrieb aufnehmen. Während die Trocknung und Kalzinierung dem Schmelzen normalerweise vorgeschaltet werden, sind beim LFCM-Verfahren diese Schritte bei erhöhten Temperaturen in einem Behälter zusammengefaßt (*Liquid Fed Joule Heated Ceramic Melter*).



BSG = Borosilikatglas PG = Phosphatglas

Abb. 4.1: Entwicklung der Schmelzverfahren (nach McElroy et al., 1983).

Charakteristik	FINGAL	PIVER	SC-ICM	AVM ^a	CFCM ^b	LFCM
Entwicklungs- stand	akt. Pilot	akt. Pilot	akt.Pilot inakt.Ind.	akt. Ind.	inakt. Ind.	akt.Pilot inakt.Ind.
Demstr.Durchsatz [l/h]	15	20	300	40	400	125
[kg Glas/h]	4	4	100	20	180	60
Max.Schmelzt.[K]	1320 ^c	1420	1320 ^c	1420	1470	1470
Ru-Abdampf- rate o. Zusätze ^d [%]	40 ^e	15	1	30 ^f	1	25 ^f
Schmelzerstand- zeit [Monate]	1 Schmz.	30 Schmz.	1 Schmz.	3	36	>24

^aDrehrohrkalzinator gekoppelt mit metallischem Schmelzer. ^bCFCM = Calcine Fed Ceramic Melter (getrennte Kalzinierung des HLW vor Einspeisung in den Keramikschnmelzer). ^c1420 K möglich bei Verwendung von Inconel. ^dKann durch Denitrierung reduziert werden. ^eWird in nachfolgenden Filtern aufgefangen. ^fWird teilweise rezykliert.

Tab. 4.1: Kenngrößen verschiedener Schmelzverfahren (nach McElroy et al., 1983; aktualisiert).
Alle Werte sind ungefähre Angaben (akt. = aktiv; inakt. = inaktiv; Pilot = Pilotanlage;
Ind. = Anlage im industriellen Maßstab).

Neben dem hauptsächlich in Frankreich weiterentwickelten AVM-Verfahren wurde das LFCM-Verfahren in den letzten Jahren verstärkt erforscht. Zwei Prototypanlagen mit einem Durchsatz von etwa 30 l/h nahmen in Hanford/USA (RLFCM) und Mol/Belgien (PAMELA) 1984 bzw. 1985 den aktiven Betrieb auf. Die größte Anlage mit einem Durchsatz von 225 l/h soll 1989 in Savannah River/USA in Betrieb gehen. Im folgenden wird die Technologie des AVM- und des LFCM-Verfahrens dargestellt, während die Produkteigenschaften der Schmelzgläser in Kapitel 5 erläutert werden.

4.1.1 AVM-Verfahren

4.1.1.1 Prinzip des AVM-Verfahrens

Nach der erfolgreichen Erprobung des PIVER-Prozesses wurde in Marcoule die AVM-Verglasungslinie gebaut. Bei diesem Verfahren erfolgt die Verglasung in zwei Stufen (vgl. Abb. 4.2). In der ersten Stufe wird der HLLW in einen Drehrohrofen eingeleitet und dort getrocknet und kalziniert. Das Kalzinat wird in einem induktionsbeheizten metallischen Schmelzer unter Zudosierung von Glasfritte erschmolzen. Das Abgießen der Schmelze wird alle 8 h durch induktive Beheizung des Einfrierverschlusses eingeleitet. Innerhalb von 15 - 20 min werden etwa 50 l Glas in Edelstahlkokillen von 150 l abgegossen, so daß für die Füllung einer Kokille drei Abgießvorgänge erforderlich sind.

Der HLLW wird über einen Air-Lift in einen Dosierbehälter gefördert, von dem aus er mit 30 bis 36 l/h in den Kalzinator dosiert wird (je nach Konzentration des HLLW). Die Zugabe von Ferrupor (Azodicarbonamid) mit etwa 2 l/h soll in Verbindung mit einer lose im Ofen mitlaufenden Welle das Anbacken an der Wand des Kalzinators verhindern und die Partikelgrößenverteilung des Kalzinats verbessern. Zusätzlich wird noch die Waschflüssigkeit aus der ersten Stufe der Abgaswäsche mit 4 l/h in den Dosierbehälter zurückgeführt, so daß der gesamte Flüssigkeitsstrom zwischen 36 und 42 l/h liegt (Sombret, 1985).

Das Kalzinat (8 bis 9 kg bei 30 l/h) fällt direkt in den Schmelzer aus Inconel 601. Etwa 8 - 9 kg Glasfritte werden pro Stunde in Schüben von 400 - 600 g in festen Zeitabständen zudosiert. Die Mischung wird bei 1370 bis 1420 K erschmolzen.

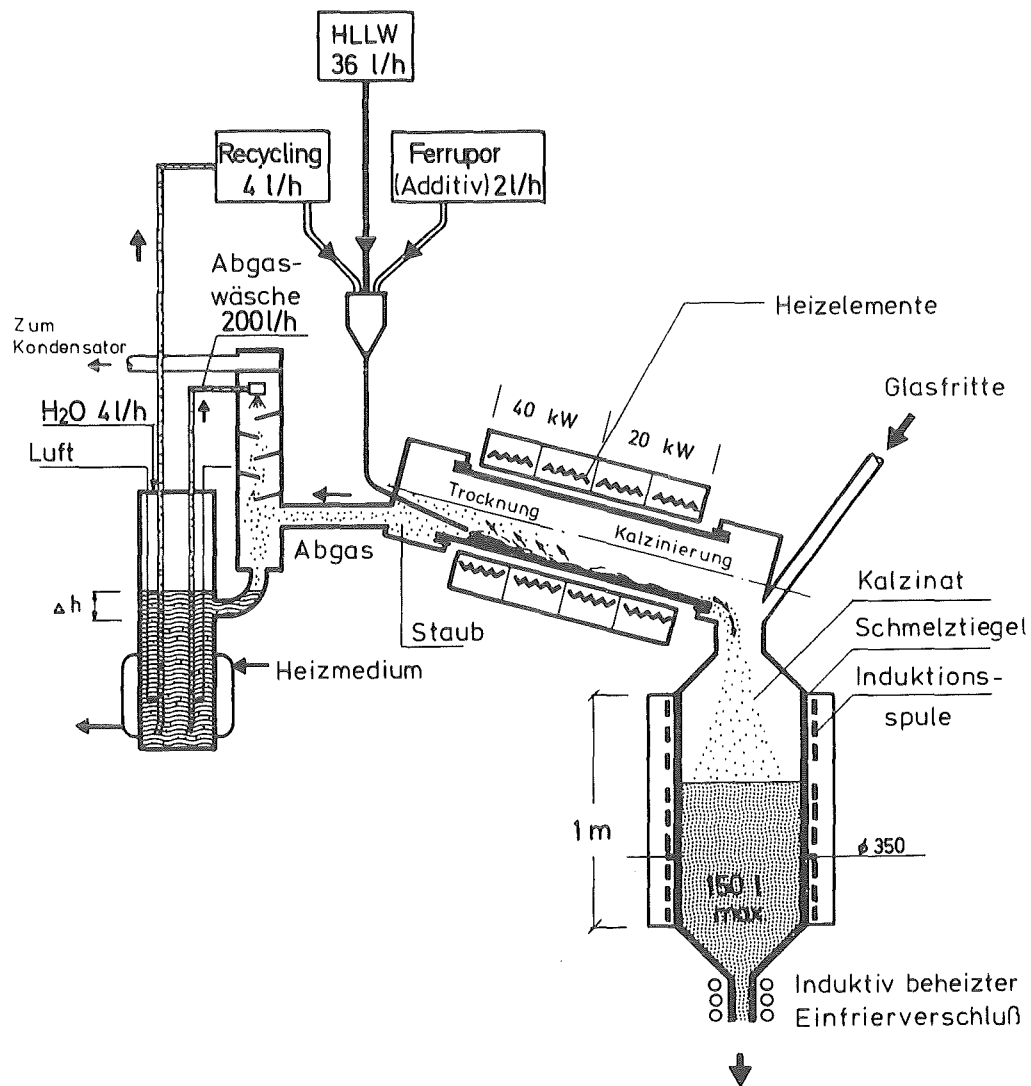


Abb. 4.2: Prinzip des AVM-Verfahrens (Vorlage zur Verfügung gestellt durch Herrn Dr. Weisenburger, INE/KfK).

Die Standzeit des Inconel-Schmelzers wurde in den letzten Jahren von ursprünglich 2000 auf 6000 h gesteigert (Alexandre et al., 1987). Die gesamte Anlage ist so aufgebaut, daß das Auswechseln aller wichtigen Teile im Remotebetrieb möglich ist. Der Durchsatz liegt z.Zt. bei etwa 15 kg Glas pro Stunde und soll bei der neuen nach dem gleichen Prinzip aufgebauten Anlage in La Hague (R7) durch Verwendung eines größeren Schmelzers und parallele Anordnung von je drei Verfahrenslinien auf 3x25 kg/h erhöht werden.

4.1.1.2 Abgassystem

Das Abgassystem besteht aus Naßentstauber, Kondensator, NOx-Absorber, Waschsäule und Absolutfilter. Die Waschflüssigkeit des mit Salpetersäure im Gegenstrom betriebenen Naßentstaubers wird kontinuierlich mit 2 l/h recycelt (Sombret, 1985). Es gelangt also nur ein kleinerer Teil der Radionuklide, die den Kalzinator und Schmelzer verlassen, in den weiteren Verlauf der Abgasstrecke. Die Dekontaminationsfaktoren betragen $6 \cdot 10^7$ für ^{106}Ru und ^{106}Rh , sowie $3 \cdot 10^8$ für ^{137}Cs (Alexandre et al., 1987).

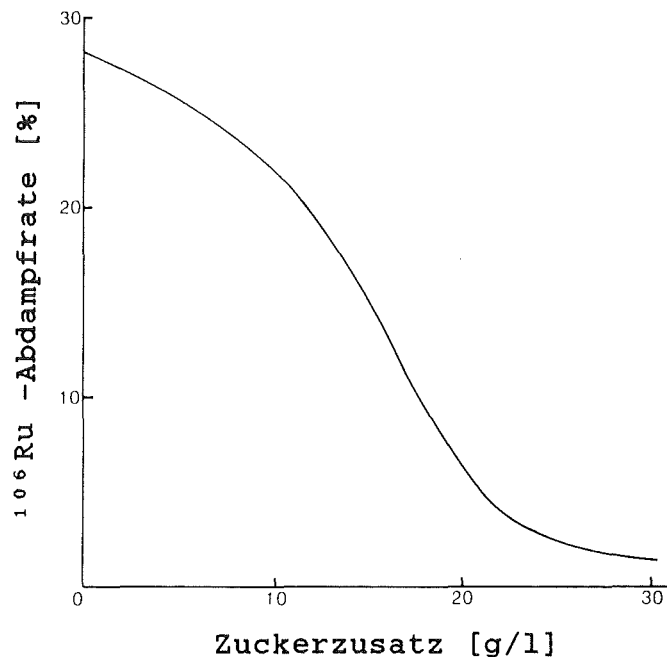


Abb. 4.3: Flüchtigkeit von ^{106}Ru in Abhängigkeit von der Zuckerdosierung (Sombret, 1985).

Ruthen stellt ein besonderes Problem für die Abgasstrecke dar, da das leicht flüchtige RuO_4 dazu neigt, sich als festes RuO_2 an metallischen Flächen niederzuschlagen und so zur Verstopfung der Abgasstrecke führen kann. Die Ruthen-Flüchtigkeit kann entweder durch Denitrierung oder durch Zumischen einer Zuckerlösung (vgl. Abb. 4.3) vor der Kalzination vermindert werden. Die Wirkung von Zucker beruht vermutlich darauf, daß die bei der Hydrolyse entstehenden Kohlehydrate eine ausreichend reduzierende Wirkung haben, um die Oxidation der Ruthen-Nitrosyl-Komplexe zu RuO_4 zu vermeiden (Jouan et al., 1985). Die Zuckerzugabe hat bezüglich der Ruthen-Flüchtigkeit den gleichen Effekt wie eine vorherige Denitrierung der Feed-Lösung, ist jedoch im Rahmen eines industriellen Prozesses leichter zu handhaben.

4.1.2 Flüssig gespeister Keramikschnmelzer (LFCM)

Der flüssig gespeiste Keramikschnmelzer, bei dem alle wesentlichen Prozeßstufen von der Trocknung und Kalzinierung bis zur Verglasung in einem Behälter ablaufen, bot sich als logischer Schritt zur Vereinfachung der Technologie an. Die Entwicklung wurde in den USA 1973 begonnen und wurde in der UdSSR 1974, in der BRD 1976, in Japan 1977 und in Großbritannien 1980 aufgenommen (McElroy et al., 1983). Das Prinzip des direkt beheizten (joule heated) Keramikschnmelzers beruht auf der Tatsache, daß Glas bei hohen Temperaturen elektrisch leitend wird. Die Wärmezufuhr kann daher über einen Wechselstrom erfolgen, der zwischen den Elektroden im Schnmelzer fließt und so seine Energie direkt an die Glasschnmelze abgibt. Dadurch lassen sich höhere Leistungen als bei konventionellen Schnmelzern verwirklichen, bei denen die Leistungszufuhr wegen der schlechten Wärmeleitfähigkeit des Glases begrenzt ist. Da die elektrische Leitfähigkeit des Glases aber erst bei erhöhten Temperaturen für eine Direktbeheizung ausreicht, muß der Schnmelzer vor deren Nutzung zunächst durch konventionelle Heizelemente (Start-Up Elemente) auf eine Temperatur von etwa 1000 K gebracht werden. Keramikschnmelzer sind mit hochtemperaturfester Keramik ausgekleidet, die unter Einwirkung der korrosiven Glasschnmelze bei Temperaturen bis 1500 K eine ausreichende Lebensdauer gewährleistet (wegen des verhältnismäßig hohen Schnmelzergewichts und der hohen Kosten mindestens 2 - 3 Jahre).

Die Funktionsweise des LFCM wird im Folgenden anhand der PAMELA-Anlage (vgl. Abb. 4.4) dargestellt, da diese neben dem RLFCM von PNL die derzeit größte Anlage ist, die aktiv betrieben wird.

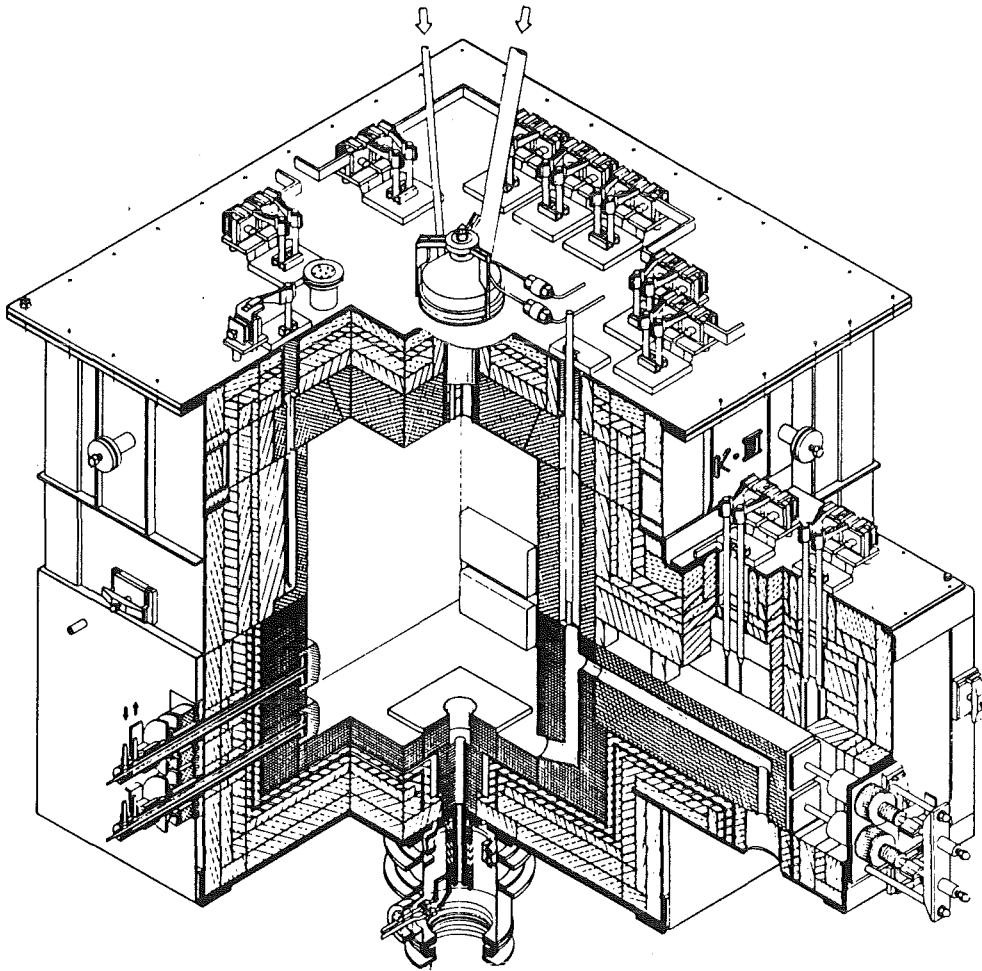


Abb. 4.4: Schema des flüssig-gespeisten Keramikschmelzers der PAMELA-Anlage (Kaufmann und Wiese, 1987).

4.1.2.1 Aufbau des Schmelzers

Der gesamte keramische Schmelzer ist in einem luftdichten Edelstahlbehälter untergebracht, der während des Betriebes auf einem Unterdruck von 400 Pa gehalten wird. Die Keramikauskleidung besteht aus mehreren

Schichten mit von innen nach außen zunehmender Isolierwirkung, so daß die Temperatur an der Oberfläche des Edelstahlbehälters während des Schmelzerbetriebes nur noch zwischen 350 und 420 K liegt.

Die innerste Schicht besteht aus ER 2161, einer gegenüber der Glasschmelze ausreichend korrosionsbeständigen Keramik auf Chrom-Aluminium-Zirkon-Basis. Zur Beheizung werden vier Elektrodenpaare aus Inconel-690 eingesetzt, deren Temperatur durch Luftkühlung während des Schmelzerbetriebes auf maximal 1373 K gehalten wird. Unter Einhaltung dieses Temperaturlimits ist eine ausreichende Lebensdauer der nicht wechselbaren Elektroden für den gesamten Schmelzerbetrieb gewährleistet (Höhlein et al., 1986a). Der HLLW wird von einem Dosierbehälter über Airlift von oben zugeführt. Die Dosierung der Glasfritte erfolgt batchweise über zwei Linien: etwa 75% werden in Form von Glaskügelchen mit 1,5 mm ϕ über ein wassergekühltes Rohr direkt dem Schmelzer zugeführt. Der Rest wird dem HLLW in dem Dosierbehälter als Glaskügelchen mit Durchmessern zwischen 60 und 100 μm zugesetzt. Durch diese Vormischung soll das Schmelzverhalten und die Homogenität der Schmelze verbessert werden (Weisenburger und Roth, 1984).

4.1.2.2 Betriebsverhalten

Während des Dosier- und Einschmelzvorganges wird die Glasschmelze durch Direktbeheizung auf etwa 1470 K gehalten, im Leerlauf wird sie zur Verringerung der Abdampfverluste auf 1120 - 1220 K abgesenkt. Es wird davon ausgegangen, daß das Einschmelzen des Wastes in vier Zonen erfolgt (vgl. Abb. 4.5):

- Verdampfung der Flüssigkeit
- Trocknung
- Kalzinierung
- Einschmelzen.

Die für Trocknung, Kalzination und Einschmelzen des HLLW verfügbare Energie ist durch den Wärmefluß von der Glasschmelze durch die verschiedenen Zonen bis hin zur Verdampfungszone, in der die größte Energie benötigt wird, bestimmt (Weisenburger, 1983).

Daher ist die Größe der Schmelzbadoberfläche ein wichtiger Designparameter für den Durchsatz des Schmelzers. Der Wärmefluß wird unter anderem durch die Konvektion in der Schmelze und durch die Kinetik in der Reaktionszone bestimmt.

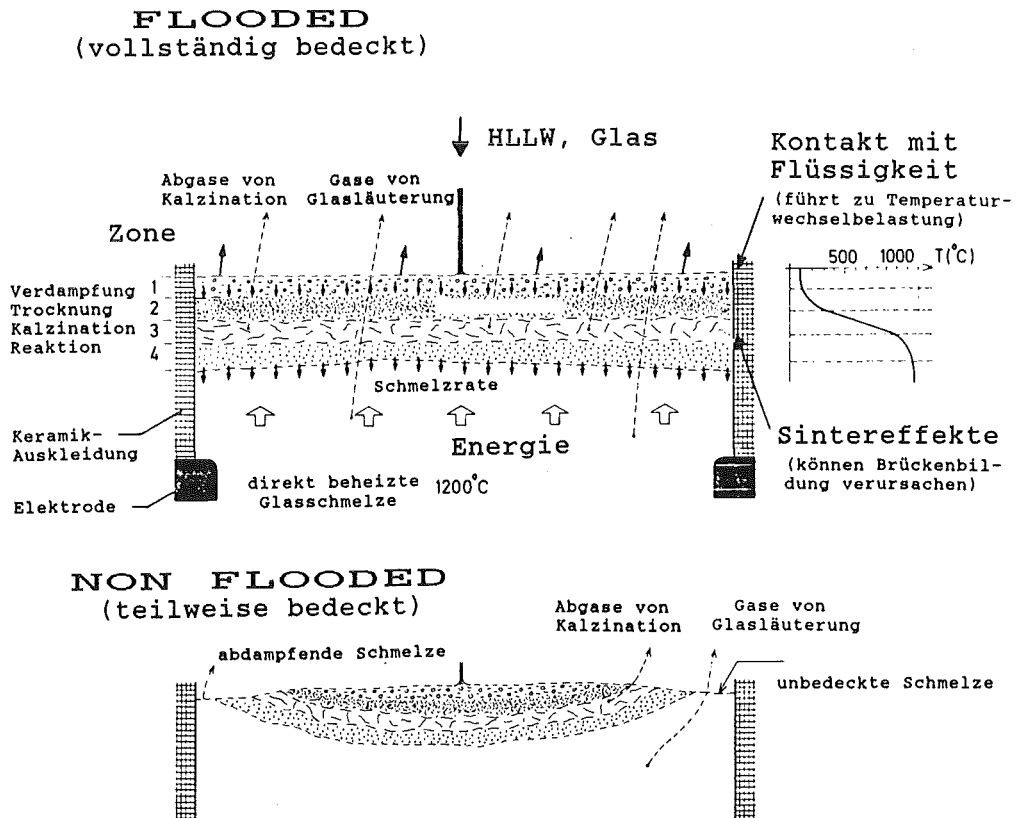


Abb. 4.5: Waste-Reaktionszonen an der Oberfläche eines flüssig gespeisten, direkt beheizten Keramikschmelzers (vereinfacht nach Weisenburger, 1983).

Um einen kontrollierten Betrieb des Schmelzers zu gewährleisten, ist eine genaue Regelung der Hauptprozeßparameter (Feedrate von HLLW und Glasfritte sowie Temperatur der Glasschmelze) erforderlich. Da der Prozeß nicht selbststabilisierend ist, kann beispielsweise eine Überdosierung von HLLW zu der völligen Bedeckung des Schmelzbad (Flooded Condition) mit einer kalten Deckschicht (Cold Cap) führen. Dieser Fall sollte aus drei Gründen

vermieden werden: zum einen kann dies zur Reduktion der Verdampfungsrates führen und zu einer geringeren Gasdurchlässigkeit der Deckschicht, was den Aufbau eines Gasdruckes in oder unter der Waste-Reaktionszone bewirkt. Das Ergebnis sind unkontrollierte kurzzeitige Druckstöße, die vom Abgassystem aufgefangen werden müssen. Daneben kann der Kontakt der Flüssigkeit mit den Keramikwänden des Schmelzers wegen der Temperaturveränderungen bei häufiger Veränderung der Füllhöhe des Schmelzers zu unerwünschter Ribbildung in der Schmelzerauskleidung führen. Der letzte Grund ist die Möglichkeit einer Brückenbildung durch Anbacken des festen Materials in den Zonen 2 und 3 an den Schmelzerwänden. Beim Abgießen kann dabei sogar der Kontakt zur Glasschmelze verloren gehen, was den größten Destabilisierungseffekt hätte (Weisenburger, 1983). Obwohl zweifellos diese Betriebsart durch die völlige Bedeckung des Schmelzbades zur Reduktion der Abdampfverluste führen würde, ist daher das Betreiben des Schmelzers bei einer nur teilweisen Bedeckung der Badoberfläche anzustreben (non-flooded condition; 80-90% Bedeckung). Um diesen Zustand einzuhalten, ist eine genaue Einstellung der Feedrate erforderlich, weshalb zusätzlich zur Überwachung der Abgastemperatur und der Temperatur in der Glasschmelze ein Periskop in Verbindung mit einer Fernsehkamera installiert wurde (Grünwald et al., 1984). Die freigesetzten Gase können bei der nur teilweisen Badbedeckung besser entweichen, allerdings wird die Freisetzung von Staub und flüchtigen Komponenten um etwa das Fünf- bis Zehnfache erhöht (Taylor, 1985).

Die PAMELA-Anlage wurde bisher nur mit LEWC (Low Enriched Waste Concentrate) betrieben. LEWC stammt aus der Wiederaufarbeitung von niedrigangereicherten Uraubrennstoffen. Der Feststoffgehalt ist etwa dreimal höher und die Aktivität etwa dreimal niedriger im Vergleich zu dem HLLW aus Leichtwasserreaktoren (HAWC). Wegen des hohen Schwefel- und Natriumgehaltes wurde dafür eine spezielle Glasfritte mit niedrigem Na-Gehalt entwickelt (SM58). Beim aktiven Betrieb der PAMELA-Anlage mit LEWC wurde ein stabiler Schmelzerbetrieb bei einer Dosierung von etwa 22 l/h erreicht (Höhlein et al., 1986a). Dies entsprach einem Glasdurchsatz von 26 kg/h.

Bei der Verarbeitung des wesentlich geringer konzentrierten HLLW aus der LWR-Wiederaufarbeitung dürfte der Schmelzerdurchsatz wesentlich geringer sein. Daher ist für die Verglasungsanlage bei der Wiederaufbereitungsanlage Wackersdorf (WA-350) auch ein größerer Schmelzer mit einer Schmelzbadoberfläche von 1,4 m² geplant.

Zum Abgießen des Glases in Kokillen ist der Bodenablauf vorgesehen. Der Abgießvorgang wird durch induktive Beheizung des Ablaufrohres aus Inconel 690 eingeleitet und der Glasfluß (etwa 120 - 150 kg Glas/h) über die Gewichtsmessung der Kokille und zusätzlich über zwei Gammadetektoren kontrolliert (Höhlein et al., 1986a). Die Kokillen werden anschließend in einer Kühlstation innerhalb von 80 Stunden von 1273 K auf 333 K abgekühlt (Scheffler et al., 1984). Laut Scheffler et al. sollen diese Abkühlbedingungen eine Verminderung der Rißbildung bewirken, jedoch sind zu einer weitgehenden Vermeidung von Rissen wesentlich längere Abkühlzeiten erforderlich. Bei der PAMELA-Anlage ist daneben die Produktion von Glaskügelchen (VITROMET) über ein Überlaufsystem vorgesehen, das direkt über Inconel-Elektroden beheizt werden kann. In der inaktiven Mock-Up-Anlage wird zusätzlich als Notabfüllsystem eine Absaugung über evakuierte Kokillen erprobt.

Bei der chemischen Untersuchung der abgegossenen Gläser wurde bisher mehrfach festgestellt, daß ihr Edelmetallgehalt erheblich unter dem Nominalwert lag, während Bodenproben aus dem Schmelzer stark überhöhte Werte aufwiesen (Grünwald et al., 1983 und 1984). Beim Betrieb der PAMELA-Anlage mit LEWC führte dies bisher zu keinen nennenswerten Problemen, da der LEWC nur einen sehr geringen Edelmetallgehalt hat. Sollte es jedoch beim Betrieb mit HAWC zu einer größeren Ablagerung von Edelmetallen auf dem Schmelzerboden kommen, so würde dies die Direktbeheizung beeinträchtigen und könnte im Extremfall zum Kurzschluß führen. Um dies zu vermeiden, ist geplant, die bisher nur geringe Neigung des Schmelzerbodens auf 30 bis 45 Grad zu erhöhen, so daß die Edelmetalle beim Abgießen möglichst mit ablaufen.

4.1.2.3 Abgassystem

Aufbau und Wirksamkeit der Abgasstrecke sind schematisch in Abb. 4.6 dargestellt. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Waschflüssigkeit des Naßentstaubers (ca. 3 l/h) rezykliert und dem Schmelzer wieder zugeführt wird (Grünwald et al., 1983). Die erste aktive Kampagne in der PAMELA mit LEWC ergab Gesamtdeskontaminationsfaktoren (Feed bis Schornstein) von $1,6 \cdot 10^{13}$ (α) und $6 \cdot 10^{14}$ (β) (Höhlein et al., 1986b).

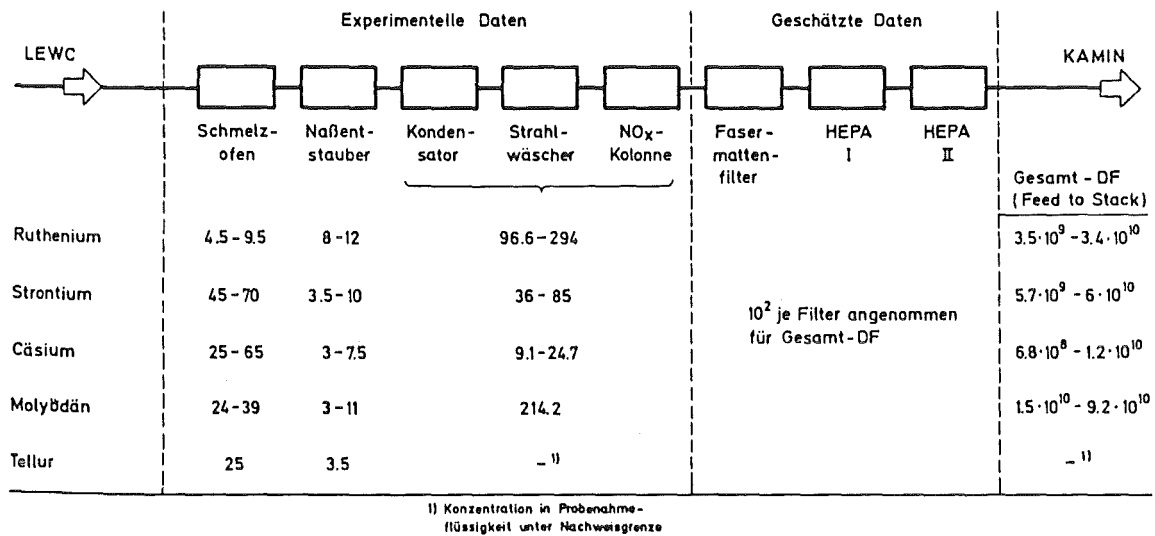


Abb. 4.6: Dekontaminationsfaktoren der Verglasungsanlage VA-3 bei der Verglasung von simuliertem LEWC. Die DF-Bereiche geben die DF-Schwankungen bei vier Dauerbetriebskampagnen mit insgesamt 1154 h inaktivem Verglasungsbetrieb wieder (Grünwald et al., 1984).

4.2 Synroc

Obwohl die chemische Beständigkeit von Borosilikatgläsern gegenüber dem korrosiven Angriff wässriger Lösungen vielfach als ausreichend angesehen wird, können je nach Endlagerkonzept beständigere Endlagerprodukte erwünscht sein, insbesondere da die Beständigkeit von Gläsern unter hydrothermalen Bedingungen (Temperaturen über 373 K) stark abnimmt. Eine Alternative zur Verglasung stellt die Konditionierung in einer beständigen keramischen Matrix dar.

In der Vergangenheit wurde eine Vielzahl von keramischen Verfestigungsprodukten untersucht (vgl. Bauer et al., 1988c; Grauer, 1984). Von wenigen Ansätzen zur heterogenen Fixierung abgesehen (z.B. in TiO₂, vgl. Bauer

1982; Adelhelm et al., 1988) wurde im allgemeinen versucht, die Elemente des HLW in Wirtsgitter einzubauen. Wegen der chemischen Komplexität des HLW erfordert die Verfestigung des gesamten Abfalls mehrere Phasen, die sowohl unter Herstellungs- als auch unter Endlagerbedingungen miteinander kompatibel sein müssen.

Von den kristallinen HLW-Abfallprodukten besitzt zweifellos Synroc den weitesten Entwicklungsstand. Das erstmals 1978 von Ringwood (Australian National University) vorgestellte Synroc-Konzept wurde wegen der hohen Korrosionsbeständigkeit der Produkte in verschiedenen Ländern weiterentwickelt. Z.Zt. wird in Australien beim Lucas Heights Research Laboratory eine inaktive Pilotanlage mit einem Durchsatz von 10 kg Synroc/h gebaut. Im folgenden wird die Technologie zur Herstellung von *Synroc-C* (C = Commercial), das zur Fixierung von HLW aus kommerziellen Reaktoren entwickelt wurde, beschrieben. Während man unter *Synroc-B* das abfallfreie Produkt versteht, enthält Synroc C simulierte oder aktive HLW-Oxide (andere Synroc-Formen siehe 5.2.1). Beim Synroc-C werden die HLW-Elemente vorwiegend von drei Wirtsphasen aufgenommen (vgl. Tab. 4.2):

- Hollandit ($\text{BaAl}_2\text{Ti}_2\text{O}_{16}$)
- Zirkonolith ($\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$)
- Perowskit (CaTiO_3)

Tab. 4.2: Zusammensetzung von Synroc C (ungefähre Angaben, nach Ringwood und Kelly, 1986).

Zusammensetzung		Mineralogische Phasen	
	[Gew.%]		[Gew.%]
TiO ₂	57,1	Hollandit	33
ZrO ₂	5,4	Zirkonolith	27
Al ₂ O ₃	4,4	Perowskit	20
BaO	4,4	Rutil	15
CaO	8,9	Metall. Phase (Legierungen)	5
HLW	20		

Ein Überschuß an TiO_2 soll als chemischer Puffer gegen Veränderungen der HLW-Zusammensetzungen wirken; der Zusatz von Titanpulver soll eine reduzierende Atmosphäre beim Heißpressen sicherstellen. Das Endprodukt enthält daher außerdem Rutil (TiO_2) und eine metallische Phase. Die Aufnahmefähigkeit für HLW-Oxide soll bis zu 40 Gew.% betragen (Woolfrey und Ramm, 1985), jedoch wurden die meisten Untersuchungen mit 10 bis 20 Gew.% HLW-Oxiden durchgeführt.

4.2.1 Technologie der Synroc-Herstellung

Da die Bildung der Synroc-Phasen durch Reaktionssintern während des Heißpreßvorganges erfolgt, kommt im Hinblick auf hohe Produktqualität und niedrige Sintertemperaturen der Verwendung reaktionsfähiger Pulver mit hoher spezifischer Oberfläche besondere Bedeutung zu. Der Synroc-Precursor kann über zwei verschiedene Verfahrenslinien hergestellt werden:

1. "Oxid-Linie"

Dabei werden Anatas (TiO_2), Zirkonylnitrat, Aluminiumhydroxid, Kalziumcarbonat und Bariumcarbonat in dem der gewünschten Zusammensetzung entsprechenden Verhältnis (Tab. 4.2) in einer Kugelmühle in Alkohol möglichst fein gemahlen und gemischt. Das Mahlgut wird mit Wasser aufgeschlämmt, und die Carbonate werden durch den Zusatz von Salpetersäure zersetzt.

2. "Sandia-Linie"

Diese zweite Linie wurde ursprünglich von Dosch für die Herstellung hochreaktiver Pulver für Niob- und Titanat-Keramiken entwickelt und dann auf die Synroc-Herstellung übertragen (Dosch, 1980). Die Ausgangssubstanzen bilden hierbei Titan-isopropoxid und Zirkon-tetra-n-butoxid, die in Gegenwart von Natriumhydroxid hydrolysiert werden zu einem Natrium-Titanat und einem Zirkonat, das als Ionentauscher mit einer sehr großen Oberfläche fungiert. Die Synroc-Kationen Ba^{2+} , Ca^{2+} und Al^{3+} werden bei dieser Substanz gegen Na^+ ausgetauscht, das anschließend herausgewaschen wird.

Bei der Precursor-Produktion über die Sandia-Linie läßt sich die Sinter-temperatur von 1523 K auf 1423 K reduzieren, jedoch ist die Precursor-Herstellung über diese metallorganische Linie z.Zt. noch sehr teuer.

Der außerhalb der heißen Zelle hergestellte Precursor wird anschließend mit HLLW aufgeschlämmt, getrocknet, unter reduzierender Atmosphäre kalziniert und schließlich heißgepreßt.

Abb. 4.7 gibt einen Überblick über den Prozeßablauf bei der im Bau befindlichen inaktiven Pilot-Anlage.

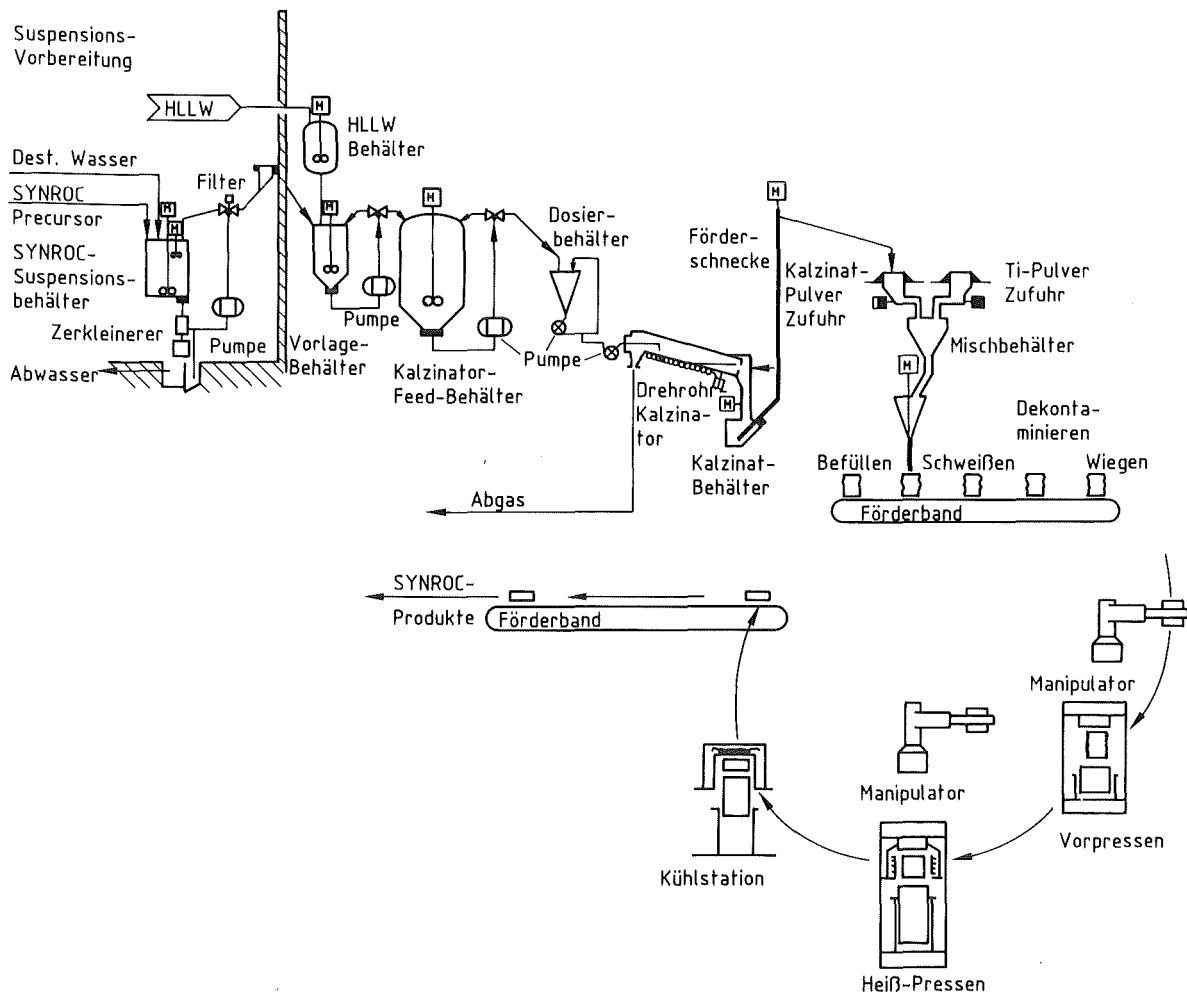


Abb. 4.7: Schema der Synroc-Herstellung in inaktiver Pilotanlage (nach Woolfrey und Ramm, 1985).

Zur Vermeidung von Sekundärabfall und Reduktion des Staubanfalls wurde von Ringwood die Technik des Heißpressens in Bellows-Containern (dünnwandige Faltenbälge aus Edelstahl) entwickelt (Ringwood et al., 1983).

Die Bellows-Container werden mit dem Kalzinat gefüllt und können noch vor dem Heißpressen verschweißt und dekontaminiert werden. Beim Heißpressen, bei dem keine zusätzliche Form erforderlich ist, entstehen daraus flache Scheiben, in denen die Synroc-Produkte eingeschlossen sind. Mit dieser Methode wurde bisher die Herstellung von Preßkörpern mit 37 cm ϕ und 10 cm Höhe (~31 kg Synroc) demonstriert. In der Pilot-Anlage sollen Bellows-Container mit 30 bis 40 cm ϕ hergestellt werden. Der Herstellungsprozeß ist dabei durch die folgenden Verfahrensschritte gekennzeichnet (Woolfrey und Ramm, 1985):

1. Mischen der wäßrigen Precursor-Aufschlämmung mit HLLW.
2. Einleiten der Mischung in einen kontinuierlichen Drehrohrkalzinator, der im Gegenstrom mit einer reduzierenden Atmosphäre aus N_2 mit 3% H_2 betrieben wird. Dort erfolgt die Trocknung, thermische Denitrierung und Kalzination bei 1023 K über einen Zeitraum von zwei Stunden.
3. Zusetzen von 2 Gew.% Titan-Pulver zum Kalzinat zur Kontrolle des Redox-Potentials beim Heißpressen.
4. Einfüllen der Mischung in Bellows-Container aus Edelstahl oder Inconel.
5. Verschließen, Dekontaminieren und Wiegen der Behälter.
6. Kaltes Vorpressen der Container, um beim späteren Aufheizen den Wärmeübergang zu verbessern.
7. Vorheizen der Container zum Temperatenausgleich, anschließend zweistündiges Heißpressen bei 1473 K, 14 MPa.
8. Kontrolliertes Abkühlen auf Raumtemperatur innerhalb von 12 h (Container von 250 mm ϕ sollen dabei rißfrei bleiben).
9. Einfüllen der Synroc-Produkte in Edelstahlbehälter.

4.2.2 Prozeßkontrolle

Die Auswirkung von Variationen der Materialzusammensetzung und der Herstellbedingungen auf die Qualität der Synroc-Produkte (insbesondere chemische Beständigkeit) wurde systematisch untersucht. Die wichtigsten Ergebnisse sind in Tab. 4.3 zusammengefaßt.

Tab. 4.3: Bedeutung der Prozeßparameter bei der Synroc-Herstellung (nach Woolfrey und Ramm, 1985). * zeigt bevorzugten Wert an.

	Parameter	Untersuchte Bedingungen
BEDEUTEND	Chem. Zusammensetzung des Precursors	TiO ₂ 70-75 Gew.%; ZrO ₂ 6,7-6,9 Gew.%; Al ₂ O ₃ 5,3-5,4 Gew.%; BaO 5,4-5,5 Gew.%; CaO 11,0-11,2 Gew.%
	Spez. Oberfl. Precursor	200-250 m ² /g
	Homogenität der Mischung	Mechanische Mischung, Kugelmühle Sprühtrocknung, Sandia-Linie*
	Redox-Kontrolle bei Kalzinierung	Luft, CO ₂ -7%CO, Ar-4%H ₂ , N ₂ -4%H ₂ *, N ₂ -10%CO
	Heißpressen:	
	- Temperatur	1373-1523 K (1473 K*)
	- Druck	3,4-27,2 MPa, (13,6 MPa*)
	- Zeit	1-4 h (2 h*)
	Redox-Kontrolle beim Heißpressen	Zugabe von Ni, Fe, Ti*
WENIGER	Waste-Beladung	10-40 Gew.% (20 Gew.%*)
BEDEUTEND	Kalzinations-Temp.	1023*-1373 K
	Kalzinations-Zeit	1-17 h (2*)

Die Einhaltung reduzierender Bedingungen ist wichtig, um die Bildung einer leicht löslichen Cäsiummolybdatphase zu verhindern und um beim Kalzinationsprozeß die Abdampfverluste (insbesondere von Ru, Mo, Te) gering zu halten. Über die Abgaswerte bei der Kalzination liegen bisher keine Messungen vor. Unter obigen Randbedingungen lassen sich chemisch und mechanisch beständige Produkte mit hoher Dichte ($\geq 99\%$ T.D.) herstellen.

5. Aufbau und endlagerrelevante Eigenschaften von HLW-Produkten

5.1 Der Aufbau von Gläsern

Obwohl in der Literatur die unterschiedlichsten Ansätze zur Beschreibung des Glaszustandes zu finden sind, wird Glas im allgemeinen als eine "eingefrorene unterkühlte Flüssigkeit" definiert. Da es in der Schmelze keine regelmäßige Anordnung der atomaren Baueinheiten gibt, besagt diese Definition auch, daß Gläser amorph sind. Der glasige Zustand ist nicht an bestimmte Stoffsysteme gebunden, was z.B. durch die Entwicklung der metallischen Gläser in neuerer Zeit eindrucksvoll belegt wird.

Der Unterschied zwischen einem Glas und einem kristallinen Festkörper läßt sich gut am Verlauf der Volumenausdehnung beim Abkühlen aus der Schmelze veranschaulichen. Bei kristallinen Stoffen erfolgt am Schmelzpunkt – ein meist deutlich ausgeprägter – unstetiger Dichtesprung, der sowohl zu geringerer als auch zu höherer Dichte führen kann. Ein solcher Dichtesprung am Schmelzpunkt T_s ist in Abb. 5.1 zu dargestellt (durchgezogene Linie).

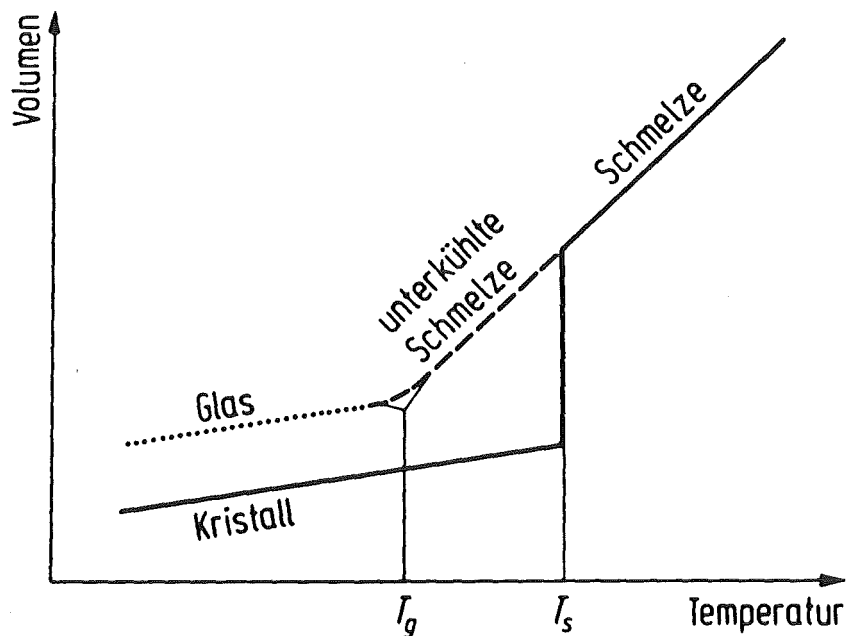


Abb. 5.1: Schematische Darstellung der Temperaturabhängigkeit des Volumens (Scholze, 1977).

Die durchgezogene Linie entspricht thermodynamisch stabilen Gleichgewichtszuständen. Setzt am Schmelzpunkt jedoch keine Kristallisation ein, so nimmt das Volumen weiter stetig entlang der gestrichelten Kurve ab. Dieser Bereich der unterkühlten Schmelze befindet sich im metastabilen thermodynamischen Gleichgewicht. Bei einer bestimmten Temperatur ändert sich allerdings die Steigung der Kurve und die Schrumpfung läuft etwa parallel der des Kristalls. Ab dieser Temperatur wird die Einstellung von Gleichgewichtszuständen durch die steigende Viskosität der Flüssigkeit verhindert (Scholze, 1977). Die Temperatur, bei der dieses Abbiegen der Kurve erfolgt, wird als Transformationstemperatur T_g bezeichnet. Bei T_g besitzen Gläser eine einheitliche Viskosität, nämlich etwa 10^{13} dPas. Die Lage der Transformationstemperatur ist von der Abkühlgeschwindigkeit abhängig: bei verlangsamer Abkühlung verschiebt sie sich zu kleineren Werten. Für zahlreiche technische Gläser liegt T_g im Bereich zwischen 800 und 950 K. Unterhalb von T_g steigt die Viskosität der Gläser stark an. Bei Raumtemperatur beträgt sie etwa 10^{19} dPas (Spauszus, 1974). Ein Fließen ist dann praktisch nicht mehr zu beobachten. Das Glas verhält sich wie ein (spröder) Festkörper.

5.1.1 Glasstruktur

Nach der Netzwerkhypothese von Zachariasen und Warren liegen im Glas dieselben Bindungszustände oder Struktureinheiten wie im Kristall vor, also z.B. in Silikaten $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder. Während im Kristall diese Tetraeder regelmäßig angeordnet sind, bilden sie im Glas ein unregelmäßiges dreidimensionales Netzwerk (Scholze, 1977). In Abb. 5.2 sind diese Strukturen für kristallines und glasiges SiO_2 dargestellt. Die Verknüpfung erfolgt in beiden Fällen über die Ecken der $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder. Die Bindungswinkel sind im Quarzglas leicht verzerrt.

Zachariasen formulierte - ausgehend vom SiO_2 -Glas - folgende Bedingungen zur Glasbildung einfacher Oxide (Vogel, 1971):

1. Kationen und Anionen einer glasbildenden Verbindung müssen leicht polyedrische Baugruppen bilden.
2. Je zwei solcher Polyeder dürfen nicht mehr als eine Ecke gemeinsam haben.

3. Mindestens drei Ecken eines Polyeders müssen über Brückenanionen mit benachbarten Polyedern verbunden sein.
4. Die Koordinationszahl des Kations muß klein sein.
5. Ein Anion (z.B. O^{2-} , S^{2-}) darf an nicht mehr als zwei Kationen gebunden sein.

Diese Regeln treffen außer auf das Si^{4+} -Ion auch auf andere Oxidionen zu, z.B. auf Ge^{4+} , P^{5+} , B^{3+} und Sb^{5+} . Diese werden als *Netzwerkbildner* bezeichnet.

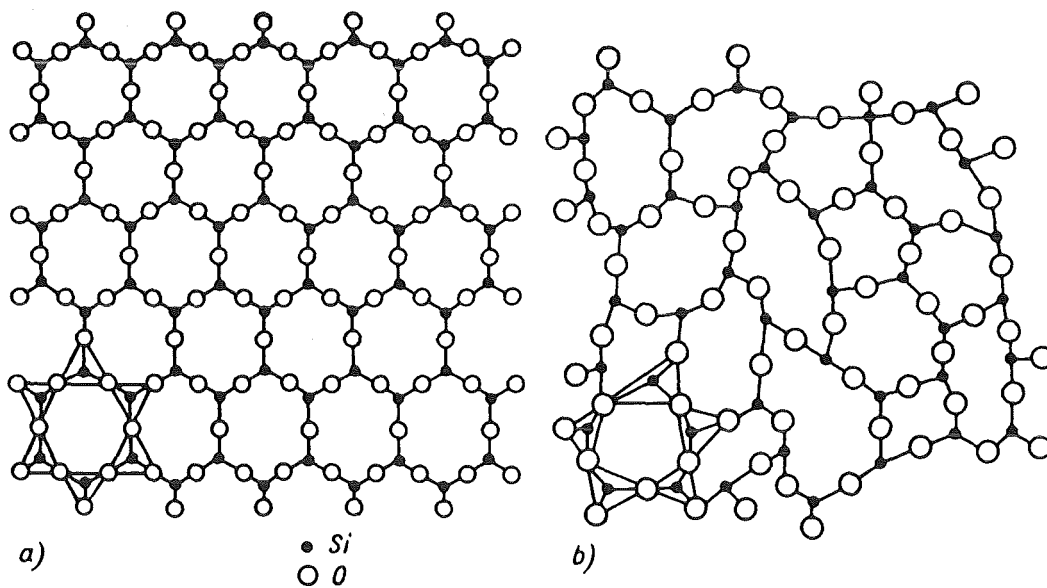
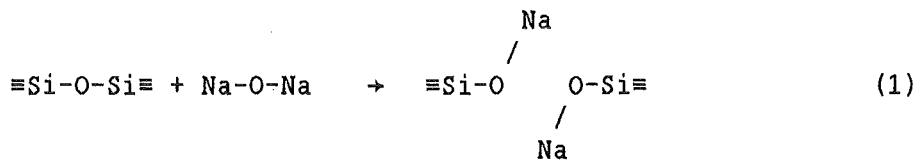


Abb. 5.2: Ebene Darstellung der $[SiO_4]$ -Tetraeder (Zachariasen, 1932; Spauszus, 1974). Die vierten Valenzen der Si-Atome ragen nach oben oder unten aus der Zeichenebene heraus.

- a) regelmäßige Anordnung im Bergkristall
- b) unregelmäßige Anordnung im Quarzglas

Der Zusatz weiterer Oxide zu solchen Einkomponentengläsern führt in vielen Fällen durch Aufspaltung von Brückenbindungen zur Schwächung des Netzwerkes. So wird z.B. durch die Einführung von Natriumoxid in reines SiO_2 -Glas eine Trennstelle erzeugt:



Die Anlagerung eines Natriumions über Sauerstoff an einen Tetraeder sprengt den geschlossenen Verband auf. Die beiden benachbarten Sauerstoffionen sind nur noch einseitig an Siliziumatomen gebunden, sie werden als *Trennstellensauerstoffe* bezeichnet. Da die Natriumatome ebenfalls das Bestreben zur Koordination mit Sauerstoffionen haben, lagern sie sich in recht große Hohlräume des Glases ein, wodurch die Dichte des Glases ansteigt. Alle Ionen, die - wie hier dargestellt - zur Schwächung des Netzwerkes führen, werden nach Zachariasen als *Netzwerk wandler* bezeichnet. Sie haben eine Koordinationszahl von 6 oder größer. Dazu gehören die Alkaliionen Na^+ , Li^+ , K^+ und die Erdalkaliionen Ca^+ , Sr^+ , Ba^+ .

Es gibt eine Reihe von Elementen, die je nach Zusammensetzung des Glases entweder mit der Koordinationszahl 4 in das Netzwerk eingebaut werden oder aber mit der Koordinationszahl 6 das Netzwerk schwächen.

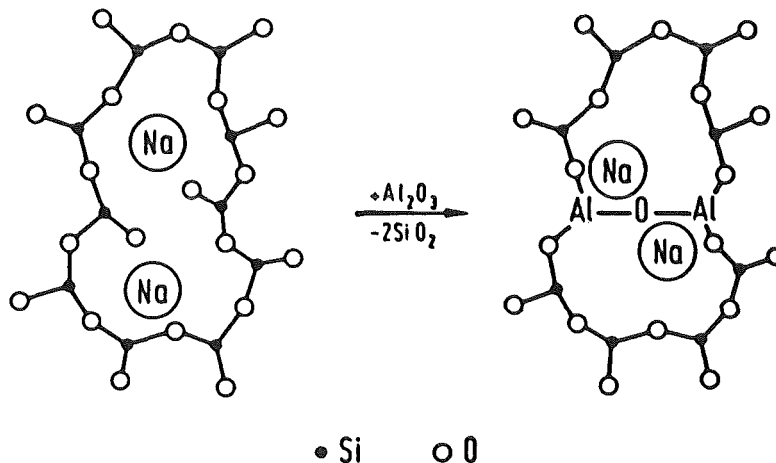


Abb. 5.3: Schematische Darstellung des Ersatzes von SiO_2 durch Al_2O_3 in einem Natriumsilikatglas (Scholze, 1977). Die vierten Valenzen der Si ragen nach oben oder unten aus der Zeichenebene heraus.

Zu dieser Gruppe der *Zwischenoxide* gehören Mg, Al, Zn, Nb, Be. Ein Beispiel für eine Trennstellschließung durch ein Zwischenoxid ist in Abb. 5.3 dargestellt.

Auch Boroxid kann analog in das SiO₂-Netzwerk eingebaut werden. In Gegenwart von Alkaliionen wechselt die Koordinationszahl des Bors von 3 auf 4, und der Ersatz von SiO₂ durch B₂O₃ führt ebenfalls zur Schließung von Trennstellen (Grauer, 1983).

Auf diesem Prinzip beruht der Aufbau der zur Schmelzverglasung von HLW benutzten Borosilikatgläser, die trotz niedriger Schmelztemperatur chemisch relativ beständig sind. Mit abnehmendem Gehalt an SiO₂ und R₂O (R = Alkalimetall) nimmt der Anteil von Bor mit der Koordinationszahl 3 zu (Milberg et al., 1972).

Setzt man Aluminiumoxid zu, so wird pro Aluminiumion eine negative Ladung eingeführt, die durch das Alkaliion kompensiert wird. Die Trennstelle wird geschlossen und die Glasstruktur wird wieder verfestigt. Dies geschieht nur, so lange das Molverhältnis R₂O/Al₂O₃ > 1 ist, da sonst nicht mehr genügend Alkaliionen zum Ladungsausgleich zur Verfügung stehen. Die Aluminiumionen treten dann mit der Koordinationszahl 6 als Netzwerkwandler auf (Scholze, 1977).

5.1.2 Entmischung von Gläsern

Zahlreiche Glasschmelzen weisen mehr oder minder stark ausgeprägte Entmischungstendenzen auf, wie dies im Phasendiagramm durch eine Mischungslücke zum Ausdruck kommt (Abb. 5.4). Im oberen Teil von Abb. 5.4 ist der Verlauf der freien Mischungsenthalpie für verschiedene Temperaturen dargestellt; der untere Teil zeigt das dazugehörige Phasendiagramm. Da immer nur der Zustand mit niedrigster freier Mischungsenthalpie thermodynamisch stabil ist, ist die Schmelze bei T₂ und T₃ einphasig. Bei der Temperatur T₁ sind jedoch alle Zusammensetzungen zwischen a und d weniger stabil als die Schmelzen der Zusammensetzungen a und d. Die Schmelze entmischt sich also in die zwei koexistierenden Phasen, deren Zusammensetzungen sich aus den Berührungspunkten der angelegten Tangente ergeben. Dies ist im Phasendiagramm durch die ausgezogene

Kurve, die Binodale, wiedergegeben, die die Grenze zwischen dem Ein- und Zweiphasengebiet darstellt. Innerhalb der Spinodalen (gestrichelte Kurve) kommt es zur spontanen Entmischung der Schmelze. Bei den freien Mischungsenthalpien entspricht dies allen Punkten zwischen den beiden Wendepunkten der ΔG_M -Kurven (b und c). Dagegen ist Keimbildung erforderlich zur Entmischung im Gebiet zwischen der Spinodalen und der Binodalen (Scholze, 1977).

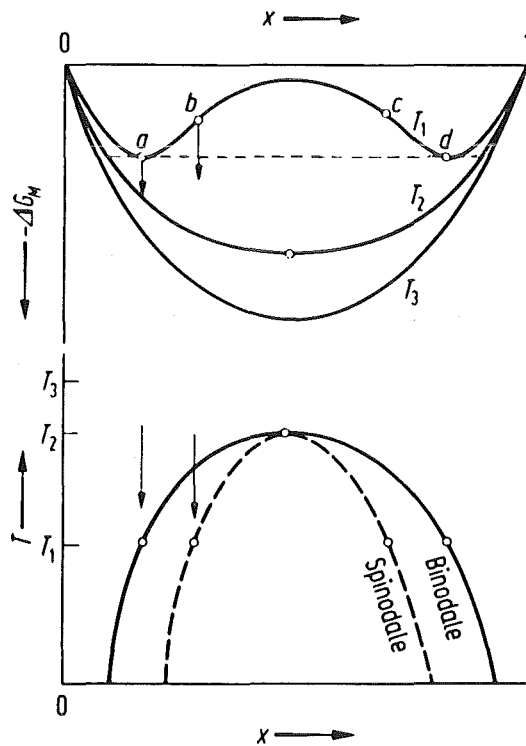


Abb. 5.4: Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen freier Mischungsenthalpie und Mischungslücken im Phasendiagramm (Scholze, 1977).

Solche Mischungslücken sind bei vielen Gläsern bekannt. So enthält z.B. das $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ -System einen ausgeprägten Entmischungsbereich (Abb. 5.5). Die Gefügestruktur eines solchen Glases ist in Abb. 5.6 dargestellt. Die großen, SiO_2 -reichen Tröpfchen sind eingebettet in eine B_2O_3 -reiche Matrix, die kleine Natriumborat-reiche Tröpfchen enthält.

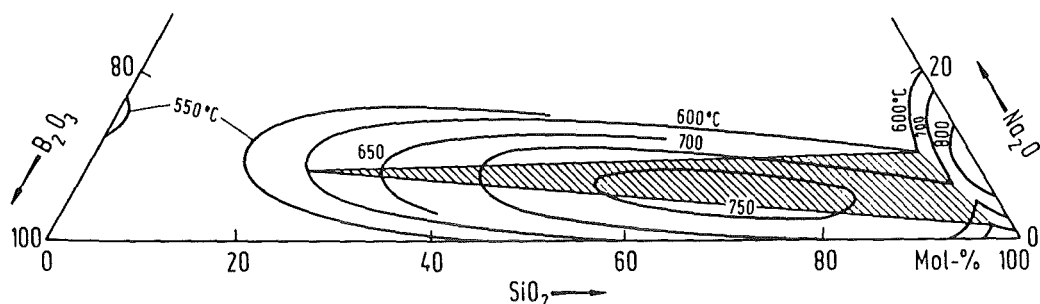


Abb. 5.5: Entmischungsbereiche des Systems $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (Haller et al., 1970; Scholze, 1977). Schraffierter Bereich: Gebiet der Koexistenz von drei flüssigen Phasen.

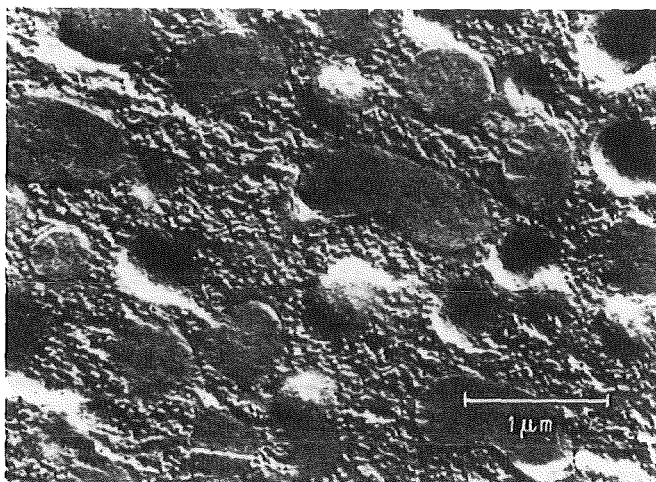


Abb. 5.6: SEM-Bild eines $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ -Glases (7 - 20 - 73 Mol%) nach 96 h Tempern bei 973 K (Kühne und Skatulla, 1959).

Liegt die Mischungslücke im Bereich der unterkühlten Schmelze, so ist die Phasentrennung wegen der hohen Viskosität nicht mehr makroskopisch. Es kommt - bei entsprechender Wärmebehandlung - zur Ausbildung von Tröpfchen- oder Durchdringungsstrukturen.

Die Strukturen sind dabei teilweise so fein, daß sie nicht einmal zur Trübung des Glases führen und nur elektronenmikroskopisch nachgewiesen werden können. (Spauszus, 1974).

Die Entmischung der Natrium-Borosilikatgläser wird technisch genutzt zur Herstellung von Gläsern mit speziellen Eigenschaften. Bei den *Vycor*-Gläsern tritt nach einer geeigneten Wärmebehandlung eine Phasentrennung in eine SiO_2 -reiche und eine Natriumborat-reiche Phase ein. Letztere läßt sich mit Säure auslaugen, und das verbleibende, feine SiO_2 -Gerüst kann bei relativ niedrigen Temperaturen zu einem dichten, chemisch beständigen Glas (96% SiO_2) gesintert werden.

Auf dem gleichen Prinzip beruht auch die Herstellung von *High-Silica-Glas* nach dem von Macedo entwickelten *PGM*-Prozeß (*Porous Glass Matrix*) zur Fixierung von HLW (Macedo et al., 1979, 1982). Dabei wird das nach der Wärmebehandlung und Auslaugung von Alkaliborosilikatglas erhaltene hochporöse SiO_2 -Gerüst zunächst pulverisiert und dann mit HLLW getränkt. Danach wird die Mischung durch langsames Aufheizen auf 1123 K unter Vakuum getrocknet und kalziniert. Feste Wastebestandteile (z.B. FKS) können nach Vakuumtrocknung bei 1123 K gemahlen und mit High-Silica-Gaspulver gemischt werden. Anschließend wird die Mischung bei Temperaturen zwischen 1173 und 1473 K gesintert. Das Endprodukt besteht aus einem Glaskörper aus 96% SiO_2 und 4% B_2O_3 , in dem der HLW eingelagert ist. Der Hauptvorteil des High-Silica-Glases liegt in seiner hohen chemischen Beständigkeit. Als nachteilig wird die kompliziertere Verfahrensführung angesehen.

Die Entmischung von Borosilikatgläsern führt i.d.R. zu einer Änderung des Korrosionsverhaltens. In der Boratphase reichern sich Alkali- und Erdalkalitionen an, daher kann es zur bevorzugten Freisetzung von Spaltprodukten wie Cäsium und Strontium durch Auslaugvorgänge kommen (Grauer, 1983).

5.1.3 Kristallisation von Gläsern

Wegen des metastabilen Zustands der Gläser kann es unter gewissen Bedingungen beim Abkühlvorgang oder auch bei einer Wärmebehandlung zur Kristallisation (Entglasung) kommen. Entglasungserscheinungen stellen dann

Fehler dar, wenn normalerweise glasige Produkte erwünscht sind (z.B. bei optischen Gläsern). Jedoch kann Kristallisation auch gezielt eingesetzt werden, um bestimmte Eigenschaften herbeizuführen, z.B. bei der Herstellung von Glaskeramiken mit einem thermischen Ausdehnungskoeffizienten von nahezu null.

Nach den grundlegenden Arbeiten von Tammann (1933) sind zwei Prozesse – die Keimbildung und die Kristallisationsgeschwindigkeit – maßgeblich für die Kristallisation von Gläsern (Abb. 5.7).

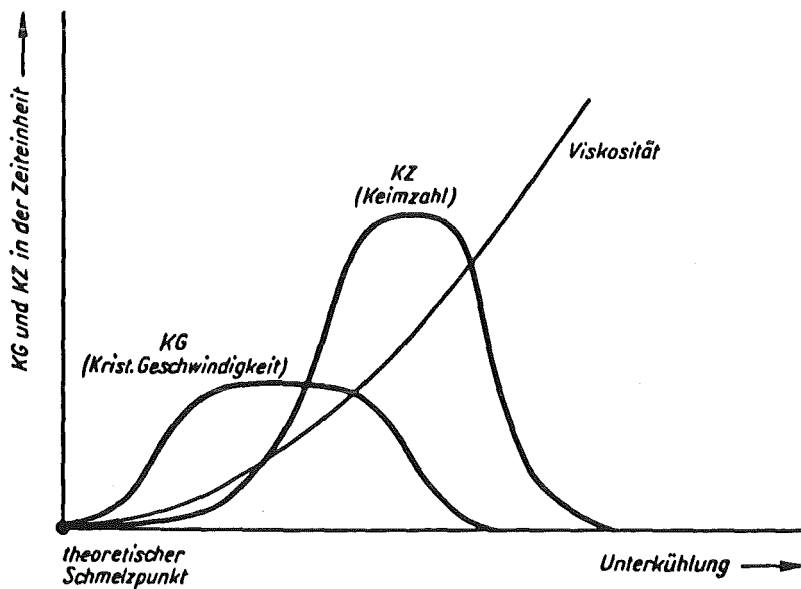


Abb. 5.7: Abhängigkeit der homogenen Keimbildung und der Kristallisationsgeschwindigkeit von der Unterkühlung einer Glasschmelze (nach Tammann, 1933).

Trägt man bei einer Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes die freie Keimbildungsenthalpie als Funktion des Keimradius auf, so ergibt sich ein Maximum, dem der kritische Keimradius zugeordnet ist. Unterhalb des kritischen Keimradius zerfallen die Keime wieder, da ein Wachstum mit einer Zunahme der Keimbildungsenthalpie verbunden wäre (Spauszus, 1974). Mit zunehmender Unterkühlung der Schmelze nehmen zunächst die Keimzahl (Anzahl wachstumsfähiger Keime) als auch die Wachstumsgeschwindigkeit zu.

Beide durchlaufen ein Maximum, und fallen danach wieder ab. Das Kristallwachstum ist noch stärker als die Keimbildung vom Bausteintransport und damit von Diffusionsprozessen abhängig. Da mit zunehmender Unterkühlung der Schmelze Vernetzung und Viskosität zunehmen, wird die Beweglichkeit der Teilchen stark eingeschränkt. Daher liegt das Maximum der Kristallisationsgeschwindigkeit allgemein bei höheren Temperaturen als das Maximum der Keimbildung. Unterhalb der Transformationstemperatur ist die Viskosität so hoch, daß praktisch keine Kristallisation mehr auftreten kann.

Im Falle von nuklearen Abfallgläsern sind so viele Fremdkeime vorhanden (z.B. nicht gelöste Edelmetalle), daß die heterogene Keimbildung überwiegt und daher der Kristallisationsprozeß ausschließlich von der Kristallisationsgeschwindigkeit beeinflusst wird (zum Einfluß der Kristallisation auf das chemische Verhalten von Gläsern vgl. 5.3.3.3.7).

5.1.4 Gläser zur Schmelzverglasung von HLW

5.1.4.1 Anforderungen an die Gläser

Die Eigenschaften von Gläsern, die zur schmelztechnologischen Verglasung von HLW verwendet werden, lassen sich in zwei Hauptgruppen zusammenfassen: die Hochtemperatureigenschaften beim Schmelzen und die endlager-relevanten Eigenschaften. Zu den Hochtemperatureigenschaften gehören (vgl. Chick et al., 1984):

1. Viskosität

Um eine ausreichende Homogenisierung der Schmelze und ein sicheres Abgießen zu gewährleisten, sollte das Glas bei 1423 K eine Viskosität von etwa 50–60 dPas haben (Lukscheiter, 1987).

2. Elektrische Leitfähigkeit

Geht man vom direktbeheizten Keramikschemelzer aus, so sollte die Leitfähigkeit bei 1423 K etwa 600 Ωm betragen (Lukscheiter, 1987).

3. Kristallisationsneigung

Das Glas sollte oberhalb von 1170 K nur geringfügig zur Kristallisation neigen. Die Bildung fester Phasen und deren nachfolgendes Absetzen könnte zu einer Schlammansammlung auf dem Schmelzerboden führen, wodurch der Bodenablauf verstopft werden könnte. Stärkere Kristallisation

würde schließlich zu einem erheblichen Anstieg der Viskosität und elektrischen Leitfähigkeit führen.

4. Tendenz zur Entmischung

Das Glas sollte möglichst nicht zur Entmischung neigen. Die Bildung von leicht wasserlöslicher, sog. "gelber Phase" (hauptsächlich chromat- und molybdathaltige alkalireiche oder erdalkalireiche Phase; vgl. Kahl et al., 1982) sollte weitgehend vermieden werden. Dies kann bedeuten, daß ggf. der Wasteoxidgehalt des Glases zu begrenzen ist, um solche Entmischungen zu vermeiden.

Die wichtigste endlagerrelevante Eigenschaft ist die Korrosionsbeständigkeit gegenüber wäßrigen Lösungen. Andere Eigenschaften, wie Strahlungsbeständigkeit, thermische oder mechanische Eigenschaften sind weniger bedeutend bzw. liegen im allgemeinen innerhalb einer akzeptierbaren Bandbreite.

Eine ausreichend geringe Viskosität läßt sich nur über eine entsprechend hohe Konzentration von Netzwerkwandlern erreichen. Dadurch verringert sich allerdings auch die Korrosionsbeständigkeit, da die Glasmatrix entsprechend geschwächt wird. Zwischen niedriger Viskosität und hoher Korrosionsbeständigkeit muß also ein Kompromiß gefunden werden (bei Sintergläsern bestehen wegen der geringen Bedeutung der Viskosität diese Einschränkungen nicht).

5.1.4.2 Glaszusammensetzungen

Die Optimierung von HLW-Gläsern ist wegen der Vielzahl der im HLW enthaltenen Elemente ein Prozeß, der sich nicht allein aufgrund struktureller Gesichtspunkte durchführen läßt, sondern zum großen Teil nur auf empirischer Basis. Dadurch, sowie durch die Variationsbreite der HLW-Zusammensetzungen ist auch die Vielzahl von HLW-Gläsern verständlich, die in der Literatur anzutreffen ist. Einige bekannte Gläser sind in Tab. 5.1 zusammengestellt.

Tab. 5.1: Zusammensetzungen einiger HLW-Borosilikatgläser [Gew.%].

	UK209 Engl ^a	GP98/12.2 Deutschl ^b	ABS41 Schw ^c	PNL76-68 USA ^d	PNL77-260 USA ^e	SON58 Fkr ^f	UP2 Fkr ^g
SiO ₂	50,9	45,2 ^k	52,0	40,0	36,0	43,6	45,2
B ₂ O ₃	11,1	12,6	15,9	9,5	9,0	19,0	13,9
Li ₂ O	4,0	-	3,0	-	-	-	-
Na ₂ O	8,3	15,8 ^k	9,4	12,5 ^h	11,1 ^h	9,4	9,8
MgO	6,3	1,9 ^k	-	-	-	-	-
CaO	-	3,9 ^k	-	2,0	1,0	-	-
ZnO	-	-	3,0	5,0	-	-	2,5
TiO ₂	-	3,7	-	3,0	6,0	-	-
ZrO ₂	i	1,7	i	i	i	i	1,0 ^j
Al ₂ O ₃	5,1	2,1 ^k	2,5	-	2,0	0,1	4,9
Fe ₂ O ₃	2,7	0,7	3,0	9,6	i	0,6	2,9
Cr,Ni							
-Oxide	1,0	0,3	i	i	i	0,3	0,9
Aktin.	0,06	0,7	1,7	4,6	5,3	3,6	0,9
Spaltp.	9,8	15	9,0	7,7	7,9	22,7	11,0

^anach DeBatist et al., 1983 ^bnach Weisenburger, 1985 ^cnach Nogues und Hench, 1981 ^dGlas enthält 1,1 Gew.% "Other Inerts"; nach Chick und Turcotte, 1983 ^eGlas enthält 4,0 Gew.% "Other Inerts" und 9,8 Gew.% Gd₂O₃; nach Chick und Turcotte, 1983 ^fnach Marples et al., 1980 ^gGlas für UP2-Anlage in La Hague, enthält 0,3 Gew.% P₂O₅ und 0,7 Gew.% metallische Anteile; nach Sombret, 1985 ^hincl. Spaltproduktanteil ⁱin Spaltprodukten enthalten ^jSpäne ^kim Grundglas und HLW enthalten.

Von Sales und Boatner (1985) wurden für die Verglasung von militärischem Abfall neuformulierte Blei-Eisen-Phosphatgläser (LIP-Gläser) vorgeschlagen. Diese Gläser können zwischen 1173 und 1323 K erschmolzen werden und sollen gegenüber Borosilikatgläsern erheblich verbesserte chemische Beständigkeit besitzen. Laut PNL-Untersuchungen (Chick et al., 1986) ist die Beständigkeit der LIP-Gläser zwar besser als die von Borosilikatgläsern (etwa 10- bis 100-fach), jedoch nicht so gut wie von Sales und Boatner

behauptet (etwa 1000-fach). Diese Gläser neigen zudem zur Entmischung (Jantzen, 1985) und würden unter normalen Abkühlbedingungen zum großen Teil kristallisieren, was ihre verbesserte chemische Beständigkeit wieder zunichte machen würde (Chick et al., 1986). Gegenüber dem Elektrodenmaterial von Keramikschemelzern, Inconel 690, besitzen sie eine stark korrosive Wirkung (Jantzen, 1985).

5.2 Der Aufbau von Synroc

5.2.1 Synroc-Zusammensetzungen

Bezüglich der verschiedenen Synroc-Zusammensetzungen haben sich die folgenden Bezeichnungen eingebürgert:

- Synroc-A ist die ursprünglich vorgeschlagene Titanat-Silikat-Keramik (Ringwood, 1978).
- Synroc-B ist die Matrixzusammensetzung der neuformulierten silikatfreien Keramik (Ringwood et al., 1979).
- Synroc-C besteht aus Synroc B mit Zusätzen von 10 bis 40 Gew.% HLW-Oxiden aus Leichtwasserreaktoren.
- Synroc-D (D = Defense) ist eine spezielle Synroc-Form zur Verfestigung militärischen Abfalls (Campbell et al., 1982).
- Synroc-E kann maximal 7 Gew.% HLW-Oxide aufnehmen und besitzt einen Rutil-Überschuß (Kesson und Ringwood, 1984).

Während Synroc ursprünglich noch Silikatphasen enthielt (Synroc-A), wurden diese bald eliminiert, um - bei verbesserter Korrosionsbeständigkeit - das Cäsium in die Hollandit-Phase zu integrieren (Synroc-B und Synroc-C).

Wegen der abweichenden Zusammensetzung militärischer Abfälle ist der Phasenbestand von Synroc-D nicht mit den anderen Synroc-Formen vergleichbar. Synroc-D enthält eine zusätzliche Spinel-Phase ((Ni,Fe)(Al,Fe)₂O₄), die den großen Anteil an Aluminium, Eisen, Nickel und Mangan des militärischen Abfalls aufnimmt. Die Natrium- und Siliziumanteile des Abfalls werden in der Silikatphase Nephelin (NaAlSiO₄) gebunden.

Beim Synroc-E wurde das von Bauer (1982) entwickelte Konzept der heterogenen Fixierung in einer Rutil-Matrix aufgegriffen und zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit von Synroc weiterentwickelt.

Wie bereits erläutert, werden die HLW-Elemente vorwiegend von den Phasen Zirkonolith, Perowskit, Hollandit sowie von einer Metallphase aufgenommen (vgl. Tab. 5.2), die im folgenden kurz dargestellt werden.

Tab. 5.2: Verteilung von HLW-Elementen auf die verschiedenen Synroc-Phasen (Ringwood, T., 1982).
Elemente mit geringeren Anteilen in der betreffenden Phase in Klammern (SE: Seltene Erden; Akt: Aktiniden).

Hollandit	Zirkonolith	Perowskit	Metall
Cs ⁺	U ⁴⁺	Na ⁺	Ru
Rb ⁺	Th ⁴⁺	Sr ²⁺	Tc
K ⁺	Pu ⁴⁺	Pu ³⁺	Mo
Ba ²⁺	Cm ⁴⁺	Cm ³⁺	Ni
Fe ²⁺	Am ⁴⁺	Am ³⁺	Pd
Cr ³⁺	Np ⁴⁺	Np ³⁺	Rh
(Ni ²⁺)	(Akt ³⁺)	SE ³⁺	Te
(Mo ⁴⁺)	(SE ³⁺)	(Akt ⁴⁺)	S
	(Sr ²⁺)		(Fe)

5.2.2 Zirkonolith

Der Zirkonolith dient hauptsächlich als Wirtsphase für Uran und vierwertige Aktiniden, daneben auch zu einem geringeren Teil für Seltene Erden und dreiwertige Aktiniden.

Die Zirkonolith-Struktur (Abb. 5.8) ist eine Anionen-Defekt-Struktur des Flouritgitters. Es läßt sich röntgendiffraktometrisch nicht von zwei anderen, sehr ähnlichen Varianten des Flouritgitters, dem Zirkelit und dem Polymignit, unterscheiden (Glasser, 1985). Im Zirkonolith-Gitter lassen sich große (Ca) und kleine (Ti) Ionen substituieren. In der Natur vorkommende Zirkonolithe enthalten oft größere Mengen von Thorium und Uran (Grauer, 1984).

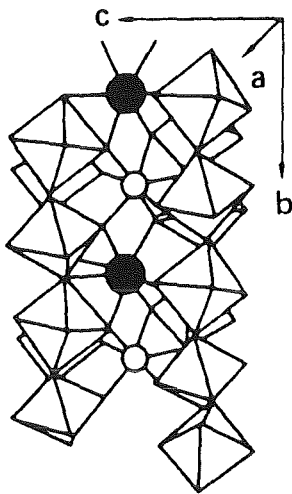


Abb. 5.8: Struktur von Zirkonolith
(Tewhey et al., 1980).
SE: Seltene Erden.

Zirkonolith
($\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$)

● Ca, Sr, SE

○ Zr, U, Aktiniden

⬠ Ti(Al)-O
Oktaeder

5.2.3 Perowskit

Im Perowskit sind die zentral angeordneten großen Kationen (z.B. Ca^{2+}) von acht $[\text{TiO}_6]$ -Oktaedern umgeben. Die Ca-Ionen sind 12-fach, die Ti-Ionen 6-fach koordiniert (Abb. 5.9). Geringe Gitterstörungen können zur orthorhombischen, statt der sonst kubischen, Struktur führen. Die Ca-Plätze lassen sich durch Sr, größere Seltene Erden, Aktiniden³⁺ und Natrium ersetzen. Die Ti-Plätze können gegen Al, Fe^{3+} , Mg, Zr und auch gegen das langlebige $^{99}\text{Tc}^{4+}$ ausgetauscht werden. Auch Mo^{4+} scheint sich einbauen zu lassen. Die Perowskite sind in der Natur häufig vorkommende Minerale, die sehr beständig sind (Grauer, 1984).

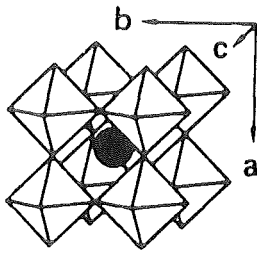
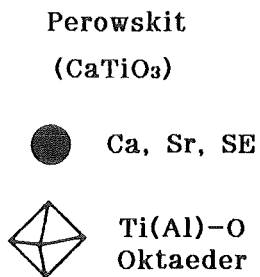


Abb. 5.9: Struktur von Perowskit, CaTiO_3
(Tewhey et al., 1980).
SE: Seltene Erden.



5.2.4 Hollandit

Barium, Rubidium und Cäsium lassen sich wegen ihrer großen Ionenradien nicht in einfache Oxidgitter einbauen. Sie werden jedoch gut von den tunnelartigen Strukturen der Synroc-Hollandit-Phase aufgenommen. Die synthetischen Hollandit-Phasen können in zahlreichen verschiedenen Zusammensetzungen auftreten. Der Aufbau eines Hollandits der Zusammensetzung $\text{BaAl}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$ ist in Abb. 5.10 wiedergegeben. Seine kleineren Kationen, Titan und Aluminium, sind oktaedrisch koordiniert und bilden Doppelreihen von Oktaedern, die parallel zur c-Achse verlaufen. Diese teilen sich die Ecken mit angrenzenden Reihen, so daß sich ein Gebilde mit tunnelartigen Strukturen ergibt. Darin können die großen Erdalkalitionen an festen Plätzen sicher eingebunden werden, ohne daß sie noch frei beweglich sind (Glasser, 1985).

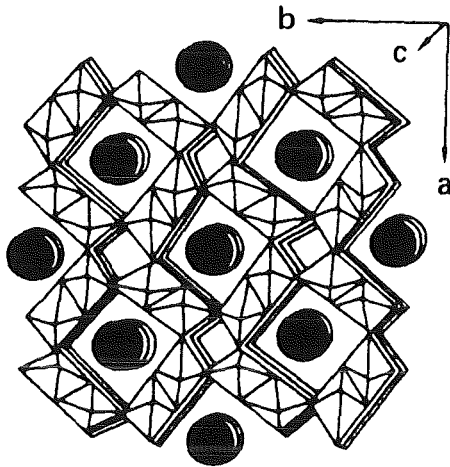


Abb. 5.10: Tunnelartige Struktur der Hollandit-Phase $\text{BaAl}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$ (Tewhey et al., 1980).

Hollandit

$(\text{BaAl}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16})$



Ba, Cs

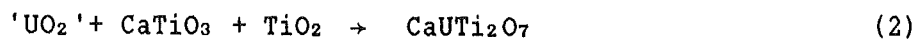


Ti(Al)-O
Oktaeder

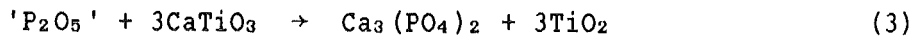
5.2.5 Weitere Synroc-Phasen

Die Metall-Phase entsteht beim Synroc durch die reduzierenden Bedingungen bei der Herstellung. Die Edelmetalle Ru, Rh und Pd, die sonst nicht sicher gebunden werden könnten, als auch Mo, Ag und Te sind darin enthalten. Mo-reiche, Ru-reiche und Pd-Te-reiche Phasen wurden identifiziert (Ringwood und Kelly, 1986).

Durch den TiO_2 -Überschuß von Synroc soll die Anpassungsfähigkeit an Veränderungen der Wastezusammensetzung verbessert werden (Ringwood und Kelly, 1986). Beispielsweise würde ein Überschuß an Uran mit Perowskit und Rutil zu CaUTi_2O_7 reagieren, das im Zirkonolith im festen Zustand (s.s.) gelöst wird:



Oder z.B. Phosphor würde mit Perowskit reagieren, wobei Rutil freigesetzt würde:



Das zugesetzte Titan reagiert teilweise mit dem TiO_2 zu Ti_2O_3 , ohne einen Teil der Hollanditphase umzusetzen. Bei ausreichendem TiO_2 -Überschuß und Versorgung mit dreiwertigem Titan soll auch bei starken Schwankungen der Wastezusammensetzung oder -beladung eine gute Aufnahme in die Wirtsphasen gewährleistet sein (Ringwood und Kelly, 1986).

Nach neuesten Untersuchungen von Myhra et al. (1986) enthält Synroc-C an den Phasengrenzen Zwischenkornschichten (Intergranular Films) mit einer Dicke von 1-3 nm und - besonders in Rutil-reichen Gebieten - Mikroporen mit Durchmessern von einigen Mikrometern. Die Zwischenkornschichten zeigen kaum kristalline Eigenschaften und werden als amorph beschrieben. In diesen Schichten sind Cs, Na, K, Al und vermutlich Si und Mo angereichert. An Tripelpunkten wurden Cs, Na, P, Al und Si nachgewiesen. Myhra et al. gehen davon aus, daß bei der Herstellung von Synroc Cäsiumdämpfe in Mikroporen eingeschlossen werden, die sich beim Abkühlen auf den Poren-Oberflächen niederschlagen.

5.3 Korrosionsbeständigkeit gegenüber wäßrigen Lösungen

Zweifellos kommt der Korrosionsbeständigkeit von Endlagerprodukten gegenüber wäßrigen Lösungen zentrale Bedeutung bei der Beurteilung der endlagerrelevanten Eigenschaften zu. Wie bereits unter 3.1.3 und 3.1.4 ausgeführt, ist der Zutritt von Wasser während oder nach der Betriebsphase des Endlagers als der schlimmstmögliche Störfall anzusehen, der über den korrosiven Angriff auf die Endlagergebäude zur Freisetzung von Radionukliden in die Biosphäre führen kann.

Allgemein unterscheidet man zwei verschiedene Mechanismen zur Reaktion mit einer wäßrigen Lösung:

- Von *kongruenter Auflösung* (gleichmäßiger Korrosion) spricht man, wenn sich die Matrix entsprechend ihrer chemischen Zusammensetzung gleichmäßig auflöst.

- Unter *selektiver Auslaugung* versteht man das bevorzugte Herauslösen einzelner Komponenten aus der Matrix. Dabei kann deren ursprüngliche geometrische Form erhalten bleiben.

Da jedoch i.d.R. beide Vorgänge meist parallel ablaufen, findet man in der Literatur meist keine eindeutige Abgrenzung der Begriffe: die Ausdrücke Korrosion, Auslaugung, Auflösung usw. werden allgemein verwendet. Im folgenden wird Korrosion als Oberbegriff für beide Reaktionsmechanismen verwendet.

Eine besondere Problematik der Auslaugtests ist darin begründet, daß sich natürlich experimentell keinerlei direkte Aussagen über die Langzeitbeständigkeit von Endlagerprodukten treffen lassen, da die Dauer der Tests höchstens auf einige Jahre beschränkt ist, jedoch Aussagen über Zeiträume bis zu einigen tausend Jahren erwünscht sind. Es müssen daher geeignete Modelle entwickelt werden, die Langzeitextrapolationen auf der Basis von Kurzzeitexperimenten ermöglichen. Solche Extrapolationen sind meist mit großen Unsicherheiten behaftet, da einerseits vielfach nur die Auslaugkinetik, nicht aber der Auslaugmechanismus bekannt ist, der sich zudem noch im Zeitablauf verändern kann.

5.3.1 Methoden zur Korrosionsprüfung (Auslaugtests)

Die zahlreichen bekannten Auslaugtestverfahren sind hinsichtlich ihrer Aussagekraft meist auf bestimmte Fragestellungen begrenzt. Dabei können etwa folgende Gesichtspunkte im Vordergrund stehen:

1. Produktvergleich und Qualitätskontrolle

Der Vergleich verschiedenartiger Produkte oder eine Optimierung im Rahmen einer Produktentwicklung sollte durch schnell durchzuführende, relativ einfache Testverfahren möglich sein. Meist geht hierbei der Bezug zum Endlager verloren. Die Verfahren sollten möglichst genormt sein, um den Vergleich veröffentlichter Daten zu ermöglichen.

2. Korrosionsbeständigkeit unter Endlagerbedingungen

Wegen der Wärmeentwicklung der Abfallgebinde ist - zumindest zeitweise - mit Temperaturen bis zu etwa 473 K zu rechnen, während sich der Druck in Abhängigkeit von der Tiefe etwa zwischen 20 und 30 MPa

bewegt. Solche Bedingungen sind experimentell nur mit ziemlich hohem Aufwand zu realisieren. Die zusätzliche Berücksichtigung des Einflusses von Verpackung und Versatz führt zu einer weiteren Komplizierung der Prüfverfahren.

3. Auslaugmechanismen

Unter anderem muß hierbei die Abhängigkeit der Auslaugraten von verschiedenen Variablen wie Temperatur, Druck, chemische Zusammensetzung usw. ermittelt werden. Durch das Zusammenwirken all dieser Parameter und weiterer Einflüsse ist die Aufklärung des Auslaugmechanismus ein komplexes Problem, dessen Lösung jedoch Voraussetzung zur sinnvollen Anwendung von Auslaugmodellen ist.

Die Auslaugtestverfahren lassen sich weiterhin in die statischen und dynamischen Testverfahren aufteilen. Während bei den dynamischen Tests die Auslaugflüssigkeit ständig (einmaliger Durchfluß) oder in sehr kurzen Zeitabständen erneuert wird (periodischer Austausch), steht bei den statischen Tests die auszulaugende Probe nur mit einem begrenzten Lösungsvolumen in Kontakt. Im letzteren Fall ist also prinzipiell damit zu rechnen, daß der Korrosionsprozeß durch Sättigungserscheinungen beeinträchtigt wird.

Eine Sonderform der dynamischen Testverfahren ist der häufig angewendete Soxhlet-Test (Abb. 5.11), der einen recht einfachen, schnellen Produktvergleich gestattet. Dabei wird die Auslaugprobe ständig in Kontakt mit frisch destilliertem Wasser gehalten. Da hierbei keinerlei Sättigungserscheinungen auftreten, erhält man schon bei kurzen Versuchszeiten einen relativ starken korrosiven Angriff. Das Wasser wird in der aus Quarzglas bestehenden Apparatur zum Sieden gebracht, verdampft, am Rückflußkühler kondensiert und als destilliertes Wasser im Probengefäß aufgefangen, das durch Anordnung im Dampfstrom ständig eine Temperatur von 371 bis 373 K hat. Das Flüssigkeitsvolumen von ca. 5 cm³ entleert sich nach dem Syphonprinzip etwa alle 2 - 3 Minuten. Der Soxhlet-Test führt zu gut reproduzierbaren Ergebnissen, gestattet jedoch keinerlei Aussagen im Hinblick auf den Auslaugmechanismus oder das Korrosionsverhalten unter Endlagerbedingungen.

Die üblichen Auslaugtests weichen leider teilweise hinsichtlich der Verfahrensführung und Darstellung der Testergebnisse so stark voneinander ab, daß die Ergebnisse verschiedener Laboratorien oft nicht miteinander vergleichbar sind.

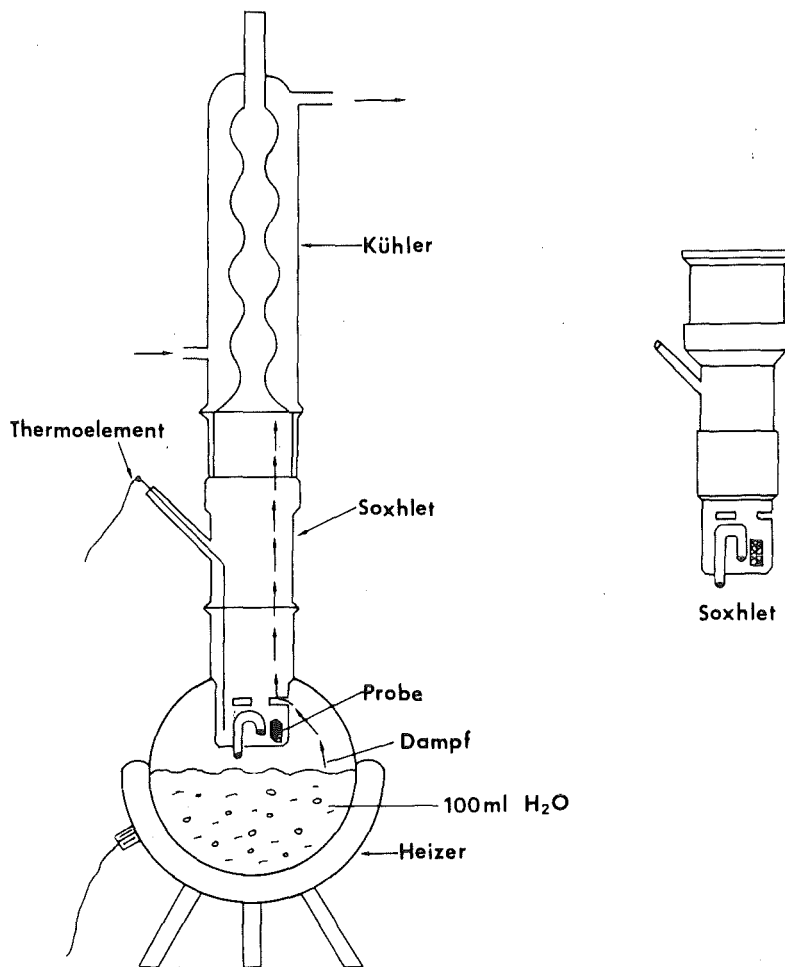


Abb. 5.11: Soxhletapparatur aus Quarzglas (Kahl et al., 1982; Marples 1978).

Erst seit 1980 beim Pacific Northwest Laboratory (PNL) das Materials Characterization Center (MCC) etabliert wurde, ist durch die Veröffentlichung von fünf standardisierten Testverfahren eine gewisse Vereinheitlichung der Verfahren zu beobachten:

- MCC-1: Statischer Test bei Temperaturen unter 373 K
- MCC-2: Statischer Test bei Temperaturen über 373 K
- MCC-3: Wie MCC-2, aber mit Glaspulver
- MCC-4: Langsamer, einmaliger Durchlauf der Lösung (10^{-3} bis 10^{-1} ml/min)
- MCC-5: Soxhlet-Test mit Teflonapparatur.

Diese Tests sollen Beiträge zum Verständnis des Auslaugmechanismus liefern, sollen die quantitative Beschreibung der geschwindigkeitsbestimmenden Parameter ermöglichen, sowie den Produktvergleich verschiedener Abfallformen unter identischen Bedingungen. Bei den MCC-Tests sind die Apparaturen ausschließlich aus Teflon aufgebaut, um eine mögliche Beeinflussung der Ergebnisse etwa beim Testen von Glas durch Korrosion der sonst üblichen Quarzglasapparaturen zu vermeiden. Weiterhin gibt es einheitliche Vorschriften für die Vorbehandlung der Proben und Apparaturen, für die Versuchsdurchführung, für die Analysen nach Versuchsende usw. Die oberflächenanalytische Untersuchung der korrodierten Proben wird empfohlen.

Für alle fünf MCC-Testverfahren außer MCC-3 sind monolithische Proben mit bekannter geometrischer Oberfläche ($\sim 4 \text{ cm}^2$) erforderlich. Bei den statischen Verfahren MCC-1 (Abb. 5.12) und MCC-2 beträgt das Verhältnis von Oberflächengröße der Probe zum Lösungsmittelvolumen (SA/V-Rate) 10 m^{-1} .

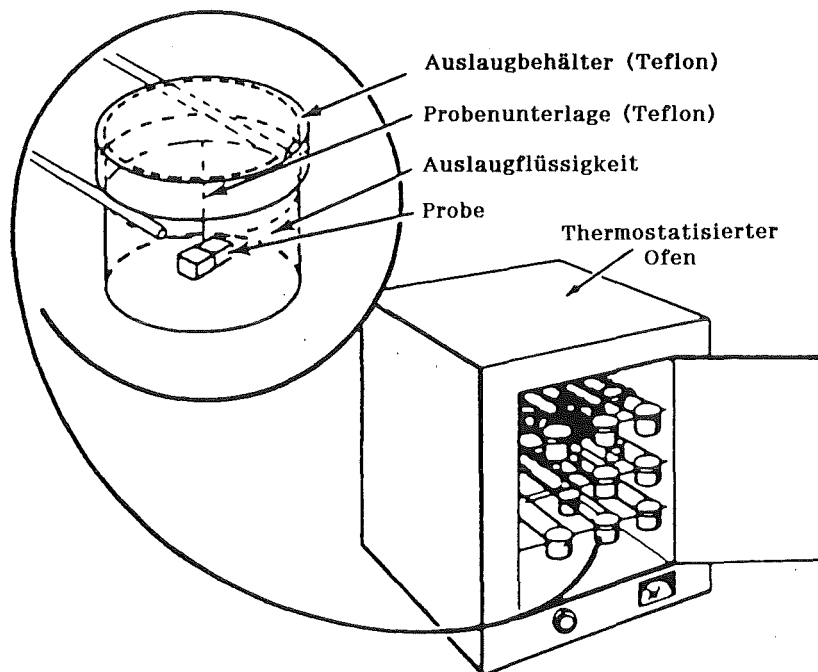


Abb. 5.12: Statischer Auslaugtest MCC-1 (Materials Characterization Center, 1981).

Die Referenz-Temperaturen und -Zeiten wurden beim MCC-1 mit 313, 343 und 363 K und 3, 7, 14, 28, 56, 91, 182 und 364 Tagen festgelegt, beim MCC-2 mit 423, 473 und 523 K und 3, 7, 14, 28 und 56 Tagen. Jeder einzelne Wert für Versuchszeit und -temperatur erfordert separate Proben (vgl. Materials Characterization Center, 1981).

Der MCC-3 soll bei Verwendung von pulverisierten Proben die Ermittlung von Sättigungsgrenzen unter stationären Bedingungen ermöglichen. MCC-4 und MCC-5 dienen zur Bestimmung der Reaktionskinetik unter dynamischen Bedingungen. Dabei ermöglicht der MCC-4 einen ziemlich realistischen Bezug, da sich die Flußrate in weiten Grenzen variieren läßt.

5.3.2 Darstellung der Ergebnisse von Auslaugtests

So groß die Vielfalt bei der Versuchsführung von Auslaugtests ist, so groß ist auch die Vielfalt bei der Darstellung der Ergebnisse. Oft ist eine Umrechnung wegen fehlender Angaben zur Dichte, Geometrie usw. der Proben nicht durchführbar. An dieser Stelle seien nur kurz einige gebräuchliche Darstellungsformen erläutert.

1. Globale Auslaugrate

Da bei den einfachsten Auslaugtests lediglich der Massenverlust der Auslaugprobe bestimmt wird, ist die Angabe der globalen Auslaugrate (*Leach Rate*) weit verbreitet:

$$LR = \frac{m_0 - m_1}{S \cdot t} \quad (4)$$

mit LR: globale Auslaugrate [$\text{gm}^{-2}\text{d}^{-1}$]
 m_0 : Masse der Probe vor der Auslaugung [g]
 m_1 : Masse der Probe nach der Auslaugung [g]
 S: geometrische Oberfläche der Probe [m^2]
 t: Auslaugzeit [d]

2. Normierter Massenverlust

Die Angabe des normierten Massenverlustes (Normalized Elemental Mass Loss) entspricht den Vorschriften der MCC-Tests und ist daher in der neueren Literatur vielfach anzutreffen. Zusätzlich ist hierzu die Angabe der Zeit erforderlich.

$$NL_i = \frac{m_i}{f_i \cdot S} \quad (5)$$

mit NL_i : normierter Massenverlust des Elementes i [gm^{-2}]
 m_i : Masse des Elementes i in der Auslaugflüssigkeit [g]
 f_i : Massenanteil des Elementes i in der Probe vor Auslaugung
 S : geometrische Oberfläche der Probe [m^{-2}]

Bei der Verwendung aktiver Proben läßt sich der normierte Massenverlust analog zu (5) bestimmen anhand des Verhältnisses von gemessener Aktivität des Elementes i in der Auslaugflüssigkeit zur Aktivität in der Probe vor der Auslaugung:

$$NL_i = \frac{A_i \cdot m}{A_{i0} \cdot S} \quad (6)$$

mit A_i : Aktivität des Isotopes i in der Auslaugflüssigkeit [Bq]
 A_{i0} : Aktivität des Isotopes i in der Probe vor Auslaugung [Bq]
 m : Masse der Probe vor Auslaugung [g]

3. Normierte Auslaugrate

Bezieht man den normierten Massenverlust des Elementes i auf die Zeit, so erhält man die normierte Auslaugrate (Normalized Elemental Leach Rate):

$$NLR_i = \frac{m_i}{f_i \cdot S \cdot t} \quad (7)$$

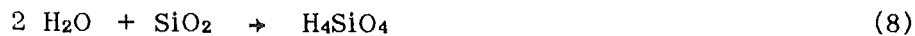
mit NLR_i : normierte Auslaugrate des Elementes i [$gm^{-2}d^{-1}$]
 m_i : Masse des Elementes i in der Auslaugflüssigkeit [g]
 f_i : Massenanteil des Elementes i in der Probe vor Auslaugung
 t : Zeit [d]
 S : geometrische Oberfläche der Probe [m^{-2}]

Bei der Verwendung aktiver Proben ergibt sich die normierte Auslaugrate analog zu (6).

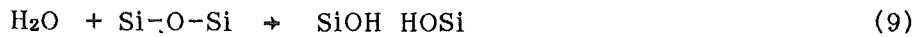
5.3.3 Korrosionsbeständigkeit von HLW-Gläsern

5.3.3.1 Kongruente Auflösung von HLW-Gläsern

Der Netzwerkbau von silikatischen Mehrkomponentengläsern erfolgt nach den gleichen Gesetzmäßigkeiten wie die Auflösung von reinem Quarzglas, jedoch sind die Korrosionsgeschwindigkeiten generell höher und hängen stark von der Glaszusammensetzung ab (Grauer, 1983). Oberhalb eines kritischen pH-Wertes steigt die Korrosionsgeschwindigkeit stark an (Abb. 5.13). Das Netzwerk wird dann unter Bildung von Kieselsäure abgebaut gemäß der Reaktion (Doremus, 1981):



Dies geschieht durch Aufbrechen der Si-O-Bindungen gemäß:



Borosilikatgläser zeigen auch im sauren Bereich einen verstärkten Netzwerkbau; die pH-Abhängigkeit der Auflösung gleicht meist der Form einer Badewanne ("Bathtub-Curve", vgl. Abb. 5.14).

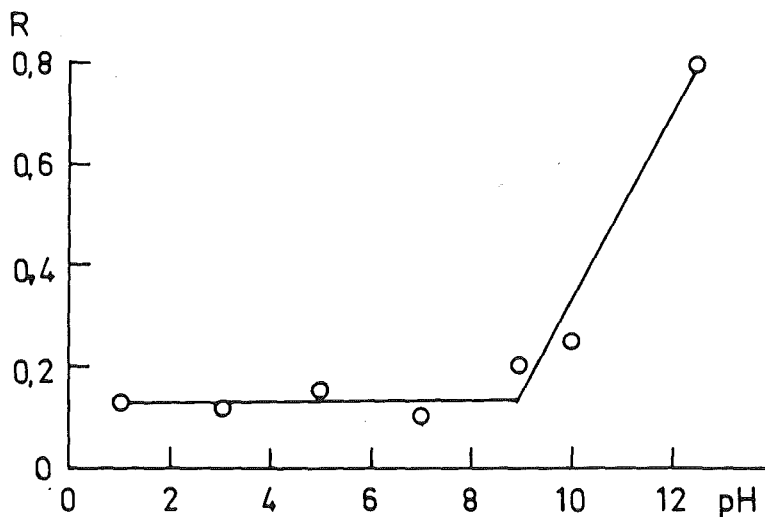


Abb. 5.13: pH-Abhängigkeit der SiO₂-Auflösung aus einem Li₂O-SiO₂-Glas bei 308 K, R in mg SiO₂/g Glas in 206 Minuten (El-Shamy et al., 1972).

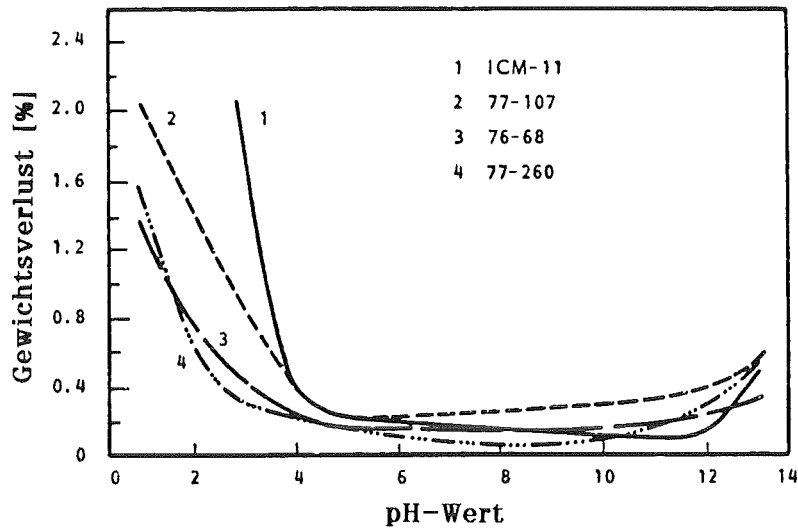
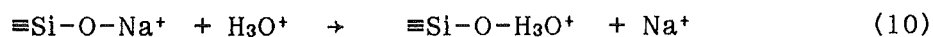


Abb. 5.14: pH-Abhängigkeit der Auslaugrate verschiedener HLW-Borosilikatgläser (Mendel et al., 1981).

Dies läßt sich durch den relativ hohen Gehalt der Gläser an Übergangselementen und Seltenen Erden erklären: im alkalischen Bereich sind diese Oxide unlöslich und verbessern so die Korrosionsbeständigkeit. Bei niedrigem pH-Wert sind sie jedoch löslich und führen so zum Anstieg der Korrosionsrate im sauren Bereich (Chick und Turcotte, 1983). Der Netzwerkabbau dominiert nur außerhalb der kritischen pH-Werte. Er folgt dort normalerweise einer linearen Zeitabhängigkeit. Im mittleren Bereich – je nach Glaszusammensetzung etwa pH 4 bis 9 – überwiegt jedoch ein selektives Auslaugen der Netzwerk wandler.

5.3.3.2 Selektive Auslaugung von HLW-Gläsern

Die Vorgänge bei der selektiven Auslaugung von Gläsern lassen sich allgemein als Ionenaustausch beschreiben:



Die im Glas enthaltenen Alkaliionen sind mit Sauerstoffionen des Glases koordiniert. Kommt die Glasoberfläche mit einer wäßrigen Lösung in Berührung, so werden die Alkaliionen gegen Hydroniumionen ausgetauscht, deren Bindungsstärke zum Sauerstoff größer ist. Das bedeutet, daß die Alkaliionen mit den höchsten Bindungskräften am schwersten auszulaugen sind, daher nimmt die Auslaugeschwindigkeit in der Reihenfolge $\text{Li}^+ - \text{Na}^+ - \text{K}^+$ zu. Chick et al. (1980) gingen zunächst davon aus, daß der Ionenaustausch gegen H^+ erfolgt. Spätere Untersuchungen stützten jedoch die Vermutung von Doremus (1981), daß der Austausch gegen H_3O^+ erfolgt (Tsong et al., 1981). Der Ionenaustausch führt zu einer Zunahme der OH^- -Konzentration in der Auslauglösung und damit zu einer Erhöhung des pH-Wertes.

Obwohl die Vorgänge in Wirklichkeit komplexer sind, als durch obige einfache Reaktionsgleichung angedeutet wird, ist bei einem diffusionsbestimmten Ionenaustauschprozeß ein parabolisches Zeitgesetz (\sqrt{t} -Abhängigkeit) zu erwarten. An zahlreichen Gläsern wurde diese Gesetzmäßigkeit bestätigt (Douglas und El-Shamy, 1967; El-Shamy et al., 1972; Doremus, 1981). Nach längeren Auslaugzeiten kann es jedoch auch zu Veränderungen der Auslaugraten und zu linearen Zeitabhängigkeiten kommen (Doremus, 1981).

Erdalkaliionen werden, sofern sie nicht in das Netzwerk eingebaut sind, auf die gleiche Art wie Alkaliionen ausgelaugt, allerdings wesentlich langsamer (Grauer, 1983). Generell wurde eine Zunahme der Korrosionsgeschwindigkeit in der Reihenfolge Ce-Cm-Eu-Pu-Mn-Sb-Co-Sr-Cs festgestellt (Barkatt et al., 1981).

5.3.3.3 Beeinflussende Parameter der Glaskorrosion

Sowohl der Mechanismus der Glaskorrosion als auch deren Kinetik wird von einer Vielzahl von Parametern beeinflusst. So wirken in besonderem Maße pH-Wert, Temperatur, Lösungsangebot und -zusammensetzung, Glaszusammensetzung und radioaktive Strahlung auf den Korrosionsprozeß ein. Zusätzlich ist zu berücksichtigen, daß bei der Glaskorrosion stark synergistische Effekte verschiedener Parameter auftreten können.

5.3.3.3.1 Einfluß der Lösungszusammensetzung

Der Korrosionsmechanismus - kongruente Auflösung oder selektive Auslaugung - wird von der Lösungszusammensetzung über den *pH-Wert* beeinflusst. Der pH-Wert steht seinerseits mit den anderen Parametern im Zusammenhang, da er durch die Alkaliauslaugung beeinflusst wird. Geht man von einer Endlagerstätte im Felsgestein wie Granit oder Basalt (geringer Wasserdurchfluß) aus, so wird nach Chick und Turcotte (1983) der pH-Wert an der Glasoberfläche vermutlich nicht durch den pH-Wert oder die Pufferkapazität des Grundwassers, sondern durch das Strahlungsfeld des HLW-Glases festgelegt. Im Falle von konzentrierter Salzlauge wird der pH-Wert vermutlich zusätzlich durch die hohe Ionenkonzentration der Salzlauge beeinflusst. Der pH-Wert wird dann durch zwei konkurrierende Mechanismen bestimmt: durch die Alkaliauslaugung, die zur pH-Erhöhung bis auf 9 oder 10 führen kann, sowie durch die Radiolyse (vgl. 5.4.3.1), die zur pH-Erniedrigung bis auf 3 führen kann (McVay und Pederson, 1981).

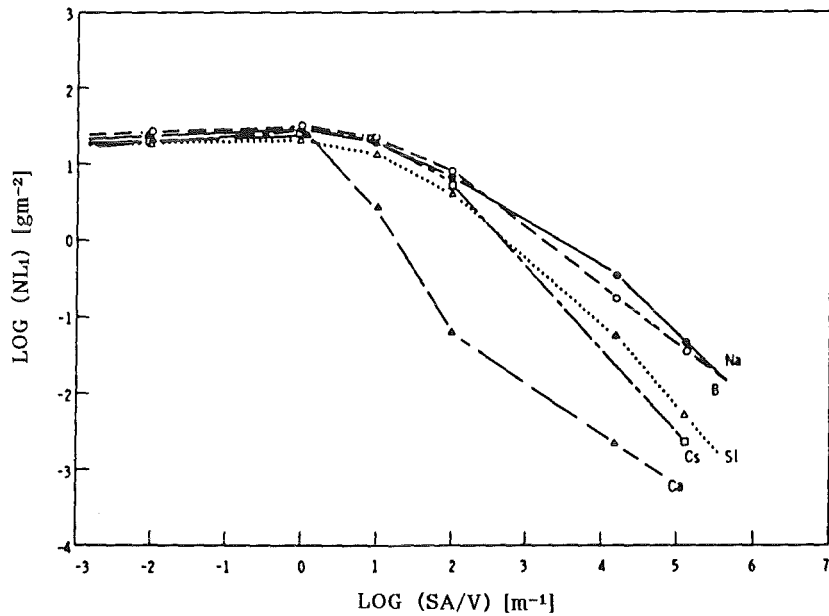
Die Korrosion in Salzlauge ist normalerweise geringer als in destilliertem Wasser, wie von zahlreichen Autoren bestätigt wurde (vgl. Bradley, 1980; Westsik und Turcotte, 1978; Kahl, 1981). In Langzeitversuchen ergaben sich jedoch auch schon Annäherungen der Auslaugraten in beiden Medien (Strachan, 1982). Während im Wasser recht bald Sättigungseffekte auftraten, führte nach Strachan in der Salzlauge vermutlich die Bildung eines Umwandlungsproduktes zur Erniedrigung der Siliziumkonzentration und somit zur Verstärkung der Korrosion.

5.3.3.3.2 Einfluß des Lösungsangebotes

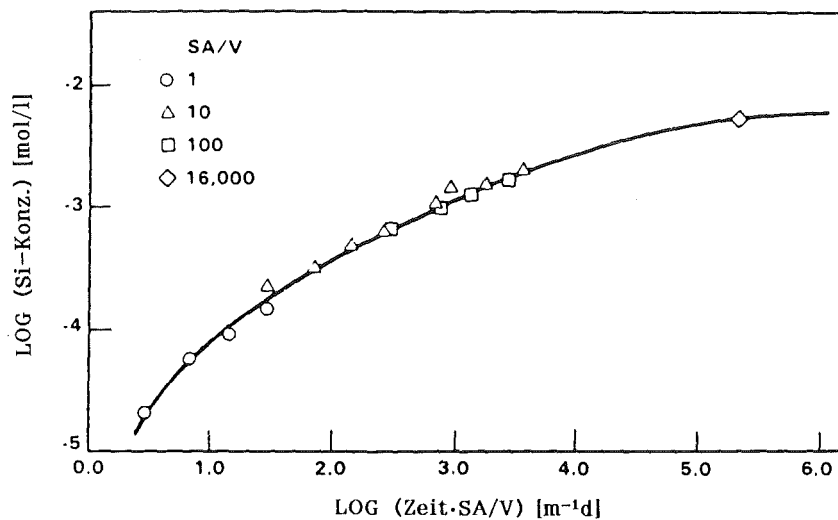
Das Lösungsangebot stellt man allgemein durch das Verhältnis von Glasoberfläche (Surface Area) zum Volumen der Auslaugflüssigkeit (Volume) dar. Die SA/V-Rate bestimmt in starkem Maße sowohl die Kinetik als auch den Mechanismus der Glaskorrosion. Da bei kleinen SA/V-Raten ein großes Lösungsvolumen gesättigt werden muß, wird dazu entsprechend viel Glas umgesetzt. Dagegen wird bei großen SA/V-Raten die Auslaugflüssigkeit schnell mit Korrosionsprodukten angereichert, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit abnimmt. Schließlich kann die starke Anreicherung von Alkaliionen in der Auslauglösung über den Anstieg des pH-Wertes auch zu

einem Wechsel des Reaktionsmechanismus von der überwiegend selektiven Auslaugung zur kongruenten Auflösung führen (Grauer, 1983).

Die Abhängigkeit des Massenverlustes vom Lösungsangebot in statischen Auslaugtests ist in Abb. 5.15 dargestellt.



a)



b)

Abb. 5.15: Normierte Massenverluste (MCC-1, Wasser, 363 K, 14 d) des Glases PNL 76-68 (Pederson et al., 1982).

a) Freisetzung von Ca, Cs, Si, B und Na als Funktion von SA/V

b) Si-Freisetzung als Funktion von Zeit·SA/V.

Abb. 5.15a zeigt für verschiedene Elemente, daß die freigesetzten Mengen mit zunehmendem SA/V abnehmen. Im niedrigen SA/V-Bereich (großes Flüssigkeitsvolumen) wird der Massenverlust unabhängig von der Flüssigkeitsmenge, d.h. die Korrosionsgeschwindigkeit wird nicht mehr durch Sättigungseffekte beeinträchtigt. Aus Abb. 5.15b geht hervor, daß der Verlauf der Siliziumfreisetzung durch das Produkt aus Zeit und SA/V eindeutig bestimmt ist (Chick und Turcotte, 1983). Im Zusammenhang mit der SA/V-Rate ist auch der Einfluß der Oberflächenrauigkeit eines Glases zu sehen: je größer die Rauigkeit, desto größer ist die wahre Oberfläche, die dem Korrosionsangriff ausgesetzt ist. So fanden Buckwalter et al. (1982) beim Übergang von polierten zu geschliffenen Proben (100-er Körnung) eine etwa sechsfache Erhöhung der Siliziumauslaugrate.*

Nach Hughes et al. (1981) läßt sich die Auslaugrate eines HLW-Glases in statischen wie in dynamischen Experimenten durch ein einfaches Modell beschreiben (vgl. Abb. 5.16).

Bei sehr hohen Flußraten wird das Glas mit einer so hohen Menge an Flüssigkeit versorgt, die nicht mit Korrosionsprodukten angereichert ist, daß der Massenverlust des Glases durch die Kinetik der Glaskorrosion begrenzt ist (Begrenzung durch die Auslaugrate). Im mittleren Durchflußbereich reichert sich die Flüssigkeit mit Korrosionsprodukten an, der Massenverlust wird daher von der Rate bestimmt, mit der konzentrierte Flüssigkeit abgeführt und durch frische Lösung ersetzt wird (Begrenzung durch Flußrate). Bei sehr kleinen Durchflußraten wird der Massenverlust schließlich durch den Abtransport von Korrosionsprodukten aus der praktisch stehenden, gesättigten Flüssigkeit bestimmt, also durch Diffusion von Korrosionsprodukten, durch Fällungsreaktionen, oder durch Kolloidbildung.

*Aus diesem Grund wird vielfach die "wahre" mit BET gemessene Oberfläche berücksichtigt. Beim MCC-1-Test wird die geometrische Oberfläche verwendet und eine einheitliche Oberflächenbehandlung der Proben vorgeschrieben.

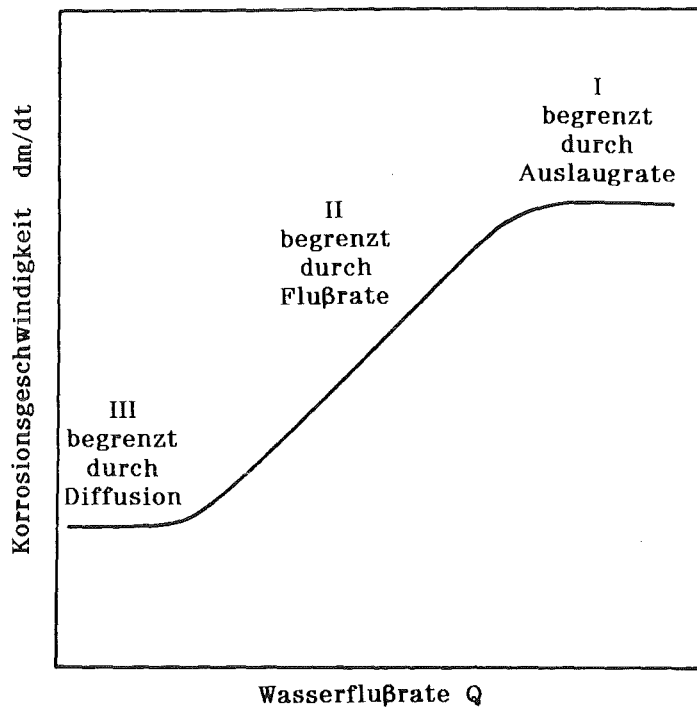


Abb. 5.16: Schematische Darstellung der Abhängigkeit der Korrosionsgeschwindigkeit von Gläsern in Abhängigkeit von der Durchflußrate (Hughes et al., 1981).

5.3.3.3 Einfluß des Druckes

Auslaugexperimente mit erhöhten Drücken wurden meist unter hydrothermalen Bedingungen (Temperaturen über 373 K) durchgeführt, wobei Druck und Temperatur gleichzeitig erhöht wurden. Über den alleinigen Einfluß des Druckes gibt es relativ wenige Veröffentlichungen. Jedoch geht man allgemein davon aus, daß der Einfluß des Druckes auf das Korrosionsverhalten von untergeordneter Bedeutung ist (Stone, 1981). Dies wird durch die Untersuchungen von Rimstidt und Barnes (1980) an reinem SiO_2 , sowie von Wicks et al. (1982) an simuliertem HLW-Glas, gestützt. Bei hydrothermalen Bedingungen wurden keine bzw. relativ geringe Einflüsse des Druckes

festgestellt (Chapman und Savage, 1980; Scholze et al., 1982; Jacquet-Francillon et al., 1983).

5.3.3.3.4 Einfluß der Temperatur

Die Temperatur hat von allen Parametern wohl den stärksten Einfluß auf die Glaskorrosion: durch eine Temperaturerhöhung werden sowohl die kongruente Glasauflösung als auch die selektive Auslaugung beschleunigt.

Nach Arrhenius läßt sich die Temperaturabhängigkeit chemischer Reaktionsgeschwindigkeiten mit folgendem Ansatz beschreiben:

$$\vec{R} = k \cdot \exp(-Q/(R \cdot T)) \quad (11)$$

mit \vec{R} : Reaktionsgeschwindigkeit (hier: Auslaugrate)

k: Konstante

Q: Aktivierungsenergie

R: Allgemeine Gaskonstante

T: Absolute Temperatur

In Abb. 5.17 ist der Temperatureinfluß auf die Korrosionsgeschwindigkeit für eine Reihe von Gläsern zusammengefaßt. Mit der Normierung aller Daten auf eine Auslaugrate von 1 bei 323 K ergibt sich, daß unter Ausschluß von Sättigungseffekten folgende "durchschnittliche" Erhöhungen der Auslaugraten zu beobachten sind (Chick und Turcotte, 1983):

·1 bei 323 K, ·10 bei 368 K, ·100 bei 423 K, ·1000 bei 493 K.

Es ist offensichtlich, daß bei erhöhten Temperaturen der Korrosionsangriff besonders stark ist. Obige Abschätzungen weichen natürlich etwas von der Realität ab, da bei hohen Temperaturen sehr schnell Sättigungseffekte zu einer Verlangsamung der Korrosion führen. Außerdem sind hierbei weder der Einfluß von Phasenneubildungen oder des möglichen Wechsels von Korrosionsmechanismen mit der Temperatur berücksichtigt.

Die Aktivierungsenergien für die Auslaugung von HLW-Gläsern werden zwischen 50 und 80 kJ/mol angegeben (Grauer, 1983). Die Aktivierungsenergie der SiO₂-Auflösung soll je nach Glaszusammensetzung zwischen

50 und 73 kJ/mol liegen. Für die Auslaugung von Na, Cs und Fe aus einem Borosilikatglas wurden 67 kJ/mol gemessen (Barkatt et al., 1981).

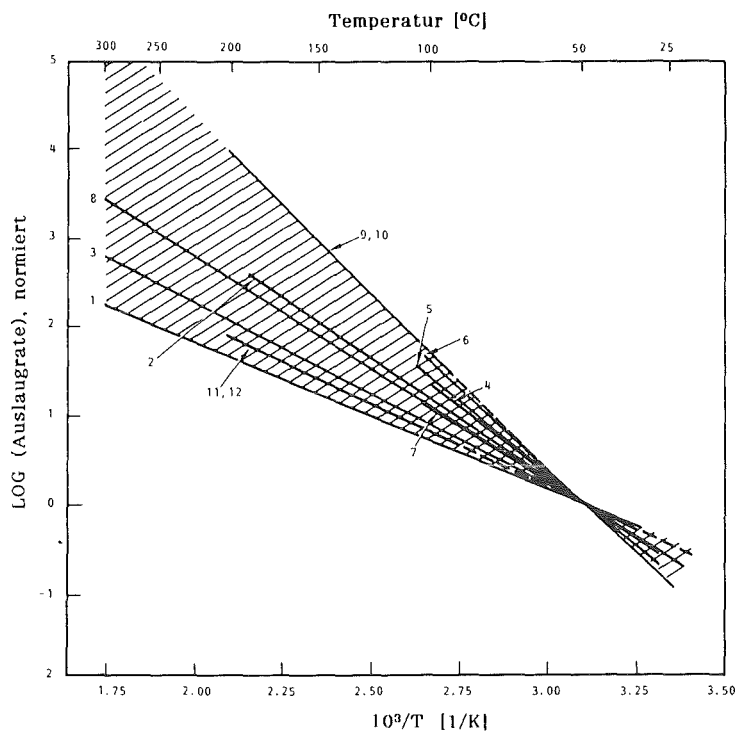


Abb. 5.17: Temperaturabhängigkeit der Auslaugung für verschiedene HLW-Gläser (Auslaugraten normiert auf 1 bei 323 K; nach Chick und Turcotte, 1983). Quellen:

1,2: Westsik et al., 1980 3: Mendel et al., 1981 4-7: Boulton et al., 1979 8: Westsik und Peters, 1981 9-12: Chick und Buckwalter, 1980.

5.3.3.3.5 Einfluß von Oberflächenschichten (Surface Layers)

Da sich Gläser in den meisten Fällen nicht kongruent auflösen, ergibt sich normalerweise eine veränderte Schicht an der Oberfläche des Glases, deren Zusammensetzung von der des nicht angegriffenen Glases abweicht. Zusätzlich findet man häufig an der Oberfläche eine dünne Schicht, die z.B. durch einen Fällungsmechanismus entstanden sein kann. Mit Hilfe von oberflächenanalytischen Methoden, z.B. SIMS, lassen sich die Konzentrationsveränderungen in Konzentrationsprofilen erfassen. Als Beispiel sind in Abb. 5.18 die mit SIMS ermittelten Konzentrationsprofile für das Glas ABS 39

nach einem MCC-1-Test (28 d, 363 K in Wasser) dargestellt. Daran zeigt sich eine dünne, äußere Schicht, in der Ionen mit hoher Wertigkeit (z.B. Al, Fe, Zr, Y) angereichert sind. Da es sich um ein Zink-freies Glas handelt, zeigt sich keine Anreicherung von Cäsium in der äußeren Schicht, wie sie typischerweise bei Zink-haltigen Gläsern (z.B. PNL 76-68) auftritt. Die Zone 2 ist stark an Natrium, Lithium und Bor verarmt. Die parallelen Profile letzterer Elemente weisen darauf hin, daß es sich hierbei nicht nur um eine Alkaliauslaugung, sondern eher um eine völlige Netzwerkauflösung handelt.

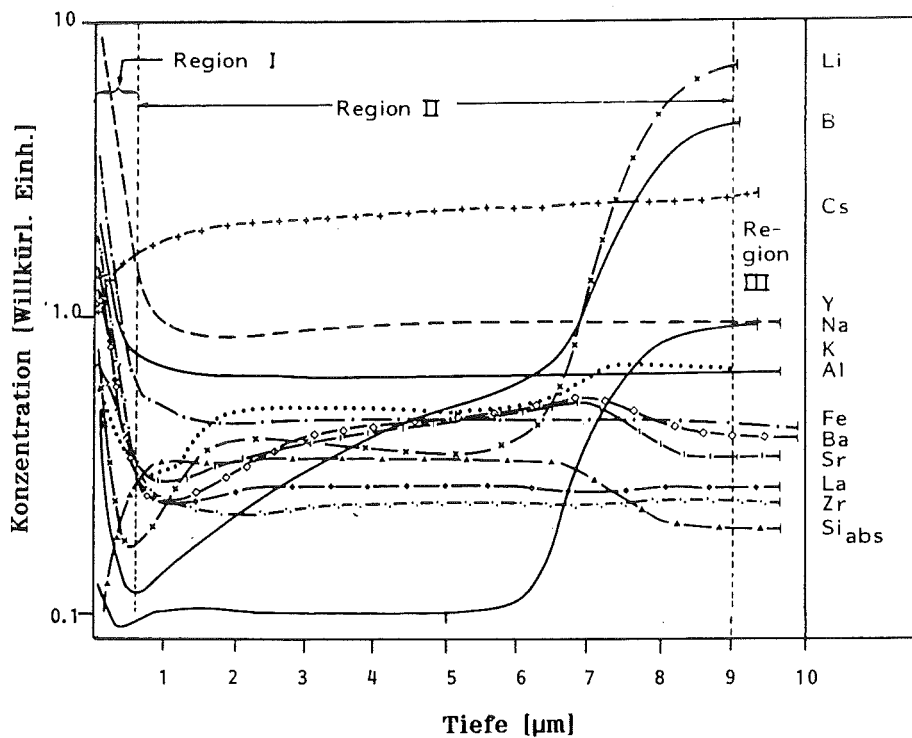


Abb. 5.18: SIMS-Konzentrationsprofile am schwedischen Glas ABS 39 nach 28 Tagen Auslaugung in zweifach destilliertem Wasser bei 363 K (MCC-1); Atmosphäre über dem Wasser 80%N₂/20%O₂ (Clark und Hench, 1983).

Nach Grauer (1985) lassen sich die wesentlichen Ergebnisse der vielfältigen Untersuchungen von Oberflächenschichten wie folgt zusammenfassen:

1. Bei Auslaugexperimenten an Borosilikatgläsern bildet sich eine SiO₂-reiche Oberflächenschicht aus, auch bei pH-Werten größer als 9.

2. Für Bor und Natrium (meist auch für Lithium) ergeben sich parallele Konzentrationsprofile.
3. Metalle, die schwer lösliche Hydroxide und Oxide bilden, sind gelegentlich in einer dünnen, äußeren Schicht angereichert, jedoch meist über die ganze Korrosionszone verteilt. Kationen, die schwer lösliche Carbonate bilden (Erdalkalimetalle und Seltene Erden), werden auch in dieser Korrosionsschicht zurückgehalten.
4. Bei Zink-haltigen Gläsern bilden sich Zink-reiche äußere Schichten aus, die Cäsium zurückhalten.
5. Bei Temperaturen unter 373 K ergeben sich praktisch keine kristallinen Umwandlungsphasen.

Da die Ausbildung solcher Schichten als auch die Bildung von Reaktionsprodukten von einer Vielzahl von Parametern (z.B. Glaszusammensetzung, Lösungsangebot und -zusammensetzung, Temperatur) abhängt, sind die Ergebnisse schwer zu verallgemeinern. Dies erklärt auch, daß über die Schutzwirkung von Oberflächenschichten recht gegensätzliche Meinungen bestehen.

Chick und Pederson (1984) demonstrierten an vier verschiedenen Gläsern in Wasser bei 363 K (MCC-1), daß die Oberflächenschichten keine oder nur geringe Schutzfunktion besitzen. Grambow und Strachan (1984) fanden für die Korrosion in Wasser unter gleichen Bedingungen ähnliche Ergebnisse, wiesen jedoch in Mg-haltigen Lösungen Schichten mit Schutzfunktion nach. Eine Auswertung zahlreicher Daten durch Conradt et al. (1985) führte zu der Vermutung, daß Oberflächenschichten die Kinetik der Auslaugung in solchen Systemen begrenzen, in denen anfangs besonders hohe Korrosionsraten auftreten. In weiteren Untersuchungen wiesen Conradt et al. (1986) am Glas SM 58 nach, daß die Oberflächenschichten in Q-Lauge bei Temperaturen zwischen 393 K und 473 K keine Schutzfunktion haben.

5.3.3.3.6 Einfluß der Glaszusammensetzung

Über den Einfluß der Glaszusammensetzung auf die Korrosionsbeständigkeit von HLW-Gläsern wurden zahlreiche Untersuchungen durchgeführt. Einige allgemeine Prinzipien wurden schon unter 5.1.1 erläutert. So führt eine Zunahme des Gehaltes an Netzwerkwandlern (Li, Na, K) zur Schwächung der

Glasstruktur und damit zur Abnahme der Korrosionsbeständigkeit. Die selektive Alkaliauslaugung steigt dabei in der gegebenen Reihenfolge an.

Die Beständigkeit des Glases wird verbessert, sofern es - bei gleichem Molgehalt - verschiedene Alkaliionen, z.B. Natrium und Lithium, enthält. Dieser Mischalkaliefekt ist bei einem Molverhältnis von etwa eins am größten (Hall et al., 1976).

Durch den Einbau von Al_2O_3 in das Glasnetzwerk werden Trennstellen geschlossen und so vor allem die Alkalibeständigkeit der Gläser verbessert (vgl. Abb. 5.3). Der Zusatz von Zirkon und Titan führt über die Bildung von passivierenden Oberflächenschichten zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit (Grauer, 1983).

Die selektive Alkaliauslaugung wird weiterhin durch den Zusatz von Oxiden zweiwertiger Metalle (Ca, Mg, Sr, Ba, Cd) als Netzwerkwandler vermindert. Zinkoxid und Bleioxid verbessern die Alkalibeständigkeit, verschlechtern aber das Verhalten gegenüber Säuren (Grauer, 1983).

Durch B_2O_3 -Zusätze wird der Diffusionskoeffizient der Alkaliionen reduziert und zusätzlich der pH-Wert der Lösung über die Neutralisation der gelösten Alkalioxide durch Borsäure stabilisiert. Nach Untersuchungen von Harvey und Jensen (1982) steigt bei Gläsern der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2$ die Korrosionsbeständigkeit bei $x > 4$ stark an. Wie auch die Untersuchungen von Adams und Evans (1978) zeigten, hängt dies mit der Koordination des Bors zusammen: $x=4$ ist der kleinste SiO_2 -Gehalt, bei dem noch alle Boratome tetraedrisch über Sauerstoff mit vier Siliziumatomen koordiniert sind.

Bei PNL wurden systematische Untersuchungen über den Einfluß einzelner Oxide auf die Korrosionsbeständigkeit von HLW-Gläsern unter verschiedenen Bedingungen (pH 4, pH 9, Soxhlet) durchgeführt (Chick et al., 1980; Mellinger und Chick, 1979; Ross und Mendel, 1979). Abb. 5.19 zeigt den Einfluß der Änderung der Glaszusammensetzung auf die Korrosionsbeständigkeit im Soxhlet-Test. Darin zeigt sich u.a. der besonders günstige Effekt von Al_2O_3 -Zusätzen.

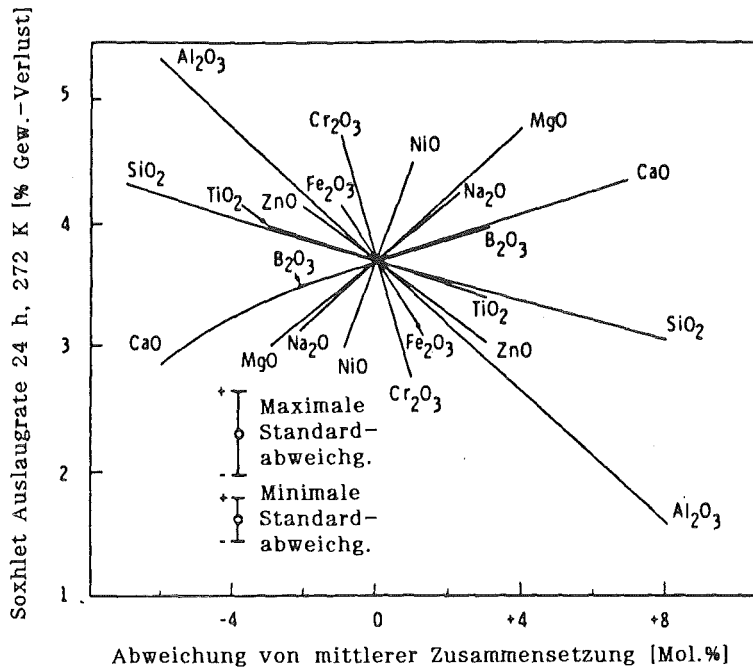


Abb. 5.19: Einfluß der Änderung der Glaszusammensetzung auf die Korrosionsbeständigkeit im Soxhlet-Test (McElroy, 1979).

5.3.3.3.7 Einfluß von partieller Entglasung

Die Korrosionsbeständigkeit von HLW-Gläsern kann durch partielle Kristallisation sowohl verschlechtert als auch verbessert werden. Besitzt beispielsweise die Kristallphase einen höheren SiO_2 -Gehalt bzw. einen geringeren Alkaligehalt als das Basisglas, so kann dies zu einer schlechteren Korrosionsbeständigkeit des Restglases führen.

Die Kinetik der Kristallbildung ist stark von der Zusammensetzung abhängig; sie wird häufig durch ZTU-Diagramme erfaßt. Nach Abb. 5.20 ist sogar bei Temperaturen unterhalb von 773 K bei manchen Borosilikatgläsern nach ausreichend langer Wärmebehandlung noch mit teilweiser Entglasung zu rechnen. Andererseits durchlaufen die Gläser beim Abkühlen aus der Schmelze auch die Temperaturen mit maximaler Kristallwachstumsgeschwin-

digkeit, so daß bei vielen Gläsern mit - zumindest geringer - Kristallisation zu rechnen ist.

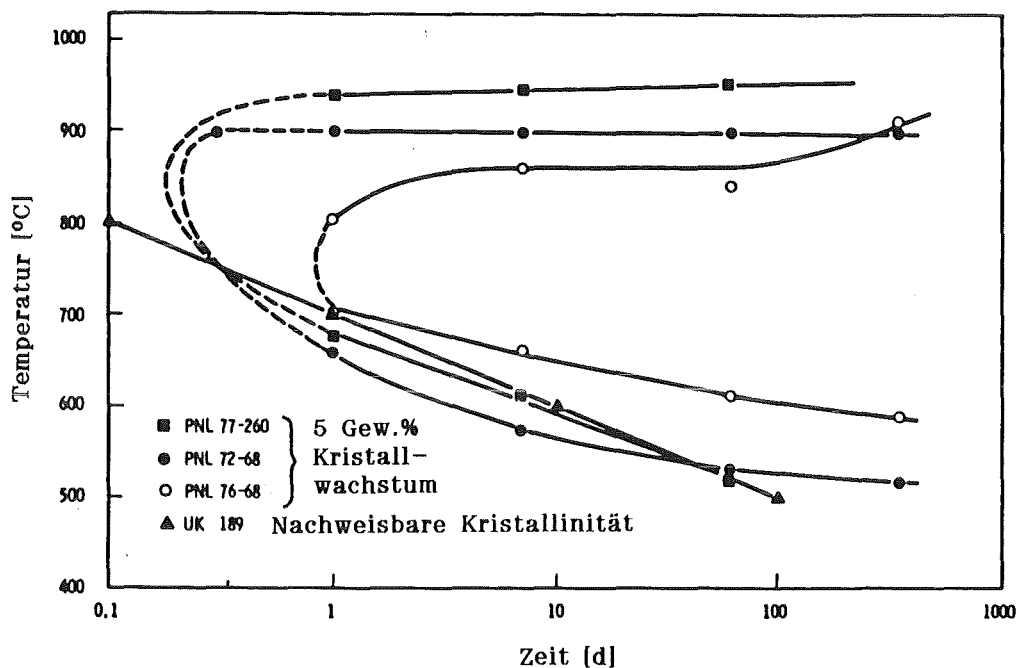


Abb. 5.20: Zeit-Temperatur-Transformations-Diagramme verschiedener HLW-Gläser (Malow et al., 1980; Turcotte et al., 1980).

Die Korrosionsbeständigkeit teilkristallisierter Gläser war daher Gegenstand einer Reihe von Untersuchungen. Nach PNL-Ergebnissen überwiegt der Einfluß der Glaszusammensetzung denjenigen einer teilweisen Entglasung (Wald und Westsik, 1979). Auch im Rahmen der EG wurde diese Problematik mehrfach untersucht. Wie Abb. 5.21 zeigt, wurde bei einem von 4 verschiedenen Borosilikatgläsern nach Temperung zwischen 970 und 1000 K eine Erhöhung der Auslaugrate um etwa eine Größenordnung festgestellt. Nach einer anderen Untersuchung ist die Erhöhung der Auslaugraten sehr elementspezifisch (Jacquet-Francillon et al., 1983). Interessanterweise lag bei drei verschiedenen Gläsern die Cäsium-Auslaugrate nach einer Wärmebehandlung von 48 h bei 1073 K jeweils bei etwa $10^{-3} \text{ gm}^{-2}\text{d}^{-1}$. Bei einer neueren japanischen Arbeit (Mitamura et al., 1986) wurde die Auslaugung von Sr, Ba und Mo durch Teilkristallisation verringert, während die Natrium-Auslaugung etwa um den Faktor 3 anstieg.

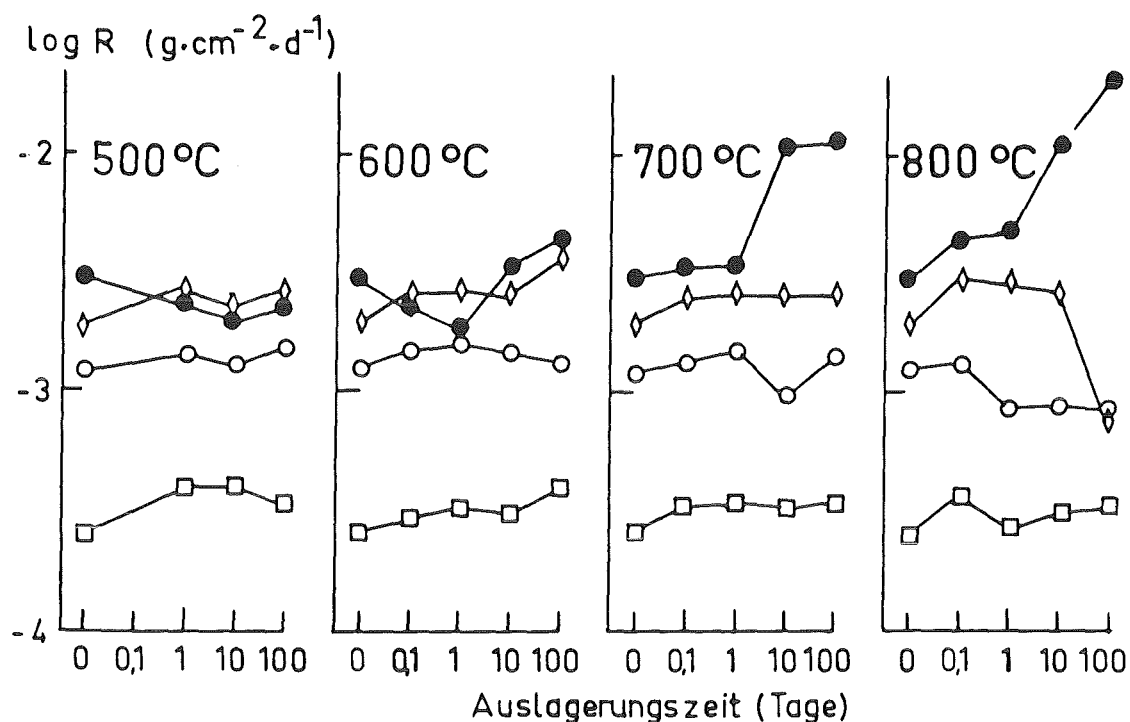


Abb. 5.21: Soxhlet-Auslaugraten verschiedener Borosilikatgläser als Funktion der Wärmebehandlungstemperatur und -zeit (Malow et al., 1980). \square UK209 \circ UK189 \bullet SON58.30/20-U2 \diamond VG98/3.

Nach den Untersuchungen von Marples (1981) zur phasenselektiven Auslaugung kann davon ausgegangen werden, daß die gebildeten Kristallphasen allgemein bei der Korrosion der teilkristallisierten Gläser weniger stark angegriffen werden als die Restglasphasen.

Um zuverlässige Aussagen zur Langzeitstabilität von Gläsern treffen zu können, sind ZTU-Diagramme höchstens für Abschätzungen hilfreich. Auch theoretische Ansätze, nach denen keine nennenswerte Kristallisation erfolgen soll (vgl. Boulos et al., 1980) können nur teilweise zur Klärung beitragen, da sie i.d.R. den Einfluß radioaktiver Strahlung außer acht lassen (vgl. hierzu 5.4).

5.3.3.3.8 Wechselwirkungen mit anderen Stoffen

Untersuchungen zum Verhalten des Gesamtsystems von Abfallgebinde und seiner näheren Umgebung (Waste Package Concept) haben gezeigt, daß das Zusammenwirken von Abfallform, Behälter, Overpack und Backfill die Mobilisierung von Radionukliden entscheidend beeinflussen kann (Roy, 1982).

Der Einfluß verschiedener Behälterwerkstoffe auf das Korrosionsverhalten des Glases PNL 76-68 wurde von Buckwalter und Pederson (1982) mit MCC-1-Tests untersucht. Dabei wurden jeweils Auslaugbehälter aus dem betreffenden Werkstoff verwendet. Wie Abb. 5.21 zeigt, wird die Siliziumauflösung in Behältern aus Blei und Aluminium verringert. Dies wird durch die Adsorption von Aluminium und Blei an der Glasoberfläche, sowie durch eine Pufferung des pH-Wertes im Falle von Aluminium, erklärt. Es ist offensichtlich, daß die korrosionsbeständigen Werkstoffe keinen Einfluß ausüben. In Gegenwart von Eisen wird die Glaskorrosion jedoch - unabhängig von der Art der Auslaugflüssigkeit - erheblich verstärkt (McVay und Buckwalter, 1983; Shade et al., 1984), was auf die Bildung von Eisen-Silikaten zurückgeführt wird, wodurch die Silizium-Konzentration verringert wird.

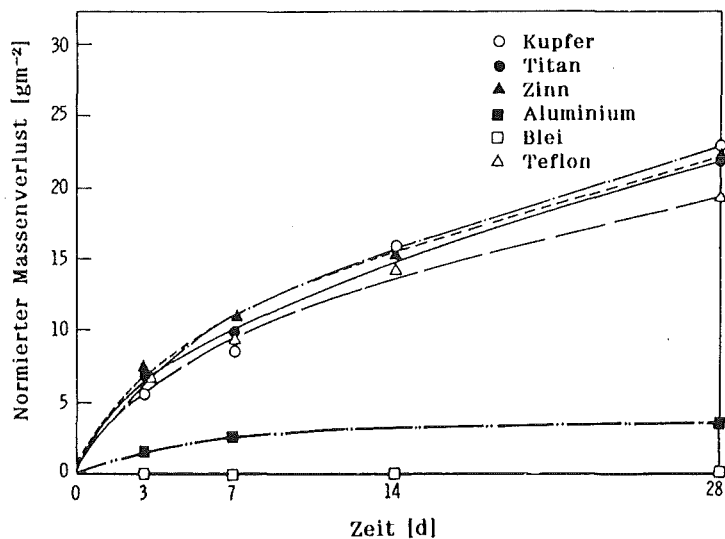


Abb. 5.21: Einfluß des Behältermaterials auf die Silizium-Auflösung im MCC-1-Test (Wasser); die Analyse der Auslaugflüssigkeit im Bleibehälter zeigt keinen Hinweis auf Glaskorrosion (Buckwalter und Pederson, 1982).

Auslaugtests von Barkatt et al. (1984) mit regelmäßigem Austausch der Auslaugflüssigkeit ergaben, daß Blei die Silizium-Auflösung unterdrückt, jedoch nicht die Auflösung des HLW-Glases als Ganzes verhindern kann. Während Edelstahl (AISI-304-L) nur die Calcium- und Strontium-Auslaugung reduziert, haben Aluminium und Aluminiumoxid offenbar generell eine positive Auswirkung auf das Korrosionsverhalten von HLW-Gläsern, insbesondere von aluminiumarmen Gläsern. Barkatt et al. führen dies auf die Bildung von unlöslichen Aluminosilikaten zurück.

5.3.3.4 Modelle zur Langzeitextrapolation der Glaskorrosion

Die empirisch ermittelten Daten von Auslaugexperimenten lassen sich häufig durch folgende Gleichung approximieren:

$$NL_i = K \cdot t^n \quad (12)$$

mit NL_i : normierter Massenverlust
 K: Konstante
 t: Zeit
 n: Exponent mit Wert ≤ 1

Logarithmiert man diese Gleichung, so erhält man:

$$\log(NL_i) = \log(K) + n \cdot \log(t) \quad (13)$$

Ist diese Beziehung erfüllt, so ergibt sich demnach in doppeltlogarithmischer Darstellung eine Gerade, deren Steigung dem Exponenten n entspricht. Bei $n = 0,5$ ist der Auslaugmechanismus vorwiegend selektive Auslaugung (Ionenaustausch), was zur Bildung einer Alkali-verarmten Zone führt. Dagegen handelt es sich bei $n = 1,0$ um die kongruente Auflösung der Glasmatrix. Die Werte für n liegen in der Praxis allerdings häufig zwischen 0,5 und 1, jedoch treten - meist bei höheren Temperaturen - auch Werte $< 0,5$ auf (Malow, 1982). Negative Werte von n werden auf die Bildung von Niederschlägen an der Glasoberfläche zurückgeführt (Clark et al., 1982). In Abb. 5.22 ist $n \sim 0,7$ für Temperaturen bis einschließlich 423 K, bei 523 K wird $n \sim 0,2$. Damit scheiden bei dieser Temperatur selektive Auslaugung und kongruente Auflösung als Mechanismus aus.

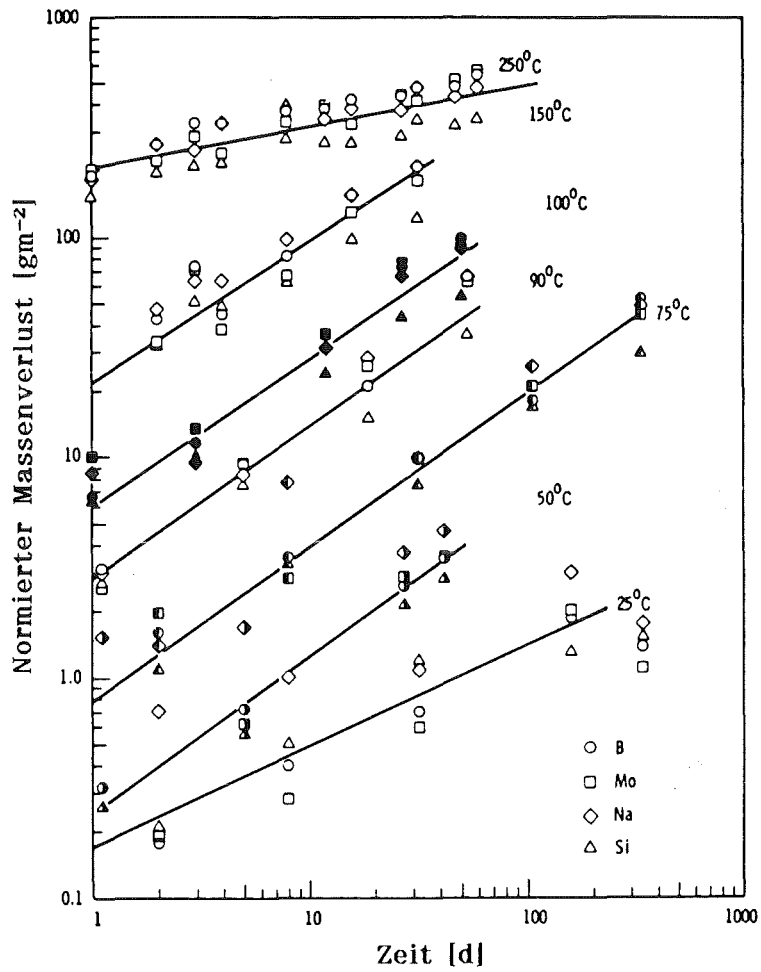


Abb. 5.22: Zeit- und Temperaturabhängigkeit der Auslaugung von PNL 76-68-Glas (Westsik und Peters, 1981).

Vielfach wird auch die Glasauflösung als Kombination von kongruenter Auflösung und diffusionskontrolliertem Ionenaustausch beschrieben mit dem Ansatz:

$$NL_t = a \cdot t^{0,5} + b \cdot t \quad (14)$$

mit NL_t : Normierter Massenverlust
 t : Auslaugzeit
 a, b : Konstante

Altenhein und Lutze (1982) berücksichtigen in einem ähnlichen Ansatz zusätzlich die Temperaturabhängigkeit der Auslaugrate (LR) über einen Arrhenius-Term:

$$LR(t,T) = n \cdot A \cdot \exp(-b/T) \cdot t^{n-1} \quad (15)$$

Dabei werden die Werte für n , A und b empirisch ermittelt. n ergibt sich aus dem Anstieg der Geraden in dem Plot $\log(LR)$ über $\log(t)$. A und b , das die Aktivierungsenergie enthält, werden aus einem Arrheniusplot bestimmt. Bei der Berechnung des Massenverlustes eines Glasblockes beim Angriff einer Salzlauge wurden bei Annahme einer Anfangstemperatur von 473 K verschiedene Werte für den Exponenten n durchgetestet. Die Massenverluste innerhalb von 10000 Jahren lagen in allen Fällen deutlich unterhalb von 1 Gew.%. Allerdings wurde bei dieser Berechnung die Temperaturabhängigkeit von n nicht korrekt erfaßt und es wurde unterstellt, daß keinerlei Lösungsaustausch erfolgt.

Grambow (1983) beschreibt die Glasauflösung als Kombination einer Vorwärtsreaktion k^+ (kongruente Netzwerkauflösung gemäß Gl. (8)) und einer Rückwärtsreaktion k^- (Niederschlagsbildung von Si-OH-Gruppen):

$$dNL_i/dt = k^+ + k^- \quad (16)$$

mit NL_i : Normierter Massenverlust gemäß Gl. (5) [gm^{-2}]
 t : Zeit [d]
 k^+ : Geschwindigkeit der Vorwärtsreaktion [$gm^{-2}d^{-1}$]
 k^- : Geschwindigkeit der Rückwärtsreaktion [$gm^{-2}d^{-1}$]

Nach Einstellung einer konstanten Auslaugrate ergibt sich die Rückreaktion als Funktion der Sättigungskonzentration c_s . Daher gilt:

$$dNL_i/dt = k^+ \cdot (1-c/c_s) \quad (17)$$

mit c : Konzentration zur Zeit t [mol/l]
 c_s : Sättigungskonzentration [mol/l]

Freude et al. (1985) führten anhand dieses Modells auf der Basis experimenteller Daten für verschiedene Gläser eine Langzeitextrapolation durch. Wie Abb. 5.23 zeigt, sind bei einem Glasblock aus dem Borosilikatglas C-31-3 EC nach 100 Jahren bei einer Temperatur von 473 K bereits mehr als 20% angegriffen. An der oberen Kurve wird deutlich, daß sich im Falle von

Bruchbildung infolge unkontrollierter Abkühlung das Glas nach 100 Jahren praktisch vollständig aufgelöst hat.

Der Vergleich dieser konservativen Langzeitextrapolation (lineare Zeitabhängigkeit, Temperatur 473 K, Vernachlässigung der Schutzwirkung eines Containments oder möglicher passivierender Schichten) mit der obigen Extrapolation von Altenhein und Lutze demonstriert die Bandbreite, mit der solche Voraussagen behaftet sein können. Dies beruht einerseits natürlich auf den unterschiedlichen Modellen und Randbedingungen, andererseits auch auf der Grundproblematik, daß in Kurzzeitexperimenten gewonnene experimentelle Daten als Eingangsparameter für Modelle zur Langzeitextrapolation verwendet werden müssen.

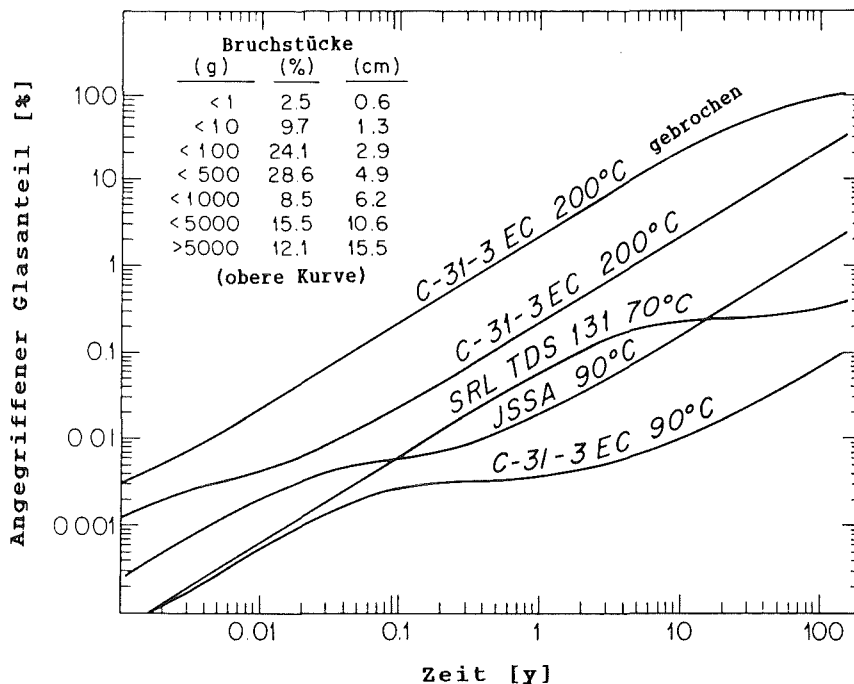


Abb. 5.23: Korrosion von Glasblöcken gleicher Größe (Höhe 0,5 m, ϕ 0,34 m) aber unterschiedlicher Zusammensetzung als Funktion der Zeit (Freude et al., 1985). $SA/V = 10 \text{ m}^{-1}$; $T = 473 \text{ K}$.

5.3.4 Korrosionsbeständigkeit von Synroc

In zahlreichen australischen Veröffentlichungen wird die Korrosionsbeständigkeit von Synroc dargestellt. Trotz teilweise für Glas nachteiliger Versuchsbedingungen (dynamische Testverfahren) ist es offensichtlich, daß Synroc eine deutlich höhere Korrosionsbeständigkeit als Borosilikatglas besitzt - insbesondere unter hydrothermalen Bedingungen.

Ausführliche Untersuchungen zum Zusammenhang zwischen Struktur und Korrosionsbeständigkeit von Synroc wurden von Myhra et al. (1985, 1986) durchgeführt. Als Hauptmechanismus der Korrosion geben sie - neben dem Abbau des Titanat-Gitters - die selektive Auslaugung von Alkali- bzw. Erdalkalitionen an.

5.3.4.1 Selektive Auslaugung von Synroc

Das Korrosionsverhalten von Synroc bei 368 und 473 K in Wasser ist in Abb. 5.23 dargestellt. Die Auslaugraten liegen mindestens zwei Größenordnungen niedriger als bei dem Borosilikatglas PNL 76-68, das zum Vergleich mit eingezeichnet ist. Die Alkali- und Erdalkalimetalle werden deutlich schneller ausgelaugt als Titan, Zirkon, Neodym und Uran. Die anfänglich hohe Korrosionsgeschwindigkeit und die Änderung der Kinetik nach einigen Tagen sind typisch bei Synroc-Produkten. Myhra et al. erklären dies durch den selektiven Angriff auf die Zwischenkornschichten und Tripelpunkte. In diesen - überwiegend amorphen - Strukturen treten Alkali- und Erdalkalimetalle bevorzugt auf und unterliegen daher einem selektiven Angriff durch Ionenaustausch (vgl. 5.3.3.2). Während der Synroc-Herstellung sollen Cäsiumdämpfe in Mikroporen eingeschlossen werden, die sich bei der Abkühlung an den Porenoberflächen niederschlagen. Oberflächennahe Mikroporen, in denen Zwischenkornschichten enden, stellen daher ein zusätzliches Reservoir an Cäsium zur Verfügung, das leicht ausgelaugt werden kann.

Langfristig werden Alkali- und Erdalkalitionen jedoch auch selektiv aus den Wirtsphasen von Synroc ausgelaugt. Allerdings soll dieser Angriff auf Synroc-Phasen, bei denen die Ionen an feste Gitterplätze gebunden sind (z.B. Cs^+ und Ba^{2+} in Hollandit, Ca^{2+} in Perowskit), wesentlich schwächer

als bei Gläsern sein. Myhra et al. belegen dies mit den - im Vergleich zu Gläsern - dünnen, selektiv angegriffenen Schichten (~200 nm nach 20 Tagen bei 623 K).

Einige Autoren kamen zu dem Ergebnis, daß die allgemein gute Korrosionsbeständigkeit von Synroc nicht bezüglich der Cäsium-Auslaugung gegeben ist. Aufgrund der Ergebnisse von Myhra et al. (1985, 1986) sind diese Versuche jedoch wohl neu zu bewerten. Die Gründe für hohe Cäsiumauslaugraten mögen teilweise in zu kurzen Versuchszeiten liegen (Kennedy et al., 1982), teilweise in silikatischen Zusatzphasen, die nur in der Sonderform Synroc-D vorkommen (Ryerson et al., 1983; Stone, 1982), teilweise in Synroc-Proben schlechter Qualität (Coles und Bazan, 1982).

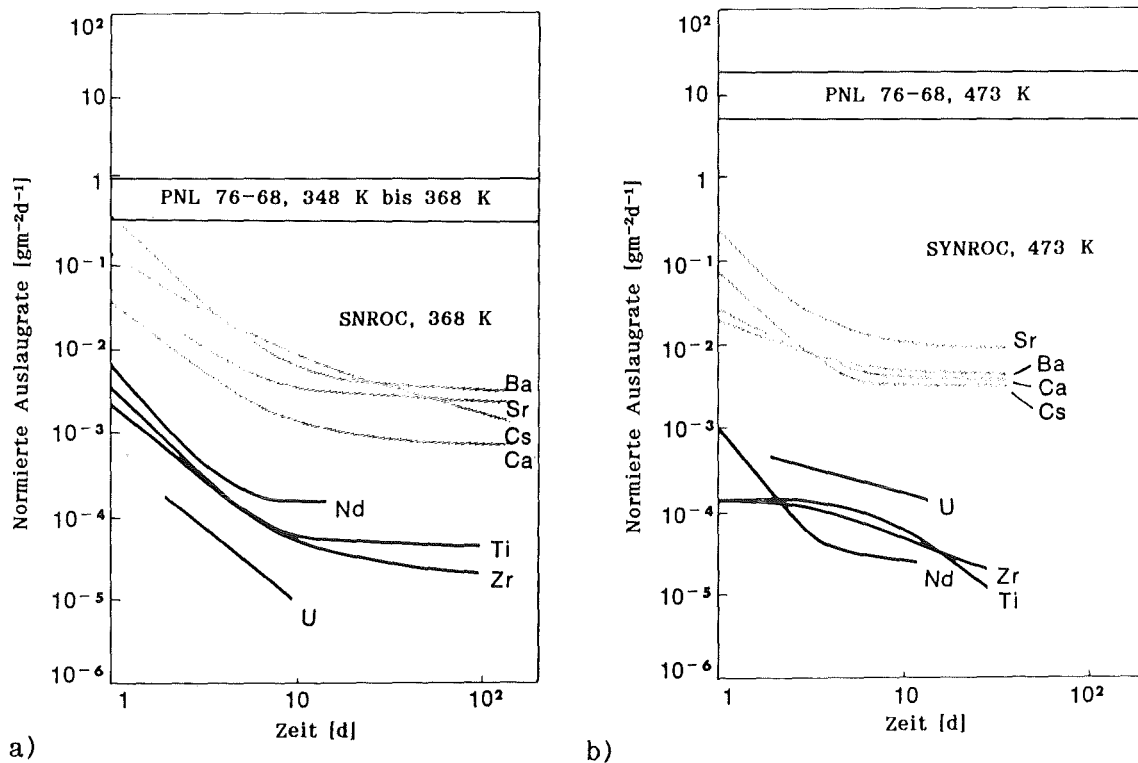


Abb. 5.23: Vergleich des Korrosionsverhaltens von Synroc mit 9 Gew.% HLW und dem Borosilikatglas PNL 76-68 in Wasser (Ringwood, T., 1982). IAEA-Test in dest. H₂O mit periodischem Austausch der Lösung, Auslaugraten gemäß Gl. (7).

a) Synroc bei 368 K; PNL 76-68 bei 348 bis 368 K

b) Synroc und PNL 76-68 bei 473 K.

Die Versuche von Coles und Bazan wurden in einer Durchflußapparatur (30 ml/d) an Synroc-C durchgeführt, sowohl an pulverisierten als auch an monolithischen Proben. Die Ergebnisse wurden auf die BET-Oberfläche (Gas-Adsorptionsmethode) bezogen. Während die Ba-, Sr- und Ca-Auslaugraten der pulverisierten und monolithischen Proben recht gut übereinstimmten, lagen die Cs-Auslaugraten der pulverisierten Proben um etwa einen Faktor 5 höher (Abb. 5.24). Dies ist nach Myhra et al. (1986) auf die schlechte Qualität der Synroc-Proben zurückzuführen. Die verhältnismäßig hohe Porosität der Proben (5%) führte dazu, daß bei dem pulverisierten Material zahlreiche Mikroporen nahe der Oberfläche genügend Cäsium zur Verfügung stellten, das über schnelle Diffusionswege von Zwischenkornschichten zugänglich war. Da sowohl Cäsium als auch Barium im Hollandit aufgenommen werden, beim Barium allerdings die Auslaugraten des monolithischen und pulverisierten Materials gleich waren, ergibt sich ein weiterer Hinweis darauf, daß ein Teil des Cäsiums in einer weniger beständigen Form vorkam.

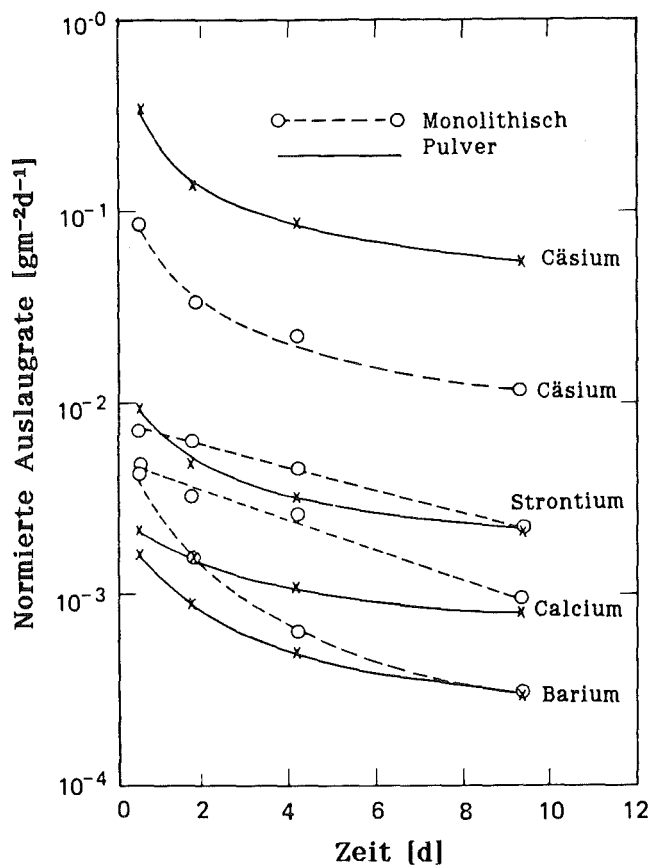
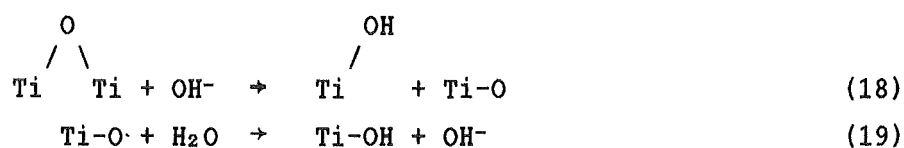


Abb. 5.24: Auslaugraten von pulverisiertem und monolithischem Synroc niedriger Dichte (~95% T.D.), nach Coles und Bazan (1982).

Bei einwandfrei produziertem Synroc dürften sich demnach keine überhöhten Cäsium-Auslaugraten ergeben (geringer Anteil cäsiumhaltiger Mikroporen; vgl. Abb. 5.23 und Kesson, 1983).

5.3.4.2 Abbau des Titanat-Gitters

In Analogie zur kongruenten Auflösung des Glasnetzwerkes kann das Titanat-Gitter durch Hydrolyse nach folgendem Reaktionsschema angegriffen werden:



Tab. 5.3: Normierte Auslaugraten (MCC-1, 363 K, 28 d) von Synroc und Borosilikatglas PNL 76-68 in Wasser (Ringwood und Kelly, 1986).
¹nicht verfügbar ²Synroc-Daten beziehen sich auf Ti und Zr, Glas-Daten auf Si und B.

	Auslaugrate [gm ⁻² d ⁻¹]	
	Synroc-C	PNL 76-68
Global	0,005	0,42
Al	<0,01	¹
Ba	0,036	¹
Ca	0,0065	0,068
Cs	0,033	1,03
Mo	0,12	1,40
Sr	0,010	0,075
Ti/Si ²	<0,00005	0,73
Zr/B ²	<0,0006	1,12

Der Angriff von OH⁻ führt zur Zerstörung der Titanat-Oktaeder und ergibt eine schwächere, hydrolisierte Schicht, in die Wasser und H₃O⁺ über

Wasserstoffbindungen eingebaut werden können. Da die Titanauslaugraten von Synroc überwiegend extrem niedrig sind, ist - im Vergleich zur Glaskorrosion - dieser Angriff auf das Titanat-Gitter allerdings ziemlich schwach (vgl. Tab. 5.3).

5.3.4.3 Der Einfluß leicht löslicher Phasen

Sofern Synroc in oxidierender Umgebung hergestellt wird, tritt nach Myhra et al. (1985) das leicht lösliche Cs_2MoO_4 auf (vgl. auch Kesson, 1983). Zusätzlich entsteht in oxidierender Umgebung CsAlTiO_4 und eine weitere nicht identifizierte Phase, die Cs, Ca, Fe und Mo enthält. Daher kommt der Einhaltung reduzierender Bedingungen bei der Synroc-Herstellung besondere Bedeutung zu (vgl. 4.2.2). Falls Silizium in hinreichender Menge als Verunreinigung im HLW auftritt, bildet sich das leicht lösliche Pollucit ($\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$). Daher wird eine routinemäßige Kontrolle der Si-Konzentration bei der Synroc-Herstellung empfohlen. Das aluminiumhaltige Magnetoplumbit bildet sich, wenn Al_2O_3 in Form von Partikeln $>1 \mu\text{m}$ im Precursor vorkommt und die Mischung nicht homogen genug ist. Ca und Sr werden aus dieser Phase schneller ausgelaugt (etwa bis zu einem Faktor 10). Schließlich kann eine Phase, die Mo^{6+} , Te, Tc und Ru enthält, auftreten, sofern bei der Herstellung die Beimischung von metallischem Titan nicht ausreichend homogen erfolgt (Myhra et al., 1985).

Allgemein sollte die Bildung solcher Minoritätsphasen durch eine kontrollierte Prozeßführung bei der Herstellung weitgehend vermieden werden. In diesem Fall dürfte der nachteilige Einfluß etwaiger Restphasen auf die Korrosionsbeständigkeit von Synroc überwiegend auf Kurzzeitexperimente beschränkt sein. Allerdings wird sich in manchen Fällen sicher kein Si-freier Abfallstrom einhalten lassen, was die Anwendung der Synroc-Technologie entsprechend einschränkt.

5.3.4.4 Weitere Einflüsse

Der Einfluß unterschiedlicher *Wastebeladungen* auf die Korrosionsbeständigkeit von Synroc wurde mehrfach untersucht (Ringwood et al., 1981; Oversby und Ringwood, 1982; Ringwood, T., 1982; Reeve et al., 1983a). Wie Abb. 5.25 zeigt, wird die Korrosionsbeständigkeit bei 368 und 473 K nur unwesentlich durch die Erhöhung der HLW-Simulatbeladung von 9 auf 20 Gew.% beeinflusst.

Auch das *Korrosionsverhalten einzelner Synroc-Phasen* war Gegenstand verschiedener Experimente. Kesson (1983) untersuchte das Auslaugverhalten von Cäsium in Hollandit. Er weist besonders auf die Problematik der einwandfreien Fixierung des Cäsiums im Hollandit hin und empfiehlt, wie bei der Synroc-Herstellung, eine reduzierende Atmosphäre (2% Titan-Beimischung, vgl. 4.2.2 und 5.3.4.3).

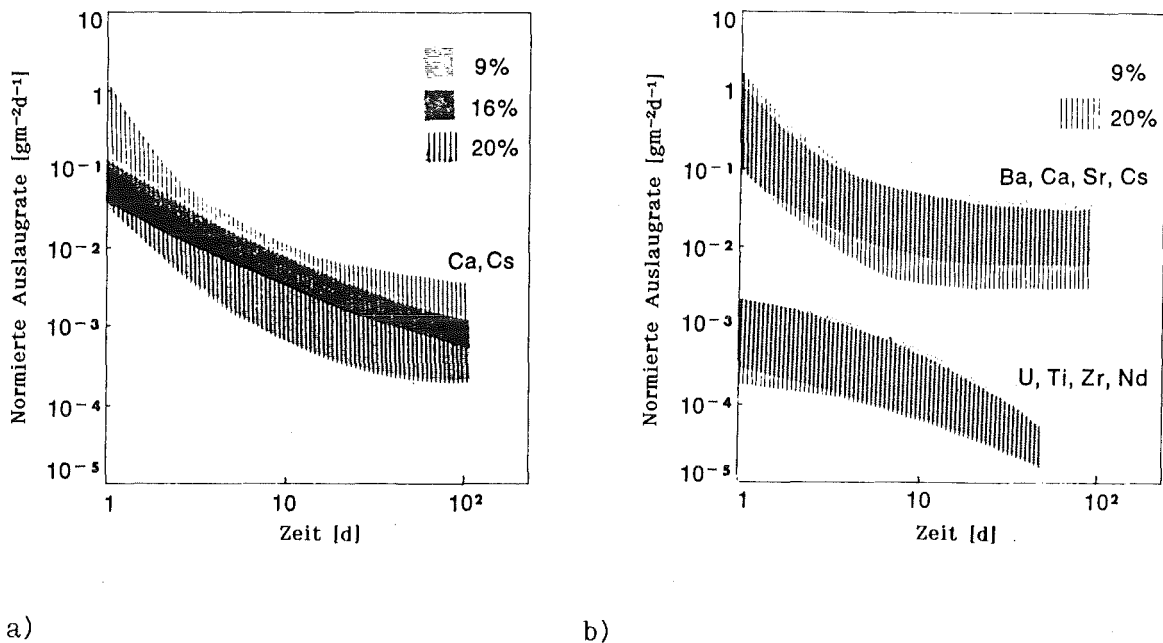


Abb. 5.25: Synroc-Auslaugraten bei verschiedenen Gehalten an simulierten HLW-Oxiden (Ringwood, T., 1982). IAEA-Test in dest. H_2O mit periodischem Austausch der Lösung, Auslaugraten gemäß Gl. (7).
a) bei 368 K b) bei 473 K

Bei Einhaltung dieser Bedingungen stimmen die Cäsium-Auslaugraten von synthetischem Hollandit mit denen von guten Synroc-Produkten überein (Abb. 5.26).

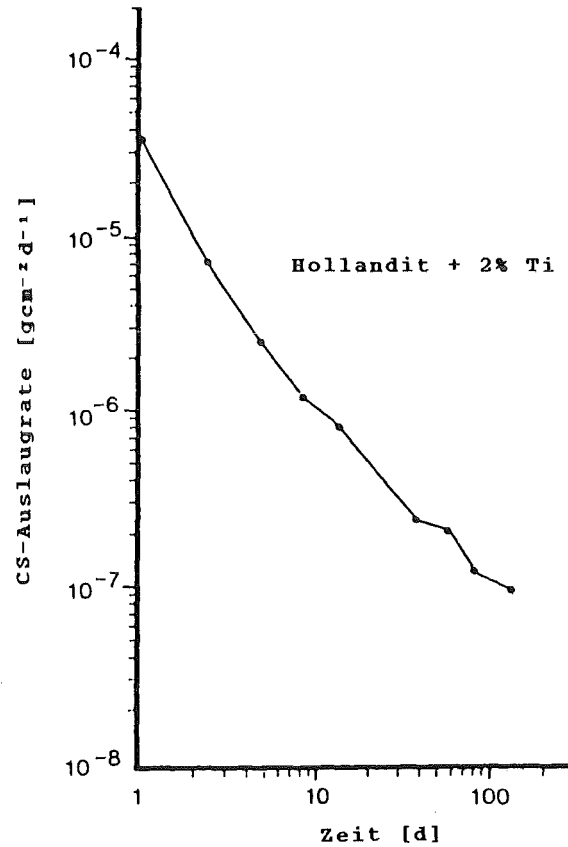


Abb. 5.26: Cäsium-Auslaugraten von synthetischem Hollandit, das unter reduzierender Atmosphäre (2% Titan-Beimischung) hergestellt wurde (Kesson, 1983). Pulverisierte Proben in dest. Wasser, Teflonbehälter mit SA/V-Rate von 100 bis 200 m⁻¹, Auslaugraten beruhen auf berechneter realer Oberfläche des Pulvers.

Auch Ringwood et al. (1981) fanden vergleichbare Cäsium-Auslaugraten für Synroc und synthetisches Hollandit. Nach ihren Untersuchungen ist die *Korrosionsbeständigkeit des Perowskits* nicht so hoch wie die des *Zirkonoliths* und *Hollandits*. Dies liegt vermutlich an dem hohen Anteil von relativ leicht löslichem Calcium im Perowskit (~40% CaO). Bei der selektiven Auslaugung des Calciums bleibt eine Ti-reiche Schicht zurück, die weitere

Auslaugung durch Diffusion über die mit Wasser gefüllten Poren zuläßt. Dagegen sollen beim Zirkonolith und beim Hollandit durch die selektive Auslaugung schließlich mit TiO_2 und ZrO_2 angereicherte Schichten zurückbleiben, die besonders korrosionsbeständig sind und eine passivierende Wirkung haben (Ringwood und Kelly, 1986).

Die Abhängigkeit der *pH-Abhängigkeit* der Korrosion von Synroc wurde von Levins und Smart untersucht (1984). Danach beeinflußt der pH-Wert die Synroc-Korrosion nur unwesentlich in einem breiten Bereich von etwa pH 2 bis 10. Der von Barkatt et al. (1983) gefundene starke Anstieg der Synroc-Korrosion im sauren Bereich ist laut Levins und Smart auf die Si-haltige Nephelin-Phase im untersuchten Synroc-D zurückzuführen.

Nach Reeve et al. (1983b) hängt die Korrosionsbeständigkeit von Synroc kaum vom verwendeten *Auslaugmedium* (Wasser, Grundwasser oder Salzlauge) ab.

5.4 Einfluß der Radioaktivität auf die Beständigkeit von HLW-Produkten

5.4.1 Wirkung der radioaktiven Strahlung und experimentelle Simulation

Während der Einfluß der radioaktiven Strahlung auf die Beständigkeit des Salzgesteins unter 3.2.3.2 erläutert wurde, sollen hier die Auswirkungen der radioaktiven Strahlung auf die Stabilität der Abfallprodukte selbst dargestellt werden.

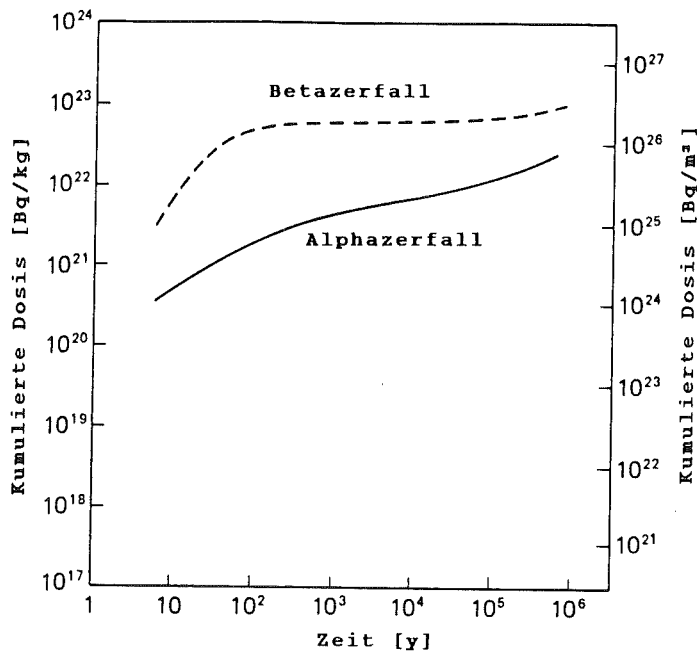
Die Hauptbeiträge zur radioaktiven Strahlung in HLW-Produkten stammen aus dem α -Zerfall der Aktiniden und dem β -Zerfall der Spaltprodukte (hauptsächlich Cäsium und Strontium). Spontane Spaltung einiger Aktinidenisotope und α, n -Reaktionen können wegen ihrer geringen Beiträge praktisch vernachlässigt werden (Weber und Roberts, 1983). Der β -Zerfall der Spaltprodukte ist nur während einiger hundert Jahre von Bedeutung. Dagegen setzt sich der α -Zerfall der Aktiniden über lange Zeiträume von mehr als einer Million Jahren fort. Dabei ist insbesondere die langzeitige Akkumulation von Strahlungsschäden zu berücksichtigen. Beim α -Zerfall entsteht ein energiereiches α -Teilchen ($\sim 5,5$ MeV) und ein Rückstoßkern, der wegen seiner geringeren Energie ($\sim 0,1$ MeV) eine erheblich größere Anzahl von Atomverschiebungen im HLW-Produkt bewirkt (vgl. Tab. 5.4).

Tab. 5.4: Radioaktive Strahlung und ihre Auswirkungen in verglastem hochradioaktivem Abfall (Grauer, 1983).

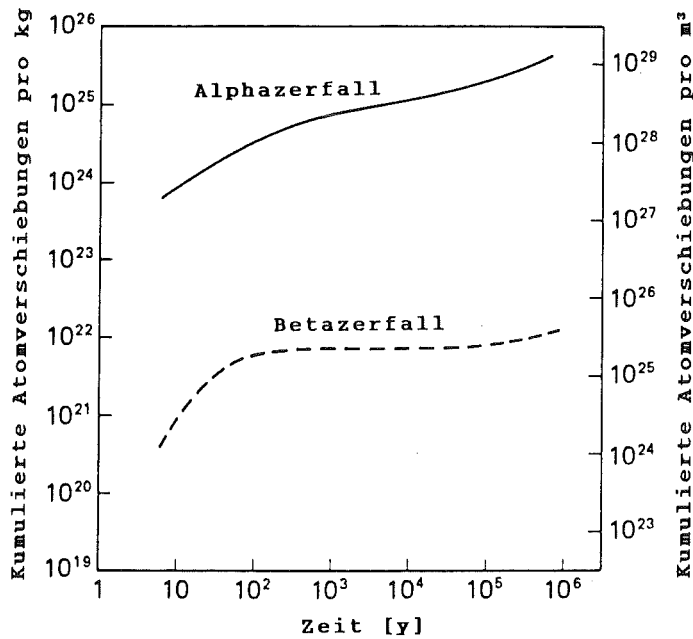
Strahlung	Reichweite [mm]	Dosis nach 10 ⁶ Jahren	Anteil in 10 ³ Jahren	Effekte
Alpha	2,5·10 ⁻²	10 ²⁵ Bq/m ³	10%	- ~150 Atomverschiebungen pro Zerfall - Ionisation - Helium-Bildung
Rückstoßkerne	10 ⁻⁵	10 ²⁵ Bq/m ³	10%	- ~2000 Atomverschiebungen pro Zerfall
Beta	1	2·10 ²⁶ Bq/m ³	>90%	- ~0,13 Atomverschiebungen pro Zerfall - Ionisation - Ladungsübertragung - Erwärmung
Gamma		10 ⁹ -10 ¹¹ Gy	>90%	- Ionisation - Ladungsübertragung - Erwärmung

Beim β -Zerfall entsteht ein energiereiches β -Teilchen, sowie Gammastrahlung höherer Reichweite. Die Beta- bzw. Gammastrahlung bewirkt wenige bzw. gar keine Atomverschiebungen, sondern stattdessen Ionisation, Ladungsübertragungen und Erwärmung. Ihre Wirkung erstreckt sich weniger auf strukturelle Veränderungen der HLW-Produkte als auf Reaktionen mit der umgebenden wässrigen Lösung. Die dabei entstehenden Radiolyseprodukte beeinflussen die Korrosionsbeständigkeit der Abfallprodukte.

In Abb. 5.27a ist die kumulierte α - und β -Dosis für ein HLW-Glas als Funktion der Zeit dargestellt. Danach spielt der β -Zerfall schon nach etwa 100 Jahren praktisch keine Rolle mehr. Wie Abb. 5.27b zeigt, werden Atomverschiebungen hauptsächlich durch die α -Strahlung hervorgerufen.



a)



b)

Abb. 5.27: Auswirkungen von α - und β -Zerfällen für ein HLW-Glas mit 25 Gew.% LWR-Beladung (Weber und Roberts, 1983). Basis: mit 3,3% angereichertes UO_2 , Abbrand 33 Gwd/ t_{SM} , 5 Jahre Kühlzeit.

a) kumulierte Dosis als Funktion der Lagerzeit

b) kumulierte Atomverschiebungen als Funktion der Lagerzeit

Die mit dem β -Zerfall der Spaltprodukte verbundenen Transmutationen (insbesondere $^{137}\text{Cs} \rightarrow ^{137}\text{Ba}$ und $^{90}\text{Sr} \rightarrow ^{90}\text{Zr}$) wurden bereits unter 2.2 erwähnt. Im Falle von Glas ist kaum mit besonderen Auswirkungen zu rechnen. Kristalline Produkte wie Synroc dürften jedoch weniger tolerant gegenüber solchen Veränderungen sein.

Wie die radioaktive Strahlung im umgebenden Salzgestein zum Aufbau von Stored Energy führt, ist dies auch bei den HLW-Produkten selbst der Fall. Jedoch erfolgt die Freisetzung von Stored Energy aus Gläsern praktisch stetig und beginnt schon kurz oberhalb der Raumtemperatur. Daher ist bei Gläsern keine sprunghafte Freisetzung von Stored Energy (vgl. 3.2.3.2) aus HLW-Produkten zu erwarten (Cousens und Myhra, 1983; Hall et al., 1976; Roberts et al., 1976). Über Synroc liegen keine Untersuchungen im Zusammenhang mit der Freisetzung von Stored Energy vor.

Bezüglich der Beständigkeit der HLW-Produkte steht allgemein die Beeinflussung der Korrosionsbeständigkeit infolge der radioaktiven Strahlung im Vordergrund.

Die meisten experimentellen Daten wurden durch Dotierung der HLW-Produkte mit kurzlebigen α -Strahlern, z.B. mit ^{238}Pu (Halbwertszeit 87,7 Jahre) oder ^{244}Cm (Halbwertszeit 18,1 Jahre) erreicht. Auf diese Weise können mit kurzen, hohen Bestrahlungsdosen die sich über lange Zeiträume akkumulierenden Strahlenschäden simuliert werden. Als Folge ergeben sich bei Gläsern Volumenänderungen von etwa $\pm 1\%$, bei kristallinen Abfallformen Dichteänderungen zwischen 0 und $+9\%$ (McVay et al., 1981).

Eine weitere Möglichkeit zur Erfassung der Auswirkung von Strahlenschäden bietet die Untersuchung von in der Natur vorkommenden Mineralen, die zwar i.d.R. nur geringen Dosisraten ausgesetzt waren, die sich aber über lange Zeiträume (10^7 bis 10^9 Jahre) akkumulieren konnten.

Sollen die durch Radiolyse der Auslaugflüssigkeit bedingten Veränderungen der Korrosionsbeständigkeit erfaßt werden, so sind Auslaugtests möglichst unter gleichzeitiger Gammabestrahlung durchzuführen und nicht erst nach der Bestrahlung.

5.4.2 Veränderung der Korrosionsbeständigkeit durch Strahlungsschäden

5.4.2.1 HLW-Gläser

Die relativ geringen Dichteänderungen von HLW-Gläsern bei realistischen α -Dosen sind meist von entsprechend geringen Veränderungen des Korrosionsverhaltens begleitet (vgl. Abb. 5.28; Tab. 5.5).

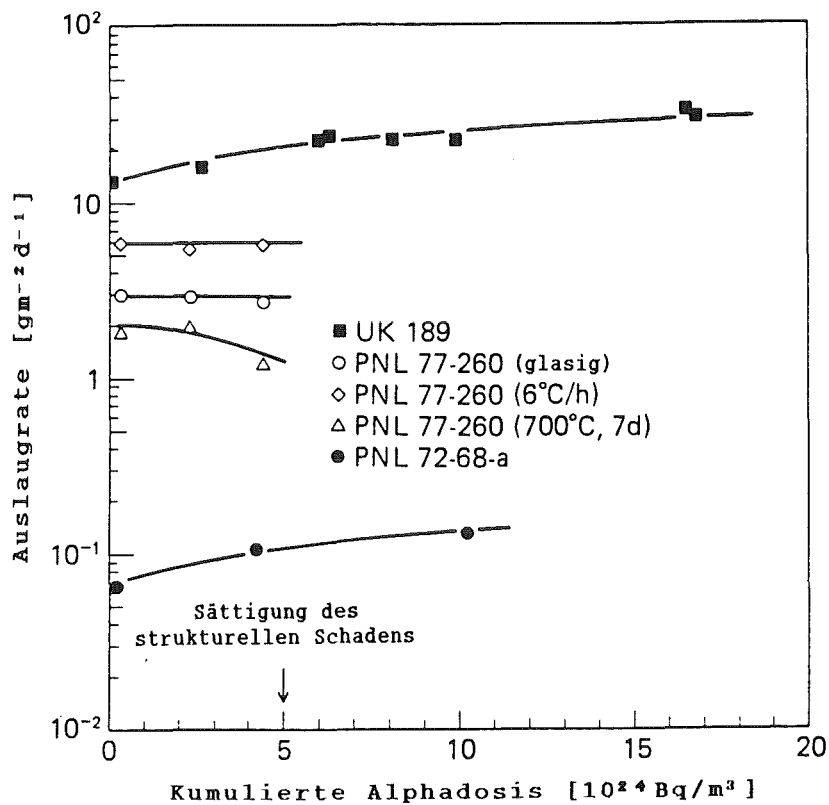


Abb. 5.28: Soxhlet-Auslaugraten von ^{244}Cm - und ^{238}Pu -dotierten HLW-Gläsern als Funktion der Dosis (Weber und Roberts, 1983). Auf Basis der Dichteänderungen wird eine Sättigung der Strahlenschäden bei $5 \cdot 10^{24} \text{ Bq/m}^3$ vermutet.

Tab. 5.5: Durch α -Zerfall verursachte Änderung der Auslaugraten von HLW-Gläsern (Turcotte, 1981). LRo: anfängliche Auslaugrate
LR_D: Auslaugrate bei der maximalen Dosis.

Glas	Methode	Auslaugrate LRo [gm ⁻² d ⁻¹]	α -Dosis [10 ²⁴ Bqm ⁻³]	LR _D /LRo
PNL 77-260	Soxhlet	3,2	4,5	0,9
	statisch (pH 9)	0,8	4,5	0,1
PNL 77-260 (entglast)	Soxhlet	1,8	4,5	0,6
	statisch (pH 9)	0,18	4,5	4
PNL 72-68	statisch (K)	0,16	~3	0,6
	statisch (Cm)	0,0007	~3	1,4
UK 189	Soxhlet	15	~8	1,6
	Soxhlet	13	3,3	1,5
UK 209	Soxhlet	2,1	3,3	1,1
SRL(SRP)	statisch (Cm)	0,00016	1,1	3,0
Glas 98	Period. Erneuerg. der Lösung (Cm)	~0,005	4,0	1,0
VG 98/3	Soxhlet	22	3,3	1,3
SON 58.30.20.U2	Soxhlet	22	3,3	3,1

Die Auslaugraten wurden also maximal etwa um den Faktor 3 erhöht. Ähnliche Ergebnisse erzielten Cousens et al. (1982) nach schneller Neutronenbestrahlung von Gläsern, die mit 9,5% UO_2 dotiert waren (simuliertes Alter: 10^6 Jahre). Weber und Roberts (1983) kommen zu der Aussage, daß der Einfluß von α -Strahlenschäden auf die Korrosionsbeständigkeit durch den Einfluß der Glaszusammensetzung überdeckt wird.

5.4.2.2 Synroc

Wie schon die wesentlich höheren Dichteänderungen durch α -Bestrahlung zeigen, dürfte in kristallinen Stoffen generell mit stärkeren Strahlenschäden zu rechnen sein. Auch hierbei werden Strahlenschäden fast ausschließlich durch den α -Zerfall der Aktiniden, insbesondere durch die dabei freiwerdenden Rückstoßkerne, verursacht. Da die Aktiniden beim Synroc im Zirkonolith und Perowskit fixiert sind, ist besonders die Strahlungsbeständigkeit dieser Phasen von Bedeutung.

Sinclair und Ringwood (1981) untersuchten eine Reihe natürlicher Zirkonolithe und Perowskite, die unterschiedliche Anteile von Uran und Thorium enthielten. Diese Minerale waren kumulierten α -Dosen von etwa 10^{21} bis 10^{23} Bq/kg ausgesetzt, was rechnerisch einem "Synroc-Alter" von 10^3 bis 10^9 Jahren entspricht. Die Dichteänderungen lagen meist nicht wesentlich über 3%, jedoch waren ältere Zirkonolithe ($>10^8$ Jahre) metamiktisiert (d.h., sie wurden amorph). Perowskite mit einem Synroc-Alter von 10^3 bis $2 \cdot 10^4$ Jahren zeigten Dichtezunahmen von etwa 2%, jedoch nur geringe Gitterverzerrungen im Röntgendiffraktometer. Untersuchungen mit ähnlichen Ergebnissen wurden von Oversby und Ringwood (1981) durchgeführt. Zusätzlich wurden Uran- und Calcium-Auslaugraten an natürlichen Zirkonolithen und Perowskiten gemessen (Ringwood et al., 1981).

Ringwood und Kelly sehen aufgrund dieser Untersuchungen die hohe Beständigkeit von Synroc gegenüber α -Strahlung als erwiesen an. Wegen der möglichen Metamiktisierung von Zirkonolith sind obige Untersuchungen jedoch nur als qualitativ anzusehen, da die Metamiktisierungsrate bzw. auch jede andere Auswirkung von Strahlungsschäden sich mit leichten Variationen der Zusammensetzung stark verändern kann. Daher erfordert eine gewissenhafte Bewertung der Strahlungsbeständigkeit von Synroc

experimentelle Untersuchungen an aktiven Synroc-Proben. Erste Untersuchungen wurden an Synroc-B, Synroc-C, Hollandit, Zirkonolith und Perowskit durch Bestrahlung in einem schnellen Neutronenreaktor ($>1\text{MeV}$) durchgeführt (Reeve et al., 1983; Ringwood und Kelly, 1986). Dabei wurden kumulierte Dosen erzielt, die einem Synroc-Alter von $2,2 \cdot 10^3$ bis $4,5 \cdot 10^5$ Jahren entsprechen. Bei höherer Dosis ergaben sich Dichteabnahmen bis zu 7,5%. Bei Dichteänderungen von mindestens 4% zeigten sich Mikrorisse und geringe Zunahmen der offenen Porosität. Jedoch waren die Cäsium-Auslaugraten bei den Synroc-Proben mit höchster Dosis um weniger als einen Faktor 3 gegenüber unbestrahlten Proben erhöht. Um belastbare Aussagen zur Strahlungsbeständigkeit von Synroc zu bekommen, wird z.Zt. an der Untersuchung von Synroc-Proben gearbeitet, die mit ^{244}Cm dotiert sind.

5.4.3 Veränderung der Korrosionsbeständigkeit durch Radiolyse der Auslaugflüssigkeiten

In wäßrigen Lösungen führt die durch Gammastrahlung bedingte Radiolyse in Gegenwart von Luft zur Bildung von Salpetersäure (Pederson und McVay, 1983). An Luft dürfte dies die Hauptursache von verstärkter Korrosion sein (Pederson und McVay, 1983; Barkatt et al., 1983). Bei aktiven Laborversuchen in Teflongefäßen ist grundsätzlich mit der radiolytischen Bildung von Fluorwasserstoffsäure zu rechnen. Daher sollten Teflongefäße keiner höheren Strahlendosis als 10^3 Gy (β oder γ) ausgesetzt werden (Strachan, 1984).

5.4.3.1 HLW-Gläser

McVay et al. (1981) bestimmten die Auslaugraten simulierter HLW-Glasproben (PNL 76-68) bei 323 und 363 K in destilliertem Wasser unter gleichzeitiger Bestrahlung mit einer ^{60}Co -Quelle (Gammadosisrate $2,4 \cdot 10^4$ Gy/h). Die größte Erhöhung der Auslaugraten gegenüber nicht bestrahlten Proben zeigte sich bei 363 K mit gleichzeitiger Bestrahlung und Auslaugung der Proben in Anwesenheit von Luft. Die bei den meisten Elementen beobachtete Erhöhung der Auslaugraten um den Faktor 7-9 war mit einer

Abnahme des pH-Wertes verbunden. Kontrollexperimente in Salpetersäure ohne Bestrahlung zeigten jedoch, daß neben Wasserstoffionen auch Radiolyseprodukte an der Korrosion beteiligt waren.

Experimente von Barkatt et al. (1983) an drei Borosilikatgläsern in destilliertem Wasser und in einer Phosphatpufferlösung mit und ohne Gammabestrahlung (Dosis: $6 \cdot 10^4$ Gy) belegen den radiolysebedingten Abfall des pH-Wertes. Unter Luftausschluß ist nach Barkatt et al. die Entstehung von Ameisensäure und Oxalsäure durch Radiolyse von CO_2 dafür verantwortlich.

Pederson und McVay (1983) untersuchten den Einfluß von Gammastrahlung (Dosisrate: $5 \cdot 10^3$ Gy/h) auf die Korrosion des Glases PNL 76-68 in gesättigter, NaCl-reicher Salzlauge unter Luftausschluß. Während bei 323 K eine Erhöhung der Auslaugraten festgestellt wurde, zeigten sich bei 363 K keine signifikanten Abweichungen mehr.

Es ist also vermutlich nicht damit zu rechnen, daß die Korrosionsbeständigkeit von HLW-Gläsern in Salzlauge unter Endlagerbedingungen (d.h. Luftausschluß) durch Beta- oder Gammastrahlung erheblich verschlechtert wird.

5.4.3.2 Synroc

Der Einfluß von Gammastrahlung auf die Auslaugbeständigkeit von Synroc wurde bisher nur von Barkatt et al. (1983) untersucht. Sie stellten nach Gammabestrahlung mit einer Dosis von $6 \cdot 10^4$ Gy an Synroc-D Erhöhungen der Auslaugraten um den Faktor 20 bis 100 fest, die sie auf pH-Wert-Erniedrigungen bis auf pH 4 zurückführten. Laut Levins und Smart (1984) soll jedoch die Beständigkeit des silikatfreien Synroc-C bis pH 4,2 praktisch unverändert sein und erst bei pH 1,8 leicht abfallen. Weitere Untersuchungen zu dieser Problematik stehen noch aus.

6. Entwicklung der Sinterglastechnologie zur Konditionierung von HLW (experimenteller Teil)

Im experimentellen Teil der Arbeit wurde die pulvertechnologische Verglasung von simuliertem HLW untersucht. Da die Herstellung großer Produkte - möglichst bis zu einem Durchmesser von 30 cm - demonstriert werden sollte, stand naturgemäß zunächst die Entwicklung der Technologie im Vordergrund. Parallel dazu wurde eine Glasoptimierung zur Verbesserung der Sintereigenschaften und Korrosionsbeständigkeit durchgeführt. In den anschließenden Untersuchungen kam neben der Charakterisierung des Produktaufbaus vor allem der Prüfung der Korrosionsbeständigkeit besondere Bedeutung zu.

Das Sintern von Mischungen aus HLW und Glasfritte wurde erstmalig von Ross (1975) untersucht. Er kalzinierte das HLW-Simulat in einem Sprühkalzinator bei etwa 770 K, bevor er es mit Glasfritte mischte. Nach Kaltpressen mit Drücken zwischen 0,2 und 7 MPa und Sintern bei 948 K stellte Ross Produkte mit einer Dichte von >90% T.D. her. Er beobachtete jedoch eine Reaktion zwischen Kalzinat und Glasfritte, die bei etwa 980 K zu Gasfreisetzungen führte. Aus diesem Grund hielt er das in-can Drucksintern für kein geeignetes Verfahren zur HLW-Konditionierung in Glas. Terai et al. (1978) führten Drucksinterversuche an simulierten HLW/Glas-Mischungen mit verschiedenen Gläsern durch. Nach Kalzination der HLW/Glas-Mischungen in einem getrennten Ofen stellten sie hochdichte Produkte ($\geq 99\%$ T.D.) mit Pyrex-Glasfritte bei etwa 920 K her, deren Korrosionsbeständigkeit mit der von Borosilikatgläsern vergleichbar war. Terai et al. verwendeten in ihren Experimenten einen Druck von etwa 25 MPA, was für das Drucksintern von Glas als außerordentlich hoch anzusehen ist. Ihre Versuche waren auf kleine Proben im Labormaßstab beschränkt.

Eigene Vorversuche zum Sintern von Mischungen aus HLW-Simulat und Glasfritte ergaben, daß sich durch Kaltpressen und anschließendes Sintern zwar dichte Laborproben (Durchmesser ≤ 20 mm) herstellen lassen, diese Methode jedoch zur Herstellung größerer Proben nicht geeignet ist. Aus diesem Grund, sowie wegen der besseren Handhabbarkeit, konzentrierten sich die experimentellen Untersuchungen auf das einaxiale Drucksintern in Edelstahlkokillen (in-can). In Abb. 6.1 ist der Verfahrensablauf zur Herstellung von Produkten technischer Größe (\varnothing 30 cm) in der Demonstra-

tionsanlage schematisch dargestellt; er wird unter 6.5 näher beschrieben. Zur Herstellung von HLW-haltigem Drucksinterglas sind die folgenden Schritte erforderlich:

- Vorbereitung der Simulatrlösung (Ansatz der Lösung und Denitrierung)
- Mischen mit Glasfritte und Trocknen
- Kalzinieren
- Drucksintern
- Abkühlen.

Im folgenden wird die Entwicklung der Technologie anhand dieser Verfahrensschritte erläutert. Dabei werden zunächst die Grundlagen auf der Basis von Laborversuchen dargestellt, anschließend werden die Besonderheiten bei der Herstellung größerer Produkte beschrieben.

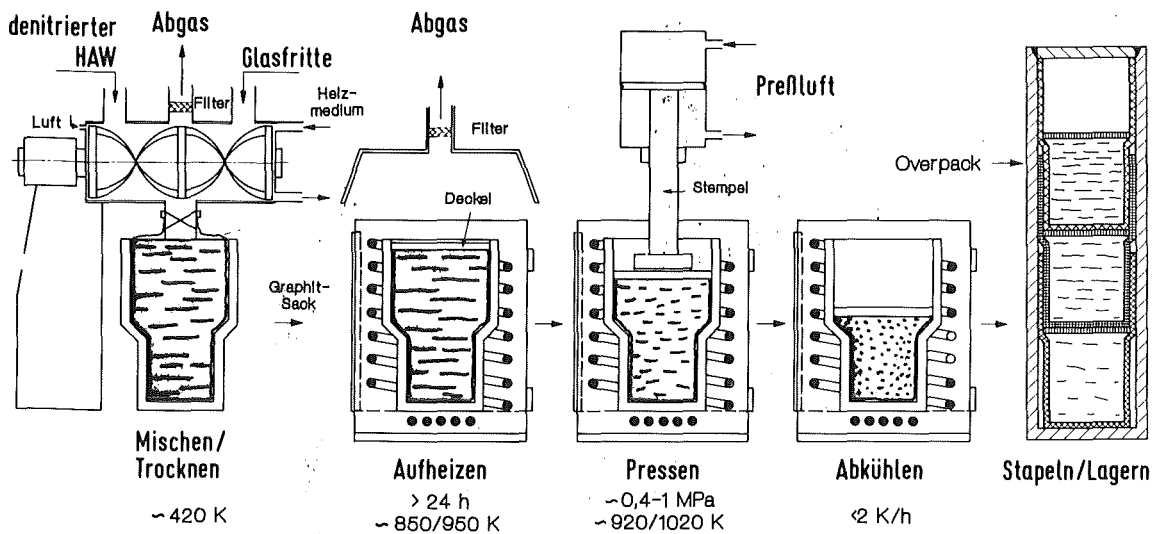


Abb. 6.1: Verfahrensschema zur Herstellung von HLW-Sinterglasprodukten durch einaxiales Drucksintern (in-can).

6.1 HLW als Komponente von Sinterglasprodukten

6.1.1 Herstellung der HLW-Simulate

Bei den Versuchen zur pulvertechnologischen Verglasung von HLW wurde mit zwei verschiedenen Simulaten gearbeitet, deren Zusammensetzung in Tab. 6.1 wiedergegeben ist. Die Zusammensetzung des LWR-HLW-Simulates (im folgenden LWR genannt) beruht auf den Planungsgrundlagen der DWK für die Wiederaufarbeitungsanlage WA-350 und den Erfahrungen der WAK-Karlsruhe (Stand 10/1982). Die Zusammensetzung des SBR-HLW-Simulates (im folgenden SBR genannt) beruht auf KORIGEN-Rechnungen (Wiese, 1984) für den SNR-300 und setzt die gemeinsame Wiederaufarbeitung von Core und axialem Blanket voraus (vgl. 2.2). Beim SBR wurde zwar eine Wiederaufarbeitung nach einem Jahr angenommen, jedoch vor der Verglasung eine zusätzliche Kühlzeit von 6 Jahren vorausgesetzt, um ein Abklingen der hohen Wärmeleistung auf normale Werte zu erreichen. Beide Zusammensetzungen beinhalten auch den Anteil an Feedklärschlamm (FKS) der im Head-End als unlöslicher Bestandteil zurückbleibt. Anders ausgedrückt ist den Simulaten nur noch der entsprechende Anteil an Metallspänen (vom Zerschneiden der Brennelemente) zuzusetzen, um eine gemeinsame Verglasung von HLW und FKS zu simulieren.

Um einen möglichst realistischen Bezug zu gewährleisten, wurden die Simulate als salpetersaure Lösungen mit den Feststoffkonzentrationen gemäß Tab. 6.1 angesetzt. Die Chemikalien wurden als Nitrate, Oxide oder Metalle beschafft. Die Nitrate wurden in leicht angesäuertem Wasser aufgelöst, die Oxide (Seltene Erden) und Metalle (Mo und Te) dagegen in verdünnter Salpetersäure. Die Salpetersäurekonzentration der SBR- und LWR-Simulatlösungen wurde auf 5 mol/l eingestellt*. Die Rezepturen zum Ansatz der Simulate sind in Tab. 6.2 zusammengefaßt.

*Dieser Wert wurde durch Titration mit Natronlauge ermittelt. Die Konzentration an freier Salpetersäure ist etwas geringer als 5 mol/l, da bei der Titration ein Teil der Natronlauge zur Neutralisation anderer Lösungsbestandteile verbraucht wird.

Tab. 6.1: Simulatzusammensetzung und WA-Parameter von LWR- und SBR-Abfall (HLLW-Konz. 428 l/t_{SM}; Elemente mit Anteilen <1 Gew.% vernachlässigt).

	LWR	SBR
	[g/l]	[g/l]
Ba	4,96	2,85
Ce ^{a,e}	11,86	11,82
Cr ^b	1,05	2,34 ^c
Cs	6,62	8,25
Fe ^b	4,03	4,67 ^c
La	3,55	2,45
Mo ^{d,e}	13,18	8,28
Nd	11,51	7,06
Pd ^{e,f}	5,71	6,45
Pr	3,32	2,38
Rb	0,91	0,45
Ru ^e	6,30	6,50
Sm	2,52	1,82
Sr	2,16	1,02
Te ^e	1,67	1,22
Y	1,23	0,54
Zr ^{e,g}	14,67	5,47
Brennelemente	70% DWR Typ Biblis, 30% SWR Typ 8x8, 10% MOX-Ant.	inneres Core 82 BE (Magnox) und 24 BE (LWR-Pu); äußeres Core 90 BE (LWR-Pu)
Anreicherung	3,5% ²³⁵ U (U-BE) 3,3% Pu _{fiss} (MOX-BE)	Magnox-Pu-Vektor (0,3/74,6/21,5/ 2,6/1,0 Gew.%); LWR-Pu-Vektor (0,9/64,7/24,4/6,4/3,6 Gew.%)
Abbrand	40 GWd/t _{SM}	Core 57,4; Ax. Blanket 1,95; ge- wicht. Durchschnitt ~30,4 GWd/t _{SM}
U/Pu-Verluste	0,5%	0,5%
Kühlzeit v. WA	7 a	1 a (+ 6 a nach WA)

^aDie Aktiniden werden durch Ce simuliert ^bKorrosionsprodukt ^cgeschätzt
^denthält auch Tc-Anteil ^eenthält auch FKS-Anteil ^fenthält auch Rh-
 Anteil ^genthält auch Korrosionsproduktanteil

Tab. 6.2: Rezeptur zum Ansatz von 1 l LWR-Simulat (SBR-Simulat). Die Konzentration der Lösung entspricht 428 l/t_{SM}. Die Simulate werden in fünf Teillösungen angesetzt, die nach ihrer Herstellung in der Reihenfolge 1-3-2-4-5 kombiniert werden.

	LWR		SBR
1. Teillösung: 160 ml <i>dest</i> H ₂ O mit 5 ml <i>konz</i> HNO ₃ mischen, erwärmen und unter ständigem Rühren folgende Substanzen auflösen:			
	9,44 g	Ba(NO ₃) ₂	5,42 g
	5,30 g	Y(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	2,33 g
	1,57 g	RbNO ₃	0,78 g
	5,22 g	Sr(NO ₃) ₂	2,45 g
	9,71 g	CsNO ₃	12,10 g
	29,18 g	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	33,81 g
	8,09 g	Cr(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	17,98 g
2. Teillösung: 120 ml <i>dest</i> H ₂ O mit 5 ml <i>konz</i> HNO ₃ mischen, erwärmen und unter ständigem Rühren folgende Verbindungen zugeben:			
	47,41 g	ZrO(NO ₃) ₂ ·xH ₂ O	17,67 g
3. Teillösung: 150 ml <i>dest</i> H ₂ O und 150 ml <i>konz</i> HNO ₃ mischen, erwärmen und die genannten Chemikalien einrühren:			
	36,77 g	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	36,63 g
	4,16 g	La ₂ O ₃	2,88 g
	4,01 g	Pr ₆ O ₁₁	2,88 g
	13,43 g	Nd ₂ O ₃	8,23 g
	2,92 g	Sm ₂ O ₃	2,11 g
4. Teillösung: Da die Reaktion mit HNO ₃ sehr heftig verläuft, müssen Mo und Te in 180 ml <i>dest</i> H ₂ O und 180 ml <i>konz</i> HNO ₃ langsam aufgelöst werden:			
	13,18 g	Mo	8,28 g
	1,67 g	Te	1,22 g
5. Teillösung: In 40 ml <i>dest</i> H ₂ O und 10 ml <i>konz</i> HNO ₃ löst man:			
	12,43 g	RuNO(NO ₃) ₃	3,77 g (Ru-Geh. 34,44%)
	12,44 g	Pd(NO ₃) ₂	16,08 g (Pd-Geh. 40,10%)

Nach der anschließenden Denitrierung werden noch die FKS-Anteile der Edelmetalle zugesetzt: dem LWR-Simulat 1,01 g Ru, 1,33 g RuO₂ und 0,72 g Pd; dem SBR-Simulat 2,6 g Ru und 3,42 g RuO₂.

Beim LWR-Simulat wurde der FKS-Anteil gemäß PWA (1982) durch Zugabe von Oxiden bzw. Metallen mit 850 g/t_{SM} berücksichtigt. Beim SBR-Simulat wurde von der Verwendung des besser auflösbaren AUPUC-Brennstoffes ausgegangen. Da nach den Untersuchungen von Kleykamp (1985) an AUPUC-Brennstoff etwa 80% des bei der Spaltung erzeugten Ruthens im Auflöse-rückstand vorliegen, wurde dieser Anteil beim SBR-Simulat erst nach der Denitrierung zugesetzt, davon 50% als Metall und 50% als Oxid. Die Bildung von Niederschlägen ist beim Ansetzen der Simulate nicht immer völlig zu vermeiden (z.B. bei der Auflösung von Mo fallen Molybdänoxid bzw. polykondensierte Molybdate als gelbbrauner Niederschlag aus). Solche Niederschlagsbildungen sind jedoch für die Untersuchungen unerheblich, da bei der Denitrierung ohnehin Oxide bzw. Hydroxide ausfallen und bei der Kalzinierung die restlichen Nitrate nahezu vollständig in Oxidform über-führt werden (vgl. 6.1.3).

6.1.2 Denitrierung

Wie Vorversuche zeigten, ist eine Vorbehandlung des Abfalls vor dem wei-teren Verfahrensablauf aus folgenden Gründen unumgänglich:

1. Bei der Naßmischung von HLLW mit Glasfritte entsteht im Verlauf des Trocknungsvorgangs eine zähe, kittartige Masse, die nur mit sehr hohen Kräften weiter bearbeitet werden kann. Eine Mischanlage kann jedoch i.d.R. nicht gleichzeitig eine dünnflüssige Suspension und Trockenpulver homogen mischen und darüber hinaus wie ein Knetter erhebliche Kräfte aufnehmen.
2. Während des gemeinsamen Trocknens werden die Glaspartikel von einer Nitratschicht überzogen. Diese Schicht macht das Drucksintern bei Drücken in der Größenordnung von 1 MPa, die für reine Glasfritte völlig ausreichen, unmöglich. Bei hohen Drücken um 20 MPa entsteht ein Pro- dukt, in dem die Glaspartikel in eine Kalzinat- bzw. Nitratmatrix einge- lagert sind - eine in jeder Hinsicht ungünstige Struktur.
3. Während des Aufheizens des fertig getrockneten Gemisches führen die NO_x-Freisetzungen zu erheblichen Abgasproblemen.

Diese unerwünschten Effekte lassen sich weitgehend vermeiden, wenn mit denitriertem Abfall gearbeitet wird. Beim Trocknungsvorgang ist der Über-

gang von der Suspension zum Trockenpulver beherrschbar, die Gasfreisetzungen werden erheblich reduziert, und beim späteren Drucksintern lassen sich homogene Produkte mit einer günstigen Gefügestruktur herstellen.

Da eine Neutralisation der salpetersauren Lösung wegen unerwünschter Salzbildung ausscheidet, bieten sich als Reduktionsmittel zur Denitrierung Formaldehyd oder Ameisensäure an. Wegen des heftigen Reaktionsverlaufs ist die Prozeßkontrolle bei der Verwendung von Ameisensäure problematisch. Zudem zeigten Testmischungen, daß bei der Trocknung des HLLW-Glasgemisches erheblich größere Zeiten erforderlich sind, sofern die Denitrierung mit Ameisensäure erfolgt. Aus diesen Gründen wurde Formaldehyd als Reduktionsmittel eingesetzt. Abb. 6.2 zeigt den Aufbau der labormäßigen Anlage, die entwickelt wurde, um größere Mengen von HLLW-Simulat im Batch-Verfahren zu denitrieren.

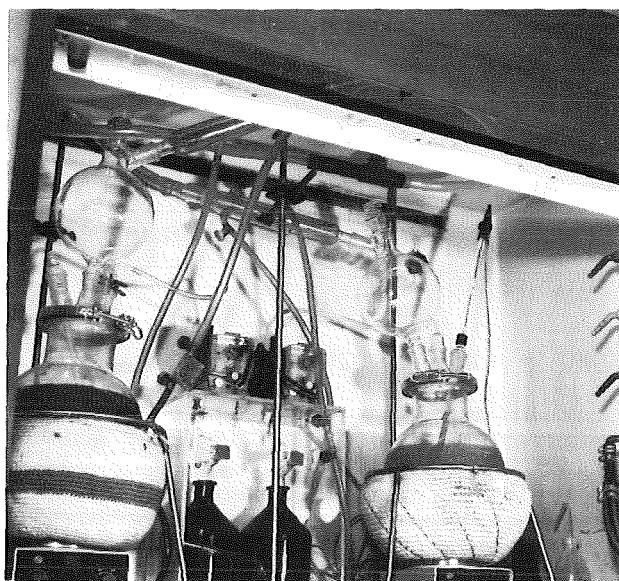
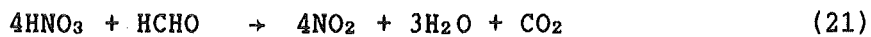
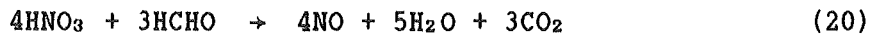


Abb. 6.2: Denitrierungsanlage.

Über den Vorlagebehältern sind die Sicherheitsgasblasen mit nachfolgendem Gegenstromkühler zu erkennen. Darin können maximal je 4 l Simulatlösung gleichzeitig denitriert werden. Die Dosierung von Formaldehyd läßt sich über die Einstellung von Hub- und Taktfrequenz der beiden Kolben-Dosierpumpen steuern. Die Heizung ist über Kontaktthermometer geregelt;

eine ständige Rührung der Reaktionslösung ist durch Magnetrührer gewährleistet. Wegen des verzögerten Einsetzens der Reaktion wurde die salpetersaure Lösung vor Dosierungsbeginn auf 360 bis 370 K erhitzt. Sowohl bei der LWR- als auch bei der SBR-Lösung wurden über einen Zeitraum von etwa zwei Stunden ~40 Vol.% Formaldehyd kontinuierlich zudosiert. Danach wurde die Lösung noch mindestens zwei Stunden nachgekocht, um einen vollständigen Ablauf der Reaktion sicherzustellen.

Nach Healy (1959) sind bei der Vorlage von erhitzter Salpetersäurelösung und Zudosierung von Formaldehyd folgende Reaktionen zu erwarten:



Diese beiden Reaktionen sind über die folgende Reaktion miteinander gekoppelt:



Die resultierende Abgaszusammensetzung aus NO, NO₂ und CO₂ ist daher von der jeweiligen Konzentration der Salpetersäurelösung abhängig und verschiebt sich im Verlauf der Denitrierung. Bei geringer Salpetersäurekonzentration (<0,5 N) werden bei weiterer Zudosierung von Formaldehyd wieder größere Mengen an NO₂ gebildet:



Durch diesen Reaktionsverlauf steigt der pH-Wert mit der Zerstörung der Salpetersäure zunächst an, bis die HNO₃-Konzentration erreicht ist, bei der die Bildung von Ameisensäure beginnt, und die Lösung dadurch wieder saurer wird. Die optimale Menge an Formaldehyd (~40 Vol.%) konnte daher durch pH-Wert-Messung ermittelt werden. Zusätzlich wurde der Restnitrat- bzw. Nitritgehalt der Simulatlösung durch Teststäbchen kontrolliert. Während normalerweise praktisch kein Nitrit mehr festzustellen war, lag der Nitratgehalt der Lösungen bei 30 bis 40 g/l (Messung nach 24 h). Während der Denitrierung fallen die meisten Abfallbestandteile aus der Lösung aus, und der pH-Wert steigt auf ~3,5. Bei Simulaten, bei denen aus Kostengründen die Edelmetalle beim Lösungsansatz ersatzlos gestrichen wurden (LWR o.E. bzw. SBR o.E.), verlief die Reaktion bei der Denitrierung weniger heftig, und der pH-Wert stieg nur auf ~1,5. Die Edelmetalle haben bei der

Denitrierung also offensichtlich einen katalytischen Effekt, wodurch die Reaktion vollständiger abläuft.

Wegen der großen Mengen an nitrosen Gasen, die bei der Denitrierung entstehen, wurde ein Abgasreinigungssystem installiert, dessen Aufbau in Abb. 6.3 zu erkennen ist.

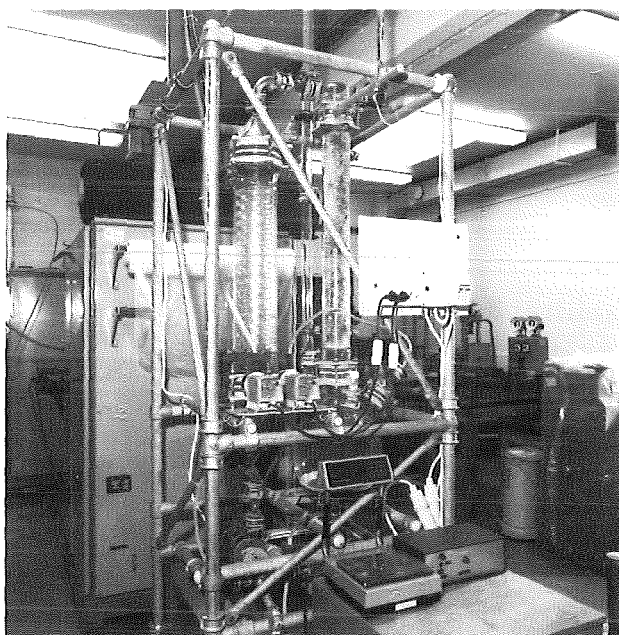


Abb. 6.3: Gegenstromwäscher zur Absorption von NO_x -Gasen.

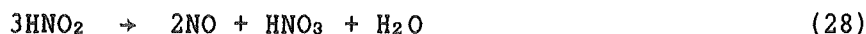
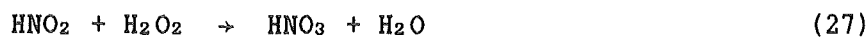
Die Anlage besteht aus einem Sammelbehälter, aus dem die Waschflüssigkeit mit einer säurebeständigen Kreiselpumpe über einen Intensivkühler in die mit Raschig-Ringen gefüllte Gasabsorptionsstrecke gepumpt wird. Die Abgase von der Denitrierung werden im Gegenstrom von unten zugeführt. Die Gaswäsche erfolgt mit Salpetersäure und Wasserstoffperoxid, wobei die folgenden Reaktionen ablaufen (Voigtländer et al., 1983):



Das neu gebildete und das aus der Denitrierung stammende NO_2 dimerisiert (Gl. 25) zu N_2O_4 und disproportioniert in etwa 11-molarer HNO_3 zu Salpetersäure und salpetriger Säure (Gl. 26).



Die entstandene salpetrige Säure reagiert mit Wasserstoffperoxid zu Salpetersäure (Gl. 27), so daß eine Zersetzung der salpetrigen Säure unter Rückbildung von NO (Gl. 28) verhindert werden kann:



Das Wasserstoffperoxid wurde als 30%ige Lösung der 11-N HNO₃-Lösung im Sammelbehälter beigemischt. Bei Nachlassen der Wirksamkeit des Wäschers wurde über eine Dosierpumpe ein Teil der Waschflüssigkeit gegen frisches Wasserstoffperoxid ausgetauscht.

6.1.3 Thermische Stabilität von HLSW

Bei der Denitrierung wird zwar die freie Salpetersäure der Simulatlösung weitgehend zerstört, jedoch liegen die HLW-Elemente zum großen Teil noch in Form von Nitraten vor. Beim Erhitzen zerfallen diese unter Freisetzung von NO_x-Gasen. Einige Nitrate (z.B. Erdalkalinitrate) sind jedoch so stabil, daß sie erst bei höheren Temperaturen zerfallen, die möglicherweise schon im Bereich der Sintertemperatur von Glas liegen.

Zur Erfassung der Gasfreisetzung durch den thermischen Zerfall von Nitraten wurden Nitrat- bzw. Nitritanalysen an LWR-Simulat nach verschiedenen Glühungen an Luft durchgeführt. Zur Analyse wurden von den Proben Sodauszüge gemacht; in dem alkalischen Filtrat wurden NO₃⁻ und NO₂⁻ mittels Ionenchromatographie bestimmt. An dieser Stelle sei der chemischen Analytik des IRCH bzw. INE für die Durchführung der chromatographischen Messungen gedankt. In Abb. 6.4 ist der Restnitrat- bzw. Nitritgehalt von LWR-Simulat in Abhängigkeit von der Glühetemperatur dargestellt. Der recht hohe Gehalt an Nitrat und Nitrit von zusammen 24,2% nimmt durch Glühung bei 773 K auf etwa 0,18% ab. Eine weitere Glühung bei 873 K führt zu einer Reduktion bis auf die Nachweisgrenze von 0,02%.

Zusätzlich wurde das Abdampfverhalten von LWR- und SBR-Simulat mit einer Thermowaage der Fa. Netzsch untersucht. Die Proben wurden unter einem Luftstrom von 8 l/h mit 1 K/min aufgeheizt. Kontrollversuche mit 0,2 K/min ergaben keinerlei Abweichungen.

Wie Abb. 6.5a zeigt, treten bis 950 K Abdampfverluste von etwa 25 Gew.% beim LWR bzw. 22 Gew.% beim SBR auf. Vergleicht man Abb. 6.4 und 6.5a, so zeigt sich eine ausgezeichnete Übereinstimmung: der Gewichtsverlust bei 873 K beträgt 24,7%, die Analysen ergaben einen Verlust von 24,2%. Daraus ist zu folgern, daß offenbar beim LWR die gesamten Abdampfverluste bis etwa 920 K durch den thermischen Zerfall von Nitraten bzw. Nitriten bedingt sind. Verwendet man aus Kostengründen Simulate, bei denen die Edelmetallanteile ersatzlos gestrichen wurden, so ergibt sich ein verändertes Abdampfverhalten (Abb. 6.5b). Der Zusatz von Edelmetallen zum Simulat führt demnach einerseits zur Reduktion des Gesamtnitratgehaltes im Ausgangsmaterial (vollständigere Denitrierung durch katalytische Wirkung der Edelmetalle, vgl. 6.1.2), bewirkt aber andererseits zusätzliche Abdampfverluste oberhalb von ~920 K beim LWR bzw. ~1050 K beim SBR. Diese zusätzlichen Verluste dürften zumindest zum Teil auf das Abdampfen von Ruthenverbindungen (Ruthennitrosylkomplexe oder RuO_4 ; vgl. Klein et al., 1982; Taylor, 1985) zurückzuführen sein.

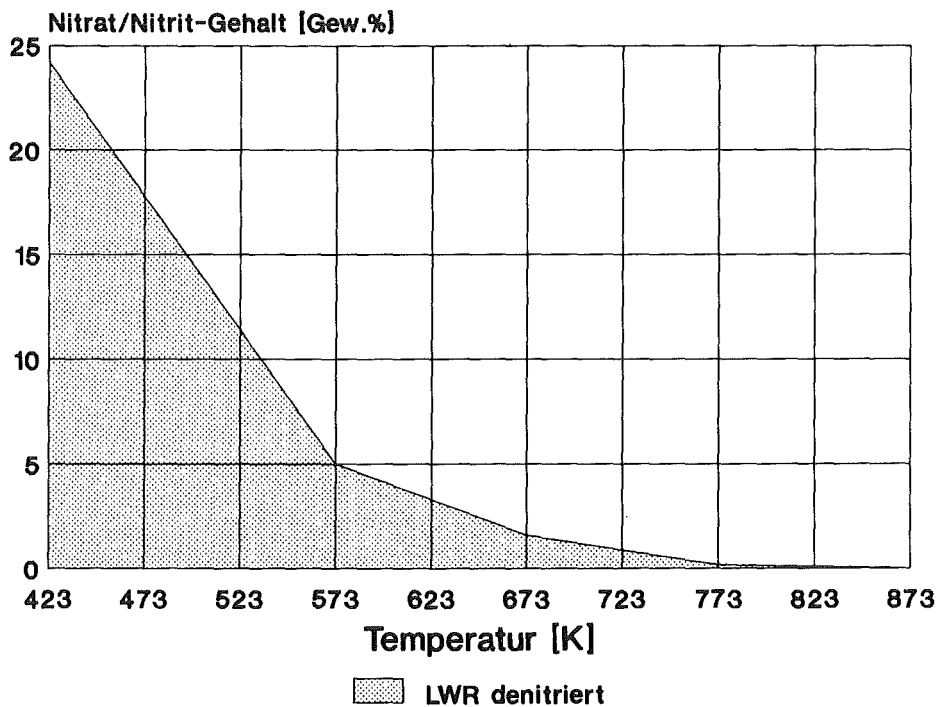
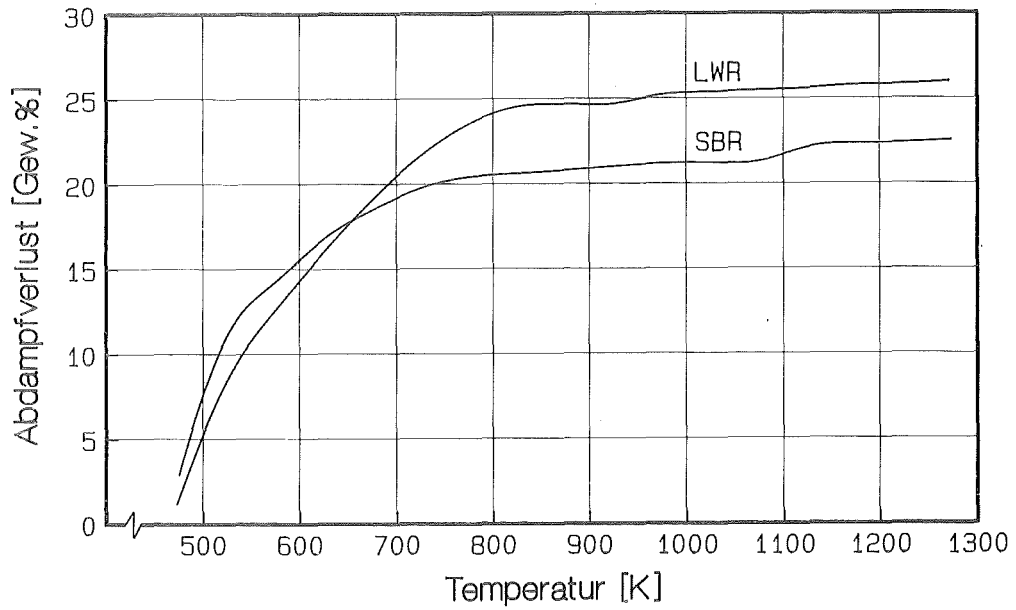
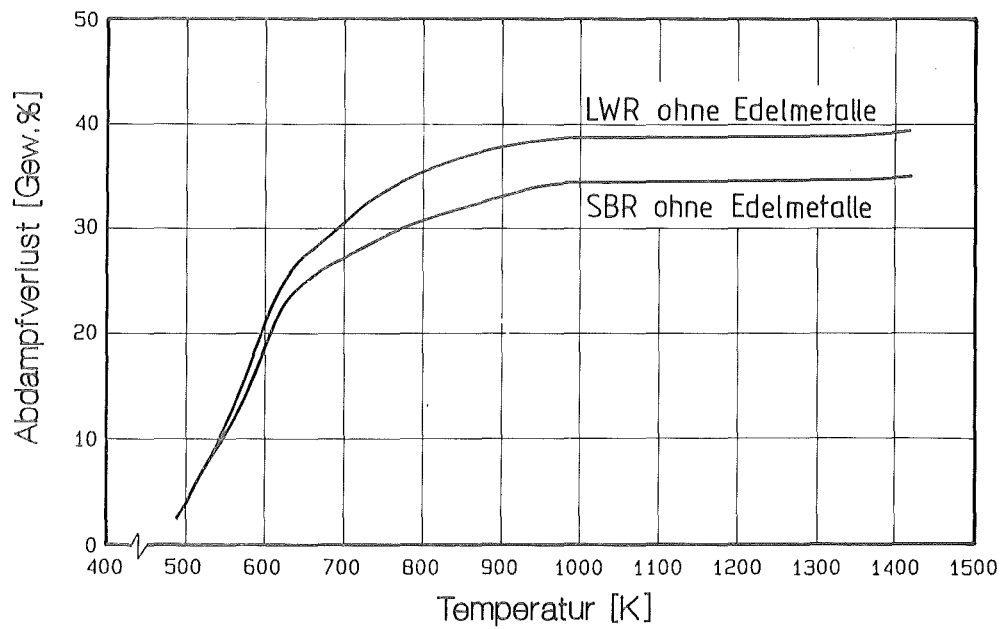


Abb. 6.4: Abhängigkeit des Restnitrat- bzw. Nitritgehaltes von der Glüh-temperatur (LWR, nach Denitrierung und 24 h Glühung an Luft); (Annahme: Der gesamte NO_3^- - und NO_2^- -Gehalt der Proben wurde in den Sodaauszug überführt). Ab Glüh-temperaturen von 573 K ist kein Nitrit mehr nachweisbar ($\text{NO}_2^- < 0,01$ Gew.%).



a)



b)

Abb. 6.5: Abdampfverluste von LWR- und SBR-Simulat mit (a) und ohne Edelmetalle (b) nach vorheriger Trocknung bei 423 K (Aufheizrate 1 K/min; Luftstrom 8 l/h).

6.2 Geeignete Gläser für die HLW-Konditionierung

Um Gasfreisetzungen während des Sinterprozesses zu vermeiden, die zu einem Aufblähen des Produktes führen können, muß der Sinterprozeß in einem Temperaturbereich ablaufen, in dem kein weiteres Abdampfen auftritt. Das bedeutet, daß der Sintervorgang beim LWR etwa zwischen 850 und 920 K erfolgen sollte und beim SBR zwischen 950 und 1050 K. Mit anderen Worten ist zur Konditionierung von LWR (SBR) ein Glas erforderlich, das bis etwa 850 K (950 K) noch ein Entweichen nitroser Gase zuläßt, sich aber bei maximal 920 K (1050 K) drucksintern läßt. Das Glas VG98/12, das für die Schmelzverglasung im LFCM entwickelt wurde (Guber et al., 1979; Kahl et al., 1982), erfüllt diese Anforderungen für die LWR-Konditionierung. Dieses Glas war als fein vermahlene Fritte in ausreichender Menge zur Herstellung großer Produkte vorhanden. Für die SBR-Konditionierung ist VG98/12 jedoch nicht geeignet, da seine Sintertemperatur zu niedrig liegt (vgl. 6.3.4).

6.2.1 Exkurs: Glasentwicklung für die SBR-Konditionierung

Ausgangspunkt der Glasentwicklung war die Anpassung der Sintertemperatur des Glases an das Abdampfverhalten des SBR-Abfalls. Im Temperaturbereich zwischen 950 und 1050 K sollten sich also Sinterkörper hoher Dichte herstellen lassen, gleichzeitig sollte das Zusammensintern der Fritte zu einer gasundurchlässigen Matrix unterhalb von 950 K vermieden werden, so daß aus dem SBR-Abfall freiwerdende Gase noch entweichen konnten. Gleichzeitig waren noch zwei wichtige Randbedingungen zu erfüllen:

1. Die Korrosionsbeständigkeit des Glases sollte mit der von VG98/12 mindestens vergleichbar sein.
2. Das Glas sollte nicht zur Entmischung oder Kristallisation neigen.

Zunächst wurden einige kommerziell erhältliche Gläser auf ihre Eignung untersucht. Die Glasfritte 90368S (Tab. 6.3) der Fa. Degussa erfüllte zwar die Forderungen bezüglich der Sintertemperatur, jedoch lag die globale Auslaugrate im Soxhlet-Test nach 3 Tagen etwa um den Faktor 2 höher als bei VG98/12 ($\sim 14 \text{ gm}^{-2}\text{d}^{-1}$). Außerdem war das Glas nach einer Glühbehandlung von einer Woche bei 1073 K schon stark kristallisiert.

Die starke Kristallisationsneigung dürfte vermutlich auf den hohen Calciumoxidgehalt zurückzuführen sein.

Tab. 6.3: Charakteristische Daten der Degussa-Glasfritte 90368S (laut Herstellerangabe).

Soll-Zusammensetzung	
[Gew.%]	
12,0	Al ₂ O ₃
6,5	B ₂ O ₃
18,0	CaO
1,9	MgO
5,8	Na ₂ O
56,0	SiO ₂
Transformations- temperatur [K]	903

Um die obigen Anforderungen erfüllen zu können, wurden nunmehr eigene Gläser entwickelt. Die wesentlichen strukturellen Prinzipien und experimentellen Erfahrungswerte, die bei einer Glasentwicklung zu berücksichtigen sind, wurden bereits in Kapitel 5 dargestellt (vgl. 5.1.1, 5.1.2, 5.3.3.3.6). Zwecks einer besseren Übersicht seien die wichtigsten Punkte hier noch einmal zusammengestellt:

1. Der Zusatz von Aluminiumoxid wirkt sich besonders vorteilhaft auf die Korrosionsbeständigkeit des Glases aus, solange das Molverhältnis von $(Al+B)/Na \leq 1$ bleibt. Das Al₂O₃ führt zur Schließung von Trennstellen, und die Schmelztemperatur steigt an. Wird mehr Al₂O₃ zugesetzt, so wirken die überschüssigen Aluminiumionen als Netzwerkwandler.
2. Eine Erhöhung des Alkaligehaltes führt zur Verschlechterung der Korrosionsbeständigkeit und zum Absinken der Schmelztemperatur. Bei gleichem Alkaligehalt ist Lithiumoxid vorteilhafter als Natriumoxid. Setzt man Li₂O und Na₂O in gleichen Molverhältnissen zu, so ergibt sich eine Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit durch den Mischalkaliefekt. Jedoch bewirken schon geringe Li₂O-Zusätze eine starke Erhöhung der Kristallisationsneigung (Guber et al., 1979).

3. Boroxidzusätze wirken sich vorteilhaft auf die Korrosionsbeständigkeit aus, sofern alle Boratome tetraedisch über Sauerstoff mit vier Siliziumatomen koordiniert sind (Molverhältnis $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3 \geq 4$).
4. Ternäre Gläser auf $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ -Basis besitzen einen ausgeprägten Entmischungsbereich (vgl. Abb. 5.5). Durch den Zusatz weiterer Oxide, wie z.B. Al_2O_3 , kann dieser Tendenz jedoch begegnet werden (Haller et al., 1970).

Da die Korrosionsbeständigkeit von Borosilikatgläsern allgemein als gut bis sehr gut (z.B. Duran) zu bezeichnen ist, wurde von der Zusammensetzung von VG98/12, das für eine Schmelztemperatur von etwa 1420 K bereits optimiert war, ausgegangen. Anhand der obigen Kriterien wurde eine Versuchsreihe mit acht Gläsern (SG1 bis SG8) zusammengestellt (Tab. 6.4). Dabei wurden die Na_2O -Gehalte bzw. Al_2O_3 -Gehalte zu niedrigeren bzw. höheren Werten hin systematisch variiert. Wegen der nachteiligen Einflüsse auf die Kristallisationsneigung wurde generell auf den Zusatz von Li_2O verzichtet und bei einigen Gläsern auf den Zusatz von TiO_2 . Da der Einfluß der Zusammensetzung auf die Schmelztemperatur - und damit auf die Sinter-temperatur - schwer abzuschätzen war, wurde für ein Glas (SG8) eine solche Zusammensetzung gewählt, daß auf jeden Fall keine zu hohe Schmelztemperatur zu erwarten war.

Von diesen Gläsern wurden bei der Fa. Reibold & Strick Versuchsschmelzen hergestellt, die zu Fritten vermahlen wurden. Um einen ersten Eindruck über das Sinterverhalten der Gläser zu bekommen, wurden daraus kaltgepreßte Proben in einem programmierbaren Ofen mit 200 K/h an Luft aufgeheizt. Ab 773 K wurden die Veränderungen der Proben alle 20 K fotografisch festgehalten. Die sichtbaren Veränderungen erlaubten eine einfache Beurteilung des Sinter- bzw. Fließverhaltens in Abhängigkeit von der Temperatur. Abb. 6.6 zeigt die Proben bei Versuchsende (1100 K).

Tab. 6.4: Zusammensetzung der Versuchsgläser SG1 bis SG8.

	Zusammensetzung							
	[Mol.%]							
	([Gew.%])							
	SG1	SG2	SG3	SG4	SG5	SG6	SG7	SG8
Al ₂ O ₃	2,3 (3,8)	2,1 (3,4)	4,5 (7,3)	6,7 (10,8)	0,8 (1,3)	3,2 (5,3)	5,3 (8,6)	4,1 (6,6)
B ₂ O ₃	7,6 (8,5)	10,6 (11,9)	6,8 (7,6)	4,5 (5,0)	6,4 (7,3)	4,8 (5,4)	7,5 (8,3)	8,2 (9,1)
CaO	0,8 (0,7)	2,8 (2,5)	1,5 (1,3)	1,5 (1,3)	3,2 (3,0)	3,2 (2,9)	3,0 (2,7)	2,1 (1,9)
MgO	0,8 (0,5)	1,4 (0,9)	0,8 (0,5)	1,5 (1,0)	1,6 (1,1)	1,6 (1,0)	1,5 (1,0)	1,4 (0,9)
Na ₂ O	11,4 (11,4)	10,6 (10,6)	11,3 (11,2)	11,2 (11,0)	8,0 (8,2)	7,9 (8,0)	7,5 (7,4)	13,7 (13,5)
SiO ₂	75,6 (73,2)	70,4 (68,0)	75,1 (72,1)	74,6 (70,9)	80,0 (79,1)	79,3 (77,4)	75,2 (72,0)	68,4 (65,3)
TiO ₂	1,5 (1,9)	2,1 (2,7)	-	-	-	-	-	2,1 (2,7)

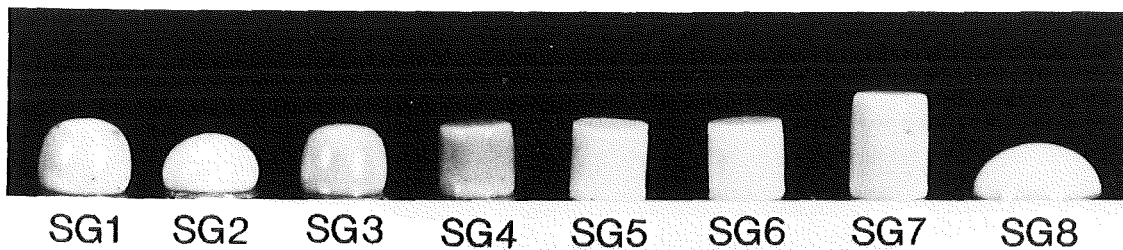


Abb. 6.6: Kaltpreßlinge der Glasfritten SG1 bis SG8 nach Aufheizen auf 1100 K (Aufheizgeschwindigkeit 200 K/h, an Luft).

Wie erwartet begann die Probe mit SG8 als erste zu sintern und war bei 1100 K schon zur Halbkugel zerlaufen. Während auch SG1 bis SG3 schon unterhalb von 950 K deutliche Schrumpfungen zeigten, lag der Sinterbeginn von SG5 und SG6 erheblich höher. Daher wurden die Fritten SG4 und SG7 für weitere Sinterversuche (Kaltpressen und nachfolgendes Sintern an Luft) ausgewählt. Beim SG7 zeigten kaltgepresste Proben deutliche Schrumpfungen ab 960 K, beim SG4 erst ab 990 K. Die Sintertemperatur beider Gläser lag daher im gewünschten Bereich. Es wurde nun überprüft, ob diese Gläser auch die zusätzlichen Forderungen hinsichtlich Korrosionsbeständigkeit, Kristallisations- und Entmischungsneigung erfüllten. Die Korrosionsbeständigkeit beider Gläser erschien deutlich gegenüber VG98/12 verbessert: Die globalen Soxhletauslaugraten waren um etwa eine Größenordnung niedriger als bei VG98/12. Von beiden Gläsern wurden zur Überprüfung der Kristallisations- und Entmischungsneigung vorgeschmolzene Proben 72 h bei 873 K an Luft getempert und dann gefügeanalytisch untersucht. Während die SG7-Probe keinerlei Anzeichen von Kristallisation oder Entmischung aufwies, zeigte die Probe mit SG4 schon beginnende Kristallisation. Bei SG7 jedoch ergaben sich auch nach einer zusätzlichen Glühung von 72 h bei 1023 K an Luft keinerlei Hinweise auf Kristallisation oder Entmischung. Nachdem auch Vorversuche zum Sintern von Mischungen aus SBR und SG7 erfolgreich verliefen, wurde dieses Glas als Fritte von Reibold & Strick bezogen. Die Vermahlung wurde möglichst fein gewählt, um eine gute Homogenität und Sinterbarkeit der SBR/Glas-Mischungen zu gewährleisten.

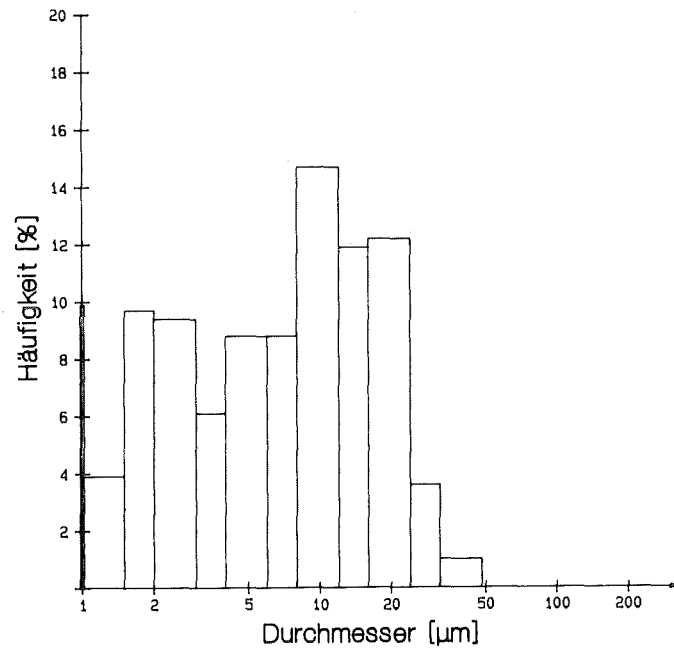
6.2.2 Charakteristische Daten der verwendeten Glasfritten

Die chemische Zusammensetzung und einige wichtige Daten der Glasfritten VG98/12 und SG7 sind in Tab. 6.5 zusammengefaßt.

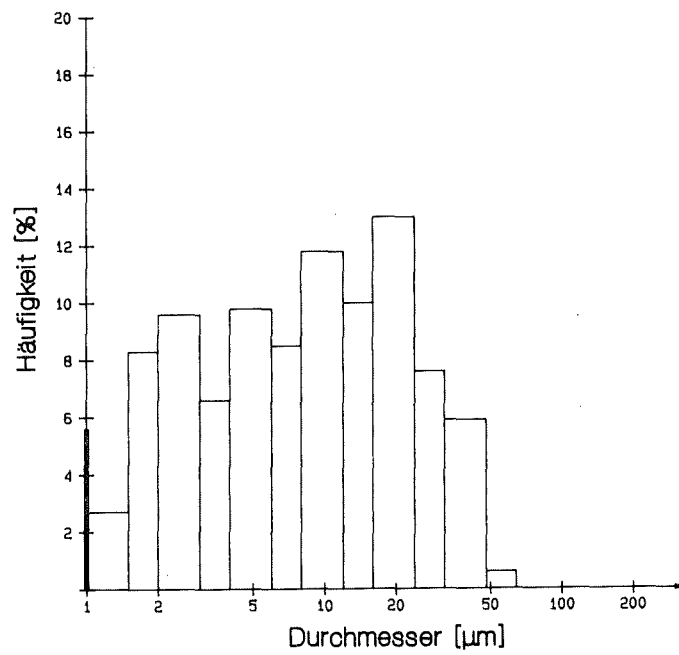
Die Dichte der Gläser wurde an blasenfreien Schmelzproben nach der Auftriebsmethode gemessen; die Transformationstemperatur durch Dilatometerversuche bestimmt (vgl. 8.2.1). Die Partikeldurchmesserverteilungen wurden mit einem CILAS-Laserteilchengrößenanalysator ermittelt; sie sind in Abb. 6.7 dargestellt. Die SEM-Aufnahmen in Abb. 6.8 geben einen Eindruck von der kantigen Gestalt der Glaspartikel.

Tab. 6.5: Pulvercharakteristik der Glasfritten VG98/12 und SG7.

	VG98/12		SG7	
Chemische Soll- Zusammensetzung	[Gew.%]	[Mol.%]	[Gew.%]	[Mol.%]
Al ₂ O ₃	2,6	1,6	8,6	5,3
B ₂ O ₃	12,4	10,8	8,3	7,5
CaO	4,1	4,5	2,7	3,0
MgO	2,1	3,2	1,0	1,5
Na ₂ O	17,5	17,3	7,4	7,5
SiO ₂	56,7	59,0	72,0	75,2
TiO ₂	4,6	3,6	-	-
Dichte [kgm ⁻³]	2554		2375	
Feinanteil (<1 µm) [%]	9,9		7,7	
Mittlere Sehnenlänge [µm]	8,7		11,7	
Transformations- temperatur [K]	810		840	

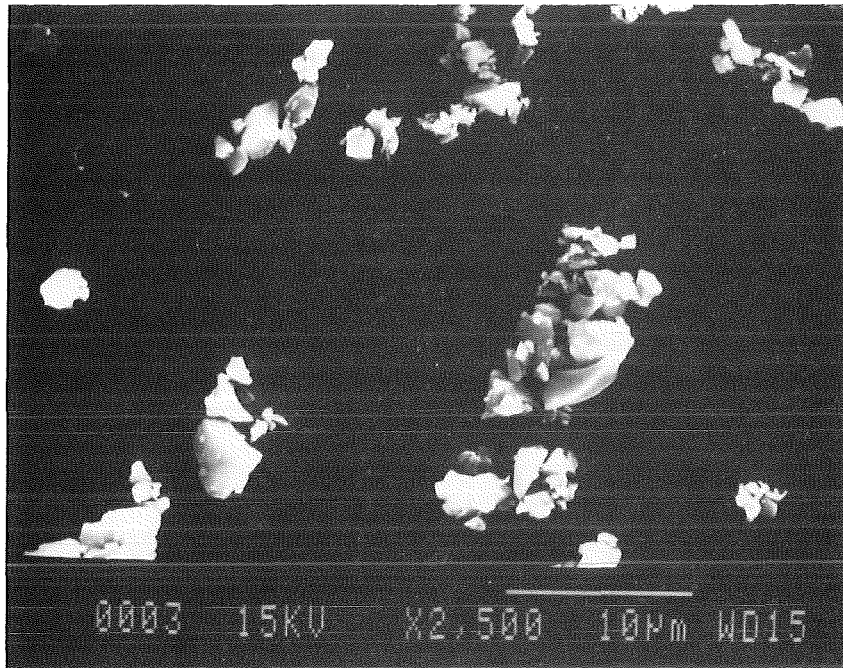


a)

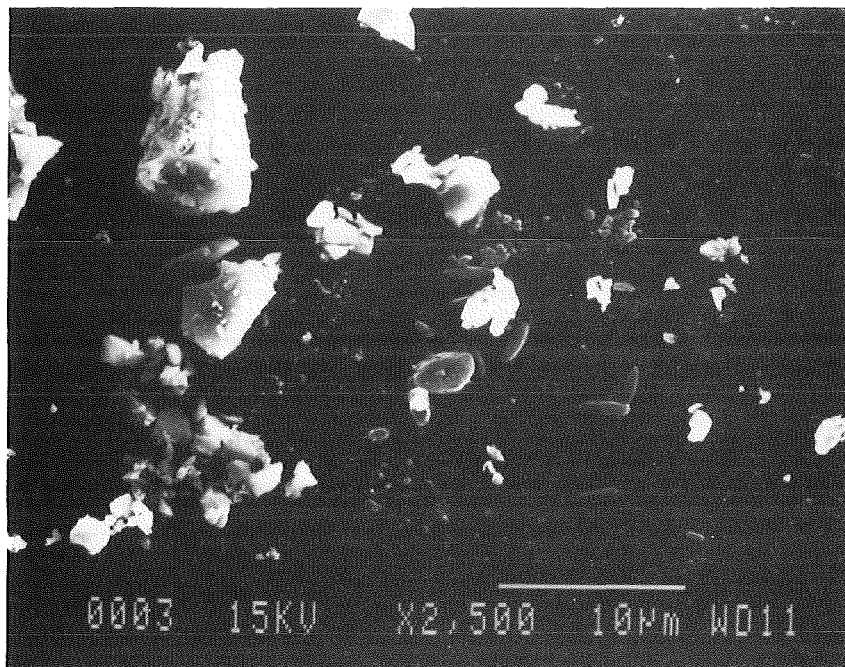


b)

Abb. 6.7: Partikeldurchmesserverteilungen der Glasfritten VG98/12 (a) und SG7 (b).



a)



b)

Abb. 6.8: SEM-Aufnahmen von Glaspartikeln VG98/12 (a) und SG7 (b).

6.3 Sinterverhalten von Glas

6.3.1 Grundlagen

Im Gegensatz zu anderen keramischen Werkstoffen ist beim Glas das Sintern allein auf viskoses Fließen zurückzuführen (Frenkel, 1945; Kuczynski, 1949; Kingery and Berg, 1955). Jedoch weicht das Sinterverhalten von Glasfritte meist von der Frenkel-Gleichung ab, die für sphärische Glaspartikel gilt:

$$(L_0 - L) / L_0 = \gamma t / 2\alpha \eta \quad (29)$$

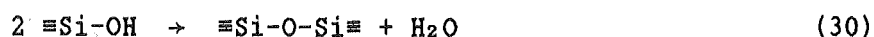
mit L_0 : ursprüngliche Länge des Preßlings [m]
 L : Länge zur Zeit t [m]
 γ : Oberflächenspannung [N/m]
 α : durchschnittlicher Radius der sphärischen Partikel [m]
 η : Viskosität des Glases [Pas]
 t : Zeit [s]

So zeigten z.B. Cutler und Henrichsen (1968), daß gemahlene Glas wesentlich schneller sintert als sphärische Glaspartikel. Zusätzlich wird das Sinterverhalten von Gläsern durch die Sinteratmosphäre beeinflusst und vor allem durch den Wassergehalt der Gläser.

6.3.2 Einfluß von Wasser auf das Sinterverhalten von Glas

Nach Untersuchungen von Cutler (1969), sowie von Tomilov et al. (1978) verbessert sich das Sinterverhalten von Glas bei Erhöhung des Wasserdampfpartialdruckes der umgebenden Atmosphäre. Es wird vermutet, daß diese Wirkung auf die Erniedrigung der Oberflächenspannung unter dem Einfluß von Hydroxyl-Gruppen zurückzuführen ist.

Beim Aufheizen eines Glases ergibt sich ein Gewichtsverlust, der - neben der Abgabe geringer CO_2 -Mengen - vorwiegend durch die Freisetzung von Wasser bedingt ist. Bis etwa 670 K handelt es sich hauptsächlich um physikalisch an der Oberfläche gebundenes Wasser. Bei weiterer Temperaturerhöhung wird chemisch gebundenes Wasser freigesetzt gemäß der Reaktion (Scholze, 1966a):



Der Wassergehalt eines Glases hängt von der Quadratwurzel des Wasserdampfpartialdruckes beim Schmelzen ab und steigt mit zunehmendem Alkaligehalt des Glases an (Scholze, 1966b).

Wasserfreisetzungen bis zu hohen Temperaturen behindern die Verdichtung des Glases beim Drucksintern, wenn sich im Laufe des Sinterprozesses schon eine gasundurchlässige Schicht gebildet hat, aber noch weiterhin Wasser aus dem Glas freigesetzt wird. Unter ungünstigen Bedingungen kann es daher zum Aufblähen des Sinterkörpers und zur Bildung eines schaumartigen Produktes kommen. Da solche Probleme beim Drucksintern von reinem VG98/12 (ohne Simulatanzusätze) anfangs häufig auftraten, wurden die Wasserfreisetzungen aus den verwendeten Glasfritten durch Abdampftratenmessungen und Wasseranalysen untersucht. Abb. 6.9 zeigt die in der Thermowaage gemessenen Abdampfverluste von VG98/12 und SG7 im Anlieferungszustand.

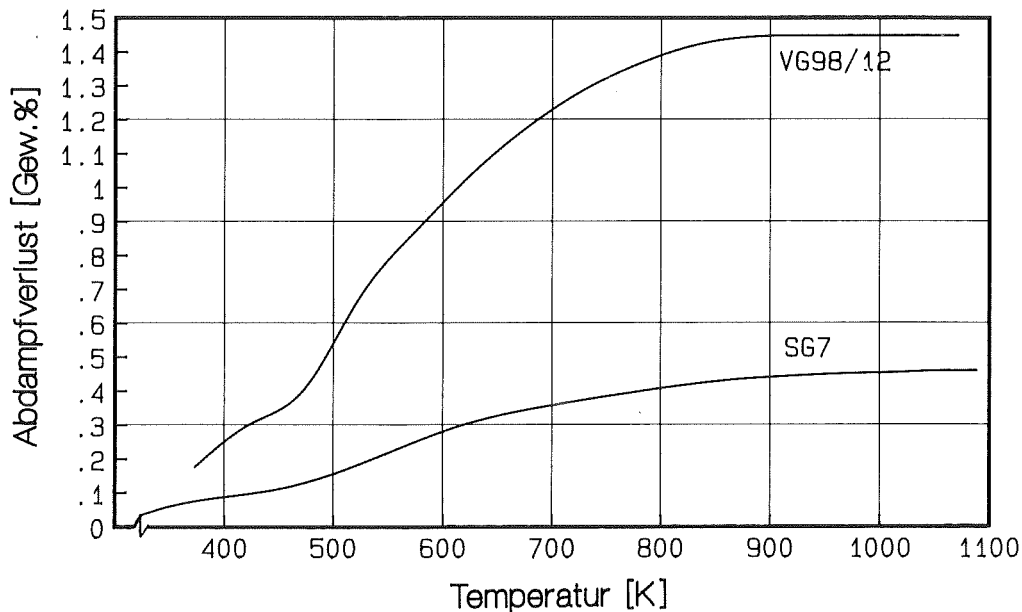


Abb. 6.9: Abdampfverhalten der Glasfritten VG98/12 und SG7 im Anlieferungszustand (Heizrate 1 K/min).

Wegen des hohen - praktisch nur durch Wasserfreisetzung bedingten - Gewichtsverlustes bei VG98/12 wurde der Einfluß der Partikelgröße auf den Wassergehalt untersucht. Die Abdampfverluste von drei VG98/12-Fritten mit unterschiedlichen Partikelgrößen (PXM, EXM, CXM) sind in Abb. 6.10

dargestellt. Um einheitliche Bedingungen zu schaffen, wurden die Fritten vor Versuchsbeginn mit Wasser gesättigt und 12 h bei 423 K getrocknet.

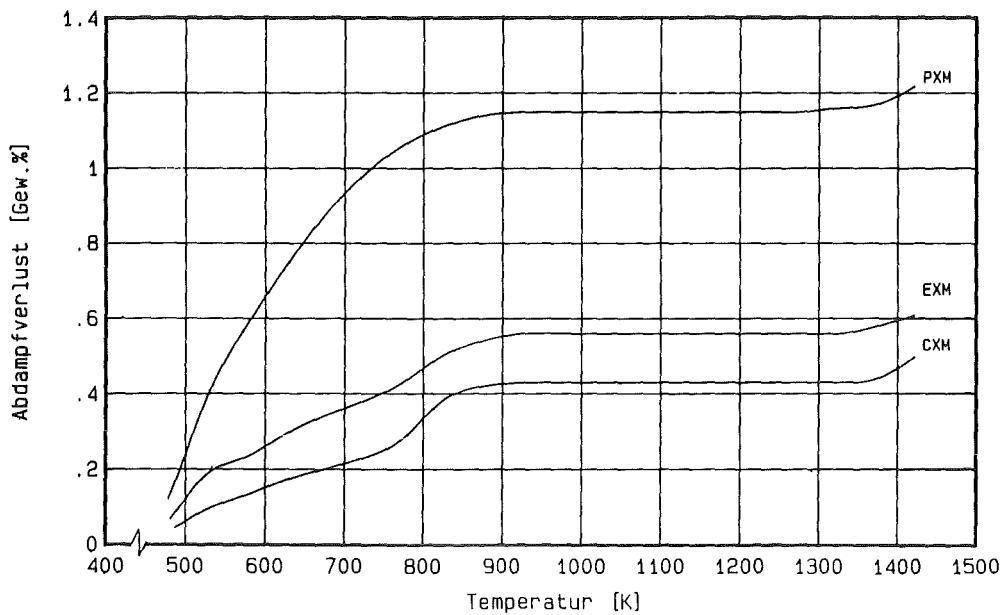


Abb. 6.10: Abdampfverhalten von VG98/12 mit den Vermahlungen PXM, EXM und CXM (Median der Partikelgröße 6,3 μm , 15,3 μm bzw. 24,3 μm). Die Fritten wurden H_2O gesättigt und anschließend 12 h bei 423 K getrocknet;

Erwartungsgemäß war der Abdampfverlust bei der Fritte PXM, die am feinsten vermahlen war, am höchsten (Partikelgrößenverteilung von PXM siehe Abb. 6.7a bzw. Tab. 6.5). Jedoch setzten alle drei Fritten das adsorbierte Wasser bis etwa 900 K frei. Der unterschiedliche Wassergehalt beruht vermutlich nur darauf, daß bei größerer spezifischer Oberfläche der Fritte mehr Wasser physikalisch an der Oberfläche gebunden wird. Der Wasserverlust bei höheren Temperaturen ist durch die Abgabe von chemisch gebundenem Wasser bedingt. Der Gehalt an chemisch gebundenem Wasser hängt jedoch kaum von der spezifischen Oberfläche der Fritte ab, sondern wird vorwiegend durch den Wasserdampfpartialdruck beim Schmelzen des Glases bestimmt. Dies erklärt das oben beschriebene Verhalten der Fritten. Zusätzlich zu den Messungen mit der Thermowaage wurden Wasseranalysen nach der Karl-Fischer-Methode durchgeführt. Der Wassergehalt von VG98/12-PXM, das ebenfalls vorher mit Wasser gesättigt und bei 423 K

getrocknet wurde, betrug $1,05 \pm 0,30$ Gew.%. Da dieser Wert gut mit dem Abdampfverhalten (Abb. 6.10) übereinstimmt, kann davon ausgegangen werden, daß die Abdampfverluste in der Tat vorwiegend durch Wasserfreisetzungen bedingt sind.

Um beim Sintern von Glasfritte ein Aufblähen infolge von Wasserfreisetzungen zu vermeiden, sollten natürlich die Wassergehalte der Fritten so gering wie möglich sein. Andererseits bietet die gröbere Vermahlung von VG98/12 (CXM) keine Vorteile gegenüber der feinsten Vermahlung (PXM) da zwar der Gesamtwassergehalt von PXM höher ist, für den Sinterprozeß jedoch nur der Wasserverlust im höchsten Temperaturbereich von Bedeutung ist. Zwischen 800 und 900 K ist der Gewichtsverlust von CXM sogar noch etwas höher als der von PXM. Im folgenden ist unter VG98/12 immer die Vermahlung PXM zu verstehen (vgl. Abb. 6.7a bzw. Tab.6.5). Diese Fritte wurde wegen der besseren Homogenität und Sinterfähigkeit der Mischungen aus HLW-Simulat und Glasfritte für alle weiteren Versuche verwendet.

Allgemein lassen sich die Probleme infolge von Wasserfreisetzungen durch geringe Aufheizraten und durch Entwässerung bei möglichst hoher Temperatur weitgehend vermeiden.

6.3.3 Technische Rahmenbedingungen für die Drucksinterexperimente

Da das Sintern von Glas auf viskosem Fließen oberhalb der Transformationstemperatur beruht, reichen schon geringe Drücke in der Größenordnung von 1 MPa zur Herstellung von hochdichten Proben aus. Solche Drücke ließen sich jedoch in der vorhandenen induktionsbeheizten Heiße- presse nicht realisieren, da der Regelbereich der Hydraulik erst bei einer unteren Grenze von etwa 2000 N einsetzte, was bei Proben von 26 mm ϕ einem Druck von etwa 4 MPa entspricht. Die Hydraulik wurde daher durch eine pneumatische Vorrichtung ergänzt, die mit wenigen Handgriffen in die vorhandene Drucksinteranlage eingebaut werden konnte (Abb. 6.11). Die Vorrichtung wurde durch eine zentrale Aufnahme am Oberstempel der Hydraulik befestigt. Der Druck wurde über den in der oberen Bildmitte sichtbaren Pneumatikzylinder einseitig von oben auf die Probe aufgebracht. Die Bewegung des Pneumatikzylinders konnte bei geschlossener Anlage von außen über ein Dreiwegeventil gesteuert werden.

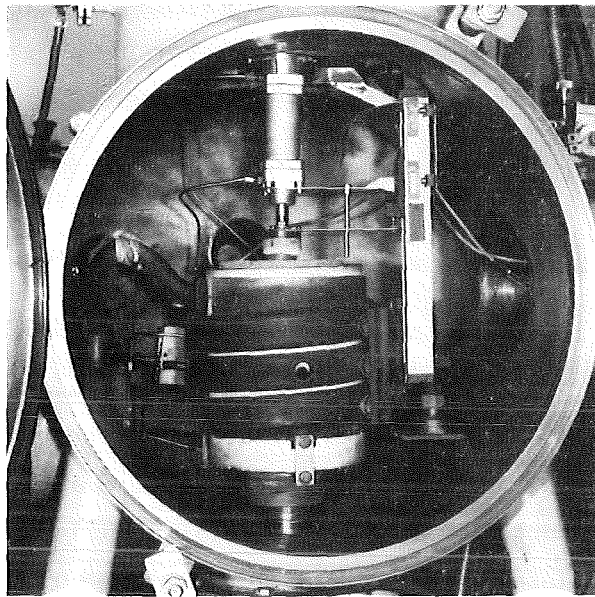


Abb. 6.11: Modifizierte Heißpresse zum Drucksintern von Glas.

Der Verdichtungsverlauf wurde über den rechts im Bild sichtbaren Wegaufnehmer registriert. Die Preßkraft wurde über den Druck des Pneumatikzylinders gesteuert. Nach einer ersten Eichung wurde die Kraft regelmäßig mit einer Druckmeßdose vor Versuchsbeginn kontrolliert. Sämtliche Drucksinterversuche wurden in Graphitmatrizen von 26 mm ϕ durchgeführt (Probenmasse etwa 20 bis 40 g). Um Reibungseinflüsse weitgehend auszuschließen, wurde die Matrize vor Befüllung vollständig mit Graphitfolie ausgekleidet. Die Heizung der Induktionsspule wurde über ein außerhalb des Kessels angebrachtes Pyrometer gesteuert, das durch einen Durchbruch im Kessel auf einen Meßpunkt auf der Matrize fokussiert wurde. Da über den direkten Kontakt der Matrize mit dem wassergekühlten unteren Hydraulikstempel bzw. dem oberen Pneumatikzylinder erhebliche Temperaturgradienten in Längsrichtung der Matrize auftraten, wurden zur Wärmeisolation Distanzstücke aus Aluminiumoxid unterhalb und oberhalb der Graphitmatrize eingebaut. Zusätzlich wurden durch Wärmedämmplatten Strahlungsverluste nach oben und unten weitgehend vermieden. Wie eine Überprüfung mit mehreren Thermoelementen ergab, wurde durch diese Maßnahmen der Temperaturgradient innerhalb der Probe auf maximal 5 K begrenzt. Da die programmgesteuerte Temperaturregelung über das Pyrometer wegen der niedrigen Temperaturen relativ ungenau war, wurde die Temperatur während der

Versuche zusätzlich über ein Ni-Cr/Ni-Thermoelement kontrolliert, das in eine Bohrung gegenüber der Probe in die Matrize eingesetzt wurde. Bedingt durch das Matrizenmaterial mußten die Versuche grundsätzlich unter Schutzgas (Argon oder Helium) durchgeführt werden.

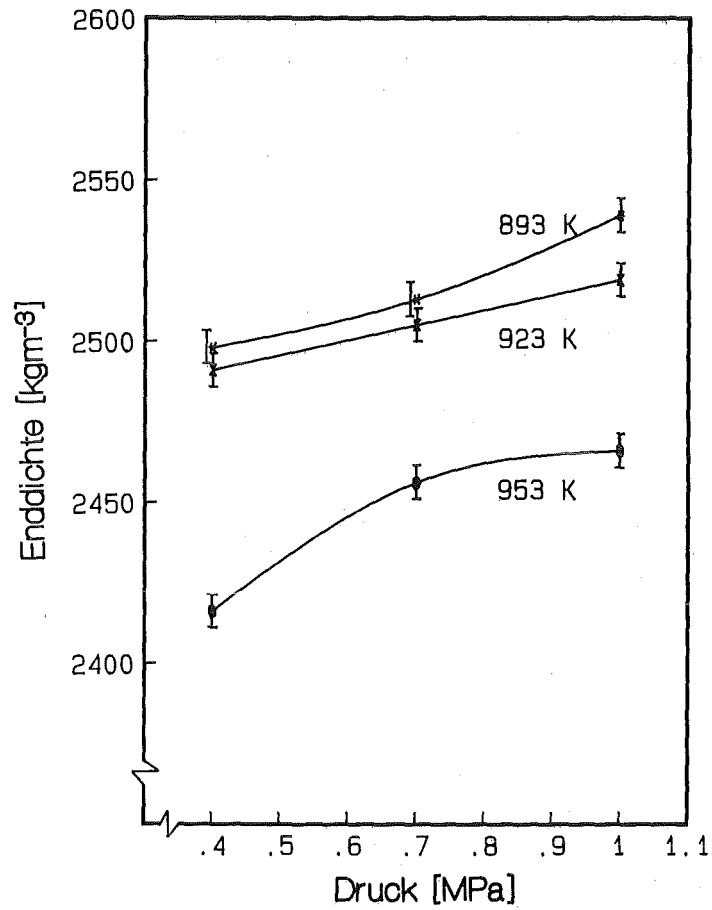
6.3.4 Drucksinterverhalten von VG98/12 und SG7

Wie unter 6.3.2 dargestellt, sind wegen der Wasserfreisetzungen niedrige Aufheizgeschwindigkeiten und ausreichende Entwässerung vor Sinterbeginn Voraussetzung zur Herstellung dichter Proben. Deutliche Schrumpfungen zeigen sich beim Drucksintern von VG98/12 (SG7) erstmalig bei 850 K (950 K). Beim drucklosen Sintern von Kaltpreßlingen reichen diese Temperaturen jedoch noch nicht aus, um innerhalb von einigen Stunden eine meßbare Schrumpfung herbeizuführen. Eine Entgasung von VG98/12 bzw. SG7 kann daher ohne Druckaufgabe bei maximal 850 bzw. 950 K durchgeführt werden, ohne daß deutliche Sintereffekte auftreten. Nach einer Reihe von Preßversuchen wurde das folgende optimierte Programm zum Drucksintern aufgestellt:

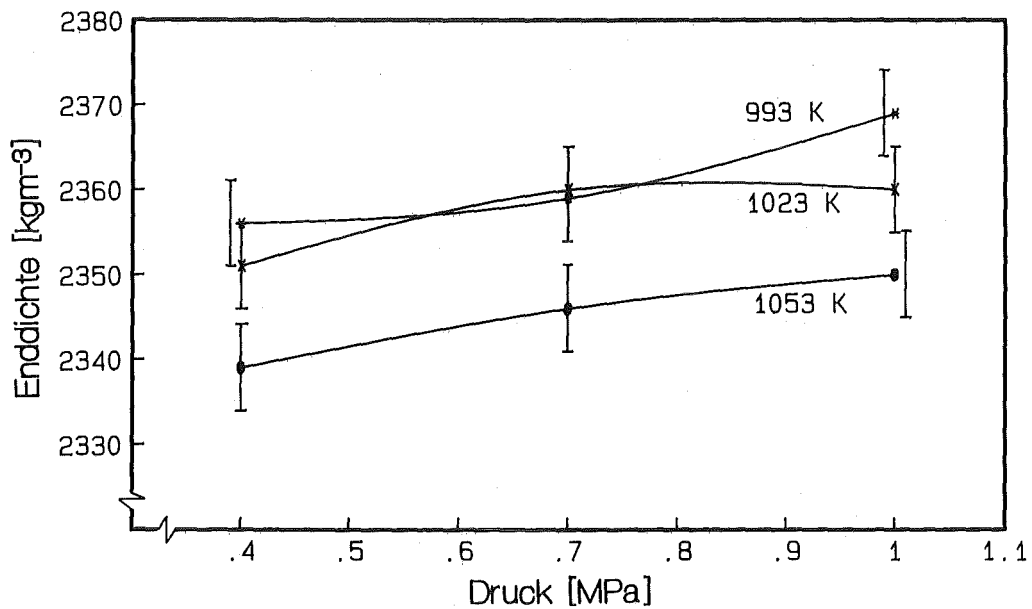
- Aufheizung auf 850 K (VG98/12) bzw. 950 K (SG7) mit einer Heizrate von maximal 100 K/min
- 15 min Entgasung bei 850 K (VG98/12) bzw. 950 K (SG7)
- Aufheizen auf die gewünschte Drucksintertemperatur (893, 923, oder 953 K bei VG98/12; 993, 1023, oder 1053 K bei SG7); Heizrate 5 K/min
- Druckaufgabe (0,4 bis 1 MPa); Drucksintern, bis keine weitere Verdichtung mehr auftritt (~10 - 15 min)
- Druckentlastung und Abkühlung auf Raumtemperatur mit einer Abkühlrate von maximal 5 K/min.

Wie Abb. 6.12 zeigt, hängt auch bei Einhaltung dieses Programms die erzielbare Enddichte stark von der Sintertemperatur ab, insbesondere beim Drucksintern von VG98/12.

Bei VG98/12 beträgt die optimale Drucksintertemperatur ~890 K. Eine Temperaturerhöhung um 60 K führt zu einer Abnahme der Enddichte um etwa 6%. Dieses für Glas nicht übliche Verhalten ist durch den inneren Gasdruck infolge von Restwasser zu erklären.



a)



b)

Abb. 6.12: Druck- und Temperaturabhängigkeit der Enddichte beim Drucksintern von VG98/12 (a) und SG7 (b).

Die optimale Temperatur zum Drucksintern von SG7 liegt zwischen etwa 990 und 1020 K, jedoch sind die hier gezeigten Dichteunterschiede schon fast im Bereich der Streuung der Experimente (Dichtebestimmung nach der Auftriebsmethode in destilliertem Wasser). Allerdings führt auch beim SG7 eine weitere Temperaturerhöhung zu einem - wenn auch geringen - Abfall der Enddichte.

Insgesamt sind die Ergebnisse beim Drucksintern von VG98/12 und SG7 vor dem Hintergrund der Abdampfplattenmessungen (Abb. 6.9) zu sehen: Bei beiden Glasfritten erfolgen Wasserfreisetzungen bis etwa 900 K. Da sich bei VG98/12 jedoch oberhalb von 850 K schon deutliche Schrumpfungen einstellen, ist damit zu rechnen, daß in jedem Fall freigesetztes Restwasser einen gewissen Gasdruck ausüben wird. Da die Sintertemperatur von SG7 erheblich höher liegt, ist dieser Effekt bei SG7 wesentlich geringer*. Wegen der gegenüber SG7 erhöhten Wasserfreisetzungen zeigt VG98/12 auch eine stärkere Abhängigkeit der Enddichte vom Druck.

6.4 Herstellung von simulierten HLW/Glasprodukten im Labormaßstab

6.4.1 Vorbereitung der Pulvermischungen

Zur Herstellung von Pulvermischungen wurden die Glasfritten mit den flüssigen, denitrierten Abfallsimulaten im gewünschten Verhältnis gemischt und in einer teflonbeschichteten Pfanne getrocknet. Nach dem Trocknen wurden die Mischungen zunächst in einem getrennten Ofen bei 820 K (VG98/12) bzw. 920 K (SG7) mindestens 3 Stunden kalziniert. Anschließend wurde das Kalzinat in einer Scheibenschwingmühle etwa 15 Sekunden gemahlen, um durch den Trocknungs- bzw. Kalzinierungsprozeß gebildete Agglomerate zu zerstören. Auf diese Weise ließen sich sehr homogene HLW/Glas-Mischungen herstellen. Im folgenden werden Pulvermischungen aus LWR-Simulat (SBR-Simulat) und VG98/12 (SG7), sowie auch die daraus hergestellten Sinterprodukte mit VG98/12-xLWR (SG7-xSBR) bezeichnet, wobei x den Anteil an HLW-Oxiden des Sinterproduktes in Gew.% angibt.

*Die anhand der Abdampfplattenmessungen ermittelten Freisetzungstemperaturen sind nur als Anhaltswerte anzusehen, da die Wasserfreisetzung zeitabhängig ist.

6.4.2 Drucksinterverhalten von simulierten HLW/Glas-Mischungen

Die HLW/Glas-Mischungen wurden mit demselben Temperaturprogramm druckgesintert wie die reinen Glasfritten (vgl. 6.3.4). Abb. 6.13 zeigt die Druck- und Temperaturabhängigkeit der Enddichten beim Sintern von Mischungen mit 15 Gew.% Abfallbeladung.

Für das Drucksintern von VG98/12-15LWR liegt die optimale Temperatur bei 923 K. Eine Erhöhung der Temperatur um 30 K führt zu einem starken Abfall der erreichten Enddichte. Dieses Verhalten kann sowohl durch Wasserfreisetzungen als auch durch Abdampfen von Simulatbestandteilen verursacht sein (vgl. Abb. 6.5a). Das LWR-Simulat zeigt nur zwischen etwa 850 und 930 K ein konstantes Gewicht, oberhalb von 930 K beginnen zusätzliche Abdampfverluste. Offenbar kann der sich daraus ergebende Gasdruck durch eine Erhöhung des äußeren Drucks kompensiert werden, so daß sich dichte Produkte ergeben. Durch Druckerhöhungen auf mehr als 1 MPa lassen sich keine höheren Enddichten erzielen, als in Abb. 6.13 dargestellt. Hohe Drücke wirken sich nur dann vorteilhaft aus, wenn sie zur Kompensation hoher innerer Gasdrücke erforderlich sind. Da solche inneren Gasdrücke aber sowieso vermieden werden sollten und zudem bei der Demonstrationsanlage zur Herstellung großer Produkte der Druck beschränkt war ($\sim 0,7$ MPa bei 30 cm ϕ), wurde bei der Herstellung von Laborproben 1 MPa als Obergrenze für den Druck verwendet.

An einem dichten Sinterglasprodukt VG98/12-10LWR wurde die Wasserabgabe bei stufenweisem Aufheizen im Inertgasstrom nach der Karl-Fischer-Methode bestimmt (Abb. 6.14). Bei 953 K blähte sich die Probe auf, und es wurde Wasser detektiert. Die gesamte bis 1153 K freigesetzte Wassermenge betrug 0,092 Gew.%. Bei 953 K wurden davon bereits etwa 80% freigesetzt. Diese Analyse wurde an einer zweiten Probe aus dem gleichen Glasprodukt wiederholt. Die Probe wurde mehr als 12 Stunden bei 773 K gehalten, dann erst auf 873 K und danach auf 953 K aufgeheizt. Auch hierbei blähte sich die Probe bei 953 K unter gleichzeitiger Wasserfreisetzung auf. Insgesamt wurden bis 1173 K 0,098 Gew.% H₂O nachgewiesen, davon wieder etwa 80% bei 953 K. Offenbar sinkt die Viskosität des Glases bei dieser Temperatur so weit ab, daß der innere Gasdruck zum Aufblähen der Probe führt. Es konnte bisher nicht eindeutig geklärt werden, ob neben der Wasserfreisetzung auch andere Ursachen für den Gasdruck verantwortlich sind.

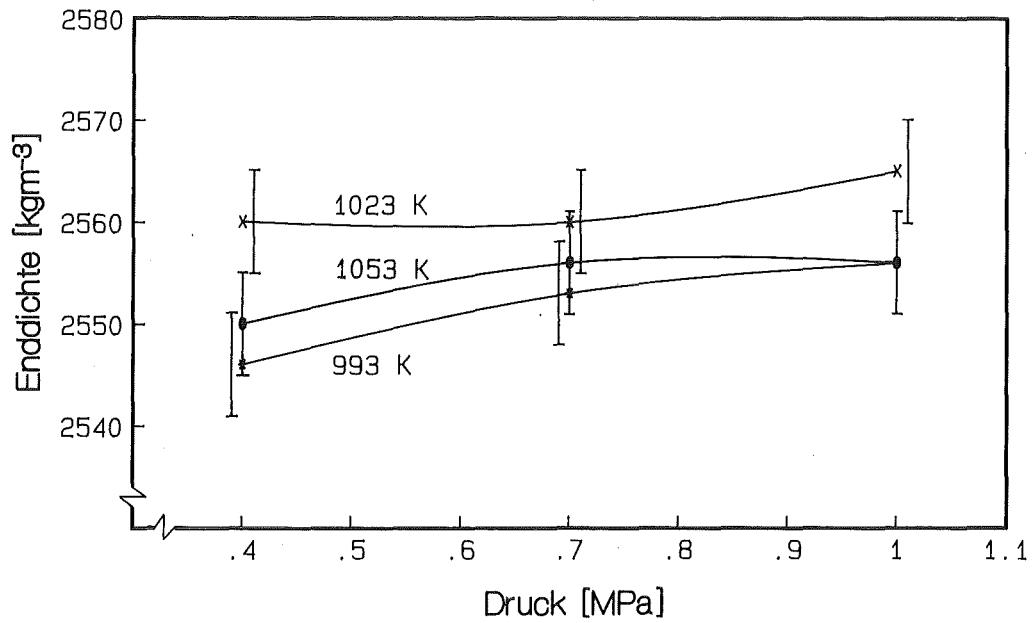
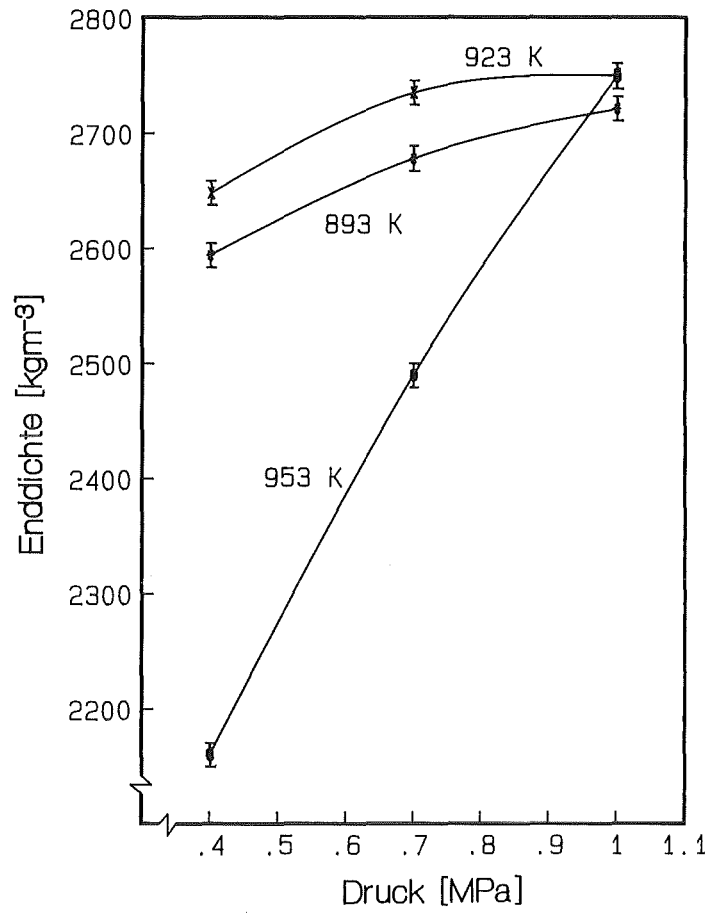


Abb. 6.13: Druck- und Temperaturabhängigkeit der Enddichte beim Drucksintern von VG98/12-15LWR (a) bzw. SG7-15SBR (b).

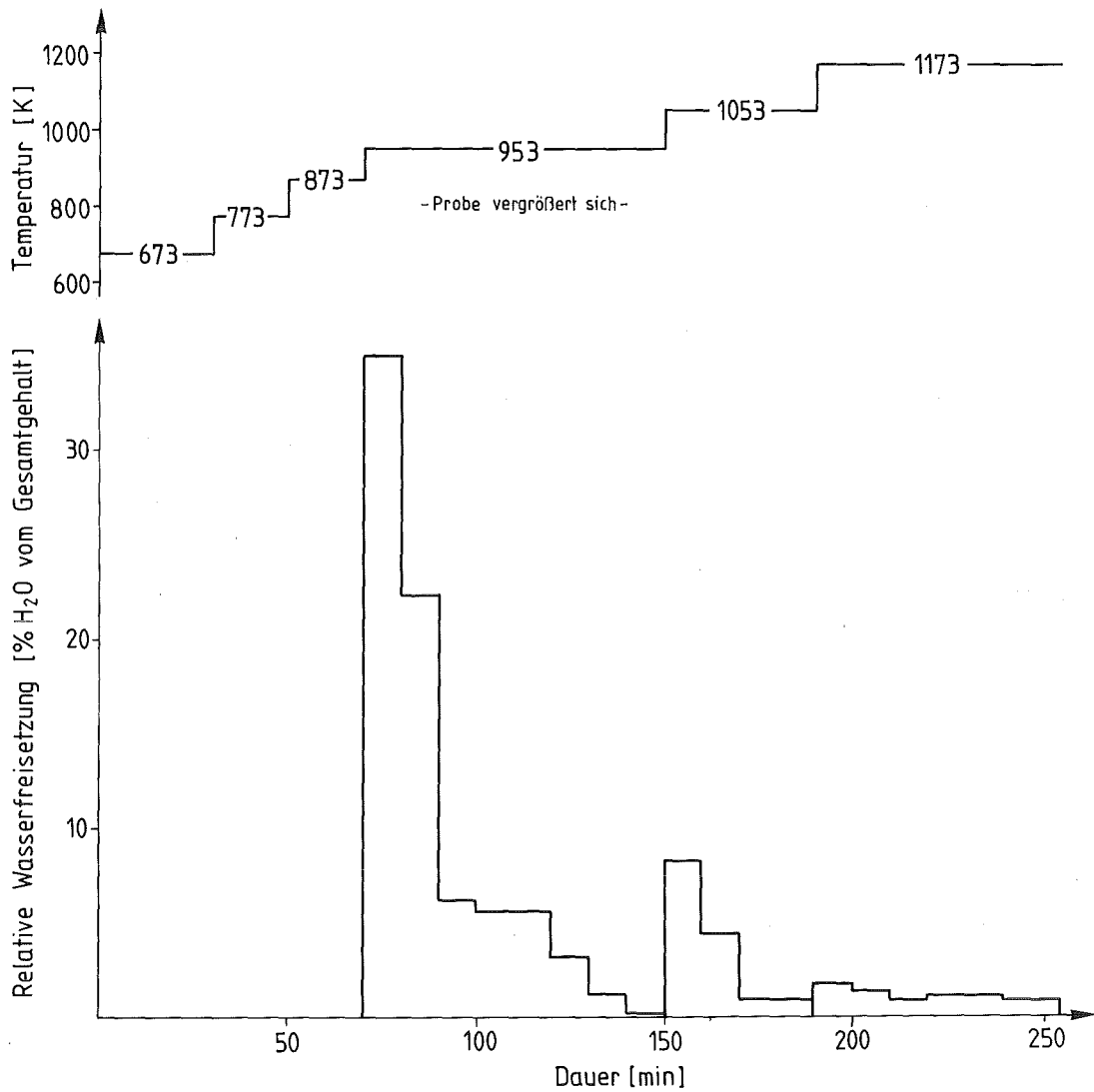


Abb. 6.14: Wasserfreisetzung aus einem Sinterglasprodukt VG98/12-10LWR (Gesamtgehalt 0,092 Gew.%).

Die Analyse des obigen Sinterglasproduktes VG98/12-10LWR auf Nitrat und Nitrit ergab einen Gesamtnitratgehalt von 0,05 Gew.%. (Nitritgehalt <0,01 Gew.%). Danach ist ein innerer, durch NO_x-Gase verursachter Gasdruck, als zusätzliche Ursache für das Aufblähen des Produktes bei 953 K nicht auszuschließen. Obwohl sich also dichte VG98/12-Produkte mit LWR-Zusätzen herstellen lassen, blähen sich diese bei 953 K auf. Grundsätzlich sollten diese Produkte nicht über längere Zeit Temperaturen oberhalb der Transformationstemperatur ausgesetzt werden, da bei ausreichend langen Glühzeiten schon geringe, innere Gasdrücke zu einer Volumenvergrößerung führen können.

Die optimale Temperatur zum Drucksintern von SG7-15SBR beträgt etwa 1020 K. Eine Temperaturerhöhung um 30 K führt jedoch nur zu einem

Abfall der Enddichte um weniger als 1%. Dies ist vermutlich auf den geringeren Einfluß von Wasserfreisetzungen aus der Fritte bzw. von Gasfreisetzungen aus dem SBR-Simulat zurückzuführen.

Der Einfluß der HLW-Beladung auf die Enddichte beim Drucksintern unter optimalen Bedingungen (923 K, 1 MPa bei VG98/12-LWR bzw. 1023 K, 1 MPa bei SG7-SBR) ist in Abb. 6.15 dargestellt. Die Proben, die bis zu 10 Gew.% HLW-Oxide enthalten, besitzen eine sehr geringe Porosität ($\leq 2\%$, gemessen mit quantitativer Gefügeanalyse). Bei höheren HLW-Beladungen sind die Porositäten etwas größer ($\leq 3\%$). Dieses Verhalten mag durch verschiedene Effekte beeinflusst sein. Einer davon könnte der Hedvall-Effekt sein (vgl. Meyer, 1968 und Thümmler, 1963). Danach verbessern während des Sinterns ablaufende Reaktionen (hier: zwischen Glas und Simulatbestandteilen) oder Phasentransformationen die Sinterfähigkeit des Systems. Als gegenläufiger Effekt können bei höheren Abfallbeladungen verstärkte Gasfreisetzungen aus dem Simulat auftreten. Es sei erwähnt, daß die hier aufgezeigte Möglichkeit von HLW-Beladungen von mehr als 15 Gew.% nichts über die in der Praxis mit realem Abfall mögliche Beladung aussagt. Diese wird u.a. durch die spezifische Wärmeleistung des Abfalls begrenzt; insbesondere bei SBR-Abfall sind daher höhere Beladungen nur nach entsprechend langer Zwischenlagerung des Abfalls möglich.

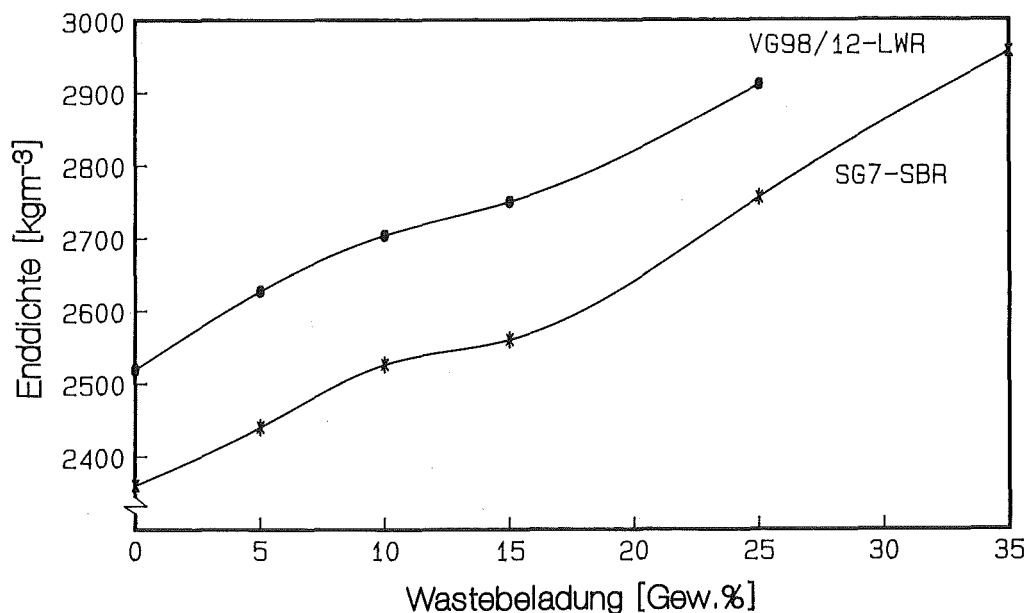


Abb. 6.15: Einfluß der Simulatbeladung auf die Enddichte von Sinterglasprodukten.

6.5 Herstellung von simulierten HLW/Glasprodukten technischer Größe

Abb. 6.16 zeigt die vergrößerte Laboranlage, mit der die Herstellung von HLW-Sinterglasprodukten größerer Dimensionen untersucht wurde. Rechts im Bild ist der Mischer mit aufgesetztem Filter und Kondensator zu erkennen. Links im Bild sind die Öfen zum Kalzinieren und Drucksintern, sowie die pneumatische Presse zu sehen.

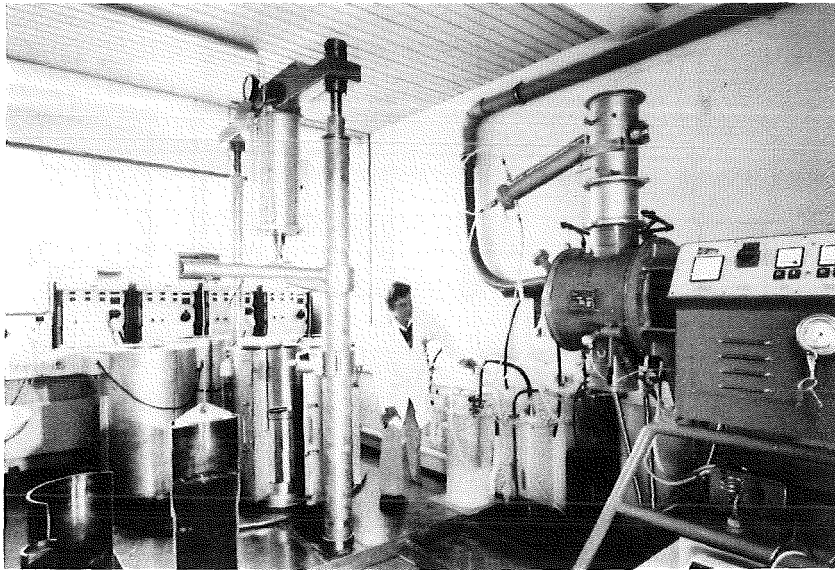
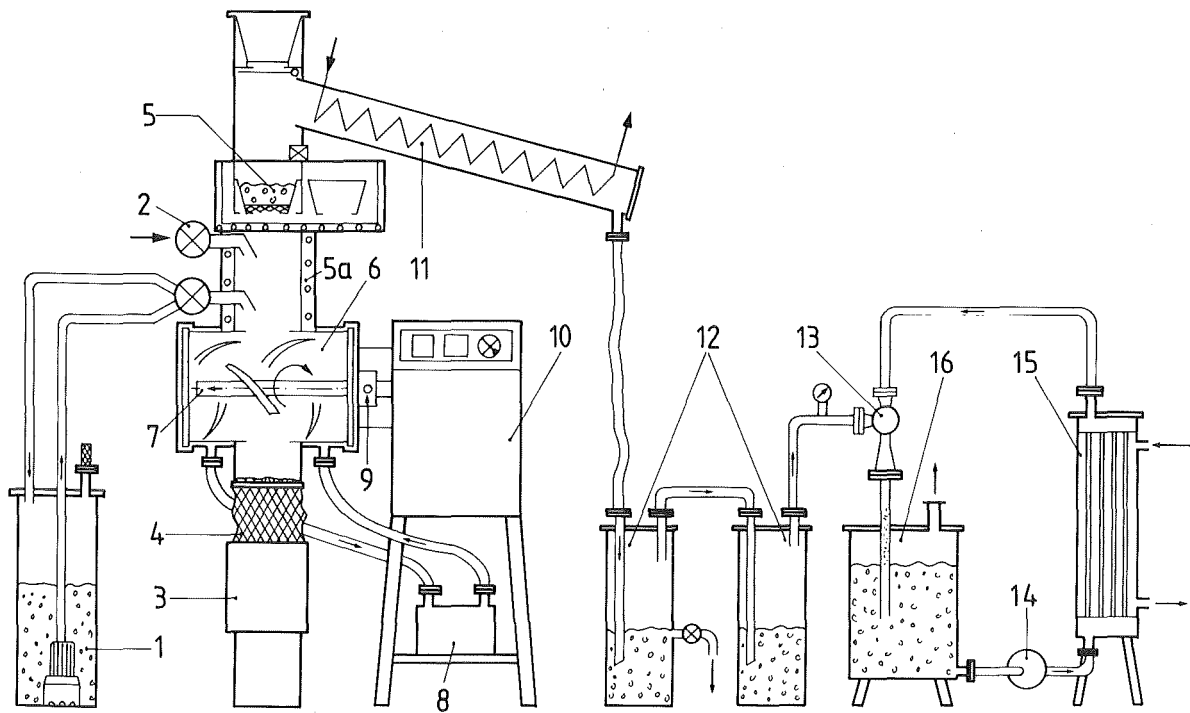


Abb. 6.16: Vergrößerte Laboranlage zur Herstellung von simulierten HLW/Glasprodukten technischer Größe.

6.5.1 Mischen und Trocknen

Die Anlage zum Trocknen und Mischen von HLW und Glasfritte ist in Abb. 6.17 nochmals ausführlicher dargestellt. Sie besteht aus folgenden Hauptkomponenten:

- Mischer mit Antrieb und Steuereinheit
- Filter und Kondensator
- Einheit zur Unterdruckerzeugung.



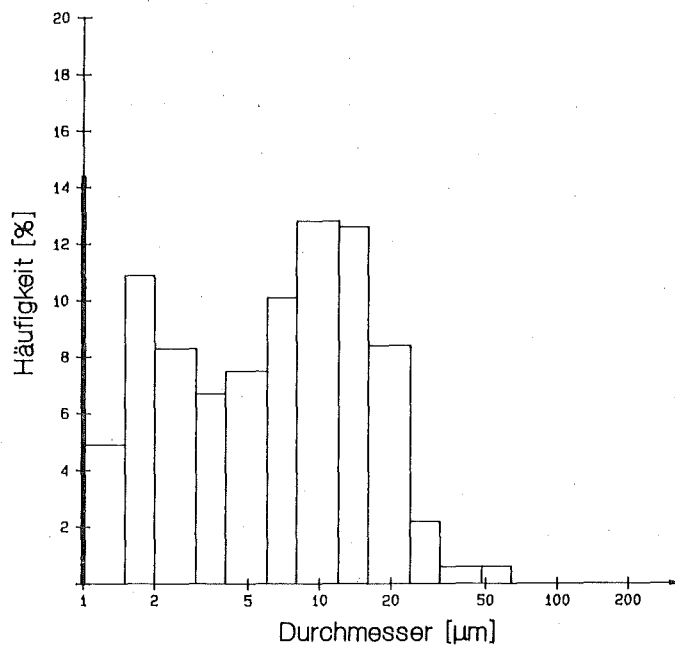
- | | |
|--|--|
| 1 HLLW-Vorlagebehälter mit Pumpe | 10 Mischerantrieb mit Getriebe und Steuerung |
| 2 Frittenezuführung | 11 Kondensator |
| 3 Edelstahlkokille | 12 Wäscher mit verdünnter HNO_3 bzw. H_2O |
| 4 Graphitfasersack | 13 Wasserstrahlpumpe |
| 5 Filter mit Glasperlen-schüttung, auswechselbar | 14 Kreislumpumpe |
| 5a Filterbeheizung | 15 Wärmetauscher |
| 6 Mischtrommel | 16 Auffangbehälter |
| 7 Mischwerkzeug, auswechselbar | |
| 8 Ölthermostat | |
| 9 Graphit-Labyrinth-Lager mit Druckluftzufuhr | |

Abb. 6.17: Anlage zum Trocknen und Mischen von HLW und Glasfritte (nicht maßstabsgerecht).

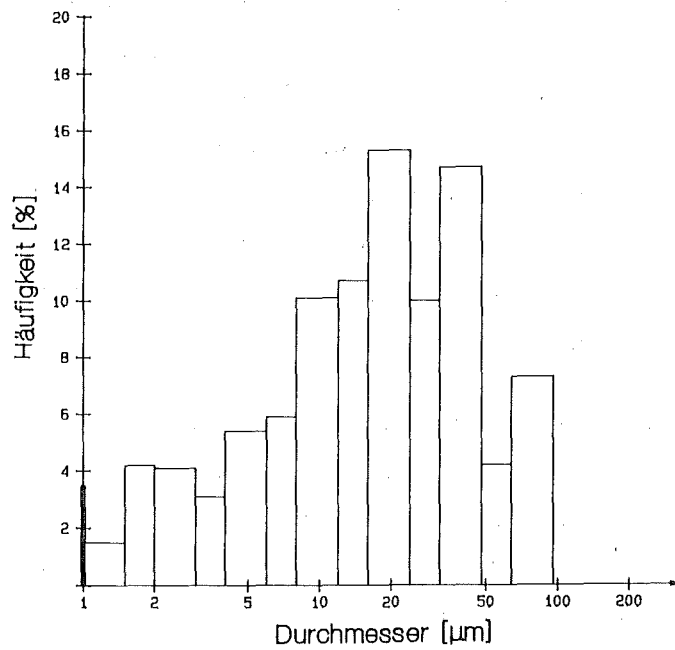
Der serienmäßig von der Firma Lödige gelieferte Mischer wurde den Erfordernissen entsprechend umgebaut. Die doppelwandig aufgebaute Mischtrommel, die maximal 50 l Mischgut aufnehmen kann, wird über ein Ölbad beheizt. Die Trommel wurde bei der Fa. Gutbrod mit Teflon PFA beschichtet, um ein Anbacken des Mischgutes auszuschließen. Laut Herstellerangaben ist diese Beschichtung ausreichend strahlenbeständig. Ein

Haake-Thermostat (8) mit 3,15 kW ermöglichte den Umlauf und eine programmgesteuerte Heizung des Öls. Die Welle ist zwecks einer besseren Zugänglichkeit und Auswechselbarkeit des Mischwerkzeuges nur einseitig gelagert. Der Antrieb mit einem 2,2kW-Drehstrommotor erfolgt über ein stufenlos regelbares Getriebe. Da die ursprünglich eingebaute Simmerringdichtung des Wellenlagers dem aggressiven Angriff der feinen Glasfritte nicht standhielt, wurde das komplette Lager gegen ein Graphit-Labyrinth-Lager (9) ausgetauscht, das durch die permanente Zufuhr von Druckluft (~200 l/h) gegen das Mischgut abgedichtet wird. Zur Rückhaltung von Stäuben wurde ein einfaches Filter (5) entwickelt. Im Siebeinsatz des Filters befinden sich Glasperlen von etwa 3 mm Durchmesser, über die eine gute Rückhaltewirkung gewährleistet ist. Bei Bedarf können die Glasperlen in den Mischer abgelassen werden und der nächste Filtereinsatz des drehbaren Filters verwendet werden. Auf diese Weise wird die Entstehung von Sekundärabfall vermieden. Der Filterstutzen ist zur Vermeidung von vorzeitiger Kondensation beheizt (5a). Die im Kondensator (11) anfallende Flüssigkeit wird in die Wäscher (12) geleitet, die an das Unterdrucksystem angeschlossen sind. Der Unterdruck wird durch eine im Kreislauf arbeitende Wasserstrahlpumpe (13) erzeugt. Er läßt sich über die Drehzahlregelung der Speisepumpe, einer Kreiselpumpe mit max. 0,5 MPa (14), steuern (Systemdruck ~0,08 MPa). Die durch die Pumpe zugeführte Leistung wird über den Wärmetauscher (15) abgeführt. Das Unterdrucksystem beschleunigt den Trocknungsprozeß und verhindert den Austritt von Gasen (z.B. Formaldehyd) bei Undichtigkeiten des Systems. Die denitrierte HLLW-Simulatrlösung kann aus dem Vorlagebehälter kontinuierlich oder schubweise zugeführt werden; die Frittenzufuhr (2) erfolgt vor Mischbeginn.

Die Mischung und Trocknung einer Charge (max. 32 kg) dauert etwa 12 bis 16 Stunden. Das Ölbad wird auf ~420 K gehalten; die Temperatur des Mischguts steigt zum Ende der Mischzeit von ursprünglich 380 K auf ~410 K an. In der Trocknungsphase kann ein Messerkopf (auf der Zeichnung nicht sichtbar) mit höherer Drehzahl zugeschaltet werden, um die Bildung von Agglomeraten zu vermeiden. Normalerweise ist dies jedoch nicht erforderlich. Die so hergestellten Pulvermischungen sind sehr homogen und agglomeratfrei. Sie lassen sich genauso gut drucksintern wie die Labormischungen, die noch zusätzlich gemahlen wurden. Die Partikeldurchmesser-Verteilungen der Pulvermischungen weichen kaum von der ursprünglichen Verteilung der Glasfritten ab (Abb. 6.18).



a)



b)

Abb. 6.18: Partikeldurchmesserverteilungen von VG98/12-16LWR (a) und SG7-15SBR (b) nach 16 h Mischen und Trocknen.

Beim Mischen und Trocknen entstehen wegen der niedrigen Temperaturen keine nitrosen Gase. Als Abgas wird vorwiegend Formaldehyd freigesetzt, das in den beiden Waschflaschen absorbiert wird. Das auf dem Mischer aufgesetzte Filter besitzt eine gute Rückhaltewirkung gegen Staubpartikel. Die chemische Analyse der Waschflüssigkeiten ergab, daß etwa 10 ppm Glas- und HLW-Bestandteile (bezogen auf 32 kg Gemisch) in den ersten mit Wasser gefüllten Wäscher ausgetragen werden. Im zweiten, mit verdünnter HNO_3 gefüllten Wäscher, ließen sich keine Glas- oder HLW-Bestandteile mehr nachweisen.

Mit der beschriebenen Anlage sind etwa 2 - 3 Mischungen nötig, um eine Kokille von 30 cm Durchmesser (~80 kg) zu befüllen. Ist eine Verkürzung der Mischzeiten erwünscht, so steht einer Vergrößerung des Mischervolumens in Verbindung mit einer Dampfheizung (höhere Leistung) nichts im Wege.

6.5.2 Kalzinieren und Drucksintern

Nach dem Trocknen und Mischen wird die HLW/Glas-Mischung direkt in Edelstahlkokillen abgelassen, die mit einem Graphitfasersack ausgekleidet sind (vgl. Abb. 6.17). Durch die direkte Verbindung des Sackes mit dem Mischeraußlaß wird Staubbildung beim Abfüllen der Kokille vermieden. Die Graphitauskleidung setzt außerdem die Wandreibung beim Drucksintern herab und reduziert die Spannungen, die durch das Aufschumpfen der Stahlkokille auf das Glasprodukt infolge der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Glas und Stahl entstehen. Die Kokillen werden nach Befüllung direkt in konventionelle Öfen überführt, in denen das Kalzinieren und Drucksintern nach folgendem Programm erfolgt (30 cm ϕ):

- Aufheizung auf 850 K (VG98/12-LWR) bzw. 950 K (SG7-SBR) an Luft;
Heizrate 5 K/min
- mindestens 24 h Kalzination bei 850 K (VG98/12-LWR) bzw. 950 K (SG7-SBR)
- Aufheizung auf 920 K (VG98/12-LWR) bzw. 1020 K (SG7-SBR); Heizrate
1 K/min

- Druckaufgabe ($\sim 0,4$ bis $1,0$ MPa); ~ 4 bis 6 h Drucksintern, bis die Verdichtung beendet ist
- langsame Abkühlung (< 2 K/h zur Erzielung rißarmer Produkte).

Die während der Aufheiz- und Kalzinationsphase entweichenden Gase (überwiegend NO_x und Wasser) wurden wegen Platzmangels keiner Abgaswäsche unterzogen, sondern direkt der Laborabluft zugeleitet.

Das obige Temperaturprogramm ist eng an das Programm zum Drucksintern kleiner Laborproben (vgl. 6.3.4) angelehnt. Natürlich müssen die Zeiten für Kalzinierung, Drucksintern und Abkühlen den größeren Durchmesser, d.h. größeren Volumina, angepaßt werden. Die Endprodukte sind praktisch nitratfrei, wie die chemische Analyse eines druckgesinterten Produktes von 19 cm Durchmesser ergab (Nitratgehalt $0,05$ Gew.%). Die Kalzination des HLW-Glasgemisches innerhalb der Kokille (in-can) dauert sehr lange im Vergleich zu einer getrennten Kalzination des HLW in einem separaten Kalzinierer (z.B. Sprühkalzinierer), jedoch wird der Prozeß durch diese "in-can-Kalzination" erheblich vereinfacht. Da der eigentliche Drucksinterschritt kurz ist im Vergleich zu den anderen Zeiten, könnte der gesamte Prozeßablauf nur durch kürzere Kalzinations- und Abkühlzeiten wesentlich beschleunigt werden. Daher wurden 4 Öfen auf einem Drehteller aufgebaut, die parallel betrieben werden können: Während die erste Kokille vorgeheizt wird, wird die zweite kalziniert, die dritte druckgesintert und die vierte abgekühlt. Bei der Verwendung von aktivem Abfall wird der Nitratzerfall und die Wasserabgabe durch den Einfluß der Gammastrahlung vermutlich beschleunigt werden, die nötigen Kalzinationszeiten also möglicherweise verkürzt sein. Zur Erzeugung des Druckes wurde eine einfache pneumatische Presse verwendet, die eine maximale Preßkraft von etwa 5 t ermöglicht (dies entspricht $\sim 0,7$ MPa bei 30 cm Probendurchmesser). Beim Drucksintern von Proben mit 19 cm Durchmesser zeigte sich, daß Druckerhöhungen nicht zu höheren Enddichten führen, sondern lediglich zu geringen Verkürzungen der Drucksinterzeiten.

Nach der oben beschriebenen Methode wurden hochdichte Produkte hergestellt, die weitgehend makroskopisch homogen waren (vgl. Abb. 6.19, 6.20). Falls rißfreie Produkte erwünscht sind, können zur Abkühlung ggf. noch optimierte Temperaturprogramme entwickelt werden. Bei aktiven Produkten dürfte dies wegen der zu erwartenden Temperaturgradienten allerdings ohnehin problematisch sein.

Da durch die Verdichtung beim Drucksintern ein Leervolumen entsteht, bietet sich die Verwendung stapelbarer Kokillen an (vgl. Abb. 6.1; 6.16). Solche kleinen Einheiten von 80 bis 90 cm Höhe und 30 cm Durchmesser sind leicht zu handhaben und lassen sich zu beliebigen Höhen stapeln. Sie können entweder einzeln oder als Gebinde verschweißt, oder auch in ein zusätzliches Overpack eingebracht werden.

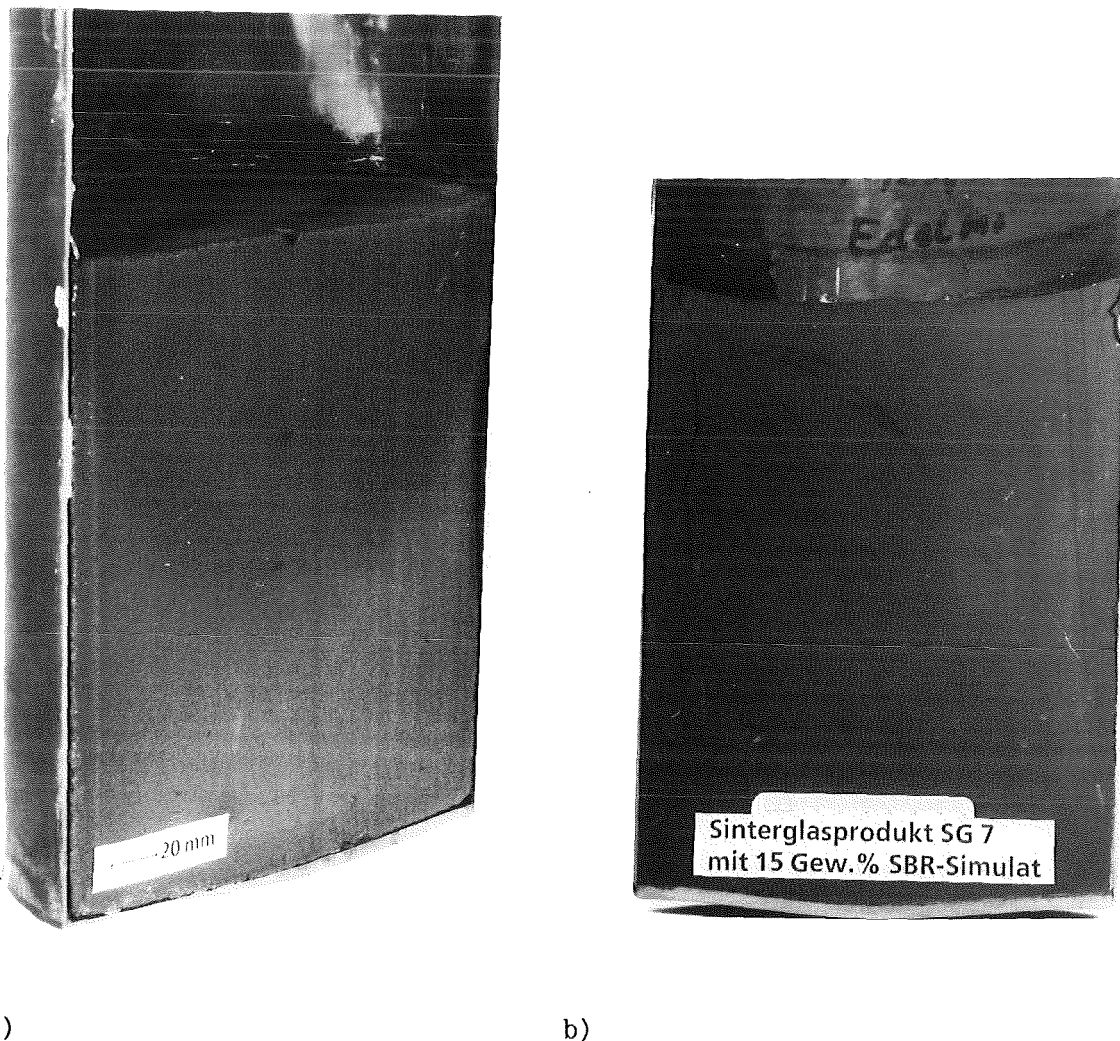


Abb. 6.19: Sinterglasprodukte (a) VG98/12-15LWR (920 K, 0,7 MPa) und (b) SG7-15SBR (1020 K, 0,7 MPa). Die Risse im SG7-Produkt entstanden durch einen Stoß nach dem Schneiden der Probe.

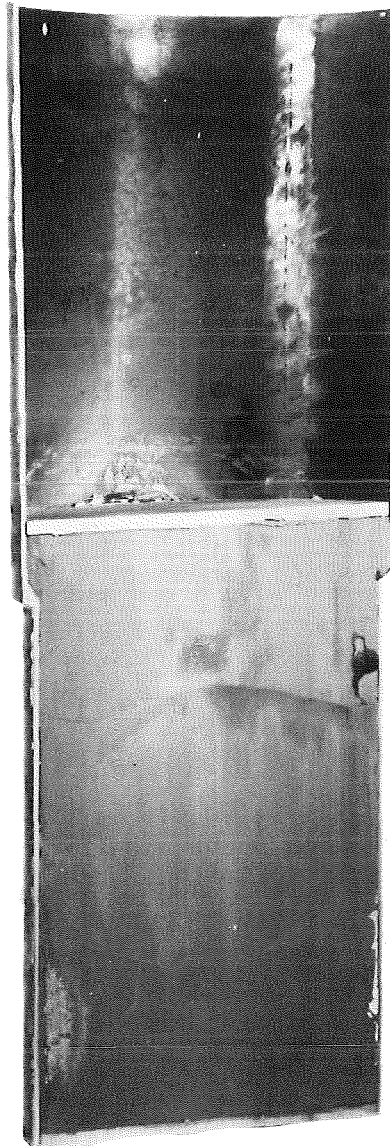


Abb. 6.20: Stapelbares Sinterglasprodukt VG98/12-10LWR (\varnothing 30 cm) in
Edelstahlkokille (920 K, 0,7 MPa).

7. Aufbau von Sinterglasprodukten

7.1 Verteilung der Elemente und Phasen

Beim Drucksintern von HLW/Glas-Mischungen lösen sich die HLW-Oxide wegen der niedrigen Temperatur zum überwiegenden Teil nicht im Glas. Die meisten Abfallelemente werden vielmehr heterogen zwischen Glaspartikeln eingeschlossen. Jedoch auch bei den niedrigen Sintertemperaturen können Reaktionen auftreten und neue Phasen gebildet werden.

In Abb. 7.1 bzw. 7.2 sind typische Gefüge von Laborproben (VG98/12-LWR bzw. SG7-SBR) mit unterschiedlichen Abfallbeladungen dargestellt. Es handelt sich um verschiedene Vergrößerungen von denselben Ausschnitten. Die bei den höchsten Vergrößerungen sichtbaren, großen dunkelgrauen Stellen ($\sim 10 - 30 \mu\text{m}$ bei VG98/12 bzw. $\sim 10 - 50 \mu\text{m}$ bei SG7) sind praktisch reine Glaspartikel, deren Größe mit der ursprünglichen Partikelgröße der verwendeten Glasfritte übereinstimmt. Die Edelmetalle (Ru und Pd) sind als helle Einschlüsse unterschiedlicher Größe (maximal etwa $50 \mu\text{m}$) zu erkennen. Bei den kleinsten Vergrößerungen sind Poren als dunkelgraue, fast schwarze, Flecken sichtbar; sie sind bei höheren Vergrößerungen nicht mehr eindeutig erkennbar. Die Abfallbestandteile sind als kleine, helle Einschlüsse zu sehen, die gleichmäßig, fast "netzwerkartig" in der Glasmatrix verteilt sind. Kleine Agglomerate des Abfalls erscheinen bei höheren Vergrößerungen zum Teil als helle, unscharfe Flecken (insbesondere beim VG98/12).*

Die Verteilung der Elemente wurde durch Mikrosondenanalysen untersucht; in Abb. 7.3 bzw. 7.4 sind die Verteilungsbilder zahlreicher Elemente zusammengefaßt. Die Proben wurden aus Glasprodukten VG98/12-15LWR bzw. SG7-15SBR mit 19 cm Durchmesser entnommen. Die Glaspartikel erscheinen im Sekundärelektronenbild (SEI) dunkel, im Elektronenrückstreubild (BSE) dagegen hell. Beide Glasprodukte zeigen sehr ähnliche Elementverteilungsbilder.

*Wegen der transparenten Glasmatrix sind die Gefügebilder bei höherer Abfallbeladung erheblich kontrastreicher.

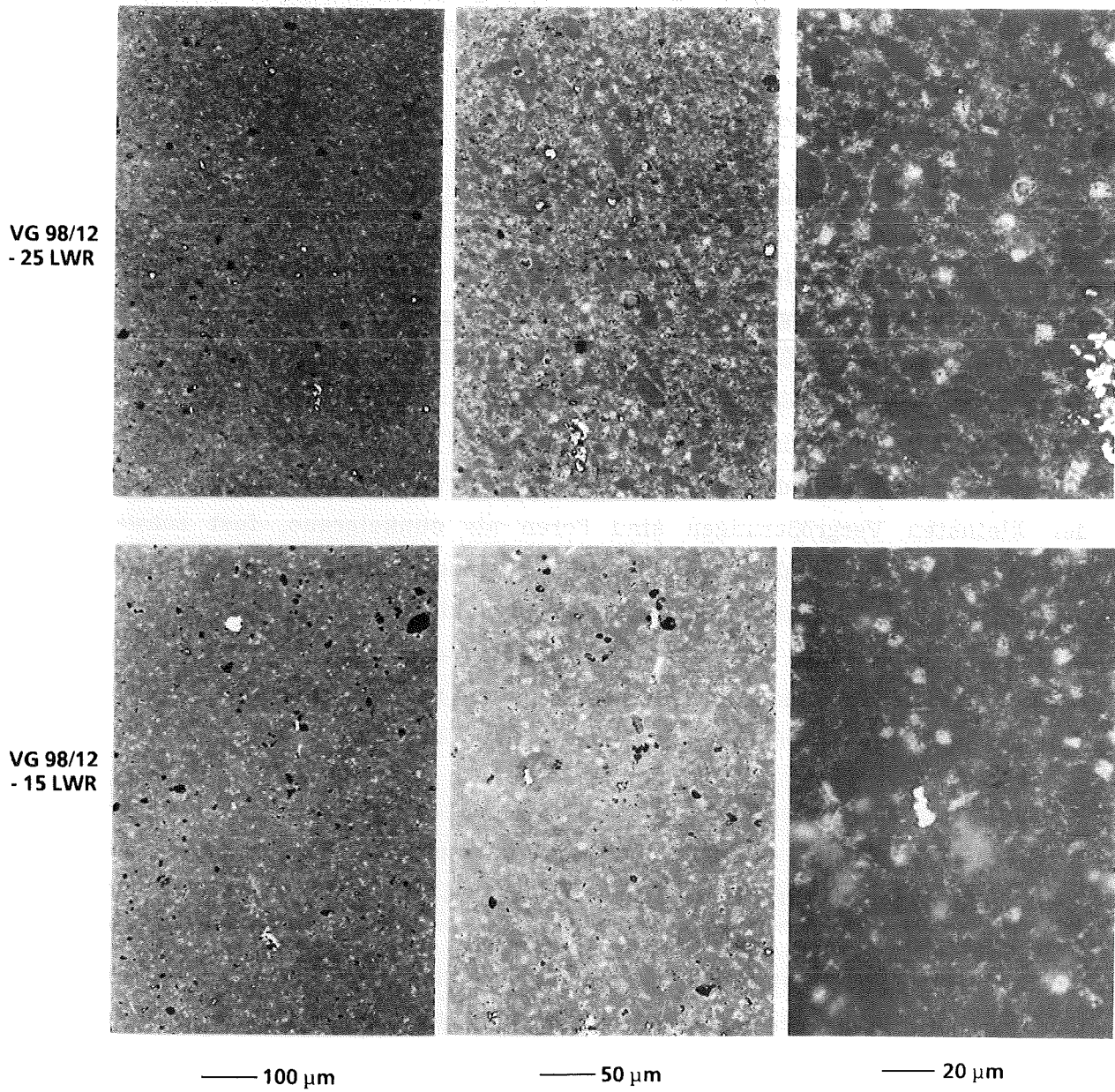


Abb. 7.1: Gefüge von VG98/12-Produkten mit 15 und 25 Gew.% LWR-Beladung (ϕ 26 mm; 923 K; 1 MPa).

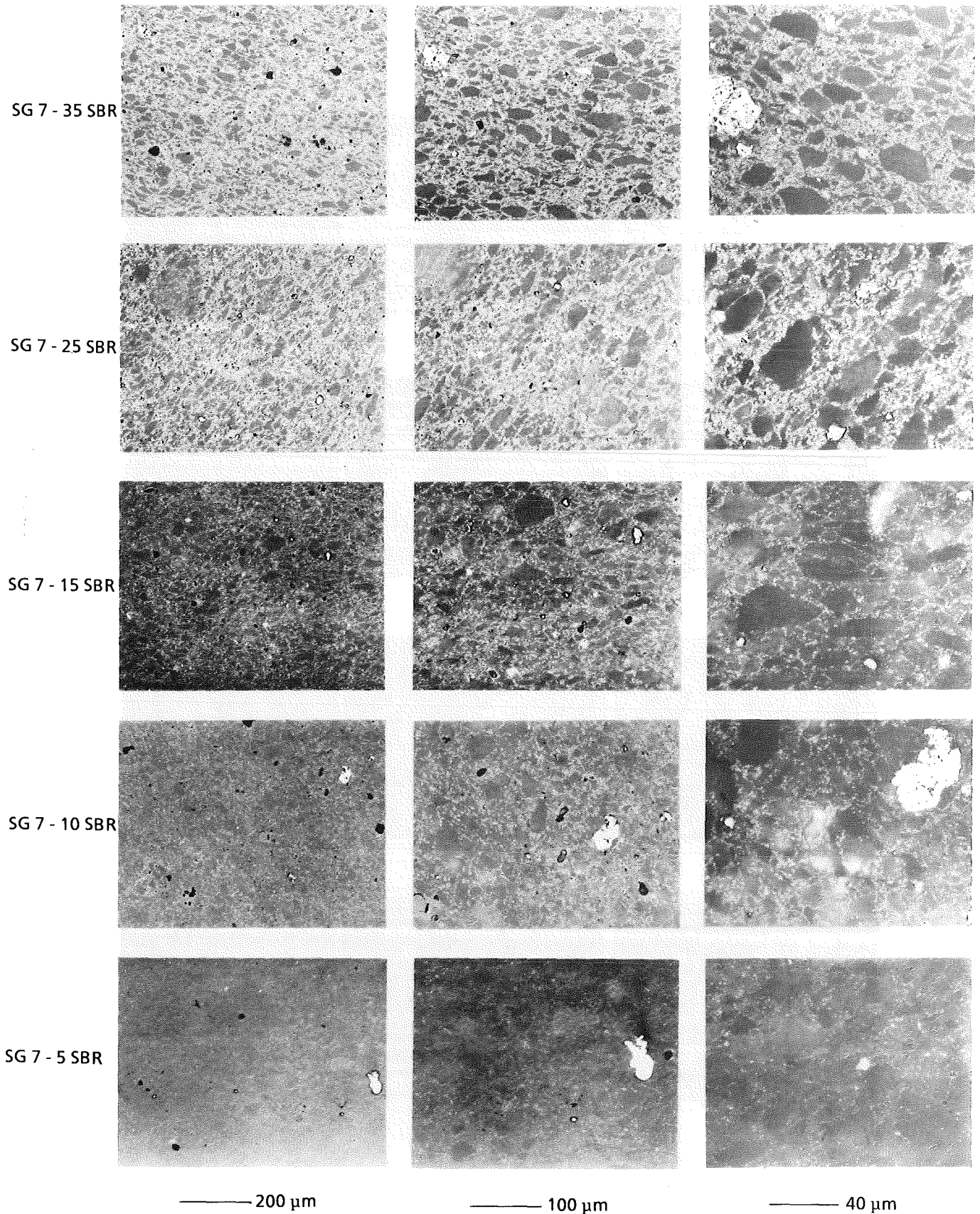


Abb. 7.2: Gefüge von SG7-Produkten mit 5 bis 35 Gew.% SBR-Beladung
(ϕ 26 mm; 1023 K; 1 MPa).

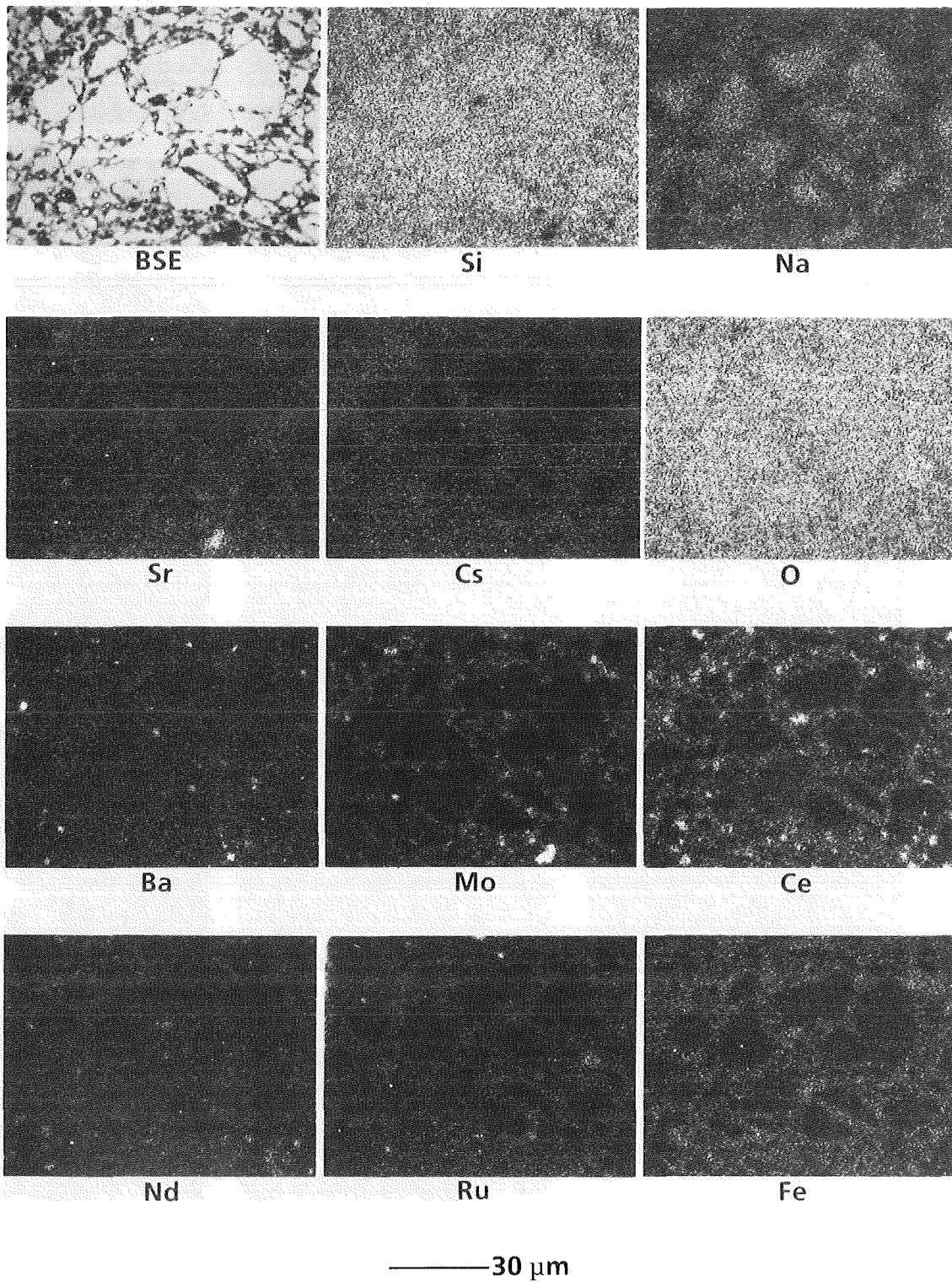


Abb. 7.3: Mikrosonden-Elementverteilungsbilder von VG98/12-15LWR (ϕ 19 cm; 923 K; 0,7 MPa).

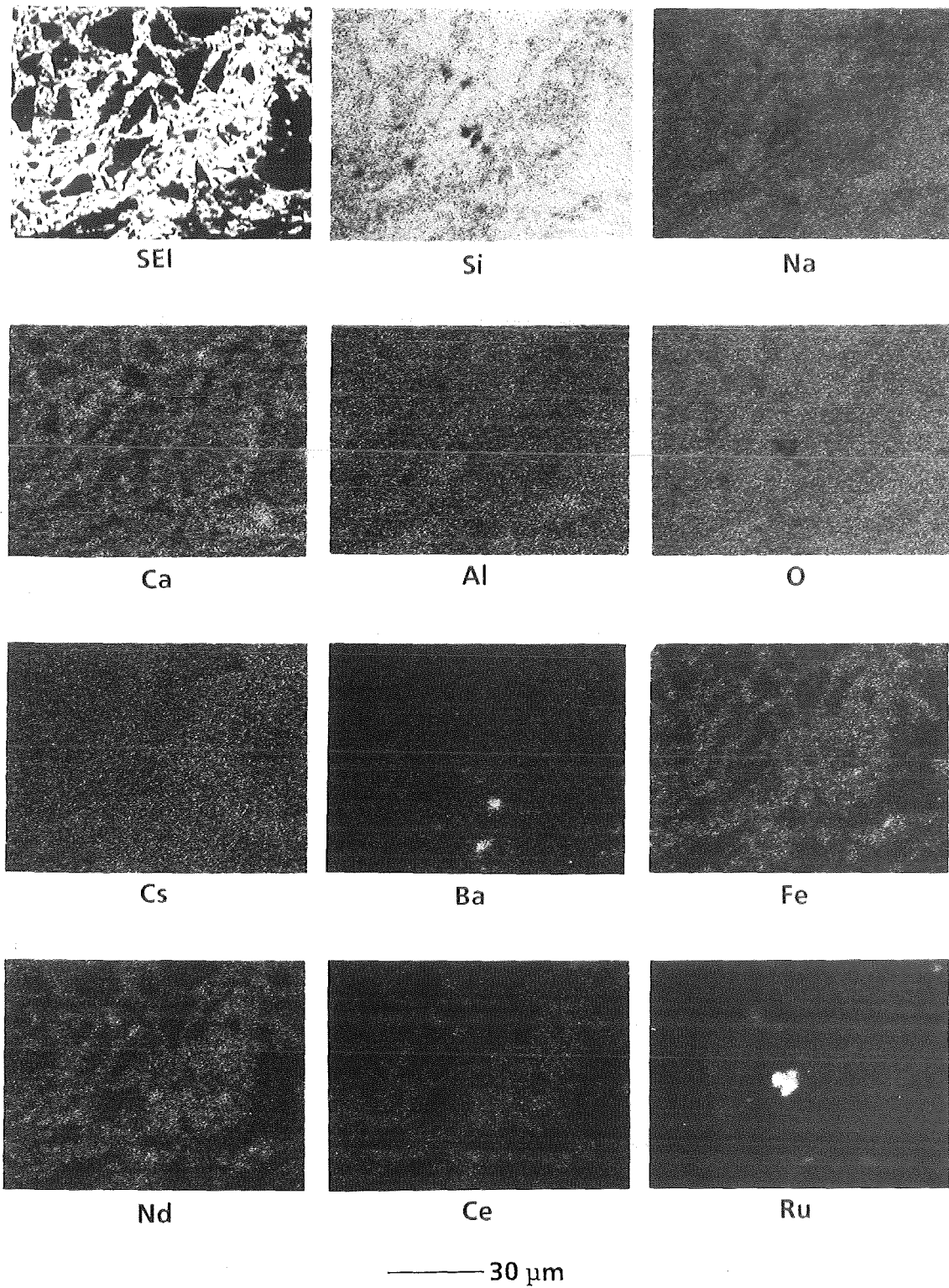


Abb. 7.4: Mikrosonden-Elementverteilungsbilder von SG7-15SBR (ϕ 19 cm; 1023 K; 0,7 MPa).

Die Elemente Cer, Neodym, Molybdän und Eisen sind "netzwerkartig" zwischen größeren Glaspartikeln angeordnet. Die Hauptglasbestandteile Silizium, Sauerstoff, Natrium und Aluminium sind ziemlich gleichmäßig verteilt. Beim SG7-Produkt hat der Glasbestandteil Calcium offenbar mit Teilen des HLW-Simulates reagiert. Seine Verteilung stimmt nicht mehr mit der von Natrium oder Silizium, sondern eher mit der von Eisen oder Neodym überein. Barium und Strontium (beim SG7 nicht gezeigt) treten in lokal angehäufter Form auf. Als typischer Edelmetallvertreter liegt Ruthen in Form von Einschlüssen vor. Der Vergleich mit der Sauerstoffverteilung zeigt, daß die Einschlüsse metallisch sind (bei den VG98/12-Produkten sind in Abb. 7.3 sind nur Ruthen-Spuren sichtbar, metallische Partikel wurden jedoch in anderen Untersuchungen nachgewiesen). Auch Palladium kommt als Metall vor. Während Cäsium beim Glasprodukt SG7 völlig gleichmäßig verteilt ist, reichte beim VG98/12 die Temperatur offenbar noch nicht aus, um einen völligen Ausgleich von Konzentrationsunterschieden herzustellen (Die Drucksintertemperatur von VG98/12 beträgt ~ 920 K, die von SG7 ~ 1020 K). Vergleicht man Abb. 7.4 mit Abb. 7.5, in der die Elementverteilungsbilder einer Laborprobe SG7-15SBR (\varnothing 26 mm) dargestellt sind, so wird der Einfluß der Diffusionszeiten deutlich: Cäsium konnte hier nur zum Teil in die Glasmatrix eindiffundieren, da die Probe nur kurze Zeit (etwa 30 min) auf der Maximaltemperatur von 1023 K war und dann relativ schnell abgekühlt wurde. Die Calciumverteilung ist dagegen in dieser Probe noch ziemlich homogen; offenbar sind für Reaktionen mit dem Abfall längere Glühzeiten erforderlich.

Die Auswertung quantitativer Punktanalysen mit der Mikrosonde an der Probe VG98/12-15LWR (Abb. 7.3) ergab, daß die großen Partikel in der Tat praktisch reine Glaspartikel sind, die zusätzlich Cäsium enthalten. Leider war es wegen der feinen Verteilung des Abfalls nicht möglich, mit Hilfe von Punktanalysen einzelne Phasen zu identifizieren. Es konnte lediglich nachgewiesen werden, daß Ruthen und Palladium metallisch vorliegen und daß Anhäufungen von Ce-Nd-Zr-Mo-Si-O vorkommen, wobei die Konzentrationen der Elemente schwanken können. Auch röntgendiffraktometrische Untersuchungen an VG98/12-15LWR und SG7-15SBR waren kaum auswertbar, da wegen der Vielzahl der kristallinen Phasen die Röntgenreflexe sehr schwach sind. Danach enthalten die Produkte vermutlich in geringen Anteilen Molybdate der Seltenen Erden.

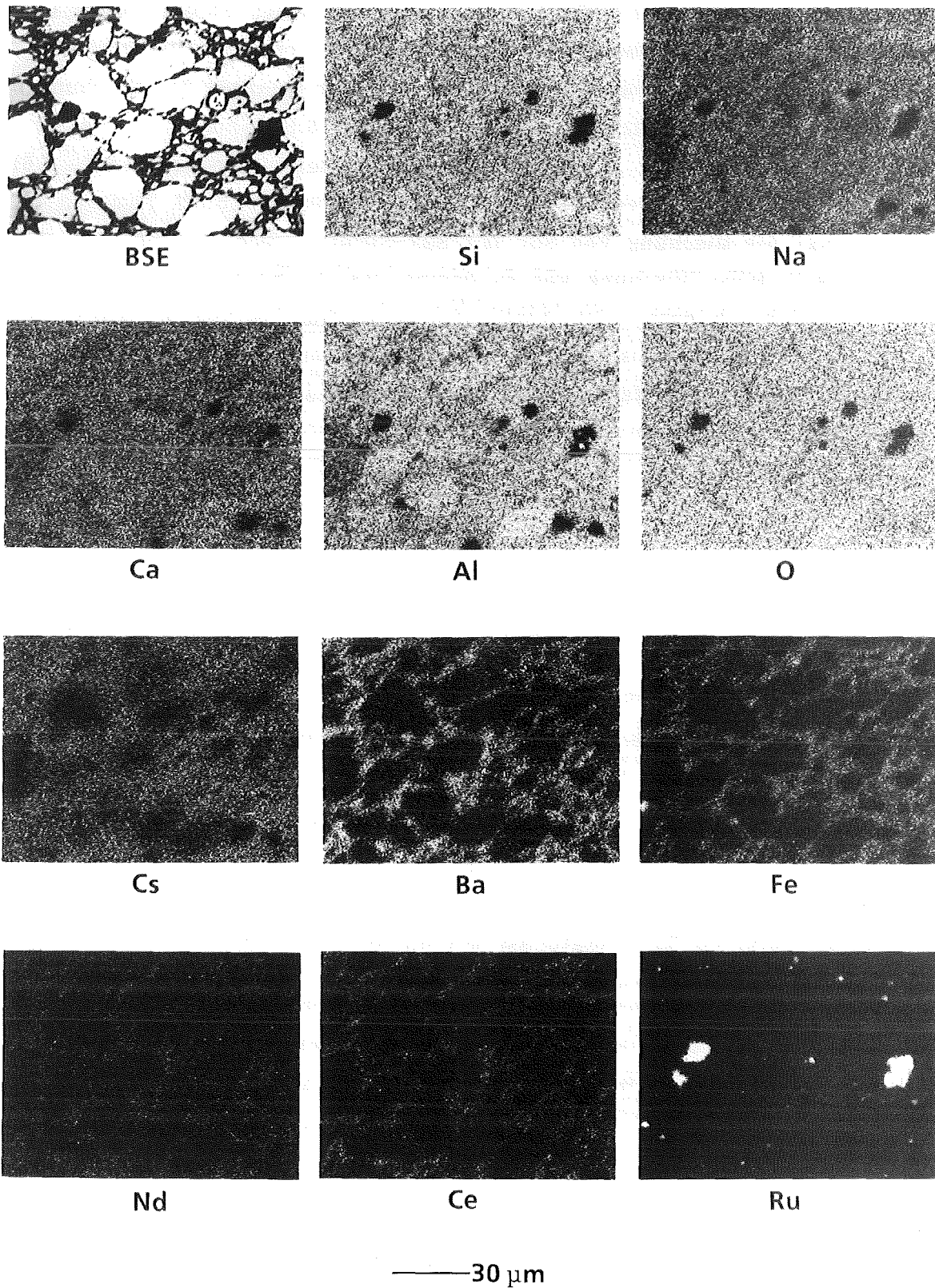


Abb. 7.5: Mikrosonden-Elementverteilungsbilder von SG7-15SBR (ϕ 26 mm; 1023 K; 0,7 MPa).

An einigen Laborproben aus Abb. 7.1 bzw. 7.2 sind leichte Texturen zu erkennen (Anordnung der größeren Glaspartikel). Dieser Effekt zeigte sich jedoch nicht bei Proben technischer Größe (20 - 30 cm ϕ). Allerdings hängt die Homogenität solch großer Proben direkt mit der Qualität der Mischungen zusammen, die in der heizbaren Mischanlage (vgl. 6.5.1) hergestellt werden. Anhand der Gefügebilder von Produkten mit 19 cm Durchmesser (Abb. 7.6) wird dies deutlich: Während die Mischung von VG98/12-15LWR homogen ist (links) zeigt die Mischung von SG7 mit SBR-Simulat (rechts) schlierenartige Anhäufungen. Diese Mischung war zu Beginn des Mischprozesses nicht flüssig genug, daher bildeten sich Agglomerate (das flüssige Simulat wurde nur teilweise zu Beginn zugesetzt). Zahlreiche Mischversuche ergaben, daß die beste Homogenität bei Naßmischungen zu erreichen ist und daß dabei die Bildung von Agglomeraten vermieden wird.

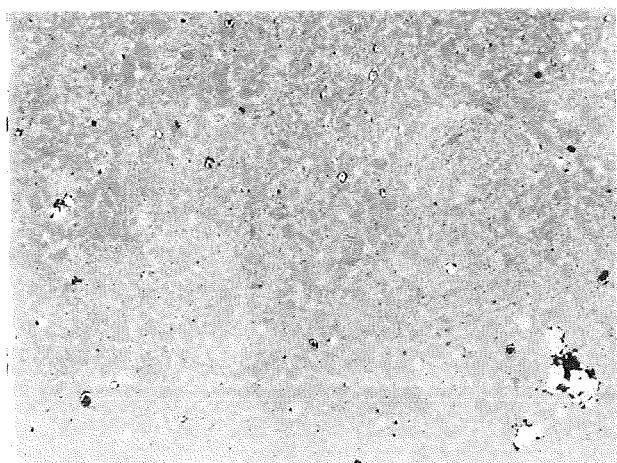
7.2 Entglasungsverhalten

Das Entglasungsverhalten von geschmolzenem VG98/12-Glasprodukten mit LWR-Simulat wurde von Skokan und Schauer (1982) ausführlich untersucht. Sie fanden nach Glühzeiten bis zu 10000 Stunden bei Temperaturen zwischen 620 und 1020 K neben RuO₂ und Pd-Legierungen hauptsächlich zwei Phasen:

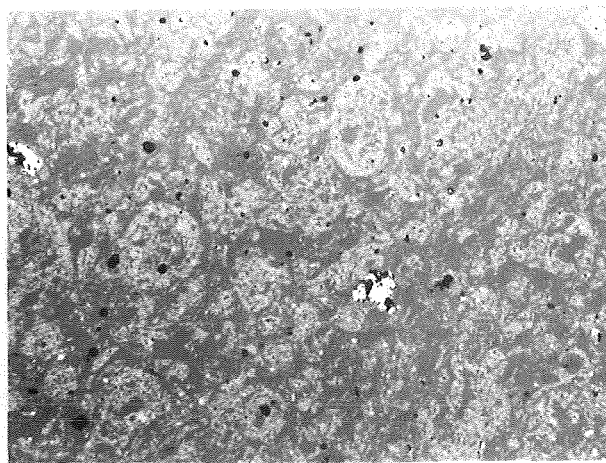
- nadelförmige Kristalle, deren Struktur und Zusammensetzung dem Mineral Apatit ähnelt
- Kristalle einer Ca-Ti-Silikatphase mit unbekannter Struktur.

Die Temperatur der maximalen Kristallisationsgeschwindigkeit lag zwischen 920 und 1020 K. Nach 10000 h bei 920 K wurde ein maximaler Kristallanteil von 20 bis 30 Vol.% gemessen. Bei 1020 K wurde dieser Wert schon nach kurzer Zeit erreicht; er vergrößerte sich aber nicht durch längere Glühzeiten.

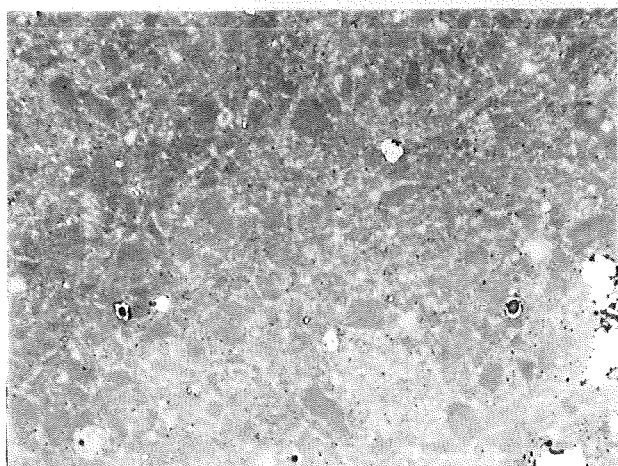
Das Kristallisationsverhalten von SG7-Glasprodukten wurde in eigenen Untersuchungen durch Glühungen an geschmolzenem SG7 bei 1020 K bis zu 28 Tagen geprüft. Die Proben enthielten kein HLW-Simulat, da sich dies nicht völlig im Glas gelöst hätte. Um eine ausreichende Zahl von Fremdkeimen zu gewährleisten, wurde Ruthen-Pulver zugesetzt.



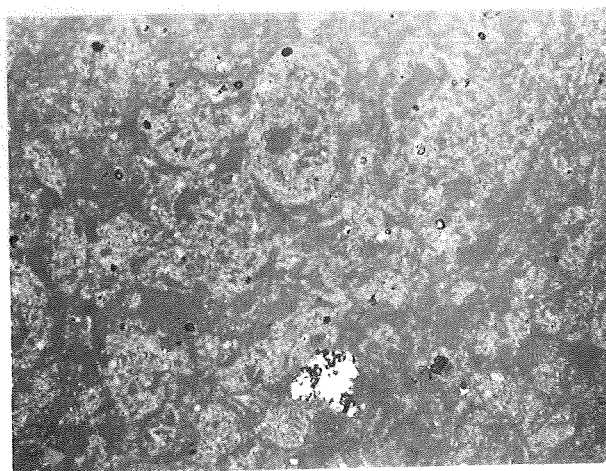
100 μm



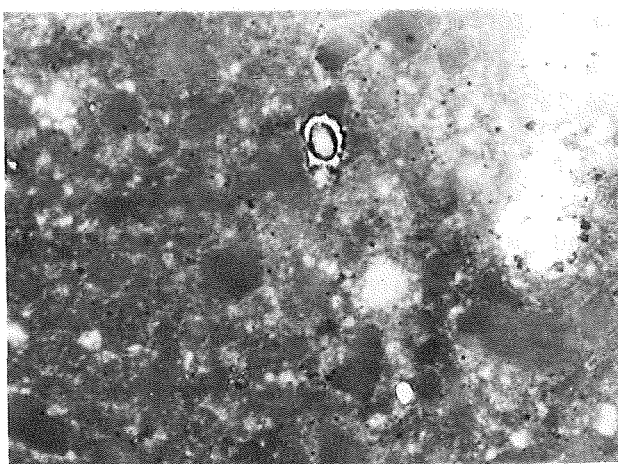
100 μm



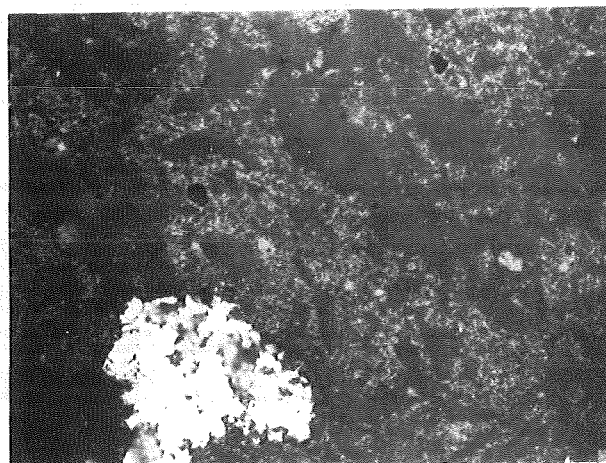
50 μm



50 μm



20 μm



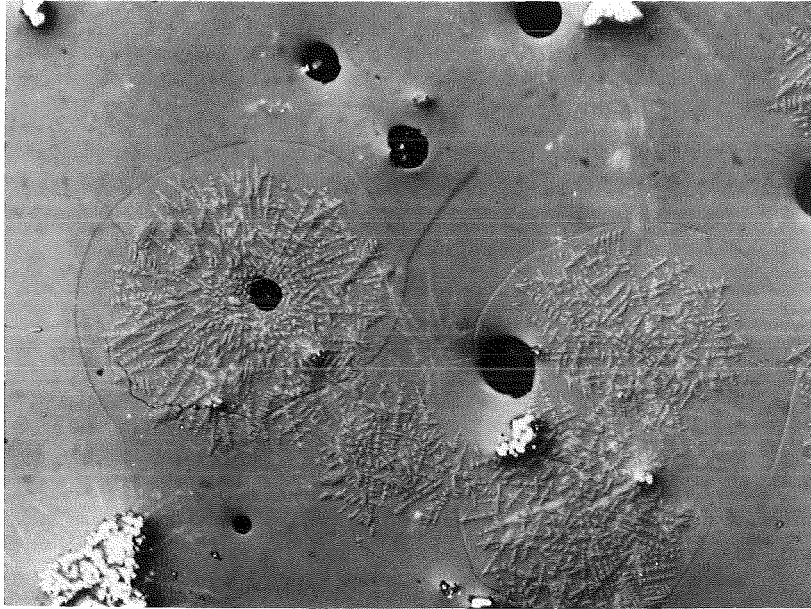
20 μm

VG 98/12 - 15 LWR

SG 7 - 15 SBR

Abb. 7.6: Gefüge von Sinterglasprodukten mit 19 cm Durchmesser.

Während sich nach einer Glühzeit von 7 Tagen noch keine Kristallisation nachweisen ließ, hatten sich nach 28 Tagen bei 1020 K zwei kristalline Phasen dendritischer Art gebildet (Abb. 7.7).



— 50 μm

Abb. 7.7: Beginnende Kristallisation an geschmolzenem SG7 mit Ruthen-Teilchen, nach 28 d bei 1020 K (Interferenzkontrastaufnahme).

Die eine reliefartig hervorstehende Kristallart tritt in kreisförmigen Gebieten auf und scheint vorwiegend an heterogenen Keimen wie Poren oder Ruthen-Partikeln zu wachsen. Auch die zweite, hellgraue, flacher aussehende Kristallart bildet sich vorwiegend an heterogenen Keimen. Der Kristallanteil war nicht ausreichend, um im Röntgendiffraktometer nachgewiesen werden zu können (Abb. 7.7 zeigt einen besonders ausgewählten Ausschnitt, auf dem gerade diese beiden Kristallarten zu sehen sind).

Sofern die kristallisierten Zonen größer als etwa 0,1 mm werden, können offenbar die Spannungen infolge von Volumenänderungen zur Bildung von radialen Mikrorissen um die kristallisierten Zonen führen. Bei der Herstellung von SG7-Sinterglasprodukten kann eine solche Kristall- und Mikrorißbildung jedoch nicht auftreten, da das Produkt nur für einige Stunden während des Drucksinterns auf einer so hohen Temperatur gehalten wird.

Bei der Endlagerung werden die Glasprodukte über lange Zeiträume hohen Temperaturen ausgesetzt sein (Zentraltemperatur bis zu 770 K). Obwohl die radioaktive Strahlung zur Verstärkung der Entglasungsneigung führen kann, wird die hohe Transformationstemperatur von SG7 (840 K) verstärkter Kristallisation während der Langzeitlagerung im Wege stehen. Zudem wäre auch bei teilweiser Entglasung vermutlich nicht mit einem starken Absinken der Korrosionsbeständigkeit zu rechnen (vgl. 5.3.3.3.7).

7.3 Homogenität

Wegen der heterogenen Einlagerung von Abfallbestandteilen in die Glasmatrix ist das Gefüge von HLW-Sinterglasprodukten natürlich nicht homogen¹. Jedoch ist auch die Homogenität des Produktes im makroskopischen Bereich (≥ 1 mm) von Bedeutung². Die makroskopische Homogenität wurde anhand der Verteilung der Elemente untersucht. Zur quantitativen Erfassung der Verteilung von Elementen (oder Gefügebestandteilen) läßt sich der sog. *direkte Verteilungsfaktor* angeben (Ondracek, 1973). Man definiert den direkten Verteilungsfaktor unter Verwendung des Variationskoeffizienten der beschreibenden Statistik (s/c_m) zu:

$$V_g = 1 - (s/c_m) \quad (31)$$

Bei einer Stichprobe aus N Messungen c_k ergibt sich das arithmetische Mittel c_m der Konzentration nach:

$$c_m = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N c_k \quad (32)$$

Die Standardabweichung beträgt:

$$s = \left[\sum_{k=1}^N \frac{(c_k - c_m)^2}{N-1} \right]^{1/2} \quad (33)$$

¹ im Sinne von homogen - heterogen

² im Sinne von homogen - inhomogen

Nach Gl. (31) ergibt sich:

$$V_g = 1 - \left[\frac{1}{N-1} \sum_{k=1}^N \left(\frac{c_k}{c_m} - 1 \right)^2 \right]^{1/2} \quad (34)$$

wobei $V_g \leq 1$. Ein Verteilungsfaktor von 1 kennzeichnet eine gleichmäßige (statistische) Verteilung.

Da sich der Verteilungskoeffizient unmittelbar aus den gemessenen (relativen) Konzentrationen ohne Kenntnis der Sollkonzentration berechnen läßt, war es möglich, den Verteilungskoeffizienten mit Hilfe von Röntgenfluoreszenzanalysen (RFA) ohne Eichmessungen zu bestimmen. Dazu wurden von dem Sinterglasprodukt VG98/12-10LWR (Abb. 6.19) 15 Proben aus verschiedenen, quer über den Block verteilten Stellen entnommen und davon Ausschnitte mit gleicher Fläche untersucht. Zum Vergleich wurden aus einem Schmelzglasprodukt der Edelmetallkampagne V105 des INE (Weisenburger, 1985) ebenfalls Proben entnommen und unter gleichen Bedingungen gemessen.* In Tabelle 7.1 sind arithmetisches Mittel, Standardabweichung und Untergrundschwankung, sowie die Verteilungskoeffizienten für verschiedene Elemente der Schmelz- und Sinterglasprodukte zusammengefaßt (willkürliche Einheiten).

Erst wenn die Standardabweichung deutlich höher liegt als die Untergrundschwankung der Meßwerte, kann auf inhomogene Verteilungen geschlossen werden. Erwartungsgemäß waren beim Schmelzglas Ruthen und Palladium inhomogen verteilt, zusätzlich auch Eisen und Molybdän. Die inhomogene Verteilung des Molybdäns deutet möglicherweise auf das Auftreten von gelber Phase hin (vgl. 5.1.4.1). Beim Sinterglas zeigten sich Inhomogenitäten bei den Elementen Barium, Cer, Lanthan, Palladium und Ruthen. Die inhomogene Verteilung der Edelmetalle ist zumindest zum Teil darauf zurückzuführen, daß ein geringer Anteil des Palladiums durch Rhodium ersetzt wurde (um vorhandene Restbestände aufzubreuchen).

Insgesamt sind sowohl das Schmelzglas als auch das Sinterglas als makroskopisch homogen zu bezeichnen; auch bei den wenigen Elementen, die nicht ganz homogen verteilt sind, liegen die Verteilungskoeffizienten mindestens bei $\sim 0,9$, was noch als guter Wert anzusehen ist.

*Die Proben wurden freundlicherweise von Herrn Dr. Kahl, INE, zur Verfügung gestellt.

Bezüglich der Schmelzglasprodukte bleibt jedoch zu erwähnen, daß die Untersuchung eines Glasblockes keine Aussagen über mögliche inhomogene Verteilungen der Edelmetalle im Verlauf einer ganzen Verglasungskampagne ermöglicht. Da sich die Edelmetalle auf dem Schmelzerboden ansammeln können, ist gegebenenfalls mit stark erhöhten Konzentrationen in einzelnen Glasblöcken zu rechnen.

Tab. 7.1: Elementverteilungskoeffizienten von Schmelzglas (GP98/12.2) und Sinterglas (VG98/12-15LWR).

Inhomogenitäten durch * gekennzeichnet.

Element	GP98/12.2				VG98/12-15LWR			
	c_m	s	V_g	Untergr.	c_m	s	V_g	Untergr.
Al	n.b.	-	-	-	9,3	$\pm 0,4$	0,957	$\pm 0,2$
Ba	40	± 1	0,975	± 1	174	± 10	0,943*	± 2
Ca	161	± 4	0,975	± 1	894	± 32	0,964	± 20
Ce	99	± 4	0,960	± 1	102	± 9	0,912*	± 4
Cs	151	± 3	0,980	± 1	913	± 16	0,973	± 20
Fe	111	± 8	0,928*	± 1	576	± 10	0,983	± 10
La	59	± 2	0,966	± 1	107	± 7	0,935*	± 4
Mo	149	± 11	0,926*	± 1	1032	± 20	0,977	± 20
Nd	n.b.	-	-	-	177	± 6	0,966	± 2
Pd	149	± 16	0,893*	± 5	551	± 60	0,891*	± 10
Pr	14	± 1	0,929	± 1	n.b.	-	-	-
Rb	134	± 3	0,978	± 2	542	± 13	0,976	± 10
Ru	117	± 11	0,906*	± 5	729	± 46	0,937*	± 10
Sm	12	± 1	0,917	± 1	56	± 2	0,964	± 2
Si	n.b.	-	-	-	90,7	$\pm 0,4$	0,996	$\pm 1,0$
Sr	122	± 3	0,975	± 1	1566	± 24	0,985	± 20
Te	19	± 1	0,947	± 1	142	± 4	0,972	± 2
Ti	165	± 2	0,988	± 1	2406	± 65	0,973	± 50
Zr	35	± 2	0,943	± 1	377	± 12	0,968	± 5

Einheiten: Willkürliche Werte; c_m : arithmetisches Mittel; s: Standardabweichung; V_g : Verteilungskoeffizient; Untergr.: Untergrundschwankung; n.b.: nicht bestimmt.

8. Endlagerrelevante Eigenschaften von Sinterglasprodukten

8.1 Korrosionsbeständigkeit

Grundsätzlich wird die Korrosionsbeständigkeit eines Glases kaum durch die Art der Herstellung (pulvertechnologisch oder schmelztechnologisch) beeinflusst. Allerdings muß wegen der hohen Schmelztemperaturen für Schmelzgläser ein Kompromiß zwischen niedriger Schmelztemperatur und hoher Korrosionsbeständigkeit gefunden werden. Im Gegensatz dazu liegen die Sintertemperaturen wesentlich niedriger, so daß beständigere Gläser verwendet werden können.

Vielfach wird die Frage gestellt, ob sich die Porosität von Sinterprodukten nicht nachteilig auf die Korrosionsbeständigkeit auswirkt. Der Einfluß der Porosität auf die Korrosionsbeständigkeit ist nach Roy und Gouda (1978), sowie nach Adelhelm et al. (1988) vernachlässigbar, sofern sichergestellt ist, daß es sich um geschlossene Porosität handelt. Dies ist bei den Sinterglasprodukten jedoch ausnahmslos der Fall (vgl. 7.1).

8.1.1 Probenvorbereitung und Versuchsdurchführung

Die Korrosionsbeständigkeit von VG98/12- und SG7-Produkten wurde hauptsächlich nach dem MCC-1-Verfahren (vgl. Abb. 5.12) bei verschiedenen Temperaturen in Wasser und Salzlauge bis zu 56 Tagen getestet. Die meisten Proben wurden aus Glasprodukten von 19 cm Durchmesser entnommen, die 15 Gew.% LWR- bzw. SBR-Simulat enthielten (vgl. Abb. 6.19). Um den Einfluß der Abfallbeladung auf die Korrosionsbeständigkeit zu untersuchen, wurden auch Proben von 26 mm Durchmesser mit Simulatbeladungen bis zu 25 Gew.% hergestellt. Die Auslaugproben wurden mit einer Nieder-touren-Diamantsäge auf eine geometrische Oberfläche von etwa 400 mm² zurechtgeschnitten und anschließend mit Schleifpapier (Körnung 600) plan-geschliffen. Nach der Reinigung im Ultraschallbad und Spülen in Aceton und bidestilliertem Wasser wurden die Proben in Teflon-Behältern bei einem SA/V-Verhältnis (vgl. 5.3.3.3.2) von 10 m⁻¹ ausgelaugt. Abb. 8.1 zeigt einen Auslaugbehälter mit Probenunterlage aus Teflon.

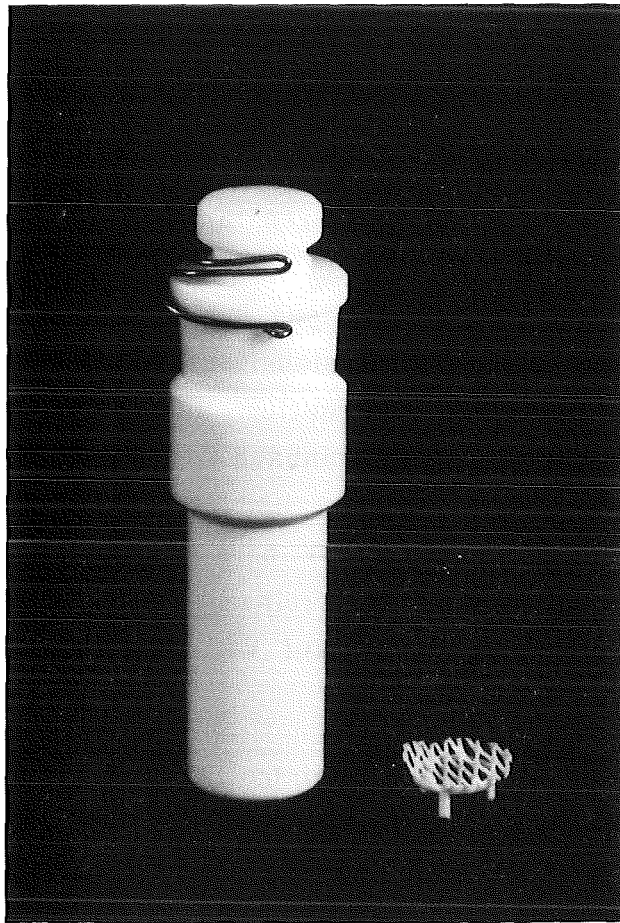


Abb. 8.1: Teflon-Auslaugbehälter für MCC-1-Test (Fassungsvermögen 150 ml) mit Verschlussstopfen und Schliffeder; daneben Probenunterlage.

Die Behälter wurden entsprechend der MCC-1-Vorschriften (Materials Characterization Center, 1981) mehrfach mit HNO_3 und Wasser gereinigt. Es wurde ausschließlich entionisiertes Wasser verwendet, das zusätzlich in einer Quarzglas-Apparatur zweifach destilliert worden war. Der pH-Wert des zweifach destillierten Wassers ließ sich wegen der geringen Ionenkonzentration nicht zuverlässig bestimmen. Die Versuche wurden in einem Umluftofen und in Aluminium-Heizblöcken durchgeführt. Durch eine Überprüfung mit mehreren Thermoelementen wurde sichergestellt, daß die örtlich und zeitlich bedingten Temperaturabweichungen max. ± 2 K über die gesamte Versuchsdauer betragen. Bei Versuchsende wurden zunächst die

Flüssigkeitsverluste infolge Abdampfens durch Wägung der Teflonbehälter nachgeprüft. Proben, deren Flüssigkeitsverluste größer als 1 Gew.% waren, wurden nicht ausgewertet. Nach der Entnahme der Auslaugproben wurden diese gespült, getrocknet und deren Gewichtsverluste bestimmt.

An den Auslauglösungen wurde nach Abkühlung zunächst der pH-Wert gemessen. Danach wurden die Lösungen angesäuert (0,4 ml HNO₃ bzw. 0,4 ml HCl für Proben mit Wasser bzw. Salzlauge) und 8 h im Ofen bei 363 K aufbewahrt, um evtl. ausgefallene Bestandteile wieder in Lösung zu bringen. Anschließend wurden die Auslauglösungen mittels AAS bzw. ICP auf Bor, Silizium, Natrium, Cäsium, Strontium und Molybdän analysiert. Die normierten Massenverluste wurden anhand der Analysenergebnisse unter Zuhilfenahme der Probenoberfläche und der Sollkonzentrationen der betreffenden Elemente gemäß Gl. (5) berechnet. Für jede Versuchsserie wurde zusätzlich ein Behälter mit reinem Wasser bzw. Salzlauge ohne Auslaugprobe ausgewertet (Kontrolle auf Verunreinigungen bzw. Kontrolle der Nachweisgrenze).

Neben den MCC-1-Tests wurden einige Versuche in Autoklaven mit destilliertem Wasser und Salzlauge bei 423 K und 473 K unter Gleichgewichtsdruck durchgeführt (da nur ein Autoklav vorhanden war, mußte die Anzahl dieser Versuche stark eingeschränkt werden). Die Probenvorbereitung und Versuchsdurchführung bei den Autoklaventests entsprach dem Verfahren bei den MCC-1 Tests; auch hier wurde ein SA/V-Verhältnis von 10 m⁻¹ verwendet.

8.1.2 Versuche in Wasser

8.1.2.1 Auslaugverhalten und Korrosionsmechanismen

Die normierten Massenverluste in Wasser bei 363 K sind für VG98/12-15LWR in Abb. 8.2 in Abhängigkeit von der Auslaugzeit dargestellt. Während die Freisetzungen von Bor, Silizium, Natrium und Cäsium mit der Auslaugzeit ansteigen, bleiben die Strontium- und Molybdänfreisetzungen über die ganze Auslaugperiode etwa gleich. Möglicherweise werden diese Elemente in der äußeren Reaktionsschicht zurückgehalten.

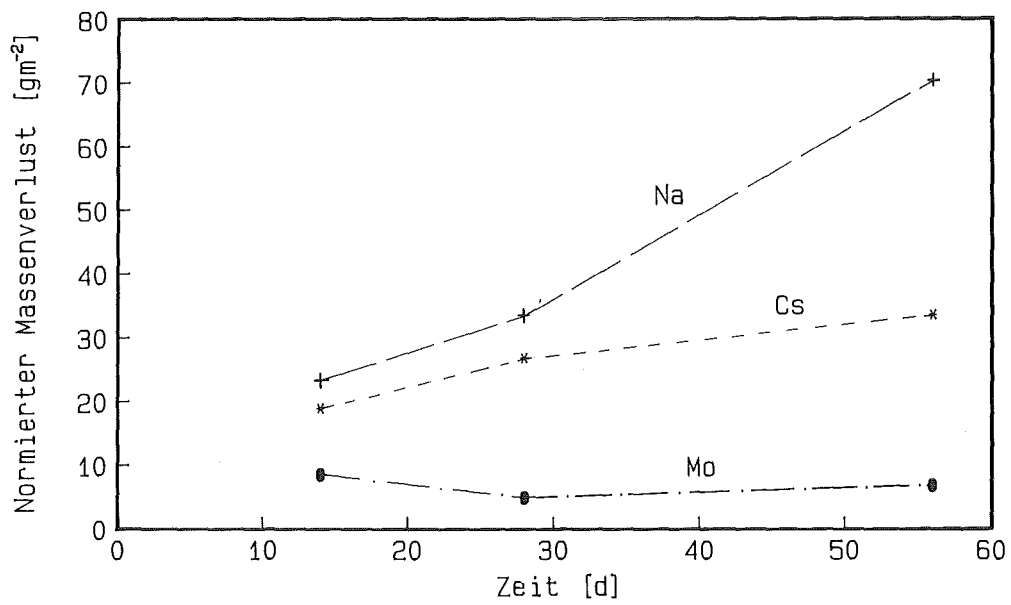
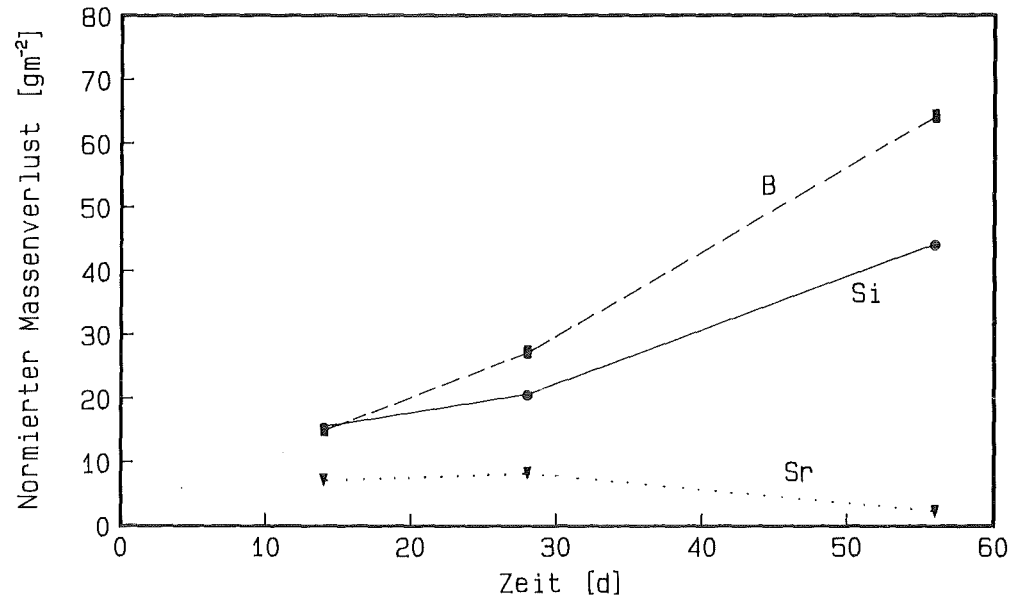


Abb. 8.2: Normierte Massenverluste von VG98/12-15LWR (MCC-1, H₂O, 363 K).

Um Aufschlüsse über den Auslaugmechanismus zu bekommen, wurden die normierten Massenverluste von Silizium, Bor, Natrium und Cäsium im doppeltlogarithmischen Maßstab über der Zeit aufgetragen (Abb. 8.3).

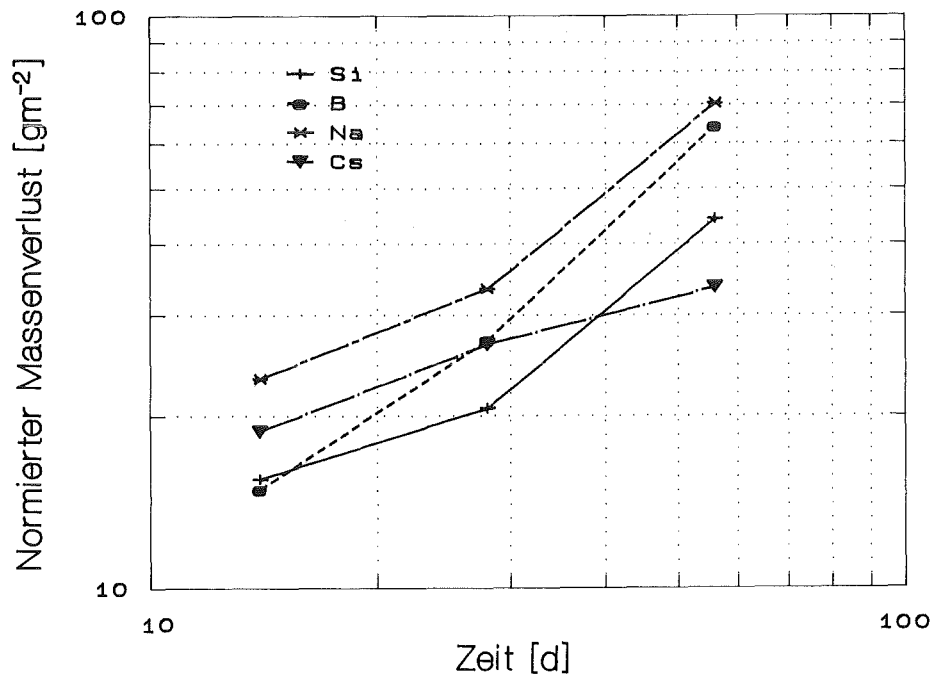


Abb. 8.3: Freisetzung von Si, B, Na und Cs bei VG98/12-15LWR in doppeltlogarithmischer Darstellung (MCC-1, H_2O , 363 K).

In dieser Darstellung erscheint Bor als Gerade mit der Steigung 1. Auch die Siliziumauslaugung zeigt nach einer Anfangsperiode von 14 Tagen das gleiche Verhalten. Dies weist auf einen gleichmäßigen Netzwerkabbau hin (vgl. 5.3.3.4; Gl. 13). Natrium und Cäsium werden selektiv durch Ionenaustausch ausgelaugt (Anstieg $\sim 0,5$); beim Natrium beschleunigt sich die Auslaugung nach einer Anfangsperiode im Zusammenhang mit dem Abbau des Glasnetzwerkes. Diese Vermutungen werden durch die Tatsache gestützt, daß der pH-Wert schon nach 14 Tagen auf etwa 9,3 anstieg, und dann etwa konstant blieb. In diesem pH-Wert-Bereich dominiert bei Borosilikatgläsern der Abbau des Glasnetzwerkes (vgl. 5.3.3.1).

Bei den SG7-Produkten sind die Massenverluste etwa eine Größenordnung niedriger als bei den VG98/12-Produkten (vgl. Abb. 8.4). Insbesondere zeigen die Glasbildner Silizium und Bor, sowie auch der Netzwerkwandler Natrium geringe Freisetzungsraten. Erwartungsgemäß wird Natrium am schnellsten ausgelaugt (Ionenaustausch, vgl. 5.3.3.2). Jedoch zeigt sich außer beim Strontium keine Zunahme der Massenverluste mit der Zeit. Sättigungseffekte können ausgeschlossen werden, da ja im Falle von VG98/12 ohne weiteres die zehnfache Menge in Lösung geht. Möglicherweise ist der Effekt folgendermaßen zu erklären: Je weiter die selektive Auslaugung des Natriums aus den äußeren Schichten fortschreitet, desto länger werden die Diffusionswege, da die Glasmatrix selbst kaum angegriffen wird. Somit verlangsamt sich die Auslaugung des Natriums. Wegen der geringen Natriumauslaugung kommt es zu keinem nennenswerten Anstieg des pH-Wertes und daher auch kaum zum Angriff auf die Glasmatrix (Bei den SG7-Proben stellte sich auch nach 56 Tagen keine meßbare Änderung des pH-Wertes ein).

Der Anstieg der Strontium-Auslaugung mit der Zeit dürfte durch den selektiven Angriff auf eine strontiumhaltige Phase zu erklären sein.

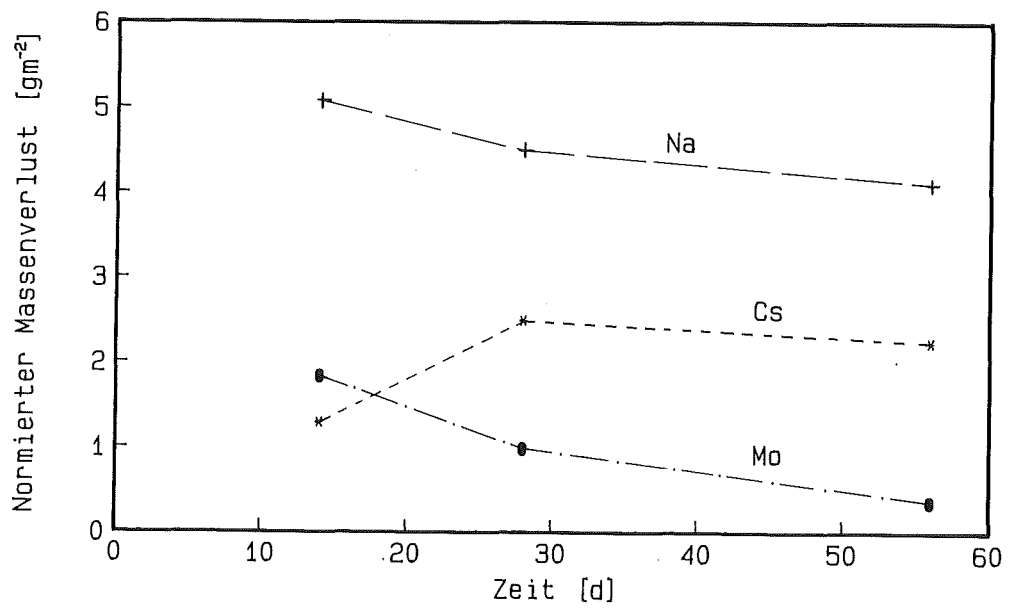
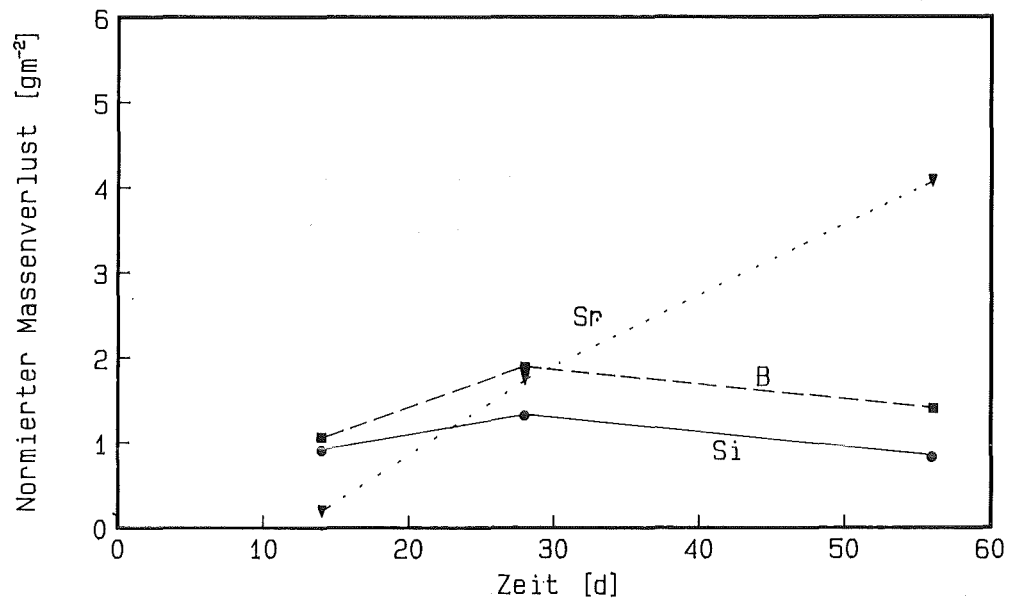


Abb. 8.4: Normierte Massenverluste von SG7-15SBR (MCC-1, H_2O , 363 K).

8.1.2.2 Einfluß von Abfallbeladung und Temperatur

Der Einfluß der Abfallbeladung auf das Auslaugverhalten von SG7-Produkten wurde mit MCC-1-Tests in Wasser untersucht. Wie Abb. 8.5 zeigt, ergibt sich kein klarer Trend, jedoch liegen die Werte bei 15 Gew.% SBR-Beladung besonders günstig. Möglicherweise ist dies darauf zurückzuführen, daß die Proben mit 15 Gew.% Beladung aus Glasblöcken von 19 cm ϕ entnommen wurden, während die anderen Proben aus Glasprodukten mit 26 mm ϕ stammen. Bei den größeren Durchmessern stellt sich wegen der verlängerten Sinterzeiten eine bessere Homogenisierung ein (z.B. gleichmäßige Cäsium-Verteilung, vgl. 7.1).

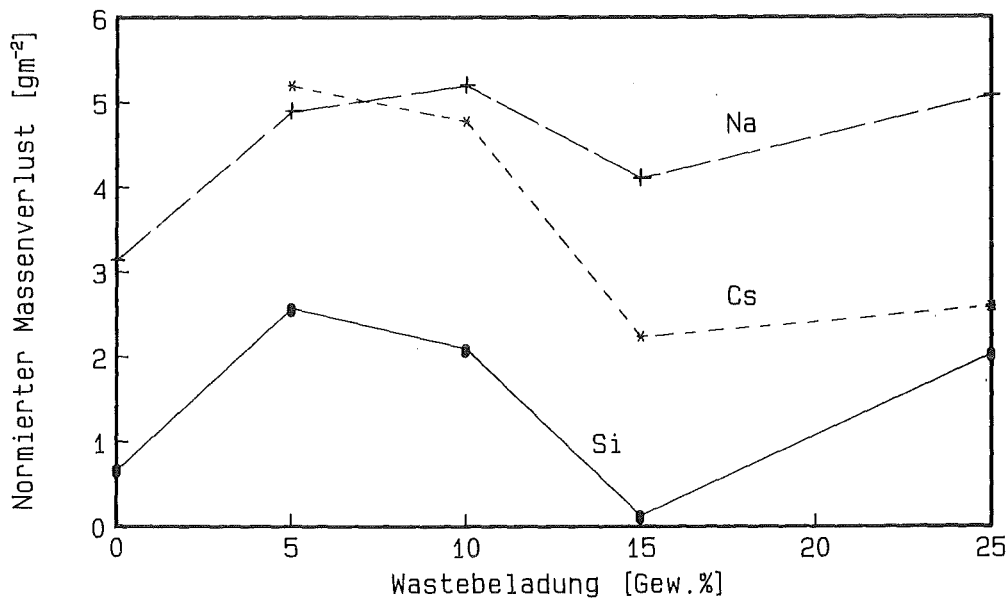


Abb. 8.5: Einfluß der Abfallbeladung (SBR) auf das Auslaugverhalten von SG7 (MCC-1, H₂O, 363 K, 14 d).

Zur Erfassung der Temperaturabhängigkeit wurden zusätzlich MCC-1-Tests bei 313 und 343 K sowie Autoklaventests bei 423 und teilweise bei 473 K durchgeführt. Die nach Gl. 7 berechneten normierten Auslaugraten sind für VG98/12-15LWR (SG7-15SBR) in Abb. 8.6 (Abb. 8.7) über der reziproken Temperatur aufgetragen. Diese Form der Darstellung nach Arrhenius wurde bereits unter 5.3.3.3.4 erläutert. Logarithmiert man die Arrhenius-Gleichung und differenziert sie nach $(1/T)$, so ergibt sich:

$$\frac{d \ln(NLR_i)}{d(1/T)} = \frac{-Q}{R \cdot T} \quad (35)$$

mit NLR_i : Reaktionsgeschwindigkeit, hier normierte Auslaugrate des Elementes i [$gm^{-2}d^{-1}$]

T: Temperatur [K]

Q: Aktivierungsenergie [$Jmol^{-1}$]

R: allgemeine Gaskonstante [$JK^{-1}mol^{-1}$]

Multipliziert man demnach den Anstieg der Geraden (in der Darstellung von $\ln(NLR_i)$ über $1/T$) mit der allgemeinen Gaskonstanten, so erhält man die Aktivierungsenergie der Auslaugung. Die Geraden wurden mittels linearer Regression berechnet und daraus die Aktivierungsenergien abgeleitet (Tab. 8.1).

Tab. 8.1: Aktivierungsenergien der Korrosion von VG98/12- und SG7- Glasprodukten (Werte in Klammern: Temperaturbereiche, innerhalb derer die Aktivierungsenergien ermittelt wurden).

	Aktivierungsenergie	
	VG98/12-LWR	SG7-SBR
Si	50 kJ/mol (313 K - 423 K)	15 kJ/mol (313 K - 473 K)
B	54 kJ/mol (343 K - 423 K)	37 kJ/mol (313 K - 473 K)
Na	40 kJ/mol (313 K - 423 K)	36 kJ/mol (313 K - 473 K)
Cs	73 kJ/mol (313 K - 363 K)	23 kJ/mol (313 K - 473 K)

Bei beiden Gläsern ist die Arrhenius-Beziehung für Bor, Silizium, Natrium und Cäsium relativ gut erfüllt (Bei den Elementen Molybdän und Strontium zeigte sich keine eindeutige Temperaturabhängigkeit).

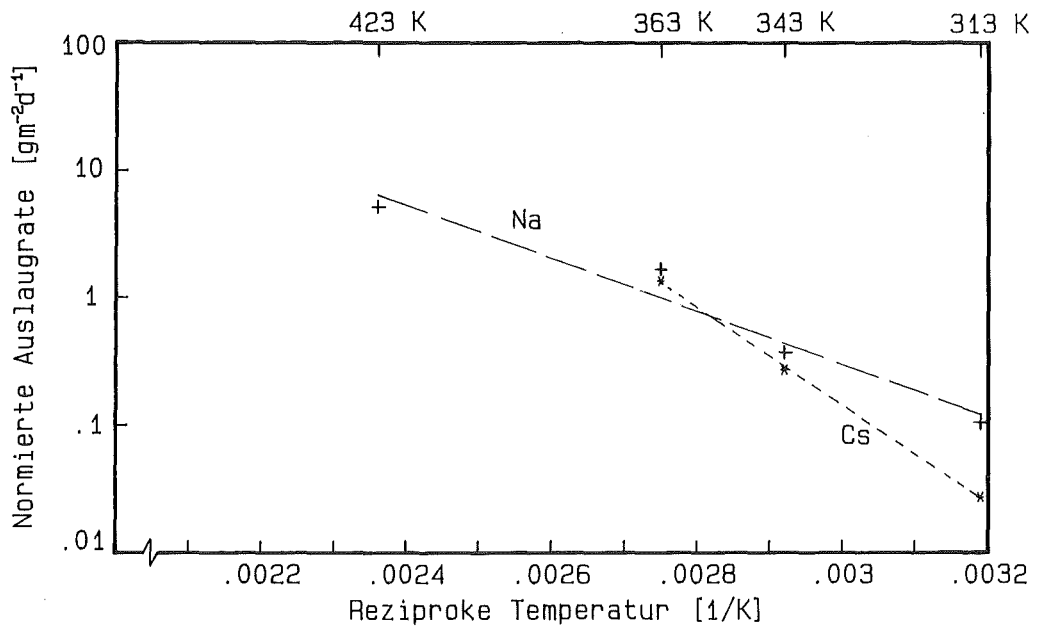
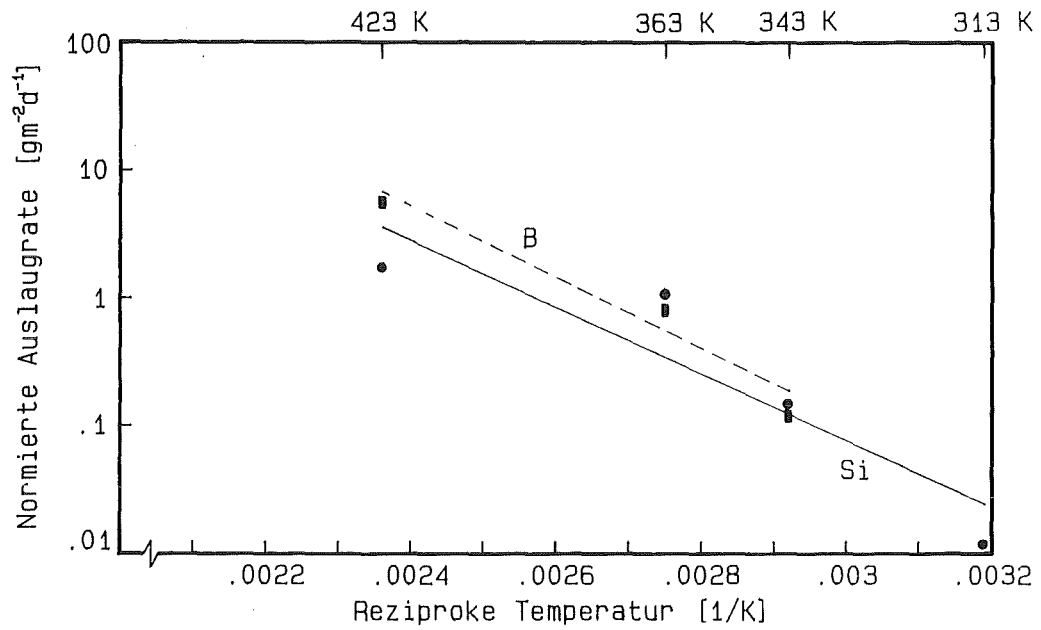


Abb. 8.6: Temperaturabhängigkeit der Auslaugung von VG98/12-15LWR (MCC-1- bzw. Autoklaventests in H₂O, 14 d).

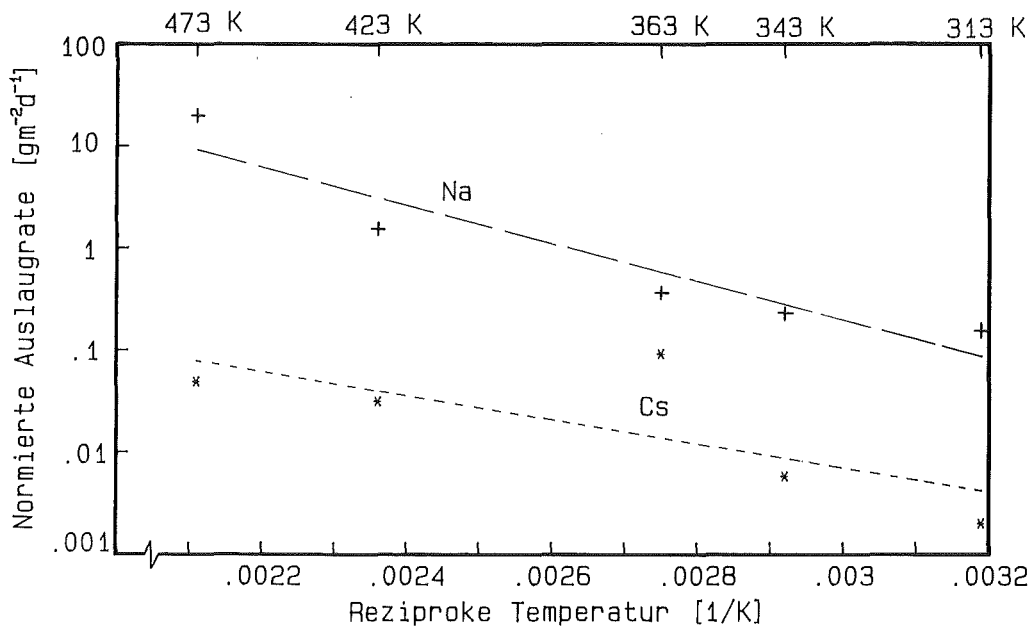
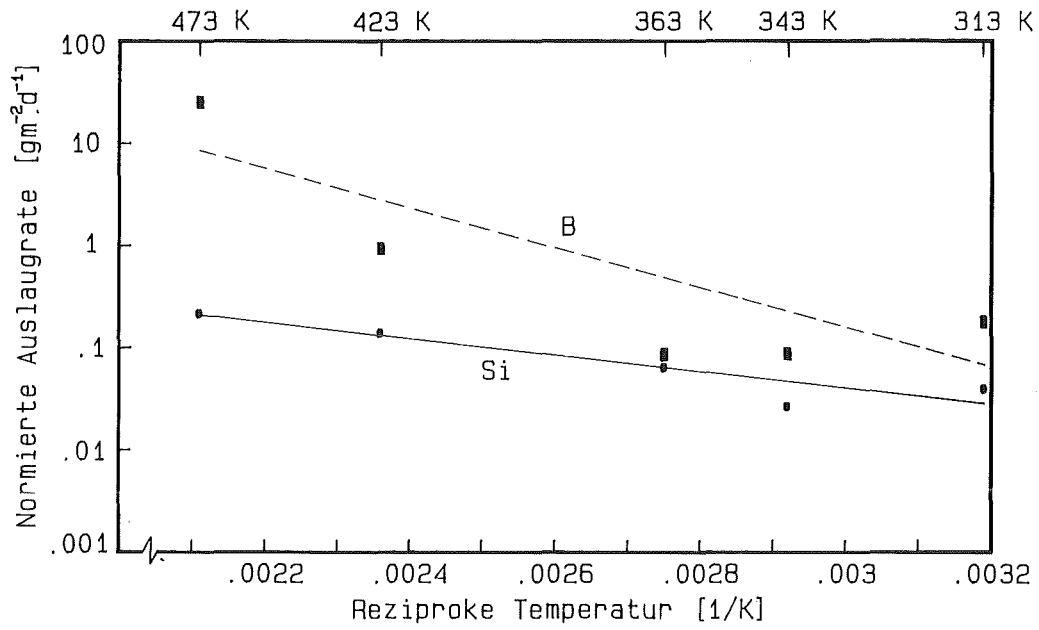


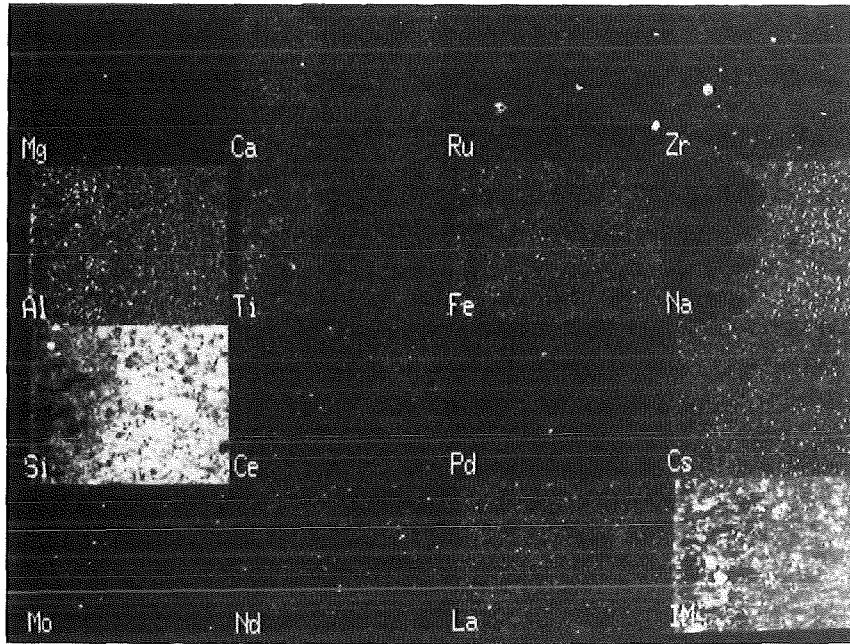
Abb. 8.7: Temperaturabhängigkeit der Auslaugung von SG7-15SBR (MCC-1- bzw. Autoklaventests in H_2O , 14 d).

Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß die Interpretation von Aktivierungsenergien der Glaskorrosion problematisch ist, insbesondere wenn Temperaturerhöhungen zum Wechsel des Reaktionsmechanismus führen oder Sättigungseffekte durch verstärkte Korrosion bei hohen Temperaturen auftreten. Trotz dieser Einschränkungen lassen sich Aktivierungsenergien zur Abschätzung des Temperatureinflusses verwenden. Die Aktivierungsenergien der SG7-Produkte sind deutlich niedriger im Vergleich zu den VG98/12-Produkten. Offensichtlich ist die Temperaturabhängigkeit der Korrosionsgeschwindigkeit bei den VG98/12-Produkten erheblich größer; die SG7-Produkte sind also auch bei höheren Temperaturen korrosionsbeständiger.

8.1.2.3 Oberflächenschichten von ausgelaugten Proben

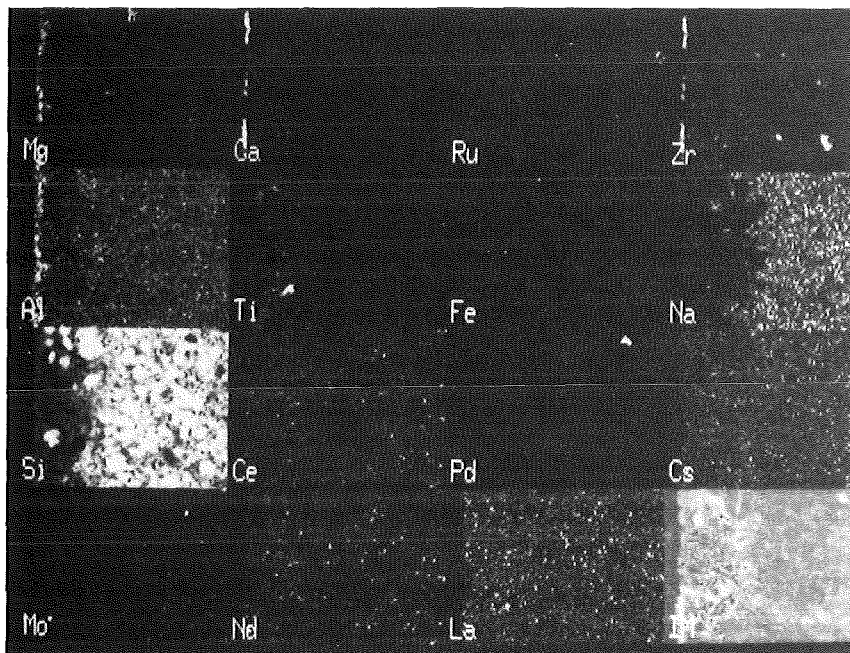
Betrachtet man die heterogene Fixierung der HLW-Elemente in der Glasmatrix und berücksichtigt, daß viele Elemente "netzwerkartig" verteilt sind, so stellt sich die Frage, ob bei der Auslaugung ein selektiver Angriff über zusammenhängende Abfallphasen erfolgen könnte.

Um diese Frage zu klären, wurden von einigen ausgelaugten Glasproben Querschliffe im Rasterelektronenmikroskop mit EDAX auf die Verteilung der Elemente untersucht. In Abb. 8.8a und 8.8b sind zahlreiche Elementverteilungen zusammen mit dem Sekundärelektronenbild (rechte untere Ecke) dargestellt. Sie wurden nach 56 Tagen Auslaugung bei 363 K bzw. nach 14 Tagen bei 423 K an VG98/12-15LWR aufgenommen. Abb. 8.9 zeigt die Elementverteilungen für SG7-15SBR nach 14 Tagen bei 473 K (bei 363 K war noch keine Veränderung der Oberfläche feststellbar). Bei keinem der Bilder ist ein selektiver Angriff von Abfallelementen bzw. -phasen erkennbar. Damit ist sichergestellt, daß die Schutzfunktion der Glasmatrix nicht durch einen selektiven Angriff des Abfalls zunichte gemacht werden kann. Sowohl beim VG98/12-15LWR als auch beim SG7-15SBR ist die angegriffene Schicht stark an Natrium und Silizium verarmt. Es liegt also offenbar ein Abbau des Glasnetzwerkes vor. Während dieser beim VG98/12 auch schon bei 363 K nach kurzer Zeit beginnt, sind dazu beim SG7 die verschärften Korrosionsbedingungen im Autoklaventest erforderlich.



— 100 μm

a)



— 100 μm

b)

Abb. 8.8: Querschliff durch ein VG98/12-15LWR-Produkt nach (a) MCC-1-Test (56 d, 363 K, H₂O) bzw. nach (b) Autoklaventest (14 d, 423 K, H₂O). Elementverteilungen mit EDAX und Sekundärelektronenbild in rechter unterer Ecke.

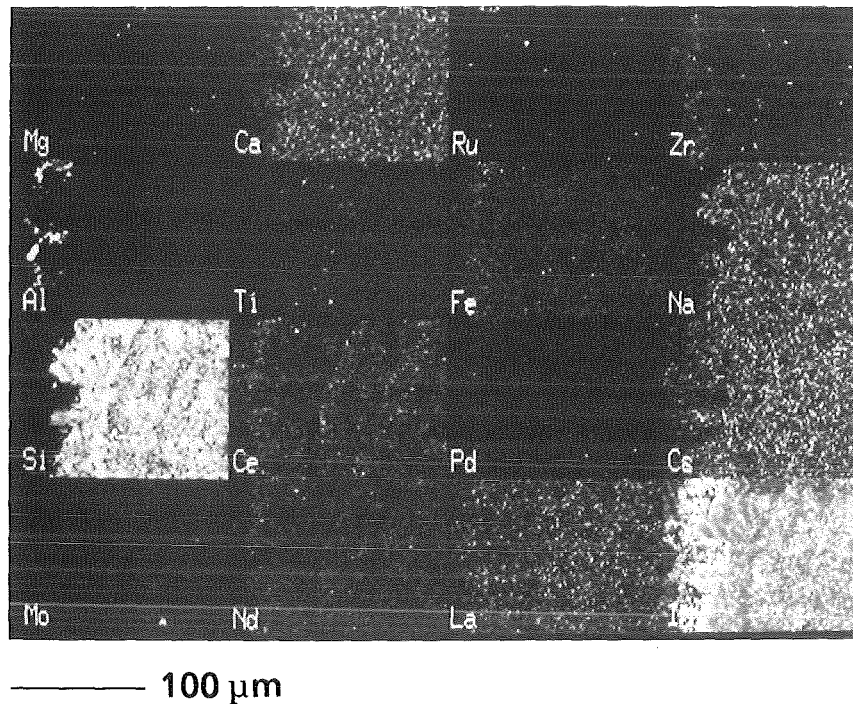


Abb. 8.9: Querschliff durch ein SG7-15SBR-Produkt nach Autoklaventest (14 d; 473 K; H₂O). Elementverteilungen mit EDAX und Sekundärelektronenbild in rechter unterer Ecke.

Eine Reihe von Abfallelementen (Seltene Erden, Mg, Zr, Al, Ti, Fe, Mo und natürlich die Edelmetalle) scheinen unter diesen Bedingungen beständiger als die Glasmatrix zu sein, da sie aus der angegriffenen Glasschicht von etwa 50 - 80 μm Dicke noch nicht ausgelaugt wurden. Beim SG7 zeigt sich eine leichte Calcium-Verarmung, beim VG98/12 eine Calcium-Anreicherung der Korrosionszone. Titan und Magnesium reichern sich beim VG98/12 in der Korrosionsschicht an, dasselbe gilt für Aluminium bei beiden Gläsern.

8.1.2.4 Vergleich der Korrosionsbeständigkeit von Schmelz- und Sintergläsern

Um einen direkten Vergleich der Korrosionsbeständigkeit von Schmelz- und Sintergläsern zu ermöglichen, wurden an Schmelzglasproben aus der Edelmetallkampagne V105 des INE (vgl. Weisenburger, 1985) MCC-1-Tests in

Wasser über einen Zeitraum von 28 Tagen durchgeführt. Die Zusammensetzung des Grundglases VG98/12.2 der Schmelzprodukte ist der von VG98/12 sehr ähnlich (Tab. 8.2). Die Ergebnisse der Auslaughtests sind mit den Werten für die Sintergläser VG98/12-15LWR und SG7-15SBR in Tab. 8.3 gegenübergestellt. Zusätzlich sind zum Vergleich die normierten Massenverluste für das amerikanische Referenzglas PNL 76-68 (vgl. Tab. 5.1) dargestellt.

Tab. 8.2: Zusammensetzung des Grundglases VG98/12.2 für den deutschen Keramikschmelzer (Weisenburger, 1985).

Oxid	Gehalt [Gew.%]
Al ₂ O ₃	2,4
B ₂ O ₃	14,8
CaO	4,5
MgO	2,2
Na ₂ O	18,6
SiO ₂	53,2
TiO ₂	4,3

Tab. 8.3: Normierte Massenverluste (MCC-1, H₂O, 363 K, 28 d) von Schmelzgläsern PNL 76-68 (Pederson et al., 1983) bzw. GP 98/12.2 (Weisenburger, 1985) und Sintergläsern VG98/12-15LWR bzw. SG7-15SBR (n.e.: nicht erhältlich).

Element	Normierter Massenverlust [gm ⁻²]			
	PNL 76-68	GP 98/12.2	VG98/12-15LWR	SG7-15SBR
Si	~17	17,8	19,7	1,3
Na	~25	24,3	28,0	4,5
B	~30	n.e.	26,9	1,9
Mo	~31	15,0	5,9	<2
Cs	~32	19,3	21,0	2,5
Sr	n.e.	8,8	6,6	<3

Während die Schmelzgläser und das Sinterglas VG98/12-15LWR im gleichen Bereich liegen, besitzt SG7 eine wesentlich bessere Auslaugbeständigkeit. Die gegenüber dem Schmelzglas GP98/12.2 leicht erhöhten Werte von VG98/12-15LWR sind vermutlich darauf zurückzuführen, daß die Schmelzglasprodukte nicht geschliffen, sondern nur mit einer Niedertouren-Diamantsäge geschnitten wurden. Dies führte zu einer etwas besseren Oberfläche als bei den Sinterglasprodukten. Die erhöhte Molybdän-Auslaugung von GP 98/12.2 ist möglicherweise durch das Auftreten von leicht wasserlöslicher, gelber Phase bedingt, da die Abfallbeladung des Schmelzglases nahe an der Sättigungsgrenze für Molybdän (1,9 Gew.%) lag (Kahl, 1985).

8.1.3 Versuche in quinärer Salzlauge

Für die Versuche in Salzlauge wurde quinäre Q-Lauge (Tab. 8.4) verwendet, die entsprechend der PTB-Empfehlung (Malow, 1983) zusätzlich mit NaCl gesättigt wurde. Die MCC-1-Tests in quinärer Lauge führten durchweg zu sehr niedrigen Freisetzungsraten. Da die meisten Werte im Bereich der Nachweisgrenzen lagen, wird hier auf die Wiedergabe der Analysenergebnisse verzichtet. Es kann jedoch festgehalten werden, daß VG98/12- und SG7-Produkte in quinärer Lauge (MCC-1, 56 d, 363 K) wesentlich langsamer als in destilliertem Wasser angegriffen werden.

Tab. 8.4: Zusammensetzung von quinärer Salzlauge (Punkt Q, 298 K -Isotherme; nach DeBatist et al., 1983) und Rezeptur zum Ansatz der Lösung (pH-Wert etwa 3,5).

Zusammensetzung [Mol pro 1000 Mol H ₂ O]			
NaCl	KCl	MgCl ₂	MgSO ₄
6,8	12,8	68,3	5,1
Zum Lösungsansatz verwendete Chemikalien [g/l H ₂ O]			
NaCl	KCl	MgCl ₂ ·6H ₂ O	MgSO ₄ ·7H ₂ O
39,7	95,4	388,6	125,7

8.2 Thermochemische und mechanische Eigenschaften

Obwohl die Korrosionsbeständigkeit die wichtigste Eigenschaft von HLW-Produkten darstellt, ist auch die Kenntnis thermochemischer und mechanischer Eigenschaften erforderlich, um das Verhalten der Produkte auf dem Transport oder unter Endlagerbedingungen abschätzen zu können.

8.2.1 Transformationstemperatur und thermische Ausdehnung

Bei den Proben zur Messung der Transformationstemperatur und des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten handelte es sich um Laborproben (\varnothing 26 mm), die vor Versuchsbeginn zur Vermeidung von Meßverfälschungen (infolge thermisch bedingter Spannungen) nach dem folgenden Programm getempert wurden:

- Aufheizen von Raumtemperatur auf 840 K (VG98/12) bzw. 880 K (SG7);
Aufheizgeschwindigkeit 10 K/min
- 24 h bei 840 K bzw. 880 K halten
- Abkühlen auf Raumtemperatur mit 0,2 K/min.

Die Transformationstemperatur wurde durch Messung der thermischen Ausdehnung an Laborproben bestimmt (vgl. DIN 52324). Dabei wurde ein Differenzdilatometer Typ 402E der Firma Netzsch mit Saphir als Standard verwendet.* Gemäß der Empfehlung der DIN-Norm betrug die Aufheizgeschwindigkeit 5 K/min. Die Transformationstemperatur ergibt sich durch den Schnittpunkt der Tangenten an die Ausdehnungskurve (vgl. Abb. 8.10).

Die Messung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten erfolgte an Laborproben (6 mm \varnothing) in statischer Betriebsart durch stufenweises Aufheizen bzw. Abkühlen. Als Standard wurde Borosilikatglas (NBS) verwendet. Die Meßwerte sind in Abb. 8.11 dargestellt (sie umfassen sowohl die Werte beim Aufheizen als auch beim Abheizen der Proben). Die daraus berechneten linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten sind in Tab. 8.5 zusammengefaßt. Der thermische Ausdehnungskoeffizient wird beim VG98/12 im Rahmen der Meßgenauigkeit von etwa $\pm 0,3\%$ durch den Zusatz von Abfall-

*An dieser Stelle sei Frau Haase, IMF/KfK, für die Messung der thermischen Ausdehnung, der spezifischen Wärme und Temperaturleitfähigkeit gedankt.

oxiden kaum beeinflusst. Dies weist auf sehr geringe Wechselwirkungen zwischen der Glasmatrix und den Abfalloxiden hin. Beim SG7 steigt der thermische Ausdehnungskoeffizient durch den Zusatz von SBR-Simulat an. Dies kann möglicherweise durch die Diffusion des Cäsiums in die Glasmatrix erklärt werden (vgl. S. 162), das als Netzwerkwandler die Glasmatrix schwächt und damit zur Erhöhung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten führt.

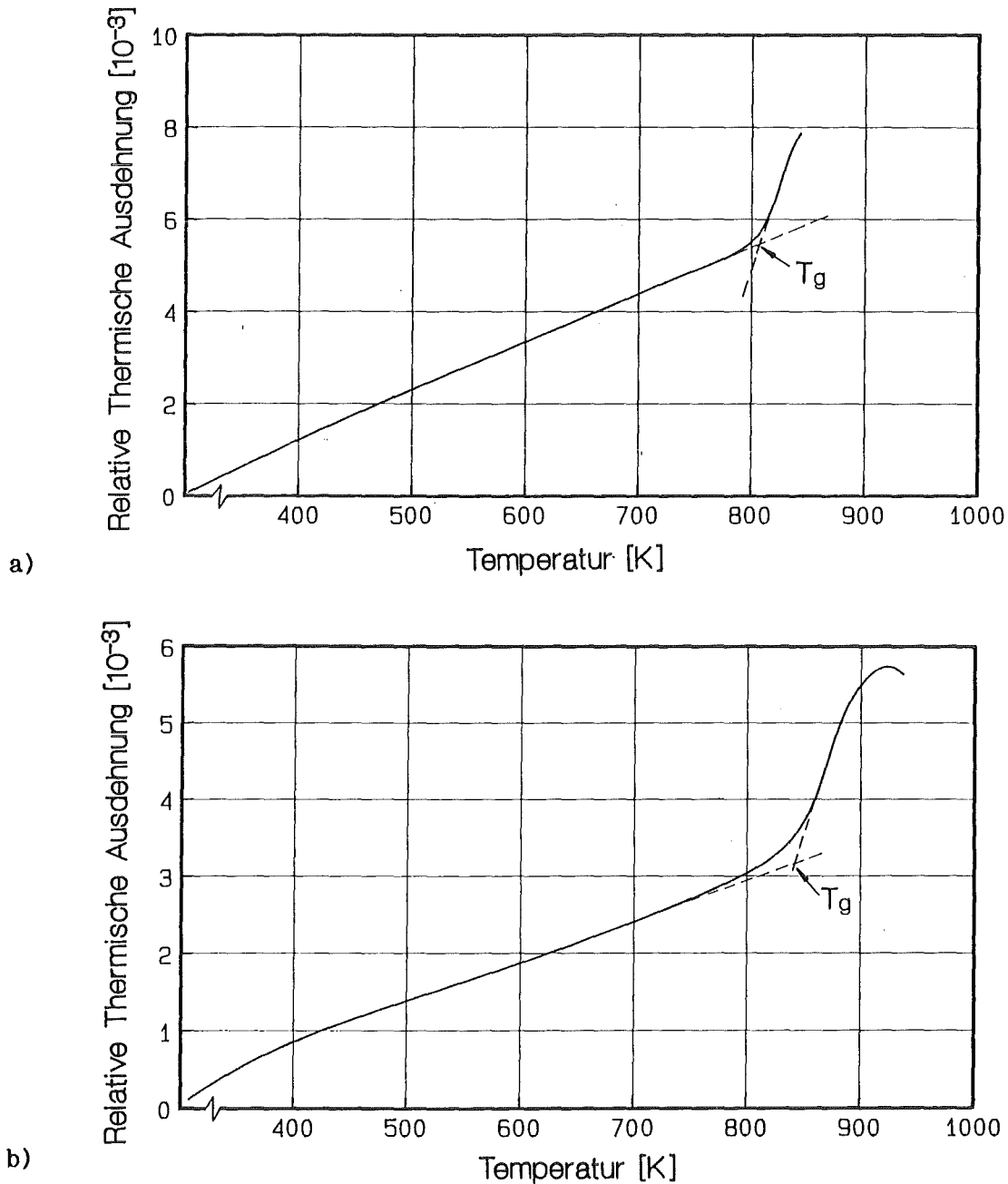


Abb. 8.10: Bestimmung der Transformationstemperatur (5 K/min).

a) VG98/12 b) SG7

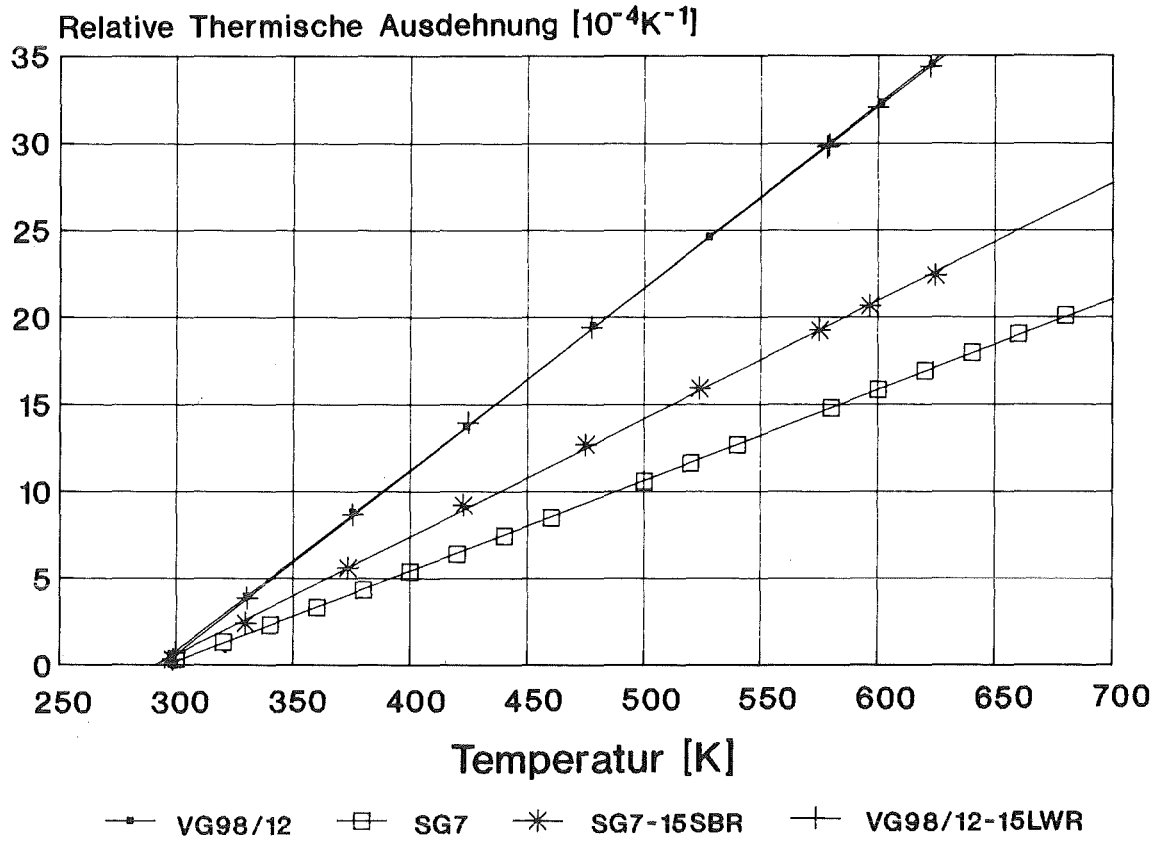


Abb. 8.11: Lineare, relative thermische Ausdehnung von Sinterglasprodukten (statisch, Aufheiz- und Abheizphase).

Tab. 8.5: Lineare thermische Ausdehnungskoeffizienten von Sinterglasprodukten (die Gültigkeitsbereiche sind in Klammern angegeben).

Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient [$10^{-6}K^{-1}$]			
VG98/12	VG98/12-15LWR	SG7	SG7-15SBR
10,65	10,43	5,19	6,77
(299 - 623 K)	(299 - 623 K)	(300 - 680)	(298 - 625 K)

8.2.2 Spezifische Wärme

Die spezifische Wärme wurde mit einem Perkin-Elmer-Kalorimeter, Typ DSC2, an Laborproben gemessen.* Die Genauigkeit der Messungen kann mit etwa $\pm 1,5\%$ angegeben werden. Der Zusatz von Abfalloxiden bewirkt bei beiden Glasprodukten ein Absinken der spezifischen Wärme um knapp 10% (Abb. 8.12).

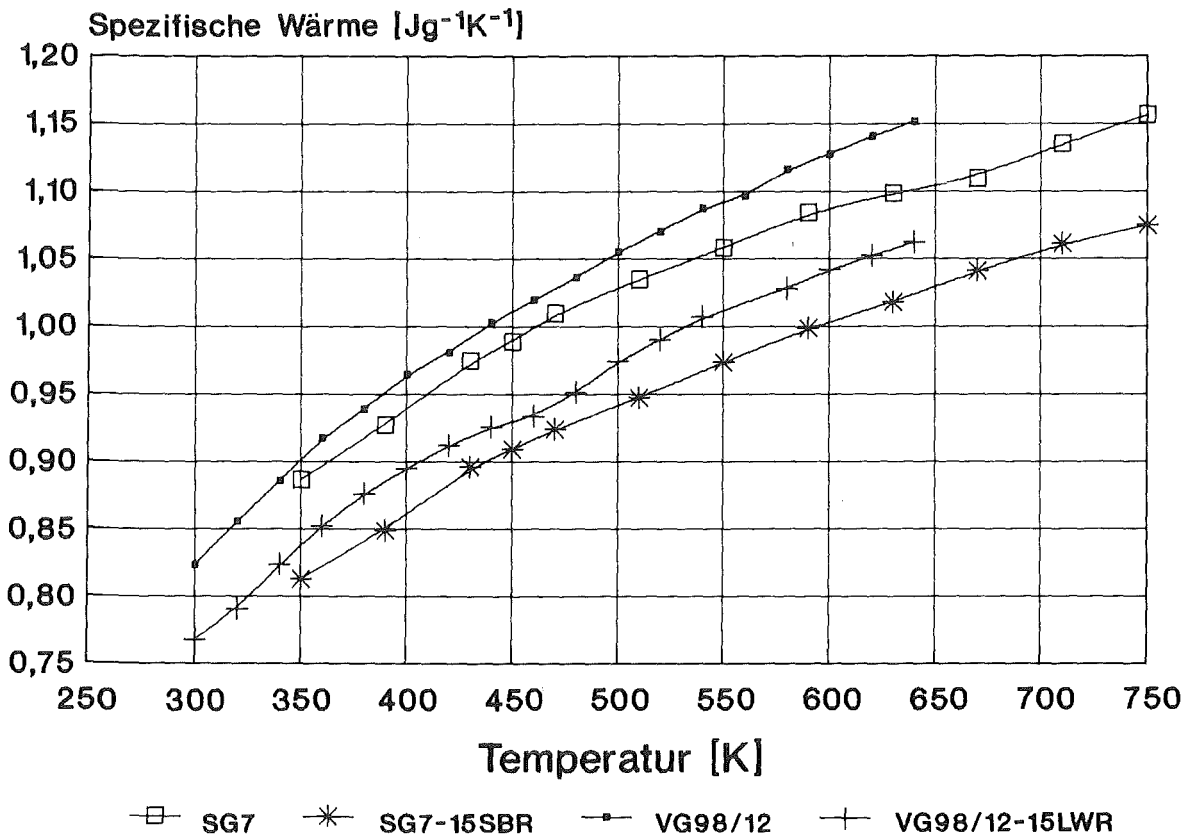


Abb. 8.12: Spezifische Wärme von Sinterglasprodukten.

*Die Bestimmung der spezifischen Wärme von VG98/12 und VG98/12-15LWR wurde von Herrn Brandt, IKE Stuttgart, durchgeführt.

8.2.3 Wärmeleitfähigkeit

Die Wärmeleitfähigkeit wurde indirekt über die Messung der Temperaturleitfähigkeit (Laser-Flash-Methode, vgl. Taylor, 1978) bestimmt. Bei der Laser-Flash-Methode wird die Vorderseite einer tablettenförmigen Probe mit einem Laser-Impuls beschossen. Die Impulsdauer liegt im Millisekundenbereich. Die Temperaturleitfähigkeit wird aus der Dicke der Probe und dem Anstieg der Temperatur als Funktion der Zeit berechnet.

Die Wärmeleitfähigkeit λ ergibt sich dann aus der Temperaturleitfähigkeit τ , der spezifischen Wärme c_p und der Dichte ρ der Probe, nach:

$$\lambda = \tau \cdot c_p \cdot \rho \quad (36)$$

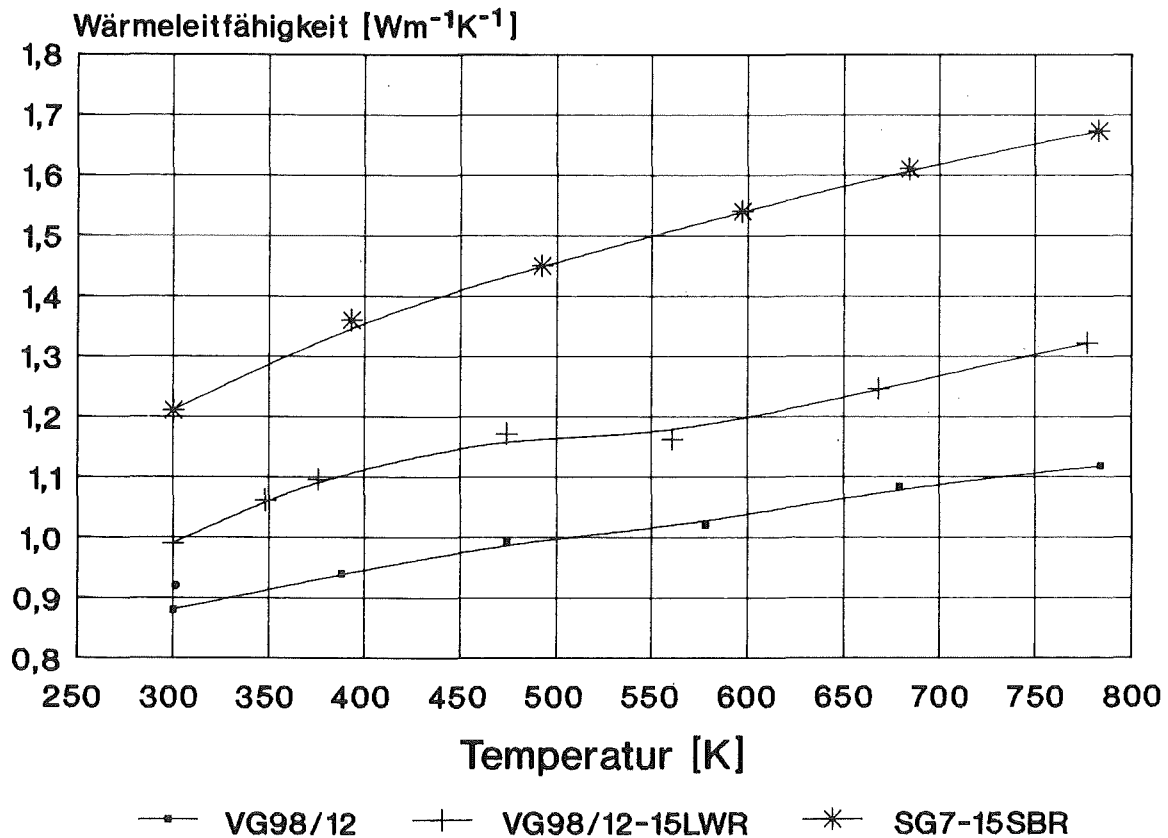


Abb. 8.13: Wärmeleitfähigkeit von Sinterglasprodukten (berechnet aus Temperaturleitfähigkeit und spezifischer Wärme).

Zur Messung der Temperaturleitfähigkeit wurden aus Laborproben etwa 2 mm dicke Scheibchen zugeschnitten, die zunächst sandgestrahlt wurden, bevor sie mit Leitplatin beschichtet und mit Graphit besprüht wurden, um sie für den Laser intransparent zu machen. Trotz dieser Maßnahmen war die SG7-Probe noch so transparent, daß keine zuverlässige Messung möglich war. Die Reproduzierbarkeit der Messungen kann mit etwa $\pm 5\%$ angegeben werden. Die nach Gl. (36) berechneten Wärmeleitfähigkeiten sind in Abb. 8.13 als Funktion der Temperatur dargestellt. Beim VG98/12 führt der Zusatz von Abfalloxiden zur Verbesserung der Wärmeleitfähigkeit. Dies ist durch eine höhere Wärmeleitfähigkeit der eingelagerten Partikel - insbesondere der Edelmetalle - zu erklären.

8.2.4 Elastizitätsmodul und Poissonzahl

Der Elastizitätsmodul und die Poissonzahl wurden nach dem Ultraschallverfahren (vgl. Ondracek, 1986; Macherrauch, 1981) bestimmt, da eine direkte Messung über Zugversuche wegen der Sprödigkeit des Materials problematisch ist.*

Das Ultraschallverfahren beruht auf der Messung der Schallgeschwindigkeit im Werkstoff. Die Ultraschallwellen eines piezoelektrischen Gebers werden durch ein Kopplungsmedium (z.B. Glycerin) auf die Probe übertragen, an der Rückseite reflektiert und wieder über einen piezoelektrischen Empfänger aufgenommen. Aus der Laufzeit und der Länge der Probe ergibt sich die Schallgeschwindigkeit. Durch getrennte Messungen mit Longitudinal- und Transversalwellen über unterschiedliche Geber, lassen sich der E-Modul (E) und die Poissonzahl (ν) bestimmen. Die Messungen wurden mit einem Impuls-Echo-Gerät der Firma Krautkramer-Branson (Typ USIP12) durchgeführt. Die Proben wurden aus Glasblöcken von 19 cm Durchmesser entnommen. Die Ergebnisse sind in Tab. 8.6 zusammengefaßt. Im Rahmen der Meßgenauigkeit (etwa $\pm 3\%$) ist kein Einfluß der Abfallbeladung auf den E-Modul oder die Poissonzahl feststellbar.

*Mit dem Ultraschallverfahren ergeben sich meist etwas höhere Werte als bei Zugversuchen.

Tab. 8.6: E-Moduli und Poissonzahlen von Sinterglasprodukten technischer Größe (\varnothing 19 cm).

	E [GPa]	ν
VG98/12	74,8	0,23
VG98/12-15LWR	72,7	0,24
SG7	69,9	0,21
SG7-15SBR	72,7	0,22

8.2.5 Biegebruchfestigkeit

Obwohl sich bei der Messung der Bruchfestigkeit von Gläsern in Zugversuchen meist niedrigere Werte als bei der Biegebruchfestigkeitsmessung ergeben (Kamizono Hiroshi, 1985), bietet die letztere Methode Vorteile wegen ihrer Einfachheit und besseren Reproduzierbarkeit.

Die Biegebruchproben wurden aus Glasprodukten von 19 cm Durchmesser entnommen und auf die Größe von 3,5 x 4,5 x 45 mm zurechtgeschnitten. Die Endbearbeitung erfolgte durch Schleifen mit einer Diamantscheibe in Längsrichtung, wobei eine Einhaltung der Sollmaße mit $\pm 10 \mu\text{m}$ sichergestellt wurde. Die Proben wurden spannungsfrei gegläht und dann auf einer Zwick-Prüfmaschine mit 4-Punkt-Auflage gebrochen. Wie Tab. 8.7 zeigt, führt der Simulatanzusatz durch die Schwächung der Matrix zu einem deutlichen Abfall der Biegebruchfestigkeit.

Tab. 8.7: Biegebruchfestigkeit von Sinterglasprodukten technischer Größe (\varnothing 19 cm).

	4-Punkt-Biegebruchfestigkeit [MPa]
VG98/12	47,6 \pm 8,1
VG98/12-15LWR	35,9 \pm 7,6
SG7	51,4 \pm 10,8
SG7-15SBR	32,0 \pm 7,6

8.2.6 Zusammenfassung der thermochemischen und mechanischen Eigenschaften

Zwecks besserer Übersichtlichkeit sind die wichtigsten Eigenschaften von VG98/12-15LWR und SG7-15SBR in Tab. 8.8 nochmals gegenübergestellt.

Tab. 8.8: Thermochemische und mechanische Eigenschaften von Sinterglasprodukten mit 15 Gew.% Simulat-Beladung.

Eigenschaft	VG98/12-15LWR	SG7-15SBR
Dichte [kgm ⁻³]	2750 ± 2%	2560 ± 2%
Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient [10 ⁻⁶ K ⁻¹]	10,43 ^a ± 0,3%	6,77 ^a ± 0,3%
Spezifische Wärme bei 700 K [Jg ⁻¹ K ⁻¹]	1,10 ^b	1,06 ± 1,5%
Wärmeleitfähigkeit bei 700 K [Wm ⁻¹ K ⁻¹]	1,27 ^c	1,62 ± 6%
E-Modul [GPa]	72,7 ± 3%	72,7 ± 3%
Poissonzahl	0,24 ± 3%	0,22 ± 3%
Transformationstemperatur des Basisglases [K]	810	840

^a gültig im Bereich von etwa 300 bis 625 K ^b extrapoliert ^c berechnet mit extrapoliertes spez. Wärme.

Die Dichte von Laborproben (26 mm ϕ) und Produkten bis zu 30 cm Durchmesser ist bei optimierten Herstellbedingungen (vgl. 6.5.2) vergleichbar. Der Vergleich der Eigenschaften des Sinterglasproduktes VG98/12-15LWR mit den Eigenschaften des Schmelzglasproduktes GP 98/12 mit ähnlicher Zusammensetzung (vgl. Guber et al., 1979; Kahl et al., 1982) zeigt, daß die Art der Herstellung praktisch keinen Einfluß auf die Eigenschaften hat. Der geringere thermische Ausdehnungskoeffizient und die höhere Wärmeleitfähigkeit von SG7-15SBR sind durch die Änderung der Glaszusammensetzung bedingt; sie begünstigen eine Verminderung der Rißbildung bei diesen Produkten.

9. Zusammenfassung und Schlußfolgerungen

In dieser Arbeit wurde die Eignung des Drucksinterverfahrens zur Ver-
glasung von hochradioaktiven Abfällen überprüft. Der Prozeß wurde mit
inaktiven Simulaten auf der Basis von Leichtwasserreaktoren und des
Schnellen Brüters SNR300 untersucht und optimiert. Nach der Denitrierung
mit Formaldehyd wird die simulierte HLLW-Lösung mit Glasfritte in einem
ölbeheizten Mischer gleichzeitig gemischt und getrocknet. Nach einer "in-
can-Kalzinierung" über mindestens 24 Stunden bei 850 bzw. 950 K (je nach
Art des Abfalls und der Glasfritte) wird die Mischung bei 920 bzw. 1020 K
druckgesintert. Da der Sintermechanismus beim Glas viskoses Fließen ist,
ist der erforderliche Druck sehr gering (0,4 - 1 MPa). Das Sinterverfahren
führt nicht wie bei den Schmelzgläsern zum Einbau der Abfalloxide in die
Glasmatrix, sondern vielmehr zu einer überwiegend heterogenen Fixierung
des Abfalls. Jedoch besteht auch bei den niedrigen Sintertemperaturen die
Möglichkeit von Reaktionen bzw. Phasenneubildungen. Bei ausreichend
langer Sinterzeit und einer Sintertemperatur von 1020 K kommt es zu einer
gleichmäßigen Verteilung des Cäsiums.

Die Technologie wurde inaktiv bis zur Herstellung von Produkten mit 30 cm
Durchmesser demonstriert. Die hergestellten Produkte waren dicht ($\geq 95\%$
T.D.) und makroskopisch homogen. Die Hauptprobleme bei der Entwicklung
des Verfahrens lagen in der Freisetzung von nitrosen Gasen durch thermi-
schen Zerfall von Nitraten und in der Freisetzung von Wasser aus den
Glasfritten. Durch die Entwicklung eines verbesserten Glases, sowie durch
die Verlängerung der Aufheiz- und Kalzinationszeiten konnten diese
Probleme gelöst werden.

Im Vergleich zur Schmelztechnologie führt das Sinterverfahren zu einer
erheblichen Reduzierung der Prozeßtemperatur (~400 - 500 K). Diese Tem-
peratursenkung führt zusammen mit der Vermeidung des flüssigen Zustandes
zu einer Reihe von Vorteilen:

- Die Menge des Sekundärabfalls wird durch eine starke Reduzierung der
Abdampfverluste gesenkt
- Segregationen und schmelzerspezifische Korrosionsprobleme werden ver-
mieden
- Die Eigenschaften der Produkte werden durch Veränderungen von Abfall-
zusammensetzung und -beladung nur unwesentlich beeinflusst; sie werden
vielmehr vorwiegend von der Glasmatrix bestimmt.

Zusätzlich wird der Prozeß durch die Verwendung relativ kleiner, stapelbarer Kokillen (\varnothing 30 cm, Höhe 80 - 90 cm) vereinfacht. Obwohl die Eigenschaften von Schmelz- und Sintergläsern prinzipiell vergleichbar sind, läßt sich die Korrosionsbeständigkeit durch die Verwendung von Gläsern höherer Beständigkeit (etwa größerer Aluminium- und Siliziumgehalt und kleinerer Alkaligehalt) verbessern.

Wegen der tendenziell kleineren Durchsätze (Batch-Prozeß; erforderliche Kalzinationszeiten; Beschränkung der Kokillengröße) erscheint das Verfahren besonders geeignet, wenn es sich um kleine Abfallströme handelt und eine hohe Produktqualität erwünscht ist. Der Prozeß ist insbesondere auch zur Fixierung von Feedklärschlamm oder ähnlicher Abfälle anwendbar, die bei der Schmelztechnologie etwa wegen eines hohen Molybdän- oder Edelmetallgehaltes Probleme aufwerfen.

Der Stand der Verfahrensentwicklung kann keineswegs mit der Schmelzglasstechnologie (LFCM- oder AVM-Verfahren) verglichen werden. In dieser Arbeit ging es nicht um die Optimierung der Verfahrenstechnik, wie sie für den heißen Betrieb erforderlich ist, sondern um die Untersuchung der grundlegenden Probleme und zusätzlich um die Demonstration, daß auch die Herstellung größerer Produkte technisch "machbar" ist. Die Übertragung des Prozesses in den aktiven Betrieb erfordert daher noch verfahrenstechnische Optimierung und Anpassung an die Remotebehandlung. Im aktiven Betrieb mag sich auch die Anwendung eines Sol-Gel-Prozesses (vgl. Lackey et al., 1980; Cecille, 1981) als vorteilhaft erweisen, da hierdurch die Stufe der Naßmischung/Trocknung vermieden werden könnte.

Die Korrosionsbeständigkeit der Glasprodukte sollte noch intensiver untersucht werden - insbesondere mit aktiven Proben. Die konsequente Anwendung von oberflächenanalytischen Methoden (z.B. SIMS) wird sicher einen tieferen Einblick in den Korrosionsmechanismus ermöglichen. Das Glas VG98/12 wurde aus Gründen der Vergleichbarkeit zur Schmelztechnologie zur Fixierung von LWR-Abfall verwendet. Da es einerseits nicht sehr korrosionsbeständig ist und andererseits wegen des hohen Wassergehaltes beim Sintern Probleme bereiten kann, sollte es durch ein anderes Glas ersetzt werden. Dazu bietet sich beispielsweise das Glas SG8 an, das im Zuge der Glasentwicklung hergestellt wurde. Wie orientierende Untersuchungen ergaben, ist es sehr korrosionsbeständig und erscheint gut geeignet zur Konditionierung von LWR-Abfall.

10. Literaturverzeichnis

- Adams, P.B.; Evans, D.L., 1978, *Materials Sci. Res.* 12, 525.
- Adelhelm, C.; Bauer, C.; Gahlert, S.; Ondracek, G., 1988, *TiO₂ - a Ceramic Matrix for the Fixation of High Level Waste*, in: *Waste Forms of the Future*, eds. R.C. Ewing and W. Lutze (im Druck bei North-Holland, Amsterdam).
- Albers, G.; Biurrun, E.; Korthaus, E.; Pudewills, A., 1984, *Atomwirtsch., Atomtech.* 29/11, 559.
- Alexandre, D.; Chotin, M.; Le Blaye, G., 1987, *Vitrification of Fission Product Wastes: Industrial Experience and Construction of the New Vitrification Units at La Hague*, in: *Proc. Conf. Recod 87 (SFEN)*, Vol. 1, Paris, 1987, 289.
- Altenhein, K.; Lutze, W., 1982, *Long-Term Radioactivity Release from Solidified High-Level Waste - Part I: An Approach to Evaluating Experimental Data*, in: *Proc. Conf. Scientific Basis for Nuclear Waste Management V*, Berlin, 1982, ed. W. Lutze (North-Holland, New York/Amsterdam/Oxford), 45.
- Baltes, B., 1984, *Temperaturfeldberechnung im Nahbereich eines HAW-Endlagers*, BMI-1984-031.
- Baltes, B.; Mohiuddin, G., 1984, *Langzeitberechnung des Globalverhaltens eines Salzstockes bei Einlagerung hochradioaktiver Stoffe*, BMI-1984-032.
- Barkatt, Aa.; Barkatt, Al.; Sousanpour, W., 1983, *Nucl. Technol.* 60, 218.
- Barkatt, A.; Simmons, J.H.; Macedo, P.B., 1981, *Nucl. Chem. Waste Manage.* 2, 3.
- Barkatt, Aa.; Sousanpour, W.; Barkatt, Al.; Boroomand M.A., 1984, *Effects of Metals and Metal Oxides on the Leaching of Nuclear Waste Glasses*, in: *Proc. Conf. Scientific Basis for Nuclear Waste Management VII*, Boston, 1983, ed. G.L. McVay (North-Holland, New York/Amsterdam/Oxford), 689.
- Bauer, C., 1982, *Ein mögliches Endlagerprodukt für hochradioaktiven Abfall aus Wiederaufarbeitungsanlagen auf der Grundlage eines Überblicks über die Verfestigung und Endlagerung von hochradioaktivem Abfall*, Diss. Univ. Karlsruhe (TH).
- Bauer, C.; Gahlert, S.; Ondracek, G., 1988a, *Treatment of Nuclear Waste - an Engineering Materials Problem Part 1, Characterization and Storage of High Level Waste*, in: *The Geological Disposal of High Level Radioactive Wastes*, ed. D.G. Brookins (im Druck bei Theophrastus Publications, Athens).
- Bauer, C.; Gahlert, S.; Ondracek, G., 1988b, *Treatment of Nuclear Waste - an Engineering Materials Problem Part 2, On the Structure of High Level Waste Containing Waste Forms and Packages*, *ibid.*
- Bauer, C.; Gahlert, S.; Ondracek, G., 1988c, *Treatment of Nuclear Waste - an Engineering Materials Problem, Part 3, Materials Technology for Producing Nuclear Waste Packages*, *ibid.*
- Blomeke, J.O.; Croff, A.G., 1982, *Nucl. Technol.* 56, 361.
- Boatner, L.A.; Beall, G.W.; Abraham, M.M.; Finch, C.B.; Huray, P.G.; Rappaz, M., 1980, *Monazite and other Lanthanide Orthophosphates as Alternate Actinide Waste Forms*, in: *Proc. Conf. Scientific Basis for Nuclear Waste Management II*, Boston, 1979, ed. C.J.M. Northrup Jr. (Plenum Press, New York/London), 289.
- Bornemann, O., 1982, *Z. dt. geol. Ges.* 133, 119.

- Boulos, E.N.; DePaula, R.P.; El-Bayoumi, O.H.; Lagakos, N.; Macedo, P.B.; Moynihan, C.T.; Rekhson, S.M., 1980, *J. Am. Ceram. Soc.* 63, 496.
- Boult, K.A.; Dalton, J.T.; Hall, A.R.; Hough, A.; Marples, J.A.C., 1979, *The Leaching of Radioactive Waste Storage Glasses*, *Cer. Nucl. Waste Mgmt. CONF-790420*, 248.
- Bradley, J., 1980, *Nucl. Technol.* 51, 111.
- Buckwalter, C.Q.; Pederson, L.R., 1982, *J. Am. Ceram. Soc.* 65 (9), 431.
- Buckwalter, C.Q.; Pederson, L.R.; McVay, G.L., 1982, *J. Non-Cryst. Solids* 49, 397.
- Burkholder, H.C., 1983, IAEA-CN-43/254.
- Campbell, J.H.; Hoenig, C.L.; Ackermann, F.J.; Peters, P.E.; Grens, J.Z., 1982, *Incorporation of High-Level Wastes in Synroc: Results from Recent Process Engineering Studies at Lawrence Livermore National Laboratory*, in: *Proc. Conf. Scientific Basis for Nuclear Waste Management V*, Berlin, 1982, ed. W. Lutze (North-Holland, New York/Amsterdam/Oxford), 299.
- Cecille, L., 1981, IAEA-SM-246/22.
- Chapman, N.A.; Savage, D.A., 1980, *Dissolution of Borosilicate Glasses under Repository Conditions of Pressure and Temperature*, in: *Proc. Conf. Scientific Basis for Nuclear Waste Management II*, Boston, 1979, ed. J.M. Northrup Jr. (Plenum Press, New York/London), 183.
- Chick, L.A.; Buckwalter, C.Q., 1980, PNL-3522.
- Chick, L.A.; Bunnell, L.R.; Strachan, D.M.; Kissinger, H.E.; Hodges, F.N., 1986, PNL-SA-13170.
- Chick, L.A.; McVay, G.L.; Mellinger, G.B.; Roberts, F.P., 1980, PNL-3465.
- Chick, L.A.; Piepel, G.F.; Gray, W.J.; Mellinger, G.B.; Barnes, B.O., 1980, *Statistically Designed Study of a Nuclear Waste Glass System*, in: *Proc. Conf. Scientific Basis for Nuclear Waste Management II*, Boston, 1979, ed. C.J.M. Northrup Jr. (Plenum Press, New York/London), 175.
- Chick, L.A.; Pederson, L.R., 1984, *The Relationship between Reaction Layer Thickness and Leach Rate for Nuclear Waste Glasses*, in: *Proc. Conf. Scientific Basis for Nuclear Waste Management VII*, Boston, 1983, ed. G.L. McVay (North-Holland, New York/Amsterdam/Oxford), 635.
- Chick, L.A.; Swanson, J.L.; Goldman, D.S., 1984, PNL-SA-12522.
- Chick, L.A.; Turcotte, R.P., 1983, PNL-4576.
- Clark, D.E.; Hench, L.L., 1983, *Theory of Corrosion of Alkali-Borosilicate-Glasses*, in: *Proc. Conf. Scientific Basis for Nuclear Waste Management VI*, Boston, 1982, ed. D.J. Brookins (North-Holland, New York/Amsterdam/Oxford), 113.
- Clark, D.E.; Urwongse, L.; Maurer, C., 1982, *Nucl. Technol.* 56, 212.
- Closs, K.D. (ed.), 1980, KfK 3000.
- Closs, K.D., 1984, *Atomkernenergie-Kerntechnik*, 44(2), 114.
- Cohen, B.L., 1983, *Before It's Too Late* (Plenum Press, New York/London).
- Coles, D.G.; Bazan, F., 1982, *Nucl. Technol.* 56, 226.
- Conradt, R.; Roggendorf, H.; Scholze, H., 1985, *A Contribution to the Modelling of the Corrosion Process for HLW Glasses*, in: *Proc. Conf. Scientific Basis for Nuclear Waste Management VIII*, Boston, 1984, eds. C.M. Jantzen, J.A. Stone, R.C. Ewing (Materials Research Society, Pittsburgh, Pennsylvania), 155.

- Conradt, R.; Roggendorf, H.; Scholze, H., 1986, Investigations on the Role of Surface Layers in HLW Glass Leaching, in: Proc. Conf. Scientific Basis for Nuclear Waste Management IX, Stockholm, 1985, ed. L.A. Werme (Materials Research Society, Pittsburgh, Pennsylvania), 203.
- Cousens, D.R.; Lewis, R.A.; Myhra, S.; Segall, R.L.; Smart, R.S.C.; Turner, P.S., 1982, in: Proc. Conf. Scientific Basis for Nuclear Waste Management V, Berlin, 1982, ed. W. Lutze (North-Holland, New York/Amsterdam/Oxford), 309.
- Cousens, D.R.; Myhra, S., 1983, *J. Non-Cryst. Solids* 54, 345.
- Cutler, I.B., 1969, *J. Am. Ceram. Soc.* 52 (1), 11.
- Cutler, I.B. and R.E. Henrichsen, 1968, *J. Amer. Ceram. Soc.* 51(10), 604.
- DeBatist et al. (ed.), 1983, EUR 8424 EN.
- DOE, 1985, Mission Plan for the Civilian Radioactive Waste Management Program, DOE/RW-0005, Vol.1, 31-37.
- Doremus, R.H., 1981, *Nucl. Chem. Waste Manage.* 2, 119.
- Dosch, R.G.; Lynch, A.W., 1980, SAND-80-2375.
- Douglas, R.W.; El-Shamy, T.M., 1967, *J. Am. Ceram. Soc.* 50, 1.
- Ehrlich, D.; Röthemeyer, H.; Stier-Friedland, G.; Thomauske, B., 1986, *Atomwirtschaft* 31, 231.
- Elliot, M.N.; Gayler, R.; Grover, J.R.; Hardwick, W.H., 1963, Fixation of Radioactive Waste in Glass - III. Removal of Ru and Dust from Nitric Acid Vapors, in: Proc. Symp. Treatment and Storage of High Level Radioactive Wastes, 1962, (IAEA/Vienna), 489.
- El-Shamy, E.T.; Lewins, J.; Douglas, R.W., 1972, *Glass Technol.* 13, 81.
- Fischer, U.; Wiese, H., 1983, KfK 3014.
- Frenkel, J., 1945, *J. Phys.* 9(5), 385.
- Freude, E.; Grambow, B.; Lutze, W.; Rabe, H.; Ewing, R.C., 1985, Long-term Release from High Level Waste Glass - Part IV: The Effect of Leaching Mechanism, in: Proc. Conf. Scientific Basis for Nuclear Waste Management VIII, Boston, 1984, eds. C.M. Jantzen, J.A. Stone, R.C. Ewing (Materials Research Society, Pittsburgh, Pennsylvania), 99.
- Gies, H., 1982, in: EUR 8179/3DE, Zulässige thermische Belastung in geologischen Formationen - Konsequenzen für die Methoden der Endlagerung radioaktiver Abfälle, Band 3.
- Gimm, W., 1955, Salzgebundene Gase im Kalibergbau, *Freiburger Forschungshefte A* 304, 5.
- Glasser, F.P., 1985, *Brit. Ceram. Soc. Trans.* 84(1), 1.
- Grambow, B., 1983, *Glastechnische Berichte* 56K, 566.
- Grambow, B.; Strachan, D.M., 1984, Leach Testing of Waste Glasses under Near-Saturation Conditions, in: Proc. Conf. Scientific Basis for Nuclear Waste Management VII, Boston, 1983, ed. G.L. McVay (North-Holland, New York/Amsterdam/Oxford), 623.
- Grauer, R., 1983, EIR-477.
- Grauer, R., 1984, EIR-508.
- Grauer, R., 1985, EIR-538.

- Gray, W.J.; Simonson, S.A., 1985, Gamma and Alpha Radiolysis of Salt Brines, in: Proc. Conf. Scientific Basis for Nuclear Waste Management VIII, Boston, 1984, eds. C.M. Jantzen, J.A. Stone, R.C. Ewing (Materials Research Society, Pittsburgh, Pennsylvania), 623.
- Grünewald, W.; Koschorke, H.; Weisenburger, S.; Zeh, H., 1983, High-Level Liquid Waste Solidification and Waste Glass Canister Handling at the Institut Für Nukleare Entsorgungstechnik, in: IAEA-CN-43/83, 376.
- Grünewald, W.; Koschorke, H.; Luckscheiter, B.; Roth, G.; Weisenburger, S., 1984, in: KfK 3740, 362.
- Guber, W.; Hussain, M.; Kahl, L.; Ondracek, G.; Saidl, J.; Dippel, Th., 1979, KfK 2721.
- Haaker, R.F.; Ewing, R.C., 1979, The Metamict State Radiation Damage in Crystalline Materials, in: CONF-790420, 305.
- Hahne, K.; Schlich, M.; Korthaus, E., 1986, Numerical Calculation of the Time and Space Dependent Temperature Distribution in a HLW Repository of Finite Extension and Temporal Step-by-Step Disposal Procedure, in: Proc. Conf. Scientific Basis for Nuclear Waste Management IX, Stockholm, 1985, ed. L.A. Werme (Materials Research Society, Pittsburgh, Pennsylvania), 809.
- Hall, A.R., Dalton, J.T.; Hudson, B.; Marples, J.A.C., 1976, Development and Radiostability of Glasses for Highly Radioactive Wastes, in: IAEA-SM-207/24, 3.
- Haller, W.; Blackburn, D.H.; Wagstaff, F.E.; Charles, R.J., 1970, J. Am. Ceram. Soc. 53, 34.
- Harvey, K.B.; Jensen, C.D., 1982, Nucl. Chem. Waste Manage. 3, 43.
- Haug, H.O., 1981, KfK 3222.
- Healy, T.V., 1958, J. Appl. Chem. 8 (9), 553.
- Herrmann, A.G., 1980, Z. dt. geol. Ges. 131, 433.
- Höhlein, G.; Tittmann, E.; Weisenburger, S.; Wiese, H., 1986a, High Level Waste Vitrification in a Ceramic-Lined Electric Glass Melter, in: Proc. Conf. ENC 4, Vol. 4, Foratom 9, Geneva, 1986, 633.
- Höhlein, G.; Tittmann, E.; Weisenburger, S.; Wiese, H., 1986b, Vitrification of High-Level Radioactive Waste - Operating Experience with the PAMELA Plant, in: CONF-860317, 413.
- Hughes, A.E.; Marples, J.A.C.; Stoneham, A.M., 1981, AERE-R10190.
- IAEA, 1982, Evaluation of Actinide Partitioning and Transmutation, TR214, Vienna.
- IAEA, 1985, Deep Underground Disposal of Radioactive Wastes: Near-Field Effects, Technical Report Series No. 251.
- ICRP Publication 30, 1979, 1980, Limits for Intakes of Radionuclides by Workers, Part 1 and 2 (Pergamon Press, Oxford/New York/Frankfurt).
- Jacquet-Francillon, N.; Vernaz, E.; Terki, M., 1983, in: EUR 8424 EN.
- Jantzen, C.M., 1985, DP-MS-85-165.
- Jaritz, W., 1980, Z. dt. geol. Ges. 131, 387.
- Jenks, G.H.; Bopp, C.D., 1972, Composition of Encapsulated Brine in Salt, in: ORNL-4824, 216.
- Jockwer, N., 1980, Der Wassergehalt von Steinsalz und dessen thermische Freisetzung, in: Proc. Conf. 58. Jahrestagung der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft, 1980, Göttingen.

- Jockwer, N., 1981a, Laboratory Investigations of Water Content within Rock Salt and its Behaviour in a Temperature Field of Disposed High-Level Waste, in: Proc. Conf. Scientific Basis for Nuclear Waste Management III, Boston, 1980, ed. J.G. Moore (Plenum Press, New York/London), 35.
- Jockwer, N., 1981b, Transport Phenomena of Water and Gas Components within Rock Salt in the Temperature Field of Disposed High-Level Waste, in: Proc. Conf. Near-Field Phenomena in Geologic Repositories for Radioactive Waste, NEA Workshop Seattle, ed. OECD (Paris), 269.
- Jockwer, N., 1982, Gas Production and Liberation from Rock Salt Samples and Potential Consequences on the Disposal of High-Level Radioactive Wastes in Salt Domes, in: Proc. Conf. Scientific Basis for Nuclear Waste Management V, Berlin, 1982, ed. W. Lutze (North-Holland, New York /Amsterdam/Oxford), 467.
- Jockwer, N., 1986, Natural, Thermal, and Radiolytical Gas Liberation in Rock Salt as a Result of Disposed High-Level Radioactive Waste, in: Proc. Conf. Scientific Basis for Nuclear Waste Management IX, Stockholm, 1985, ed. L.A. Werme (Materials Research Society, Pittsburgh, Pennsylvania), 587.
- Jouan, A.; Moncouyoux, J.P.; Halaszovich, S., 1985, Reduction of Ru and Tc Volatility During Vitrification of HLLW by Denitration, in: CEA-CONF--8362.
- Kahl, L., 1981, Nucl. Chem. Waste Manage. 2, 143.
- Kahl, L., 1985, INE/KfK, private Mitteilung.
- Kahl, L.; Ruiz-Lopez, M.C.; Saidl, J.; Dippel, Th., 1982, KfK 3251.
- Kamizono Hiroshi, 1985, J. Nucl. Sci. Technol. 22 (5), 412.
- Kaufmann, F.; Wiese, H., 1987, Vitrification of High Level Liquid Waste, in: Proc. Conf. Recod 87 (SFEN), Vol. 1, Paris, 1987, 279.
- Kennedy, C.R.; Flynn, K.F.; Aarons, R.M.; Dusek, J.T., 1982, Nucl. Technol. 56, 278.
- Kern, H.; Franke, J., 1980, Thermische Stabilität von Carnallit unter Lagerstättenbedingungen, Glückauf Forschungshefte 6, 252.
- Kesson, S.E., 1983, Radioact. Waste Manage. 4 (1), 53.
- Kesson, S.E.; Ringwood, A.E., 1984, Immobilization of HLW in Synroc-E, in: Proc. Conf. Scientific Basis for Nuclear Waste Management VII, Boston, 1983, ed. G.L. McVay (North-Holland, New York/Amsterdam/Oxford), 507.
- Kienzler, B.; Köster, R.; Korthaus, E., 1980, KfK 3013.
- Kingery, W.D. and M. Berg, 1955, J. Appl. Phys. 26(10), 1205.
- Klein, M.; Weyers, C.; Goossens, W.R.A., 1982, Volatilization and Trapping of Ruthenium in High Temperature Processes, in: CONF-820833, Vol.1, 371.
- Kleykamp, H., 1985, IMF/KfK, private Mitteilung.
- Kühne, K.; Skatulla, W., 1959, Silikattechn. 10, 105.
- Kuczynski, G.C., 1949, J. Appl. Phys. 20(12), 1160.
- Lackey, W.J., R.E. Blanco and A.L. Lotts, 1980, Nucl. Technology 49, 321.
- Levi, H.W., 1980, IAEA-SM-243/17.
- Levins, D.M.; Smart, R.St.C., 1984, Nature 309, 776.
- Luckscheiter, B., 1987, INE/KfK, private Mitteilung.

- Lutze, W.; Malow, G., 1982, in: EUR 8179/3DE, Zulässige thermische Belastung in geologischen Formationen - Konsequenzen für die Methoden der Endlagerung radioaktiver Abfälle, Band 3.
- Macedo, P.B.; Tran, D.C.; Simmons, J.H.; Saleh, M.; Barkatt, A.; Simmons, C.J.; Lagakos, N.; Dewitt, E., 1979, Porous Glass Matrix Method for Encapsulating High-Level Nuclear Wastes, in: CONF-790420, 321.
- Macedo, P.B.; Barkatt, A.; Simmons, J.H., 1982, A Flow Model for the Kinetics of Dissolution of Nuclear Waste Forms - A Comparison of Borosilicate Glass, Synroc and High-Silica Glass, in: Proc. Conf. Scientific Basis for Nuclear Waste Management V, Berlin, 1982, ed. W. Lutze (North-Holland, New York/Amsterdam/Oxford), 57.
- Macherauch, E., 1981, Praktikum in Werkstoffkunde (Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig).
- Malow, G., 1982, The Mechanism for Hydrothermal Leaching of Nuclear Waste Glasses: Properties and Evaluation of Surface Layers, in: Proc. Conf. Scientific Basis for Nuclear Waste Management V, Berlin, 1982, ed. W. Lutze (North-Holland, New York/Amsterdam/Oxford), 25.
- Malow, G., 1983, HMI, private Mitteilung.
- Malow, G.; Marples, J.A.C.; Sombret, C., 1980, Thermal and Radiation Effects on Properties of High Level Waste Products, in: Radioactive Waste Management and Disposal, eds. R. Simon und S. Orlowski (Harwood Academic Publishers, Chur), 341.
- Marples, J.A.C., 1978, in: EUR 6213.
- Marples, J.A.C., 1981, EUR 7138 en EP.
- Marples, J.A.C.; Lutze, W.; Sombret, C., 1980, in: Radioactive Waste Management and Disposal, eds. R. Simon und S. Orlowski (Harwood Academic Publishers, Chur).
- Materials Characterization Center, 1981, Nuclear Waste Materials Handbook, Pacific Northwest Laboratory, Richland, Washington.
- McElroy, J.L.; Bjorklund, W.J.; Bonner, W.F., 1983, Waste Vitrification: A Historical Perspective, in: Proc. The Treatment and Handling of Radioactive Wastes, Hanford, 1982, eds. A.G. Blasewitz, J.M. Davis, M.R. Smith (Battelle Press, Columbus/Richland, Springer-Verlag, New York/Heidelberg/Berlin), 171.
- McElroy, J.L.; Schneider, J.J.; Hartley, J.N.; Mendel, J.E.; Richardson, G.L.; McKee, R.W.; Blasewitz, A.G., 1972, BNWL-1667.
- McElroy, J.L., 1979, PNL-3050-2.
- McKee, R.W., 1983, PNL-SA-10777.
- McVay, G.L.; Buckwalter, C.Q., 1983, J. Am. Ceram. Soc. 66 (3), 170.
- McVay, G.L.; Pederson, L.R., 1981, J. Am. Ceram. Soc. 64 (3), 154.
- McVay, G.L.; Weber, W.J.; Pederson, L.R., 1981, Nucl. Chem Waste Manage. 2, 103.
- Mellinger, G.B.; Chick, L.A., 1979, in: CONF-790420, 213.
- Mendel, J.E.; Nelson, R.D.; Turcotte, R.P.; Gray, W.J.; Merz, M.D.; Roberts, F.P.; Weber, W.J.; Westsik, J.H., Jr.; Clark, D.E., 1981, PNL-3802.
- Meyer, K., 1968, Physikalisch-chemische Kristallographie (VEB-Verlag, Leipzig), 296-297.
- Milberg, M.E.; O'Keefe, J.G.; Verhelst, R.A.; Hooper, H.O., 1972, Physics Chem. Glasses 13, 79.

- Mitamura, H.; Banba, T.; Murakami, T., 1986, Nucl. Chem. Waste Manage. 6, 223.
- Myhra, S.; Segall, R.L.; Smart, R.St.C.; Stephenson, M.; Turner, P.S.; White, T.J., 1985, Characterization of Synroc Microstructure and Durability and its Influence on Final Disposal, in: Juel-Conf-54, CONF-8506114, 433.
- Myhra, S.; Segall, R.L.; Smart, R.St.C.; Turner, P.S.; White, T.J., 1986, Intergranular Films and Pore Surfaces in Synroc C, in: Proc. Conf. Scientific Basis for Nuclear Waste Management IX, Stockholm, 1985, ed. L.A. Werme (Materials Research Society, Pittsburgh, Pennsylvania), 291.
- Nogues, J.L.; Hench, L.L., 1981, KBS-TR-81-15.
- Ochsenfeld, W., 1982, in: KfK 3278, 83-92.
- OECD/NEA, 1984, Geological Disposal of Radioactive Waste.
- Olander, D.R., 1984, BMI/ONWI-538.
- Ondracek, G., 1973, Zur quantitativen Beschreibung des stereometrischen Aufbaus mehrphasiger Werkstoffe, in: Proc. Conf. Science of Ceramics, Vol. 6, Baden-Baden, 1971 (Deutsche Keramische Gesellschaft), III/32.
- Ondracek, G., 1986, Werkstoffkunde - Leitfaden für Studium und Praxis (Expert Verlag, Sindelfingen).
- Ondracek, G.; Toscano, E.H., 1984, In Can Hot Pressing of Borosilicate Glass for the Immobilization of High and Medium Level Wastes, in: Proc. Conf. Scientific Basis for Nuclear Waste Management VII, Boston, 1983, ed. G.L. McVay (North-Holland, New York/Amsterdam/Oxford), 591.
- Oversby, V.M.; Ringwood, A.E., 1981, Radioact. Waste Manage. 1, 289.
- Oversby, V.M.; Ringwood, A.E., 1982, Radioact. Waste Manage. 2, 233.
- Pederson, L.R., 1985, Chemical Implications of Heat and Radiation Damage to Rock Salt, in: Proc. Conf. Scientific Basis for Nuclear Waste Management VIII, Boston, 1984, eds. C.M. Jantzen, J.A. Stone, R.C. Ewing (Materials Research Society, Pittsburgh, Pennsylvania), 701.
- Pederson, L.R.; Buckwalter, C.Q.; McVay, G.L., 1983, Nucl. Technol. 62(2), 151.
- Pederson, L.R.; Buckwalter, C.Q.; McVay, G.L.; Riddle, B.L., 1982, PNL-SA-10841.
- Pederson, L.R.; McVay, G.L., 1983, PNL-SA-11297.
- Ploumen, P.; Strickmann, G., 1977, Berechnung der zeitlichen und räumlichen Temperaturverteilung bei der säkularen Lagerung hochradioaktiver Abfälle in Salzstöcken, RWTH Aachen, Inst. f. elektr. Anlagen u. Energiewirtschaft.
- Ploumen, P.; Strickmann, G.; Winske, P., 1979, Atomwirtschaft/Atomtechnik 24, 85.
- PSE (Projekt Sicherheitsstudien Entsorgung), 1985, Zusammenfassender Abschlußbericht, ed. HMI, Berlin.
- PTB (Physikalisch-Technische Bundesanstalt, ed.), 1983, Zusammenfassender Zwischenbericht über bisherige Ergebnisse der Standortuntersuchung in Gorleben, Braunschweig.
- PTB-Aktuell, 6/1981, an.
- PTB-Aktuell, 8/1982, an.
- PTB-Aktuell, 10/1983, an.

- Pudewills, A.; Müller, R.; Korthaus, E.; Köster, R., 1982, Thermomechanical in-situ Experiments and Finite Element Computations, in: Proc. Conf. Scientific Basis for Nuclear Waste Management V, Berlin, 1982, ed. W. Lutze (North-Holland, New York/Amsterdam/Oxford), 477.
- Pudewills, A., 1984, KfK 3790.
- PWA Projektleitung KfK, 1982, Referenzvorschlag zur Zusammensetzung von FKS-Simulat, private Mitteilung.
- Rana, M.A.; Douglas, R.W., 1961, Phys. Chem. Glasses 2, 179.
- Reents, D., 1977, Radioaktiver Zerfall in spaltproduktenthaltigem Glas - Auswirkungen und Experimentelle Simulation, Diss. D83, Techn. Univ. Berlin.
- Reeve, K.D.; Levins, D.M.; Ramm, E.J.; Woolfrey, J.L., 1983a, in: IAEA-SM-261/1, 375.
- Reeve, K.D.; Levins, D.M.; Ramm, E.J.; Woolfrey, J.L., 1983b, Metals Forum 6, 112.
- Richter-Bernburg, G., 1953, Z. dt. geol. Ges. 105, 843.
- Rimstidt, J.D.; Barnes, H.L., 1980, Geochim. Cosmochim. Acta 44, 1683.
- Ringwood, A.E., 1978, Safe Disposal of High-Level Nuclear Reactor Wastes: A New Strategy (Australian National University Press, Canberra).
- Ringwood, A.E.; Kelly, P.M., 1986, Philos. Trans. R. Soc. Lond. A 319, 63.
- Ringwood, A.E.; Kesson, S.E.; Ware, N.G.; Hibberson, W.; Major, A., 1979, Geochem. J. 13, 141.
- Ringwood, A.E.; Major, A.; Ramm, E.J.; Padgett, J., 1983, Nucl. Chem. Waste Manag. 4, 135.
- Ringwood, A.E.; Oversby, V.M.; Kesson, S.E., 1981, Synroc: Leaching Performance and Process Technology, in: Jül-CONF-42, 495.
- Ringwood, T., 1982, Amer. Scientist 70, 201.
- Roberts, F.P.; Jenks, G.H.; Bopp, C.D., 1976, BNWL-1944.
- Ross, W.A., 1975, BNWL-SA-5362.
- Ross, W.A.; Mendel, J.E., 1979, PNL-3060.
- Rothfuchs, T.; Schwarzianek, P.; Feddersen, H., 1984, EUR 9137DE.
- Rothfuchs, T., 1986, Nucl. Technol. 74(2), 209.
- Roy, D.M.; Gouda, G.R., 1978, Nucl. Technol. 40, 214.
- Roy, R., 1982, Radioactive Waste Disposal, Vol. 1: The Waste Package (Pergamon Press, New York).
- Ryerson, F.J.; Bazan, F.; Campbell, J.H., 1983, J. Am. Ceram. Soc. 66, 462.
- Salz, W.; Baltés, B., 1979, Simulation thermomechanischer Bewegungen im Steinsalz bei der Einlagerung radioaktiver Abfälle, GRS-A 384.
- Sales, B.C.; Boatner, L.A., 1985, ORNL-6168.
- Scheffler, K.; Stritzke, D.; Tittmann, E., 1984, Nuclear Engineering International 29 (359), 39.
- Scholze, H., 1966a, Glass Ind. 47 (10), 546.
- Scholze, H., 1966b, *ibid.* (11), 622.
- Scholze, H., 1977, Glas - Natur, Struktur und Eigenschaften (Springer-Verlag Berlin/Heidelberg).

- Scholze, H.; Conradt, R.; Engelke, H.; Roggendorf, H., 1982, Determination of the Corrosion Mechanism of High-Level Waste Containing Glass, in: Proc. Conf. Scientific Basis for Nuclear Waste Management V, Berlin, 1982, ed. W. Lutze (North-Holland, New York/Amsterdam/Oxford), 173.
- Shade, J.W.; Pederson, L.R.; McVay, G.L., 1984, Waste Glass-Metal Interactions in Brine, in: Advances in Ceramics, Vol. 8: Nuclear Waste Management, eds. G.G. Wicks and W.A. Ross (The American Ceramic Society), 358.
- Sinclair, W.S.; Ringwood, A.E., 1981, *Geochem. J.* 15, 229.
- Skokan, A.; Schauer, V.; 1982, Microstructures and Crystallization in Simulated Waste Glasses, in: Proc. The Treatment and Handling of Radioactive Wastes, Hanford, 1982, eds. A.G. Blasewitz, J.M. Davis, M.R. Smith (Battelle Press, Columbus/Richland, Springer-Verlag, New York/Heidelberg/Berlin), 212.
- Sombret, C.G., 1985, *Nucl. Energy* 24(2), 85.
- Spauszus, S., 1974, *Werkstoffkunde Glas* (VEB-Verlag, Leipzig).
- Stone, J.A., 1981, *Nucl. Chem. Waste Manag.* 2, 113.
- Stone, J.A., 1982, An Experimental Comparison of Alternative Solid Forms for Savannah River High-Level Wastes, in: Proc. Conf. Scientific Basis for Nuclear Waste Management IV, Boston, 1981, ed. S.V. Topp (North-Holland, New York/Amsterdam/Oxford), 1.
- Strachan, D.M., 1982, PNL-SA-10762.
- Strachan, D.M., 1983, *J. Am. Ceram. Soc.* 66, C158.
- Tammann, G., 1933, *Der Glaszustand* (L.Voß, Leipzig).
- Taylor, R.E., 1978, Heat Pulse Thermal Diffusivity Measurements, PRL 154 (School of Mechanical Engineering, Purdue University, Indiana).
- Taylor, R.F., 1985, *Chemical Engineering Science* 40(4), 541.
- Terai, R., M. Kinoshita and K. Eguchi, 1978, *Osaka kogyo-gijutsu-shikenjo-kiho* 29(1), 36.
- Tewhey, J.D.; Hoenig, C.L.; Newkirk, H.W.; Rozsa, R.B.; Coles, D.G.; Ryerson, F.J., 1980, The Application of Synroc to High-Level Defense Wastes, in: CONF-8005107, 4.
- Thompson, R., 1986, AERE-R-11966, FPRSC(85)P13.
- Thümmeler, F., 1963, *Wissenschaftliche Grundlagen der Sintervorgänge*, in: Fortschritte der Pulvermetallurgie, Bd. 1, Kap. 5, ed. F. Eisenkolb (Akademie-Verlag, Berlin).
- Tomilov, G.M.; Solomin, N.V.; Smirnova, T.V., 1978, *Izv. Akad. Nauk SSSR* 14 (1), 187 (translated from Russian: *Inorganic Materials, Neorg. Mat.* 14 (1), 145).
- Tsong, I.S.T.; Houser, C.A.; White, W.B.; Wintenberg, A.L.; Miller, P.D.; Moak, C.D., 1981, *Appl. Phys. Lett.* 39(8), 669.
- Turcotte, R.P., 1981, *Radioact. Waste Manage.* 2, 169.
- Turcotte, R.P.; Wald, J.W.; May, R.P., 1980, Devitrication of Nuclear Waste Glasses, in: Proc. Conf. Scientific Basis for Nuclear Waste Management II, Boston, 1979, ed. C.J.M. Northrup Jr. (Plenum Press, New York/London), 141.
- Vogel, W., 1971, *Struktur und Kristallisation der Gläser* (VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig).

- Voigtländer, R.; Schmidt, H.J.; Stollenwerk, A.; Tatzel, H., 1983, in: KfK 3488, 9.
- Wald, J.W.; Westsik, J.H., 1979, Devitrification and Leaching Effects in HLW Glass - Comparison of Simulated and Fully Radioactive Waste Glass, in: CONF-790420, 277.
- Weber, W.J.; Pederson, L.R.; Gray, W.J.; McVay, G.L., 1983, PNL-SA-11218.
- Weber, W.J.; Roberts, F.P., 1983, Nucl. Technol. 60, 178.
- Weisenburger, G., 1983, High-Level Waste Vitrification Technique in a Full-Scale Pilot Plant, in Proc. Conf. Treatment and Handling of Radioactive Wastes, 1982, eds. A.G. Blasewitz, J.M. Davis, M.R. Smith (Battelle Press, Columbus/Richland; Springer-Verlag, New York/ Heidelberg/Berlin), 184.
- Weisenburger, S., 1985, in: KfK-3886, 11.
- Weisenburger, G.; Roth, G., 1984, Status and Plans for High-Level Liquid Waste Vitrification in the Federal Republic of Germany, in: Conf. Proc. Fuel Reprocessing and Waste Management (American Nuclear Society), Jackson, Wyoming, 1984, 1-116.
- Weiβ, H.M., 1984, EUR 8895 DE.
- Westsik, J.H.; Peters, R.D., 1981, Time and Temperature Dependence of the Leaching of a Simulated High-Level Waste Glass, in: Proc. Conf. Scientific Basis for Nuclear Waste Management III, Boston, 1980, ed. J.G. Moore (Plenum Press, New York/London), 355.
- Westsik, J.H.; Shade, J.W.; McVay, G.L., 1980, Temperature Dependence for Hydrothermal Reactions of Waste Glasses and Ceramics, in: Proc. Conf. Scientific Basis for Nuclear Waste Management II, Boston, 1979, ed. C.J.M. Northrup Jr. (Plenum Press, New York/London), 239.
- Westsik, J.H.; Turcotte, T.M., 1978, PNL-2759.
- Wicks, G.G.; Mosley, W.C.; Whitkop, P.G.; Saturday, K.A., 1982, J. Non-Cryst. Solids 49, 413.
- Wiese, H.W., 1984, INR/KfK, private Mitteilung.
- Wiese, H.W.; Fischer, U.; Krieg, B.; Küsters, H.; Shi, S., 1982, in: KfK 3278, 125.
- Woolfrey, J.L.; Ramm, E.J., 1985, Characterization and Quality Control of Hot-Pressed Synroc, in: Juel-Conf-54, CONF-8506114, 414.
- Zachariasen, W.H., 1932, J. Am. Chem. Soc. 54, 3841.