

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

Juli 1976

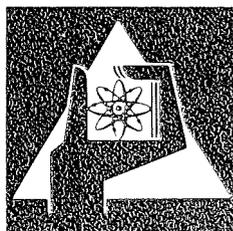
KFK 2322

Abteilung Behandlung radioaktiver Abfälle
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

**Verfestigung hochaktiver Spaltprodukte durch
Thermitreaktion**

Teil I. Laborversuche

G. Rudolph, W. Hild



**GESELLSCHAFT
FÜR
KERNFORSCHUNG M.B.H.**

KARLSRUHE

Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

KFK 2322
PWA 40/76

Abteilung Behandlung radioaktiver Abfälle
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

Verfestigung hochaktiver Spaltprodukte durch
Thermitreaktion

Teil I. Laborversuche

von

G. Rudolph und W. Hild

Gesellschaft für Kernforschung mbH
Karlsruhe

Zusammenfassung

Zur Verfestigung von hochaktiven Spaltprodukten wurde ein Verfahren entwickelt, bei dem in einer Thermitreaktion ein hochschmelzendes keramisches Produkt als Verfestigungsmatrix entsteht.

Die Reaktion der Nitrate der Spaltprodukte mit Aluminium in Gegenwart von Siliciumdioxid liefert ein einheitliches Produkt mit guten Auswascheigenschaften. Die während der Reaktion entstehenden gasförmigen Produkte bewirken jedoch eine so starke Rauchentwicklung, daß die Filterung der Abluft zu schwierig wird.

Den Vorzug fanden daher Reaktionen, bei denen denitrierte Spaltproduktoxide eingesetzt wurden und die Reaktionswärme aus der Reaktion eines Metalloxides mit Aluminium stammt. Dabei wurde die Bildung einer zusätzlichen metallischen Phase in Kauf genommen. Vor allem wurde die Reaktion von Aluminium mit Mangandioxid in Gegenwart von Siliciumdioxid untersucht, die bessere Produkte lieferte als die mit Eisenoxid. Bei konstantem Gehalt an Spaltproduktoxiden führen Reaktionsmischungen mit 35 bis 55 Gew.o/o Mangandioxid, 24 bis 32 Gew.o/o Aluminiumgrieß und 17 bis 36 Gew.o/o Sand zu geeigneten Produkten.

Während der Thermitreaktion verflüchtigen sich einige Bestandteile der Reaktionsmischung, teils durch Verdampfung (Alkalioxide, Manganoxid u.a.), teils durch Bildung flüchtiger Oxide niedriger Wertigkeitsstufen (Silicium-, Aluminiumoxid). Der entstehende Rauch läßt sich in Filtern aus Glaswollefasern leicht auffangen.

Das Produkt der MnO_2/Al -Thermitreaktion hat etwa die Zusammensetzung 45 o/o Al_2O_3 , 20 o/o SiO_2 , 10 o/o MnO , 25 o/o Spaltproduktoxide. Aluminiumoxid liegt als $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ vor. Beim Erhitzen bis zu etwa 800°C treten neben einer oberflächlichen Oxidation

geringfügige Änderungen in den kristallinen Phasen auf, ebenso bei Strahleneinwirkung bis zu 10^{11} rad.

Das Auslaugverhalten bei 80° C in destilliertem Wasser wurde über mehr als zwei Jahre verfolgt. Der Gewichtsverlust folgt einem Zeitgesetz t^x mit dem Exponenten $x = 0,675$. Zur Beschreibung des Auslaugverhaltens wurde eine Gleichung abgeleitet, die die Verringerung der Teilchenoberfläche während der Auswaschung berücksichtigt.

Die Wärmeleitfähigkeit der Proben liegt bei $2 \text{ W.m}^{-1}.\text{Grad}^{-1}$ und steigt nach Bestrahlung. Der Wärmeausdehnungskoeffizient hat bis 660° C negative Werte.

Solidification of Highly Active Fission Products by a Thermite Reaction

Part I. Laboratory Experiments

Summary

To solidify high-level fission products a process was developed according to which a high-melting ceramic product is obtained as a solidification matrix in a thermite reaction.

The reaction of fission product nitrates with aluminum in the presence of silicon dioxide yields a uniform product with good leaching properties. However, the gaseous products formed in the reaction develop smoke to such extent that filtering of the exhaust air gets a problem.

For this reason reactions were preferred in which denitrated fission product oxides were used and the reaction heat is produced in the reaction of a metal oxide with aluminum. The formation of an additional metallic phase had to be accepted. Above all the reaction of aluminum with manganese dioxide in the presence of silicon oxide was studied which yielded better products than the reaction with iron oxide. With a constant content of fission product oxides reaction mixtures consisting of 35 to 55 wt.o/o of manganese dioxide, 24 to 32 wt.o/o of aluminum shot and 17 to 36 wt.o/o of sand give suitable products.

In the thermite reaction some components contained in the reactive mixture volatilize partly by evaporation (alkali oxides, manganese oxide, and others) and partly by the formation of volatile oxides having lower valencies (silicon and aluminum oxide). The smoke generated can be easily collected in filters made of glass wool fibers.

The composition of the product from the MnO_2/Al thermite reaction is approximately 45 o/o Al_2O_3 , 20 o/o SiO_2 , 10 o/o MnO , 25 o/o fission products. Aluminum oxide is present as $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$. During heating to about 800°C slight changes occur in the crystalline phases in addition to surface oxidation and the same applies under the impact of radiation of up to 10^{11} rad.

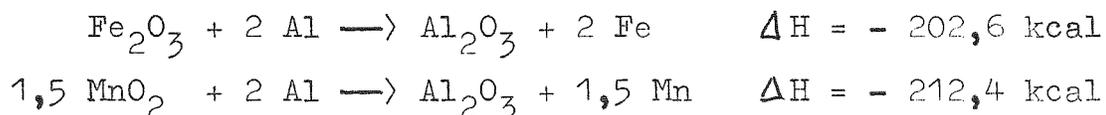
The leaching behavior at 80°C in distilled water had been observed for more than two years. The loss of weight follows a time law t^x with the exponent $x = 0.675$. To describe the leaching behavior an equation was derived which takes into account the reduction in the particle surface during leaching.

The heat conduction of the samples is $2\text{ W x } 1\text{ m}^{-1} \text{ x deg.}^{-1}$ and increases after irradiation. The coefficient of thermal expansion takes negative values up to 660°C .

<u>Inhaltsverzeichnis</u>	Seite	
1.	Einleitung	1
2.	Untersuchungen über die Reaktionsmischungen	3
2.1	Das System NaNO_3/Al	3
2.2	Die Systeme $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ und MnO_2/Al	11
2.2.1	Durchführung der Versuche	11
2.2.2	Die Reaktion $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$	13
2.2.3	Die Reaktion MnO_2/Al	16
2.3	Variationen im Spaltproduktgemisch	20
3.	Die Verflüchtigung von Nukliden	23
4.	Das Reaktionsprodukt	27
4.1	Aussehen	27
4.2	Zusammensetzung und Struktur	27
4.3	Verhalten beim Erhitzen	34
4.4	Verhalten bei Bestrahlung	36
4.5	Auslaugverhalten	37
4.6	Andere Untersuchungen	47
4.6.1	Wärmeleitfähigkeit	47
4.6.2	Dilatometrie	47
5.	Schlußbemerkung	49
Literatur		51

1. Einleitung

Von den bisher untersuchten Verfahren zur Verfestigung der hochaktiven Spaltproduktlösungen hat derzeit die Einschmelzung in Borosilikatglas die weiteste Verbreitung gefunden. Die Möglichkeit, hohe Schmelztemperaturen bei großem Durchsatz zu erreichen, hat schon vor längerem zu Vorschlägen geführt, die Thermitreaktion zur Herstellung eines hochschmelzenden keramischen Produktes zu verwenden. Als Beispiel für das der Thermitreaktion zugrundeliegende Prinzip seien die folgenden Reaktionsgleichungen angegeben:



Zum ersten Mal wurde diese Idee in einem Patent aus dem Jahr 1961 aufgegriffen [1]. In zwei russischen Arbeiten von 1967/68 [2, 3] wird ein Verfahren beschrieben, das die Reaktion zwischen Natriumnitrat oder Eisenoxid und Aluminium verwendet und in Erdkammern in Lehmboden durchgeführt wird, wobei durch Schmelzen und Brennen des umgebenden Bodens eine Schutzschicht um das Reaktionsprodukt herum entstehen soll.

Ein etwa zur gleichen Zeit veröffentlichtes amerikanisches Verfahren [4, 5] benutzt eine Thermitreaktion mit Silicium. Als Oxidationsmittel dient entweder Eisenoxid, oder die Spaltprodukte werden zunächst mit Schwefelsäure in Sulfate umgewandelt, die dann den Sauerstoff für die Reaktion liefern. Die Reaktionsmischungen werden in einem Tiegel bei 500 bis 600°C entwässert und denitriert und anschließend gezündet. Auf diese Weise ist es möglich, auch mit einer weniger Wärme liefernden Thermitmischung die Endtemperaturen zu er-

reichen, die zum Schmelzen der Reaktionsprodukte notwendig sind.

Ebenfalls aus den USA wurden in den letzten Jahren zwei Varianten des Thermitverfahrens bekannt, die zur Verfestigung stark nitrathaltiger Salzkuchen dienen sollen. Beim "Hanford Thermite Process" wird der Abfall mit Fe_2O_3 oder MnO_2 , Silicium und Sand gemischt und zur Reaktion gebracht. Das Produkt ist ein dunkel gefärbtes Glas mit guter Auslaugbeständigkeit [6]. Beim "Thermalt"-Prozeß entsteht aus einem Gemisch der Salze mit Aluminium oder Silicium oder beidem unter Zusatz von Basalt oder Sand ein kristallines Produkt [7]. Dieses Verfahren ist in letzter Zeit zu einem kontinuierlichen Prozeß weiterentwickelt worden, bei dem die zum Schmelzen erforderliche Energie teils durch elektrische Heizung, teils durch eine Thermitreaktion zugeführt wird [8].

Von keinem dieser Verfahren ist bekannt geworden, ob die Entwicklungsarbeiten über das Stadium inaktiver Laborversuche hinaus fortentwickelt worden sind.

Auch im Kernforschungszentrum Karlsruhe wurden vor einigen Jahren Versuche aufgenommen, ein Verfahren zur Verfestigung hochaktiver Spaltproduktlösungen mittels einer Thermitreaktion zu entwickeln. Der vorliegende Bericht gibt eine Zusammenfassung der wesentlichen im Labormaßstab erzielten Ergebnisse aus diesen Forschungs- und Entwicklungsarbeiten. In einem getrennten Bericht soll über technologische Entwicklungsarbeiten berichtet werden, die bis zu einer halbtechnischen Versuchsanlage geführt wurden.

2. Untersuchungen über die Reaktionsmischungen

Die einzige Anlage in der Bundesrepublik Deutschland, die derzeit hochaktive Abfälle (HAW) produziert, ist die Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe (WAK). Für die dort anfallenden Spaltproduktnitratlösungen existiert ein Verfestigungskonzept, das die Schritte der Denitrierung, Kalzinierung und Einschmelzung in Borosilikatglas umfaßt [9, 10].

Das Thermitverfahren wurde ebenfalls für die Verfestigung von WAK-HAW konzipiert, sodaß bei den Entwicklungsarbeiten die Zusammensetzung der WAK-Abfallösungen berücksichtigt wurde. Ferner wurde versucht, den Thermitprozeß den vorhandenen Vorstufen der Verglasung anzupassen.

Eine Mischung, die zu einer Thermitreaktion befähigt ist, muß neben einem reaktionsfähigen Metall, in der Regel Aluminium, eine sauerstoffliefernde Komponente enthalten. Es wurde untersucht, ob als solche die in der HAW-Lösung vorliegenden Nitrate direkt dienen können. Weiterhin kommen als Oxidationsmittel Metalloxide wie Eisen- oder Manganoxid in Frage, wobei allerdings eine Denitrierung der Spaltproduktnitrate vorangehen muß.

2.1 Das System NaNO_3/Al

Reaktionsmischung

Die ersten Angaben über die Zusammensetzung der Spaltproduktlösung aus der WAK enthielten hohe Werte für den Gehalt an Natrium; in den zu verfestigenden Kalzinaten war also ein hoher Gehalt an Natriumnitrat zu erwarten. Die simulierte Spaltproduktmischung, die bei den ersten Versuchen verwendet wurde, hatte dementsprechend folgende stark vereinfachte

Zusammensetzung:

3,3 °/o KNO_3 , 6,0 °/o $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, 21,1 °/o CeO_2 , 7,6 °/o
 ZrO_2 , 6,3 °/o MoO_3 , 2,1 °/o Mn_3O_4 , 53,6 °/o NaNO_3 .

Die Alkali- und Erdalkalimetalle wurden als Nitrate eingesetzt, die Schwermetalle als Oxide. Das entspricht dem Zustand nach Denitrierung und Kalzinierung in den als Vorstufe zur Verglasung dienenden Prozessschritten [11]. Die Zusammensetzung einiger Thermitmischungen, die mit diesem simulierten Kalzinat zu brauchbaren Produkten führen, ist aus Tabelle 1 zu ersehen.

Mischung I ist eine Art Standardtyp mit stöchiometrischem Aluminium/Nitrat-Verhältnis.

In Mischung II ist der Aluminium-Anteil herab- und der Al_2O_3 -Anteil um die äquivalente Menge heraufgesetzt. Dadurch wird die Reaktionswärme auf einen noch ausreichenden Wert vermindert und der Anteil an eingelagerter metallischer Phase im Endprodukt verringert.

Es ist möglich, bis zu drei Viertel des Aluminiums durch die äquivalente Menge elementaren Siliciums zu ersetzen (Mischung III). Solche Thermitgemische lassen sich bei immer noch ausreichender Reaktionswärme besonders gut zünden; daneben sind sie vom ökonomischen Standpunkt her interessant, da der Preis von Silicium pro Grammäquivalent um etwa 30 °/o niedriger liegt als der von Aluminium.

Mischung IV entspricht der Mischung II mit Zusatz von 10 °/o CaO , das die Schmelztemperatur herabsetzt und die Kristallisation verzögert.

Andere Reduktionsmittel, z.B. die Legierungen Ca/Si oder Al/Ca/Si , haben sich nicht bewährt, ebensowenig andere oxidische Zusätze wie MgO , SnO_2 oder TiO_2 .

Tab. 1: Zusammensetzung einiger Thermitmischungen in Gramm
(für jeweils 2000 g Schmelze)

Mischung	Spaltprodukt- nitrate	Al	Al ₂ O ₃	Si	SiO ₂	CaO
I	1080	360	208	-	444	-
II	1080	300	321	-	444	-
III	1080	90	718	210	-	-
IV	971	270	290	-	400	200

Ablauf der Reaktion

Zur Untersuchung der Thermitreaktion diente die in Abb. 1 schematisch dargestellte Apparatur. (1) ist ein mit feuerfestem Material ausgekleidetes Gehäuse mit absenkbarem Unterteil, auf dem eine Dosierschnecke sitzt. Die linke Kammer enthält den Reaktionstiegel; die rechte, ursprünglich für die Aufnahme einer Filterkerze bestimmt, bleibt unbenutzt.

Zur Durchführung der Reaktion wurde ein Tiegel (Hessischer Tontiegel von 17 cm Höhe und 12 cm Durchmesser) in einem auf 1000°C geheizten Ofen vorgewärmt und dann in die Apparatur eingebracht. Zunächst wurde ein kleiner Anteil der insgesamt 2 kg betragenden Reaktionsmischung eindosiert und mit einem elektrischen Schweißgerät gezündet. Der Rest wurde entsprechend dem Ablauf der Reaktion nachgegeben, wozu in der Regel drei Minuten erforderlich waren. Der während der Reaktion entstehende Rauch wird ständig abgesaugt. Er passiert zunächst ein 200 l-Faß (2), das eine Koagulationsstrecke darstellt. Die Rauchteilchen haben hier Zeit, sich zu größeren Aggregaten zusammenzulagern und werden dadurch

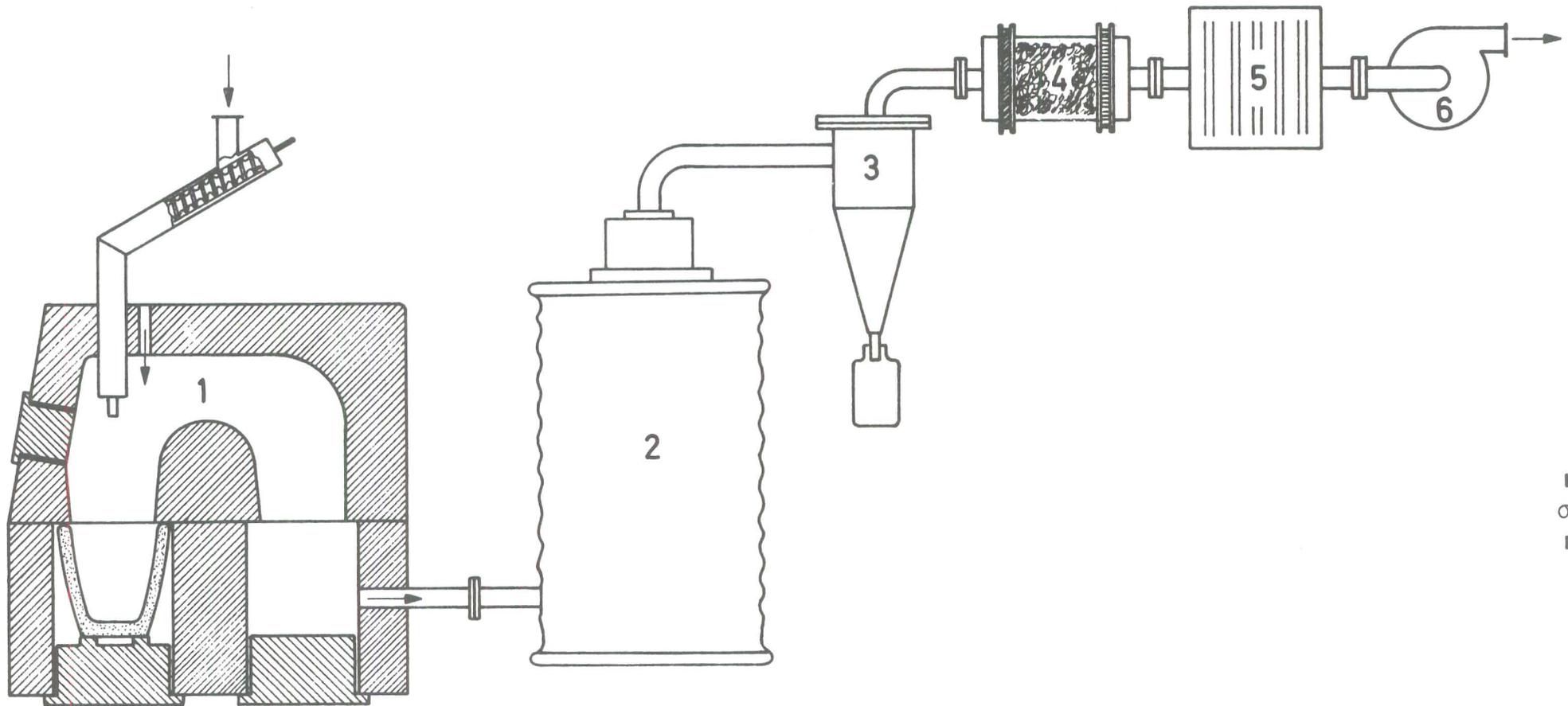


Abb. 1: Schema der Apparatur für Thermitversuche im Labormaßstab

- | | | |
|---------------|-------------------|-----------------|
| 1 Thermitofen | 3 Zyklon | 5 Absolutfilter |
| 2 200-l-Faß | 4 Glaswollefilter | 6 Ansauggebläse |

wesentlich leichter filtrierbar. An den Faßwänden lagern sich bereits beträchtliche Mengen des Rauches ab.

Tab. 2: Mengenzilanz der Abgasreinigungsanlage (Abb. 1) für einen 2 kg-Ansatz eines NaNO_3/Al -Thermitgemisches (Mittelwerte aus mehreren Versuchen)

Abgeschiedene Feststoffe (in Gramm)	
- im Ofen	264
- in der Tonne	53
- im Zyklon	23
- im Amerglas-Filter	4
- in der Glaswolle	15
- im Absolutfilter	1
Gasförmige Produkte (Feuchtigkeit und nitrose Gase) und Verlust	226

Die eigentliche Abgasreinigung besteht aus drei Stufen, nämlich einem Zyklon (3), einem mit Glaswolle gefüllten Gefäß (4) und einem Absolutfilter (5). Der Zyklon genügt allein nicht für eine wirksame Abscheidung, ist jedoch bei großen Rauchmengen zur Entlastung der nachfolgenden Filter nützlich. Der wichtigste Teil ist ein mit Glas- oder Gesteinswolle locker gefülltes Rohrstück von 10 cm Länge und 19 cm Durchmesser. Die Glaswolle ist an der Eintrittsseite durch eine Lage "Amerglas", einem in der Luftfiltration verwendeten Gewebe aus ölbehandelter Glaswolle, an der Austrittsseite durch ein Drahtgewebe zusammengehalten. Als letzte Stufe folgt ein Hochleistungs-Schwebstofffilter, das nach Angaben des Herstellers einen Abscheidegrad von 99,998 % hat.

Den Abschluß des Systems bildet ein Gebläse (6), das den Rauch von der Entstehungsstelle ab- und durch die Filter hindurch-

saugt und bei frisch eingesetzten Filtern in der beschriebenen Anordnung einen Luftstrom von etwa $45 \text{ m}^3/\text{h}$ bewirkt.

Tabelle 2 zeigt die Verteilung der Feststoffe in der Apparatur, die sich beim Abbrennen eines 2 kg-Ansatzes (Mischung II aus Tabelle 1) verflüchtigen. Die Werte der Tabelle zeigen, daß ein beträchtlicher Teil der verflüchtigten Feststoffe sich bereits im Ofen, also in unmittelbarer Nähe des Reaktionsortes niederschlägt und daß der Zyklon bei geringen Rauchgehalten unter Umständen entbehrlich ist. Die Kapazität der Glaswolle-Filter reicht für zwei Versuche. Die relativ kostspieligen Absolutfilter sind nach etwa 15 Versuchen verbraucht.

Die starke Rauchentwicklung ist ein schwerer Nachteil dieser Reaktion. Tabelle 3 zeigt einen typischen Vergleich der chemischen Zusammensetzung des keramischen Produktes und des aufgefangenen Rauches für Mischung I von Tabelle 1. Man sieht, daß im Rauch nicht nur einige leicht flüchtige Elemente wie Na und Mo gegenüber der nichtflüchtigen Phase angereichert sind, sondern vor allem auch Aluminium, das über die Bildung von Suboxiden verflüchtigt wird (vgl. S.24).

Produktuntersuchungen

Das Produkt aus der Nitrat-Aluminium-Reaktion ist, abgesehen von geringen Mengen metallischer Einschlüsse, homogen. Seine Dichte beträgt 3,2. Die chemische Zusammensetzung ist in Tabelle 3 angegeben. Im Röntgenbeugungsdiagramm zeigt sich eine Vielzahl von Linien, unter denen die des $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$) und des Nephelins (NaAlSiO_4) identifiziert werden konnten.

Die Gesamtauswaschrates der Produkte wurde wie folgt bestimmt. Die zu Gries zerkleinerten Proben wurden jeweils 24 Stunden in einer SOXHLET-Extraktionsapparatur mit Wasser von etwa 80°C ausgewaschen und der Gewichtsverlust bestimmt. Diese

Prozedur wurde zehnmal wiederholt. Der Gewichtsverlust pro Tag, geteilt durch die Oberfläche der Probe, ergibt die Auswaschrates in $\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$. Es wurden drei Produkte aus verschiedenen Thermitansätzen der oben erwähnten Zusammensetzung untersucht. Bei allen hatten sich nach vier Tagen stationäre Auswaschrates eingestellt, die $3,9\cdot 10^{-5}$, $7,4\cdot 10^{-5}$ bzw. $1,5\cdot 10^{-4}$ [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$] betragen.

Tab. 3: Zusammensetzung des Reaktionsproduktes und des Rauches bei der Aluminium-Nitrat-Thermitreaktion (Mischung I, Tab. 1) (Gewichtsprozent)

Bestandteil	Reaktionsprodukt (1569 g)	Rauch (350 g)
Al_2O_3	45,7	68,0
SiO_2	19,2	6,2
Na_2O	15,8	18,2
MnO	0,8	1,3
SrO	4,0	< 0,1
ZrO_2	5,8	2,0
MoO_3	0,5	6,8
Ce_2O_3	8,3	1,5
K_2O	(nicht bestimmt)	0,2

Eine Besonderheit des Produktes aus der Nitratreaktion ist, daß es sich durch Zusammenschmelzen seiner Bestandteile im richtigen Mengenverhältnis bei 1600°C simulieren läßt. Die Gleichartigkeit der Produkte wird durch die Iden-

tität der Röntgenbeugungsdiagramme bewiesen. Auf diese Weise ließen sich Proben herstellen, die Tracermengen von radioaktiven Isotopen (^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{144}Ce) enthielten und zur Bestimmung der Auswaschraten der einzelnen Elemente dienen konnten.

Dazu wurden die Proben durch Eingießen in Kunstharz und Polieren so vorbereitet, daß eine Fläche von ausmeßbarer Größe freilag. Gemäß den Empfehlungen der IAEA [12] wurde diese Fläche unter täglichem Wasserwechsel über längere Zeit der Auslaugung ausgesetzt.

Beim Auftragen der kumulierten Fraktion der ausgelaugten Aktivität gegen die Wurzel aus der Zeit ($t^{0,5}$) ergibt sich im Falle von ^{90}Sr und ^{144}Ce eine Gerade, d.h. die Auslaugung verläuft nach einem Diffusionsmechanismus. Aus der Steigung der Geraden m berechnet sich der Auslaugfaktor für ^{90}Sr *) zu $L = 5,5 \cdot 10^{-12}$ [cm^2/Tag], für ^{144}Ce zu $L = 1,4 \cdot 10^{-13}$ [cm^2/Tag]. Die Auslaugrate für ^{137}Cs läßt sich nicht nach einem Zeitgesetz t^x mit konstanten x darstellen; der Exponent x sinkt vielmehr innerhalb eines Monats kontinuierlich von 0,675 auf 0,044.

Da die Produkte der Nitrat-Thermitreaktion über 10 % Na_2O enthielten, wurde in weiteren Versuchen die Auslaugung von Na_2O untersucht. Dazu wurden die Proben zerkleinert; die Fraktion zwischen 2,5 und 3,15 mm wurde ausgesiebt und in einer zur Bestimmung der Auswaschraten von Glasproben entwickelten Apparatur [13] ausgelaugt. Der Natriumgehalt der einzelnen Fraktionen wurde flammenphotometrisch bestimmt. Bei drei untersuchten Proben lag in allen Fällen ein Diffusionsmechanismus vor; die Diffusionskoeffizienten für Natrium betragen $1,0 \cdot 10^{-10}$, $8,4 \cdot 10^{-10}$ und $8,4 \cdot 10^{-8}$ [cm^2/Tag].

*)
$$L = \frac{\pi \cdot m^2 \cdot V^2}{4 F^2}$$

(V: Volumen, F: freiliegende Oberfläche der Probe)

2.2 Die Systeme $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ und MnO_2/Al

Die Thermitreaktion von Nitrat mit Aluminium setzt einen hohen Gehalt an Natriumnitrat in den zu verfestigenden Abfällen voraus, der beim heutigen Stand des Wiederaufarbeitungsprozesses nicht mehr gegeben ist. Da die Nitratreaktion zudem mit dem Nachteil einer starken Rauchentwicklung behaftet war, wurden auch die Thermitreaktionen mit Eisen (III)-oxid und Mangan(IV)-oxid untersucht, die eine mehr oder weniger vollständige Denitrierung der Spaltprodukte voraussetzen.

2.2.1 Durchführung der Versuche

Verwendete Chemikalien

MnO_2 : natürlicher Pyrolusit mit 92 % MnO_2 .

Fe_2O_3 : brasilianisches Itabira-Feinerz mit 92 % Fe_2O_3 .

Al: Aluminium-Grieß, Korngröße 0,3 bis 1 mm. Eine feinere Körnung führt zu einer verstärkten Rauchentwicklung. Dadurch kann die Zusammensetzung der zurückbleibenden Phase derart verschoben werden, daß sie nicht mehr kristallisationsfähig ist und glasig bleibt.

SiO_2 : Seesand, gereinigt.

Herstellung des simulierten Spaltproduktoxid-Gemisches

Das für die Versuche gewählte simulierte Spaltproduktoxid-Gemisch hat die in Tabelle 4 angegebene Zusammensetzung. Es entspricht ungefähr dem bei Verglasungsversuchen verwendeten Typ LWR/1a [14]. In einigen Fällen wurden, um eine vollständige Analyse der Elementverteilung zu ermöglichen, auch einige seltene Elemente (Rb, Cs, Te, Ru, Rh, Pd) zugefügt.

Zur Herstellung der Mischung wurden die Elemente als Oxide, Kalium, Strontium und Natrium als Nitrate zusammengegeben, die Mischung bei 1000°C kalziniert und anschließend gemahlen.

Einige Versuche wurden auch mit Kalzinat aus dem Versuchs-sprühkalzinator der ABRA durchgeführt, das noch restliche Nitrate enthielt (S.23)

Apparatur

Die Versuche wurden in der bereits auf S. 5 beschriebenen und in Abb. 1 dargestellten Laborapparatur durchgeführt. Wegen der geringen Rauchentwicklung erwiesen sich das Faß (2) und der Zyklon (3) als überflüssig und wurden weggelassen.

Tab. 4: Zusammensetzung des für die Fe₂O₃/Al- und MnO₂/Al-Thermitreaktion verwendeten simulierten Spaltproduktoxid-Gemisches

Bestandteile [Gew. %]	Repräsentant für:
3,4 K ₂ O	Rb, Cs
5,6 SrO	Sr, Ba
1,6 MnO ₂	Tc
30,5 CeO ₂	Y, La, Seltene Erden
13,4 ZrO ₂	} Korrosionsprodukte
12,6 MoO ₃	
9,6 Fe ₂ O ₃	
2,9 Cr ₂ O ₃	
1,5 NiO	} Actiniden
2,8 U ₃ O ₈	
16,1 Na ₂ O	

Reaktionsablauf

Im Prinzip werden alle Thermitversuche so durchgeführt, daß nur ein kleiner Anteil des Thermitgemisches gezündet und der Rest während der Reaktion entsprechend der Reaktionsgeschwindigkeit zudosiert wird. Durch diese Verfahrensweise wird folgendes erreicht:

- Die Reaktion läßt sich leicht kontrollieren und notfalls unterbrechen;
- da die Reaktion stets auf der Oberfläche der Schmelze stattfindet, wird Verspritzen vermieden;
- das Volumen des Tiegels läßt sich voll ausnutzen.

Um die Zündung der Reaktion zu ermöglichen, wird der Tiegel in einem Laborofen auf 1000°C vorerhitzt und dann in seine Position in der Versuchsanordnung gebracht. Damit wird zugleich verhindert, daß er durch den plötzlichen Temperaturanstieg auf über 2000°C zerspringt. Durch Zugabe einer Zündmischung (37,8 g MnO_2 + 12,2 g Si), die sich bereits oberhalb 800°C entzündet, wird die Reaktion eingeleitet und anschließend durch Zugabe der eigentlichen Thermitmischung zu Ende geführt.

Zur Auswertung der Versuche wird jeweils bestimmt: Reaktionszeit, Gewicht der keramischen und der metallischen Phase und der verflüchtigten Bestandteile (Filterinhalt) sowie Auswaschrates des keramischen Produktes nach DIN 12111.

2.2.2 Die Reaktion $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$

Das Reaktionsgemisch enthält neben den simulierten Spaltprodukt-oxiden und den Reaktionspartnern Eisenoxid und Aluminium zur Verbesserung der Produkteigenschaften noch Siliciumdioxid. Um eine optimale Zusammensetzung der Reaktions-

mischung zu finden, wurde das Verhältnis der Bestandteile Aluminium, Eisenoxid und Siliciumdioxid systematisch variiert. Zu diesem Zweck wurde in einem Dreiecksdiagramm das interessierende Gebiet mit einem Netzwerk von Punkten überzogen (Abb. 2), deren jeder ein bestimmtes Verhältnis von Al, Fe_2O_3 und SiO_2 zueinander darstellt. Der Anteil der simulierten Spaltproduktoxide betrug stets 30 Gew. % der keramischen Phase des Endproduktes, wobei unter grober Vereinfachung angenommen wurde, daß diese aus der Summe der theoretischen Mengen von SiO_2 und Al_2O_3 besteht. Die Berechnungsweise sei am Beispiel eines Ansatzes von 2000 g mit der Zusammensetzung 10 % SiO_2 , 25 % Al, 65 % Fe_2O_3 dargestellt.

Thermitmischung		keramische Phase
1044 g Fe_2O_3 (= 65 %)		
401 g Al (= 25 %)	—>	758 g Al_2O_3
161 g SiO_2 (= 10 %)	—>	161 g SiO_2
(1606 g = 100 %)		(919 g = 70 %)
394 g Spaltproduktoxide	—>	394 g (= 30 %)

Bei den in Abb. 2 eingezeichneten Versuchen mit jeweils rund 2 kg Mischung betrug die Reaktionszeit in der Regel 2 bis 3 Minuten. Es bildeten sich durchschnittlich 1439 g keramische und 612 g metallische Phase; 81 g Material schlugen sich an den Wänden des Reaktionsraumes und im Filter nieder. Da das ursprüngliche Gewicht 2050 g beträgt (2000 g Ansatz + 50 g Zündgemisch), bedeutet das eine durchschnittliche Gewichtszunahme von 82 g. Dabei besteht eine deutliche Abhängigkeit der Gewichtsänderung vom Aluminiumgehalt der Thermitmischung. Offensichtlich wird überschüssiges Aluminium von Luftsauerstoff oxidiert.

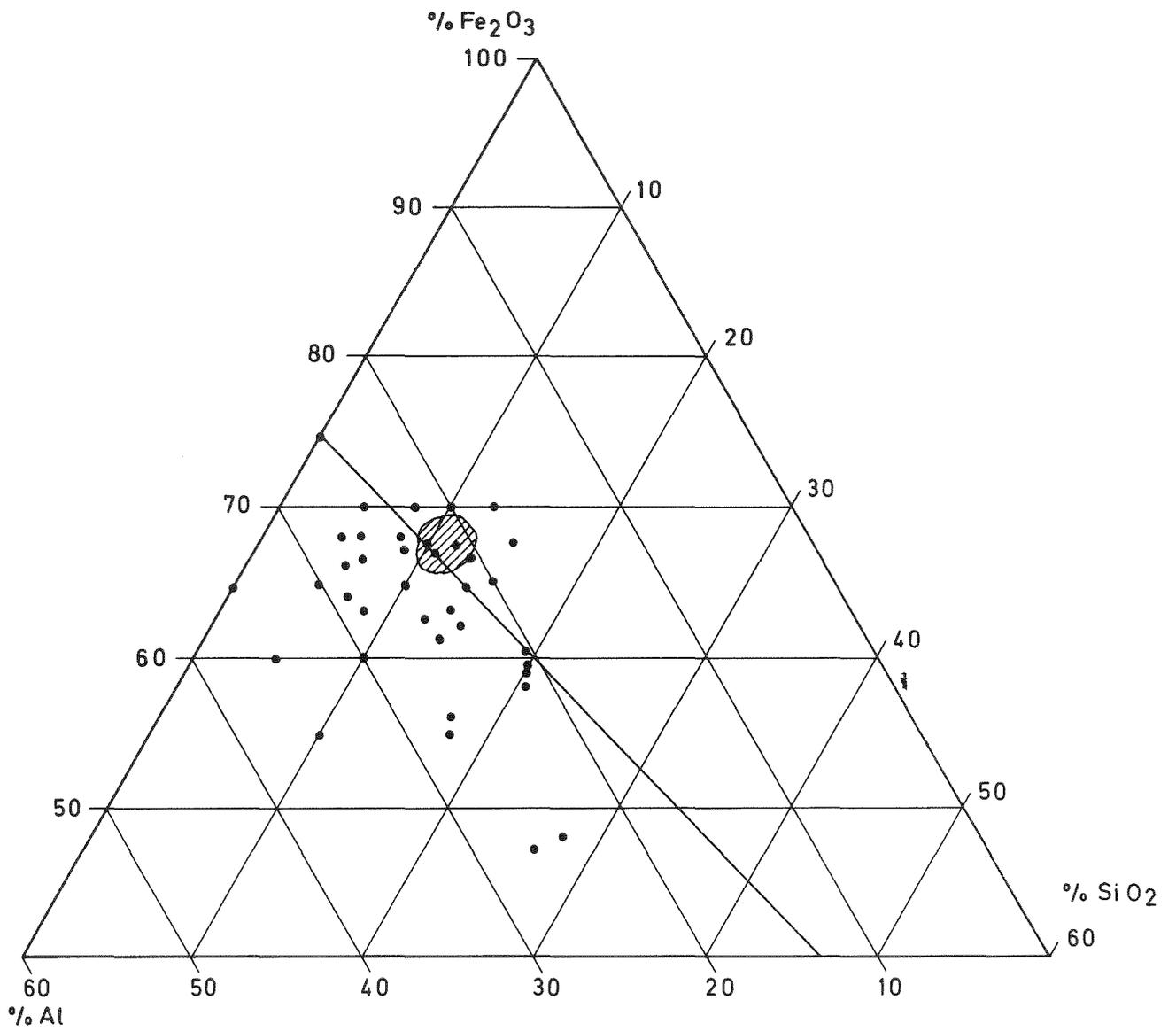


Abb. 2 Die untersuchten Verhältnisse von Fe₂O₃, Al und SiO₂ bei der Eisenoxid - Thermitreaktion

Die Beschaffenheit der keramischen Produkte bei der Eisenoxid-Thermitreaktion ist in der Regel nicht ideal; es überwiegen poröse und inhomogene Produkte. Lediglich in einem kleinen Bereich, der in Abb. 2 schraffiert eingezeichnet ist, entstehen Produkte, die eine ausreichende Gleichförmigkeit besitzen, allerdings neben großen Hohlräumen immer noch kleine Lufteinschlüsse zeigen (Abb. 3).

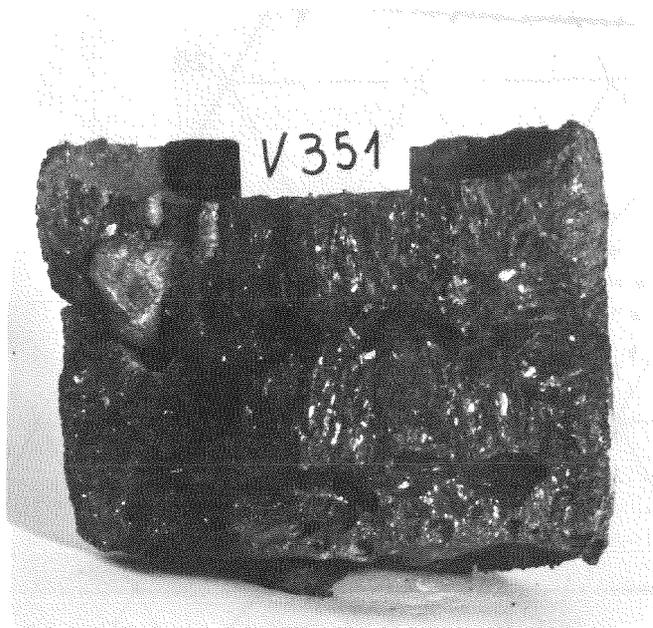


Abb. 3: Reaktionsprodukt aus der Eisenoxid-Thermitreaktion

Tabelle 5 zeigt die Zusammensetzung der keramischen, der metallischen und der verflüchtigten Phase eines Produktes, das einem Ansatz aus dem schraffierten Bereich von Abb. 2 entstammt. Die Dichte der keramischen Phase des Reaktionsproduktes betrug 3,5.

2.2.3 Die Reaktion MnO_2/Al

Als Alternative zur Eisenoxidreaktion wurde auch die Reaktion von Aluminium mit Mangandioxid als wärmeliefernde Reaktion untersucht. Auch hier erwies sich ein Zusatz von Siliciumdioxid als günstig auf Reaktionsablauf und Produktqualität.

Tab. 5: Zusammensetzung eines Produktes aus der Eisenoxid-Thermitreaktion in Gewichtsprozent (Ansatz: 338 g Al, 1098 g Fe₂O₃, 190 g SiO₂, 375 g simulierte Spaltproduktoxide, 50 g Zündmischung).

Bestandteil	keramische Phase (1393 g)	Metallphase (550 g)	Rauchphase (71 g)
Na	2,3	0,04	2,8
K	0,25	0,03	0,48
Rb	< 0,2	< 0,01	0,37
Cs	1,3	< 0,5	6,65
Sr	0,62	< 0,1	0,60
Ba	0,74	< 0,2	0,66
Al	24,0	< 0,1	3,45
Si	8,15	4,6	1,7
Te	-	-	1,0
Ce	5,8	< 0,5	3,5
U	0,2	< 0,1	1,2
Zr	2,20	< 0,3	2,0
Cr	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Mo	0,37	4,4	4,8
Mn	1,5	0,7	2,3
Fe	11,8	75,5	29,5
Ni	< 0,3	< 0,3	< 0,3

Zusammensetzung des simulierten Spaltproduktoxidgemisches und Versuchsdurchführung erfuhren keine Änderung gegenüber der Eisenoxidreaktion. Die Darstellung der Variationen der Versuchszusammensetzung erfolgte ebenfalls in einem Dreiecksdiagramm wie auf S. 14 beschrieben. Das Diagramm für Mischungen, die MnO₂, Al und SiO₂ enthalten, ist in Abb. 4 dargestellt.

Die Reaktionszeit der Versuche betrug mit Ansätzen von 2 kg, außer bei einigen Mischungen mit unzureichender Reaktionsfähigkeit, 2 bis 3 Minuten. Im Durchschnitt der Versuche bildeten sich 1640 g keramische und 318 g metallische Phase sowie 90 g abgeschiedene verflüchtigte Feststoffe. Die Gewichtsänderung pro Versuch liegt zwischen - 91 g und + 281 g, d.h. die Verluste, die durch in der Reaktionsmischung enthaltene flüchtige Bestandteile sowie beim Sammeln der Produkte auftreten, werden mehr oder weniger kompensiert durch eine Gewichtszunahme durch die Reaktion von Aluminium mit Luftsauerstoff. Die Abhängigkeit der Gewichtszunahme vom Aluminiumgehalt der Mischung ist jedoch nicht so deutlich wie bei der Eisenoxidreaktion (S.14).

Der Bereich der Mischungen, die zu einem befriedigenden Produkt führen, ist in Abb. 4 schraffiert eingezeichnet. Der gesamte Bereich liegt unterhalb der Linie, die das stöchiometrische Verhältnis Al : MnO₂ gemäß der Reaktionsgleichung:



angibt, d.h. die Mischungen enthalten stets einen Aluminiumüberschuß.

Diese Produkte sind unter allen erhaltenen Thermitprodukten die besten und werden in Kapitel 4 eingehend charakterisiert. Ein Abweichen von dem eingezeichneten Mischungsbereich bewirkt eine Verschlechterung des keramischen Produktes, die z.B. darin bestehen kann, daß wegen unzureichender Reaktionswärme das Produkt nicht homogen zusammenschmilzt. Das gilt insbesondere für Ansätze mit hohem Anteil von Aluminium, das zu einem hohen Al₂O₃-Gehalt im Produkt führt. Ansätze mit einem hohen Anteil an SiO₂ neigen dagegen dazu, glasig zu bleiben.

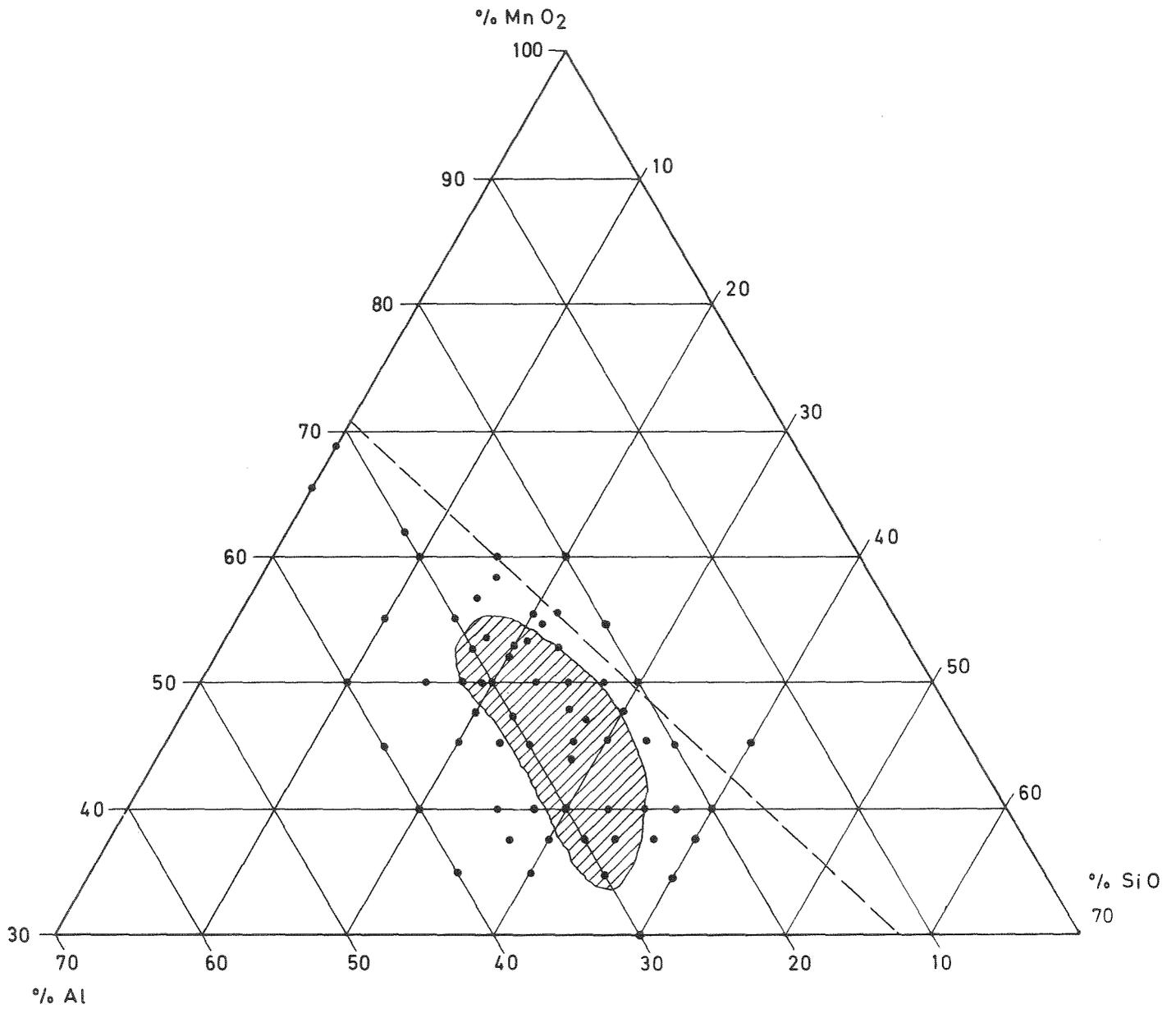


Abb. 4: Die untersuchten Verhältnisse von MnO_2 , Al und SiO_2 bei der Mangandioxid-Thermitreaktion.

Es wurde auch untersucht, ob sich glasförmige Produkte aus einer Mangandioxid-Thermitreaktion als endlagerfähige Produkte eignen. Ein solches Glas ist zunächst infolge der raschen Abkühlung sehr spröde. Durch eine nachträgliche Temperaturbehandlung, z.B. 24-stündiges Halten bei 660°C , läßt sich die Härte und Schlagfestigkeit beträchtlich verbessern; trotzdem sind keine Vorteile gegenüber dem üblichen Verfahren der Glasherstellung zu erkennen. Schließlich wurde auch versucht, nach Art der Herstellung von Glaskeramik durch stufenweises Erhitzen des glasförmigen Produktes bis über 1000°C eine nachträgliche Kristallisation einzuleiten. Das Produkt blähte sich jedoch bei den dazu erforderlichen langen Standzeiten infolge Gasentwicklung stark auf.

Tabelle 6 zeigt die Zusammensetzung der keramischen, der metallischen und der verflüchtigten Phase eines Produktes, das einem Ansatz aus dem schraffierten Bereich von Abb. 4 entstammt. Die Dichte der keramischen Phase des Reaktionsproduktes betrug 3,4.

2.3 Variationen im Spaltproduktgemisch

Bei den bisher beschriebenen Untersuchungen wurde stets von dem in Tabelle 4 (S. 12) angegebenen Spaltproduktoxidgemisch ausgegangen. Daß sich das Thermitverfahren durch leichte Abwandlungen der MnO_2/Al -Reaktionsmischung auch an andere HAW-Zusammensetzungen anpassen läßt, zeigen die folgenden Versuche.

Veränderung des Natrium-Gehaltes im HAW

Natrium ist kein Spaltprodukt, sondern gerät während des Wiederaufarbeitungsprozesses in den HAW. Als Folge von Abwandlungen des Verfahrens kann sich daher sein Anteil stark verändern. Um den Einfluß des Na_2O zu untersuchen, wurden

Tab. 6: Zusammensetzung eines Produktes aus der Mangan-
dioxid-Thermitreaktion in Gewichtsprozent
(Ansatz: 429 Al, 666 g MnO₂, 429 g SiO₂, 476 g
simulierte Spaltproduktoxide, 50 g Zündmischung)

Bestandteil	keramische Phase (1596 g)	Metallphase (383 g)	Rauchphase (51 g)
Na	2,9	0,3	2,3
K	0,5	0,1	0,9
Rb	0,3	< 0,1	0,4
Cs	1,4	< 0,1	4,5
Sr	0,8	< 0,1	0,3
Ba	1,0	< 0,1	0,6
Al	23,1	0,5	8,1
Si	8,8	23,8	9,0
Pb	-	-	0,8
Te	-	-	1,2
Ce	8,7	-	2,5
U	0,4	-	-
Zr	2,8	-	1,0
Cr	0,2	1,8	0,2
Mo	0,4	6,8	3,0
Mn	6,9	58,4	24,1
Fe	1,6	7,0	1,0
Ni	< 0,1	0,9	0,2

neben dem Standard-Gemisch, das 16,1 % Na₂O enthält
(vgl. Tab. 4), auch simulierte Spaltproduktoxid-Gemische
mit Natriumoxid-Gehalten von 0, 6,0, 11,3, 20,3 und 24,2
Gew. % in die Thermitreaktion eingesetzt.

Mit diesen Mischungen wurden Ansätze mit der Zusammensetzung 758 g MnO_2 , 341 g SiO_2 , 417 g Al und 484 g Oxidgemisch zusammengestellt und zur Reaktion gebracht.

Die Reaktionsprodukte waren äußerlich und auch in der Auslaugrate nicht von dem üblichen Produkt zu unterscheiden; lediglich das Produkt, in dem Natrium völlig fehlte, zeigte eine geringere Homogenität. Das bedeutet, daß völlig natriumfreien HAW-Lösungen gegebenenfalls geringe Mengen Natrium zugesetzt werden müßten, um sie für den Thermitprozeß geeignet zu machen.

Gadolinium im HAW

Gadolinium soll in manchen Wiederaufarbeitungsanlagen während des Prozesses als Neutronengift zugesetzt werden und würde dann im HAW, gerechnet als Gd_2O_3 , bis zu einem Drittel der Feststoffe ausmachen.

Am Beispiel eines Ansatzes der Zusammensetzung 758 g MnO_2 , 341 g SiO_2 , 417 g Al, 322 g simuliertes Spaltproduktoxidgemisch, 161 g Gd_2O_3 läßt sich zeigen, daß der Gadoliniumgehalt ohne weiteres vom Produkt der Thermitreaktion aufgenommen werden kann. Äußerlich wird nur die Farbe etwas aufgehellt; die Auslaugbeständigkeit entspricht der hydrolytischen Klasse 2 nach DIN 12111 und ist damit gegenüber dem normalen Produkt nicht verändert.

Kalzinat aus dem VERA-Sprühkalzinator

Bei dem in Karlsruhe für die Einschmelzung von Spaltprodukten in Borosilikatglas in Entwicklung befindlichen VERA-Verfahren dient ein Sprühkalzinator dazu, die Spaltproduktlösung zur Trockne einzudampfen. Zur Verbesserung der Sprüheigenschaften wird der Lösung Celite zugesetzt, eine Form von Diatomeenerde,

die ein fast reines SiO_2 darstellt. Ferner enthält das Kalzinat noch restliche Nitrate (bis zu 22 Gew. $\%$ N_2O_5). Der Versuchsbetrieb des Kalzinators erfolgt mit einem stark vereinfachten simulierten HAW, der ein Kalzinat folgender Zusammensetzung liefert:

17,3 $\%$ NaNO_3	0,7 $\%$ NiO
5,5 $\%$ Fe_2O_3	0,6 $\%$ TeO_2
16,0 $\%$ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	0,9 $\%$ PbO
5,7 $\%$ MoO_3	1,0 $\%$ Cr_2O_3
0,8 $\%$ MnO_2	6,1 $\%$ ZrO_2
0,4 $\%$ CoO	45,0 $\%$ Celite (SiO_2)

Um ein solches Material in einer Thermitreaktion verarbeiten zu können, ist es notwendig, elementares Silicium zuzufügen, das mit Nitraten erfahrungsgemäß viel glatter reagiert als Aluminium (vgl. Tabelle 1, S. 5, Mischung III). Am Beispiel mehrerer Ansätze ließ sich zeigen, daß auf diese Weise der Thermitprozeß auch für Kalzinat aus dem Sprühkalzinator geeignet ist. Am besten geeignet war ein Ansatz der Zusammensetzung 798 g MnO_2 , 91 g Si, 381 g Al, 729 g Kalzinat, insgesamt (einschließlich 50 g Zündmischung) 2050 g. Daraus entstanden 1360 g keramisches Produkt und 553 g metallische Phase; die Summe der verflüchtigen Anteile betrug 99 g und lag damit innerhalb des Bereiches, der bei nitratfreien Thermitmischungen beobachtet worden war.

3. Die Verflüchtigung von Nukliden

Ein besonderes Problem bei der Anwendung der Thermitreaktion zur Verfestigung radioaktiver Abfälle ist die Bildung eines Rauches, der radioaktive Nuklide enthalten kann. Aus den Angaben der Tabellen 3,5 u.6 lassen sich für einige der wichtigsten Elemente die Anteile abschätzen, die sich während der Reaktion mit dem Rauch verflüchtigen. Tabelle 7 zeigt diese Zahlen, die nur ungefähre Werte sein können, da sich

die Analysenfehler stark in ihnen niederschlagen. Die Bestimmung von Ruthenium machte bei der verwendeten Methode (Röntgenfluoreszenzanalyse) so große Schwierigkeiten, daß auf sie verzichtet werden mußte. Es ist jedoch anzunehmen, daß Ruthenium eher zum Metall reduziert als zum Tetroxid oxidiert wird, da wegen des Aluminiumüberschusses während der Reaktion reduzierende Bedingungen vorherrschen dürften.

Tabelle 7 zeigt, daß die starke Verflüchtigung bei der Nitrat-Thermitreaktion vor allem die Elemente Aluminium und Silicium betrifft. Als Mechanismus der Aluminiumverflüchtigung darf die intermediäre Bildung von flüchtigem Al_2O oder AlO aus vorhandenem Al_2O_3 und noch unreaktiertem Al angenommen werden; dieses reagiert dann in der Luft wieder zu Al_2O_3 [15]. Ähnliches gilt für die Verflüchtigung von SiO_2 [16]. Diese Art der Verflüchtigung wird offensichtlich durch die gleichzeitige Entstehung gasförmiger Reaktionsprodukte (Stickstoff und Stickoxide) stark gefördert. Bei der Rauchbildung im Falle der $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ - und der MnO_2/Al -Thermitreaktion scheint dieser Mechanismus der Verflüchtigung eine nur untergeordnete Rolle zu spielen. Hier herrscht die Sublimation von Bestandteilen vor, die bei der Reaktions-temperatur flüchtig sind, z.B. die Oxide der Alkalimetalle, des Molybdäns und Mangans.

Der unterschiedliche Verflüchtigungsmechanismus spiegelt sich wider in der Form der Rauchpartikel, die in Abb. 5 und 6 dargestellt sind. Die sphärischen Teilchen in Abb. 5 sind typisch für Al_2O_3 , das sich durch Verflüchtigung niederer Oxide gebildet hat [16].

Für die Abscheidung des Rauches haben sich Filter aus Glas- oder Gesteinswolle als besonders wirksam erwiesen. Diese können nach Beladung dadurch beseitigt werden, daß nach jeder Thermitreaktion das Filtermaterial dem nachfolgenden Ansatz zugefügt und mit diesem eingeschmolzen wird. Die Menge der einzelnen Elemente, die dabei jeweils in die Filter

Tab. 7: Verflüchtigung einiger Elemente bei einer
Thermitreaktion
(in Prozent der insgesamt vorhandenen Menge)

Element	Typ der Thermitreaktion		
	NaNO_3/Al	$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$	MnO_2/Al
Na	20	6	2
K	5	9	5
Rb	-	7	5
Cs	-	18	9
Sr	< 0,1	4	2
Ba	-	4	2
Al	25	1	1
Si	7	1	2
Te	-	100	100
Ce	4	3	1
Zr	7	4	1
Mo	75	10	4
Mn	27	6	4
Fe	-	4	1

gelangt und mit diesen recycelt wird, läßt sich bei Kenntnis der relativen Flüchtigkeit (Tabelle 7) auf folgende Weise berechnen. Es sei A die im ursprünglichen Ansatz vorhandene Menge des betrachteten Elementes und z der Anteil, der sich bei der Reaktion jeweils verflüchtigt; z sei als unabhängig von A angenommen. Dann beträgt die verflüchtigte und dem jeweils folgenden Ansatz zugeschlagene Menge des Elementes nach dem

$$\begin{array}{ll}
 1. \text{ Ansatz} & z \cdot A \\
 2. \text{ Ansatz} & z (A + zA) = A (z + z^2) \\
 3. \text{ Ansatz} & z (A + Az + Az^2) = A (z + z^2 + z^3) \\
 \vdots & \\
 n\text{-ten Ansatz} & A (z + z^2 + \dots + z^n)
 \end{array}$$

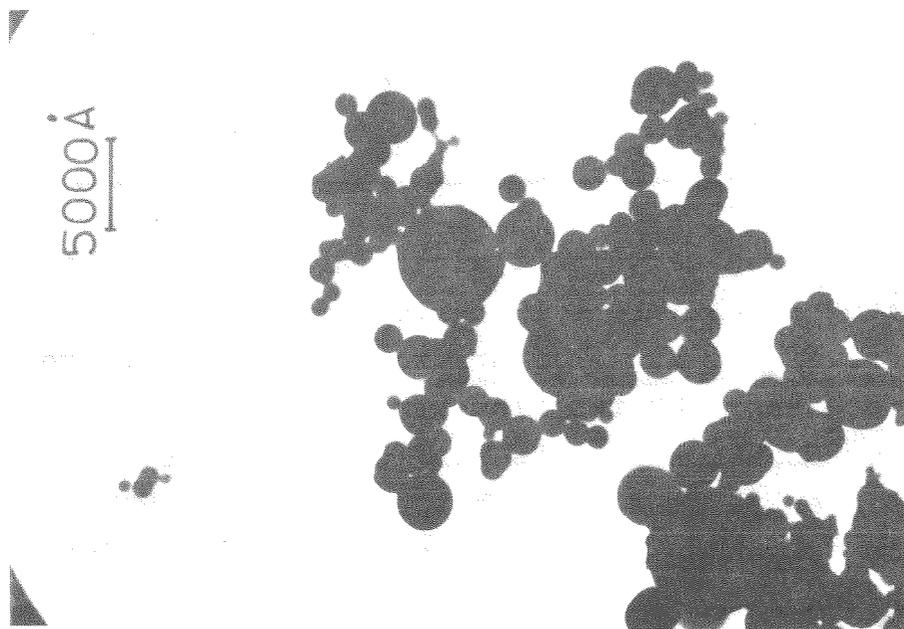


Abb. 5: Elektronenmikroskopische Aufnahme der Rauchpartikel aus der Nitratreaktion

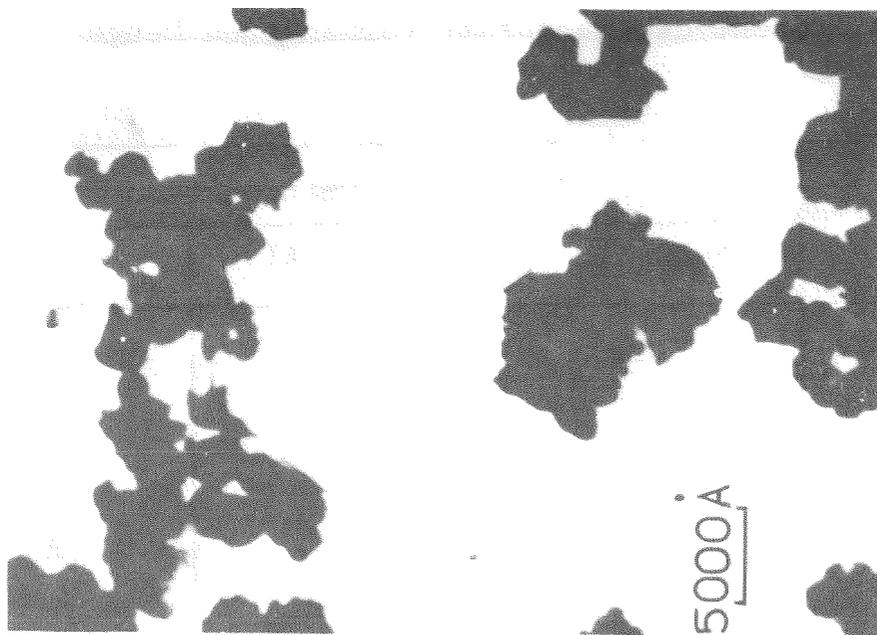


Abb. 6: Elektronenmikroskopische Aufnahme der Rauchpartikel aus der Mangandioxidreaktion

Für $n \rightarrow \infty$ konvergiert dieser Ausdruck gegen $A \left(\frac{z}{1-z} \right)$ (für $z < 1$). Die mit dem Filter recycelte Menge eines bestimmten Stoffes überschreitet also auch nach beliebig vielen Ansätzen nicht diesen Wert. Für Caesium bei der MnO_2/Al -Reaktion mit $z = 0,09$ (siehe Tab. 7) beträgt $\frac{z}{1-z}$ beispielsweise 0,0989, d.h. auch nach einer größeren Anzahl von Ansätzen, die nach diesem Schema durchgeführt werden, verflüchtigt sich nicht mehr als etwa 10 % der ursprünglich vorhandenen Caesiummenge und wird dem folgenden Versuch zugeschlagen.

4. Das Reaktionsprodukt

Die Eigenschaften der Produkte aus den Reaktionen NaNO_3/Al und $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ sind bei den betreffenden Reaktionsbeschreibungen kurz geschildert worden. Die im folgenden beschriebenen ausführlichen Untersuchungen beziehen sich auf das Produkt aus der Thermitreaktion von Mangandioxid mit Aluminium.

4.1 Aussehen

Die Abb. 7 und 8 zeigen einen Längs- und Querschnitt durch ein Produkt der Thermitreaktion. Das Produkt ist bis auf eine etwa 2 mm starke Randschicht einheitlich. Die Farbe ist durch das Uran im Spaltproduktgemisch grüngelb. Stets treten größere Hohlräume auf, in die bisweilen Kristalle von α -Aluminiumoxid hineingewachsen sind.

4.2 Zusammensetzung und Struktur

Tabelle 8 zeigt die Zusammensetzung des Produktes, basierend auf den Zahlen von Tabelle 6 und umgerechnet auf Oxide. Die Tabelle zeigt erwartungsgemäß Al_2O_3 und SiO_2 als Hauptbestandteile. Nicht von vornherein zu erwarten ist der relativ hohe Gehalt an Manganoxid. Er zeigt, daß das Aluminium, obwohl im Überschuß vorhanden, nur einen Teil des Mangandioxids zum

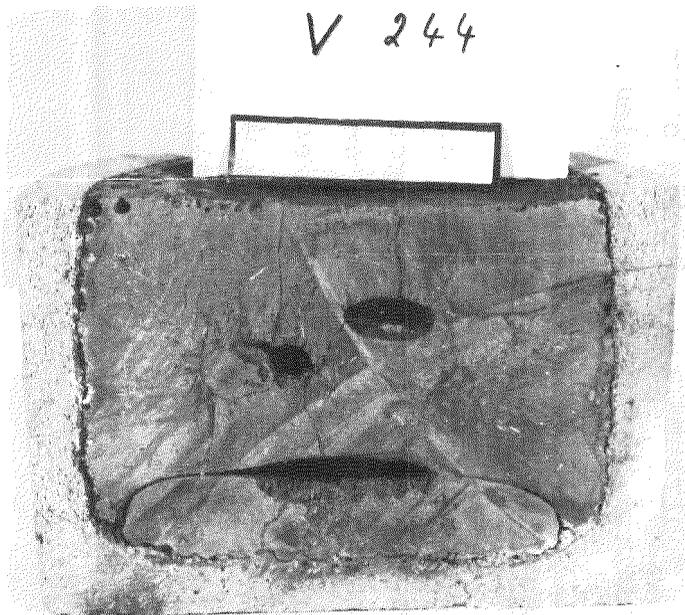


Abb. 7: Längsschnitt durch das
Produkt der Mangandioxid-
Thermitreaktion

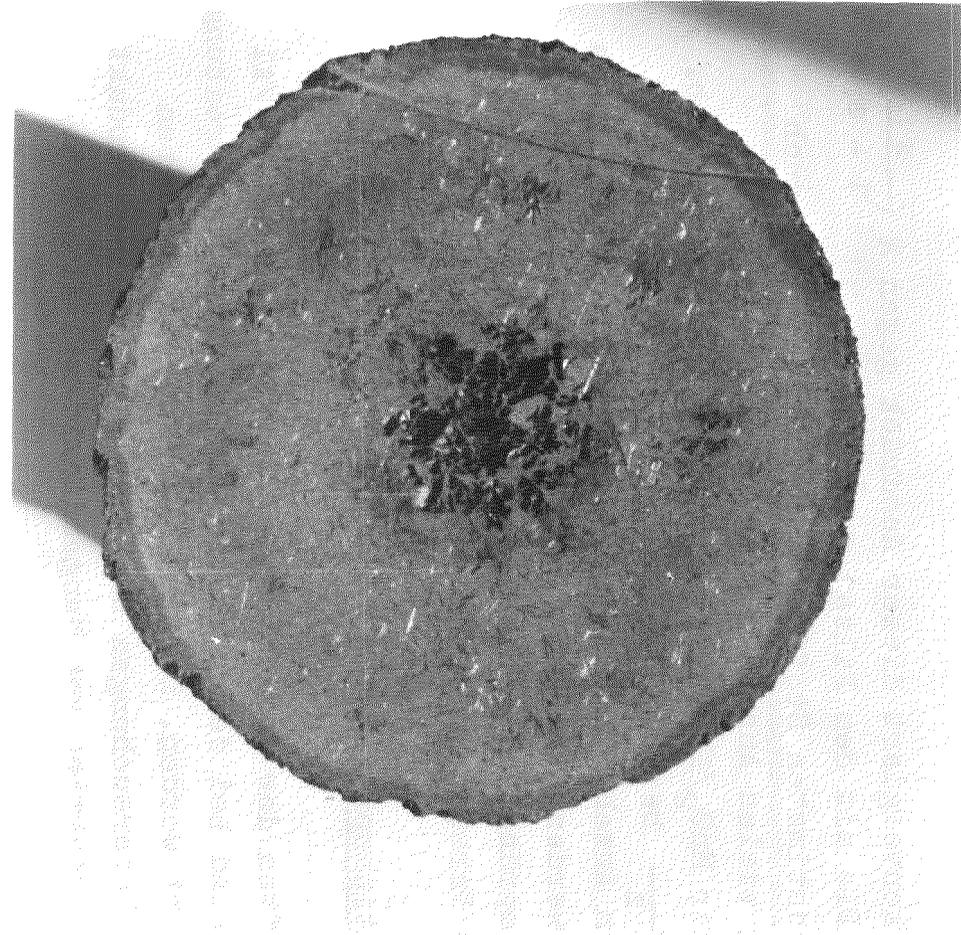


Abb. 8: Querschnitt durch das
Produkt der Mangandioxid-
Thermitreaktion

Metall reduziert, den Rest vermutlich zu einer niederen Wertigkeitsstufe (in Tabelle 8 wurde zweiwertiges Mangan angenommen). Dieses Manganoxid stellt offensichtlich einen für die Produktqualität wesentlichen Bestandteil dar, wie ein Vergleich mit dem ganz anders gearteten Produkt aus der $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}$ -Reaktion zeigt.

Tab. 8: Zusammensetzung des Produktes aus der MnO_2/Al -Thermitreaktion, umgerechnet in Oxide (in Gewichtsprozent)

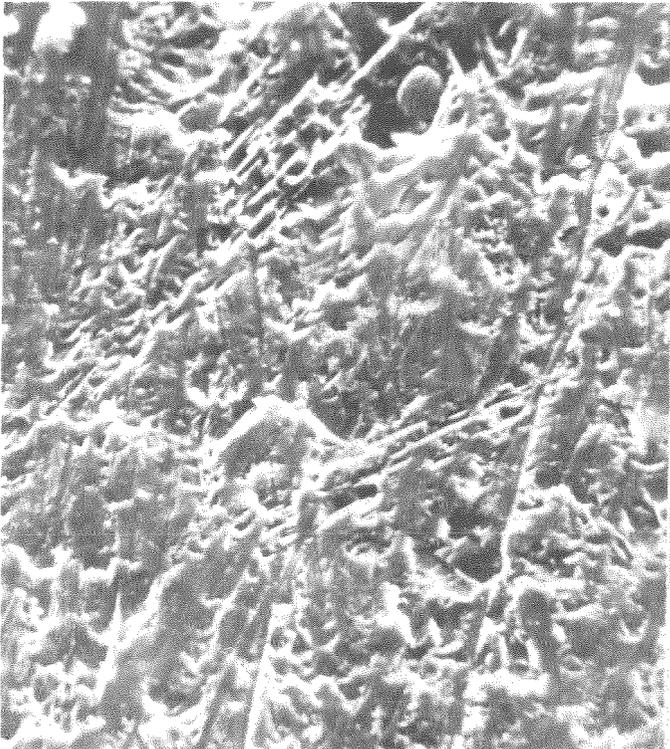
Al_2O_3	43,6	ZrO_2	3,8	MoO_3	0,7
SiO_2	18,9	FeO	2,0	K_2O	0,6
Ce_2O_3	10,1	Cs_2O	1,5	UO_2	0,5
MnO	8,9	BaO	1,1	Cr_2O_3	0,4
Na_2O	3,9	SrO	0,9	Rb_2O	0,3
				Summe	97,2

Zur Untersuchung der Struktur des Produktes wurden Röntgenbeugungsaufnahmen mit einer GUINIER-Kamera hergestellt. Dabei tritt eine große Zahl von Reflexen auf. Unter ihnen ließen sich nur die des β -Aluminiumoxids identifizieren, einer mit Natrium stabilisierten hexagonalen Modifikation der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11 \text{Al}_2\text{O}_3$. Diese Phase besitzt im aluminiumoxidreichen Bereich des Systems $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ einen ziemlich großen Stabilitätsbereich [17]. Die übrigen Reflexe ließen sich nicht zuordnen. Das ist nicht überraschend, denn die große Anzahl von Bestandteilen läßt erwarten, daß hauptsächlich Mischphasen von nicht definierter Zusammensetzung auftreten.

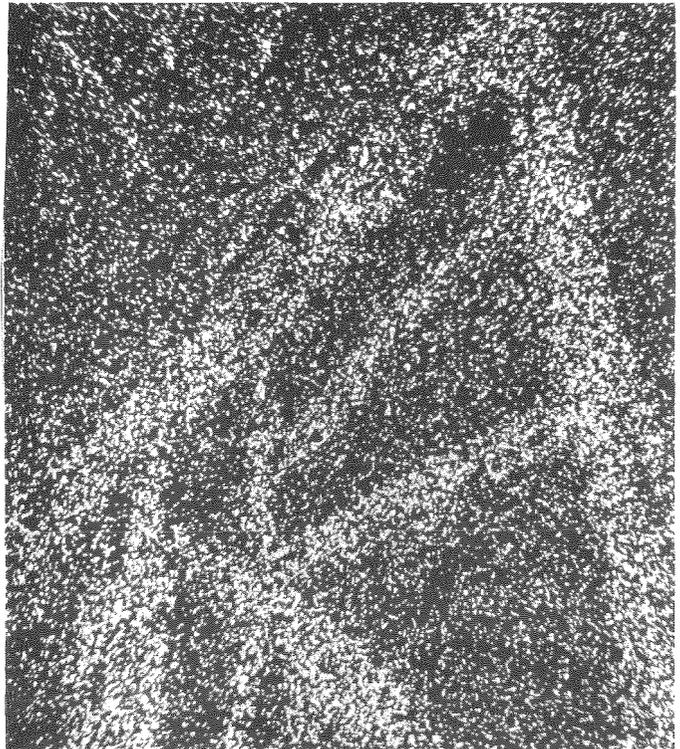
Weitere Aufschlüsse über die Struktur ergaben sich unter dem Rasterelektronenmikroskop. Abb. 9 a bis d zeigen in 500-facher Vergrößerung das Bild einer polierten Oberfläche des keramischen Produktes sowie die Verteilung der Elemente Al, Si und Mn an derselben Stelle. Es zeigt sich, daß das Produkt im wesentlichen aus zwei Phasen zusammengesetzt ist, einer nadelförmigen mit Al als Hauptbestandteil und einer, die die Zwischenräume zwischen den Nadeln ausfüllt und in der Mangan und Silicium angereichert sind. Ferner ist auf den Bildern ein winziger Einschluß von metallischem Mangan zu erkennen.

Eine Verfeinerung dieses Bildes ergibt sich bei einer Untersuchung mit der CAMECA-Mikrosonde (Abb. 10). Auch hier lassen sich, wie auch im lichtoptischen Bild (Abb. 11), im Probenstrombild P und im Sekundärelektronenbild S neben den metallischen Einschlüssen zwei Phasen beobachten:

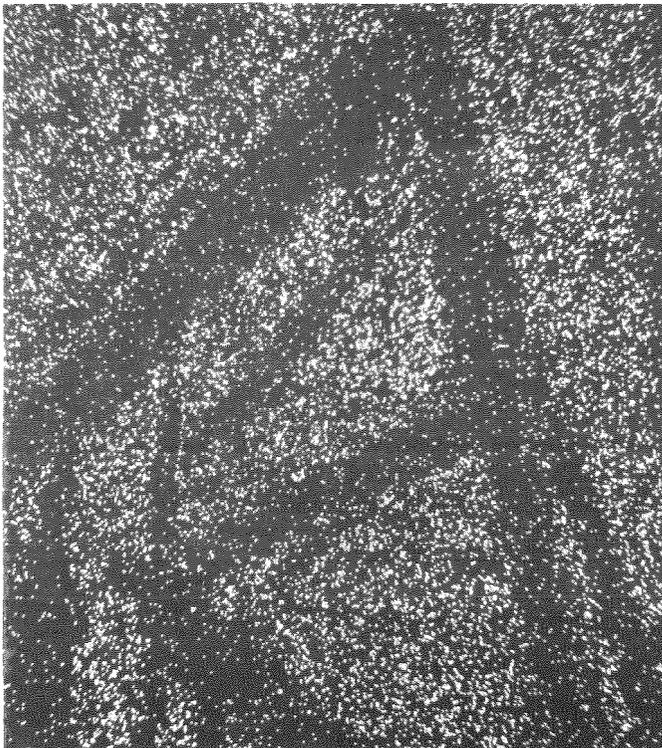
- a) Die nadelförmige Phase mit den Hauptbestandteilen Al und Mn und Gehalten von Ba, K und Ce sowie geringen Mengen U und Zr zeigt hier eine Schichtstruktur. Ihre Begrenzung bildet eine Ce-Anreicherung unter Einschluß von Al und Mn sowie geringer Mengen U. Daran schließt sich eine Ba-haltige Zone an unter Einschluß von Al, Mn, K sowie geringen U-Gehalten. Den Kern der nadelförmigen Phasen bildet eine sämtliche Komponenten enthaltende Zone.
- b) Eine Phase, bestehend aus Mn, Si, Ba, Ce, K sowie geringen Mengen von gelöstem Al, U und Zr. Es treten Anreicherungen von U und Zr auf, was auf ein zweiphasiges Gefüge hindeutet.
- c) Die runden metallischen Ausscheidungen bestehen hauptsächlich aus Mn, daneben Cr und Spuren von Fe.



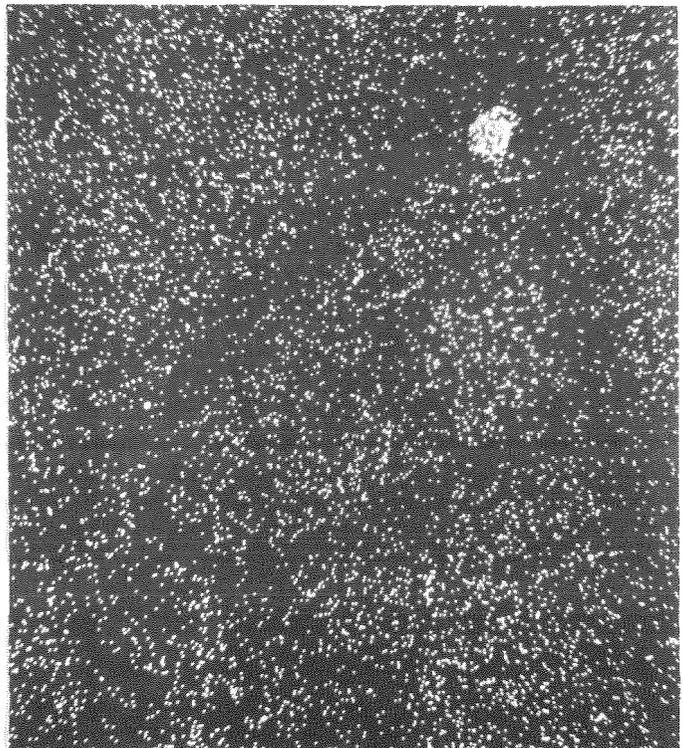
a) Gesamtbild



b) Verteilung von Al

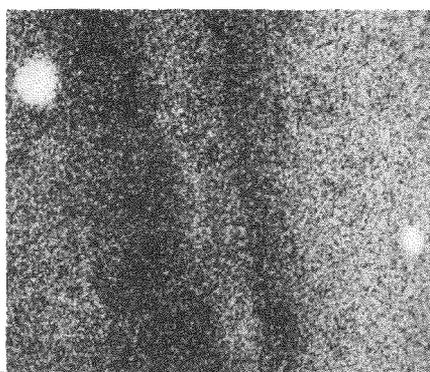
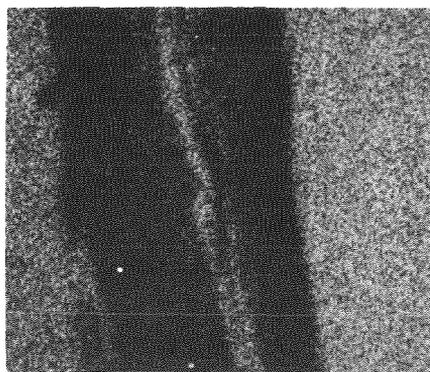


c) Verteilung von Si

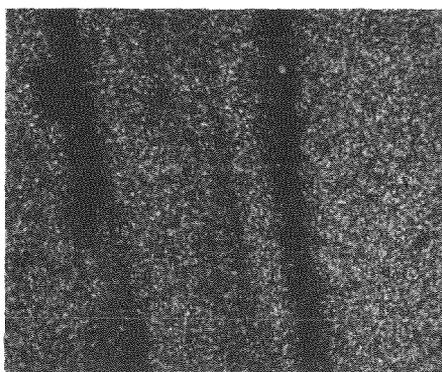


d) Verteilung von Mn

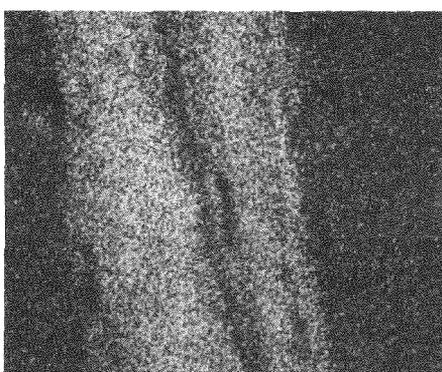
Abb. 9: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Produktes aus der Mangandioxid-Thermitreaktion (Vergrößerung 500:1)



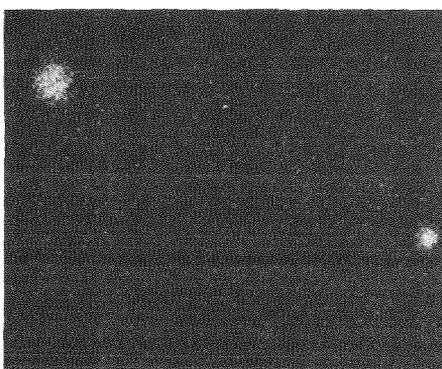
Si



Mn



S



P



Ba

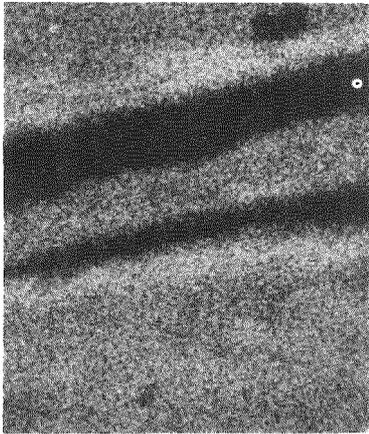
Al

Cr

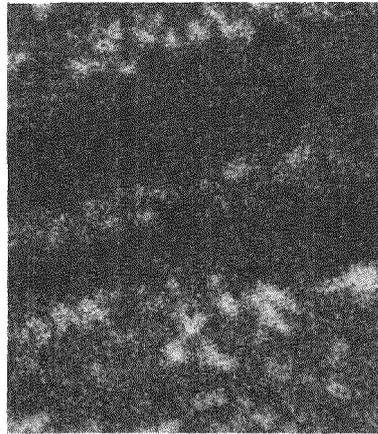
Fe

Abb. 10: Elementverteilung im Produkt der Mangandioxid-Thermitreaktion
(Aufnahme mit der CAMECA-Mikrosonde; Vergrößerung 315:1)

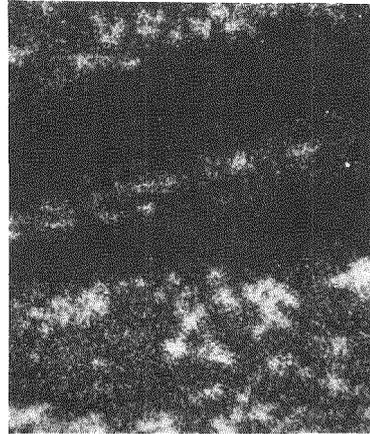
P: Probenstrombild S: Sekundärelektronenbild



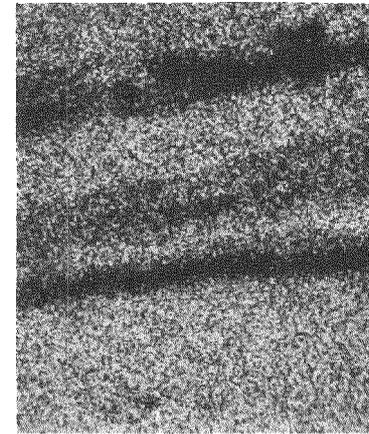
Ce



U



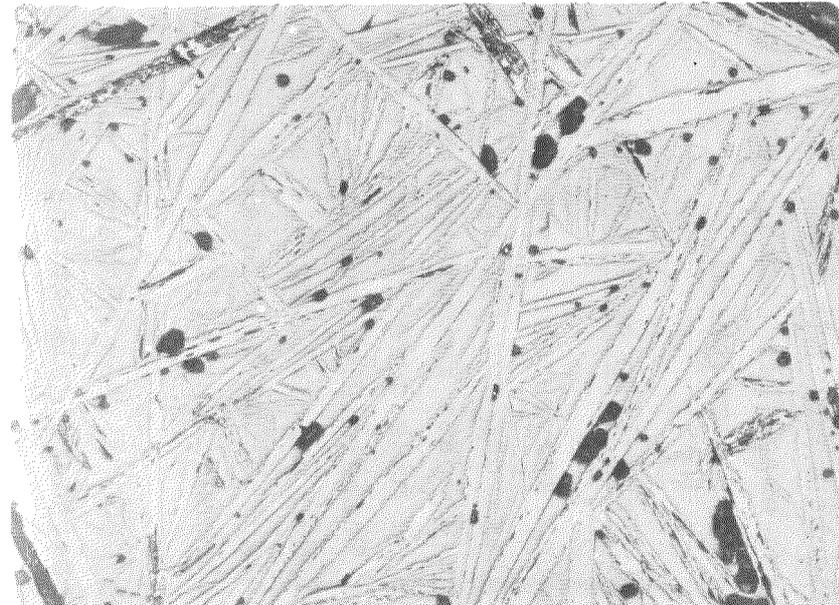
Zr



K

Abb. 10: - Fortsetzung -

Abb. 11: Gefüge des Produktes der Mangandioxid-Thermitreaktion im Lichtmikroskop (Vergrößerung 50:1)



Aus diesen Ergebnissen scheint der Schluß erlaubt, daß die Struktur des keramischen Produktes im wesentlichen aus einem Gerüst von nadelförmigen $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ besteht, dessen Zwischenräume mit einer nicht einheitlichen silikatischen Phase ausgefüllt sind, in der sich die meisten anderen Elemente anreichern.

4.3 Verhalten beim Erhitzen

Da das keramische Produkt im Falle einer Verwendung zur Endlagerung von Spaltprodukten infolge deren Zerfallswärme eine erhöhte Temperatur annehmen würde, wurde untersucht, wie es sich verhält, wenn es längere Zeit bei entsprechenden Temperaturen gehalten wird. Es sei daran erinnert, daß bei der Herstellung die ursprüngliche Schmelze innerhalb weniger Minuten kristallin erstarrt und keine thermische Nachbehandlung erfährt.

Bei 1600°C , der höchsten in vorhandenen Öfen erreichbaren Temperatur, gelangt das Produkt noch nicht zum Schmelzen.

Die Oberfläche eines auf Temperaturen von über ca. 500°C gehaltenen Keramikstückes beginnt nach kurzer Zeit, sich mit einer braunen Schicht zu überziehen. Durch Verfolgen der Gewichtsänderung läßt sich zeigen, daß die Bildung dieser Schicht nach etwa acht Stunden zum Stillstand kommt und nicht in das Innere der Probe fortschreitet. Dabei tritt eine Gewichtszunahme von etwa $2 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^2$ auf (Durchschnittswert aus 5 Proben nach 168 Stunden bei 1000°C). Höchstwahrscheinlich beruht diese Verfärbung auf einer oberflächlichen Reoxidation von niederwertigem Mangan zur Oxidationsstufe IV.

Die Bildung dieser oberflächlichen Schicht nach einer Wärmebehandlung läßt sich sehr schön auf den in Abb. 12 (S. 38)

gezeigten Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen erkennen. Es ist anzunehmen, daß die gleichzeitige Strahleneinwirkung wenig zu den gezeigten Veränderungen beigetragen hat.

Neben den Veränderungen an der Oberfläche bewirkt eine Temperaturbehandlung auch Veränderungen in der Kristallstruktur, die sich durch Röntgenbeugungsaufnahmen nachweisen lassen. Es wurden Proben auf 400, 600, 800 und 1000°C für 55, 75 und 168 Stunden erhitzt. Wie bereits erwähnt, tritt in dem ursprünglichen Produkt eine Reihe von Phasen auf, von denen lediglich β - Al_2O_3 identifiziert werden konnte. Nach der Wärmebehandlung lassen sich folgende Veränderungen nachweisen:

1. Bei 400 und 600°C löst sich eine nicht identifizierbare Phase auf oder nimmt zumindest an Intensität ab.
2. Bei 800 und 1000°C bildet sich eine neue Phase, die als Nephelin identifiziert werden konnte.
3. Nach 168 Stunden bei 800°C und bereits nach 75 Stunden bei 1000°C bildet sich eine Substanz mit Spinellstruktur M_3O_4 , eventuell mit Sauerstoff-Überschuß. Der gemessenen Gitterkonstante von 8,2 Å entspricht z.B. $(\text{Fe}, \text{Al})_{3-x}\text{O}_4$ (8,11 ... 8,22 Å) oder $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (8,00 ... 8,33 Å) oder eine Mischung davon.
4. Nach 75 Stunden bei 1000°C oder mehr bildet sich eine Substanz vom Flußspattyp AB_2 mit einer Gitterkonstante von 5,38 Å. Das könnte z.B. einer Mischung von CeO_2 (5,408 ... 5,426 Å) und ZrO_2 (5,073 ... 5,10 Å) entsprechen.

Beim Erhitzen des keramischen Produktes auf 1000°C für mehrere Wochen treten stärkere Veränderungen auf: das Produkt wird rissig und verformt sich etwas; die Oberflächenschicht wird dicker, die Verfärbung intensiver. Ferner

tritt ein Gewichtsverlust auf. Für die Erscheinungen lassen sich zwei Erklärungen anführen: es kann sich um ein Fortschreiten der Oxidation in das Innere oder um eine Verflüchtigung einzelner Bestandteile unter Veränderung des zurückbleibenden Produktes handeln. Der Gewichtsverlust, der diese Verformung begleitet, spricht eher für die zweite Erklärung. Auf jeden Fall zeigt sich, daß die Lagertemperatur des Produktes auf unterhalb 1000°C begrenzt bleiben muß, was eine Grenze für den Gehalt an Spaltprodukten bedeuten würde.

Eine detaillierte Beschreibung der Versuche über die Wärme- und Strahlenbeständigkeit des Produktes wird in besonderen Berichten veröffentlicht [18, 19].

4.4 Verhalten bei Bestrahlung

Bei vollständigem Zerfall der in der keramischen Matrix enthaltenen Spaltprodukte erfährt diese eine Strahlendosis von insgesamt einigen 10^{11} rad [18]. Um die Wirkung einer Strahlendosis dieser Höhe zu studieren, wurden Proben des keramischen Produktes mit Elektronen aus einem Linearbeschleuniger mit einer Energie von 5 und 10 MeV bis zu einer Dosis von 10^{11} rad bestrahlt; die dazu erforderlichen Bestrahlungszeiten betragen 75 bzw. 55 Stunden.

Röntgenbeugungsaufnahmen zeigen in den bestrahlten Proben eine Reihe zusätzlicher Linien, die sehr nahe bei denen des β -Aluminiumoxids liegen. Sie ließen sich einer Verbindung ähnlicher Struktur mit der Zusammensetzung $\text{SrO} \cdot 6 \text{Al}_2\text{O}_3$ zuordnen, in der das Natrium des $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ durch Strontium ersetzt ist. Andere nennenswerte Veränderungen traten nicht auf [18].

Abb. 12 zeigt die oberflächlichen Veränderungen, die auftreten, wenn das Produkt bei 680°C mit 5 MeV-Elektronen

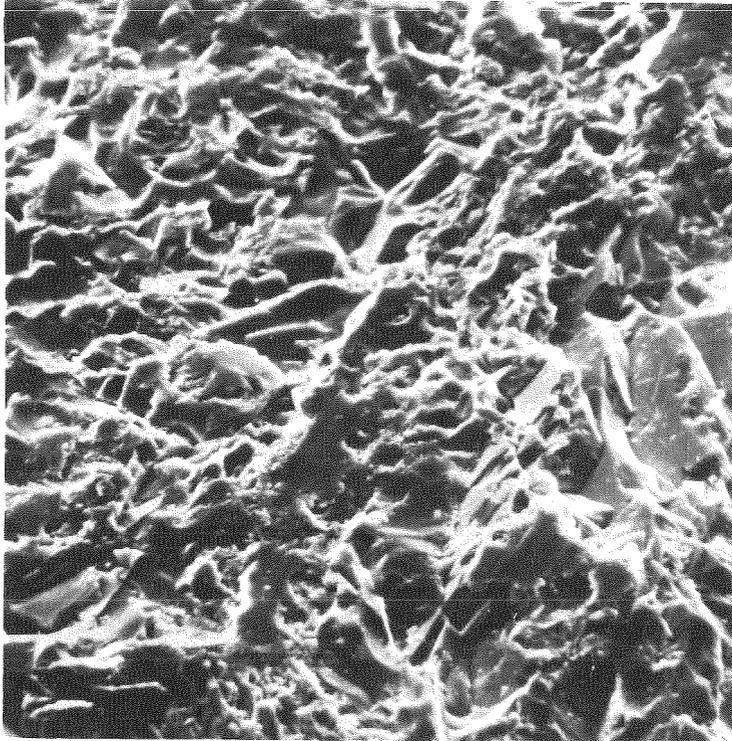
aus einem Linearbeschleuniger auf 10^{10} rad bestrahlt wird. Vermutlich bilden sich die auf der behandelten Probe sichtbaren Nadelchen durch oberflächliche Oxidation bei erhöhter Temperatur (siehe S. 34), wobei die Strahlung ohne Einfluß ist. Eine ausführliche Darstellung dieser Versuche soll einer späteren Veröffentlichung vorbehalten bleiben [19].

4.5 Auslaugverhalten

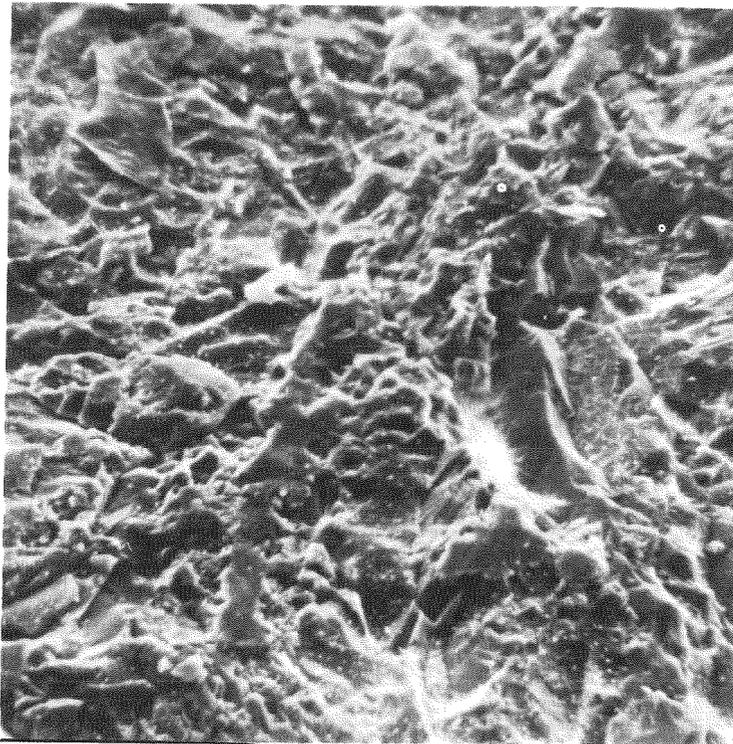
Für jedes erhaltene keramische Produkt wurde routinemäßig die Auslaugbarkeit mit Wasser bestimmt, wobei das in DIN 12111 festgelegte Prüfverfahren für die Wasserbeständigkeit von Gläsern angewendet wurde. Danach wird aus dem zu Gries zermahlene Produkt die Fraktion zwischen 0,315 und 0,5 mm ausgesiebt und 2,73 g in einen Meßkolben eingewogen, wobei die Dichte des Materials von 3,41 berücksichtigt ist. Nach Zugabe von Wasser wird 1 Stunde bei 100°C ausgelaugt und anschließend durch Titration mit N/100 Salzsäure die ausgelaugte Alkalimenge bestimmt. Nach dem Ergebnis werden die Materialien in hydrolytische Klassen wie folgt eingeteilt:

Hydrolytische Klasse	Basenabgabe [$\mu\text{val/g}$]	Basenabgabe [$\text{mg Na}_2\text{O/g}$]
1	bis 1,0	bis 0,031
2	1,0 ... 2,0	0,031 ... 0,062
3	2,0 ... 8,5	0,062 ... 0,264
4	8,5 ... 20	0,264 ... 0,620
5	20 ... 35	0,620 ... 1,085

Die Basenabgabe der untersuchten Proben lag durchweg zwischen 1,5 und 5,0 $\mu\text{val/g}$, d.h. die keramischen Produkte fallen in die hydrolytischen Klassen 2 oder 3. Höhere Werte ergeben sich lediglich bei Produkten aus Ansätzen, die einen hohen Gehalt an Aluminium haben, also links unterhalb des in Abb. 4 eingezeichneten Bereiches liegen.

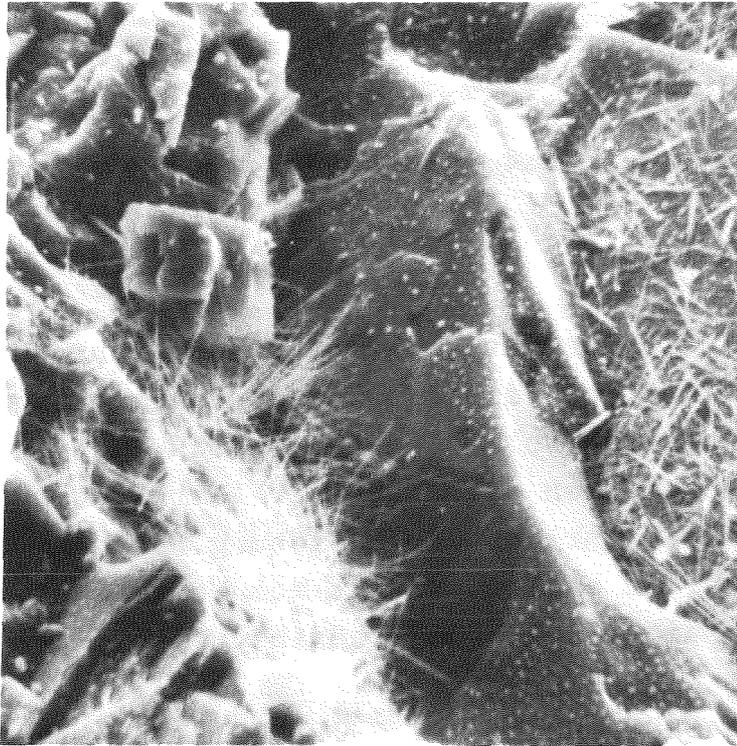


a) Vor der Behandlung (550 : 1)



b) Nach der Behandlung (540 : 1)

Abb. 12: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen des Produktes der Mangandioxid-Thermitreaktion vor und nach der gleichzeitigen Einwirkung von Wärme und Strahlung (680°C, 7,5 Stunden, 10^{10} rad, 5 MeV-Elektronen).



c) Ausschnitt aus b (2200 : 1)

Abb. 12: - Fortsetzung -

In einer Versuchsserie, die sich über mehr als zwei Jahre erstreckt hat, wurde das Langzeit-Auslaugverhalten des keramischen Materials studiert. Es wurden zwei Proben untersucht, eine grießförmige (Korngröße 0,315 bis 0,5 mm) (Probe I) und eine, die aus rechwinklig zugeschnittenen Stücken von etwa 5 mm Seitenlänge bestand (Probe II). Die in weitporige Glasfiltertiegel abgefüllten Proben wurden in einer Soxhlet-Apparatur mit destilliertem Wasser ausgelaugt; die Wassertemperatur im Extraktionsraum betrug etwa 80°C. Anfangs täglich, später wöchentlich wurden die Tiegel herausgenommen, mit Alkohol gespült, im Trockenschrank getrocknet und gewogen. Für die Auswertung wurde aus dem Gewicht der Probe (ohne Tiegel) nach t Tagen A_t und dem Anfangsgewicht A_0 der relative Gewichtsverlust $f_t = (A_0 - A_t)/A_0$ berechnet.

Der Verlauf der Auslaugung der grießförmigen Probe I läßt sich durch eine Kurve der Form

$$f = - 0,0292 + 0,0225 \cdot \sqrt{t} \quad (1)$$

gut wiedergeben [20].

Diese Gleichung ist jedoch aus theoretischen Gründen unbefriedigend. Eine Funktion, die die Zeitabhängigkeit eines Auflösenvorganges bis zum vollständigen Verschwinden der Substanz exakt wiedergeben soll, muß der Verringerung der Partikeloberfläche im Verlauf der Auflösung Rechnung tragen; sie muß sich ferner in endlicher Zeit dem Wert $f = 1$, entsprechend vollständiger Auflösung, annähern.

Von BROWNELL, ISAACSON, OGREN und GRIFFING [21] wurde eine Auslaugungsgleichung angegeben, die diesen Forderungen qualitativ nahekommt. Sie lautet in allgemeiner Form, d.h. wenn mehrere Auslaugmechanismen gleichzeitig wirken, wie folgt:

$$f_t = \sum_{i=0}^m \frac{z_i k_i t^{i/2}}{1 + k_i t^{i/2}} \quad (2)$$

$i/2$: Zeitexponent für den betrachteten Auslaugmechanismus,

k_i : dazugehörige Konstante,

z_i : Anteil der Gesamtauslaugung, der nach dem betrachteten Mechanismus verläuft.

Wird nur ein einziger Mechanismus betrachtet, z.B. die lineare Abhängigkeit von t , dann vereinfacht sich (2) zu

$$f_t = \frac{k \cdot t}{1 + k \cdot t} \quad (3)$$

Diese Funktion nähert sich für große t asymptotisch dem Wert 1, der der vollständigen Auflösung entspricht. Sie läßt sich aber nicht theoretisch ableiten, sondern nur durch ihre Eignung zur Wiedergabe experimenteller Daten rechtfertigen.

Eine Zeitfunktion, die den oben aufgestellten Forderungen exakt genügt, läßt sich wie folgt ableiten. Betrachtet sei die Auflösung eines würfelförmigen Teilchens nach einem Zeitgesetz $k \cdot t^x$, das die Auflösungsgeschwindigkeit senkrecht zur Oberfläche angibt. Da jede Würfelkante sich von beiden Seiten her nach diesem Zeitgesetz verkleinert, beträgt das Volumen des Würfels nach der Zeit t :

$$V_t = (l_0 - 2 kt^x)^3 \quad (4)$$

(l_0 : Kantenlänge des Würfels zur Zeit $t = 0$)

Für andere regelmäßig geformte Teilchen gilt

$V_t = c \cdot (l_0 - 2 kt^x)^3$, wobei z.B. bei einer Kugel $c = \pi/6$ beträgt. Bei der folgenden Betrachtung fällt dieser Formfaktor heraus und braucht daher nicht weiter berücksichtigt werden.

Aus (4) läßt sich die relative Volumenabnahme, die dem relativen Gewichtsverlust f gleichzusetzen ist, wie folgt berechnen:

$$f = \frac{V_0 - V_t}{V_0} = 8 \frac{k^3}{l_0^3} t^{3x} - 12 \frac{k^2}{l_0^2} t^{2x} + 6 \frac{k}{l_0} t^x \quad (5)$$

Der allgemeine Verlauf dieser Kurve, die die gesuchte Zeitfunktion darstellt, ist in Abb. 13 wiedergegeben.

Der Punkt A, an dem $f = 1$ ist, d.h. das betrachtete Teilchen sich vollständig aufgelöst hat, läßt sich wie folgt charakterisieren. Durch Differenzieren von (5) erhält man:

$$\frac{df}{dt} = 24 \frac{k^3}{l_0^3} \cdot x \cdot t^{3x-1} - 24 \frac{k^2}{l_0^2} x \cdot t^{2x-1} + 6 \frac{k}{l_0} x \cdot t^{x-1} \quad (6)$$

Setzt man diesen Ausdruck gleich Null, dann kann man durch $6 \frac{k}{l_0} x \cdot t^{x-1}$ dividieren und erhält:

$$4 \frac{k^2}{l_0^2} t^{2x} - 4 \frac{k}{l_0} t^x + 1 = 0 \quad (7)$$

(7) läßt sich als quadratische Gleichung für t^x auffassen und führt dann zu der Lösung

$$t^x = \frac{1}{2} \frac{l_0}{k} \quad \text{oder} \quad t = \left(\frac{1}{2} \frac{l_0}{k} \right)^{1/x} \quad (8)$$

Dieser Wert eingesetzt in (5) ergibt $f = 1$, stellt also die Abszisse von A dar. Ferner läßt sich zeigen, daß im Punkte A nicht nur die erste, sondern auch die zweite Ableitung gleich Null ist, d.h. A ist ein Wendepunkt der Funktion (5). (5) beschreibt damit zwischen dem Nullpunkt und A die Auflösung eines Teilchens und erfüllt die eingangs aufgestellten Forderungen.

Auf den konkreten Fall der Auslaugung einer grießförmigen Probe angewendet, muß man lediglich die vereinfachende Annahme machen, daß alle Grießpartikel die gleiche Größe und Gestalt haben. Gleichung (5) gilt nämlich unverändert weiter, wenn beliebig viele gleichartige Partikel gleichzeitig aufgelöst werden.

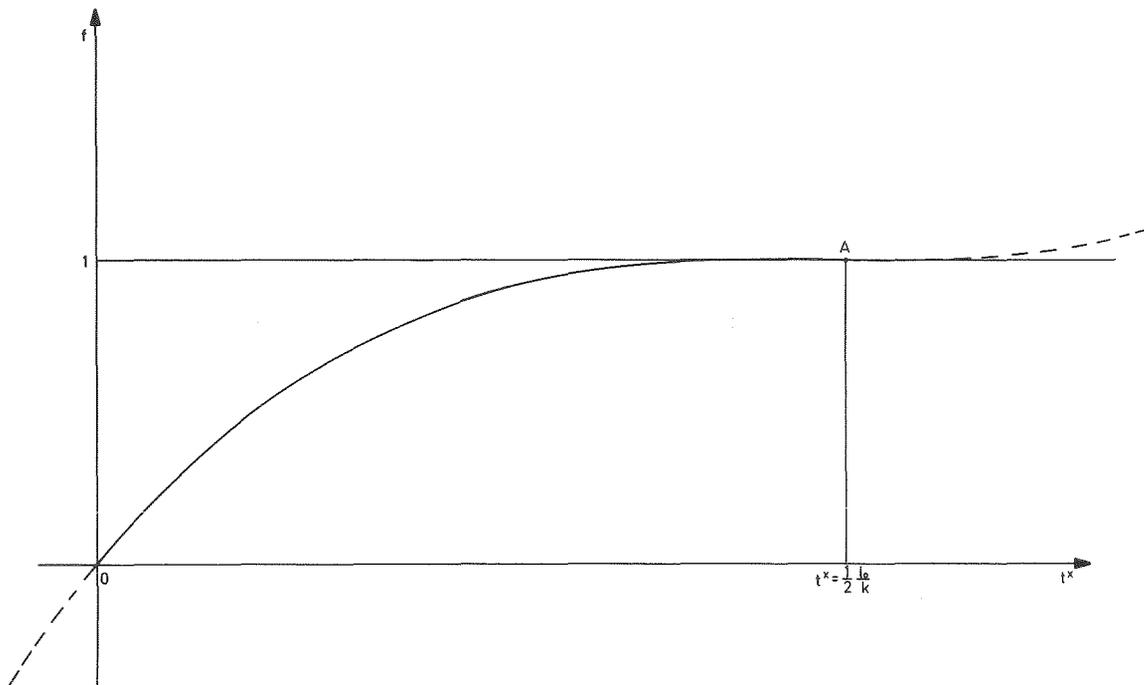


Abb. 13: Allgemeiner Verlauf der Funktion

$$f = 8 \left(\frac{k}{I_0}\right)^3 t^{3x} - 12 \left(\frac{k}{I_0}\right)^2 t^{2x} + 6 \frac{k}{I_0} t^x$$

Mit der Konstanten $K = \frac{k}{I_0}$ gilt:

$$f = 8 K^3 t^{3x} - 12 K^2 t^{2x} + 6 K t^x \quad (9)$$

Aus den gemessenen Werten für t und f läßt sich durch Anwendung der Forderung, daß die Summe der Quadrate der Abweichungen ein Minimum sein soll, mit einem gewissen Rechenaufwand folgendes Ergebnis ableiten:

$$K = 0,00153 \quad x = 0,675$$

Abbildung 14 zeigt den Verlauf der Funktion (9), wenn diese Werte eingesetzt werden, im Vergleich mit einer Auswahl der

gemessenen Punkte. Nach (8) läßt sich der Zeitpunkt der vollständigen Auflösung berechnen zu

$$t = \left(\frac{1}{2 \cdot 0,00153} \right)^{1/0,675} = 5307 \text{ Tage (14,5 Jahre)}.$$

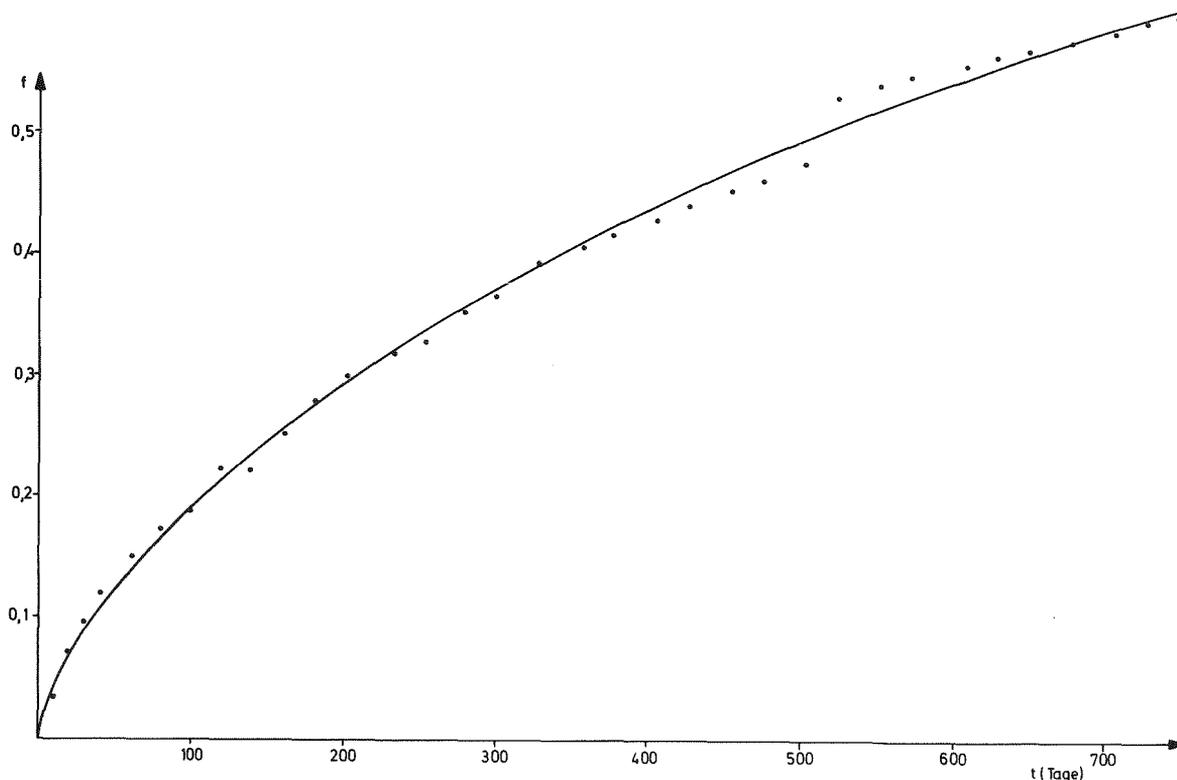


Abb. 14: Verlauf der Auswaschung einer grießförmigen Probe des Produktes aus der Mangandioxid-Thermitreaktion

Von der grobstückigen Probe II wurden, wie Abbildung 15 zeigt, im Laufe von zwei Jahren weniger als 4 % aufgelöst. Nimmt man an, daß die Auflösung nach dem gleichen Zeitexponenten verläuft wie bei Probe I, und betrachtet die Probenoberfläche als konstant, dann läßt sich die Auslaugung durch ein Zeitgesetz

$$f = a + b \cdot t^x \quad (10)$$

mit $a = 0,00137$, $b = 0,000407$, $x = 0,675$
wiedergeben, wie in Abbildung 15 eingezeichnet.

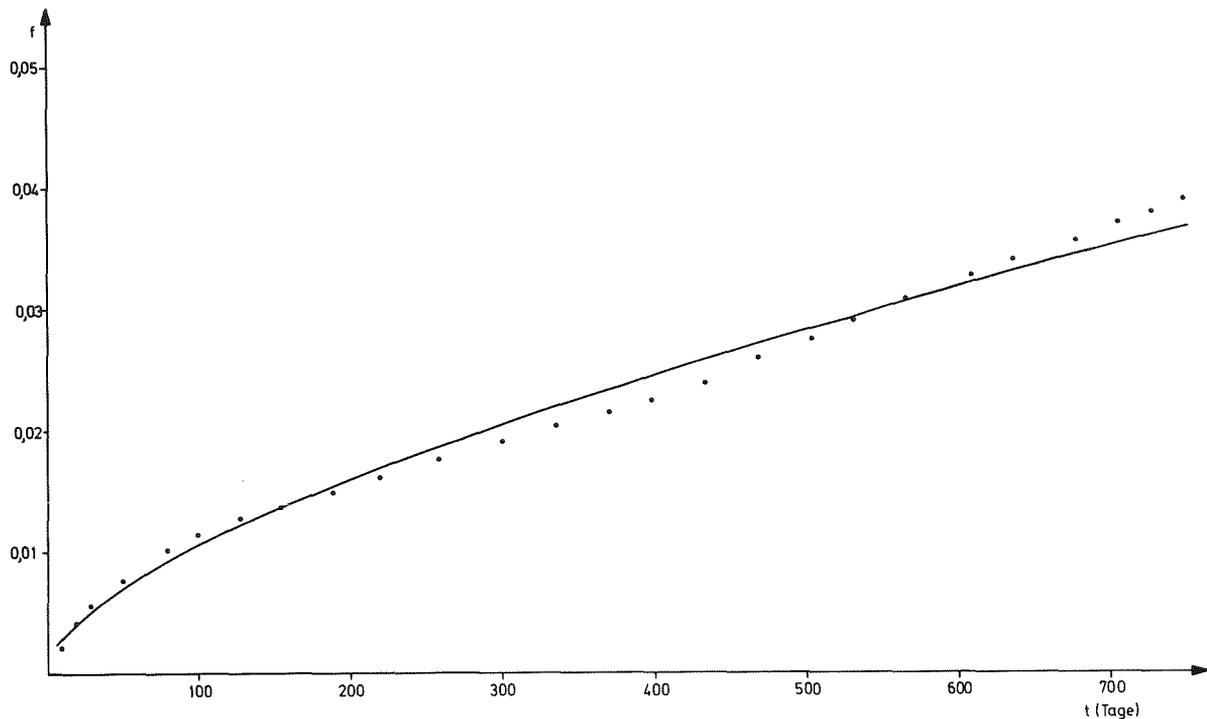


Abb. 15: Verlauf der Auswaschung einer großstückigen Probe des Produktes aus der Mangandioxid-Thermitreaktion

Die Konstante k , die in (4) und (5) auftritt und ein Maß für die Abtragungsgeschwindigkeit senkrecht zur Oberfläche ist, hängt mit b wie folgt zusammen:

$$k = \frac{A_0 \cdot b}{d \cdot S} \quad [\text{cm} \cdot \text{d}^{-X}] \quad (11)$$

Mit den Werten, die für Probe II gelten (Anfangsgewicht $A_0 = 16,116 \text{ g}$, Dichte $d = 3,4$, Oberfläche $S = 41,4 \text{ cm}^2$), ergibt sich $k = 4,7 \cdot 10^{-5}$. Aus den Ergebnissen für Probe I errechnet sich mit einem mittleren Durchmesser von $l_0 = \sqrt{0,05 \cdot 0,0315} \text{ [cm]}$: $k = K \cdot l_0 = 0,00153 \cdot 0,0397 = 6,1 \cdot 10^{-5}$; eine befriedigende Übereinstimmung.

Für die Gesamt-Auswaschrates $R(t)$ in $\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{d}$, die wegen des nicht-linearen Auslaugmechanismus zeitabhängig ist, ergibt sich mit $k = 4,7 \cdot 10^{-5}$ folgender Wert:

$$R(t) = k \cdot d \cdot x \cdot t^{x-1} = 1,1 \cdot 10^{-4} \cdot t^{-0,325} \left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^2 \cdot \text{d}} \right] \quad (12)$$

Ein Zeitexponent $x < 1$, wie er bei den hier untersuchten Proben auftritt, bedeutet physikalisch, daß mit fortschreitender Zeit in zunehmendem Maße eine Barriere wirksam wird, die der Auflösung entgegengesetzt wirkt. In Anbetracht der großen Zahl von Bestandteilen und der komplizierten Struktur des Produktes ist es nicht verwunderlich, daß kein einfaches Zeitgesetz vorliegt; vielmehr dürfte der Wert $x = 0,675$ durch eine Überlagerung mehrerer unbekannter Auslaugmechanismen zustande kommen.

Der vorwiegend aus Mangan bestehende Metallregulus, der bei der Thermitreaktion neben der keramischen Phase entsteht, wurde ebenfalls auf seine Beständigkeit gegenüber verschiedenen Lösungen untersucht. Nach 7 Tagen stehen bei Raumtemperatur wurden folgende Gewichtsänderungen gemessen:

<u>Lösung</u>	<u>Gewichtsänderung</u> [mg/cm^2]
2 N Salzsäure	- 1,0
2 N Salpetersäure	- 1,4
dest. Wasser	- 0,13
gesättigte Kochsalzlösung	+ 0,2
2 N Natronlauge	- 0,13

Bei den beiden zuletzt genannten Lösungen überzog sich das Metall mit einer festhaftenden braunen Oxidschicht. Man muß daher annehmen, daß der chemische Angriff stärker ist als durch diese Werte angezeigt wird, weil er durch das Gewicht der Oxidschicht kompensiert wird.

4.6 Andere Untersuchungen

4.6.1 Wärmeleitfähigkeit

Die Wärmeleitfähigkeit des keramischen Produktes wurde an unbestrahlten und bestrahlten Proben gemessen. Das verwendete Gerät war das Modell TCCGM der Dynatech Corporation. Zylindrische Proben von 25,4 mm Länge und 25,4 mm Durchmesser wurden hergestellt und in einem Linearbeschleuniger mit Elektronen der Energie 10 MeV bis auf eine Gesamtdosis von 10^{10} bzw. 10^{11} rad bestrahlt. Abbildung 16 zeigt den Temperaturverlauf der Wärmeleitfähigkeit unbestrahlter und bestrahlter Proben. Die Kurve für die unbestrahlte Probe liegt um fast den Faktor 2 höher als die von Borosilikatgläsern, wie sie für die Spaltproduktverfestigung vorgesehen sind [22]. Eine Bestrahlung auf 10^{10} rad zeigt keine nennenswerte Wirkung; dagegen bewirkt eine Bestrahlung auf 10^{11} rad eine Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit um eine Größenordnung. Das bedeutet, daß unter den Bedingungen der Endlagerung die Ableitung der Zerfallswärme durch die Strahleneinwirkung gefördert wird.

4.6.2 Dilatometrie

Der Verlauf der Wärmeausdehnung stabförmiger Probekörper wurde an mehreren Proben gemessen. Der Verlauf der Dilatationskurven eines Probekörpers im Temperaturbereich bis zu 800°C ist in Abbildung 17 dargestellt. Vermutlich wegen Ungleichmäßigkeiten im Kristallgefüge sind die Kurven nicht genau reproduzierbar. Bemerkenswert ist jedoch in allen Fällen die Kontraktion unmittelbar oberhalb der Normaltemperatur, die so weit reicht, daß erst bei etwa 660°C die ursprüngliche Länge wieder erreicht ist.

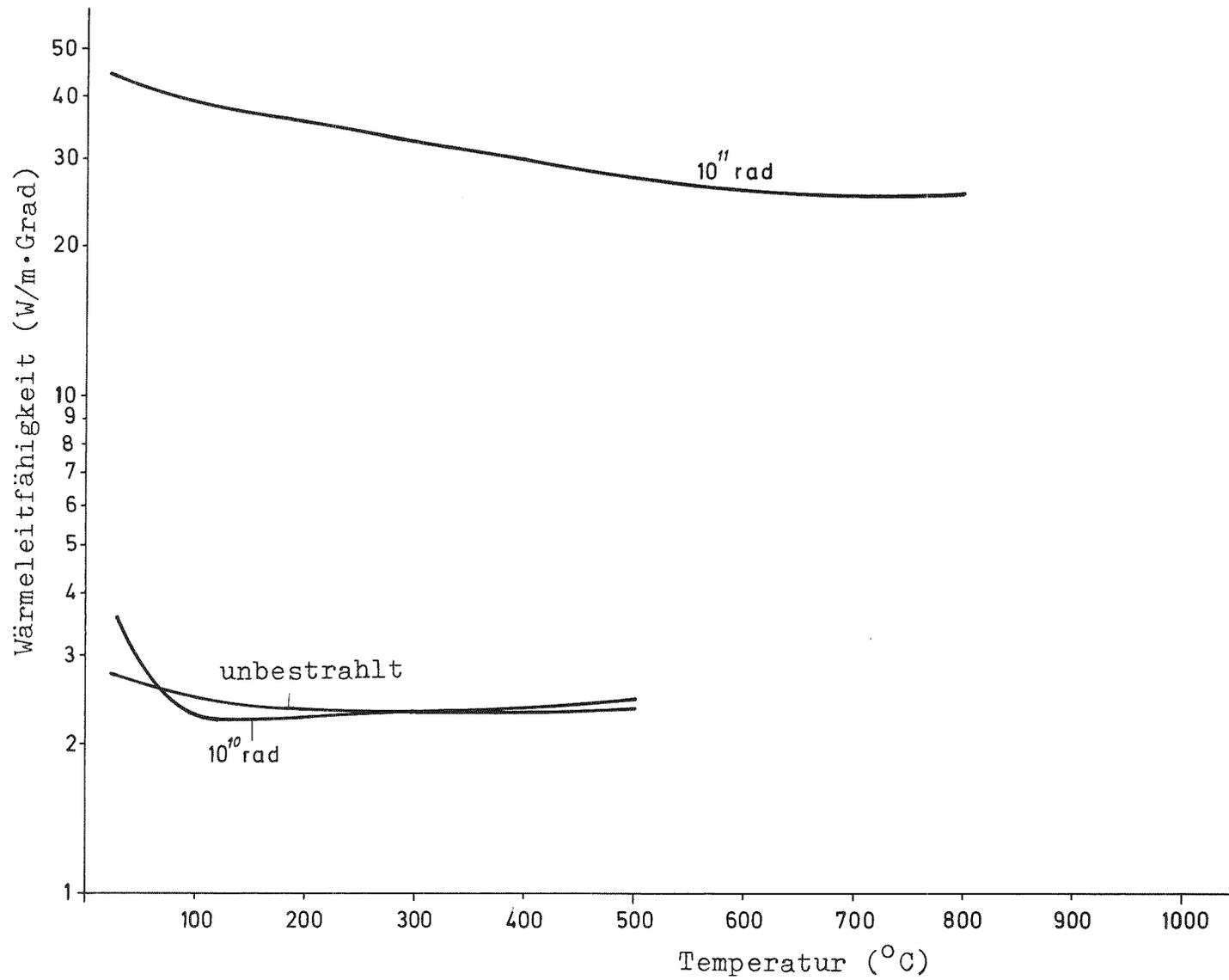


Abb. 16: Temperaturverlauf der Wärmeleitfähigkeit unbestrahlter und bestrahlter Proben aus der Mangandioxid-Thermitreaktion.

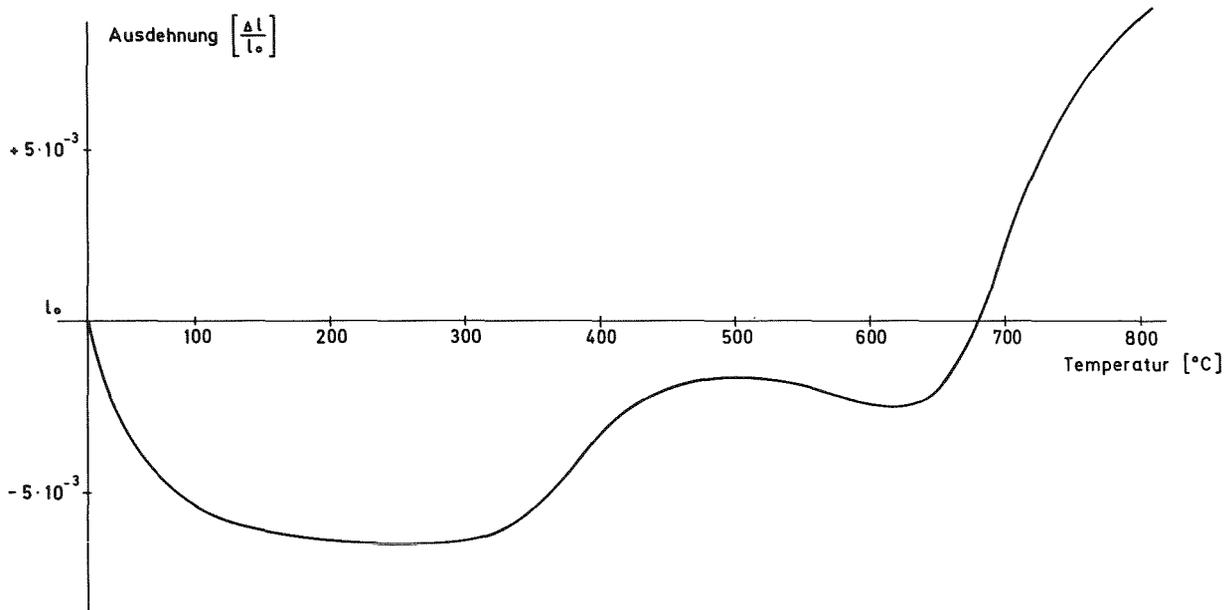


Abb. 17: Wärmeausdehnung eines Probekörpers aus der Mangandioxid-Thermitreaktion

Die Erscheinung eines negativen Wärmeausdehnungskoeffizienten ist bei verschiedenen keramischen Materialien bekannt [23], z.B. bei Eukryptit, einem Bestandteil kommerzieller Glaskeramiken. Ihre Bedeutung für die spaltproduktthaltige Keramik liegt darin, daß sie dieser eine hohe Temperaturwechselbeständigkeit verleiht. So läßt sich ein auf 1200°C erhitztes Probestück mit kaltem Wasser abschrecken, ohne zu zerspringen.

5. Schlußbemerkung

Das hier vorgestellte Thermitverfahren zur Verfestigung hochaktiver Spaltproduktlösungen bildet insbesondere in der Variante der Mangandioxid-Aluminium-Thermitreaktion eine interessante Alternative zur Einschmelzung in Glas. Wie Tabelle 9 zeigt, ist das Thermitprodukt in einigen wichtigen Eigenschaften dem Glas deutlich überlegen. Darüber hinaus ist hervorzuheben, daß das Verfahren für große Durchsätze

geeignet und zu kontrollieren ist; vor allem entfällt die langwierige Wärmenachbehandlung, die bei der Glasherstellung erforderlich ist.

Die in diesem Bericht beschriebenen Laborversuche sind inzwischen auf eine inaktive Pilotanlage übertragen worden, in der Versuche mit Ansätzen bis zu 18 kg durchgeführt werden können. Eine Serie von Versuchen in dieser Anlage verlief erfolgreich; über die Ergebnisse soll gesondert berichtet werden.

Tab. 9: Einige wichtige Eigenschaften des Thermitproduktes im Vergleich mit Gläsern

	Thermit- produkt	Borosilikat- glas	Phosphat- glas
Erweichungspunkt[°C]	> 1600	575	450
Wärmeleitfähigkeit [W·cm ⁻¹ ·Grad ⁻¹]	2,1	1,2	1,0
Dichte [g·cm ⁻³]	3,4	2,8	2,8
Auslaugrate für Na ₂ O [mg/g] *)	0,1	0,3	-
Struktur	kristallin	amorph	amorph

*) unter den Bedingungen von DIN 12111

Literatur

- [1] G.BOECKER, DBP 1166946
- [2] V.G.VERESKUNOV, K.P.ZAKHAROVA, P.V.ZIMAKOV,
V.V.KULICHENKO, YU.P.MARTYNOV, YU.V.SOROKIN
Proceedings of a Symposium on the Disposal of Radio-
active Wastes into the Ground, Vienna, 29 May-2 June 1967.
IAEA, Vienna, 1967, S. 455-461.
In deutscher Übersetzung: KFK-tr-267.
- [3] K.P.ZAKHAROVA, G.M.IVANOV, V.V.KULICHENKO, N.V.KRY-
LOVA, YU.V.SOROKIN, M.I.FEDOROVA,
Atomnaya Energiya 24, 475 (1968)
- [4] M.L.SPECTOR, E.SURIANI, G.L.STUKENBROEKER,
I & EC Process Design and Development 7, 117 (1968)
- [5] G.L.STUKENBROEKER, E.SURIANI,
USP 3451940
- [6] M.J.KUPFER, W.W.SCHULZ
ARH-2458 (1972)
- [7] R.E.ISAACSON, L.E.BROWNELL,
ARH-SA-126 (1972)
- [8] R.E.ISAACSON, L.E.BROWNELL,
ARH-SA-222 (1975)
- [9] G.RUDOLPH, J.SAIDL, S.DROBNIK, W.GUBER, W.HILD,
H.KRAUSE, W.MÜLLER,
KFK-1743 (1972)

- [10] W.GUBER, W.DIEFENBACHER, W.HILD, H.KRAUSE, E.SCHNEIDER,
G. SCHUBERT
KFK-1742 (1972)
- [11] KFK-2000 (1974), S. 54
- [12] E.D.HESPE,
Atomic Energy Review 9, 195 (1970)
- [13] KFK-1346 (1971), S. 40
- [14] KFK-2000 (1974), S. 37
- [15] K.J.D.MACKENZIE,
J. Brit. Ceram. Soc. 5, 183 (1968)
- [16] P.V.GELD, R.M.LERINMAN,
Zhur. Prikl. Khim. 23, 1191 (1950)
- [17] R.C.DEVRIES, W.L.ROTH,
J. Amer. Ceram. Soc. 52, 364 (1969)
- [18] S.R.HUSAIN, G.RUDOLPH, W.HILD,
KFK-2162 (1975)
- [19] S.R.HUSAIN, G.RUDOLPH, W.HILD,
KFK-Bericht (in Vorbereitung)
- [20] KFK-2212 (1975), S. 84
- [21] L.E.BROWNELL, R.E.ISAACSON, W.E.OGREN, D.E.GRIFFING,
ARH-SA-178 (1974)

[22] KFK-1500 (1972), S. 49

[23] E.J.SMOKE, J.Amer.Ceram.Soc. 34, 87 (1951)