



KfK 2721
August 1979

Herstellung und Charakterisierung eines verbesserten Borosilikatglases zur Verfestigung von hochradioaktiven Spaltproduktlösungen (HAW)

**Teil 1:
Untersuchungen von
25 Borosilikatglasprodukten zur Auswahl
eines verbesserten Borosilikatglases**

W. Guber, M. Hussain, L. Kahl,
G. Ondracek, J. Saidl, Th. Dippel

Abteilung Behandlung radioaktiver Abfälle
Institut für Material- und Festkörperforschung
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE
- ABTEILUNG BEHANDLUNG RADIOAKTIVER ABFÄLLE -
- INSTITUT FÜR MATERIAL- UND FESTKÖRPERFORSCHUNG -

Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

KfK 2721

Herstellung und Charakterisierung eines verbesserten
Borosilikatglases zur Verfestigung von hochradioaktiven
Spaltproduktlösungen (HAW)

Teil 1

Untersuchungen von 25 Borosilikatglasprodukten zur Aus-
wahl eines verbesserten Borosilikatglases

W. Guber, M. Hussain, L. Kahl, G. Ondracek, J. Saidl
Th. Dippel

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
ISSN 0303-4003

Zusammenfassung

Herstellung und Charakterisierung eines verbesserten Borosilikatglases zur Verfestigung von hochradioaktiven Spaltproduktlösungen (HAW)

Ausgehend von mehrjährigen Erfahrungen bei Laborexperimenten und verfahrenstechnischen Untersuchungen zur Herstellung und Charakterisierung des Borosilikatglases VG 98 als Matrix für die Verfestigung hochradioaktiver Spaltproduktlösungen (HAW) wurde ein in den wesentlichen Eigenschaften verbessertes Borosilikatglas erarbeitet. Dazu wurden die Glasbestandteile variiert, deren Anteil im Glas die Eignung für die Endlagerung und den Herstellungsprozeß wesentlich beeinflussen. Bei Berücksichtigung von Gd_2O_3 -haltigem Abfall führte dies zu 25 verschiedenen Grundgläsern. Mit den Grundgläsern und jeweils 15 Gew.-% inaktiven HAW-Oxiden wurden in möglichst vollständiger Anlehnung an den technischen Herstellungsprozeß 25 Borosilikatglasprodukte im Labor erschmolzen. Von den Produkten wurden die Dichte, die Wärmeleitfähigkeit, die thermische Dehnung, charakteristische Temperaturen, die Viskosität, die spezifische Wärme, die Verdampfungsverluste aus der Glas- schmelze, die elektrische Leitfähigkeit, die mechanische Festigkeit, die hydrolytische Beständigkeit, das Kristallisationsverhalten und die Neigung zur Bildung weiterer Phasen bestimmt. Aufgrund der erhaltenen Einzelwerte wurden die Glasprodukte GP 98/12 (ohne Gd_2O_3) und GP 98/26 (mit Gd_2O_3) als verbesserte Matrixgläser zur weiteren Charakterisierung ausgewählt. Dabei stand nach Wichtung aller untersuchten Eigenschaften die hydrolytische Beständigkeit, die Viskosität bei 1420 K, die Kristallisationsneigung und die Neigung zur Bildung weiterer Phasen im Vordergrund.

Summary

Preparation and Characterization of an Improved Borosilicate Glass Matrix for the Incorporation of high level radioactive Waste (HAW).

On the basis of laboratory and technical experience with the preparation and the characterization of borosilicate glasses as solidification matrix for high level radioactive waste solution (HAW), a borosilicate glass composition with optimum properties has been developed.

Keeping in view the technical and final storage requirements, a number of glass compositions with varying proportions of influential components as Al, Mg, Na were prepared and thoroughly investigated for certain parameters as specific gravity, thermal conductivity, impact resistance, thermal expansion, viscosity, characteristic temperature points, specific heat, evaporation losses from the melt, electrical conductivity, leach resistance, tendency toward recrystallization and second phase formation. All the compositions (some with different amounts of Gd_2O_3 , an expected neutron poison) contained 15 wt. % simulated HAW oxides. Samples for investigation were fabricated very close to the actual process conditions of vitrification.

Two glass products GP12 and GP26 (3.7% Gd_2O_3) have been selected out of 25 glasses as the optimised products for further thorough investigations. Leach resistance, viscosity at 1420 K, tendency towards recrystallization and second phase formation were the most important deciding factors.

Résumé

Préparation et caractérisation d'un verre borosilicaté amélioré pour la solidification de solutions hautement radioactives de produits de fission (HAW)

Un verre borosilicaté a été développé dont les caractéristiques essentielles ont été considérablement améliorées du point de vue de son utilisation comme matrice pour la solidification de solutions hautement radioactives de produits de fission (HAW). Ce verre amélioré est le résultat de l'expérience acquise pendant plusieurs années d'études, au laboratoire et à l'échelle pilote, sur la préparation et la caractérisation du verre borosilicaté VG 98.

Pour y arriver, on a fait varier les composants du verre dont les teneurs influent sur les propriétés requises pour le stockage final de produit dans des formations salines et pour la technologie de fabrication. En tenant compte de l'addition de Gd_2O_3 comme poison neutronique, on aboutit à 25 compositions de base différentes. Avec l'addition à chacune d'elles de 15 % en poids d'oxydes HAW, inactifs, on a fondu au laboratoire 25 produits de verre borosilicaté, en se rapprochant le plus exactement possible du procédé de fabrication industrielle.

On a déterminé les valeurs suivantes des produits: densité, conductibilité thermique et électrique, dilatation thermique, températures caractéristiques, viscosité, chaleur spécifique, pertes par évaporation de la masse fondue, résistance mécanique, stabilité hydrolytique, comportement à la cristallisation et tendance à la formation d'autres phases.

Sur la base des valeurs individuelles obtenues, on a choisi comme matrice de verre optimale, pour la caractérisation ultérieure, les produits GP 98/12 sans Gd_2O_3 et GP 98/26 (avec Gd_2O_2). Pour ce choix, on a attaché la plus grande importance aux caractéristiques suivantes: la stabilité hydrolytique, la viscosité à 1420 K, la tendance à la cristallisation et à la formation d'autres phases.

Resumen

Producción y caracterización de un vidrio al borosilicato optimado para la incorporación de los productos de fisión contenidos en los residuos líquidos de alta actividad (HAW)

Se ha desarrollado un vidrio al borosilicato cuyas propiedades esenciales han sido optimadas, desde el punto de vista de su utilización como matriz para la incorporación de los productos de fisión contenidos en los residuos líquidos de alta actividad (HAW). Este vidrio mejorado es el resultado de la experiencia acumulada durante varios años de investigación, a escala de laboratorio y planta piloto, sobre la caracterización y producción del vidrio al borosilicato tipo VG 98.

Para ello se han variado las proporciones de los distintos componentes que influyen sobre las propiedades del vidrio, tanto en su etapa de fabricación como en la disposición final del producto en formaciones salinas. Considerando la adición de Gd_2O_3 , como captador de neutrones, se han establecido 25 composiciones básicas diferentes de vidrio. Cada una de ellas con la correspondiente adición del 15 % en óxidos HAW, inactivos, se han fundido, en laboratorio, aproximando las condiciones térmicas, en todo lo posible, a las del proceso de fabricación a escala técnica.

En los 25 productos obtenidos se han realizado las determinaciones siguientes: densidad, conductividad térmica y eléctrica, dilatación térmica, temperaturas características, viscosidad, calor específico, pérdida por evaporación de la masa fundida, resistencia mecánica, estabilidad en agua, desvitrificación y tendencia a la formación de otras fases que dan lugar a heterogeneidades.

El estudio de los resultados obtenidos ha conducido a la elección como matriz vítrea óptima, para su caracterización posterior, los productos GP 98/12 y GP 98/26 (con Gd_2O_3). Las propiedades que mayor influencia han tenido en la elección son la estabilidad en agua, la viscosidad a 1420 K y las tendencias a desvitrificarse y a la formación de fases heterogéneas.

Inhaltsverzeichnis

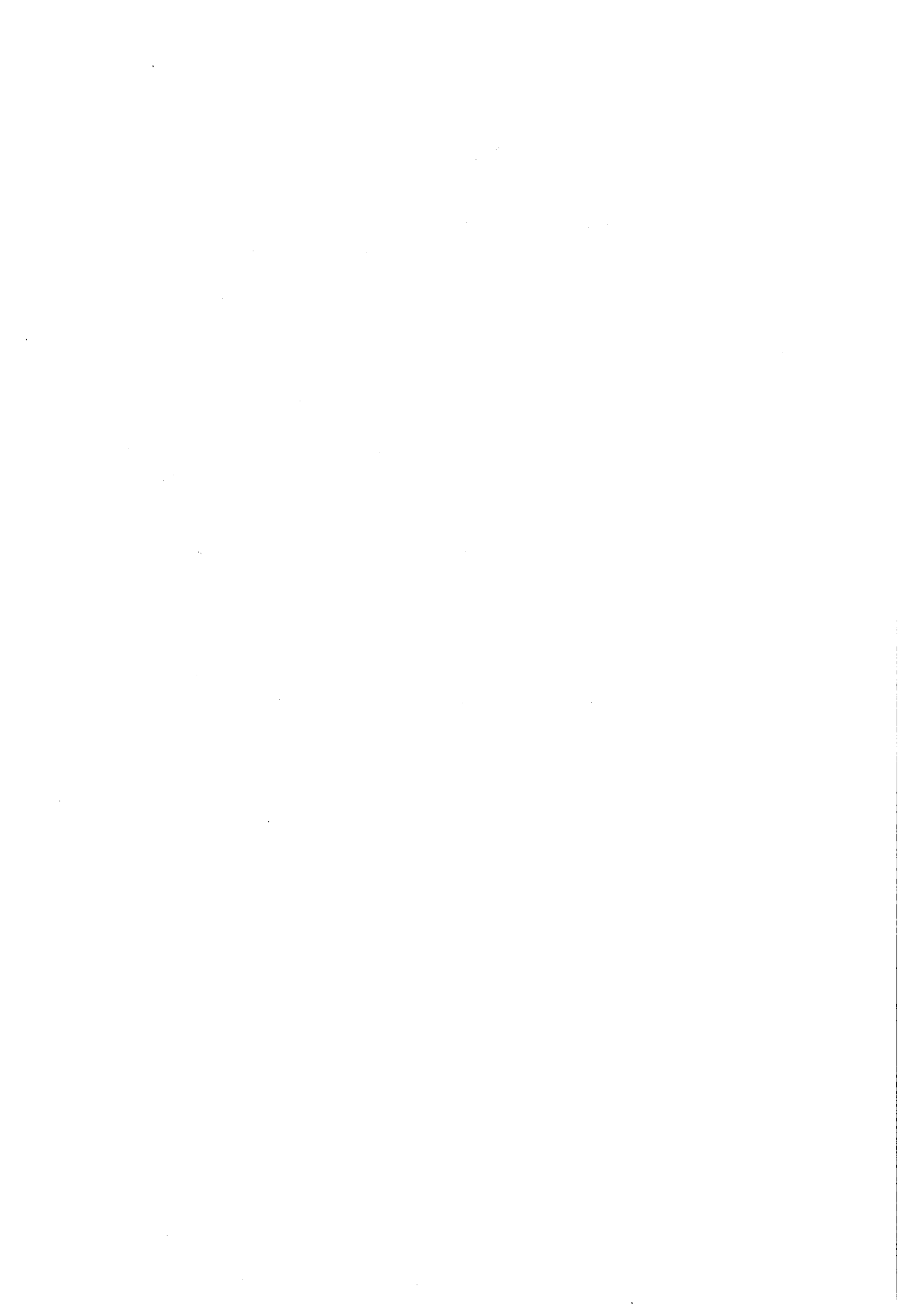
1. Einleitung
2. Zusammensetzung und Herstellung der Borosilikatgläser
 - 2.1 Zusammensetzung der modifizierten Borosilikatgläser
 - 2.2 Herstellung der modifizierten Borosilikatgläser
3. Charakterisierung der Borosilikatglasprodukte
 - 3.1 Dichte
 - 3.2 Thermische Daten
 - 3.2.1 Viskosität
 - 3.2.2 Schmelztemperatur
 - 3.2.3 Thermische Dehnung und charakteristische Temperaturen
 - 3.2.4 Wärmeleitfähigkeit
 - 3.2.5 Verdampfungsverluste
 - 3.2.6 Spezifische Wärme
 - 3.3 Elektrische Leitfähigkeit
 - 3.4 Mechanische Festigkeit
 - 3.5 Hydrolytische Beständigkeit
 - 3.6 Kristallisationsverhalten
4. Auswahl der verbesserten Glasprodukte
5. Weitere Untersuchungen

Tabellenverzeichnis

- 1 Zusammensetzung der I WW-Lösung
- 2 Charakteristik der GP 98- und GP 38-Glasprodukte
- 3 a, b Zusammensetzung der modifizierten GP 98-Glasprodukte
- 4 a, b Physikalisch-chemische Daten der modifizierten GP 98-Glasprodukte
- 5 Zusammensetzung und Eigenschaften der ausgewählten Glasprodukte

Verzeichnis der Abbildungen

- Abb. 1 Viskosität der Glasschmelzen der Glasprodukte GP 98 in Abhängigkeit von der Temperatur
- Abb. 2 Temperaturabhängigkeit der thermischen Ausdehnung der Glasprodukte GP 98
- Abb. 3 Temperaturabhängigkeit der Verdampfungsgeschwindigkeit der Glasmasse aus der Schmelze
- Abb. 4 Änderung der elektrischen Leitfähigkeit der Glasschmelzen der Glasprodukte GP 98 mit der Temperatur
- Abb. 5 Zeitverlauf der Soxhletauslaugrate des Glasproduktes GP 98/12
- Abb. 6 Vorrichtung zur Prüfung der Schlagfestigkeit
- Abb. 7 Oberfläche eines hochaktiven Borosilikatglasproduktes GP 98 (REM-Aufnahme, 20.000-fach)
- Abb. 8 Mikrosondenaufnahme des Glasproduktes GP 98/8, CaMoO_4 -Ausscheidung
- Abb. 9 Mikrosondenaufnahme des Glasproduktes GP 98/9, CaTiO_3 -Ausscheidung



1. Einleitung

Die sichere Konditionierung und Endlagerung der bei der Wiederaufarbeitung bestrahlter Kernbrennstoffe anfallenden radioaktiven Spaltprodukte und Aktinidenelemente ist ein wichtiger Beitrag zur friedlichen Nutzung der Kernenergie. Besonders die hochaktiven Abfallösungen (HAW), die 99% der festen Spaltprodukte, dazu Np, Am, Cm und geringe Mengen an U und Pu sowie Aktivierungs- und Korrosionsprodukte enthalten, müssen verfestigt und über lange Zeiträume vollständig von der Biosphäre isoliert werden. Die spezifische α/β -Aktivität des konzentrierten HAW (1 WW) beträgt ca. 1000 Ci/l, die entsprechende α -Aktivität ca. 10 Ci/l. Die Zusammensetzung des 1 WW gibt Tab. 1 wieder.

Nach heutigem Stand der Kenntnis ist die Verfestigung zu einem Borosilikatglasprodukt ⁺⁾ die sicherste und am weitesten entwickelte Methode der Konditionierung des 1 WW. Für die Verglasung des 1 WW wurde in den zurückliegenden Jahren im Kernforschungszentrum Karlsruhe das Borosilikatglas VG 98 ⁺⁾ entwickelt. Dieses Glas entsprach in seinen Eigenschaften besonders den Erfordernissen der Aufnahmefähigkeit für HAW-Oxide ⁺⁾ von 20 - 25 Gew.-% und der guten Anpassung an den technologischen Herstellungsprozeß. Die ursprüngliche Verwendung eines metallischen Schmelzers (1) verlangte eine Schmelztemperatur von 1370 K und für den Abguß des Glases in Stahlkokillen eine Viskosität 10 Pa.s bei 1270 K. Die chemische und mechanische Stabilität des Endproduktes hatte gegenüber diesen Anforderungen eine untergeordnete Bedeutung.

In der letzten Zeit wird der Beständigkeit der HAW-Glasblöcke gegen Wasser und Salzlauge erhöhte Bedeutung beigemessen. Das hat zur Folge, daß die chemische Stabilität bei der Beurteilung des Endproduktes stärker in den Vordergrund getreten ist. Daher erschien eine Verbesserung des bisherigen Borosilikat-

⁺⁾ Erklärung am Ende des Textes

glasproduktes angebracht. Dem kam entgegen, daß der metallische Schmelzofen zugunsten eines Keramikschrnelzers (2), in dem höhere Schmelztemperaturen möglich sind, aufgegeben wurde. Bei höheren Temperaturen hergestellte Gläser sind chemisch stabiler.

Ausgehend von früheren Arbeiten (3) wird in der vorliegenden Arbeit der Versuch beschrieben, die bei KfK/ABRA entwickelte Borosilikatmatrix VG 98 ⁺⁾ so zu modifizieren, daß sie den gewandelten Herstellungs- und Produkthanforderungen genügt. Das bedeutet, daß das Glasprodukt nicht nur aus der Sicht der Endlagerung hinreichende chemische und physikalische Eigenschaften aufweisen, sondern auch unter vertretbaren technologischen Bedingungen herstellbar sein muß.

Aufgrund von Temperaturrechnungen (4), Temperaturfeldversuchen im Salzbergwerk ASSE II (5) und Betrachtungen über die Auslegungen eines Lagerfeldes für HAW-Glasblöcke, erscheint die Verringerung des HAW-Oxidgehaltes in den Produktgläsern von ursprünglich 20 - 25 Gew.-% auf 15 Gew.-% vorteilhaft. Dadurch wird die Temperaturbelastung des zukünftigen Endlagers vermindert, die Produktqualität verbessert und die Gefahr der Phasenbildung bei der Glasherstellung verringert.

Da noch nicht feststeht, ob Gd bei der Auflösung der Brennelemente als Neutronengift zugesetzt wird, ist es notwendig, ein Borosilikatglasprodukt mit Gd_2O_3 und eines ohne Gd_2O_3 zu entwickeln.

2. Zusammensetzung und Herstellung der Borosilikatgläser

Wegen ihrer chemischen und mechanischen Stabilität dienten Gläser wie Pyrex oder Duran als Vorbild für Glasmatrizes zur HAW-Verfestigung. Die Schmelztemperaturen von Pyrex oder Duran-glas sind mit ca. 1870 K aber zu hoch. Die angestrebte Ofen-

⁺⁾ Erklärung am Ende des Textes

standzeit von mindestens 2 Jahren und eine möglichst geringe Verdampfung von aktiven Bestandteilen aus dem Schmelzbad machten Schmelztemperaturen von 1270 - 1470 K beim Verglasungsprozeß notwendig. Die Herabsetzung der Schmelztemperaturen wurde durch die Zugabe von B_2O_3 und Alkalioxide (Anteile zwischen 10 - 25 Gew.-%) erreicht. Die daraus resultierenden Borosilikatgläser haben zudem den Vorteil einer ausgeprägten Aufnahmefähigkeit für HAW-Oxide gegenüber den rein silicatischen Gläsern.

Ein allgemein anwendbares, optimales Borosilikatglasprodukt läßt sich jedoch nicht definieren, da der I WW eine Vielzahl von Elementen mit unterschiedlichen Eigenschaften in wechselnden Konzentrationen enthält. Es kam deshalb den verschiedenen Forschungsgruppen darauf an, die vorhandenen Kenntnisse über "Glas" empirisch so einzusetzen, daß Glasprodukte hinreichender Stabilität und möglichst einfacher Herstellbarkeit entwickelt wurden. Im KfK bedeutete das die Bearbeitung einiger hundert Gläser, von denen das Glas VG 38 und das Glas VG 98 den besten Kompromiß in den sich zum Teil zuwiderlaufenden Anforderungen von Endlager und Herstellungsprozeß darstellten (Tab. 2). Beide Gläser enthalten als typischen Bestandteil TiO_2 zur Reduzierung der Flüchtigkeit von Cäsium (Bildung nicht flüchtiger Cs-Titanate) während des Schmelzprozesses. Sie haben bereits Anwendung in halbtechnischen Versuchsbetrieben gefunden; die Gläser VG 38 und VG 98 im KfK-Verglasungsverfahren (1, 2) und das Glas VG 38 bei den Arbeiten der Savannah River Laboratories (6).

2.1 Zusammensetzung der modifizierten Borosilikatgläser

Im halbtechnischen Betrieb hat sich das Grundglas VG 98 über mehrere Jahre bewährt. Es war daher klar, daß ein chemisch stabileres Glasprodukt auf dessen Gesamtkonzeption basieren mußte. Das sich ebenfalls anbietende Glas VG 38 hat den Nachteil Gd_2O_3 schlecht aufzunehmen.

Von den sechs Komponenten des Glases VG 98 waren besonders der Einfluß von Al_2O_3 und Na_2O auf die hydrolytische Beständigkeit

bekannt. Bei einem Molverhältnis von $(Al + B)/Na \leq 1$ wirkt steigender Al_2O_3 -Gehalt stabilitätserhöhend. Die Schmelztemperatur erhöht sich dabei ebenfalls. Sinkender Gehalt an Na_2O bedeutet weniger Trennstellen im Glas und damit höhere chemische Stabilität, allerdings auch steigende Schmelztemperaturen. Die Aufnahmefähigkeit für HAW-Oxide nimmt dabei ab. Der auf 15 Gew.-% verminderte HAW-Gehalt und die durch die Einführung des keramischen Schmelzofens mögliche höhere Schmelztemperatur ließen eine Erhöhung des Al_2O_3 - und eine Verminderung des Na_2O -Anteiles zu, so daß es nahe lag, in neuen Gläsern diese Oxide zu variieren.

Die Verglasung von HAW-Oxiden zusammen mit Fällschlammern der MAW-Behandlung hatte gezeigt, daß Anteile von MgO ebenfalls die hydrolytische Beständigkeit erhöhen. Mit dieser Kenntnis wurde festgelegt, die in Tabelle 3 a aufgeführten drei Serien von jeweils 5 Glasprodukten mit unterschiedlichen Anteilen an Al_2O_3 (Glasprodukt GP 98/1 - GP 98/5), MgO (Glasprodukte GP 98/6 - GP 98/10) und Na_2O (Glasprodukte GP 98/11 - GP 98/15) herzustellen und zu untersuchen.

Falls aus Sicherheitsgründen bei der Auflösung der Brennstäbe Gadolinium zugegeben werden muß, gelangt es zusammen mit den Spaltprodukten in das Borosilikatglasprodukt. Dort kann es die hydrolytische Beständigkeit erhöhen, wie sich bei anderen Experimenten gezeigt hatte. Um die günstigste Gd_2O_3 -Konzentration zu ermitteln, wurde eine Serie Borosilikatglasprodukte (GP 98/16 bis GP 98/20) mit Gd_2O_3 hergestellt (Tab. 3 b).

In einer weiteren Serie (Glasprodukte GP 98/16, GP 98/21 - GP 98/25) wurde ein Teil des Na_2O durch Li_2O ersetzt, da dessen produktverbessernder Einfluß bekannt war (7).

In den ersten fünf Borosilikatgläsern wurde der steigende Al_2O_3 -Gehalt durch Verringerung des SiO_2 -Gehalts ausgeglichen. Bei der Serie mit Li_2O wurde der Na_2O -Anteil entsprechend variiert. Bei den Serien mit unterschiedlichen MgO, Na_2O und Gd_2O_3 -Gehalten wurden alle übrigen Bestandteile so verändert,

daß ihr gegenseitiges Konzentrationsverhältnis konstant blieb.

2.2 Herstellung der modifizierten Borosilikatglasprodukte

Die Herstellung der 25 Glasprodukte lehnte sich eng an den technischen Prozeß an. Bei diesem sind die Hauptschritte die Denitrrierung der 1 WW-Lösung, die Vermischung der denitrierten Lösung mit pulverisierten Glasfritten, die Entwässerung, die Kalzinierung, das Schmelzen des Gemisches, der Gießvorgang und das Tempern des Glases zum Abbau der inneren Spannungen.

Bei der Denitrrierung wird vorgelegte Ameisensäure zum Sieden gebracht ($T = 373,7 \text{ K}$) und die simulierte 1 WW-Lösung eindosiert. Die Reaktionstemperatur (je nach der Zusammensetzung von 1 WW) liegt zwischen 367 K und 376 K . Die Reaktions- und Nachreaktionszeiten betragen je 3 Stunden. Dabei entsteht ein Niederschlag aus Hydroxiden, Oxiden der Übergangsmetalle, Formiaten der seltenen Erden und elementaren Edelmetallen, der schwer ist und sich von der Mutterlauge schnell absetzt. Der denitrierte 1 WW kann als Suspension oder auch als getrocknetes Pulver dosiert werden.

Die Herstellung der Grundgläser (VG) geschah durch Schmelzen der Oxide, Hydroxide, Nitrate oder Karbonate im Tiegel aus Platin-Rhodium bei 1470 K 2 Stunden. Die Schmelze wurde auf eine Unterlage aus rostfreiem Stahl ausgegossen und mit destilliertem Wasser abgeschreckt und danach zerkleinert.

Zur Herstellung des Glasproduktes mit den eingeschmolzenen simulierten HAW-Oxiden wurde das pulverisierte Grundglas mit der HAW-Substanz in den vorberechneten Verhältnissen zusammen vermischt und homogenisiert. Nach der Entwässerung und Kalzinierung des Gemisches wurde 4 h bei 1470 K geschmolzen. Das erschmolzene Glas wurde in auf 873 K vorgeheizte Graphitformen gegossen und in einem Muffelofen etwa 2 h bei dieser Temperatur getempert. Dann wurde der Ofen ausgeschaltet und durch natürliche Abkühlung in etwa 17 h auf 373 K abgekühlt.

3. Charakterisierung der Borosilikatglasprodukte

Im folgenden werden die für die Herstellung des Borosilikatglasproduktes und dessen Endlagerung wichtigsten Eigenschaften ausführlich beschrieben. Die Daten (der 25 Glasprodukte), welche für die Auswahl des verbesserten Glases herangezogen wurden, sind in den Tabellen 4 a und 4 b zusammengefaßt.

3.1 Dichte

Es wurde die übliche Dichtebestimmungsmethode mit der Mohr'schen Waage angewendet. Als Auftriebsflüssigkeit diente destilliertes Wasser. Es genügte die Genauigkeit von zwei Dezimalen. Die gemessenen Werte sind für Berechnungen der Auslaugraten, Verdampfungsgeschwindigkeit, Festigkeit u.a.m. von Bedeutung. Die Dichte der Grundgläser bewegt sich um $2,6 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ und die der Glasprodukte um $2,8 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ (siehe Tab. 4 a und 4 b). Die Dichte der Gläser ist eine additive Größe der Dichte der einzelnen Komponenten, so daß die Möglichkeit einer rechnerischen Kontrolle der Dichtebestimmungen gegeben ist.

3.2 Thermische Daten

3.2.1 Viskosität

Die kontinuierliche Viskositätszunahme bei der Abkühlung ist eine charakteristische Eigenschaft der glasig erstarrenden Schmelzen. Eine niedrige Viskosität (10 Pa·s) beim Schmelzen ist für die Homogenisierung und gute Entgasung (Läuterung) der Glasschmelze notwendig. Andererseits ist beim Abfüllen der Schmelze in einen Behälter eine höhere Viskosität (50 Pa·s) zur Vermeidung von Lufteinschlüssen in den Abgüssen angebracht. Das erfordert "kurze" Gläser, d.h. der Temperaturverlauf der Viskosität muß steil sein. Dann steigt die Viskosität des aus dem Schmelzer fließenden Glases hinreichend an und der Abstich kann durch gesonderte Zwangskühlung am Auslauf so schnell unterbrochen werden, daß sich keine Fäden bilden.

Die untersuchten Gläser gehören bis auf einige Ausnahmen zu den

"kürzeren" Gläsern und sind damit zum Gießen gut geeignet. Die Abb. 1 stellt den Temperaturverlauf der Viskosität (Grenzwerte und zwei speziell ausgewählte Gläser) dar.

Die Viskositätsmessungen wurden mit einem Rotationsviskosimeter ROTOVISKO RV 2 der Fa. Haake im Bereich zwischen 1 und 10^5 Pa·s durchgeführt. Die Einzelwerte für eine Temperatur von 1420 K sind in den Tabellen 4 a und 4 b enthalten.

3.2.2 Schmelztemperatur

Bei einem glasbildenden System kann nicht über einen Schmelzpunkt, sondern nur über einen Schmelztemperaturbereich gesprochen werden, da Glas wegen seiner ungeordneten Struktur nicht bei einer bestimmten Temperatur schmilzt, sondern langsam erweicht. Deshalb wurde zum Vergleich der untersuchten Gläser diejenige Temperatur als Schmelztemperatur definiert, bei der die Viskosität der Schmelze 10 Pa·s beträgt. Grundsätzlich steigt die Stabilität der Borosilikatglasprodukte mit wachsender Schmelztemperatur an. Damit einher geht jedoch auch die steigende Verflüchtigung von Glasbestandteilen insbesondere der radioaktiven Spaltprodukte Cs-134/137 und Ru-103/106. Als Kompromiß zwischen Produktstabilität und der Flüchtigkeit aus der Schmelze scheint die Festlegung der Badtemperatur auf 1570 K vertretbar.

3.2.3 Thermische Dehnung und charakteristische Temperaturen

Diese Werte sind für alle untersuchten Gläser in den Tabellen 4 a und 4 b enthalten. Der lineare Ausdehnungskoeffizient wurde im Temperaturbereich zwischen 373 K und 873 K mit dem elektronischen Hochtemperatur-Dilatometer Typ 402 E der Fa. Netzsch gemessen. In Abb. 2 sind die Werte für die thermischen Ausdehnungskoeffizienten eingetragen. Die Temperaturabhängigkeit des Ausdehnungskoeffizienten spiegelt zugleich die Temperaturabhängigkeit der Dichte und die Veränderung des Netzwerkes im Glas wieder. Aus dem Verlauf des Wärmedehnungskoeffizienten in Abhängigkeit von der Temperatur wurden einige charakteristische

Temperaturpunkte für die Glasprodukte abgeleitet. Die relativ hochalkalischen Borosilikatgläser haben allgemein aus Gründen ihrer Struktur hohe lineare Ausdehnungskoeffizienten. Diese wurden auch bei den untersuchten Glasprodukten gefunden. Eine Ausnahme bilden die Glasprodukte mit deutlich kleiner werdenden Na_2O -Anteilen (Gp 98/13 - GP 98/15). Hier wird der Zusammenhang zwischen den durch das Na_2O gebildeten, die Struktur auflockernden Trennstellen und der Wärmeausdehnung des Glases ersichtlich. Gleiches gilt für die Abhängigkeiten der Transformation- (T_g), der Erweichungs- und Deformationstemperatur (M_g , T_p). Bei diesen Temperaturen - genauer Temperaturbereichen - beginnt die Umordnung von Glasbauteilen, die durch vorhandene Trennstellen begünstigt wird. Je höher diese Temperaturen über den Temperaturen im Endlager liegen, desto langsamer erfolgt eine Kristallisation und eine damit möglicherweise verbundene Änderung der Eigenschaften der hochaktiven Borosilikatglasprodukte.

3.2.4 Wärmeleitfähigkeit

Die größte Wärmeleitfähigkeit von Gläsern hat in der Regel Kieselglas, d.h. reines SiO_2 -Glas mit $1,34 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Beim Ersetzen von SiO_2 durch ein anderes Oxid wird die Wärmeleitfähigkeit vermindert (8). Dabei übt ein kleiner Zusatz von MgO praktisch keinen Einfluß auf die Wärmeleitfähigkeit des Glases aus. Zusätze von Alkalioxiden dagegen erniedrigen die Wärmeleitfähigkeit. Eine Ausnahme bilden die Gläser mit Li_2O . Hier steigt die Wärmeleitfähigkeit mit steigender Konzentration von Li_2O . Da Li-Atome kristallisationskeimbildend wirken, kann der starke Anstieg der Wärmeleitfähigkeit der Li-haltigen Gläser durch beginnende Kristallisation erklärt werden.

Die Wärmeleitfähigkeit und der Temperaturverlauf der Wärmeleitfähigkeit von Borosilikatglasprodukten vom Typ GP 98 unterscheidet sich nur geringfügig. Da viele Einzelwerte dazu vorlagen, wurden für diese Borosilikatglasprodukte lediglich Ausschlusswerte bei 440 K gemessen. Die Messungen erfolgten mit einem Thermoconductometer nach Prof. Schröder (Calora Meßtechnik).

3.2.5 Verdampfungsverluste aus der Glasschmelze

Die Verdampfungsverluste aus der Schmelze wurden als Funktion der Temperatur thermogravimetrisch gemessen (Abb. 3). In Anlehnung an Berechnungen von Hauffe (9) kann daraus die Verdampfungsgeschwindigkeit der Glasmasse bzw. einzelner Komponenten berechnet werden. Die Kenntnis der Verdampfungsgeschwindigkeit erlaubt unter Berücksichtigung von z.B. Temperatur und Zusammensetzung der Schmelze, für beliebige Schmelzanordnungen die Materialverluste abzuschätzen. Bei den hier untersuchten Borosilikatglasprodukten ist kein Zusammenhang zwischen Verdampfungsverluste und Zusammensetzung der Schmelze zu erkennen.

3.2.6 Spezifische Wärme

Die spezifischen Wärmen der Gläser bei konstantem Druck (c_p) wurden mit einem Wärmekalorimeter und durch DTA-Messungen ermittelt. Sie zeigten keine bedeutenden Abhängigkeiten von der Zusammensetzung und betragen im betrachteten Temperaturbereich bis 1450 K zwischen 1000 und 1500 $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$.

3.3 Elektrische Leitfähigkeit

Für die Auslegung eines keramischen Schmelzofens mit direkter Elektrodenbeheizung ist die elektrische Leitfähigkeit eine wichtige technologische Größe.

Bei niedrigen Temperaturen wirkt das Glas als Isolator. Seine elektrische Leitfähigkeit steigt nur allmählich mit der Temperatur (Abb. 4). Aus Arbeiten von Evstropjev u.a. (10) folgt, daß die spezifische Leitfähigkeit des Glases, insbesondere einer Glasschmelze, von der Konzentration der Alkaliionen im Glas abhängt. Dies wurde für verschiedene ternäre Silikatgläser vom Typ $Na_2O-RO-SiO_2$ ($R = Ca, Ba, Sr$) demonstriert und gilt auch für Borosilikatgläser mit mehr als drei Komponenten. In früheren Untersuchungen (11) wurde festgestellt, daß der Zusatz von HAW-Oxiden zum Glas zu weiterer Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit verglichen mit der Glasgrundmatrix führt.

Der Einfluß der Konzentrationsänderung einiger Bestandteile der Borosilikatgrundglasmatrix (Al_2O_3 , MgO , Na_2O , Li_2O , Gd_2O_3) ist implicit in den Kurven der Abb. 4 enthalten. Der dabei beobachtete Streubereich der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit erlaubt eine Aussage über die zu erwartenden Schwankungen der Leitfähigkeit als Folge verschiedener Zusammensetzung der Gläser. Die Kurve des Temperaturverlaufes der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit zeigt einige charakteristische Sprünge, die den aus DTA- und Dilatometermessungen gewonnenen charakteristischen Temperaturpunkten (T_g , M_g , T_p) entsprechen. Außerdem kann aus den Werten durch Anwendung der Einstein-Nernst'schen Gleichung die Diffusionsgeschwindigkeit einzelner Ionen im Glas bzw. Glasschmelze ermittelt werden, wie in früheren Arbeiten (12) gezeigt wurde.

Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit in der Glasschmelze erfolgte mit Platinelektroden. Zur Vermeidung der Polarisations-effekte an den Elektroden wurden die Messungen mit Wechselstrom-frequenzen von 3000 Hz (Werte $> 150 \mu\text{S}$) bzw. 70 Hz (Werte $< 150 \mu\text{S}$) durchgeführt. Die Elektrodenkapazität wurde mit Salzschnmelzen bekannter spezifischer Leitfähigkeit bestimmt. Bei den Messungen wurden die Leitfähigkeitsgeräte der Fa. Radiometer Typ CDM 2 bzw. der Fa. Philips Typ PW 9501/01 benutzt.

3.4 Mechanische Festigkeit

Die Schlagfestigkeit des Glases ist eine Größe, die bei Sicherheitsbetrachtungen zum Transport von HAW-Glasprodukten berücksichtigt werden muß. Da man den Bereich der maximalen Kristallisations- und Keimbildungsgeschwindigkeit (973- 1073 K) bei der Herstellung der Endlagereinheit möglichst rasch überbrückt, steht das Borosilikatglasprodukt unter starken Spannungen. Das hat zur Folge, daß die Gläser unter Streißbelastung zerspringen können. Durch mehrstündiges Tempern bei 773 - 873 K und anschließendem langsamen Abkühlen werden diese Spannungen verringert. Bei gleichbehandelten Gläsern kann dann die Schlagfestigkeit von der Zusammensetzung abhängen.

Die Ermittlung der Schlagfestigkeit erfolgte nach der Methode von Wallace und Kelley (13). Ein Gewicht fällt eine definierte Strecke auf einen zylindrischen Glasblock und zerstört ihn. Mit den Bruchstücken wird eine Siebanalyse durchgeführt. Dieser Vorgang wird insgesamt viermal wiederholt. Aus dem Gewicht, der Fallhöhe und der entstandenen Oberfläche der Bruchstücke, die sich aus der Korngrößenverteilung errechnen läßt, wird die verbrauchte Energie pro m^2 berechnet. Je geringer die pro Energieeinheit erzeugte Oberfläche, desto größer ist die Schlagfestigkeit des Glases. Die Abb. 6 gibt den Aufbau der Apparatur wieder. Die pro Energieeinheit (Joule) erzeugte Oberfläche als relatives Maß der Schlagfestigkeit ist in den Tabellen 4 a und 4 b für alle Gläser angegeben. Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Schlagfestigkeit und Produktzusammensetzung ist hier nicht erkennbar.

3.5 Hydrolytische Beständigkeit

Die Beständigkeit der Glasprodukte gegenüber verschiedenen Auslaugmedien, insbesondere bei erhöhten Temperaturen, ist von besonderer Bedeutung für die Sicherheit der Zwischen- und Endlagerung. Die Auswahl der Auslaugmedien ist durch die Lagerbedingungen vorgegeben. Im Falle einer Steinsalzformation sind dies gesättigte Steinsalzlauge, Carnallitlauge und quinäre Gleichgewichtslauge.

Wie viele andere Eigenschaften der Gläser ist auch die hydrolytische Beständigkeit von der Konzentration an Netzwerkbildnern wie SiO_2 , Al_2O_3 und B_2O_3 und Netzwerkwandlern, vor allem Alkalioxide, abhängig.

Die Aufnahmefähigkeit von Borosilikatgläsern für HAW-Oxide ist eng gekoppelt mit einem vergleichsweise hohen Alkaligehalt der Gläser. Daher ist die hydrolytische Beständigkeit der HAW-Produktgläser schlechter als die der technischen Gläser wie Duran 50. Bestimmte Zusätze oder die Variation von Glasbestandteilen können die Beständigkeit so verbessern, daß sie sich der von technischen Gläsern nähert. So beträgt der Unterschied in

den Auslaugraten von GP 98/12 und von Duran 50 unter vergleichbaren Bedingungen nur noch etwa eine Größenordnung.

Zur Bestimmung der hydrolytischen Beständigkeit diente die Auslaugung in der Soxhlet-Apparatur mit destilliertem Wasser bei 243 ± 2 K. Die Proben wurden in Form von Granulat einer Körnung 1,0 mm bis 1,6 mm dem Kontakt mit Wasser 21 Tage ausgesetzt. Es wurden die gravimetrisch ermittelten Gewichtsverluste und die Konzentration der in der Auslaugflüssigkeit gelösten Glasbestandteile (Si, B, Na) als Funktion der Zeit gemessen. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 4 a und 4 b sowie in Abb. 7 dargestellt. Aus der Betrachtung der Auslaugkurven des Borosilikatglasproduktes GP 98/12 ist ersichtlich, daß es durch das Auslaugmedium gleichmäßig abgetragen wird.

Aus den Auslaugversuchen mit den ersten echten hochaktiven Gläser der Glasprodukte GP 98 (14, 15) ist bekannt, daß die Auslaugraten für Spaltprodukte zwischen $1,2 \cdot 10^{-9} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ und $1,2 \cdot 10^{-12} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ liegen.

Der erwähnte Einfluß von Al_2O_3 , Na_2O und Gd_2O_3 auf die hydrolytische Beständigkeit ist aus den Ergebnissen der Soxhletversuche klar ersichtlich. Während bei steigendem Al_2O_3 -Anteil die Auslaugrate deutlich sinkt, steigt sie mit dem Na_2O - und Gd_2O_3 -Anteil an. Gd_2O_3 erhöht allerdings in kleinerer Konzentration gegenüber Gd_2O_3 -freien Borosilikatglasprodukten die hydrolytische Beständigkeit (Vergleich Glasprodukte GP 98/12 und Gd_2O_3 -haltige Glasprodukte GP 98/17 und GP 98/18). Die Zusätze von MgO und LiO_2 bleiben in diesen Borosilikatglasprodukten ohne Wirkung auf die hydrolytische Beständigkeit.

3.6 Kristallisationsverhalten

Glas befindet sich in einem energetisch metastabilen Zustand. Das kann prinzipiell zu spontanen Kristallisationen führen. Gefördert wird dies bei den HAW-haltigen Borosilikatglasprodukten durch eine erhöhte Neigung zur Bildung von Mikrophasen. Diese sind auf dem Rasterelektronenbild der Oberfläche des Glasproduktes GP 98 (Abb. 7) zu erkennen.

Da durch spontane Kristallisation sich wichtige Eigenschaften der Borosilikatgläser verschlechtern können, ist diese zu verhindern. Dies kann durch entsprechende Wahl der Zusammensetzung des Borosilikatglases geschehen. Man geht dabei davon aus, daß Borosilikatglasprodukte, die im Temperaturbereich der maximalen Keimbildungs- und Kristallisationsgeschwindigkeit (ca. 970 K bis 1170 K) keine spontane Kristallisation zeigen, auch langfristig bei Temperaturen unterhalb des Transformationsbereiches (< 770 K) nicht spontan kristallisieren.

Um Borosilikatglasprodukte mit möglichst geringer Kristallisationsneigung auszuwählen, wurden Proben bei 1073 K 360 h lang getempert und dadurch zwangskristallisiert. Die lichtmikroskopische Untersuchung ergab, daß die Borosilikatglasprodukte GP 98/1, 2, 3, 5, 6 und 12 bei diesen Temperaturbedingungen nicht kristallisieren. Alle anderen Borosilikatglasprodukte zeigen mehr oder weniger ausgeprägt Ansätze zur Kristallisation. Die Einzelergebnisse sind in Tab. 4 a und 4 b aufgelistet.

Aus der Untersuchungsreihe hebt sich insbesondere das Glasprodukt GP 98/12 hervor, das keinerlei Ansätze von Kristallisation zeigte. Ein Zusatz von Gd_2O_3 im Glasprodukt erhöht die Kristallisationsneigung, doch bleibt sie bei einem Gehalt von ca. 4 Gew.-% noch klein (GP 98/17 und GP 98/18). Ein Zusatz von Li_2O führt dagegen zu stark kristallisierten Produkten.

Aufgrund der lichtmikroskopischen Untersuchungen der Glasprodukte wurden einige für den Kristallisationsvorgang typische Proben ausgewählt und mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops und der Mikrosonde auf ihre Struktur untersucht. Die in einigen Glasprodukten gebildeten Kristalle konnten als $CaMoO_4$ (Abb. 8) und $CaTiO_3$ (Perovskit) (Abb. 9) identifiziert werden. Neben diesen Kristallen sind Ca-Te- und Pd-Mo-Agglomerate festgestellt worden. Bei den Gd_2O_3 -haltigen Gläsern wurden größere Kristalle beobachtet, die Ca, Te, Gd und Nd enthalten.

Neben der Bildung von Mikrophasen kann im erstarrenden Glas eine offene Entmischung mit Bildung einer zweiten Phase ablaufen. Sie ist bei der HAW-Verglasung als "gelbe Phase" bekannt, besteht aus Alkali- und Erdalkalimolybdaten und chromaten und kann einen hohen Anteil an Spaltprodukten enthalten. Die "gelbe Phase" trat bei den Glasprodukten 1, 4 bis 9 und 11 auf. Sie kann durch Zusatz von elementarem Si oder von Gd_2O_3 im Schmelzgut unterdrückt werden (16, 17).

4. Auswahl des verbesserten Glasproduktes

Bei der Wichtung aller untersuchten Eigenschaften der Glasprodukte, die in Tabelle 4 a und 4 b zusammengefaßt sind, standen

- hydrolytische Beständigkeit
- Viskosität bei 1420 K
- Kristallisationsneigung
- Auftreten der "gelben Phase"

und bedingt die Schlagfestigkeit im Vordergrund.

Andere Produkteigenschaften zeigen bei dem Vergleich der Produkte untereinander nur geringe Schwankungen der Werte bzw. sind für die Auswahl von zweitrangiger Bedeutung. Als Ergebnis wurde das Glasprodukt GP 98/12 als Ersatz für das frühere Glasprodukt GP 98 ausgewählt. Da sich zeigte, daß die Erhöhung der Auslaugbeständigkeit durch das Gd_2O_3 mit vergrößerter Kristallisationsneigung erkauft werden muß, wurde davon Abstand genommen, ein von vornherein gadoliniumoxidhaltiges Grundglas zur HAW-Verfestigung vorzuschlagen.

Muß gadoliniumhaltiges 1 WW verarbeitet werden und benutzt man dazu das Borosilikatglas VG 98/12, so entsteht ein Borosilikatglasprodukt mit 3,7% Gd_2O_3 . In bezug auf den Gd_2O_3 -Gehalt liegt es zwischen den Borosilikatglasprodukten GP 98/17 und GP 98/18. Es erhielt die Bezeichnung GP 98/26 und wurde zunächst nicht weiter untersucht, da davon auszugehen ist, daß seine Eigenschaften zwischen denen von GP 98/17 und GP 98/18 liegen.

5. Weitere Untersuchungen

Die weiteren Untersuchungen werden die Glasprodukte GP 98/12 und GP 98/26 zum Gegenstand haben.

Ziel dieser Arbeiten ist die Ermittlung der zulässigen Grenzkonzentration einzelner Bestandteile der 1 WW. Daneben werden zugleich die für die Herstellungstechnologie und Endlagerung relevanten physikalisch-chemischen Eigenschaften der Glasprodukte untersucht.

Es soll die Auslaugfähigkeit in

- demineralisiertem Wasser (als Bezugswert)
- gesättigter Steinsalzlauge
- quinärer Lauge

bei normaler und erhöhter Temperatur sowie normalem und erhöhtem Druck gemessen werden. Außerdem soll der evtl. Angriff vom festen Steinsalz auf das Glas bei erhöhten Temperaturen (unterhalb der Umwandlungstemperatur) untersucht werden.

+) Erläuterung der Begriffe:

HAW-Oxide - Oxidgemisch von aktiven und inaktiven Spalt-, Korrosions- und Ballastelementen und Aktiniden

Matrix (Grundglas)

- Borosilikatglas mit der ausgeprägten Eigenschaft die HAW-Oxide aufzuschließen und aufzunehmen (VG)

Borosilikatglasprodukt

- Borosilikatglas mit inkorporierten HAW-Oxiden (GP).

Literaturverzeichnis:

- (1) Guber, W., Koschorke, H., Hild, W.:
Verglasung hochaktiver Spaltprodukte. Halbtechnische Versuche, KfK-2212 (1975) S. 70 - 75
- (2) Weisenburger, S., Weiß, K.:
Erschmelzung von Borosilikatglasblöcken in einer elektrodenbeheizten keramischen Schmelzanlage, KfK-2380 (1976) S. 12/-32
- (3) Kahl, L., Eden, G., Haselwander, K., Hussain, M., Lienert, Ch.:
Fixierung von MAW in anorganischer Matrix (1977) unveröffentlicht
- (4) Ploumen, P., Strickmann, G.:
Berechnung der zeitlichen und räumlichen Temperaturverteilung bei der säkularen Lagerung hochradioaktiver Abfälle in Salzstöcken. Bericht des Instituts für elektrische Anlagen und Energiewirtschaft der Rhein.-Westf. Technischen Hochschule Aachen (1977)
- (5) Dürr, K.:
Versuchsbericht über das Temperaturversuchsfeld 3. GSF - Institut für Tieflagerung, Clausthal-Zellerfeld, (Mai 1977)
- (6) Kelley, J. A.:
Evaluation of glass as a matrix for solidification of Savanna River Plant waste: DP-1328 (1975)
- (7) Guber, W.:
Fixierung hochaktiver Spaltprodukte in Glas, KfK-1030 (1970) S. 62 - 66
- (8) Russ, A.:
Die Wärmeleitfähigkeit von Gläsern in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung, Sprechsaal 61 (1928) S. 887 - 91, 907 - 13
- (9) Hauffe, K.:
Reaktionen in und an festen Stoffen, II. Auflage, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York (1966) S. 698 ff; 8/8

- (10) Evstropjew, K. S. u.a.:
Mazurin, O. V. (ed.) The structure of glass,
New York Consultants Bureau (1965) S. 5 ff,
59 - 63, 64 - 68, 81 - 83

- (11) Guber, W., Saidl, J.:
Spezielle Untersuchungen zur HAW-Verfestigung in
einer Glasmatrix. Elektrische Leitfähigkeit der
Schmelze verschiedener Zusammensetzung, KfK-2519
(1977) S. 31-40

- (12) Guber, W.:
Fixierung hochaktiver Spaltprodukte in Glas,
KfK-1346 (1971) S. 35 - 40

- (13) Wallace, R. M., Kelley, J.A.:
An impact test for solid waste forms, DP-1400 (1976)

- (14) Guber, W., Kment, H., Müller, W.:
Verfestigung von HAW-Lösungen in der hochaktiven
Labor-Verglasungsanlage. Auswaschversuche an hoch
aktiven Proben (1977) unveröffentlicht

- (15) Scheffler, K., Riege, U., Louwrier, K., Matzke, H.J.,
Ray, I., Thiele, H.:
Long term leaching of silicate systems: Testing pro-
cedur, actinides behaviour and mechansm. KfK-2456/
EUR-5509e (1977)

- (16) McElroy, J.L. (comp.):
Quarterly progress report Research and development
avtivities- Waste fixation programm. October through
December 1975.
BNWL- 1994 (1976) p. 2.2

- (17) Guber, W. Kahl, L., Saidl, J.:
Recent experimients on fixation of high activity wastes
in Karlsruhe, KfK-2179 (1975)

Tabelle 1: 1 WW-Zusammensetzung (Spaltprodukte, Aktiniden, Korrosionsprodukte)

Abbrand = 36,000 MWd/t_U; Volumen = 428 l/t_U; Kühlzeit = 6 a; U-235 = 3,5%

Aktivitätskonzentration: (α + β): 1166 Ci/l; Wärmeproduktion 5,2 W/l

HNO₃-Konzentration 5 M/l; H₃PO₄-Konzentration 0,091 M/l

Spalt- produkte	g/t _U	g/l	Ci/l	Oxid	g/l	Gew.-%
As	0,09	2·10 ⁻⁴		As ₂ O ₃	4·10 ⁻³	4·10 ⁻³
Ge	0,4	9·10 ⁻⁴		GeO ₂	1·10 ⁻³	1·10 ⁻³
Se	56,7	0,13	1·10 ⁻³	SeO ₂	0,19	0,18
Rb	37,1	0,09	5·10 ⁻⁸	Rb ₂ O	0,11	0,10
Sr	94,5	2,13	175	SrO	2,52	2,36
Y	508	1,19	175	Y ₂ O ₃	1,51	1,41
Zr	4050	9,46	5·10 ⁻³	ZrO ₂	12,79	11,99
Nb	3·10 ⁻³	7·10 ⁻⁶	1,4·10 ⁻³	Nb ₂ O ₃	9·10 ⁻⁶	9·10 ⁻⁶
Mo	3778	8,83		MoO ₃	13,3	12,47
Tc ¹⁾	913	2,13	4·10 ⁻⁴	Tc ₂ O ₇	3,34	3,13
Ru	2350	5,49	46,7			5,15
Rh	4,11	0,96	46,7			0,9
Pd	1545	3,61	3·10 ⁻⁴			3,38
Ag	63,7	0,15	0,09			0,14
Cd	94,5	0,22		CdO	0,25	0,23
In	1,28	3·10 ⁻³		In ₂ O ₃	4·10 ⁻³	4·10 ⁻³
Sn	55,75	0,13	4·10 ⁻³	SnO	0,15	0,14
Sb	13,53	0,03	6,43	Sb ₂ O ₃	0,05	0,05
Te	622	1,45	2,66	TeO ₂	1,63	1,53
J ¹⁾	293	0,69		J	0,69	0,64

Tabelle 1: (Fortsetzung)

Spalt- produkte	g/t _U	g/l	Ci/l	Oxid	g/l	Gew.-%
Cs	2649	6,19	371	Cs ₂ O	6,56	6,15
Ba	1795	4,20	229	BaO	4,68	4,39
La	1380	3,22		La ₂ O ₃	3,78	3,54
Ce	2705	6,32	35,5	CeO ₂	7,76	7,28
Pr	1300	3,04	35,5	Pr ₆ O ₁₁	3,67	3,44
Nd	4498	10,51		Nd ₂ O ₃	12,26	11,49
Pm ¹⁾	32,3	0,08	70	Pm ₂ O ₃	0,09	0,08
Sm	958	2,24	3,0	Sm ₂ O ₃	2,59	2,4
Eu	192	0,45	0,2	Eu ₂ O ₃	0,52	0,49
Gd	144,9	0,34	5 · 10 ⁻⁴	Gd ₂ O ₃	0,390	0,37
Tb	1,92	5 · 10 ⁻³		Tb ₂ O ₃	5 · 10 ⁻³	5 · 10 ⁻³
Dy	1,23	3 · 10 ⁻³		Dy ₂ O ₃	3 · 10 ⁻³	3 · 10 ⁻³
Ho	0,12	3 · 10 ⁻⁴		Ho ₂ O ₃	3 · 10 ⁻⁴	3 · 10 ⁻⁴
Er	0,04	9 · 10 ⁻⁵		Er ₂ O ₃	1 · 10 ⁻⁴	1 · 10 ⁻⁴
Summe		Σ 73,29	Σ 1197		Σ 89,06	Σ 83,47
Aktiniden ¹⁾						
U	9,525 · 10 ⁵	4,50	1,33 · 10 ⁻⁵	U ₃ O ₈	5,31	4,98
Pu	8,987 · 10 ³	0,09	0,87	PuO ₂	0,10	0,09
Np	5,48 · 10 ²	1,28	0,05	NpO ₂	1,45	1,36
Am	3,70 · 10 ²	0,86	2,13	Am ₂ O ₃	0,95	0,89
Cm	3,6 · 10 ⁻¹	0,08	6,28	CmO ₂	0,10	0,09
Summe		6,81	9,33		7,91	7,41
			Davon α :			
			8,5			

Tabelle 1: (Fortsetzung)

Korrosions- produkte	g/t _U	g/l	Ci/l	Oxid	g/l	Gew.-%
Fe		1,30		Fe ₂ O ₃	1,85	1,73
Ni		0,58		NiO	0,73	0,68
Cr		0,47		Cr ₂ O ₃	0,69	0,65
		2,35			3,27	3,06
Sonstige						
P 2)		2,82		P ₂ O ₅	6,46	6,05
Summe		Σ 85,27	Σ 1206		Σ 106,7	Σ 100,00
Neutronen- gift						
Gd 3)	9,8·10 ³	22,90		Gd ₂ O ₃	26,40	

Anmerkungen:

- 1) Die 25 Borosilikatglasprodukte wurden mit inaktiv simuliertem
1 WW hergestellt:
Substitution für diese Lösung
Tc durch Mn, Pm durch Nd, Aktiniden durch Uran
Jod wurde nicht berücksichtigt.
- 2) Phosphat entsteht durch die Zersetzung von TBP
- 3) Bei Verwendung als homogenes Neutronengift.

Tabelle 2: Charakteristik des Glasproduktes

<u>Zusammensetzung (Gew.-%):</u>	GP 98
SiO ₂	41,84
TiO ₂	3,52
Al ₂ O ₃	1,20
B ₂ O ₃	10,48
MgO	0,40
CaO	2,32
Na ₂ O	20,24
HAW-Ox.	20,00
<u>Physikalisch-chemische Eigenschaften:</u>	
Dichte (kg·m ⁻³)·10 ³	3,07
Viskosität bei 1150°C (Pa·s)	3,1
T(°C) bei 10 Pa·s)	1035
Wärmedehnung bei 100 - 400°C (K ⁻¹)·10 ⁻⁶	11,0
Charakt. Temperaturen	
Tg (°C)-Transformationspunkt	503
Mg (°C)-Deformationspunkt	547
Tp (°C)-Erweichungspunkt	557
Wärmeleitfähigkeit bei 400°C (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	1,20
Soxhlet-Auswaschrates bei 80°C (kg·m ⁻² s ⁻¹) ·10 ⁻⁷	
Eigene Werte	1,00
In Harwell gemessener Wert	2,22
Kristallisation bei 800°C nach 1000 Tagen	CeO ₂ -Kristalle Cr, Mo-Ausscheidungen als gelbe Phase

Tabelle 4 a: Physikalisch-chemische Daten der modifizierten Glasprodukte GP 98

Laufende Nummer	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Dichte ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) $\cdot 10^3$	2,81	2,79	2,80	2,82	2,80	2,80	2,81	2,79	2,80	2,82	2,82	2,83	2,82	2,76	2,78
Viskosität bei 1150°C (Pa·s)	6,80	6,60	8,20	11,00	15,00	6,70	6,70	7,30	7,30	7,50	6,2	12,5	19,5	29,5	57,0
T (°C) bei 10 Pa·s	1112	1106	1130	1150	1189	1109	1109	1117	1120	1123	1108	1173	1216	1253	1313
Wärmedehnung bei 100 bis 400°C (K^{-1}) $\cdot 10^{-6}$	11,7	10,9	11,9	10,4	10,7	11,1	10,9	11,5	10,9	10,6	11,3	9,5	8,0	7,2	6,7
Charakt. Temperaturen															
Tg (°C) s. Tab. 2	530	525	525	529	532	533	528	524	536	526	519	543	561	571	575
Mg (°C)	568	562	562	569	576	570	575	570	573	572	565	595	603	621	625
Tp (°C)	582	573	571	581	584	579	581	578	579	582	572	607	615	629	632
Spez. elektr. Leitfähigkeit bei 1150°C ($\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$) $\cdot 10^2$	2,82	2,87	2,87	2,89	3,20	2,82	2,70	2,85	2,65	2,60	3,05	2,56	2,50	2,47	2,13
Wärmeleitfähigkeit bei 167,5°C ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)	1,16	1,13	1,09	0,95	0,96	1,23	1,16	1,15	1,21	1,18	1,17	1,10	1,11	1,26	1,20
Verdampfungsgeschwindigkeit bei 1150°C ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) $\cdot 10^{-9}$	4,4	6,1	4,9	4,3	4,6	4,0	4,3	4,7	4,8	3,6	3,1	2,6	2,5	3,1	2,8
Relatives Maß der Schlagfes- tigkeit ($\text{m}^2\cdot\text{J}^{-1}$) $\cdot 10^{-4}$	4,9	8,4	7,5	11,6	8,9	11,7	9,6	4,3	4,7	4,8	8,5	6,5	10,3	13,2	10,5
Soxhlet-Auswaschrage bei 70±0°C ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) $\cdot 10^{-7}$	1,22	0,52	0,12	0,03	0,04	0,42	0,65	0,54	0,68	0,55	0,52	0,10	0,03	0,02	0,08
Kristallisation bei 800°C nach 360 Stunden 1)	NK	NK	NK	SK	NK	NK	SK	TK	TK	SK	SK	NK	SK	VK	VK
Gelbe Phase 2)	(+)	(-)	(+)	(++)	(++)	(++)	(++)	(+)	(+)	(-)	(++)	(-)	(-)	(-)	(-)

1) NK-nicht; SK-schwach; TL-teil-; VK-stark kristallisiert

2) Gelbe Phase (++) stark, (+) deutlich, (-) nicht vorhanden

Tabelle 4 b: Physikalisch-chemische Daten der modifizierten Glasprodukte GP 98

Laufende Nummer	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
Dichte ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) $\cdot 10^3$	2,84	2,83	2,83	2,95	3,02	2,78	2,80	2,83	2,90	2,70
Viskosität bei 1150°C (Pa·s)	100	77	75	100	100	62	43	150	25	102
T (°C) bei 10 Pa·s	1150	1126	1122	1150	1150	1092	1061	1220	1018	1160
Wärmedehnung bei 100-400°C (K^{-1}) $\cdot 10^{-6}$	7,96	9,36	9,66	9,26	9,53	10,13	9,93	7,26	6,68	6,13
Charakt. Temperaturen										
Tg (°C) s. Tab. 2	513	549	542	550	559	486	489	516	488	515
Mg (°C)	528	591	592	593	596	520	522	556	525	553
Tp (°C)	541	598	600	607	608	525	528	562	537	563
Spez. elektr. Leitfähigk. bei 1150°C ($\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$) $\cdot 10^2$	1,61	2,41	2,37	2,35	1,95	2,87	2,59	1,68	2,76	1,67
Wärmeleitfähigkeit bei 167,5°C ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	1,35	1,33	1,36	1,30	1,17	1,41	1,45	1,35	1,44	1,30
Verdampfungsgeschwindigk. bei 1150°C ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) $\cdot 10^{-9}$	1,6	3,1	3,3	2,5	2,8	3,2	2,9	2,1	3,4	2,5
Relatives Maß der Schlag- festigkeit ($\text{m}^2\cdot\text{J}^{-1}$) $\cdot 10^{-4}$	12,1	9,7	9,3	11,7	7,3	5,2	11,8	9,5		10,9
Soxhlet-Auswaschrates bei 70± 2°C ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) $\cdot 10^{-7}$	0,05	0,01	0,05	0,08	0,09	0,03	0,23	0,05	0,18	0,05
Kristallisation bei 800°C nach 360 Stunden 1)	VK	TK	TK	SK	SK	VK	TK	VK	TK	VK
Gelbe Phase 2)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)

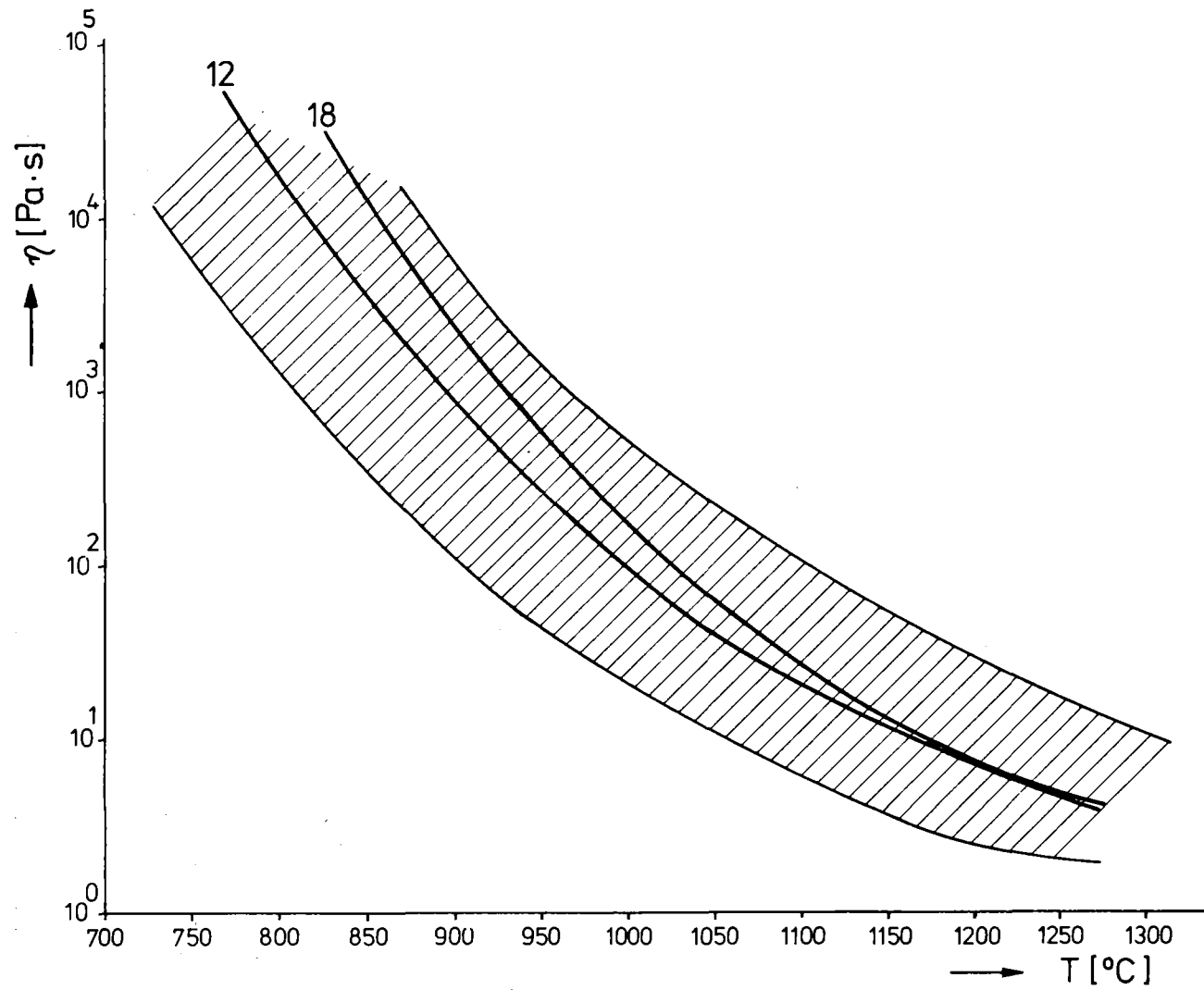
1) NK-nicht; SK-schwach; TL-teil-; VK-stark kristallisiert

2) Gelbe Phase (++) stark, (+) deutlich, (-) nicht vorhanden

Tabelle 5: Zusammensetzung und Eigenschaften der ausgewählten Glasprodukte GP 98/12, GP 98/18 und GP 98/26

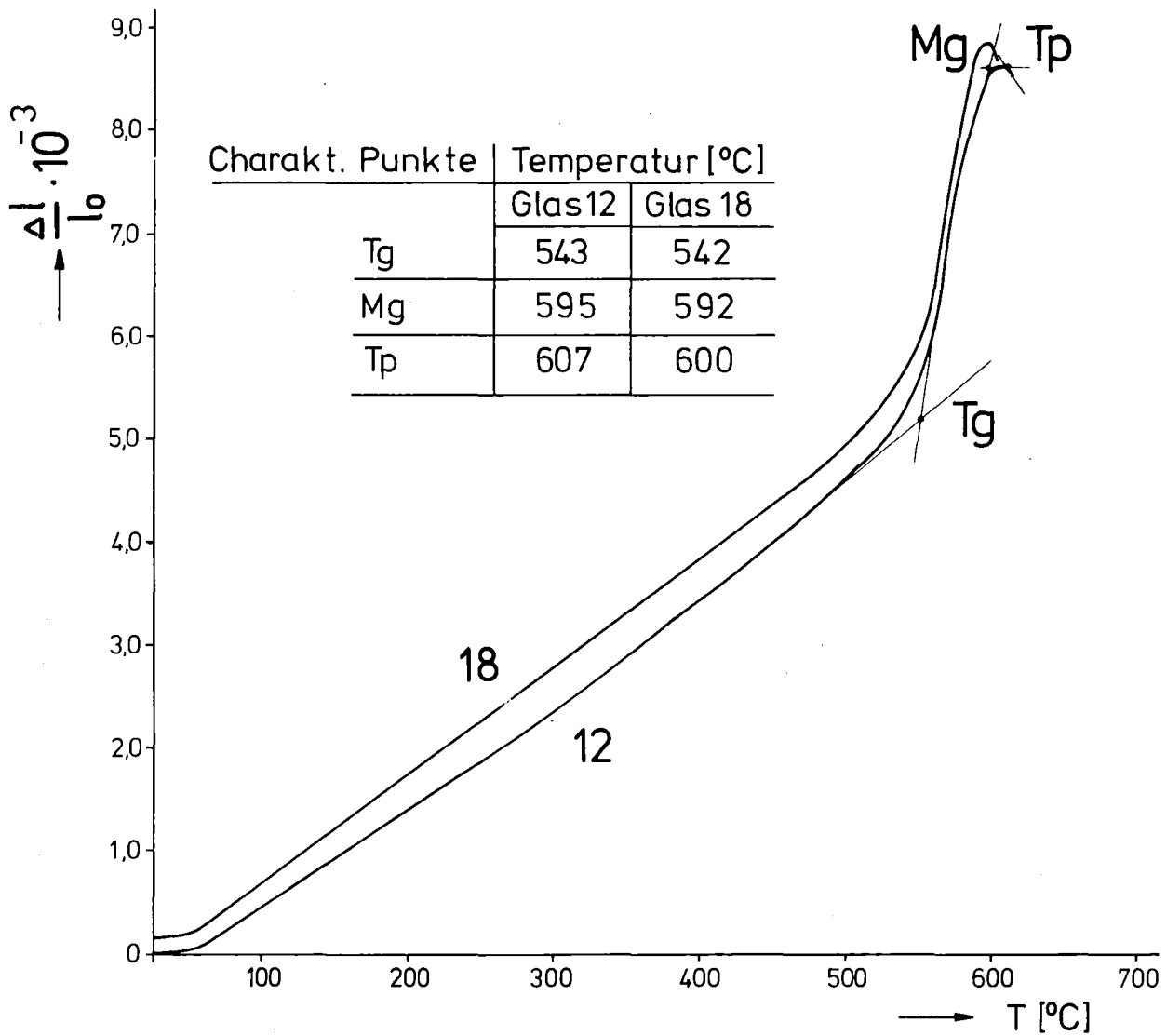
	GP 98/12	GP 98/18	GP 98/26
Zusammensetzung Gew.-%			
SiO ₂	48,20	45,60	46,09
TiO ₂	3,91	3,70	3,74
Al ₂ O ₃	2,21	2,10	2,11
B ₂ O ₃	10,54	10,00	10,08
MgO	1,80	1,70	1,71
CaO	3,48	3,30	3,33
Na ₂ O	14,88	14,10	14,23
Gd ₂ O ₃	-	4,50	3,71
HAW-Ox.	15,00 ¹⁾	15,00 ¹⁾	15,00 ¹⁾
Produktdaten			
Dichte (kg·m ⁻³)·10 ³	2,83	2,86	
Viskosität bei 1150°C (Pa·s)	12,5	7,5	
Wärmedehnung bei 100-400°C (K ⁻¹)·10 ⁻⁶	9,5	9,7	
Spez. elektr. Leitfähigkeit bei 1150°C (S·m ⁻¹)·10 ²	2,56	2,37	
Wärmeleitfähigkeit bei 167,5°C (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	1,10	1,36	
Verdampfungsgeschwindigkeit bei 1150°C (m·s ⁻¹)·10 ⁻⁹	2,60	3,30	
Relatives Maß der Schlagfestig- keit (m ² ·J ⁻¹)·10 ⁻⁴	6,6	9,3	
Soxhlet-Auswaschrates bei 70 ± 2°C (kg·m ⁻² ·s ⁻¹)·10 ⁻⁷	0,10	0,05	
Kristallisation bei 800°C nach 360 Stunden	keine	teilk.	
Bildung gelber Phase	keine	keine	
Spezifische Wärme (J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹)·10 ⁻³	1,13	1,30	

¹⁾ in den 15 Gew.-% HAW Oxide sind 0,91 Gew.-% Phosphat enthalten.



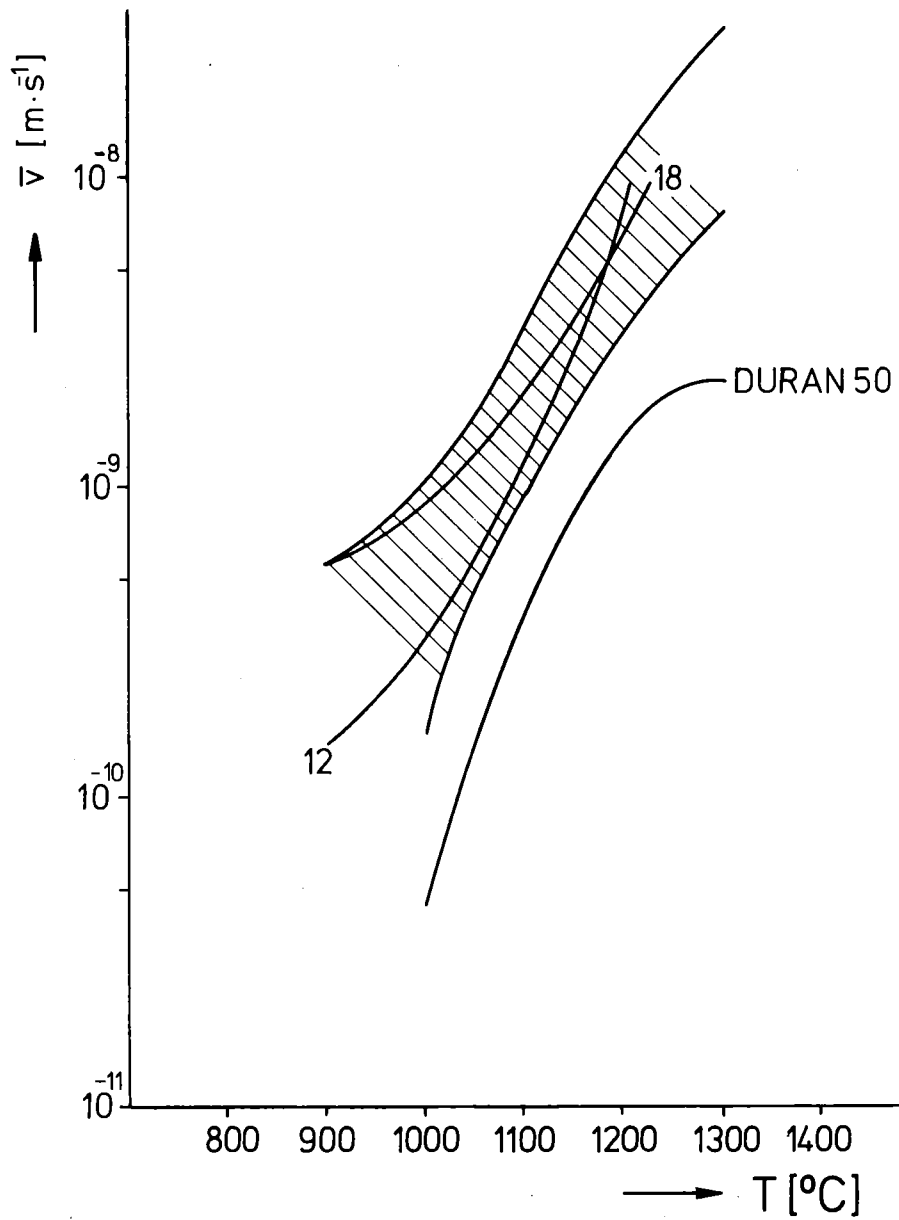
KJK

Abb. 1 Viskosität der Glasschmelzen der Glasprodukte GP 98 in Abhängigkeit von der Temperatur



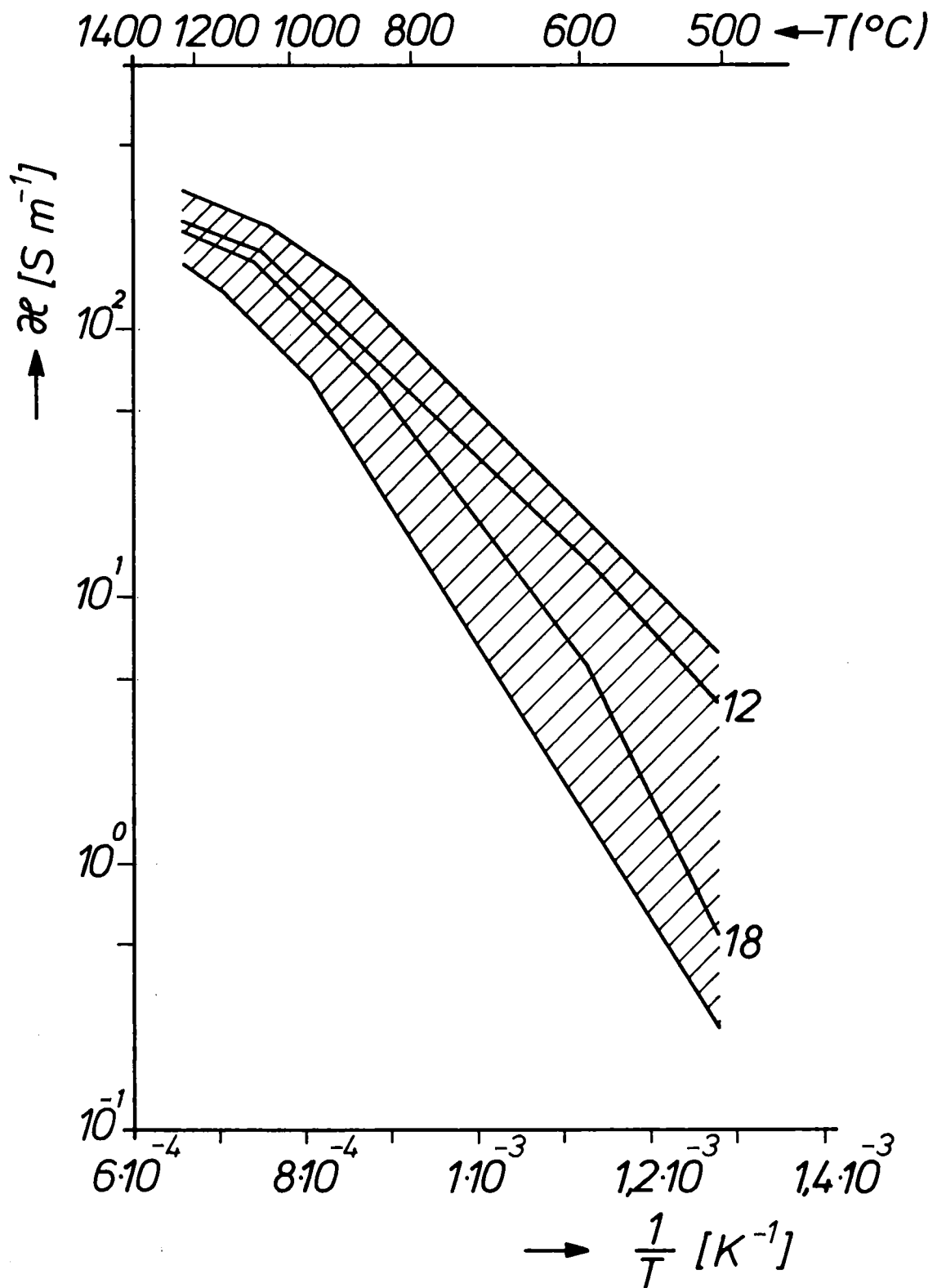
KfK

Abb. 2 Temperaturabhängigkeit der thermischen Ausdehnung der Glasprodukte GP98/ 12 und GP98/ 18



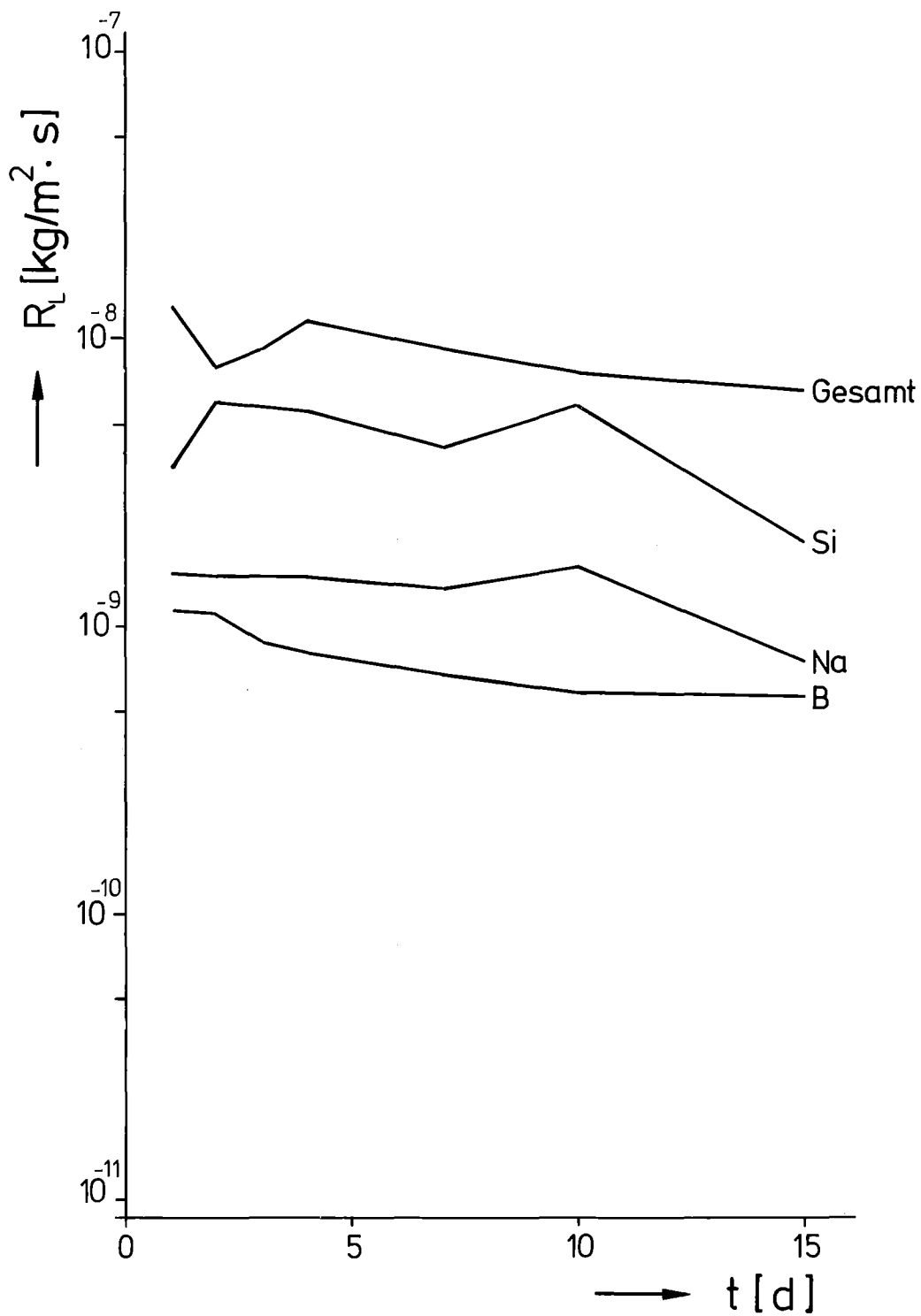
KfK

Abb. 3 Temperaturabhängigkeit der Verdampfungsgeschwindigkeit der Glasmasse aus der Schmelze



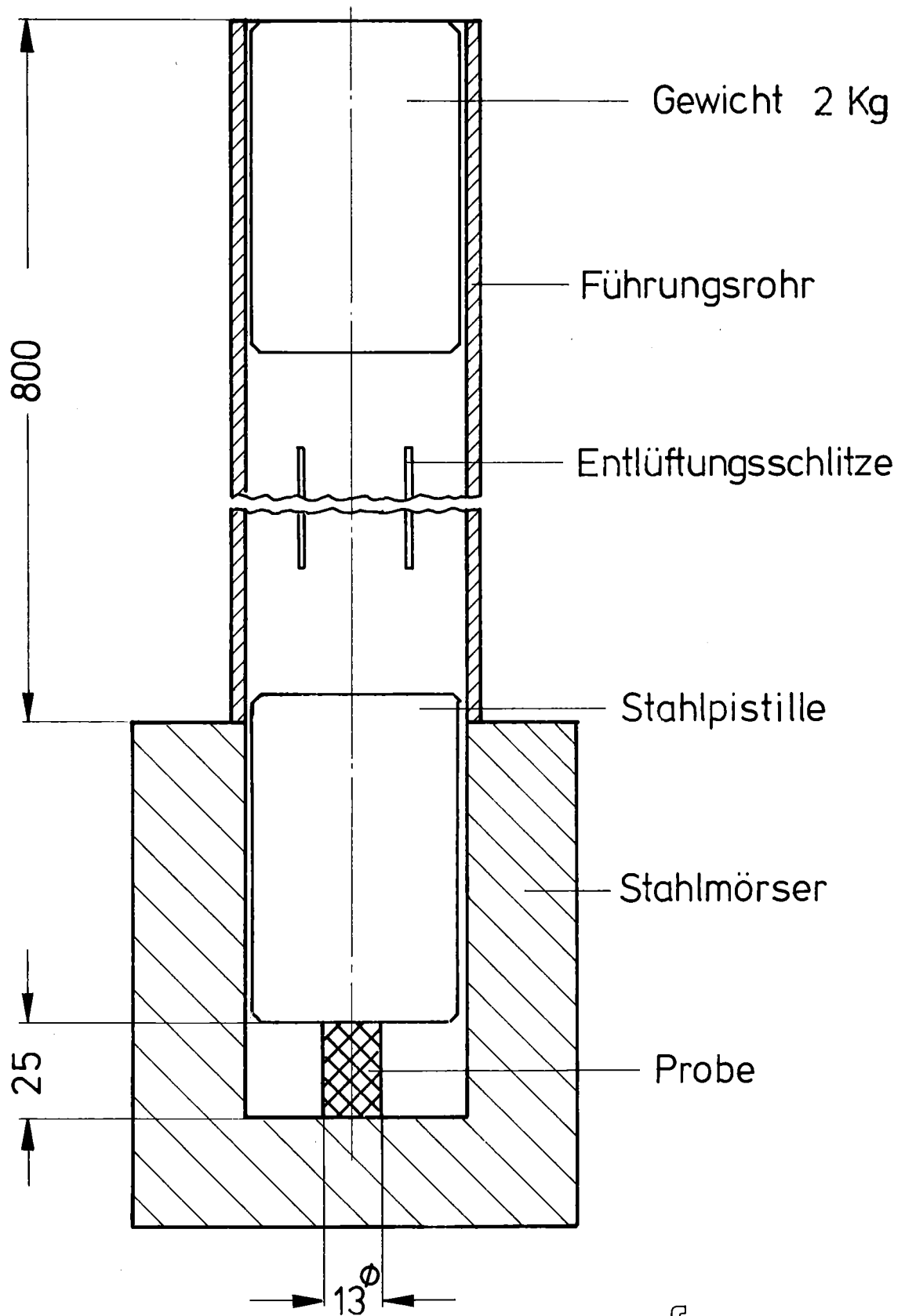
KfK

Abb. 4 Änderung der elektrischen Leitfähigkeit der Glasschmelzen der Glasprodukte GP98 mit der Temperatur



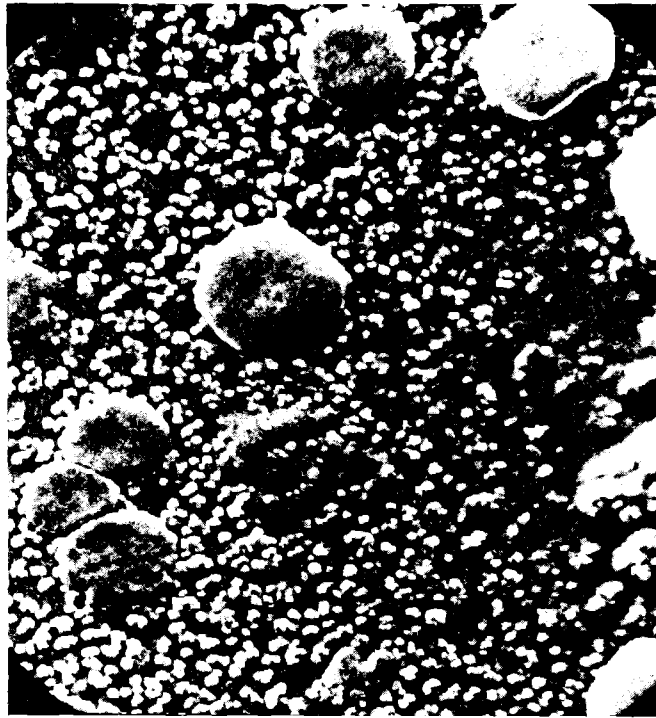
KfK

Abb. 5 Zeitverlauf der Soxhlet-Auslaugrate des Glasproduktes GP98/ 12



KfK

Abb. 6 Vorrichtung zur Prüfung der Schlagfestigkeit



Oberfläche eines hochaktiven Borosilikat-
Glases GP 98 (20 000 fach)

- Ru - und SiO_2 - reiche Phase
- Alkali-reiche Phase
- B_2O_3 und SiO_2 -reiche Glasphase

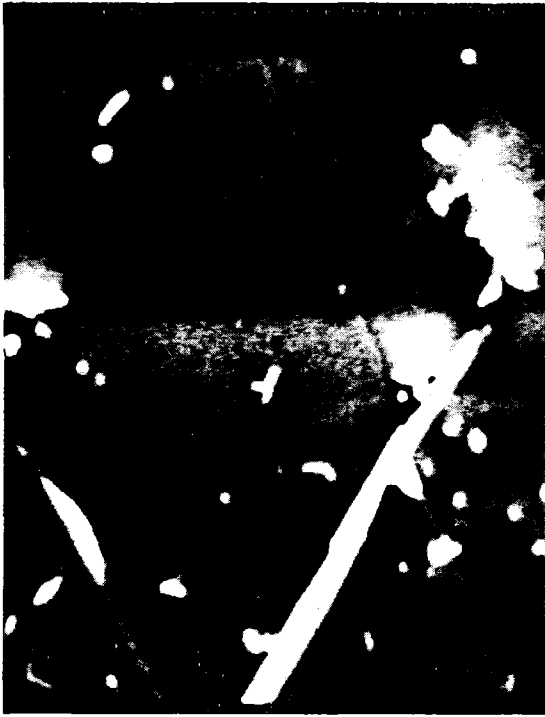


**Abb. 7 Oberfläche eines hochaktiven Borosilikatglasproduktes GP98
(REM Aufnahme 20.000 x)**

800°C

360 Std.

GP8



Elektronenrückstreu.

500 x

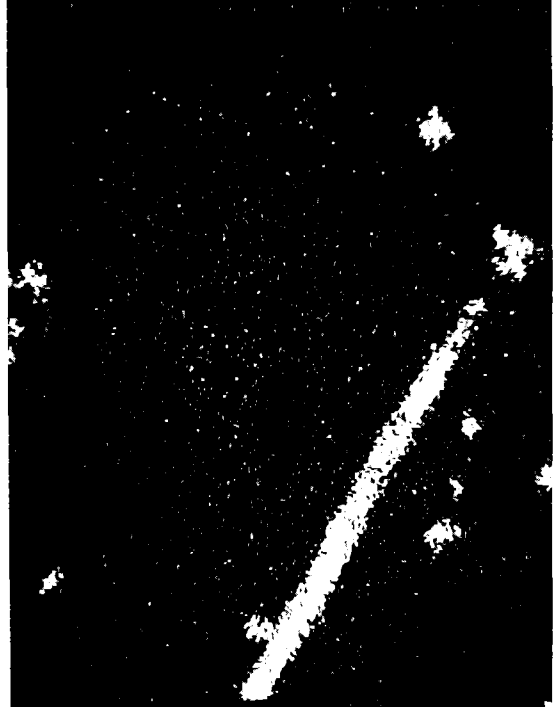
Ca-Verteilung



Ru-Verteilung



Mo-Verteilung



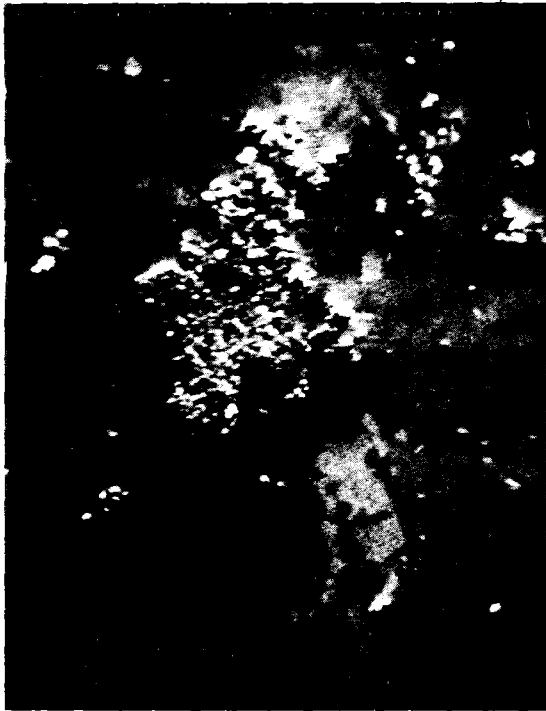
KfK

Abb. 8: Mikrosondenaufnahme des Glasproduktes GP 98 / 8, CaMoO_4 -Ausscheidung

800°C

360 Std.

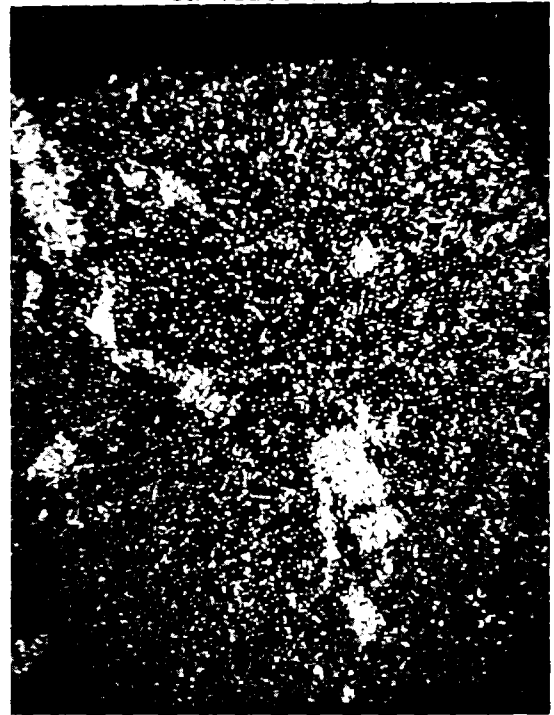
Gp9



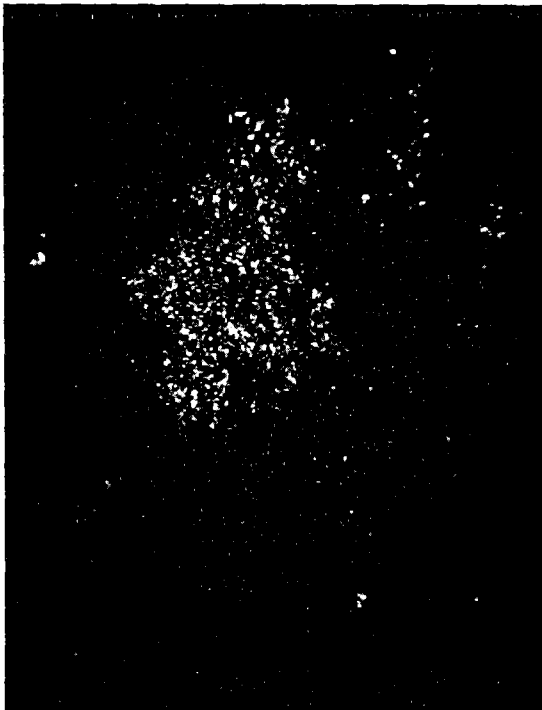
Elektronenrückstreu.

250 x

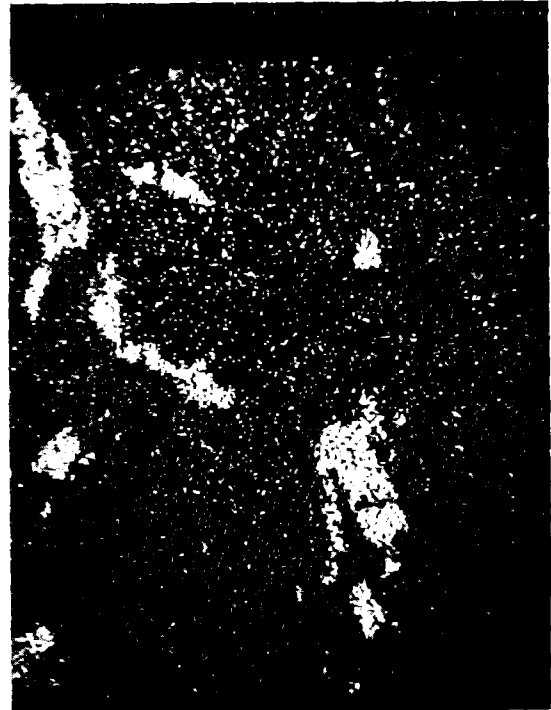
Ca-Verteilung



Ru-Verteilung



Ti-Verteilung



KfK

**Abb. 9: Mikrosondenaufnahme des Glasproduktes GP 98 / 9,
Ca TiO₃-Ausscheidung**