

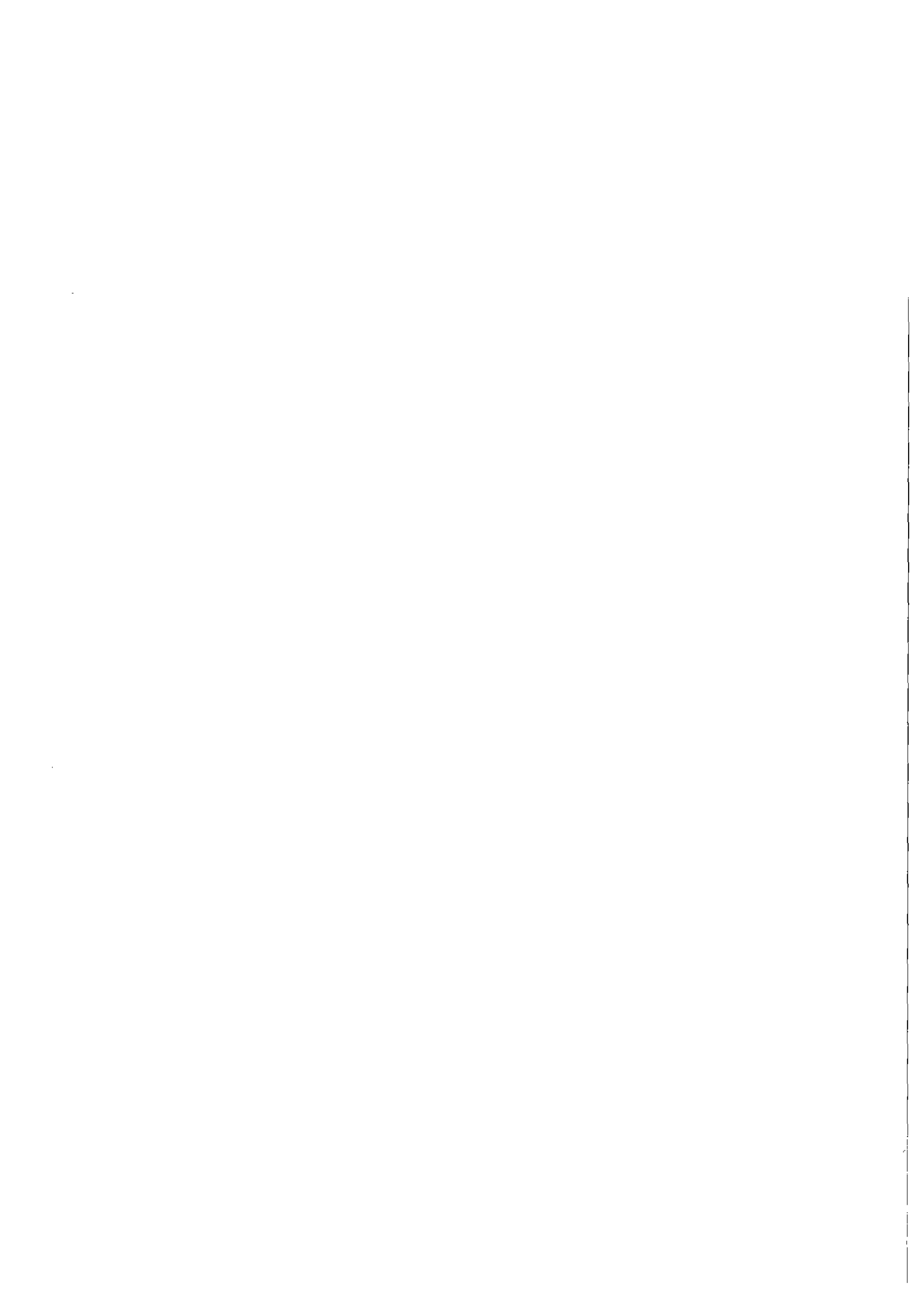


KfK 3045  
Dezember 1980

# **Untersuchungen zur Strahlenbeständigkeit von zementierten LAW-, MAW-Produkten**

H. Möckel, R. Köster  
Institut für Nukleare Entsorgungstechnik

**Kernforschungszentrum Karlsruhe**



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

KfK 3045

"Untersuchungen zur Strahlenbeständigkeit  
von zementierten LAW-,MAW-Produkten"

H. Möckel<sup>+)</sup> , R. Köster

<sup>+)</sup>  H. Möckel, Hahn-Meitner-Institut für  
Kernforschung Berlin GmbH

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH  
ISSN 0303-4003

## Zusammenfassung

Für 3 wesentliche Typen von LAW/MAW-Produkten aus der Wiederaufarbeitung von LWR-Brennstoffen nach dem Purex-Prozeß wurden  $\gamma$ -Radiolysegasuntersuchungen durchgeführt. Die Experimente umfaßten  $\text{NaNO}_3$ -beladene Zementstein-Produkte (MAW-Konzentrat-Produkte), reinen Zementstein und Zircaloy-4-Zementstein-Produkte als Modell für Brennelement-Hülsen-Produkte.

Nach kurzer Diskussion endlagerrelevanter Produkteigenschaften und theoretischer Betrachtung einiger strahlenchemischer Prozesse mit Abschätzung von Radiolysegasmengen als Funktion der Dosis folgen nach Zusammenstellung der zu untersuchenden Parameter und dem experimentellen Vorgehen die Ergebnisse und die Diskussion.

Die  $\gamma$ -Radiolyseexperimente zeigten als Radiolysegase lediglich Sauerstoff und Wasserstoff. Stickoxide und Stickstoff wurden nicht beobachtet.

Durch die getroffene Unterteilung der abgepumpten Radiolysegase in "Spontangas" (freiwerdende Gasmenge) und "Restgas" (gelöste Gasmenge) sollte untersucht werden, ob sich im Innern der Probe nennenswerte Mengen an Gas befinden, die erst nach einiger Zeit in den freien Gasraum treten. Bei den hier benutzten Probegeometrien befinden sich generell die Radiolysegase nahezu quantitativ im freien Gasraum.

Zementsteinproben, die keine Nitrate bzw. MAW-Simulatsalze enthalten, produzieren nur  $H_2$  bei der  $\gamma$ -Bestrahlung. Die  $H_2$ -Mengen liegen bei 3 - 8 ml  $H_2$  (unter Normalbedingungen) pro 1 kg Zementstein und 1 Megarad, diese Menge entspricht etwa den theoretisch abgeschätzten Werten.

Eine geringe Zunahme der Wasserstoffmenge als Funktion steigender Wasser/Zementwerte ließ sich zeigen.

Längere Aushärtzeiten des Zementsteins vor der Bestrahlung verringern die Wasserstoffmengen bis zu maximal 25%, was auf die Überführung von "losem" Zwischenwasser auf in der Zementstruktur fester gebundenen Zustände durch steigenden Hydratationsgrad hinweist.

Eine Vergrößerung des Probegefäßvolumens bei konstantem Probevolumen bis zum Faktor 50 - dies entspricht einer Reduzierung des sich aufbauenden Radiolysewasserstoffpartialdrucks - gibt dem gebildeten Wasserstoff die Möglichkeit, aus der Probe zu entweichen und sich so Sekundärreaktionen zu entziehen. Dies stellt im beschränkten Umfang ein Modellversuch für Bestrahlung im geschlossenen bzw. offenen System dar. Die gefundene Mengenabhängigkeit ist sehr gering, so daß Sekundärreaktionen offensichtlich nur in geringfügigem Maße möglich sind.

Bei Zementsteinproben, die bis zu 17 Gew.-% Zircaloy-4 enthielten, wurde die  $H_2$ -Ausbeute um  $\sim 50\%$  gesenkt, was auf die Bildung von Zirkoniumhydridphasen zurückgeführt wird.

Der Zusatz von Nitraten ( $NaNO_3$  bzw. MAW-Simulaten) bewirkt 2 wesentliche Effekte:

Die Wasserstoffausbeute fällt bei 10 Gew.-% Nitratgehalt im Endprodukt auf  $\sim 1/10$  im Vergleich zu den nitratfreien Proben, außerdem wird neben  $H_2$  auch  $O_2$  produziert, und zwar in den meisten Proben in erster Näherung doppelt so viel wie  $H_2$ .

## INVESTIGATIONS ON THE RADIATION STABILITY OF CEMENTED LOW- AND MEDIUM LEVEL WASTE PRODUCTS.

### Summary

$\gamma$ -radiation experiments were carried out for three typical low-level and medium level waste products originated by reprocessing of spent LWR-fuel with purex flowsheet. The experiments include  $\text{NaNO}_3$  containing cement-stone products as a model for medium level-concentrate waste products, pure cement-stone and Zircaloy 4 cement-stone products as a model for cladding hull products.

After a short discussion of a series of relevant product properties for final disposal and some theoretical calculations of radiolysis gases as a function of dose, the parameters studied and the experimental details are described.

In the  $\gamma$ -radiolysis experiments were found only  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ . Nitric oxides and  $\text{N}_2$  were not observed. It could be proved, that for the used sample/vessel ratio nearly the whole amount of radiolysis gases is in the free gas volume.

Samples consisting of pure cement-stone produce only  $\text{H}_2$  by  $\gamma$ -radiation. The amounts are in the order of 3-8 ml  $\text{H}_2$  (under normal conditions) per kg cement-stone and Mrad, this corresponds approximately to the theoretical value.

The  $\text{H}_2$ -formation rate increased slightly, as a function of the water/cement ratio in the observed water/cement range.

Longer periods of hydration prior to irradiation decrease the  $\text{H}_2$ -quantities up to 25%, this might be due to the stronger bonding of water molecules after cement hydration.

Increasing vessel-volume by using constant sample sizes up to a factor of 50 has no influence on the  $\text{H}_2$ -formation rate. This demonstrates, that secondary reactions only play a minor role.

Cement-stone samples containing up to 17 weight % of Zircaloy 4 give hydrogen formation rates lower than 50%, due to the formation of zirconium-hydride phases.

The addition of  $\text{NaNO}_3$  to cement-stone has essentially two effects:

The hydrogen formation is reduced by a factor of 10 in case of 10 weight %  $\text{NaNO}_3$  loading in the final product, furthermore the  $\text{O}_2/\text{H}_2$  ratio increases.

## Gliederung:

1. Einleitung
2. Endlagerproduktrelevante Eigenschaften
3. Strahlenbeständigkeit zementierter LAW/MAW-Produkte
  - 3.1 Radiolyse
    - 3.1.1 Zusammenstellung der untersuchten Parameter
    - 3.1.2 Experimentelles
    - 3.1.3 Ergebnisse, Diskussion
      - 3.1.3.1 Radiolysegasbildung, Stickoxide
      - 3.1.3.2 "Spontangas-Restgas" (Freiwerdende Gasmenge - Gelöste gasmenge)
      - 3.1.3.3 Radiolysegasbildung, Wasserstoff + Sauerstoff
        - 3.1.3.3.1 Nitratfreie Produkte (Zementstein-Proben, Zementstein-Zircaloy-4-Proben)
        - 3.1.3.3.2 Nitrathaltige Produkte (MAW-Konzentrat-Zementstein-Proben)
4. Ausblick
5. Literatur



## 1. Einleitung

Radioaktive Abfälle aus dem nuklearen Kernbrennstoff-Kreislauf müssen für hinreichend lange Zeiten durch entsprechende Konditionierung und Endlagerung in geologischen Formationen vom Biozyklus ausgeschlossen werden. Bei der zur Schließung des Brennstoffkreislaufs stattfindenden Wiederaufarbeitung von abgebranntem LWR-Brennstoff fallen eine Reihe von schwach- und mittelaktiven radioaktiven Abfällen an, die nach Konzentrierung bzw. Vorbehandlung verfestigt werden.

Die Abfallkonditionierung im vorgesehenen nuklearen Entsorgungskonzept der Bundesrepublik Deutschland basiert zum wesentlichen Teil auf der Zementierung der radioaktiven Abfälle.

Abbildung 1 zeigt die Mengen der verschiedenen Abfallarten, die aus einer 1400 jato-Wiederaufarbeitungsanlage an das Endlager abgegeben werden sollen. Hierbei tragen Zementprodukte mit einer Menge von über 7000 m<sup>3</sup> pro Jahr dem Volumen nach den größten Anteil bei. Rund 2000 m<sup>3</sup>/a zementierter  $\alpha$ -haltiger LAW-Abfälle aus der Brennelement-Fertigung sind hierin nicht enthalten.

Betrachtet man lediglich die wäßrigen LAW- und MAW-Abfallströme, so ergeben sich folgende Mengen an Rohabfällen:

18.000 m <sup>3</sup> /a MAW, alkalisch	}	1700 m <sup>3</sup> /a MAW-Konzentrat
6.250 m <sup>3</sup> /a MAW, sauer		500 m <sup>3</sup> /a LAW-Konzentrat
90.000 m <sup>3</sup> /a LAW		

Diese Abfälle führen nach der Zementierung zu etwa 3400 m<sup>3</sup>/a Endprodukt, stellen also etwa 50% des Gesamtvolumens an zementierten Abfällen dar.

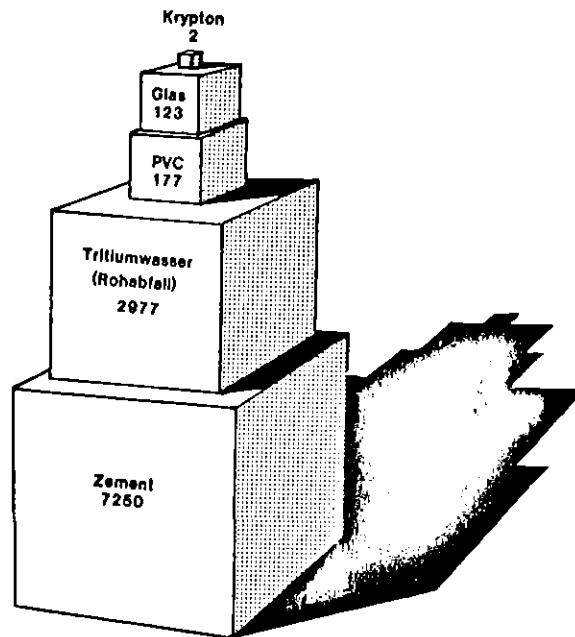


Abb. 1: Abfallmengen pro Jahr in m<sup>3</sup>

### Herkunft und Zusammensetzung von MAW-Konzentraten

MAW kommt im wesentlichen als Prozeßwaste aus der Lösungsmittelwäsche bei der Wiederaufarbeitung und aus Dekontaminationskampagnen.

Das MAW-Konzentrat der DWK hat eine spezifische  $\beta$ -Aktivität von etwa  $740 \text{ Ci/m}^3$  und eine spezifische  $\alpha$ -Aktivität von etwa  $2 \text{ Ci/m}^3$  für eine Kühlzeit von 3 Jahren und den Auslegungsabbrand von 35.000 MWd/t.

Um eine genaue Beschreibung des MAW-Konzentrats durchführen zu können, wurden als verfügbare Modelle MAW-Wässer der WAK in Karlsruhe chemisch und radiochemisch analysiert.

Auf der Basis mehrerer Analysen wurde die in Tab. 1 angegebene Zusammensetzung ermittelt. Demnach macht  $^{137}\text{Cs}$  etwa 30% der Gesamtaktivität aus,  $^{106}\text{Ru/Rh}$  etwa 24%,  $^{90}\text{Sr}$  etwa 10%. Ferner geht aus diesen Daten hervor, daß die Feststoffe zu über 90% aus Natriumnitrat bestehen. Auf der Basis dieser Analyse wurde eine simulierte MAW-Lösung definiert, mit der im Labormaßstab mit radioaktiven Tracern die Untersuchungen durchgeführt werden.

Die Zusammensetzung zeigt die Tabelle 2.

Tabelle 1:

Zusammensetzung von Prozeß- und Deko-MAW

Nuklid/Element <sup>+</sup>	Element-Konz. <sup>+</sup> in g/100 g Feststoff	Aktivität (5 a Lagerzeit)	
		Art	%
Al	0,075		
Am-241	-	α	0,04
Ca	0,500		
Ce-144 (Pr-144)	-	β	11
Cm-244	-	α	0,06
Co-60	-	β	0,06
Cr	0,025		
Cs-134	-	β	6,4
Cs-137 (Ba-137m)	-	β	29
Cu	0,050		
Eu-154	-	β	0,2
Eu-155	-	β	0,9
Fe	0,125		
K	0,025		
Mg	0,250		
Mn	0,025		
Mo	0,125		
Na	24,500		
Nb-95	-	β	<0,02
Ni	0,025		
Pu-238 }		α	0,1
Pu-239 }		α	0,02
Pu-240 }	0,00075 <sup>++</sup>	α	0,02
Pu-241 }	(0,002)	β	3,9
Ru-106/Rh-106	0,002	β	24
Sb-125/Te-125	-	β	5,0
Sr-90	-	β	9,6
U	0,600		
Y-90	-	β	9,6
Zn	0,050		
Zr-95	0,025	β	<0,02

I b

H <sup>+</sup>	0,25 Mol/100 g Salz
TBP	gesättigt
HDBP	50 mg/l
Kerosin	gesättigt

	g/l
Na-Oxalat	5
Na-Tartrat	5
EDTA	1
NaF	1
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	5
Na-Citrat	5
Marlox FK 64	+++ 1
Marlophen 812	+++ 1

<sup>+</sup> In der 2. Spalte werden die Elementkonzentrationen angegeben; diese beinhalten auch die inaktiven Nuklide; dies gilt auch für Fälle, bei denen in der 1. Spalte ein spez. Nuklid angegeben ist (zum Beispiel Zr-95).

<sup>++</sup> Die Werte entsprechen den Planungsdaten der DWK. Die Werte in Klammern sind Erfahrungswerte der WAK.

<sup>+++</sup> Handelsnamen waschaktiver Substanzen, die in Dekontaminationsmitteln Verwendung finden.

Lit.: 1)

Tabelle 2: Modell-Zusammensetzung von MAW-Konzentrat

<u>Element/Verbindung</u>	<u>Konzentration in g/l</u>
NaNO <sub>3</sub>	300
Al	0,23
Ca	1,5
Cr	0,08
Cu	0,15
Fe	0,38
K	0,08
Mg	0,75
Mn	0,08
Mo	0,38
Ni	0,08
Ru	0,15
Zn	0,15
Zr	0,08
<hr/>	
Natrium oxalat	5
Natrium tartrat	5
EDTA	1
NaF	1
Marloc FK 64	1
Marlophen 812	1
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	5
Natrium citrat	5
TBP	0,2 (ges.)
DBP	0,2
Kerosin	0,02 (ges.)

Alle Elemente in Nitratform einsetzen; Mo als Na - Molybdat.

## 2. Endlagerproduktrelevante Eigenschaften

Um die Endlagerfähigkeit von Abfallprodukten beurteilen zu können, müssen eine Reihe von Produkteigenschaften bekannt sein. Wesentlich ist dabei, daß gewisse Produkteigenschaften durch herstellungstypische Parameter, wie z.B. Homogenität, Verteilung von Rissen stark mitbestimmt werden. Dies führt demnach dazu, daß diese Eigenschaften entweder an Originalgebinden selbst bzw. an definiert gewonnenen Proben aus Originalgebinden mit dem entsprechenden Herstellungsprozeß zu untersuchen sind. Die folgende Tabelle listet die relevanten Produkteigenschaften auf.

### 1. Charakterisierung des fixierten Rohabfalls

- 1.1 Aggregatzustand
- 1.2 Aktivitätsinventar
- 1.3 Oberflächendosisleistung
- 1.4 Chemische Zusammensetzung

### 2. Herstellungsbedingte Produkteigenschaften

- 2.1 Homogenität
- 2.2 Porosität (Risse)
- 2.3 Sedimentation

### 3. Physikalisch-chemische Eigenschaften

- 3.1 Auslaugung/Korrosionsverhalten
- 3.2 Gas/Flüssigkeits-Freisetzung
- 3.3 Alterung
- 3.4 Biologischer Abbau
- 3.5 Aktivitätsfreisetzung (durch 5. und 6.)

### 4. Mechanische Eigenschaften

- 4.1 Dichte
- 4.2 Druckfestigkeit
- 4.3 Scherfestigkeit
- 4.4 Härte
- 4.5 Schlagfestigkeit

5. Thermische Eigenschaften

- 5.1 Schmelzpunkt/Erweichungspunkt
- 5.2 Flammpunkt, Brennpunkt, Zündpunkt
- 5.3 Brennverhalten
- 5.4 Spezifische Wärme
- 5.5 Wärmeleitfähigkeit

6. Verhalten unter Bestrahlung

- 6.1 Strahlenbeständigkeit
- 6.2 Radiolysegasbildung/Freisetzung
- 6.3 Energiespeicherung

7. Wechselwirkung Produkt/Endlager

- bereits implizit in 1. - 6. enthalten.

3. Strahlenbeständigkeit zementierter LAW/MAW-Produkte

Die Absorption von  $\alpha$ -Teilchen bzw.  $\beta/\gamma$ -Strahlung im Matrixmaterial kann zu einer Änderung von Produkteigenschaften, zur Speicherung von Energie führen bzw. zur Bildung von Radiolysegasen aus den Abfallstoffen und der Matrix.

Die betrachteten LAW/MAW-Konzentratprodukte führen auf Grund der spezifischen Aktivitäten bei einer Abklingzeit des Wastes von 3 Jahren und einem Abbrand von 35.000 MWd/t und dem entsprechenden Nuklidspektrum der Tabelle 1 zu folgenden integralen, d.h. maximalen Dosen:



MAW-Konzentrat-Produkte:

integrale  $\alpha$ -Dosis:  $\sim 5 \cdot 10^8$  rad

integrale  $\beta/\gamma$ -Dosis:  $\sim 3 \cdot 10^7$  rad

Hülsen/Strukturteil - Produkte:

integrale  $\alpha$ -Dosis:  $\sim 5 \cdot 10^9$  rad

integrale  $\beta/\gamma$ -Dosis:  $\sim 2 \cdot 10^9$  rad.

Änderung der Produkteigenschaften durch Bestrahlung

Über die Bestrahlung mit  $\alpha$ - bzw.  $\beta/\gamma$ -Strahlung von Beton bzw. Zementen ist relativ wenig bekannt, ausführliche Daten existieren lediglich über die Wirkung von Neutronenstrahlung auf Beton. In <sup>2)</sup> wird festgestellt, daß der Einfluß der  $\gamma$ -Strahlung auf die Druck- und Zugfestigkeit etwa bei  $3 \cdot 10^{10}$  rad sichtbar wird und bei  $\sim 10^{11}$  rad die Druck- und Zugfestigkeit um  $\sim 10 - 40\%$  abnehmen.

In den Savannah River Laboratories wurde festgestellt, daß bei externer  $\gamma$ -Bestrahlung von Zement-HAW-Schlammprodukten bis zu  $10^{10}$  rad keine Änderung der Druckfestigkeit auftritt. Nach Bestrahlung bis zu diesen Dosen tritt eine Verringerung der Sr-Auslaugrate gegenüber unbestrahlten Proben um den Faktor 2 - 20 auf. <sup>3)</sup>

### 3.1 Radiolyse

Die Kenntnis der Radiolysegasbildung, insbesondere von Wasserstoff aus den Produkten, ist wesentlich, da Wasserstoff mit dem vorhandenen Sauerstoff explosive Gemische bilden kann. Das System Abfallprodukt/Endlagertechnik muß daher entsprechend sicher ausgelegt werden, dies kann z.B. durch Begrenzung der spezifischen Aktivität der Produkte für bestimmte Lagerkammergeometrien erfolgen.

Die Radiolyseprozesse in der Matrix Zementstein lassen sich im molekularen Bild wie folgt interpretieren:

Basis für die Betrachtung sei eine typische PZ-Zusammensetzung:

#### Zement-Zusammensetzung:

CaO	64 Gew.-%
SiO <sub>2</sub>	20 Gew.-%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5 Gew.-%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6 Gew.-%
MgO	2 Gew.-%
SO <sub>3</sub>	2-3 Gew.-% (als CaSO <sub>4</sub> )

#### Zementstein-Zusammensetzung:

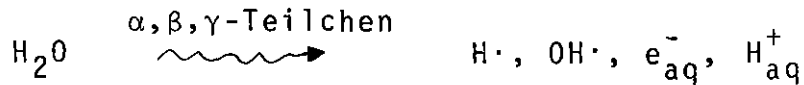
Zement	70 Gew.-%
Wasser	30 Gew.-%
( $\cong$ W/Z = 0,43)	

Die wesentlichen Komponenten (CaO, SiO<sub>2</sub>) sind strahlenchemisch stabil, d.h. es finden in diesen Komponenten bei Bestrahlung keine chemischen Umwandlungen mit Gasfreisetzung statt; es können zwar z.B. O<sup>2-</sup> Ionen auf Zwischengitterplätze gebracht oder Elektronenfehlstellen erzeugt werden, chemisch - im Sinne einer Bruttoumsetzung - verändern sich diese Oxide jedoch nicht.

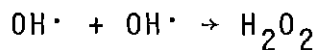
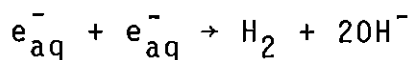
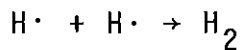
Für die Beurteilung der Strahlenbeständigkeit ist also in erster Näherung das im Zement gebundene Wasser entscheidend, wenn man von der Energieübertragung von oxidischen Komponenten (bzw. den silikatischen Phasen im hydratisierten Zementstein) an das Wasser absieht.

Radiolyse des reinen Wassers:

Bei der Radiolyse des Wassers entstehen als primäre Spezies die folgenden Teilchen:



Diese Teilchen sind sehr reaktiv, im Falle reinen Wassers entstehen als stabile Radiolyseprodukte  $\text{H}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$  nach:



Die  $G(\text{H}_2)$  bzw.  $G(\text{H}_2\text{O}_2)$  -Werte betragen 0,45 bzw. 0,70 für Strahlteilchen mittlerer Energie (0,5 - 1,0 MeV/Strahlteilchen).

G-Wert = Zahl der gebildeten bzw. verbrauchten Moleküle pro 100 eV absorbiertes Strahlenenergie.

Die Ausbeute an molekularen Produkten ist stark LET-(Linear Energy Transfer) abhängig, so ist für  $\alpha$ -Strahler

LET:  $\sim 10 - 100 \text{ eV/\AA}$ ,  $G(\text{H}_2) = 1,5 - 2,0$ ; für ein LET von 0,01 - 1,0 MeV beträgt  $G(\text{H}_2) = 0,45$ . 4)

Der Grund dafür ist darin zu sehen, daß die primären, reaktiven Spezies gruppenweise - in Spurs - erzeugt werden und bei  $\alpha$ -Teilchen eine sehr hohe Ionisationsdichte an diesen Spezies erzeugt werden, wodurch die Wahrscheinlichkeit der Reaktion mit sich selbst groß ist.

Die Ausbeute der Radiolyseprodukte  $\text{H}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$  -bzw.  $\text{O}_2$  aus der thermischen Zersetzung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  - ist pH abhängig. Da im Zementprodukt der pH  $\sim 12 - 13$  beträgt, ist von diesen Werten auszugehen,  $G(\text{H}_2\text{O}_2)$  beträgt = 0,5;  $G(\text{H}_2)$  bleibt 0,45.

Für die Beurteilung strahlenchemischer Effekte sind die mittleren Reichweiten verschiedener Teilchen in Materie von Bedeutung:

Sie beträgt für  $\alpha$ -Teilchen (1 - 10 MeV) in Wasser  $\sim 10^{-3}$  bis  $10^{-2}$  cm, für  $\beta$ -Teilchen (0,5 - 1 MeV)  $2 - 4 \cdot 10^{-1}$  cm, für  $\gamma$ -Strahlung beträgt die Halbwertsdicke selbst für Pb  $10 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2}$  (1 MeV  $\gamma$ -Energie).

Mit diesen Werten lassen sich Radiolysegasmengen aufgrund der Wasserradiolyse abschätzen. Basis ist die Beziehung:

$$c = \frac{G \cdot D \cdot \rho \cdot 10^{14} \cdot 6,24}{N_L} \quad [\text{mol/l}_{\text{H}_2\text{O}}] \quad 5)$$

Bei homogener  $\gamma$ -Bestrahlung ( $G(\text{H}_2) = 0,45$ ),  $D = 10^{10}$  rad folgt:  $C(\text{H}_2) = 4,7 \text{ mol H}_2/\text{l Wasser}$  in Zementstein. Rechnet man die  $4,7 \text{ mol H}_2/\text{l Wasser}$  im Zementstein um auf  $\text{ml H}_2/\text{g Zementstein}$  bei einem Wasserzementwert von 0,43, so folgt:

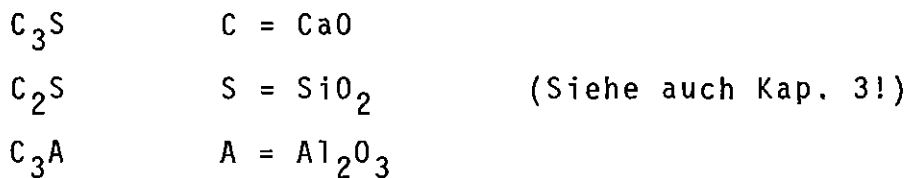
$$c' (\text{H}_2) = \frac{0,32 \text{ ml H}_2/\text{g Zementstein}}{\text{Normalbedingungen}} \cdot 10^8 \text{ rad (bei)}$$

#### Randbedingungen bzw. Vernachlässigungen:

Dieser Wert beinhaltet keinen Dosisleistungseffekt, es liegt eine lineare Dosisausbeutebeziehung zugrunde, keine Fängerwirkung auf die Radiolysegasausbeute, keine Energieübertragung der silikatischen Matrix auf das Wasser.

### 3.1.1 Zusammenstellung der untersuchten Parameter

Die Zementstein-Natriumnitratprodukte stellen ein Vielkomponentensystem dar. Die Bildung des Zementsteines erfolgt aus den Grundbestandteilen des gemahlene Zementklinkers und Wasser, dies sind zeitabhängige Reaktionen. So besteht beispielsweise der Portland-Zement-Klinker im wesentlichen aus den Komponenten:



Durch Reaktion mit Wasser, der Hydratation werden die Hydratphasen des Zementsteins gebildet. Die wichtigste ist Calciumsilikathydrat  $CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O \cong CSH$  neben Calciumhydroxid, während die Aluminate Calciumaluminathydrate bilden, wie z.B.  $C_4 [AF]$  (siehe auch Abb. 2).

Der Aufbau und die Eigenschaften des Zementsteins werden vor allem durch den W/Z-Wert bestimmt, durch den bei gleicher Mahlfineinheit und Kornzusammensetzung des Zements der durchschnittliche Abstand von zwei benachbarten Zementkörnchen bestimmt wird. Dieser mit Wasser gefüllte Zwischenraum steigt mit dem W/Z-Wert an. Die zur vollständigen Hydratation theoretisch notwendige Hydratationswassermenge beträgt ungefähr 25 Gew.% (bezogen auf Zement)  $\cong W/Z \cong 0,25$ , aus Gründen der besseren Verarbeitbarkeit bei der Herstellung werden selten W/Z-Werte  $< 0,4$  benutzt.

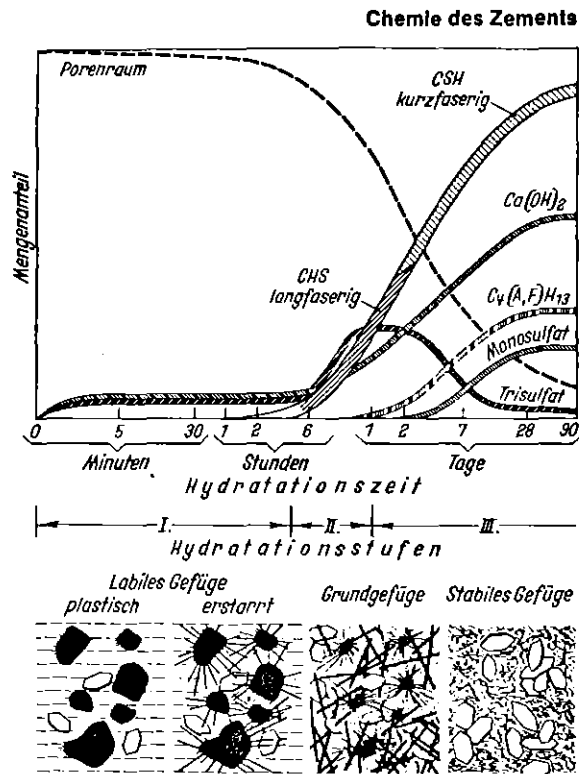


Abb. 2 Schematische Darstellung der Bildung der Hydratphasen und der Gefügeentwicklung bei der Hydratation des Zements (nach W. Richartz)  
 CSH = Calciumsilicathydrat  
 $C_4(A, F)H_{13}$  = Eisenoxidhaltiges Tetracalciumaluminathydrat

Im Falle der homogenen Fixierung von MAW-Konzentraten in Zementstein liegen die Nitrate entweder als Hydratphasen vor bzw. sind ebenfalls röntgenamorph in die CSH-Phasen eingebaut.

Aufgrund dieser Gegebenheiten sind eine Reihe von Parametern zu untersuchen, um die  $\gamma$ -Radiolyseeffekte sinnvoll erfassen zu können.

Die Parameter sind in schematischer Form aufgelistet:

Produkte:

Zementstein (Zement = PZ 35 F)

Zement + MAW (Simulat-Salze)

Zement + Zircaloy-4

Simulat-Salze

Parameter:

Inert-Gas / Luft

W/Z

Salzbeladung (Waste-Beladung) 0, 5, 10, 15, 100% Simulatsalz

Dosis  $10^8$   $10^9$   $10^{10}$  rad

DL  $10^5$  /  $10^9$  rad/h

$\Delta$  p-Festigkeit }  
 $\Delta$  Auslaugverhalten } durch Bestrahlung

Bentonit-Zuschlag, Zementdichtungsmittel-Zusatz, Verflüssiger-Zusatz

H<sub>2</sub>-Einfluß auf G(H<sub>2</sub>)

freiwerdende Gasmenge / gelöste Gasmenge

O<sub>2</sub>-Effekt (verschiedene O<sub>2</sub>-Drucke)

Härtezeit vor der Bestrahlung

### 3.1.2 Experimentelles

#### Probenvorbereitung:

Die zu untersuchenden Zementproben wurden durch Gießen in zylindrischen Röhrchen aus Kunststoff hergestellt, die während der Härte- und Lagerzeit luftdicht verschlossen waren. Die fertigen Proben hatten 16 mm Durchmesser, ca. 30 mm Länge und wogen um 11 g. Nach der Entnahme aus der Form wurde jede Einzelprobe in ein Bestrahlungsgefäß aus Pyrex übergeführt. Das Bestrahlungsgefäß wurde nun am Pumpstand befestigt und für einige Sekunden mit dem Vorvakuum verbunden. Hierdurch wurde - bei Zimmertemperatur - das etwa an der Glaswand haftende Kondenswasser entfernt, ohne daß der Wassergehalt der Probe sich meßbar änderte (Test durch Wägung). Nunmehr wurde die Probe mit flüssigem Stickstoff gekühlt und auf einen Druck zwischen  $10^{-5}$  und  $10^{-6}$  Torr evakuiert. Bei diesem Druck wurde abgeschmolzen. Die Bestrahlung erfolgte in einer  $^{60}\text{Co}$ -Quelle bei etwa  $27^{\circ}\text{C}$ . Die Dosisleistung an den vorgesehenen Bestrahlungspositionen wurden durch Fricke-Dosimetrie in Gefäßen vergleichbarer Geometrie bestimmt.

#### Analytik:

Nach der Bestrahlung wurde die Probe wieder an einen Gasanalysenpumpstand angeschlossen. das produzierte Gas wurde mittels einer Toeplerpumpe gesammelt und zunächst volumetrisch bestimmt. Hierbei wurde die Gasmenge, die nach Zerschlagen des Brechsiegels in den ersten 3 - 4 Sekunden in den Pumpstand strömt als "Spontangas", der Rest als "Restgas" bezeichnet. In der Verbindungsleitung zwischen Probengefäß und Toeplerpumpe befand sich eine Kühlfalle zum Auffangen etwa gebildeter Stickoxide.

Nach Bestimmung der Gesamtgasmenge in der Toeplerpumpe wurde eine bestimmte Menge des Probegases in eine speziell konstruierte transportable Probenschleife eingelassen. Die gefüllte Probenschleife wurde nun an einen Gaschromatographen Varian 3700 ange-



geschlossen und zunächst mit Ar, das auch als Trägergas diente, auf Säulenansfangsdruck gebracht. Hierdurch konnte der lästige Druckpeak im Anfangsteil des Chromatogramms praktisch völlig eliminiert werden. Die Trennung der Gase erfolgte auf einer Molekularsiebsäule ( $5 \text{ \AA}$ ), die Detektion in einem WLD. Die Peaks wurden auf einem Streifenschreiber registriert und gleichzeitig mittels eines Digitalintegrators Autolab 1 von Spectra Physics integriert. Die Quantifizierung der Chromatogramme erfolgte durch Messung von Eichgasgemischen.

Die Mengen an Radiolysegasen werden in der Form normierter molarer Ausbeuten  $n'$ , bezogen auf  $10^{27}$  eV Strahlungsenergie angegeben. Hierdurch werden Unterschiede in  $\gamma$ -Dosis und Probenmassen berücksichtigt; außerdem sind die Werte bequem zu handhaben. Die absolute produzierte Molzahl ist:

$$n = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} \text{ mit } p = \frac{\Delta p \text{ (Toepler) in [mm]}}{760}, V = \text{Gasvolumen}$$

$$\text{in [ml]}, R = 82,05 \left[ \frac{\text{ml} \cdot \text{atm}}{\text{deg(K)} \cdot \text{mol}} \right], T = \text{absolute Temperatur.}$$

$$\text{Bestrahlungsdosis} = DL \text{ [rad/h]} \cdot t \text{ [h]} = D \text{ [rad]}$$

$$\text{Probenmasse} = m \text{ [gr]}$$

$$1 \text{ rad} = 6,243 \cdot 10^{13} \text{ eV/g}$$

$$\text{Bestrahlungsenergie } B = DL \cdot t \cdot 6,243 \cdot 10^{13} \cdot m \text{ [eV]}$$

$$\text{Normierte Ausbeute } n' = \frac{n}{B} \cdot 10^{27}$$

### 3.1.3 Ergebnisse, Diskussion

#### 3.1.3.1 Radiolysegasbildung, Stickoxide

In keiner der untersuchten Proben wurde eine Stickoxidbildung nachgewiesen. Zur Prüfung auf saure Stickoxide wurde der Inhalt der zwischen Probe und Toeplerpumpe befindlichen Kühlfalle unter-

sucht, die in jedem Falle nur reines  $H_2O$  enthielt. Somit können  $NO_x$  mit  $x > 0,5$  nicht entstanden sein. Eine Freisetzung solcher Oxide ist wegen der hohen Basizität der Probe bei gleichzeitiger Anwesenheit reaktiven Wassers auch nicht anzunehmen.  $N_2O$  hätte man bei der GC-Analyse gefunden, falls es entstanden wäre. Im Bereich der Retentionszeit von  $N_2O$  wurde keinerlei Signal beobachtet, so daß auch die Bildung von  $N_2O$  auszuschließen ist.

### 3.1.3.2 "Spontangas-Restgas" (Freiwerdende Gasmenge/Gelöste Gasmenge)

Nachdem nachgewiesen war, daß  $NO_x$  nicht entstehen, reduzierte sich das analytische Problem auf Trennung und Bestimmung von  $H_2$ ,  $O_2$  und  $N_2$ , wobei sich im Verlaufe der Messungen herausstellte, daß  $N_2$  mit höchster Wahrscheinlichkeit nur in sehr kleinen Mengen als Kontamination aus der Luft auftritt. Als Radiolyseprodukt der Zementprobe kann  $N_2$  nicht nachgewiesen werden.

Durch die Unterteilung des abgepumpten Radiolysegases in "Spontangas" und "Restgas" sollte untersucht werden, ob sich im Innern der Probe nennenswerte Mengen an Gas befinden, die erst nach einiger Zeit in den freien Gasraum treten und erfaßt werden. Experimentell verfuhr man wie folgt.

Zunächst wurde das System auf  $10^{-5}$  Torr evakuiert, dann das Brechsiegel der Probe geöffnet. Nunmehr ließ man das Probegas in den Raum Verbindungsleitung - Kühlfalle - Toeplerpumpe strömen. Nach 3 - 4 s wurde der Hahn zum Bestrahlungsgefäß geschlossen. Die so erfaßte Gasmenge ist das "Spontangas". Nach vollständiger Überführung in das Meßrohr der Toeplerpumpe wurde der Hahn zum Bestrahlungsgefäß wieder geöffnet. Nun wurde so lange getoeplert, bis keine Zunahme der Gasmenge mehr erfolgte. Meist war dies schon nach 5 Zyklen der Fall. Wenn nach den erwähnten 3 - 4 s der Hahn zum Probengefäß nicht geschlossen wurde, änderte sich der Analysenverlauf nicht signifikant. Stehenlassen der Probe über Nacht in Verbindung mit der evakuierten Toeplerpumpe

ergab in allen gemachten Stichproben keinen merkbaren Zuwachs der gesammelten Gasmenge. Nach diesen Ergebnissen erscheint eine Trennung in "Spontangas" und "Restgas" - zumindest bei der hier gegebenen Probengeometrie - nicht erforderlich zu sein. Daraus folgt, daß sich keine nennenswerten Gasmengen in den Proben befinden und bei gegebenen Probenvolumina zu Ampullenvolumina sich die gesamten gebildeten Radiolysegasmengen im Gasraum befinden.

### 3.1.3.3 Radiolysegasbildung, Wasserstoff + Sauerstoff

Die Zementproben wurden  $\gamma$ -Dosen um  $10^8$  rad ausgesetzt, entsprechend Bestrahlungsenergien um  $7 \cdot 10^{22}$  eV/g. Die Dosisleistung lag zwischen  $2,8 \cdot 10^5$  rad/h und  $4,9 \cdot 10^5$  rad/h.

Tabelle 3 gibt einen Überblick über die Versuchsergebnisse. Blindwertmessungen, die in keinem Falle meßbare Werte für  $n_{H_2}$  oder  $n_{O_2}$  ergaben, sind nicht aufgeführt. Alle Ausbeutewerte sind auf  $p_{H_2O}=0$  korrigiert.

#### 3.1.3.3.1 Nitratfreie Produkte (Zementstein-Proben / Zement-Zircaloy-4-Proben)

Zementproben, die weder Natriumnitrat noch Simulatsalz enthalten, entwickeln bei der  $\gamma$ -Radiolyse nur Wasserstoff  $H_2$ . Die Ausbeuten liegen je nach Art der Probe zwischen  $2,2 \text{ mol}/10^{27} \text{ eV}$  und  $5,6 \text{ mol}/10^{27} \text{ eV}$ . Dies bedeutet, daß 1 kg gehärteter Zement pro Megarad Bestrahlungsdosis zwischen 3 ml und 8 ml  $H_2$  (unter Normalbedingungen) entwickelt. Diese Werte liegen in der Größenordnung der molekularen Ausbeute an  $H_2$  in reinem Wasser ( $9,3 \text{ ml } H_2/M_{\text{rad}}$  aus  $1 \text{ l } H_2O$  bei  $G = 0,4$ ).

Trotz der Streuung der Meßwerte ist eine Abhängigkeit der  $H_2$ -Ausbeute vom Wassergehalt der Probe erkennbar. Von  $W/Z = 0,2$  bis  $W/Z = 0,6$  nimmt  $n_{H_2}$  von 4,2 (Mittelwert) auf 5,6 zu, wobei sich die Werte für  $W/Z = 0,45$  und  $0,6$  kaum mehr unterscheiden ( $I_{1,2}$ ;  $I_{1,2}^V$ ;  $V_{1,2}$ ) (Abb. 3).

Wie ein Vergleich von (XVIII<sub>1,2</sub>, XIX<sub>1,2</sub>, XXI<sub>1,2</sub>) Abb. 6 zeigt, hat der Zusatz von Fließmittel (verwendetes Produkt: Addiment BVF der Portland-Zementwerke Heidelberg-Leimen) in nitratfreien Proben keinen Einfluß. Um so bemerkenswerter ist der deutliche Unterschied zwischen IV<sub>1,2</sub> und III<sub>1,2</sub>. Hier haben die fließmittelfreien Proben nur etwa die Hälfte der Wasserstoffausbeute, die man bei fließmittelhaltigen Proben findet. Angesichts der vorgenannten Ergebnisse könnte dieser Unterschied auf einer Dosisleistungsabhängigkeit beruhen: III<sub>1,2</sub> sind mit  $3,4 \cdot 10^5$  rad/h, IV<sub>1,2</sub> mit  $4,9 \cdot 10^5$  rad/h bestrahlt. Andererseits erscheint eine derart ausgeprägte DL-Abhängigkeit wenig realistisch. Es mag sein, daß es sich hier eigentlich um einen Temperatureffekt handelt; denn mit Sicherheit sind die mit der höchsten DL bestrahlten Proben am stärksten erwärmt worden. Zum Vergleich seien noch die Proben XXII<sub>1,2</sub> betrachtet. Diese sollten einen Nitratgehalt von 10% haben, doch wurde durch einen Fehler im Ansatz das Nitrat nicht zugesetzt, so daß sie eine Zusammensetzung wie III<sub>1,2</sub> haben. Die Härtezeiten (25 bzw. 27 Tg) sind fast gleich. Bei gleicher Dosisleistung und fast gleicher absorbierter Energie besteht auch hier ein deutlicher Unterschied in der H<sub>2</sub>-Ausbeute. Die Gründe hierfür könnten entweder in einer unterschiedlichen Struktur der Proben (z.B. Porosität) liegen oder aber in einer unterschiedlichen Erwärmung durch differierende thermische Abschirmung der Proben. Hierzu müßten weitere Versuche gemacht werden.

Ein Vergleich von II<sub>1,2</sub>, XVI<sub>1,2</sub> und II<sub>19,20</sub> sowie IV<sub>1,2</sub> und IV<sub>3</sub> zeigt, daß die Aushärtezeit der Proben einen mäßigen Einfluß auf die H<sub>2</sub>-Ausbeute hat. Generell nimmt  $n_{H_2}^i$  bei länger gelagerten Proben ab, und zwar um ca. 15% innerhalb von einem Monat und um maximal 25% innerhalb von 10 Monaten. Diese Abnahme der Radiolysewasserstoffausbeute ist durchaus plausibel, wenn man bedenkt, daß im Laufe der Zeit das eingesetzte Wasser zunehmend in festere Bindungszustände übergeht.

Die  $H_2O$ -Gehalt-Abhängigkeit und die Aushärtezeitabhängigkeit der  $H_2$ -Ausbeute  $n_{H_2}^I$  gemeinsam lassen den Schluß zu, daß in der Zementprobe adsorbiertes  $H_2O$  mit einem größeren G-Wert radiolytisch wird als chemisch oder interstitial gebundenes  $H_2O$ .

Wenn bei der Bestrahlung nitratfreier Proben Sauerstoff zugegen ist, geht die Wasserstoffausbeute zurück, wie II<sub>10,11,12,19,20</sub> (Abb. 4) zeigen. Ein  $O_2$ -Druck von 0,03 atm über der Probe ergibt eine Verminderung von 5% in  $n_{H_2}^I$ , 0,2 atm  $O_2$  senken  $n_{H_2}^I$  um fast 40%. Besonders zu erwähnen ist, daß die nitratfreien Proben bei der Bestrahlung den zugesetzten Sauerstoff aufzehren. Die Standardprobengefäße enthalten bei einem Eigenvolumen von 33 ml, einem Probenvolumen von 7 ml und einem Druck von 0,2 atm etwa  $2 \cdot 10^{-4}$  mol  $O_2$ . Da die absolute Abnahme an gebildetem  $H_2$  nur etwa  $1 \cdot 10^{-4}$  mol beträgt (II<sub>19,20</sub> · II<sub>10</sub>), kann man annehmen, daß ein Teil des Sauerstoffes zur Oxidation des Fließmittels verbraucht wird.

Bei einer Vergrößerung des Probengefäßvolumens bei konstantem Probenvolumen von 33 ml auf 380 ml bzw. 1700 ml (II<sub>13-16</sub>) gibt man dem radiolytisch gebildeten Wasserstoff die Möglichkeit, aus der Zementprobe in den umgebenden Vakuumraum zu entweichen und sich so den Strahlenreaktionen in und um die Probe zu entziehen. Experimentell beobachtet man hier eine geringfügige Abnahme der  $H_2$ -Ausbeute  $n_{H_2}^I$  (Abb. 5). D.h. die Rückwirkung des gebildeten Wasserstoffs auf die Radiolysegasbildung durch z.B. Sekundärreaktionen, ist offensichtlich gering.

### Zircaloy-4-haltige Proben:

Der Zusatz von 17% Zircaloy-4 zu nitratfreien Zementproben senkt die Wasserstoffausbeute um etwa 50% (XII<sub>2-6</sub>). Für diesen Effekt wird die Zirkonium-Hydridbildung verantwortlich gemacht.

### 3.1.3.3.2 Nitrathaltige Produkte (MAW-Konzentrat-Zementstein-Proben)

Der Zusatz von Nitrat in der Größenordnung von 10% bewirkt im wesentlichen zwei Effekte:

- 1.) Die H<sub>2</sub>-Ausbeute  $n'_{H_2}$  fällt auf größenordnungsmäßig 1/10 der Werte in nitratfreien Proben,
- 2.) neben H<sub>2</sub> wird O<sub>2</sub> produziert, und zwar bei den meisten Proben in erster Näherung doppelt soviel wie H<sub>2</sub>.

Wie Abb. 7 zeigt, fällt die Gesamtausbeute an Radiolysegas, also ( $n'_{H_2} + n'_{O_2}$ ), bei Nitratzusatz zunächst schnell, dann langsamer. Gleichzeitig steigt, wie Abb. 6 zeigt, der prozentuale Anteil an O<sub>2</sub> an Radiolysegas zunächst steil (0 bis 5% Salz), dann nur noch wenig an (5 - 15% Salz). Zum Vergleich sollen hier die Ergebnisse aus XIII und XIV erwähnt werden. Aus hundertprozentigem MAW-Simulat entsteht bei der Radiolyse kein O<sub>2</sub>, sondern nur H<sub>2</sub> mit  $n'_{H_2} = 2,8 \text{ mol}/10^{27} \text{ eV}$ . Aus analysenreinem, getrocknetem NaNO<sub>3</sub> wurde überhaupt kein Gas freigesetzt.

Die Aushärtezeit hat bei nitrathaltigen Proben keinen eindeutigen Einfluß auf die Radiolysegasausbeute.

Zusatz von 10% Bentonit und 6% BSH (ein Zementdichtungsmittel) zu Proben mit W/Z = 0,45, NG = 10% und HZ = 32 führt zu einer Erhöhung von ca. 20% rel. in  $n'_{O_2}$  und einer Abnahme von ca. 30% in  $n'_{H_2}$ , jedoch sind diese Effekte, gemessen an der allgemeinen Streubreite, nicht signifikant.

Erfolgt die  $\gamma$ -Bestrahlung nitrathaltiger Zementproben in einer O<sub>2</sub>-haltigen Umgebung (VII<sub>13,14,16,17</sub>, IX<sub>5,6,7</sub>) (Abb. 4), so fällt

die Wasserstoffausbeute  $n'_{H_2}$  auf 0,1 ... 0,2 mol/10<sup>27</sup> eV (aus GC-Daten berechnet). Der Einfluß des O<sub>2</sub>-Partialdruckes auf  $n'_{H_2}$  ist hier erheblich stärker als bei nitratfreien Zementproben. Eine O<sub>2</sub>-Bestimmung konnte hier natürlich nicht durchgeführt werden.

Eine Vergrößerung des Bestrahlungsgefäßvolumens von 33 ml auf 380 ml bzw. 1700 ml ist nahezu ohne Einfluß auf die Gesamtausbeute (Abb. 5). Die Werte für  $(n'_{H_2} + n'_{O_2})$  nehmen zwar geringfügig ab, doch ist hier wegen des sehr großen Meßfehlers keine eindeutige Aussage möglich. Die hohe Fehlerbreite rührt daher, daß sehr kleine Gasmengen in sehr großen Volumina bestimmt werden müssen. Man muß aber auch hier annehmen, daß ein vergrößertes Probengefäßvolumen, falls überhaupt effektiv, eher zu einer verminderten Gasausbeute führt.

Eine Veränderung des Fließmittelgehaltes hat - wie bei den nitratfreien Proben - auf die Wasserstoffausbeute  $n'_{H_2}$  keinen Einfluß. Dagegen wird die Sauerstoffproduktion durch Fließmittelzusatz gesenkt (Abb. 6).

Tabelle 3: (Seite 25 - 28)

Zusammenstellung der Radiolysegasergebnisse mit Angabe der Proben-Nr., Härtezeit (HZ), Wasser/Zement-Wert (W/Z), Fließmittelgehalt (FG), Nitratgehalt (NG), sonstigen Zusätzen, Dosisleistung, absorbierte Energie und der Radiolysegasausbeuten.



Probe	HZ Tg	W/Z	FG %	NG %	Sonst. Zu- sätze	rad/h $\cdot 10^{-5}$	eV $\cdot 10^{-22}$	$n_{H_2}$ mol $\cdot 10^{-5}$	$n_{O_2}$ mol $\cdot 10^{-5}$	$n'_{H_2}$ mol/10 <sup>27</sup> eV	$n'_{O_2}$ mol/10 <sup>27</sup> eV
I, 1	27	0.2	+	0		3.4	6.48	24.8	-	3.83	-
I, 2	27	0.2	+	0		3.4	5.81	26.8	-	4.62	-
II, 1	27	0.33	+	0		3.4	7.68	34.0	-	4.34	-
II, 2	27	0.33	+	0		3.4	7.28	31.6	-	4.34	-
XVI, 1	5	0.33	+	0		4.9	7.19	35.4	-	4.92	-
XVI, 2	5	0.33	+	0		4.9	6.87	33.6	-	4.89	-
II, 19	300	0.33	+	0		3.9	6.98	25.4	-	3.63	-
II, 20	300	0.33	+	0		3.9	7.05	26.03	-	3.73	-
II, 11	120	0.33	+	0	a	3.4	7.41	26.1	-	3.52	-
II, 12	120	0.33	+	0	a	3.4	7.41	25.8	-	3.48	-
II, 10	120	0.33	+	0	b	3.4	7.41	16.4	-	2.21	-
II, 13	120	0.33	+	0	c	4.2	6.85	23.7	0	3.46	-
II, 14	120	0.33	+	0	c	4.2	7.70	25.9	0	3.36	0
II, 15	120	0.33	+	0	d	4.2	7.51	24.9	0	3.31	0
II, 16	120	0.33	+	0	d	4.2	7.57	20.8	0	2.75	0
III, 1	27	0.45	0	0		3.4	7.08	20.7	-	2.93	-
III, 2	27	0.45	0	0		3.4	6.74	11.8	-	1.75	-
IV, 1	27	0.45	+	0		4.9	6.52	38.4	-	5.89	-
IV, 2	27	0.45	+	0		4.9	7.41	38.9	-	5.25	-
IV, 3	300	0.45	+	0		3.9	6.37	29.2	-	4.58	-

Probe	HZ Tg	W/Z	FG %	NG %	Sonst. Zu- sätze	rad/h $\cdot 10^{-5}$	eV $\cdot 10^{-22}$	$n_{H_2}$ mol $\cdot 10^{-5}$	$n_{O_2}$ mol $\cdot 10^{-5}$	$n'_{H_2}$ mol/ $10^{27}$ eV	$n'_{O_2}$ mol/ $10^{27}$ eV
VII, 16	120	.33	+	10	a	3.4	7.41	0.80	-	0.11	-
VII, 17	120	.33	+	10	a	3.4	8.09	0.8		0.11	-
VII, 13	120	.33	+	10	b	3.4	8.03	0.7	-	0.08	-
VII, 14	120	.33	+	10	b	3.4	7.69	1.0	-	0.14	-
VII, 18	120	.33	+	10	c	4.2	7.64	3.9	8.7	0.51	1.13
VII, 19	120	.33	+	10	c	4.2	7.38	2.2	4.5	0.30	0.61
VII, 20	120	.33	+	10	d	4.2	7.51	(3.0)a	a	a	a
VII, 3A	300	.33	+	10		3.9	7.23	26.1	n.g.	3.61	n.g.
VIII, 1	29	.33	+	15		3.4	7.95	2.4	4.8	0.31	0.61
VIII, 2	29	.33	+	15		3.4	7.54	2.3	4.5	0.30	0.59
XI, 1	32	.20	+	10		4.9	8.98	4.9	10.3	0.55	1.15
XI, 2	32	.20	+	10		3.4	7.88	3.1*	4.6*	0.39	0.59
X, 1	32	.45	+	10		3.4	3.41	2.5*	4.0*	0.34	0.53
X, 2	32	.45	+	10		3.4	7.34	1.7*	2.9*	0.23	0.40
IX, 1	32	.45	+	10	f	3.4	6.81	3.7	6.9	0.55	1.02
IX, 2	32	.45	+	10	f	3.4	6.88	3.6	6.8	0.52	0.99
IX, 3	120	.45	+	10	f + b	3.4	7.41	0.8	-	0.11	-
IX, 5	120	.45	+	10	f + b	3.4	7.55	1.2	-	0.16	-
IX, 6	120	.45	+	10	f + a	3.4	7.62	1.0		0.13	
IX, 7	120	.45	+	10	f	3.4	6.53	2.1	-	0.32	-

Probe	HZ Tg	W/Z	FG %	NG %	Sonst. Zu- sätze	rad/h $\cdot 10^{-5}$	eV $\cdot 10^{-22}$	$n_{\text{H}_2}$ mol $\cdot 10^{-5}$	$n_{\text{O}_2}$ mol $\cdot 10^{-5}$	$n'_{\text{H}_2}$ mol/10 <sup>27</sup> eV	$n'_{\text{O}_2}$ mol/10 <sup>27</sup> eV
XVIII, 1	25	0.45	0	0		3.4	7.34	20.4	-	2.77	-
XVIII, 2	25	0.45	0	0		3.4	7.41	22.6	-	3.04	-
XIX, 1	25	0.45	0.5	0		3.4	7.76	20.3	-	2.61	-
XIX, 2	25	0.45	0.5	0		3.4	7.55	21.7	-	2.88	-
XXI, 1	25	0.45	2.1	0		3.4	7.83	24.5	-	3.13	-
XXI, 2	25	0.45	2.1	0		2.8	7.88	23.0	-	2.92	-
XII, 2	27	0.45	+	0	e	3.9	0.72	1.9	-	2.66	-
XII, 3	27	0.45	+	0	e	3.9	8.65	17.2	-	1.99	-
XII, 4	27	0.45	+	0	e	3.9	8.43	16.9	-	2.00	-
XII, 5	27	0.45	+	0	e	3.9					
XII, 6	27	0.45	+	0	e	3.9					
V, 1	27	0.60	+	0		4.9	6.86	38.6	-	5.63	-
V, 2	27	0.60	+	0		4.9	6.45	35.8	-	5.54	-
VI, 1	28	.33	+	5		4.9	7.89	6.4	10.1	0.82	1.28
VII, 2	28	.33	+	5		4.9	8.31	6.4	9.6	0.76	1.16
VII, 2	6	.33	+	10		4.9	6.94	3.2*	5.2*	0.46	0.75
VII, 3	28	.33	+	10		4.9	8.18	3.5*	6.6*	0.43	0.80
VII, 4	28	.33	+	10		4.9	8.18	3.3*	5.6*	0.40	0.68
VII, 5	29	.33	+	10		4.9	2.08	5.6	0	2.71	0
XVII, 1	5	.33	+	10		4.9	6.81	2.6*	4.2*	0.38	0.62
XVII, 2	5	.33	+	10		4.9	6.43	2.5*	4.1*	0.39	0.64
XVII, 3	5	.33	+	10		4.9	7.26	2.6	4.4	0.36	0.61

Probe	HZ Tg	W/Z	FG %	NG %	Sonst. Zu- sätze	rad/h $\cdot 10^{-5}$	eV $\cdot 10^{-22}$	$n_{\text{H}_2}$ mol $\cdot 10^{-5}$	$n_{\text{O}_2}$ mol $\cdot 10^{-5}$	$n'_{\text{H}_2}$ mol/10 <sup>27</sup> eV	$n'_{\text{O}_2}$ mol/10 <sup>27</sup> eV
XXII, 1*	25	.45	0	10*		3.4	8.04	35.7*	0	4.43	0
XXII, 2*	25	.45	0	10*		3.4	7.97	33.4*	0	4.19	0
XXIII, 1	25	.45	0.5	10		2.8	8.25	4.2	23.3	0.51	2.82
XXIII, 2	25	.45	0.5	10		3.4	7.83	4.7	21.8	0.61	2.78
XXIV, 2	25	.45	1.0	10		3.4	8.04	4.3	17.3	0.54	2.15
XXV, 1	25	.45	1.9	10		3.4	8.32	4.3	14.4	0.51	1.73
XXV, 2	25	.45	1.9	10		3.4	8.40	4.8	18.1	0.58	2.16
XIII, 1	-	-	-	-	g	2.8	4.09	11.8	-	2.89	-
XIII, 2	-	-	-	-	g	2.8	3.89	9.8	-	2.66	-
XIV, 1	-	-	-	-	h	2.8	4.35	-	-	-	-
XV, 1	-	-	-	-	j	3.4	5.23	28.6	-	5.47	-
XV, 2	-	-	-	-	j	3.4	5.07	27.0	-	5.33	-

a)  $p_{\text{O}_2} = 0.03$  atm

b)  $p_{\text{O}_2} = 0.2$  atm

c) V x 10

c) V x 50

e) ~ 17% Zircalloy

f) 10% Bentonit, 6% BSH

g) 10% Simulat

h) 100%  $\text{NaNO}_3$

j) 100% Fließmittel

\* Ansatzfehler, Probe nitratfrei

#### 4. Ausblick

Aus experimentellen Gründen konnte bisher nur die  $\gamma$ -Radiolyse untersucht werden. Obwohl einige Arbeiten zur  $\alpha$ -Radiolyse von Zementstein bzw.  $\text{NaNO}_3$ -beladenen Zementsteinproben bekannt sind <sup>7), 8), 9)</sup>, sollten hier noch einige ergänzende Arbeiten durchgeführt werden, insbesondere aufgrund der Ergebnisse in den Savannah River Plant Laboratorys, wo Endwasserstoffpartialdrucke aus der  $\alpha$ -Bestrahlung bei integralen Dosen von  $5 \cdot 10^9$  rad von 110 atm abgeschätzt wurden.

Experimente zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Radiolysegasausbeuten (Temperaturabhängigkeit von Sekundärreaktionen), ebenso wie einige ergänzende Arbeiten zur Untersuchung der Änderung der Druckfestigkeit und der Auslaugbeständigkeit Funktion der Dosis wären sinnvoll.

Die Untersuchung der Radiolysegasbildung in Abhängigkeit von der Dosisleistung sollte durch Bestrahlung mittels einer Co-60-Quelle (DL  $\sim 10^4 - 10^5$  rad/h) und mittels eines Elektronenlinearbeschleunigers (DL  $\sim 10^{10}$  rad/h) erfolgen.

Die Absorption einer derartigen Energie würde pro Stunde rund  $6 \cdot 10^{24}$  eV oder  $2,4 \cdot 10^5$  cal in der Probe deponieren. Da einerseits Zement eine geringe spezifische Wärme und schlechte Wärmeleitfähigkeit hat, andererseits die Zementproben aus analysetechnischen Gründen in einem evakuierten Probenbehälter bestrahlt werden müssen, würden solche Dosisleistungen die Proben so hoch erhitzen, daß vernünftige Gesamtausbeutemessungen nicht mehr möglich wären. Bei der gegenwärtigen Probengeometrie, den dadurch gegebenen Probengefäßdimensionen und einer LINAC-Bestrahlung, während der das Probengefäß in flüssigen Stickstoff eintaucht, scheint eine Bestrahlungsdosisleistung von  $10^7$  rad/h der höchste Wert zu sein, bei dem die Probentemperatur unter  $50^\circ\text{C}$

bleibt. Dies bedeutet aber, daß für eine integrale Dosis von  $10^8$  rad der LINAC 10 h, für  $10^{10}$  rad 1000 h im Dauerbetrieb laufen müßte. Dies würde zu erheblichen technischen Schwierigkeiten und zu hohen Kosten führen.

Für die zementierten Brennelement-Hülsenprodukte ist sicher eine detailliertere Untersuchung der Radiolysegasbildung und der Tritium-Freisetzung von gegetertem Tritium aus den Brennelement-Hülsen notwendig.

5. Literatur

- 1) M. Kelm, R. Köster  
LAW- und MAW-Abfallströme aus einem Referenzentsorgungszentrum zur Wiederaufarbeitung von abgebrannten LWR-Brennelementen nach dem Purexprozeß mit einem Durchsatz von 1000 Jahrestonnen.  
KfK 2880, Februar 1980
- 2) H.K. Hilsdorf  
Der Einfluß radioaktiver Strahlung auf die mechanischen Eigenschaften von Beton.  
Deutscher Ausschuß für Stahlbeton,  
Heft 261, 1976, S. 27
- 3) J.A. Stone  
DP-1448 (1977)
- 4) A. Henglein  
Einführung in die Strahlenchemie, Verlag Chemie, 1969  
S. 162
- 5) A. Henglein  
Einführung in die Strahlenchemie, Verlag Chemie, 1969  
S. 21
- 6) Zementtaschenbuch 76/77, Bauverlag GmbH, Wiesbaden  
S. 39
- 7) K. Scheffler  
persönliche Mitteilung
- 8) DP-MS-76-51
- 9) DP-MS-79-25 (Bibler) 1979

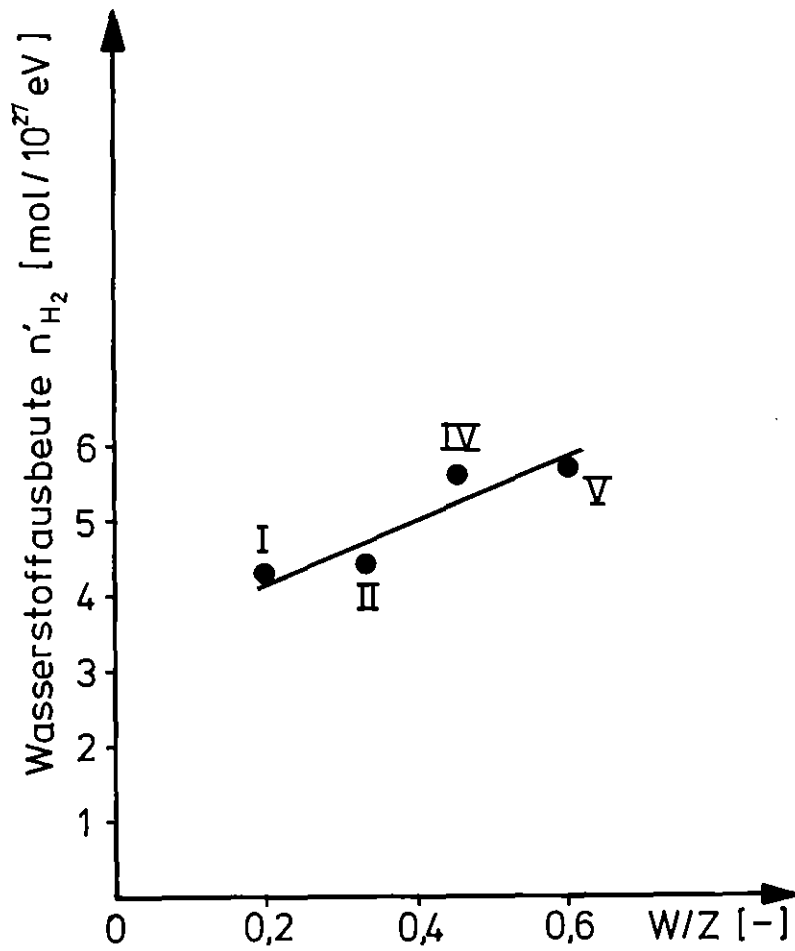


Abb. 3

Radiolyse-Wasserstoffausbeute als Funktion  
des Wasser/Zementwerts.  
(Proben Nr. siehe Tabelle 3)



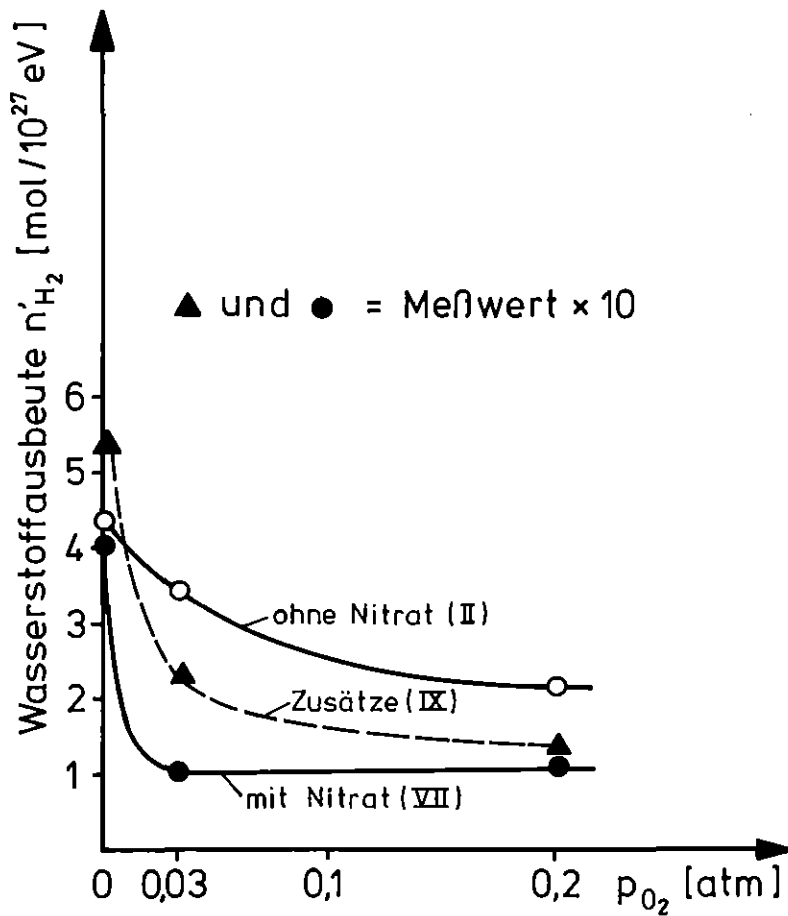


Abb. 4

Radiolyse-Wasserstoffausbeute als Funktion  
des Sauerstoffpartialdrucks im Bestrahlungs-  
gefäß

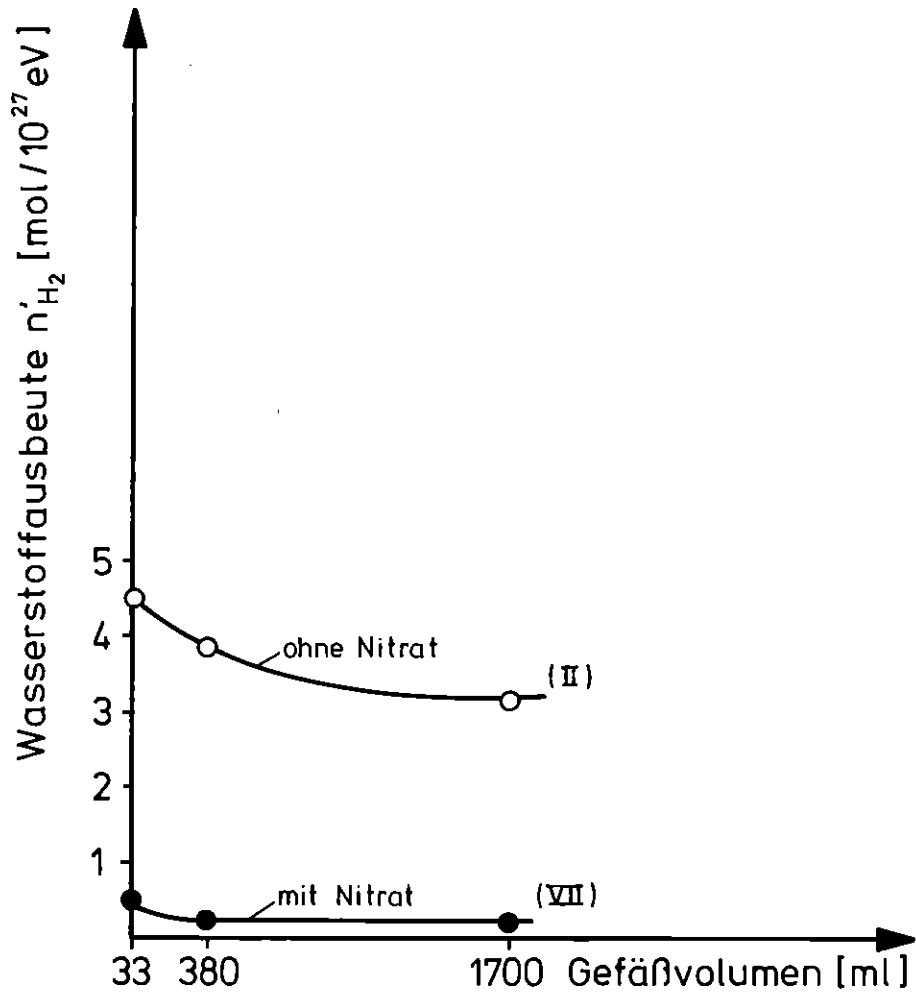


Abb. 5

Radiolyse-Wasserstoffausbeute als Funktion steigenden Bestrahlungsgefäßvolumens/Probevolumen.

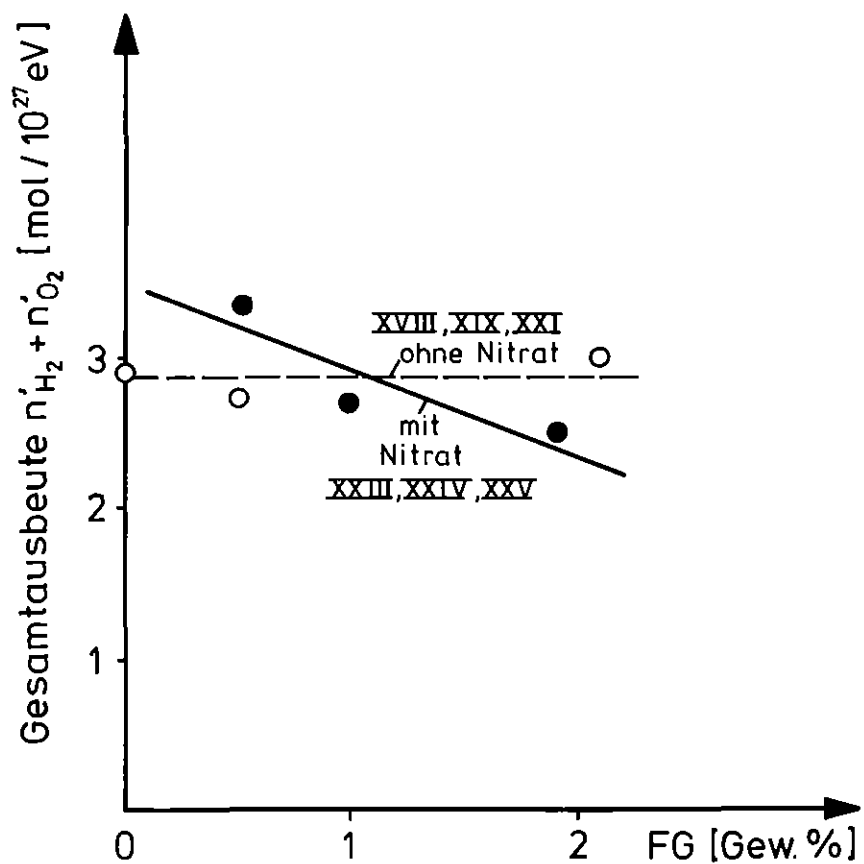


Abb. 6

Gesamtradiolysegasmenge als Funktion steigenden  
Fließmittelgehalts.  
(Proben Nr. siehe Tabelle 3)

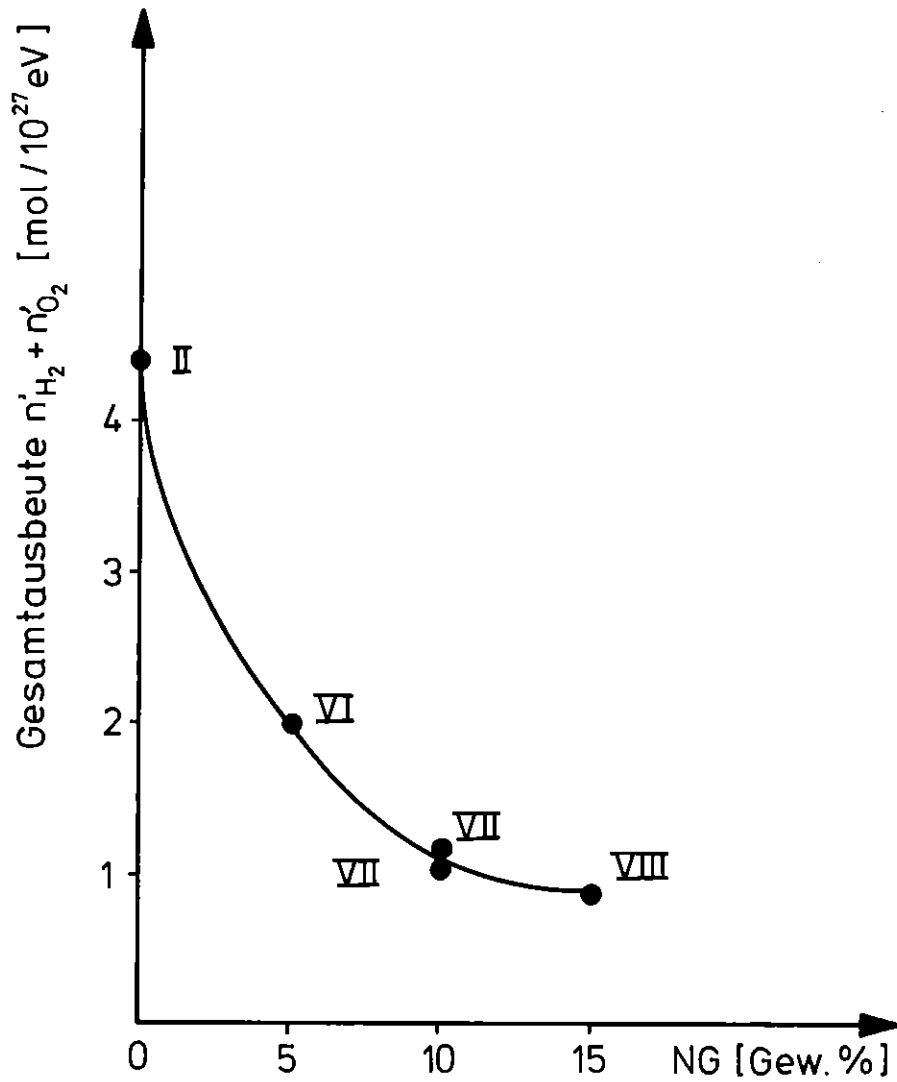


Abb. 7

Gesamtradiolysegasmenge als Funktion steigenden Nitratgehalts (Simulatsalze) im Produkt.

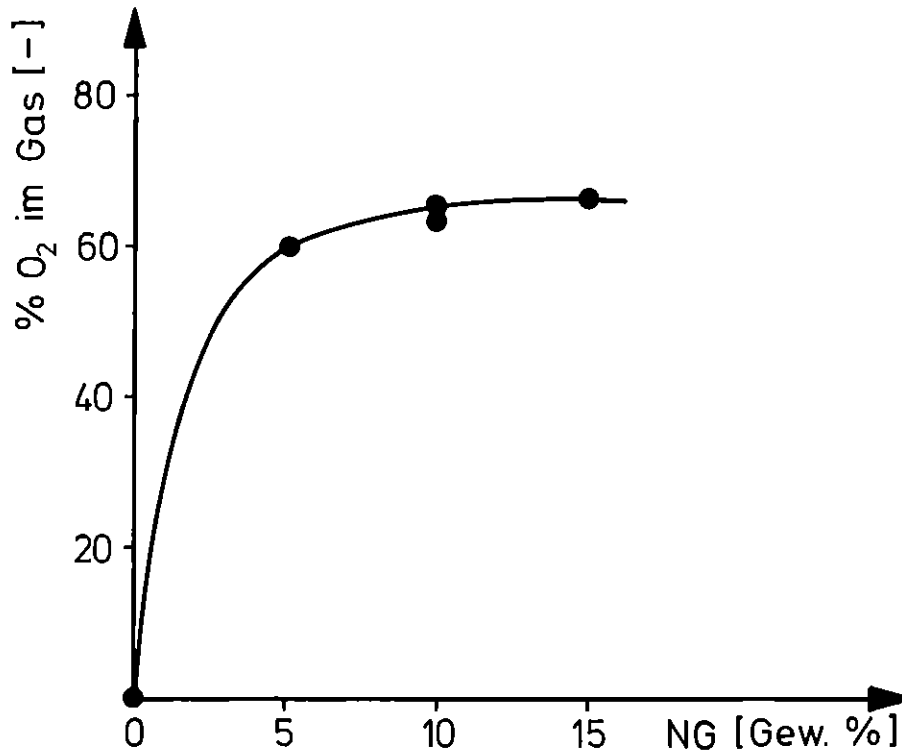


Abb. 8

Prozentualer O<sub>2</sub>-Gehalt im gesamten Radiolysegas  
als Funktion des Nitratgehalts (Simulatsalze)  
im Produkt.