

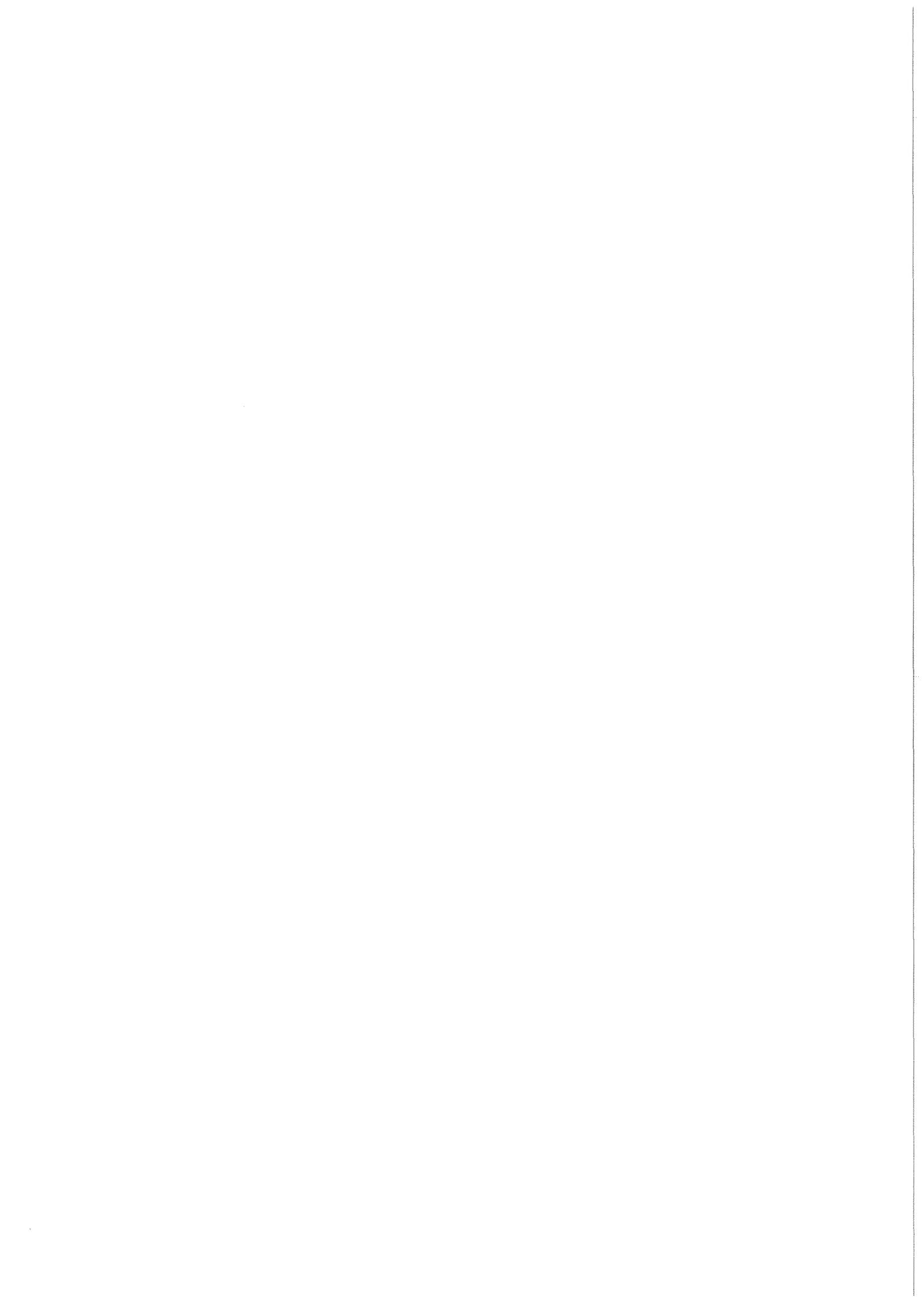
KfK 3251
Februar 1982

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

**Teil 2:
Charakterisierung des
Borosilikatglasproduktes GP 98 / 12**

L. Kahl, M. C. Ruiz-Lopez, J. Saidl, Th. Dippel
Institut für Nukleare Entsorgungstechnik
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

Kernforschungszentrum Karlsruhe



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

- Institut für Nukleare Entsorgungstechnik -

Projekt Wiederaufarbeitung und
Abfallbehandlung

KfK 3251

PWA 91/81

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

Teil 2

Charakterisierung des Borosilikatglasproduktes
GP 98/12

L. Kahl, M.C. Ruiz-Lopez, 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 hochaktiven Spaltproduktlösungen (HAW)

Teil 2: Charakterisierung des Borosilikatglasproduktes GP 98/12

Im Institut für Nukleare Entsorgungstechnik war zur Verfestigung hochaktiver Abfälle (HAW) das Borosilikatglas VG 98/12 entwickelt worden. Es ist in einem direkt beheizten, keramischen Schmelzofen verarbeitbar und führt mit dem HAW zum Borosilikatglasprodukt GP 98/12. Dieses Borosilikatglasprodukt wurde eingehend im geschmolzenen und im festen Zustand untersucht. Danach kann es die im HAW enthaltenen Elemente problemlos aufnehmen. Lediglich bei einigen Elementen, z.B. Molybdän, ist darauf zu achten, daß Konzentrationen bei denen es zu Entmischungen von sog. "Gelber Phase" in der Schmelze kommt, nicht überschritten werden. Das Borosilikatglasprodukt GP 98/12 kristallisiert weder spontan noch über längere Zeiträume bei Temperaturen unterhalb der Transformation. Unter Störfallbedingungen, d.h. bei Auslaugung durch gesättigte Steinsalzlauge bzw. quinäre Salzlauge bei Temperaturen bis 200° C und Drücken bis 130 bar scheint die Auslaugung nach den bisherigen Versuchsergebnissen durch die Bildung von "Auslaugschichten" auf der Oberfläche des Borosilikatglasproduktes zum Stillstand zu kommen. Untersuchungen zur Klärung dieser Erscheinung sind aufgenommen.

Teil 1 ist als KfK-Bericht 2721 erschienen.

Summary

Preparation and Characterization of an Improved Borosilicate Glass Matrix for the Incorporation of High Level Radioactive Liquid Waste

Part 2: Characterization of the Borosilicat Glass Product GP 98/12

In the "Institut für Nukleare Entsorgungstechnik" the borosilicate glass VG 98/12 has been developed for the solidification of the high level radioactive waste (HAW). This borosilicate glass can be used in a direct heated ceramic melter and forms together with the HAW the borosilicate glass product GP 98/12. This borosilicate glass product has been examined in detail both in liquid and solid state. The elements contained in the HAW can be incorporated without problems. Only in a few exceptions the concentration must be kept below certain limits to exclude the formation of a second phase ("yellow phase") by seggregation. No spontaneous crystallization and no crystallization over a long time could be observed as long as the temperature of the borosilicate glass product is kept below its transformation area. Simulating accidental conditions in the repository, samples had been leached at temperatures up to 200° C and pressures of 130 bar with saturated rock salt brine and saturated quinary salt brine. The leaching process seems to be stopped by the formed "leached layer" on the surface of the borosilicate glass product after a limited leaching time. Detailed investigations have been started to explain this phenomena.

Part 1 has been published as KfK report No 2721.

Résumé

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

Part 2 : Caractérisation du verre borosilicaté GP 98/12

A l' "Institut für Nukleare Entsorgungstechnik", le verre borosilicaté VG 98/12 a été développé pour la solidification de déchets hautement radioactifs. Il peut être traité dans un four céramique directement échauffé en produisant tout ensemble avec les HAW substances le produit borosilicaté vitrifié GP 98/12. Ce produit était soumis aux recherches détaillées en état fondu d'une part et solide d'autre part. D'après cela, il est bien capable d'accueillir sans problème les éléments contenus dans les déchets hautactifs. Il faut néanmoins faire attention à quelques éléments comme par exemple le molybdène que leurs concentrations ne dépassent pas de tels valeurs qui peuvent provoquer la formation d'une phase séparée dit "jaune" dans la fonte. Le produit borosilicaté vitrifié GP 98/12 n'a pas l'audace de cristalliser spontanément ni au cours d'un temps long ni aux températures au-dessous du point de transformation. Sous conditions accidentelles comme la léchage par des solutions saturées comme l'eau saline ou la lessive Q aux températures jusqu'à 200°C et aux pressions jusqu'à 130 bar, la léchage semble d'être arrêtée selon des résultats actuels à cause de "couches lessivées" à la surface du produit vitrifié. Les recherches pour éclaircir ce phénomène sont en train d'être traités.

Part 1 est parue à titre du Rapport KfK No.2721

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)

Parte 2: Caracterización del producto borosilicato vitrificado GP 98/12

En el "Institut für Nukleare Entsorgungstechnik" ha sido desarrollado el vidrio al borosilicato VG 98/12 para la solidificación de residuos de alta actividad (HAW). Este puede ser elaborado en un horno cerámico, directamente calentado, junto con los residuos (HAW), obteniéndose el producto borosilicato vitrificado GP 98/12. Este producto ha sido exhaustivamente estudiado, tanto en estado fundido como en estado sólido. Según esto, el vidrio es capaz de incorporar sin problemas los elementos contenidos en los residuos (HAW). No obstante, en el caso de algunos elementos, como por ej. molibdeno, se ha de cuidar que no se sobrepasen las concentraciones para las cuales se produce en el fundido la segregación de la llamada "fase amarilla". El producto borosilicato vitrificado GP 98/12 no cristaliza espontáneamente ni después de largos períodos a temperaturas por debajo del punto de transformación. Bajo condiciones accidentales, como la lixiviación por acción de soluciones saturadas de sal gema o solución Q a temperaturas de hasta 200° C y presiones de hasta 130 bar, la lixiviación, según los resultados actuales, parece llegar a un estado estacionario, debido a la formación de "capas de lixiviación" en la superficie de los productos borosilicatos vitrificados. Investigaciones para la explicación de este fenómeno están siendo realizadas. La parte 1 esta publicada como "KfK-Bericht 2721".

<u>Inhaltsverzeichnis</u>	Seite
1. Einleitung	1
2. Zusammensetzung des Borosilikatglasproduktes GP 98/12	2
2.1 Berechnete Zusammensetzung	2
2.2 Analytische Zusammensetzung	3
3. Charakterisierung des Borosilikatglasproduktes GP 98/12	3
3.1 Eigenschaften des Borosilikatglasproduktes GP 98/12 im geschmolzenen Zustand	4
3.1.1 Elektrische Leitfähigkeit	4
3.1.2 Viskosität	4
3.2 Eigenschaften des Borosilikatglasproduktes GP 98/12 im festen Zustand	4
3.2.1 Dichte, Wärmeausdehnungskoeffizient, spezifische Wärme	4
3.2.2 Wärmeleitfähigkeit	5
3.2.3 Charakteristische Temperaturen und Entglasung	5
3.2.4 Aufnahmefähigkeit für HAW-Oxide	6
3.2.5 Hydrolytische Beständigkeit	7
3.2.6 Mechanische Festigkeit	11
4. Literaturverzeichnis	12

5.	Anlage 1	Herstellung der Glasprodukte, Analyse der Gläser, Präparation der Proben	14
	Anlage 2	Durchführung der Auslaugexperimente	18
	Anlage 3	Bestimmung der Schlagfestigkeit	20

1. Einleitung

Die FE-Arbeiten des Instituts für Nukleare Entsorgungstechnik zur Entwicklung eines Matrixglases für die Verfestigung hochaktiver Abfälle (HAW) aus der Wiederaufarbeitung wurden mit der Festlegung der Zusammensetzung des Borosilikatglases VG 98/12 abgeschlossen. Es ist in einem direkt beheizten, keramischen Schmelzofen verarbeitbar und führt mit dem HAW zum Borosilikatglasprodukt GP 98/12. Dieses hat eine hohe hydrolytische Beständigkeit, eine geringe Neigung zur Kristallisation und zur Bildung der "gelben Phase". Ausgewählt wurde es aus 25 Glasprodukten, bei denen durch gezielte Variation von Glasbestandteilen wie Al_2O_3 , MgO und Na_2O besonders die hydrolytische Stabilität verbessert wurde. Die Untersuchung aller produkt- und herstellungsspezifischen Eigenschaften führte zum VG 98/12 als dem besten Kompromiß aus zum Teil gegensätzlichen Anforderungen /1/.

Gegenstand der nachfolgenden eingehenden Charakterisierung des Borosilikatglasproduktes GP 98/12 war u.a. die vertiefte und in Einzelheiten sich erstreckende Untersuchung der Aufnahmefähigkeit des Borosilikatglases VG 98/12 für die HAW-Oxide sowie für bestimmte im HAW enthaltene Elemente (Molybdän) und chemische Verunreinigungen (Chloride). Daneben wurde als Simulation von Störfallbedingungen die hydrolytische Beständigkeit in Salzlaugen bei Temperaturen zwischen 100 und 200° C und bei Drücken um 10 MPa (100 bar) bestimmt.

Dieser Bericht enthält auch Untersuchungsergebnisse zum Borosilikatglasprodukt GP 98/26 mit einem Anteil von 3,7 Gew.% Gd_2O_3 . Die Zugabe von Gadolinium als Neutronengift bei der Auflösung bestrahlter Brennelemente wurde dadurch berücksichtigt. Diese Maßnahme ist heute nicht mehr vorgesehen. Der Vollständigkeit wegen wird jedoch auch über die Eigenschaften dieses Glasproduktes berichtet.

Alle Untersuchungen erfolgten an Gläsern, die im Labormaßstab hergestellt wurden. Die Ergebnisse sollen später an technischen Produkten, die im Maßstab 1:1 in einer prototypischen Verglasungsanlage beim INE hergestellt werden, überprüft werden.

Die Glasherstellung und die Probenpräparation ist in Anlage 1 beschrieben.

2.0 Zusammensetzung des Borosilikatglasproduktes GP 98/12

Glasprodukte mit HAW bestehen aus 40 bis 50 Elementen unterschiedlichster Konzentration. Sie stellen damit ein Novum in der Glastechnologie dar. Die Abbildung 1 gibt eine orientierende Übersicht über die in HAW-Glasprodukten vorhandenen Elemente und ihre funktionelle Einordnung. Zwischenion bedeutet z.B., daß das betreffende Element je nach seiner Konzentration als Netzwerkbildner oder auch als Netzwerkwandler fungieren kann.

Die hier beschriebenen Untersuchungen wurden mit Glasprodukten vorgenommen, bei denen der HAW mit inaktiven stabilen Isotopen der aktiven Spaltprodukte simuliert wurde. Die Aktiniden wurden durch Natururan substituiert. HAW bedeutet im folgenden immer inaktiv simulierter HAW. Die genaue Zusammensetzung kann der Tabelle 1 des 1. Teiles dieses Berichtes (KfK 2721) entnommen werden.

2.1 Berechnete Zusammensetzung

In der Tabelle 1 ist die Zusammensetzung des Matrixglases und der Glasprodukte eingetragen. Die Angaben in Mol- und Atomprozent wurden beigelegt, um einen Überblick über die Anteile an den funktionellen Glasbestandteilen zu geben. Die Tabelle 2 enthält den Anteil des HAW im Borosilikatglasprodukt GP 98/12 mit 15 Gew.-% HAW-Oxiden. Dem HAW liegen dabei folgende Daten zugrunde: Anreicherung 3,5 % U-235, Abbrand 36.000 MWd/t, 6 Jahre Kühlzeit zwischen Entladung des Brennstoffs und Verfestigung des HAW. Der Glührückstand (Oxide) beträgt etwa 108 g/l, die spezifische Be-

ta/Gamma-Aktivität ist 1225 Ci/l, die spezifische Alpha-Aktivität 8,5 Ci/l.

2.2 Analytische Zusammensetzung

Um die tatsächliche Zusammensetzung des Matrixmaterials und der Borosilikatglasprodukte zu kennen, wurden Proben analysiert. Dabei ergaben sich zum Teil erhebliche Abweichungen von der berechneten Zusammensetzung. Sie beruhen auf Verdampfungsverlusten beim Schmelzen des Glases z.B. von B_2O_3 , Na_2O , Cs_2O und RuO_4 , inhomogener Verteilung in der Matrix z.B. von Rh, Pd und Ru, sowie methodischen Ungenauigkeiten bei der Analyse selbst. Insbesondere die methodischen Ungenauigkeiten betragen bis zu 20 % der berechneten Zusammensetzung. Das wurde bei der Analyse von Glasprodukten gefunden, die nach der Methode von Luth und Ingamells hergestellt waren /2/. Danach erfolgt die Glasherstellung durch Bildung eines Silikatgels aus Nitratlösungen der Elemente und aus Kieselsäuresol mit nachfolgendem Sinterschritt bei 550° C und zehnminütigem Schmelzen bei 1200° C. Bei dieser Methode werden Verdampfungsverluste beim Schmelzen weitgehend vermieden und die Zusammensetzung des Glases stimmt mit der vorausberechneten Ausgangsmischung gut überein. In der Anlage 1 wird auf die Herstellung der Gläser und ihre Analyse näher eingegangen.

3.0 Charakterisierung des Borosilikatglasproduktes GP 98/12

Bei diesen Untersuchungen wurden Borosilikatglasprodukte mit 15 Gew.-% HAW-Oxiden benutzt. In einigen Fällen wurden auch Produkte mit 5 % und 25 % HAW-Oxiden untersucht. Damit wurde der Bereich abgedeckt, in dem durch Schwankungen in der Dosierung sich die Eigenschaften der Schmelze bzw. des Borosilikatglasproduktes ändern, die von der HAW-Oxidkonzentration abhängen.

3.1 Eigenschaften des Borosilikatglasproduktes GP 98/12 im geschmolzenen Zustand

3.1.1 Elektrische Leitfähigkeit

Die Werte für die elektrische Leitfähigkeit enthält Tabelle 3. Sie wurden an fünf unabhängigen Proben gemessen und liegen zwischen 130 und 160 $\text{ms}\cdot\text{cm}^{-1}$ bei 1150° C. Der HAW-Gehalt hat keinen wesentlichen Einfluß auf die elektrische Leitfähigkeit. Diese ist bis etwa 900° C für das Matrixglas und das GP 98/12 vergleichbar. Bei der Schmelztemperatur zeigt das GP 98/12 dagegen eine erhöhte Leitfähigkeit (Abb. 2).

3.1.2 Viskosität

In Abhängigkeit von HAW-Oxidgehalt der Schmelze wurde der Verlauf der Viskosität mit der Temperatur aufgenommen (Tab. 3, Abb. 3 u. 4). Bei 1150° C ist diese für das GP 98/12 unabhängig von der Temperatur. Dagegen bei 900° C ist die Viskosität der Schmelze mit 25 Gew.-% HAW-Oxiden deutlich höher als bei den geringeren HAW-Konzentrationen. Diese Erhöhung ist vermutlich durch die Oxide der Seltenen Erdmetalle im Borosilikatglasprodukt bedingt, die im Matrixglas fehlen. So ist die Viskosität des geschmolzenen Borosilikatglasproduktes GP 98/26, das 3,7 Gew.-% Gadoliniumoxid enthält, ebenfalls höher als die des geschmolzenen Borosilikatglasproduktes GP 98/12.

3.2 Eigenschaften des Borosilikatglasproduktes GP 98/12 im festen Zustand

3.2.1 Dichte, Wärmedehnungskoeffizient, spezifische Wärme

Die Werte für die Dichte (20° C), die Wärmedehnung zwischen 100° C und 400° C und die spezifische Wärme zwischen 30° C und 500° C sind in der

Tabelle 3 enthalten.

Die Dichte nimmt mit dem HAW-Oxidgehalt zu. Der Wärmeausdehnungskoeffizient wird vom HAW-Oxidgehalt nur indirekt über die Verschiebung des Na_2O -Gehalts beeinflusst. Sinkender NaO_2 -Gehalt bewirkt die Abnahme des linearen Wärmedehnungskoeffizienten, wie frühere Messungen zeigten /3/. Die mit der Differentialthermoanalyse (DTA) bestimmten Werte der spezifischen Wärme stimmen mit den aus den spezifischen Wärmen der Einzeloxide berechneten gut überein. So trägt der berechnete C_p -Wert für das Borosilikatglasprodukt GP 98/12 zwischen 20°C und 100°C $0,96\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{ K}^{-1}$, der DTA-Wert $0,90 + 0,04\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{ K}^{-1}$.

3.2.2 Wärmeleitfähigkeit

Die Wärmeleitfähigkeit als Funktion der Temperatur zeigt die Abbildung 5 für die Borosilikatglasprodukte GP 98/12 und GP 98/26. Die Temperatur hat im betrachteten Bereich bis 370°C nur einen geringen Einfluß auf die Wärmeleitfähigkeit der Glasprodukte.

3.2.3 Charakteristische Temperaturen und Entglasung

Einen Überblick über das Verhalten der Borosilikatglasprodukte GP 98/12 und GP 98/26 bei Temperaturen unterhalb der Schmelztemperatur geben die Meßwerte der DTA (Abb. 6). Da die Tendenz zur Entglasung nicht so ausgeprägt ist, daß dies im DTA-Diagramm sichtbar wird, wurden um genauere Informationen über die Entglasung der beiden Borosilikatglasprodukte zu erhalten Proben bei 200°C , 300°C , 500°C , 600°C und 750°C insgesamt zwei Jahre getempert. Nach 100 Tagen, einem Jahr und zwei Jahren wurden alle Proben röntgendiffraktometrisch (Röntgenpulverdiffraktometer, Siemens D500) untersucht (Abb. 7-13). Bis 600°C Tempertemperatur zeigen alle Proben Beugungsbilder, die von ohnehin im Borosilikatglasprodukt vorhandenen ungelösten Verbindungen, z.B. RuO_2 stammen. Lediglich ein nur andeutungsweise erkennbares Beugungsmaximum weist auf eine apatitartige

Phase hin, abhängig von der Temperzeit und Tempertemperatur. Sie besteht aus Silikaten der Erdalkalien und der Seltenen Erden. Daraus kann man schließen, daß nach zwei Jahren bei 600° C das Borosilikatglasprodukt GP 98/12 bzw. GP 98/26 noch nicht entglast ist. Kontrollproben, die zwei Jahre bei Zimmertemperatur aufbewahrt wurden zeigen das gleiche Röntgenbeugungsdiagramm (Abb. 11).

Gänzlich andere Ergebnisse erhält man durch das Tempern bei 750° C. Bereits nach einigen Tagen tritt die Entglasung ein. Nach 100 Tagen sind bereits die meisten der entstehenden Phasen vorhanden, wie die Röntgenbeugungsdiagramme der Abbildungen 12 und 13 zeigen. Mit zunehmender Temperzeit kommen Phasen wie CaTiSiO_5 (Titanit) und beim Borosilikatglasprodukt GP 98/26 noch BaMoO_4 hinzu. Es fällt die größere Phasenvielzahl bei GP 98/26 auf. Sie ist durch den Gd-Gehalt (3,7 Gew.-% Gd_2O_3) bedingt. Alle gefundenen Phasen sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Eine genaue Bestimmung der chemisch eng verwandten SE-haltigen Oxoapatite war nicht möglich, sodaß mehrere wahrscheinliche Phasen angegeben werden.

3.2.4 Aufnahmefähigkeit für HAW-Oxide

Von den im HAW enthaltenen Elementen zeigen Cr, Mo, P, Cl und S eine starke Neigung zur Bildung von Ausscheidungen aus der Schmelze. Geht man von einem Borosilikatglasprodukt mit 15 Gew.-% HAW-Oxiden aus, so findet man jedoch sehr verschiedene Grenzkonzentrationen für die einzelnen Elemente (Tab. 5). Für Chrom, Molybdän, Chlor und Schwefel sind diese Angaben bereits Konzentrationen, bei denen es zu Entmischungen in der Schmelze kommt bzw. deren geringfügige Überschreitung zu den Entmischungen führt. Die wasserlöslichen, unter der Bezeichnung "Gelbe Phase" bekannten Ausscheidungen nehmen vor allem Alkalien und Erdalkalien und damit die Radionuklide Cs 134/137 und Sr-90 auf. Es sammeln sich dort jedoch

auch Chloride und Sulfate. Alle übrigen genannten Elemente werden im Glasprodukt in solchen Mengen gelöst, daß deren Grenzkonzentration nicht erreicht wird.

Die in der Glasschmelze wenig löslichen Edelmetalle Ruthenium, Rhodium und Palladium liegen in Abhängigkeit von ihrer Konzentration im Zustand kolloidaler Lösung oder als zusammenhängende Sekundäragglomerate vor. Dabei findet man auch die Abscheidungen von RuO_2 .

Zur quantitativen Bestimmung der Grenzkonzentration wurde die Röntgenfluoreszenzanalyse und die Elektronenstrahlmikrosonde benutzt. In der Anlage 1 wird das Untersuchungsprinzip näher beschrieben.

3.2.5 Hydrolytische Beständigkeit

Die hydrolytische Beständigkeit von Borosilikatglasprodukten wird mit Hilfe von Auslaugtests ermittelt. Die Auslaugrate, angegeben in $\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$, ist ein Maß für die hydrolytische Beständigkeit. Für Entwicklungsarbeiten hat sich der sog. Soxhlettest allgemein bewährt. Er ist einfach und international akzeptiert. Die Einzelheiten dazu sind in der Anlage 2 beschrieben. Naturgemäß berücksichtigt dieser Test nicht Störfallbedingungen, wie sie bei den verschiedenen Arten der Endlagerung eintreten können. Im Hinblick auf die Endlagerung von Borosilikatglasprodukten in Salzformationen ist ein Wassereinbruch in das Endlager über den Schacht nicht völlig undenkbar. Dieser sogenannte Auslegungsstörfall würde ein Absaufen des Endlagers und die Aufsättigung des Wassers mit den vorhandenen Salzen bedeuten. Mit der resultierenden Lösungssäule lastet auf dem Borosilikatglasprodukt ein hydrostatischer Druck von 100 bis 130 bar. Die am Glasprodukt herrschende Temperatur ist durch den horizontalen Abstand der Glasblöcke, das Alter der radioaktiven Nuklide und deren Konzentration im Glas bestimmt. Der HAW-Gehalt im Glasprodukt und der Abstand der Blöcke wird so eingestellt, daß diese Temperatur 200°C nicht übersteigt. Experimentell lassen sich entsprechender Druck und Temperatur im Autoklaven realisieren (Anlage 2).

Auslaugung im Soxhlet

Es wurden je fünf Proben der Borosilikatglasprodukte GP 98/12 und GP 98/26 durchgehend dreißig Tage (integrale Auslaugung) bzw. in Intervallen (differentielle Auslaugung) ausgelaugt. Letzteres bedeutet, daß in der ersten Woche die Proben täglich aus dem Soxhletapparat genommen, getrocknet und der Gewichtsverlust bestimmt wurden. Dieser Vorgang wurde in der zweiten Woche an jedem zweiten Tag und in der dritten Woche an jedem dritten Tag wiederholt. Nach Ablauf der vierten Woche wurde die Auslaugung mit der Entnahme am dreißigsten Tag abgeschlossen. Ein Beispiel für den Verlauf der differentiellen Auslaugrate mit der Zeit zeigt die Abbildung 14. Nach zehn bis fünfzehn Tagen verschwinden die sprunghaften Änderungen und es stellt sich ein gleichmäßiger Verlauf der differentiellen Auslaugrate ein. Eine exakte Erklärung für dieses Phänomen kann nicht gegeben werden. Es wurde jedoch festgestellt, daß sich nach dieser Zeit eine "Auslaugschicht" auf der Probenoberfläche ausgebildet hat. Sie war am Versuchsende ca. 5 - 7 µm dick. Diese Auslaugschicht bestimmt wahrscheinlich den weiteren Verlauf der Auslaugung. Darauf weist auch die Tatsache hin, daß der aus den differentiellen Auslaugraten berechnete Mittelwert mit der integralen Auslaugrate annähernd übereinstimmt. Der pH-Wert des Wassers stellt sich nach wenigen Tagen von anfänglich pH 6 auf pH 9-10 ein und bleibt dann bis zum Versuchsende unverändert.

Die Abbildung 15 zeigt das Aussehen der Probenoberfläche zu Beginn der Auslaugung und nach Versuchsende. Die "Auslaugschicht" ist ohne weiteres erkennbar. Sie ist nicht kompakt und haftet nur mäßig fest am äußerlich unveränderten Borosilikatglasprodukt.

Die Tabelle 6 enthält die beim Soxhlettest erhaltenen Auslaugraten. Ferner sind dort auch Auslaugraten für entglaste d.h. teilkristallisierte Borosilikatglasprodukte GP 98/12 und GP 98/26 eingetragen. Sie waren durch Tempern bei 750° C und einer Temperzeit von mehr als 100 Tagen hergestellt worden. Unter den Bedingungen des Soxhlettests ist kein Einfluß der teilweisen Entglasung auf die hydrolytische Beständigkeit zu erkennen.

Die Auslaugraten sind aus dem Gewichtsverlust der Proben berechnet, der sich nach der Entfernung der Auslaugschicht ergibt. Der Faktor, um den sich die Auslaugraten dadurch vergrößern beträgt im Mittel 1.3. Die Schicht wurde entfernt, da sie nicht fest haftet und somit vom Glaskörper abgelöst werden kann. Außerdem ist bei einer schonenden Trocknung (80° C) nicht mit einer vollständigen Verdampfung des Wassers zu rechnen. So wird vermieden, daß durch Restwasser ein zu geringer Gewichtsverlust vorgetäuscht wird.

Auslaugung im Autoklaven

Die Auslaugtemperaturen waren 100, 150 und 200° C; der Druck betrug 100 bis 130 bar. Als Auslaugmedien wurden destilliertes Wasser, gesättigte Steinsalzlösung und die sog. quinäre Salzlauge (Q-Lauge) mit der Zusammensetzung 24,8 Gew.-% $MgCl_2$, 2 Gew.-% $MgSO_4$, 2,4 Gew.-% $NaCl$, 3,9 Gew.-% KCl und 66,9 Gew.-% Wasser benutzt. Die Q-Lauge entsteht als Gleichgewichtszusammensetzung bei der Auflösung von Carnallit ($MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$), der mit Steinsalz und Sulfaten verunreinigt ist /4/. Destilliertes Wasser als Auslaugmedium diente dazu, Anschlußwerte an die im Soxhlettest gefundenen Auslaugraten zu erhalten. Die Versuchsdauer war in der Regel dreißig Tage. Die Versuche bei 200° C sind jedoch für die Dauer von zweieinhalb Jahren geplant. Sie haben bisher vier Monate erreicht. Über den weiteren Verlauf dieser Auslaugversuche wird nach deren Abschluß berichtet.

Die Tabelle 7 zeigt die nach dreißig Tagen erhaltenen integralen Auslaugraten. Aus Abbildung 16 erkennt man den Anstieg der Auslaugraten mit der Temperatur. Dieser Anstieg ist jedoch nicht stetig. Dieses Ergebnis wurde auch bei anderen Experimenten beobachtet /5/. Aus den Werten der Tabelle 7 ist ersichtlich, daß die hydrolytische Beständigkeit beider Borosilikatglasprodukte gegen Q-Lauge am größten ist. Eine schlüssige Erklärung dafür kann bis jetzt noch nicht gegeben werden.

Folgende Sachverhalte wurden jedoch bei diesen Experimenten beobachtet:

- Die bei Auslaugung in Wasser unter Druck auf der Probenoberfläche sich bildende "Auslaugschicht" ist kompakt und haftet fest am Borosilikatglasprodukt (Vergleich: Abbildung 15). Bei der Auslaugung in konzentrierter NaCl-Lösung sind die Auslaugschichten ebenfalls kompakt, haften aber nach dem Trocknen der Probe nicht so fest an der Oberfläche des Glasproduktes wie bei der Auslaugung in Wasser.
- Die kompakten "Auslaugschichten" schützen das Borosilikatglasprodukt wirksamer als die Auslaugschichten, die sich bei Auslaugung unter Normaldruck bilden. So findet man bei Auslaugung in Wasser bei 100° C und dem Druck von 100 bar eine größere hydrolytische Beständigkeit für die untersuchten Borosilikatglasprodukte als bei Normaldruck. (Punkt "Soxhlet" in Abb. 16).
- Bei Auslaugung in Q-Lauge ist die "Auslaugschicht" gar nicht oder sehr viel schwächer ausgebildet als in den beiden anderen Auslaugmedien.
- Der pH-Wert der Q-Lauge bleibt während der Auslaugung zwischen 5 und 6. Der pH-Wert des destillierten Wassers stellt sich bei 9 bis 10, der von Steinsalzlösung bei 7 bis 8 ein. Dieser Sachverhalt bietet eine Erklärung dafür an, daß die hydrolytische Beständigkeit in Q-Lauge am höchsten ist. In sauren wäßrigen Lösungen erfolgt der Angriff auf Glas hauptsächlich durch den Austausch von H^+ -Ionen gegen Alkaliionen. Die Auflösung des Silikatnetzwerkes tritt demgegenüber zurück. Im alkalischen Bereich dominiert dagegen der Angriff der OH^- -Ionen auf das Silikatnetzwerk. Das führt hauptsächlich zur Bildung der "Auslaugschichten".

Die Abbildung 17 zeigt den Verlauf der Gewichtsverluste am Ende der jeweiligen ununterbrochenen Auslaugperiode. Man erkennt, daß nach einer bestimmten Zeit der Gewichtsverlust konstant bleibt, d.h., die Auslaugung scheint unter diesen experimentellen Bedingungen (Anlage 2) zum Still-

stand zu kommen. Bei Auslaugung in destilliertem Wasser tritt dies nach ca. 30 Tagen, bei Auslaugung in Salzlösung und Q-Lauge nach ca. 60 Tagen ein. Ob es sich bei diesen Ergebnissen um eine tatsächliche Schutzwirkung der sich aufbauenden "Auslaugschichten" handelt oder ob hier die Sättigung der Auslauglösung wirksam wird, ist durch weitere Experimente zu klären. Für einen Sättigungseffekt spricht, daß die Auslaugung auch in der Q-Lauge aufhört, in der ja die Schichten weniger gut als in Wasser und Steinsalzlösung ausgebildet werden. Allerdings kann in der Q-Lauge nach längerem Kontakt von Glasprodukt und Lösung bereits eine Rückdiffusion von bereits gelösten Glasbestandteilen in das Glas erfolgen. Nach Abschluß der Auslaugversuche in etwa 1,5 Jahren wird in einem dritten Berichtsteil eine eingehende Darstellung aller Auslaugversuche gegeben werden. Insbesondere auf die Freisetzung von Glasbestandteilen, Spaltprodukten und Aktiniden wird dann näher eingegangen. Bereits jetzt kann man sagen, daß in Wasser (Soxhlet und Autoklav) die Elemente in der Reihenfolge B, Mo, Si, Na, Cs und Al aus den Glasprodukten an das Auslaugmedium abgegeben werden.

3.2.6 Mechanische Festigkeit

Nach der Methode von Wallace und Kelley (Anlage 3) wurde die mechanische Festigkeit der Gläser und ihrer Kristallisationsprodukte (Wärmebehandlung bei 750° C über 100 Tage) untersucht. Als Maß für die mechanische Festigkeit erhält man die Oberfläche die pro Energieeinheit durch Zerstörung einer kompakten zylindrischen Probe neu geschaffen wird:

GP 98/12	:	8,7 + 1,0 cm ² Joule ⁻¹
GP 98/12 kristallisiert:		12,7 + 1,3 cm ² Joule ⁻¹
GP 98/26	:	8,5 + 0,6 cm ² Joule ⁻¹
GP 98/26 kristallisiert:		10,3 + 1,1 cm ² Joule ⁻¹

Im Gegensatz zur hydrolytischen Beständigkeit, die durch die teilweise Kristallisation der Glasprodukte offenbar nicht eingeschränkt wird, nimmt die mechanische Festigkeit ab. Dies kann eine Folge sich ausbildender Phasengrenzen sein, an denen sich Risse leichter ausbreiten können.

4. Literaturverzeichnis

- /1/ Guber, W., Hussain, M., Kahl, L., Ondracek, G., Saidl, J.,
Dippel, Th.
Herstellung und Charakterisierung eines verbesserten Borosilikatglases zur Verfestigung von hochradioaktiven Spaltproduktlösungen (HAW)
Teil 1: Untersuchungen von 25 Borosilikatglasprodukten zur Auswahl eines verbesserten Borosilikatglases, KfK-2721 (1979)
- /2/ Luth, W.C., Ingamells, C.O.
Gel preparation of starting materials for hydrothermal experimentation
Amer. Min. 50 (1965), S. 255-258
- /3/ Shartsis, L., Spinner, S., Capps, W.
Density, expansivity and viscosity of molten alkali silicates
J. Amer. Ceram. Soc. 35 (1952), S. 155-160
- /4/ Herrmann, A.G.
Geochemical Investigations on the Origin of Brines in Salt and Potash Mines
Internationales Salzsymposium/Hamburg, 29.5.-1.6.1978
- /5/ Westsik, J.H., Peters, R.D.
Time and temperature dependence of the leaching of a simulated high-level waste glass
PNL-SA-9054 (1980)
- /6/ Weisenburger, S., Weiss, K.
Ruthenium Volatility Behaviour during HLLW-Vitrification in a Liquid-fed Ceramic Waste Melter, Scientific Basis for Nuclear Waste Management,
Plenum Press, New York, Vol. 2 (1980), S. 901-910

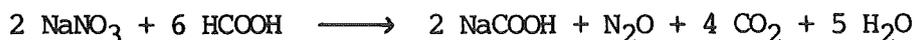
- /7/ Drobnik, S., Kelm, M., Oser, B.
Denitrierung von Abfallösungen
KfK 2929 (1980), S. 3-4
- /8/ Apel, R.
Graduierungsarbeit der Fachhochschule Reutlingen, (1979)
- /9/ Hentschel, D. (persönl. Mitteilung)
- /10/ Marples, I.A.C.
Testing an evaluation of properties of various potential materials
for immobilizing high active waste,
Eur 6213, (1978)
- /11/ Wallace, R.M., Kelley, J.A.
An impact test for solid waste forms,
DP-1400 (1976)

5. Anlage 1

Herstellung der Borosilikatglasprodukte

Gepulvertes Matrixglas (Tab. 1) wurde mit getrocknetem, ebenfalls gepulvertem HAW-Simulat gemischt und in Platin-Rhodiumtiegel (80 % Pt, 20 % Rh) erschmolzen. Die Schmelztemperatur betrug 1200° C, die Schmelzzeit 2-3 Stunden. Als Schmelzöfen wurden TiK/11/12-Öfen der Fa. Heraeus, Hannover, verwendet.

Die Herstellung des HAW-Simulates erfolgte durch Auflösung von Oxiden und Nitraten der HAW-Bestandteile in Wasser und Salpetersäure. Nach dem Zusammengießen der wäßrigen und der salpetersauren Fraktion wird das Gemisch 5 molar in HNO₃ gemacht. Ruthenium liegt im HAW als Komplex der Nitrosylrutheniumgruppe vor. Diese wird unter den vorliegenden Bedingungen beim Schmelzprozeß teilweise zum flüchtigen RuO₄ oxidiert. Zur Vermeidung von Ru-Verlusten beim Schmelzen wurden die Nitrate und die Salpetersäure durch Denitrierung zerstört /6/. Die Denitrierung erfolgte in einer Glasapparatur bestehend aus 6-Literkolben mit Rührer und Heizung, 2 Entspannungsgefäßen, Rückflußkühler und Dosiereinrichtung. Jeweils 2 l der salpetersauren Lösung werden tropfenweise zu einer vorgelegten konzentrierten Ameisensäure bei ca. 100° C dosiert. Dabei soll folgende Reaktion ablaufen:



Es treten aber auch Stickoxide und bedingt durch die katalytische Wirkung von Pd auch Wasserstoff auf /7/. Überschüssige Ameisensäure wird mit H₂O₂ zerstört. Nach Beendigung der Reaktion, die insgesamt ca. 8 Stunden dauert (2 Stunden Denitrierung und 6 Stunden Nachreaktion), wird das Reaktionsgemisch zuerst im Sandbad und dann bei ca. 450° C getrocknet.

Hergestellt wurden das Borosilikatglasprodukt GP 98/12 (85 Gew.-% VG 98/12 + 15 Gew.-% HAW-Oxide), das GP 98/26 (81,3 Gew.-% VG 98/12 + 3,7 Gew.-% Gd_2O_3 + 15 Gew.-% HAW-Oxide) und weitere Borosilikatglasprodukte mit 5 und 25 Gew.-% HAW-Oxiden.

Für die Untersuchung der Grenzkonzentrationen wurden das GP 98/12 und das GP 98/26 mit steigender Konzentration des zu betrachtenden Elementes hergestellt. Ausgeschiedene Phasen dieses Elementes wurden dann mit einem Röntgenfluoreszenzspektrometer (Siemens SRS 200) und einer wellendispersiven Mikrosonde (Microspec WDX-210 von Phillips) identifiziert. Als Grenzkonzentration gilt die Konzentration bei der das Element in einer separaten Phase erscheint.

Analyse der Borosilikatglasprodukte

Ziel bei dem Einschmelzen der radioaktiven Abfälle in Glas ist es, ein homogenes, einphasiges Produkt zu erhalten, in dem die HAW-Bestandteile in dem amorphen Glasnetzwerk chemisch gebunden werden. Verluste beim Schmelzen des Glasgemenges als Aerosole oder als flüchtige Verbindungen (Cs_2O , RuO_4) können die gewünschte Glaszusammensetzung ebenso verändern wie die HAW-Bestandteile Pd, Rh, Ru, RhO_2 und RuO_2 , die im Glas nicht chemisch gebunden sind, sondern als separate Phasen vorliegen (Abb. 11). Zur Überprüfung dieses Sachverhaltes wurden die Grundglasmatrix und die Glasprodukte chemisch analysiert (Tab. 8-10)/8/.

Offenbar ist ein Verlust von B_2O_3 und Na_2O bereits bei der Herstellung des Matrixglases nicht zu vermeiden. Nach Tabelle 8 kann der Verlust bei B_2O_3 bis 6,5 Gew.-% und bei Na_2O bis 8,3 Gew.-% betragen. Bei den Spaltprodukten mit hoher spezifischer Radioaktivität treten Verluste bei Cs bis 37 Gew.-%, bei Ru bis 58 Gew.-% und bei Rh bis 85 Gew.-% auf (Tab. 9 u. 10). Sie können durch teilweise Verdampfung (Cs_2O und RuO_4) beim Schmelzen oder auch durch inhomogene Verteilung der Edelmetalle und durch Ungenauigkeiten der Analysemethoden erklärt werden. Besonders die

Edelmetalle neigen zur Bildung von Agglomeraten, die bei den chemischen Aufschlüssen möglicherweise nicht voll erfaßt werden.

Ein Beispiel für die Ungenauigkeiten der Analysemethoden gibt Tabelle 11. Gegenübergestellt ist es die berechnete Zusammensetzung des Borosilikatglasproduktes GP 98/12 mit der durch Röntgenfluoreszenzanalyse und Atomabsorptionsspektrometrie gefundenen (Forschungsinstitut Berghof). Im Gegensatz zu dem bislang beschriebenen Borosilikatglasprodukt wurde es aber hier nicht durch mehrstündiges Schmelzen bei 1200° C hergestellt, sondern nach der Methode von Luth und Ingamells /2/. Dabei wurden alle Elemente als lösliche Nitrate mit Kieselsäuresol gemischt und bei 550° C gesintert. Dem folgte das Schmelzen bei 1200° C für nur 10 Minuten. Damit sollen sich Verdampfungsverluste ausschließen lassen. Es treten aber auch dabei besonders bei den Edelmetallen Unterschiede zwischen theoretischem und praktischem Wert bis zu 26 % (Pd) auf. An üblich hergestellten Borosilikatglasprodukten GP 98/12 und GP 98/26 waren die Unterschiede noch größer /9/.

Präparation der Glasproben

Für die meisten Untersuchungen, insbesondere für die Auslaugtests, die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit und der Schlagfestigkeit, sind Proben mit definierter, polierter Oberfläche erforderlich. Ihre Präparation erfolgte in folgenden Schritten:

- Abguß der Glasschmelze in zylindrische Graphitformen, die auf 600° C vorgeheizt waren. Das Vorheizen mindert das Abschrecken des Glases und verhindert das Zerspringen der Probenkörper.
- Tempern der Borosilikatglasproben bei 600° C für 2-3 Stunden in einem Muffelofen mit anschließendem Abkühlen des dann abgeschalteten Ofens innerhalb 17 Stunden auf Raumtemperatur. Durch die langsame Abkühlung werden Spannungen soweit abgebaut, daß bei weiterer Bearbeitung der Proben keine Risse auftreten.

- Zerlegen der Röhlinge für die gewünschten Meßmethoden (Wärmeleitfähigkeit \varnothing 2,5 cm, Höhe 2,5 cm) mit einer niedrigtourigen Säge mit Diamantsägeblatt (Bühler, Isomet).
- Schleifen der glatten Flächen mit rotierendem Schleifpapier abnehmender Körnung (Struers, Knuth-Rotor).
- Einbetten der Proben in Einbettmasse und Feinpolieren der plangeschliffenen Flächen mit Diamantpaste abnehmender Körnung (15 μ bis 0,5 μ) mit auf einem Polierautomaten mit rotierenden Tuchscheiben (Struers, DP-U2).

Die Mantelflächen der zylindrischen Proben waren durch den Abguß in die Graphitformen im feuerpoliertem Zustand. War eine Nachbehandlung der Mantelflächen erforderlich, so wurden die Proben mit einer spitzenlosen Rundschleifmaschine geschliffen und poliert (Feuerland, S.R.D.).

Anlage 2

Auslaugung im Soxhletapparat

Ein üblicher Soxhletapparat besteht aus einem beheizten Kolben, einem aufgesetzten Probenbehälter mit Syphon (Soxhlet) und einem auf den Soxhlet aufgesetzten Kühler. Wasser wird im Kolben verdampft, gelangt über einen Bypass zum Kühler, kondensiert und tropft in den Soxhlet mit der auszulaugenden Probe. Bei gefülltem Soxhlet (üblich 100 ml) entleert sich dieser über den Syphon in den Kolben. Die Proben stehen immer im Kontakt mit frischem destilliertem Wasser. Nachteilig ist, daß die mit dem Soxhletapparat angestrebte Auslaugung bei 100° C mit dem geschilderten Aufbau nicht erreicht wird. Man erhält lediglich Temperaturen von 70-80° C. Außerdem wird in diesem Soxhlet meist körniges Material verwendet, dessen Oberfläche schwer zu bestimmen ist und daher nur geschätzt wird.

Zur Vermeidung dieser Nachteile wurde für die vorliegenden Untersuchungen ein bei der Atomic Energy Research Establishment (AERE) in Harwell, England, entwickelter Soxhletapparat verwendet /10/. Das Schema dieses Apparates zeigt Abbildung 19. Der Soxhlet befindet sich im Kolben selbst, der Dampf steigt durch Öffnungen oberhalb des Soxhlet zum Kühler und tropft kondensiert von dort in den Soxhlet. Die Wassertemperatur beträgt immer 98-100° C. Die Flüssigkeitsmenge im Soxhlet ist 5 ml, die alle 2-3 Minuten ausgetauscht werden. Eingesetzt wurden kompakte, rechteckige Proben mit einer Oberfläche von 1,5 cm².

Auslaugung im Autoklaven

Der schematische Aufbau der Versuche ist in Abbildung 20 dargestellt. Es handelt sich um einen statischen Test, bei dem die zylindrische Probe (\varnothing 1,8 cm, Höhe 2,5 cm, Oberfläche 20 cm²) auf einem Teflongestell platziert ist. Damit wird verhindert, daß die Probe vom Bodensatz der Salzlö-

sungen bedeckt wird. Ebenfalls mit Teflon sind die Autoklaven ausgekleidet, um die Verunreinigung des Auslaugmediums mit dem Material des Autoklaven zu verhindern. Das Verhältnis von Probenoberfläche zu Volumen der Lösung ist $0,1 \cdot \text{cm}^{-1}$. Das soll die Auslaugung beeinflussende Sättigungseffekte ausschließen /11/. Der Druck wird mit Hilfe von Stickstoff im Gasraum über dem Auslaugmedium erzeugt. Die Autoklaven mit Heizvorrichtung und Temperaturregler sind kommerzielle Erzeugnisse des Forschungsinstituts Berghof in Tübingen.

Anlage 3

Schlagfestigkeit nach Wallace und Kelley

Das schematische Prinzip der von Wallace und Kelley verwendeten Apparatur ist in Abbildung 21 dargestellt /12/. Ein 2 kg-Gewicht fällt in einem Führungsrohr (Luftauslaßschlitze am unteren Ende) auf einen Stahlstempel. Der Stahlstempel ruht auf der Probe und beide befinden sich in einem Stahlmörser. Die Probe ist zylindrisch und hat die Maße 2,5 cm Höhe und 1,3 cm Durchmesser. Die auf die Probe wirkende Energie ergibt sich aus dem Produkt von Gewicht und Fallhöhe. Sie beträgt pro Durchgang 15,7 Joule. Die Probe wird durch das herabfallende Gewicht zerstört und die Bruchstücke einer Siebanalyse unterworfen. Aus der Siebanalyse kann die erzeugte Oberfläche berechnet werden. Nach der Siebanalyse werden die Bruchstücke wieder im Stahlmörser gesammelt und der gesamte Vorgang noch viermal wiederholt. Die gesamte auf die Probe wirkende Energie beträgt dann 78,5 Joule. Als Maß für die Schlagfestigkeit eines spröden Materials gilt der Mittelwert der bei allen 5 Fallversuchen erzeugten Oberfläche geteilt durch die gesamte aufgewendete Energie ($\text{cm}^2 \cdot \text{Joule}^{-1}$).

Am Zustandekommen dieser Untersuchungen und Ergebnisse hatten die Mitarbeiter der Arbeitsgruppe "Hochaktiver Abfall" wesentlichen Anteil. Herr Dariusch stellte viele Borosilikatglasprodukte her und führte umfangreiche Messungen an diesen durch. Herr M. Grosse und Herr W. Müller adaptierten die Autoklaven für die Auslaugversuche bei hohen Temperaturen und hohem Druck. Frau Nesovic hatte wesentlichen Anteil an der Auswertung der Meßergebnisse und fertigte das umfangreiche Bildmaterial an.

Die Verfasser möchten sich bei allen diesen Mitarbeitern bedanken.

Elemente	VG 98/12		GP 98/12		GP 98/26	
	Gew %	At %	Gew %	At %	Gew %	At %
Si	26,5	18,4	22,5	17,2	21,6	17,0
Ti	2,8	1,1	2,4	1,1	2,2	1,0
Al	1,4	1,0	1,2	0,9	1,1	0,9
B	3,9	7,1	3,3	6,6	3,1	6,4
Mg	1,3	1,0	1,1	1,0	1,0	0,9
Ca	2,9	1,4	2,5	1,3	2,4	1,3
Na	13,0	11,1	11,0	10,3	10,6	10,2
O	48,2	58,9	44,0	59,2	42,8	59,3
HAW-Elemente	-	-	12,0	2,4	12,0	2,5
Gd	-	-	-	-	3,2	0,5

Oxide	VG 98/12		GP 98/12		GP 98/26	
	Gew %	Mol %	Gew %	Mol %	Gew %	Mol %
SiO ₂	56,7	58,5	48,2	54,9	46,1	54,3
TiO ₂	4,6	3,6	3,9	3,4	3,7	3,3
Al ₂ O ₃	2,6	1,6	2,2	1,5	2,1	1,5
B ₂ O ₃	12,4	11,0	10,5	10,3	10,1	10,3
MgO	2,1	3,2	1,8	3,1	1,7	3,0
CaO	4,1	4,6	3,5	4,2	3,3	4,2
Na ₂ O	17,5	17,5	14,9	16,4	14,3	16,3
HAW-Oxide	-	-	15,0	6,2	15,0	6,4
Gd ₂ O ₃	-	-	-	-	3,7	0,7

Tabelle 1: Zusammensetzung des Matrixglases VG 98/12 und der Glasprodukte GP 98/12 und GP 98/26

Elemente	Gew %	At %	Oxide	Gew %	Mol %
Rb	0,13	0,03	Rb ₂ O	0,14	0,05
Sr	0,30	0,07	SrO	0,35	0,24
Y	0,17	0,04	Y ₂ O ₃	0,22	0,06
Zr	1,32	0,31	ZrO ₂	1,78	1,02
Mo	1,23	0,27	MoO ₃	1,84	0,90
Mn	0,17	0,07	MnO ₂	0,27	0,22
Ru	0,76	0,16	RuO ₂	1,00	0,53
Rh	0,13	0,03	Rh ₂ O ₃	0,16	0,04
Pd	0,50	0,10	PdO	0,58	0,33
Te	0,20	0,03	TeO ₂	0,25	0,11
Cs	0,86	0,14	Cs ₂ O	0,91	0,23
Ba	0,59	0,09	BaO	0,66	0,30
La	0,45	0,07	La ₂ O ₃	0,53	0,11
Ce	0,88	0,13	CeO ₂	1,08	0,44
Pr	0,42	0,06	Pr ₂ O ₃	0,49	0,10
Nd	1,46	0,22	Nd ₂ O ₃	1,70	0,36
Sm	0,31	0,04	Sm ₂ O ₃	0,36	0,07
Eu	0,06	0,01	Eu ₂ O ₃	0,04	0,09
Gd	0,05	0,01	Gd ₂ O ₃	0,06	0,01
U	0,95	0,09	UO ₂	1,08	0,28
P	0,39	0,27	P ₂ O ₅	0,89	0,44
Fe	0,18	0,07	Fe ₂ O ₃	0,23	0,10
N	0,08	0,03	NiO	0,10	0,09
Cr	0,07	0,03	Cr ₂ O ₃	0,10	0,05

Anreicherung:	3,5 % U-235	Ersetzt wurden:	
Abbrand:	36 000 MWd/tU	0,30 Gew % Tc	durch Mn
Kühlzeit:	6 Jahre	0,95 Gew % Actiniden	durch U
		0,08 Gew % Pm	durch Nd

Tabelle 2: HAW-Bestandteile im GP 98/12

	GP 98/12			GP 98/26		
	5	15	25	5	15	25
HAW-Oxidanteil (Gew %)						
Dichte ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) $\cdot 10^3$		2,83			2,86	
Wärmedehnungskoeffizient bei 100 – 400 °C ($\text{K}^{-1}\cdot 10^{-6}$)		8,1			8,4	
Viskosität bei 900 °C (Pa·s)	940	750	1300	1000	890	2000
Viskosität bei 1150 °C (Pa·s)	11,7	11,3	11,8	13,5	14,0	15,3
Spezifische Wärme bei 30–500 °C ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)		0,90		1,29	1,06	0,86
Wärmeleitfähigkeit bei 200 °C ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)		1,33			1,25	
elektrische Leitfähigkeit bei 1150 °C ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)		130			160	

Tabelle 3: Eigenschaften der Borosilikatglasprodukte

Gebildet aus:	Formel	Mineral Strukturtyp	Symmetrie	GP 98/12			GP 98/26		
				100 d	396 d	628 d	100 d	396 d	628 d
Matrix-Glasbestandteile	$\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$	Diopsid	Monoklin	-	Spuren	x	-	Spuren	x
	$(\text{Ca,Mg,Fe})\text{SiO}_3$	Augit	Monoklin	-	Spuren	x	-	Spuren	x
	$\text{Ca}(\text{Mg,Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$	Hedenbergit	Monoklin	-	Spuren	x	-	Spuren	x
	CaTiSiO_5	Titanit	Monoklin	-	x	x	-	xx	xx
	CaTiO_3	Perowskit	Orthorhombisch						
HAW-Bestandteile	$(\text{Ca,Ba,Sr})\text{MoO}_4$	Powellit Scheelit-Typ		xx	xx	xx	xx	xx	xx
	$(\text{Ca,Sr,Cd})_2(\text{Gd,Nd,Y})_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	Apatit-Typ		x	x	x	xx	xx	xx
	RuO_2		Tetragonal	x	x	x	xx	xx	xx
	RhO_2		Tetragonal	x	x	x	xx	xx	xx
	$(\text{Ce,Zr})\text{O}_2$	Cerianit Fluorit-Typ		x	x	x	x	x	x
	Pd		Kubisch	Spuren	x	Spuren	Spuren	xx	x
	$(\text{Mg,Fe})(\text{Cr,Al})_2\text{O}_4$	Spinell-Typ		-	Spuren	x	-	x	x

RE_2O_3 , RE_2MoO_6 und RE-Silikate treten in Spuren auf

xx - starke Reflexe
x - schwache Reflexe

Tabelle 4: Identifizierte Kristallphasen in Borosilikatglasprodukten GP 98/12 und GP 98/26 nach verschiedenen Temperzeiten bei 750°C

Spaltproduktoxide	GP 98/12	GP 98/26	K
MoO ₃	2,1	2,1	2,0
ZrO ₂	11,6	11,6	1,8
CeO ₂	10,0	7,0	1,1
Gd ₂ O ₃	6,0	3,0	0,05
Actinidenoxide			
U ₃ O ₈	>10,0	>10,0	0,7
PuO ₂	2,2	1,6	0,02
NpO ₂	3,5	3,2	0,2
Korrosionsproduktoxide			
Fe ₂ O ₃	5,0	5,0	0,3
Anionen			
CrO ₄ ²⁻	0,15	0,15	0,1
PO ₄ ³⁻	3,0	1,5	1,3
SO ₄ ²⁻	1,7	1,7	—
Cl ⁻	1,2	1,2	—

Tabelle 5: Aufnahmefähigkeit der Glasprodukte für HAW-Oxide (Gew%)

K = Konzentration im Glasprodukt bei 15 Gew% HAW-Oxiden

GP 98/12				GP 98/26			
differential	Gewichtsverl. %	integral	Gewichtsverl. %	differential	Gewichtsverl. %	integral	Gewichtsverl. %
$2,8 \pm 0,6 \cdot 10^{-4}$	2,4	$3,1 \pm 0,6 \cdot 10^{-4}$	2,8	$2,1 \pm 0,4 \cdot 10^{-4}$	1,8	$2,1 \pm 0,1 \cdot 10^{-4}$	1,7
GP 98/12 kristallisiert				GP 98/26 kristallisiert			
$2,8 \pm 0,6 \cdot 10^{-4}$	1,9	$1,2 \pm 0,5 \cdot 10^{-4}$	0,9	$1,4 \pm 0,4 \cdot 10^{-4}$	0,9	$1,7 \pm 0,2 \cdot 10^{-4}$	1,2

Tabelle 6: Auslaugraten ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$) von GP98/12 und GP98/26, sowie deren Kristallisationsprodukten nach 30 Tagen bei 100°C im Soxhletapparat

	GP 98/12			GP 98/26		
	100 °C	150 °C	200 °C	100 °C	150 °C	200 °C
H ₂ O	$1,0 \cdot 10^{-4} \pm 1,3 \cdot 10^{-5}$ (4)	$2,5 \cdot 10^{-4} \pm 4,1 \cdot 10^{-5}$ (4)	$2,6 \cdot 10^{-4} \pm 6,1 \cdot 10^{-5}$ (4)	$7,5 \cdot 10^{-5}$ (2)	$2,5 \cdot 10^{-4} \pm 5,0 \cdot 10^{-5}$ (4)	$4,3 \cdot 10^{-4} \pm 3,3 \cdot 10^{-5}$ (6)
konz. NaCl Lösung	$1,3 \cdot 10^{-4}$ (2)	$5,3 \cdot 10^{-4} \pm 3,2 \cdot 10^{-5}$ (3)	$2,5 \cdot 10^{-4}$ (2)	$8,9 \cdot 10^{-5} \pm 1,1 \cdot 10^{-5}$ (3)	$1,4 \cdot 10^{-4}$ (2)	$5,6 \cdot 10^{-4} \pm 7,2 \cdot 10^{-5}$ (4)
Q-Lauge	$7,5 \cdot 10^{-6} \pm 8,5 \cdot 10^{-7}$ (3)	$1,3 \cdot 10^{-5}$ (2)	$9,6 \cdot 10^{-5} \pm 2,2 \cdot 10^{-5}$ (3)	$1,6 \cdot 10^{-5}$ (2)	$2,2 \cdot 10^{-5}$ (2)	$6,2 \cdot 10^{-5}$ (2)

Tabelle 7: Auslaugraten ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$) von GP 98/12 und GP 98/26 nach 30 Tagen bei 100 bar im Autoklaven. Die Auslaugraten sind Mittelwerte aus Doppel- oder Mehrfachversuchen (Anzahl in Klammern)

Oxide	Angabe Gew %	gef. Mittelwert Gew %
SiO ₂	56,70	56,48
TiO ₂	4,60	4,90
Al ₂ O ₃	2,60	2,85
B ₂ O ₃	12,40	11,59
MgO	2,10	2,12
CaO	4,10	4,16
Na ₂ O	17,50	16,04

Tabelle 8:

Chemische Analyse von VG 9,8/12:
Vergleich der Einwaage (1.Spalte) mit dem
Mittelwert der analytischen Messungen

Elemente	Angabe Gew %	gef. Mittelwert Gew %
Si	22,50	23,10
Ti	2,40	2,73
Al	1,20	1,22
B	3,30	n. b.
Mg	1,10	1,16
Ca	2,50	2,64
Na	11,00	11,30
Y	0,17	0,18
Zr	1,32	n. b.
Mo	1,23	1,22
Mn	0,17	0,17
Ru	0,76	0,32
Rh	0,13	0,02
Pd	0,50	0,17
Te	0,20	0,14
Cs	0,86	0,60
Ba	0,59	0,52
La	0,36	0,40
Ce	0,88	n. b.
Pr	0,42	0,04
Nd	1,46	0,90
Sm	0,31	0,18
U	0,95	n. b.
Fe	0,18	0,20
Sr	0,30	0,25

Tabelle 9:

Chemische Analyse von GP 98/12:
 Vergleich der Einwaage (1. Spalte) mit dem
 Mittelwert der analytischen Messungen
 (n. b. = nicht bestimmt)

Elemente	Angabe Gew %	gef. Mittelwert Gew %
Si	21,60	22,40
Ti	2,20	2,55
Al	1,10	1,15
B	3,10	n. b.
Mg	1,00	1,01
Ca	2,40	2,54
Na	10,60	10,50
Y	0,17	0,15
Zr	1,32	n. b.
Mo	1,23	1,24
Mn	0,17	0,14
Ru	0,76	0,45
Rh	0,13	0,05
Pd	0,50	0,22
Te	0,20	0,15
Cs	0,86	0,54
Ba	0,59	0,47
La	0,36	0,40
Ce	0,88	n. b.
Pr	0,42	0,06
Nd	1,46	0,90
Sm	0,31	0,08
U	0,95	n. b.
Fe	0,18	0,21
Gd	3,20	3,00
Sr	0,30	0,27

Tabelle 10:

Chemische Analyse von GP 98/26 :
 Vergleich der Einwaage (1. Spalte) mit dem
 Mittelwert der analytischen Messungen
 (n. b. = nicht bestimmt)

Oxide	berechnete Zusammensetzung Gew %	Mittelwert der Analyse Gew %	Abweichung in %
SiO ₂	48,32	48,65	- 1,0
TiO ₂	3,97	4,29	+ 8,0
Al ₂ O ₃	2,25	2,15	- 4,3
B ₂ O ₃	10,68	11,04	+ 3,4
MgO	1,84	1,82	- 0,9
CaO	3,45	3,67	+ 6,3
Na ₂ O	14,89	15,10	+ 1,4
Matrix – bestandteile	85,40	86,72	+ 1,7
Rb ₂ O	0,167	0,162	- 3,0
SrO	0,383	0,336	-12,3
Y ₂ O ₃	0,230	0,229	- 0,4
ZrO ₂	1,946	1,945	- 0,1
MoO ₃	2,024	2,431	+20,1
MnO	0,508	0,484	- 4,7
Ru	0,835	0,797	- 4,6
Rh	0,146	0,117	-19,9
Pd	0,549	0,403	-26,6
SnO ₂	0,023	-	-
TeO ₂	0,248	0,223	-10,1
Cs ₂ O	0,998	0,949	- 4,9
BaO	0,712	0,631	- 11,4
La ₂ O ₃	0,575	0,727	+26,4
Ce ₂ O ₃	1,181	1,171	- 0,8
Pr ₆ O ₁₁	0,558	0,559	+ 0,2
Nd ₂ O ₃	1,865	2,065	+10,7
Sm ₂ O ₃	0,394	0,394	0,0
Gd ₂ O ₃	0,059	0,071	+20,6
U ₃ O ₈	0,808	0,756	- 6,4
Fe ₂ O ₃	0,281	0,271	- 3,8
NiO	0,111	0,111	0,0
HAW – bestandteile	14,601	14,832	+ 1,8
gesamt	100,00	101,55	

Tabelle 11:

Röntgenfluoreszenzanalyse von GP 98/12:

Vergleich des nach der Methode von Luth und Ingamells hergestellten Glasproduktes (1. Spalte) mit dem Mittelwert der analytischen Messungen

Ia 1 H																	VIIIa 2 He																
IIa • 3 Li • 4 Be																		IIIa • 5 B •	IVa 6 C	Va 7 N	VIa • 8 O •	VIIa • 9 F •	10 Ne										
• 11 Na • • 12 Mg •																		• 13 Al •	• 14 Si •	15 P	• 16 S •	• 17 Cl •	18 Ar										
• 19 K •	• 20 Ca •	21 Sc	• 22 Ti •	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	• 30 Zn •	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr																
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe																
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn																
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Ku																	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
																90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lw				

1 **Netzwerkbildner**

2 **Zwischenionen**

3 **Netzwerkwandler**

4 **Anionenbildner**

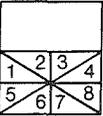
5 **Spaltprodukte**

6 **Actiniden**

7 **Korrosionsprodukte**

8 **P: Zersetzungsprodukt des TBP**

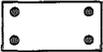
HAW-Bestandteile



Bestandteile der Glasprodukte GP 98/12 und GP 98/26



Bestandteile des Grundglases VG 98/12



Mögliche weitere Bestandteile bzw. Verunreinigungen in Glasprodukten

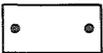


Abbildung 1: Funktion der Elemente in HAW-Glasprodukten

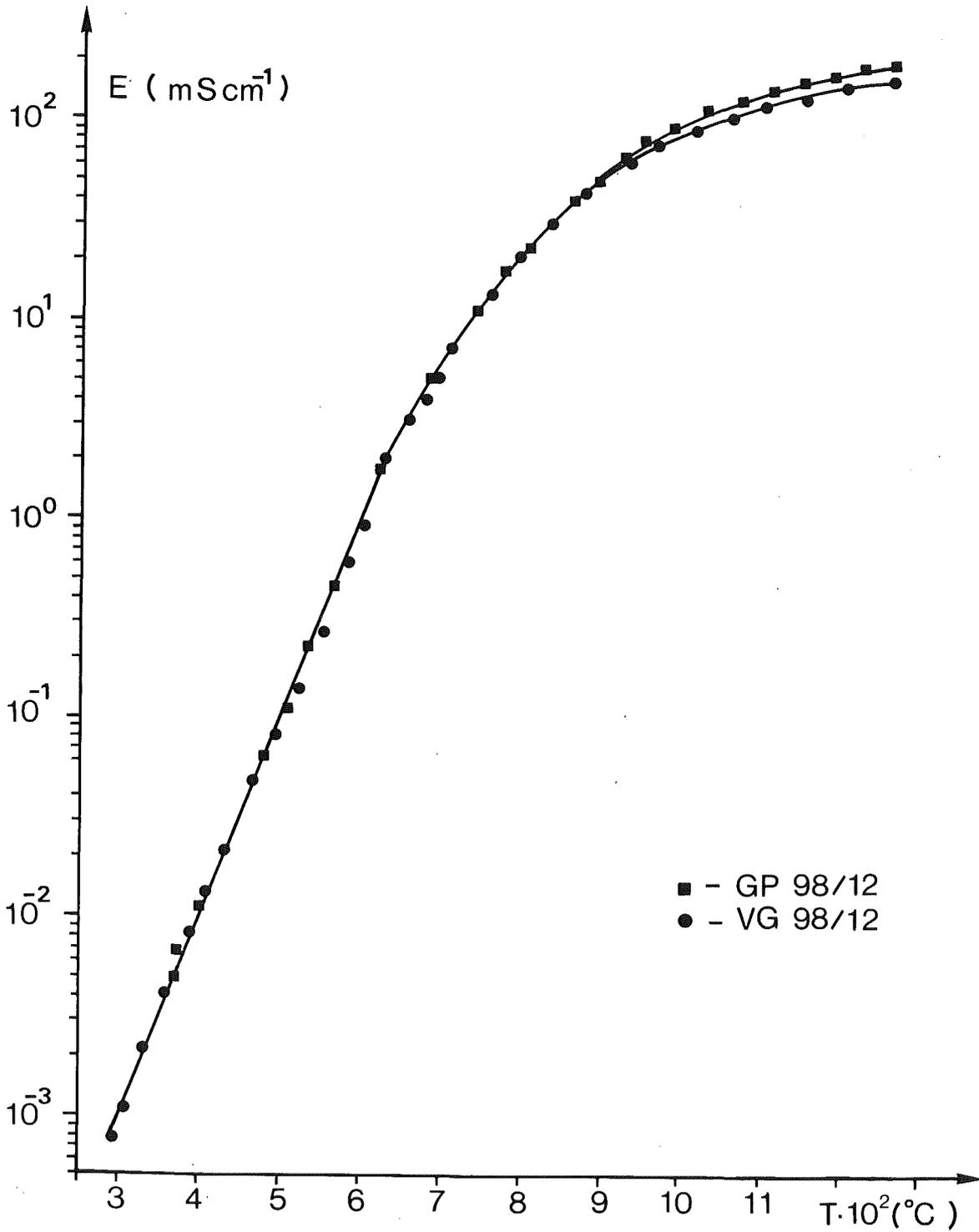


Abbildung 2: Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von VG 98/12 und GP 98/12 von der Temperatur

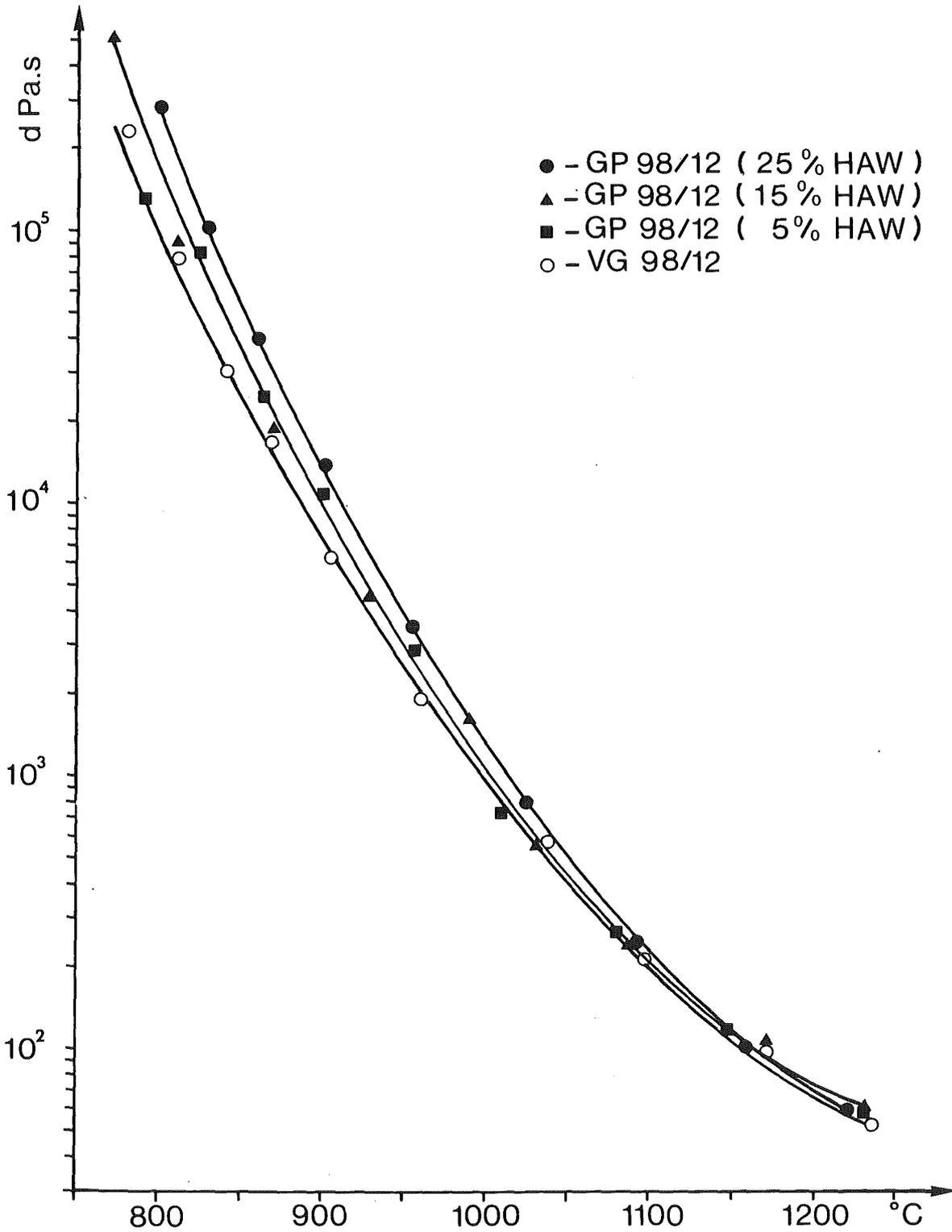


Abbildung 3: Abhängigkeit der Viskosität des GP 98/12 vom HAW-Gehalt und der Temperatur

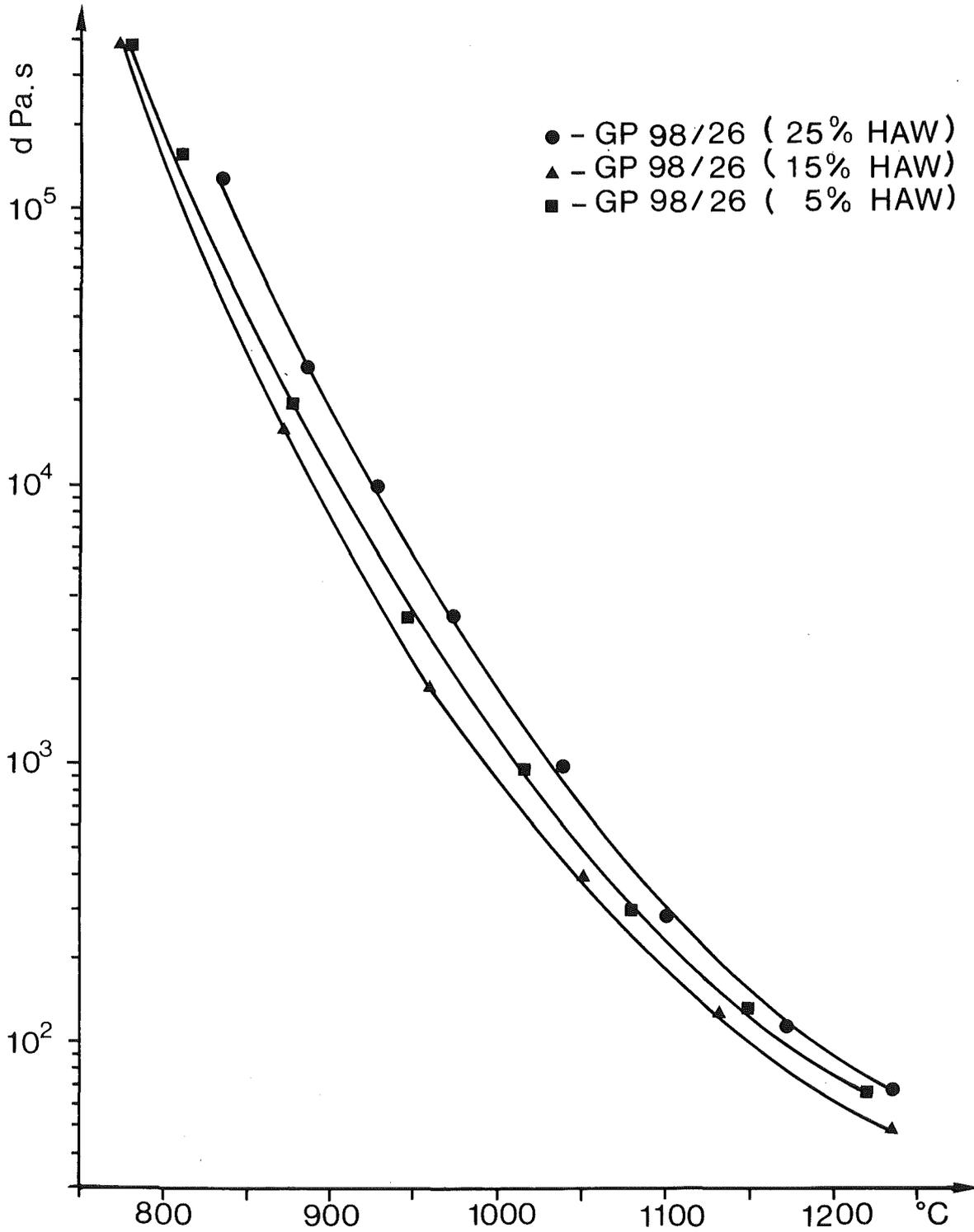


Abbildung 4: Abhängigkeit der Viskosität des GP 98/26 vom HAW-Gehalt und der Temperatur

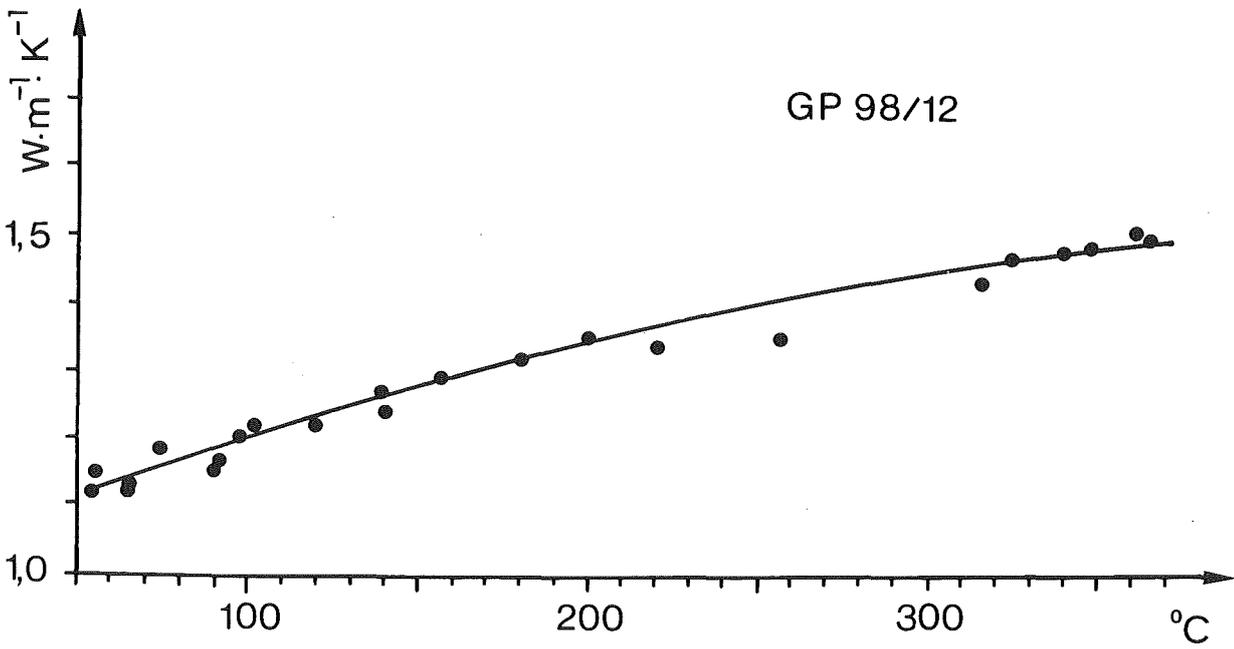
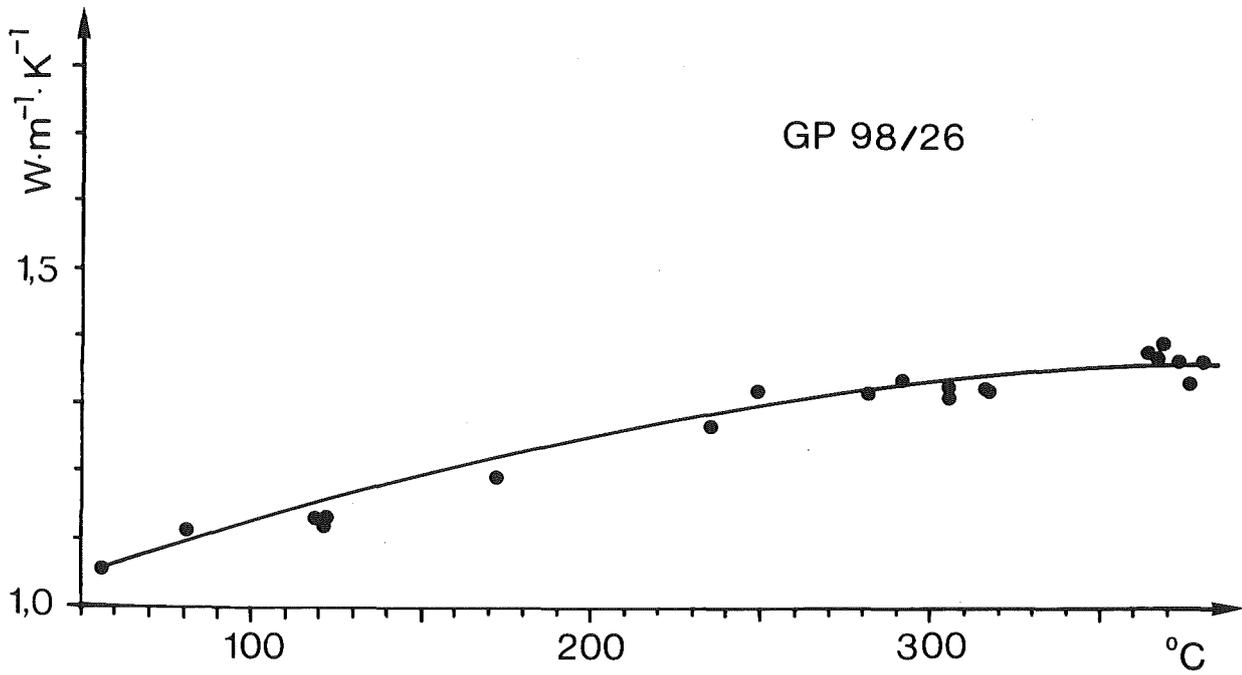


Abbildung 5: Verlauf der Wärmeleitfähigkeit von GP 98/12 und GP 98/26 mit der Temperatur

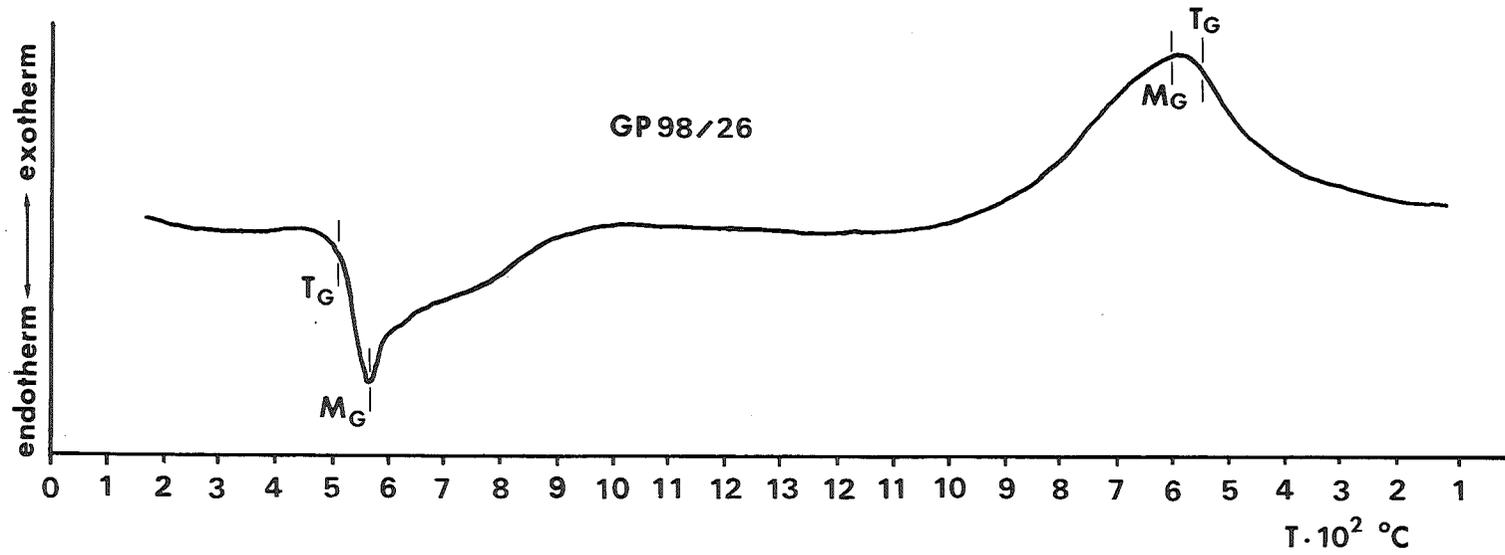
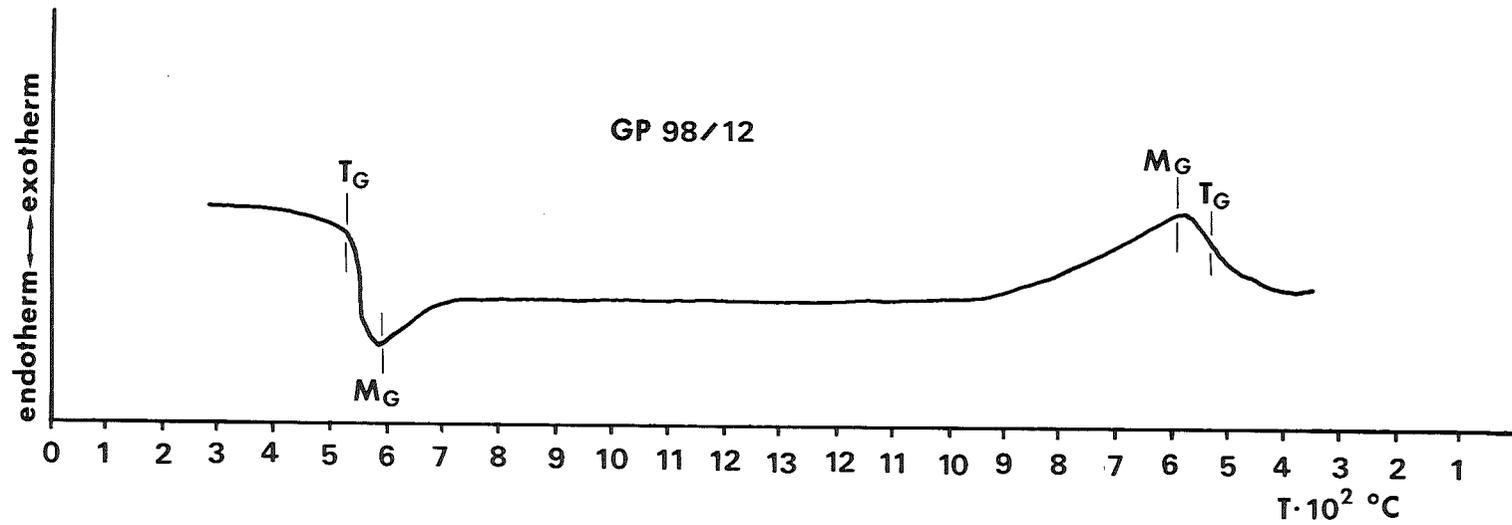


Abbildung 6: Differentialthermoanalyse (DTA) von GP 98/12 und GP 98/26

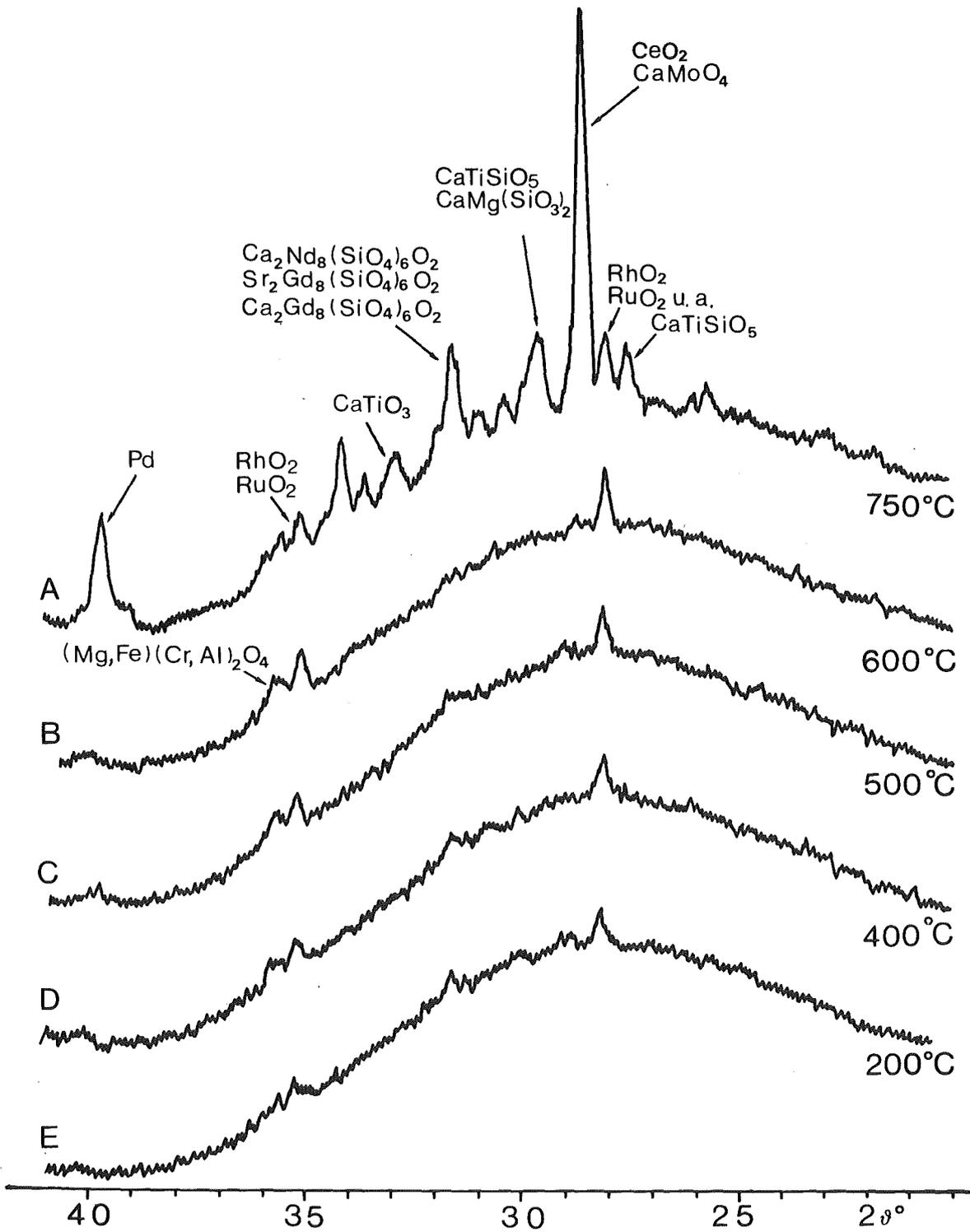


Abbildung 7: Röntgenbeugungsdiagramme: GP98/12, getempert 392 (A und B) und 441 (C, D und E) Tage

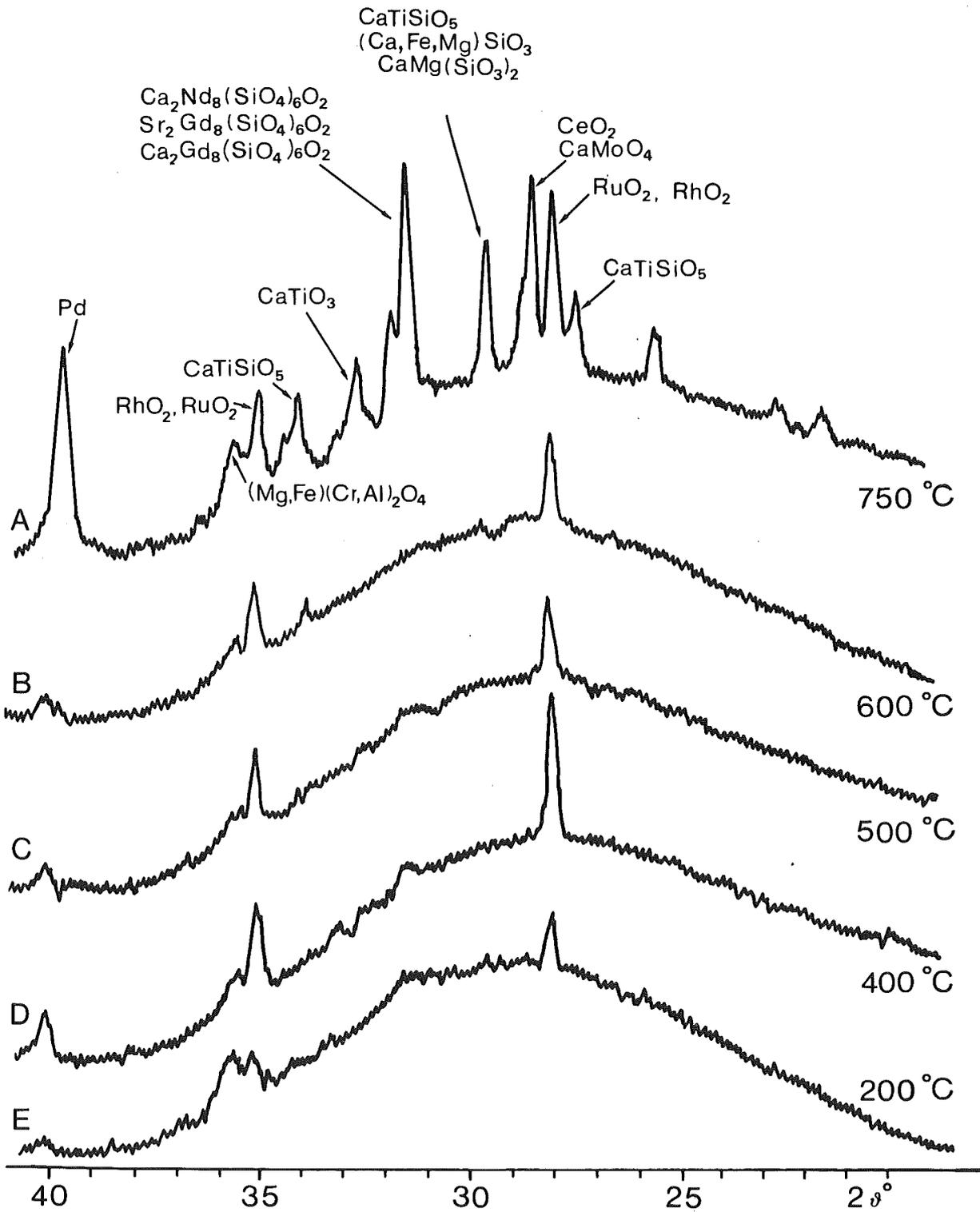


Abbildung 8: Röntgenbeugungsdiagramme: GP 98/26, getempert 392 (A und B) und 441 (C, D und E) Tage

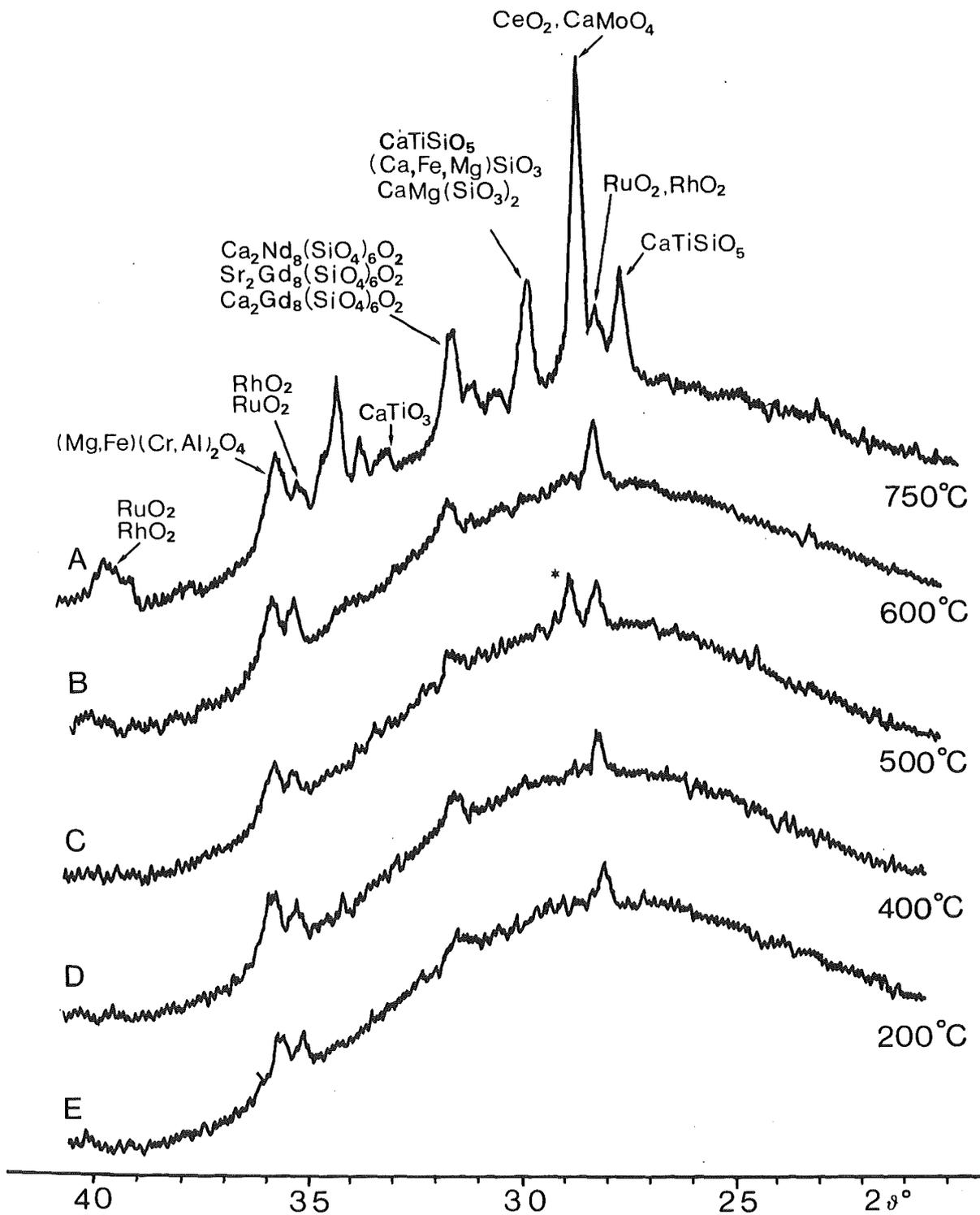


Abbildung 9: Röntgenbeugungsdiagramme: GP98/12, getempert 628 (A und B) und 635 (C, D und E) Tage

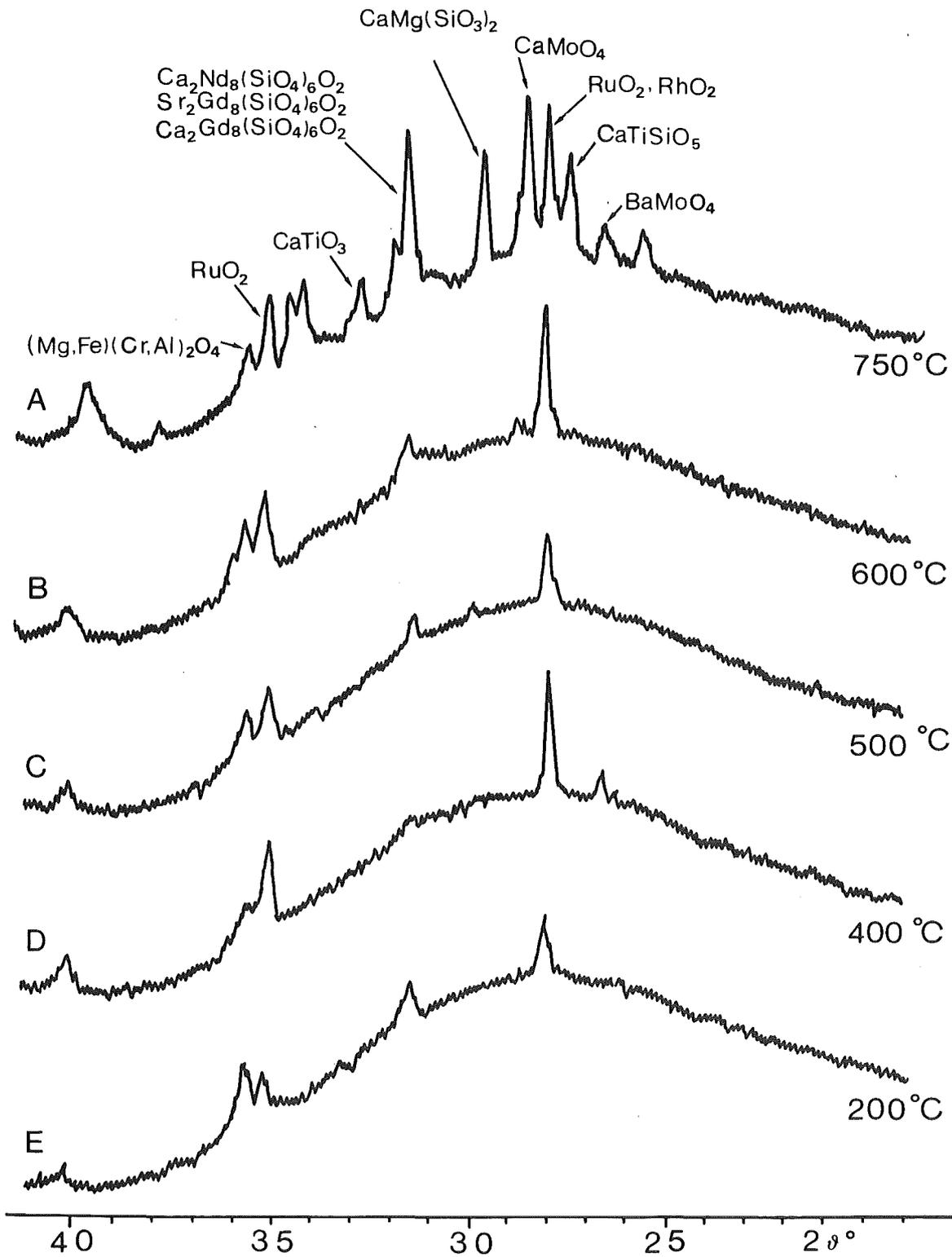
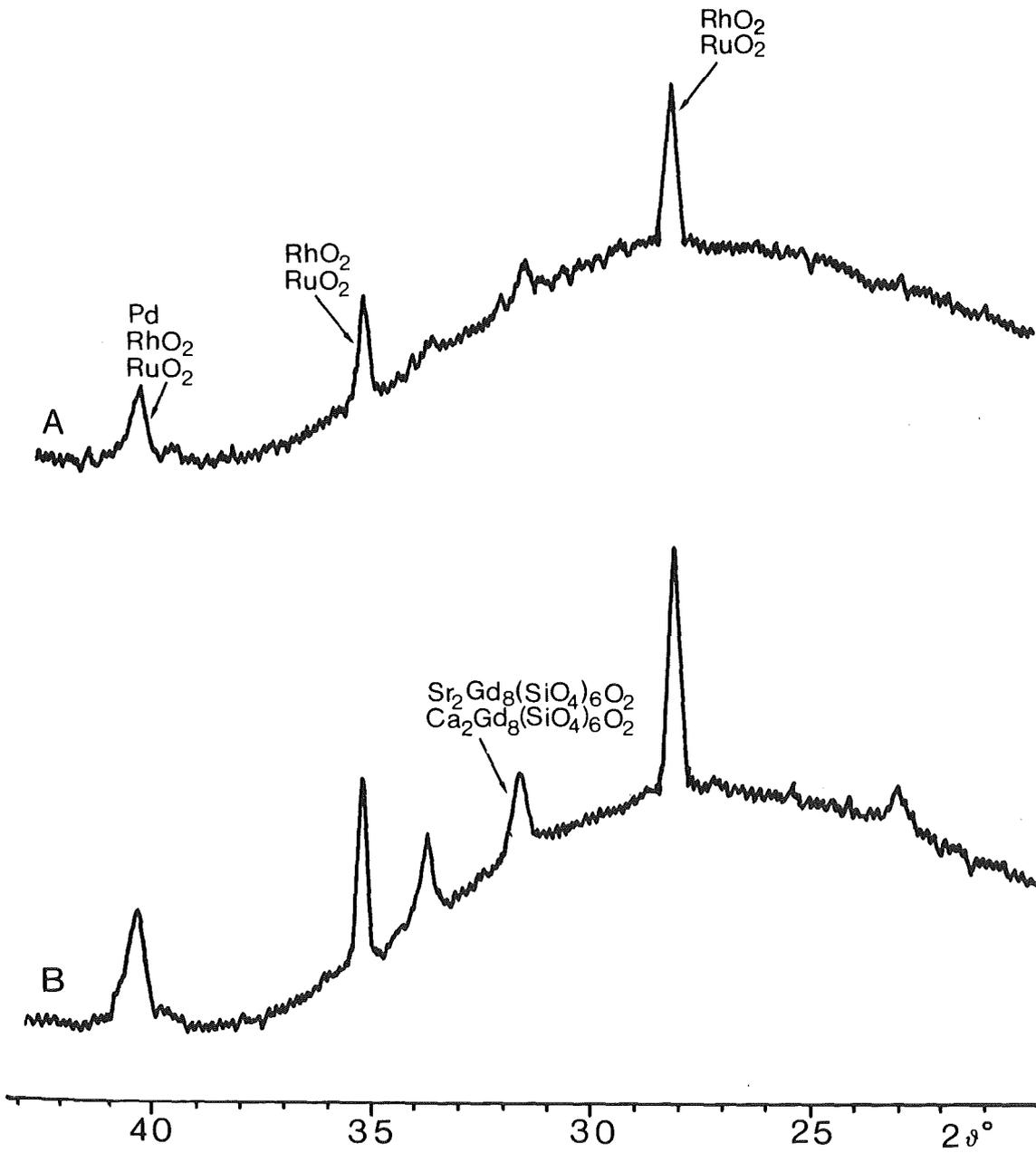


Abbildung 10: Röntgenbeugungsdiagramme: GP 98/26, getempert 628 (A und B) und 635 (C,D und E) Tage



KfK ine

Abbildung 11: Röntgenbeugungsdiagramme: GP98/12 (A) und GP98/26 (B) bei Raumtemperatur nach 2 Jahren

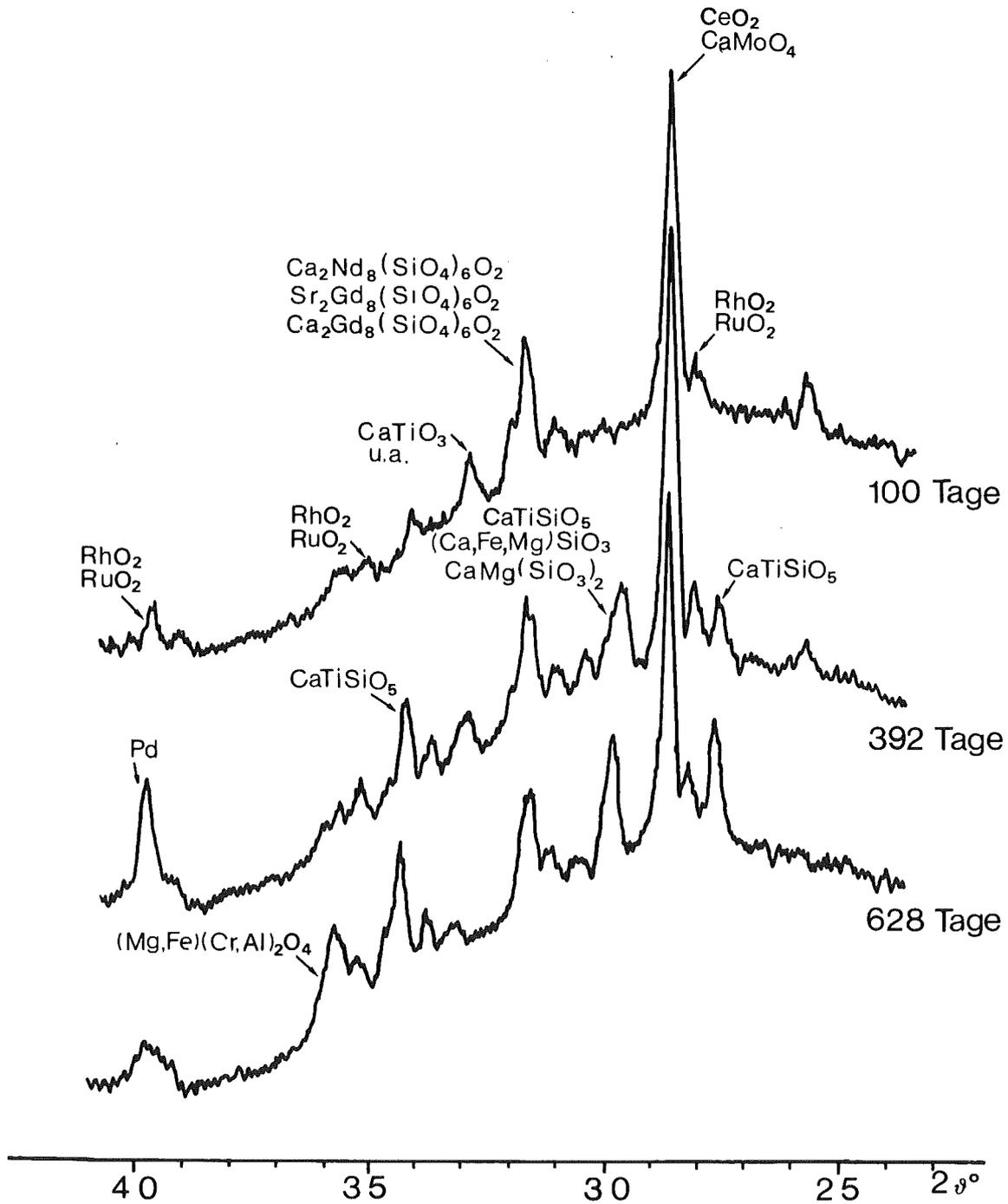


Abbildung 12: Röntgenbeugungsdiagramme: GP 98/12, getempert bei 750 °C

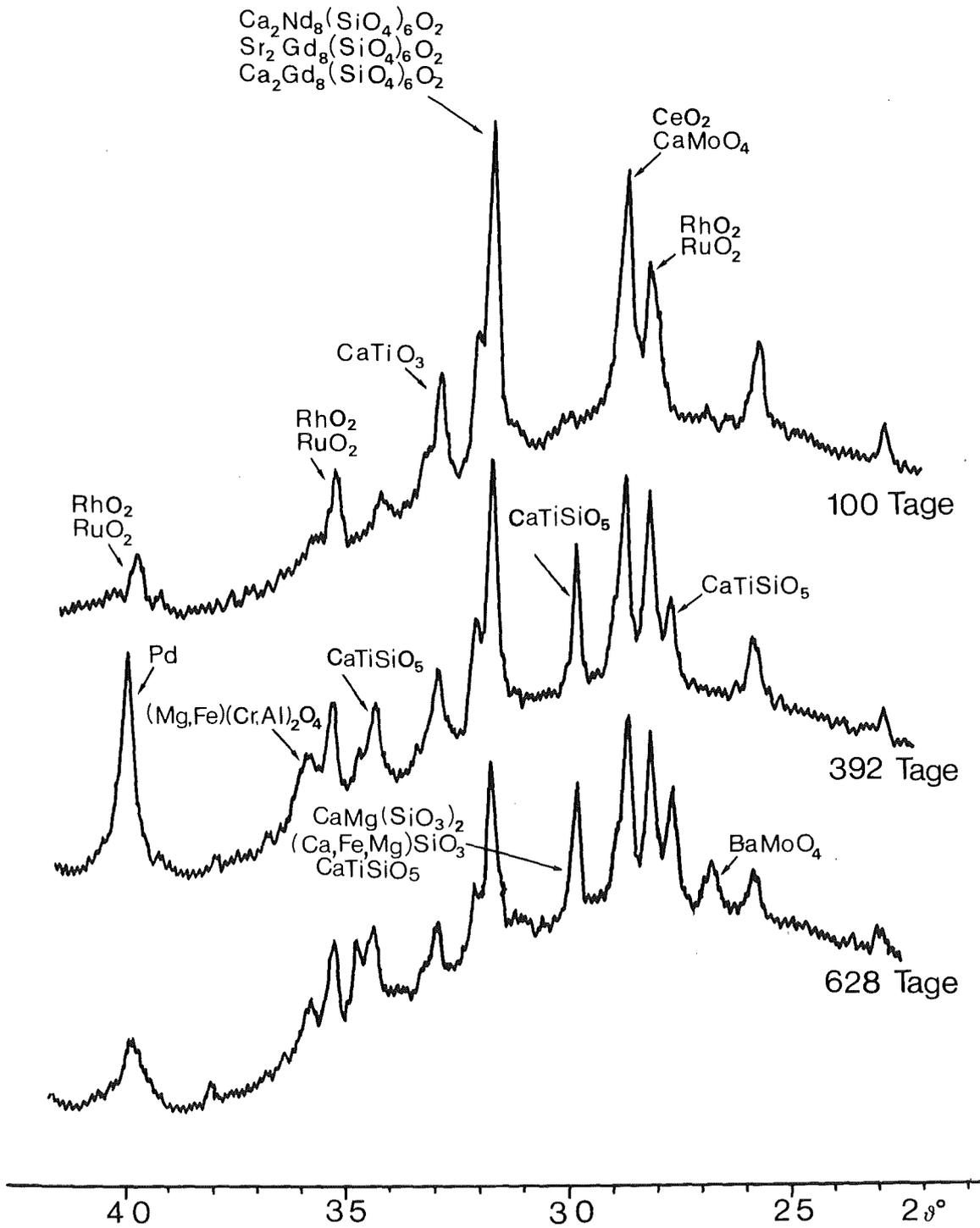


Abbildung 13: Röntgenbeugungsdiagramme: GP98/26, getempert bei 750 °C

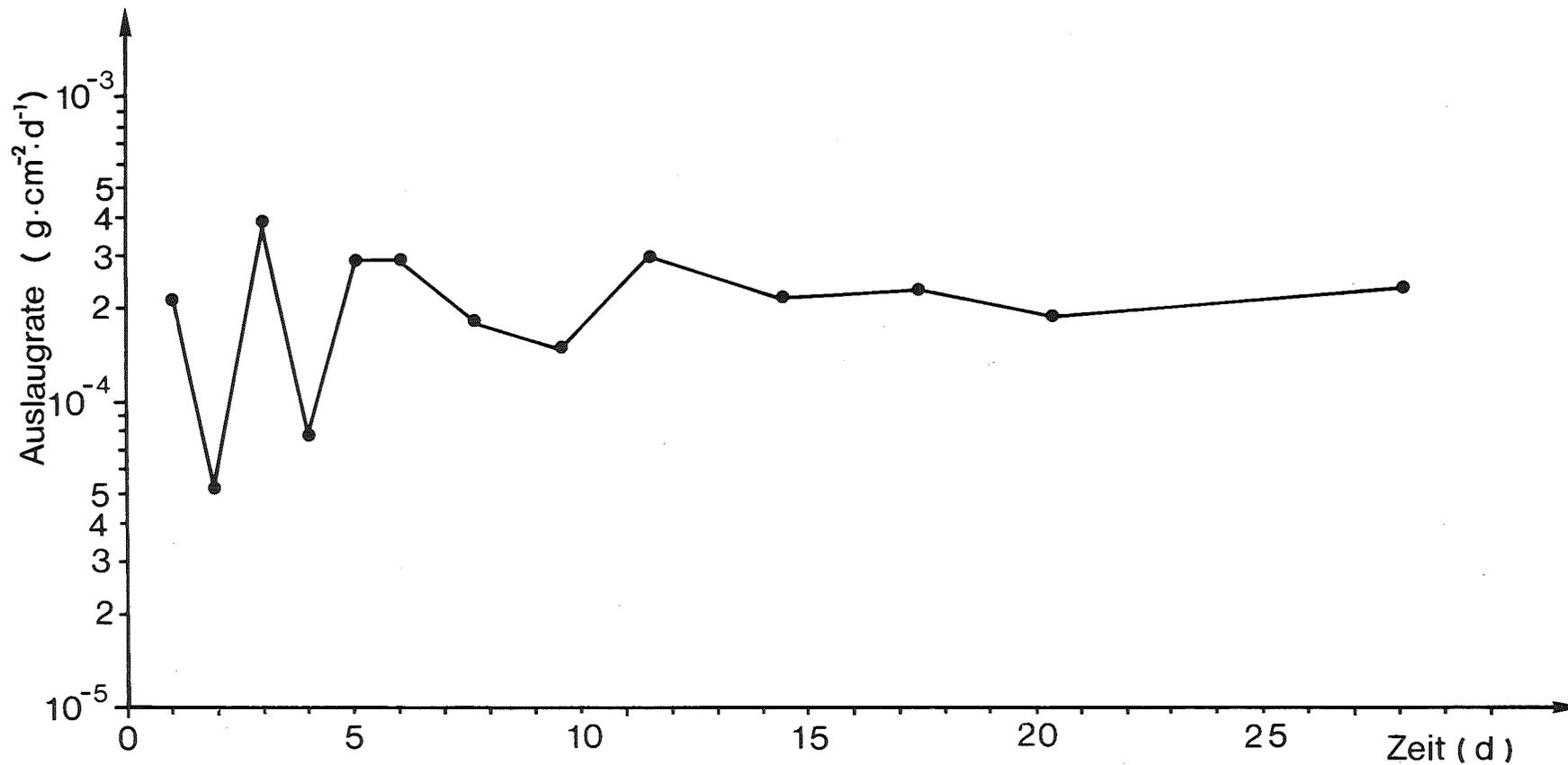
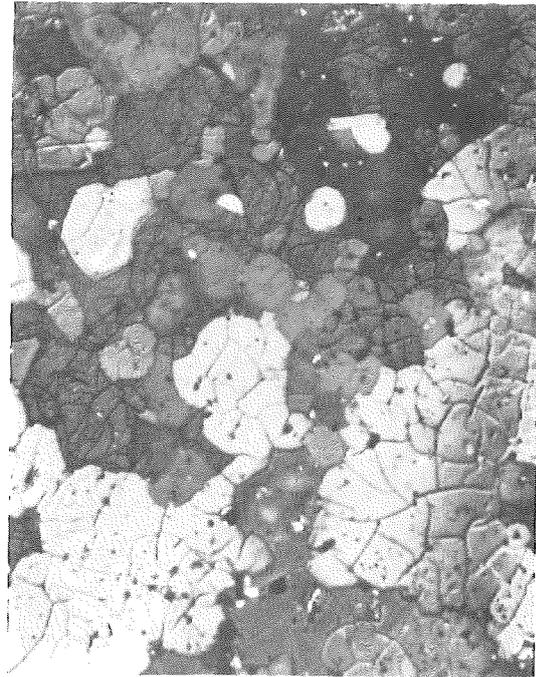


Abbildung 14: Verlauf der Auslaugraten von GP98/12 innerhalb 28 Tagen bei 100°C im Soxhlet-Apparat



a. polierte Oberfläche vor der Auslaugung

b. Oberfläche nach 30 Tagen im Soxhlet bei 100°C, Normaldruck



c. Oberfläche nach 30 Tagen in H₂O bei 200°C und 100bar, angeritzt



d. Oberfläche nach 30 Tagen in NaCl-Lsg bei 200°C und 100bar

Abbildung 15: 100-fache Vergrößerung der Probenoberfläche vor (a) und nach der Auslaugung (b-d)

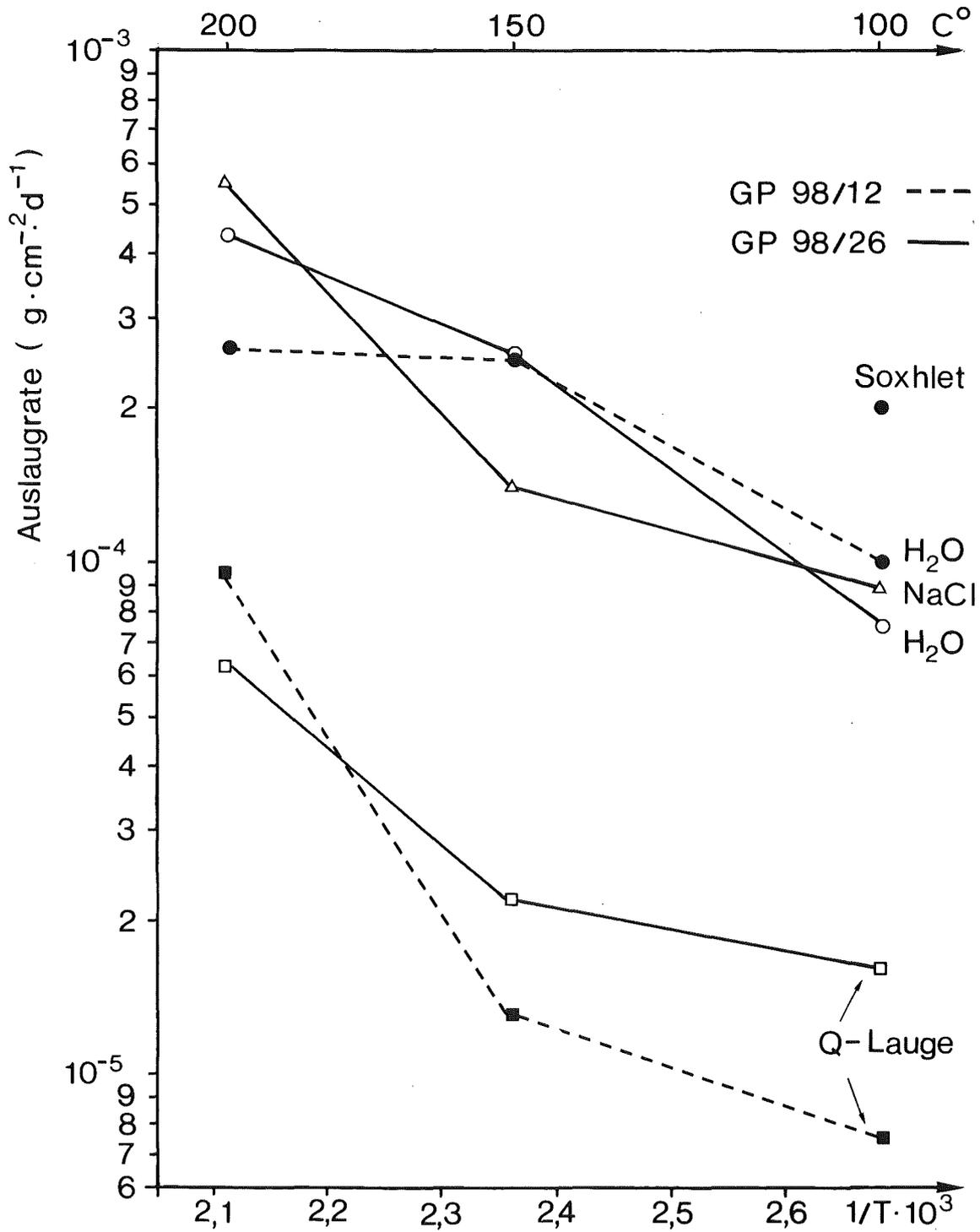


Abbildung 16: Temperaturabhängigkeit der Auslaugung bei 100 bar nach 30 Tagen

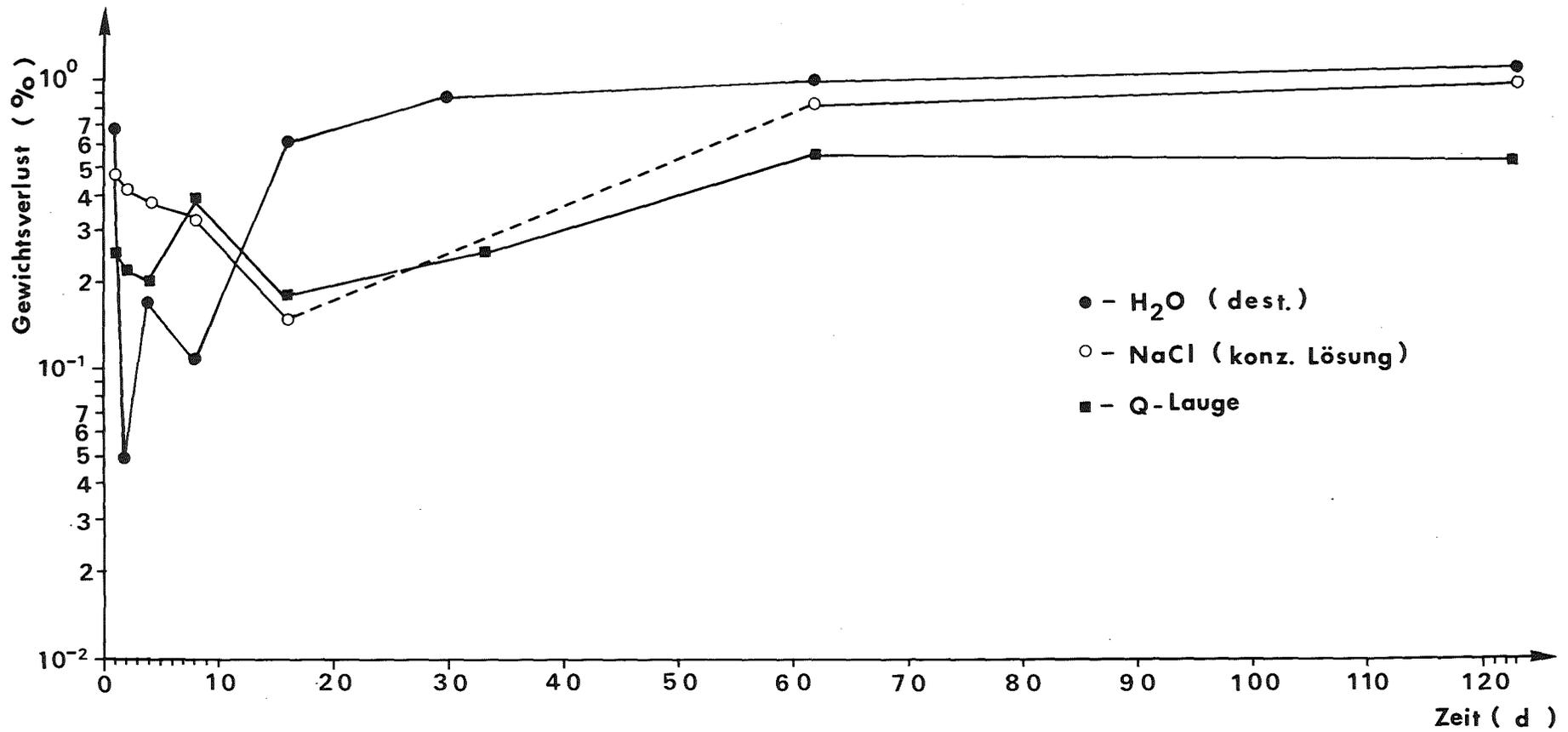


Abbildung 17: Gewichtsverlust von GP 98/12 bei 200 °C und 100 bar

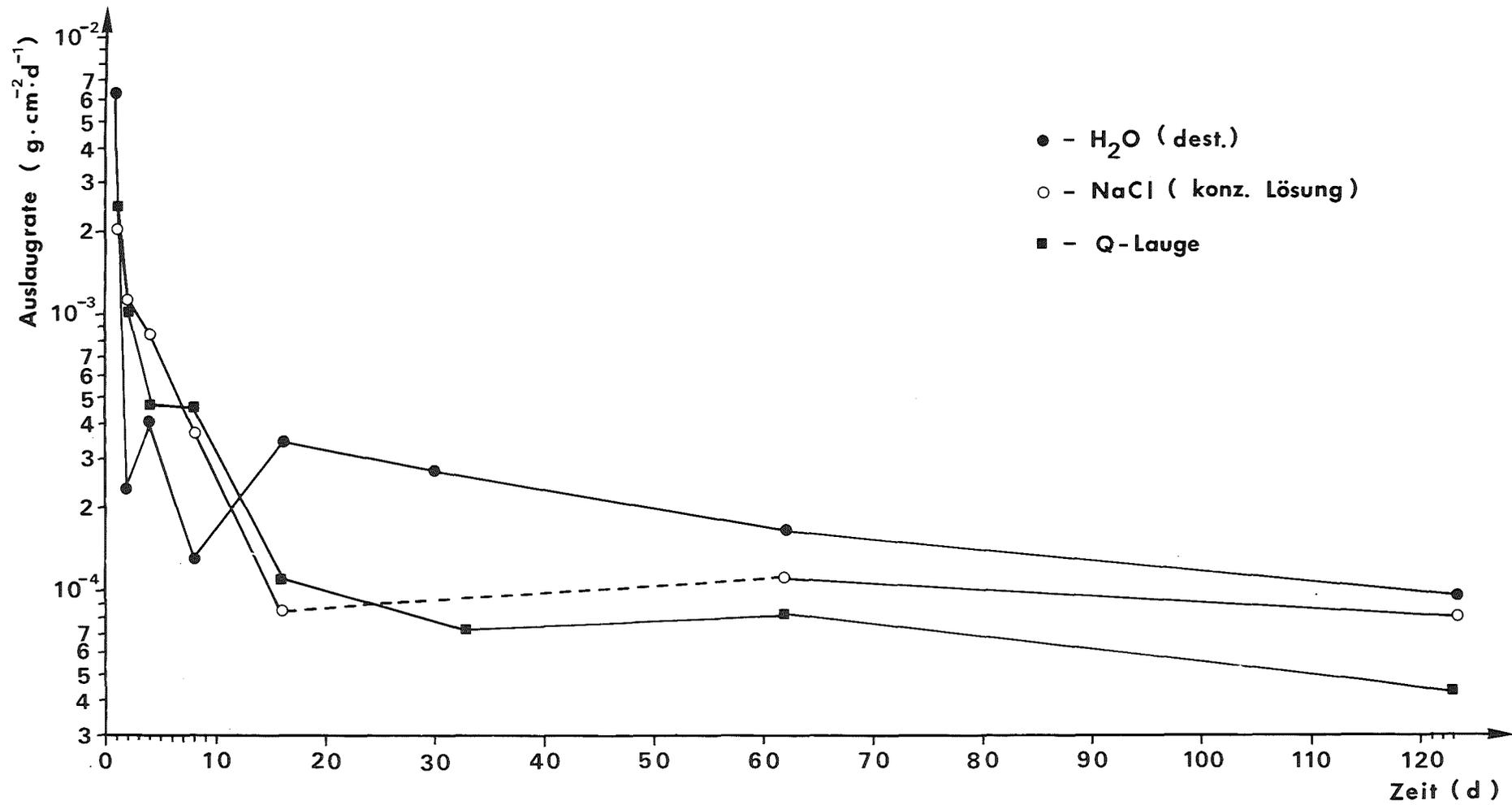


Abbildung 18: Auslaugraten von GP 98/12 bei 200 °C und 100 bar

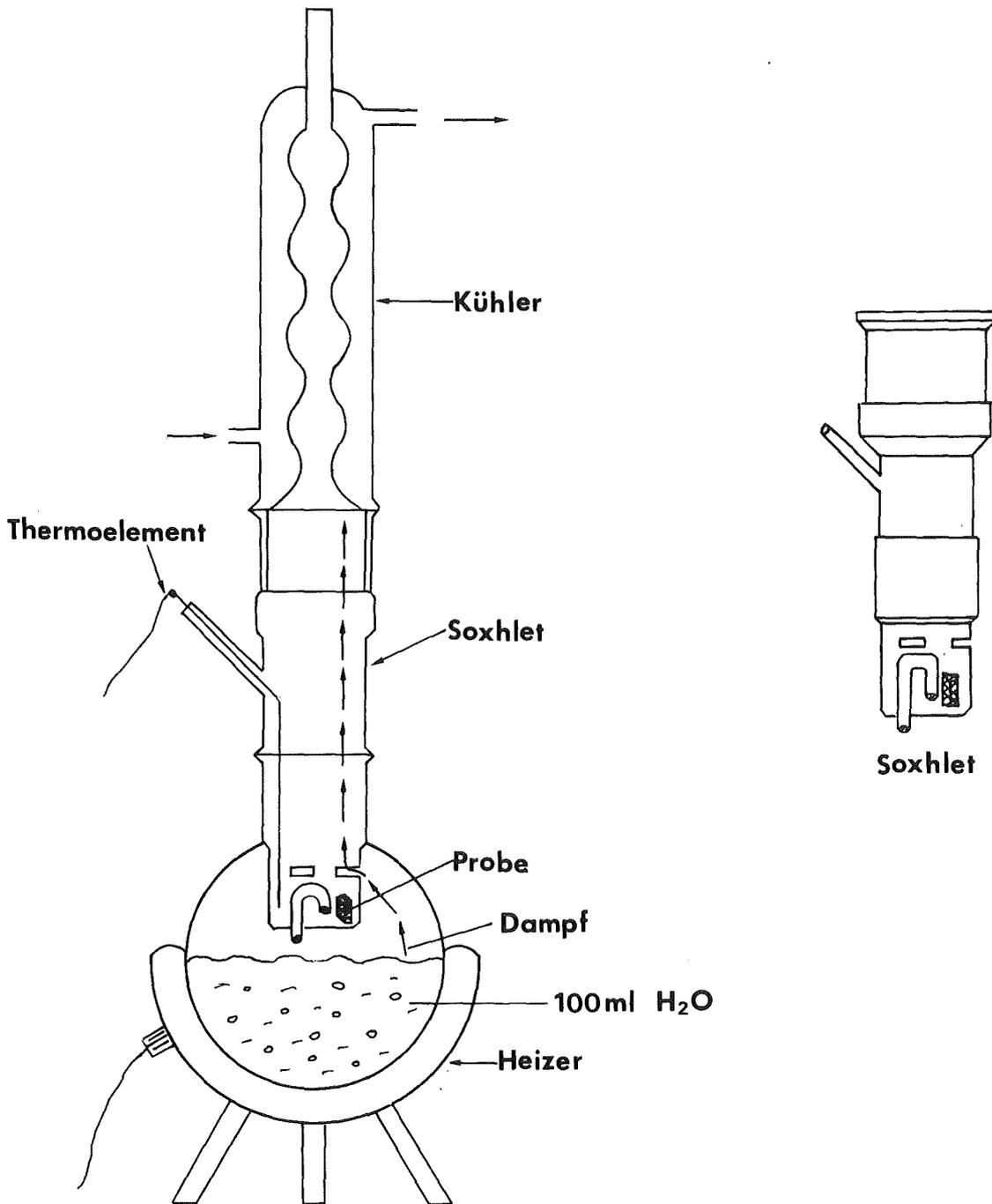


Abbildung 19: Soxhlet-Apparat nach AERE Harwell

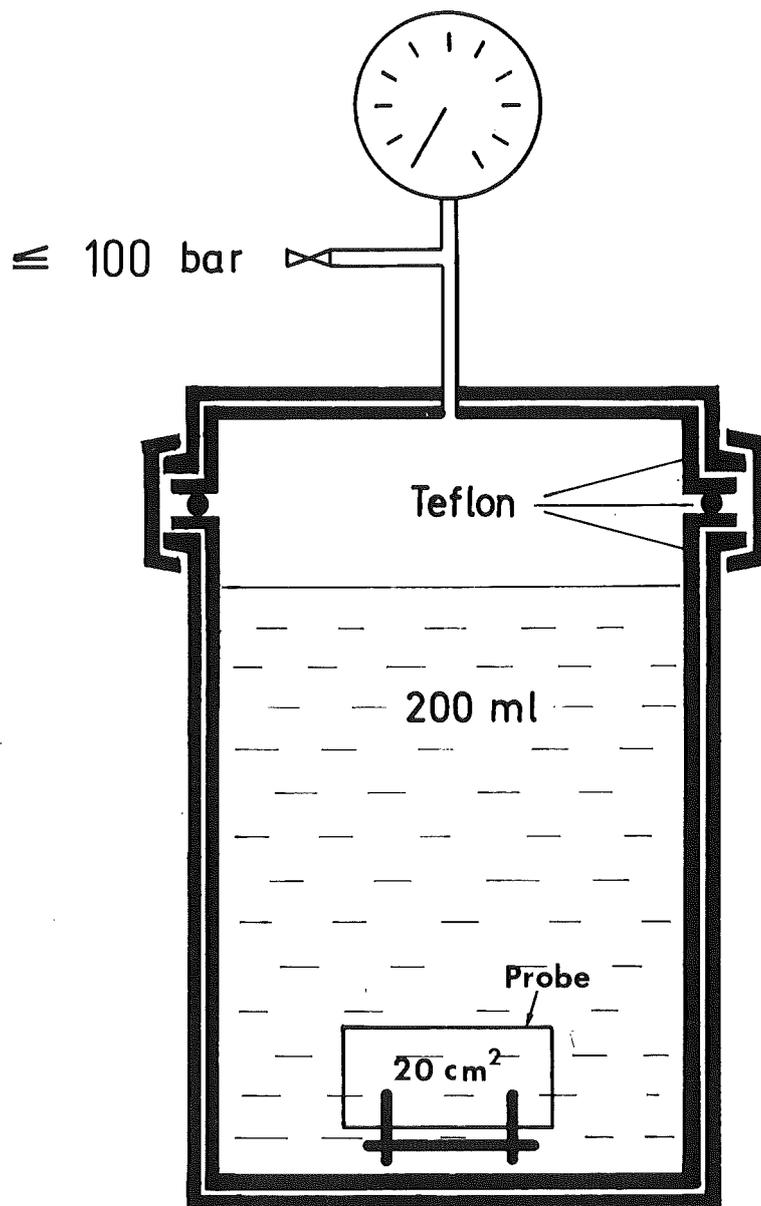
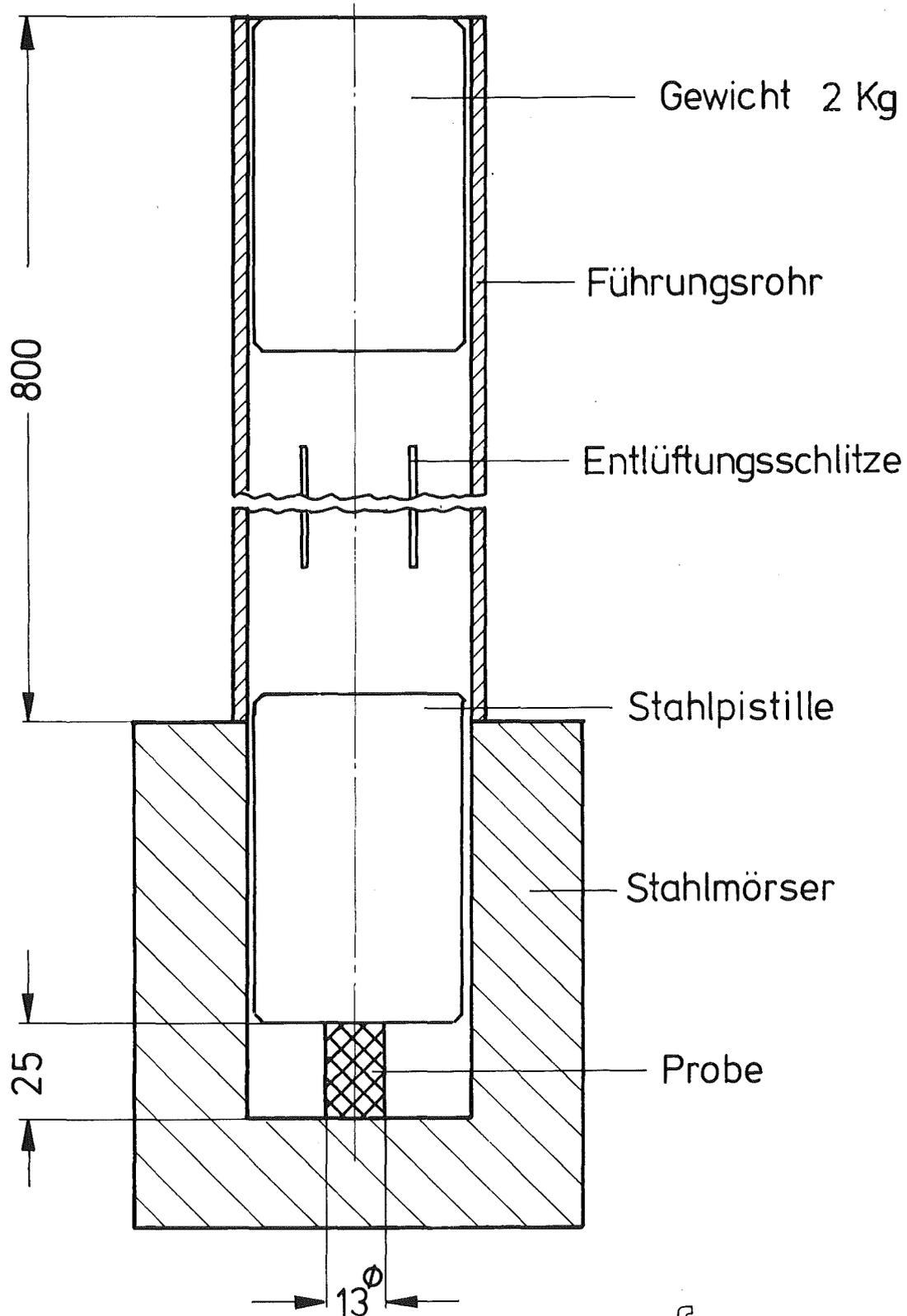


Abbildung 20: Schnitt durch einen der verwendeten Autoklaven



KIK_{ine}

Abb 21: Apparatur für den Schlagfestigkeits-Test