

**KfK 3649
1983**

Behandlung von nuklearem Abfall als Werkstoffproblem

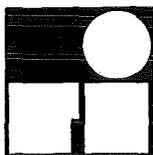
**C. Bauer, G. Ondracek
Institut für Material- und Festkörperforschung
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung**

Kernforschungszentrum Karlsruhe

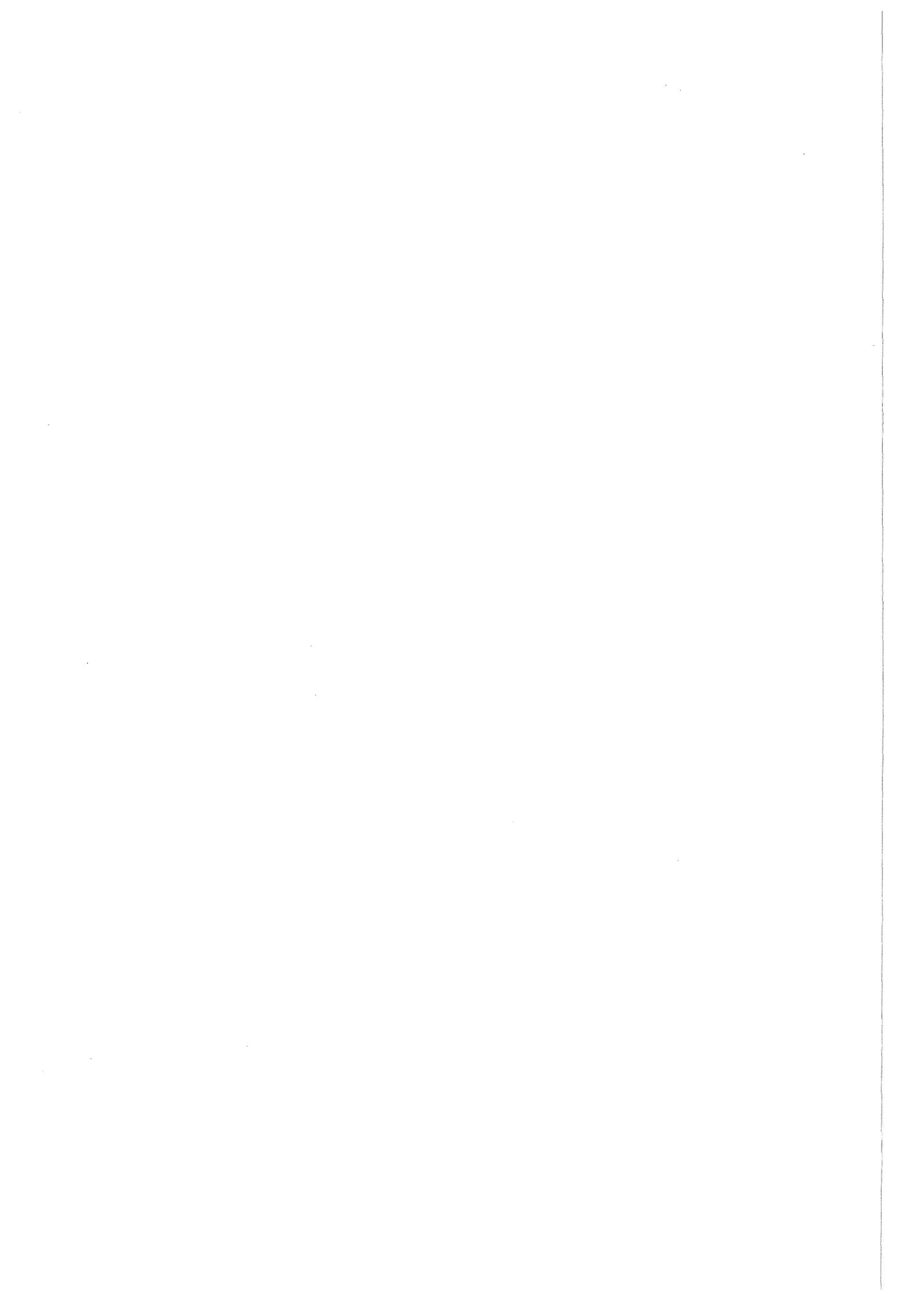
Sonderdruck aus:

ZEITSCHRIFT FÜR
METALLKUNDE

Herausgegeben von
DER DEUTSCHEN GESELLSCHAFT FÜR METALLKUNDE E.V.



DR. RIEDERER-VERLAG GMBH
POSTFACH 447
7000 STUTTGART 1



Behandlung von nuklearem Abfall als Werkstoffproblem: Zum Aufbau von hochradioaktiven Abfallgebinden

Christof Bauer und Gerhard Ondracek

(Institut für Material- und Festkörperforschung, Kernforschungszentrum Karlsruhe und Universität Karlsruhe, Postfach 3640, D-7500 Karlsruhe 1)

Die vorliegende Arbeit ist Teil einer zusammenfassenden Übersicht über die Charakterisierung und Lagerung von hochradioaktivem Abfall, den Aufbau von Abfallgebinden (Verwahrformen), die Technologie der Abfallgebinde und deren Zusammenhänge. Sie behandelt den Aufbau möglicher Abfallgebinde (= Endlagerprodukt + Umhüllung; auch „Verwahrform“) nach dem Konzept des Mehrbarrierensystems. Gläser, Superkalzinate, Titanate und Synroc werden als Alternativen hinsichtlich ihres inneren (Phasenbildung, Kristallisation, Grenzflächenreaktionen) und äußeren thermochemischen Gleichgewichts (Korrosion und Auslaugung) verglichen.

Nuclear Waste Treatment – a Material Viewpoint: The Structure of High Level Waste Packages

The present report is part of a review, which summarizes the characterization and storage of high level waste, the layout of waste packages ($\hat{=}$ form + canister), the technology of the waste packages and shows the relationships existing among them. It treats especially the layout of potential waste packages for a multibarrier system. Glasses, supercalcines, titanates and synroc are the alternatives compared as regards their inner (phase formations, crystallization, interface reactions) and outer thermochemical equilibria (corrosion, leaching).

1. Endlagerprodukte im Mehrbarrierensystem

Das Ergebnis der Charakterisierung von hochradioaktivem Abfall und des von ihm ausgehenden Gefahrenpotentials war die Notwendigkeit seiner langzeitigen (>1000 Jahre) Isolierung von der Biosphäre¹⁾. Das Ergebnis der Analyse von Endlageralternativen waren kontinentale geologische Formationen als Endlagerstätten und deren Zustandsbedingungen nach Einbringen von hochradioaktiven Abfallgebänden¹⁾. Der Begriff Abfallgebinde – oder Verwahrform – umfaßt hier das (end)lagerfähige Produkt und seine Umhüllung¹⁾.

Das Produkt ist dabei der molekular fixierte nukleare Abfall, d.h. die – mindestens teilweise homogene – Lösung der Elemente des nuklearen Abfalls in einem „Wirts-Werkstoff“ wie z.B. Glas („Fixierung“). Die Umhüllung dagegen umfaßt abfallfreie Matrixphasen, in die Partikel des Produktes mikrostrukturell eingebettet sind, und – makrostrukturelle – Hüllen („Konditionierung“). Um die dauerhafte Isolierung des hochradioaktiven Abfalls von der Biosphäre bei dessen Endlagerung in Salzformationen zu gewährleisten, wird das Mehrbarrierensystem als bestes machbares Konzept betrachtet¹⁾.

Den Zustandsbedingungen gemäß – das Gesamtsystem Endlager ist im Ungleichgewicht¹⁾ – können keine zeitlich unbegrenzt wirksamen absoluten Barrieren existieren, wohl aber ist ihre Wirksamkeit hinsichtlich der Verzögerung einer Freisetzung von hochradioaktiven Elementen unterschiedlich. Am wirksamsten, d.h. eine quasi-absolute 1. Barriere über große Zeiträume, dürfte ein Produkt sein, das den Abfall überwiegend molekular fixiert und im inneren thermochemischen Gleichgewicht ist; d.h. die durch Wechselwirkung mit Abfallkomponenten entstandenen Phasen ebenso wie die aus den restlichen nicht gelösten Abfallkomponenten gebildeten Phasen sind stabil. Wäre dieses System außerdem im Gleichgewicht mit dem Material einer abfallfreien Matrixphase (mikrostrukturelle Barriere) und/oder mit dem Hüllmaterial (1. makrostrukturelle Barriere), so wäre das Abfallgebinde insgesamt im inneren Gleichgewicht und dann ein absolutes Barriersystem, wenn auch mögliche Wechselwirkungen des Hüllmaterials und/oder der abfallfreien Matrixphase bzw. der Produkt-

phasen mit Salz und Salzlauge (unmittelbare Gebindeumgebung) ausgeschlossen werden können. In einem solchen – idealen – Fall wäre die Barrierenfunktion der geologischen Formation (Adsorption freigesetzter Radionuklide zur Erdoberfläche hin) entbehrlich. Wegen der stofflichen Komplexität des hochaktiven Abfalls, deren zerfallsbedingter Änderung mit der Zeit, sowie seiner thermischen und Radioaktivität ist ein solcher idealer Gleichgewichtszustand jedoch nicht realisierbar. Wechselwirkungen zwischen den Komponenten des Systems, die sich zerfallsbedingt mit der Zeit ändern, sowie Diffusion und Korrosion (Auslaugung) mit der Umgebung werden langfristig zur begrenzten Freisetzung der radioaktiven Abfallelemente führen. Das Mehrbarrierenkonzept ist daher so auszuführen, daß es den Zutritt dieser Elemente zur Biosphäre über jenen Zeitraum (>1000 Jahre) verzögert, in dem hohe Radiotoxizität vorliegt (vgl. ¹⁾, Abb. 3) und schließt deshalb die geologischen Formationen als Barriere mit hoher Adsorptionsfähigkeit für hochradioaktive Elemente ein^{2) bis 8)}.

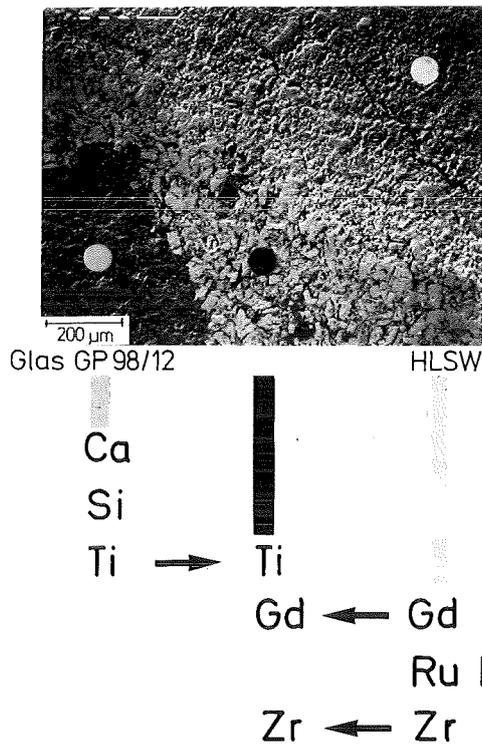
Folgende Produkte wurden bisher für die Fixierung – und Konditionierung – von hochradioaktivem Abfall entwickelt und untersucht:

Gläser, Superkalzinate, Titanate – Zeolithe, Synroc und Monazit (nur für Aktiniden!).

2. Inneres Gleichgewicht: Komponenten, Phasen, Grenzflächen des Produktes

2.1 Gläser

Erprobt und als geeignet befunden wurden bei Gläsern die Borosilikat-⁹⁾ und Hochsilikatgläser¹⁰⁾¹¹⁾. Gläser haben die Tendenz und Fähigkeit, den größten Teil der hochradioaktiven Abfallkomponenten zu lösen. Selbst bei Zustandsbedingungen (473 K; 20 MPa), wie sie im Endlager bislang für möglich gehalten werden, tritt Glas schon in relativ kurzen Zeiten (1500 h) nachweisbar mit einem Teil der Komponenten des festen hochradioaktiven Abfalls in Wechselwirkung (vgl. Bild 1). Der Rest – insbesondere Ru, Rh, Pd, Ag,



sowie einige Ce-, Zr-, Ti- und Te-Verbindungen¹²⁾ – bildet eigene Phasen.

In Tabelle 1 sind die stofflichen Zusammensetzungen eines Hochsilikatglases, eines Borosilikatglases und eines leicht kristallisierenden Celsian-Glases („Glaskeramik“) gegenübergestellt. Wie entsprechende Zustandsdiagramme (Bild 2) ausweisen, ist selbst bei dem Zweikomponentensystem Siliziumdioxid-Dibortrioxid von einem mehrphasigen Gleichgewichtszustand auszugehen. Der Zusatz der Komponenten des hochradioaktiven Abfalls wird die Ordnung der Mehrphasigkeit¹³⁾¹⁴⁾ und im flüssigen Zustand

Tabelle 1. Stoffliche Zusammensetzung verschiedener Gläser⁹⁾ bis ¹²⁾¹⁸⁾²¹⁾²²⁾.

Komponente	Anteil (Gew.-%)		
	Hochsilikatglas CUA	Borosilikatglas KfK GP 98/12	Celsianglas (HMI)
Al ₂ O ₃	6	2,6	12 – 16
B ₂ O ₃	4	12,3	2 – 9
BaO			16 – 20
CaO		4,1	0 – 7,5
Li ₂ O			1 – 4
MgO		2,1	
Na ₂ O		17,3	0 – 3
PbO			0 – 4
SiO ₂	90	57	27 – 35
TiO ₂		4,6	4 – 5
ZnO			4 – 6

Bild 1. Wechselwirkungen von Glas mit simulierten hochradioaktivem Abfall (473 K; 20 MPa; 1500 h).

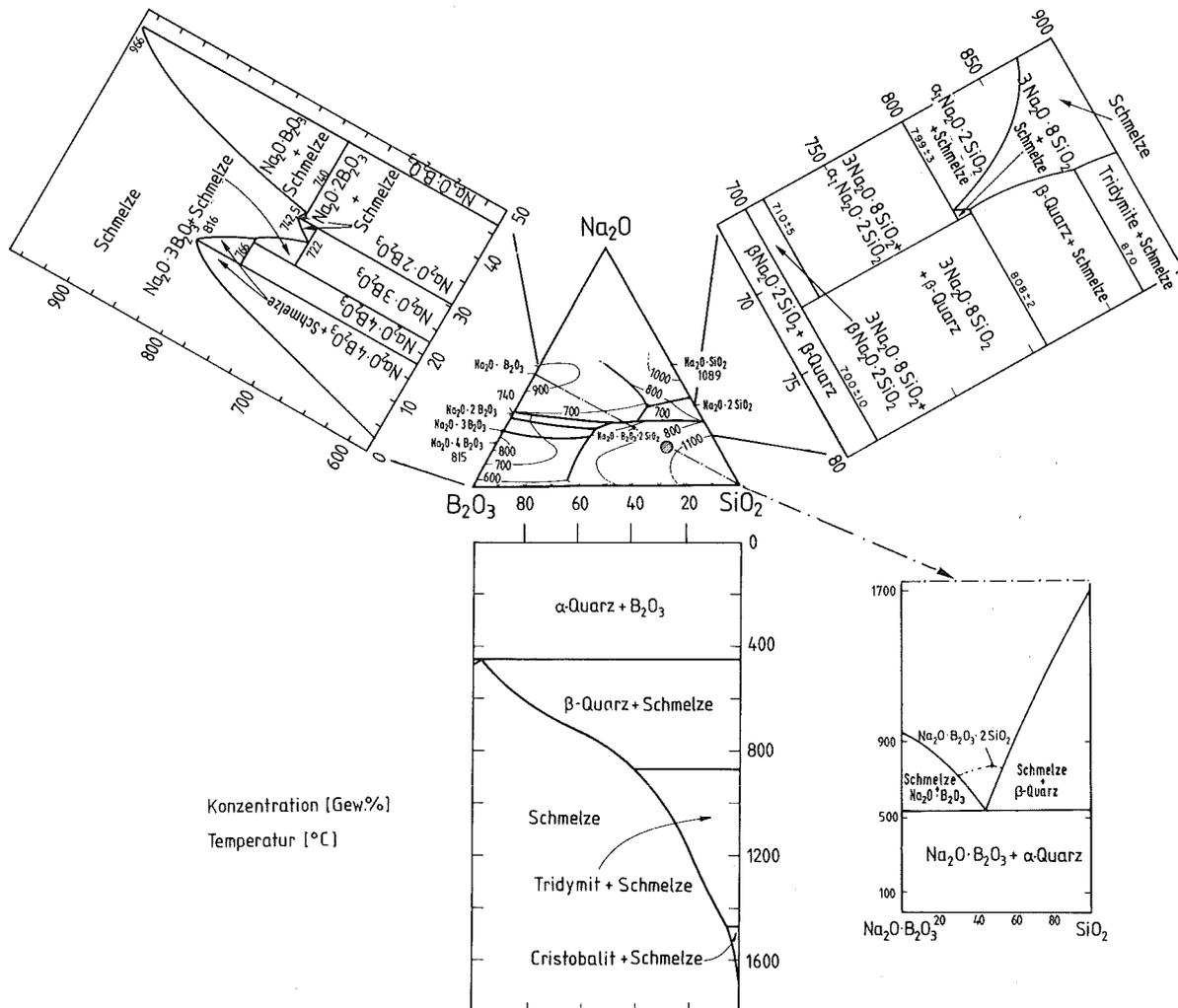


Bild 2. Bekannte Schnitte des (quasi-)ternären B₂O₃-Na₂O-SiO₂-Zustandsdiagrammes²³⁾ bis ²⁷⁾.

die Phasensegregationstendenzen erhöhen, d.h. makroskopische Inhomogenität des erstarrten Produktes wahrscheinlicher machen¹³⁾¹⁴⁾¹⁵⁾ (vgl. Bilder 3 und 4).

Es gehört zu den Besonderheiten aller Gläser, bei normaler Abkühlung aus der Schmelze in der Regel den stabilen Gleichgewichtszustand nicht zu erreichen. Dies bezieht sich weniger oder nicht nur auf die Glasphasen an sich als vielmehr auf deren Feinstruktur: obwohl diese für den Gleichgewichtszustand kristallin ist, bleibt Glas amorph bis quasi-amorph (Nahordnung), d.h. im Ungleichgewichts- bzw. metastabilen Gleichgewichtszustand einer unterkühlten Schmelze. Die Zeitdauer bis zur Kristallisation hängt von der Glasart und den Zustandsbedingungen bei

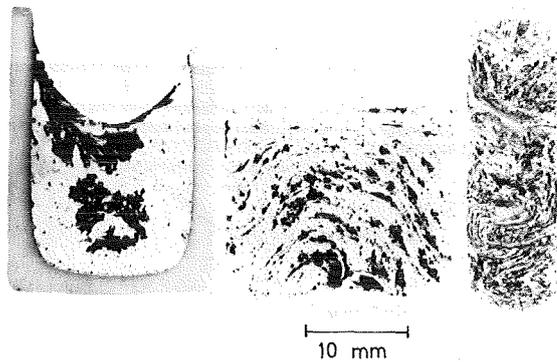


Bild 3. Segregationen in Schmelzglasprodukten mit simulierten, hochradioaktivem Abfall (15 Gew.-%); Laborprobe im Tiegel (links), Rand - (Mitte) und Mittelzonenprobe (rechts) aus einem Schmelzglasprodukt <10 cm Durchmesser.

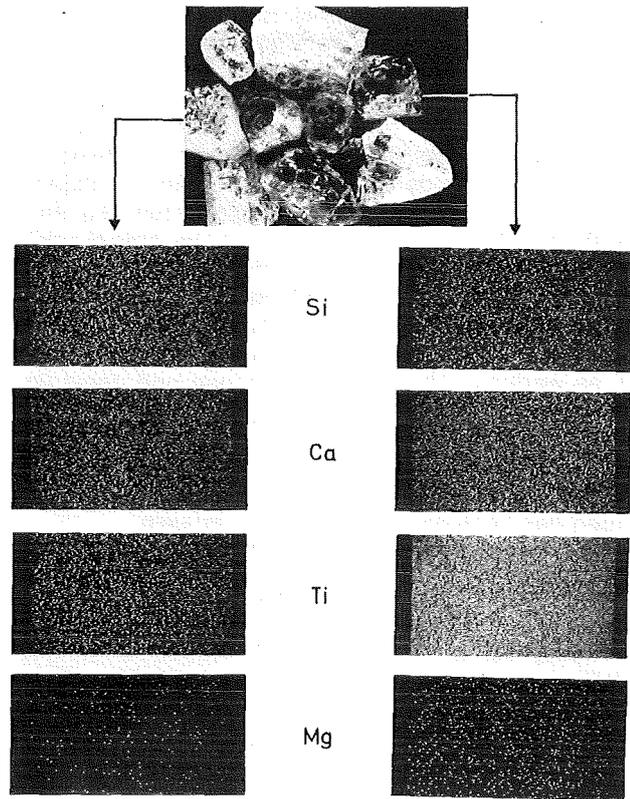
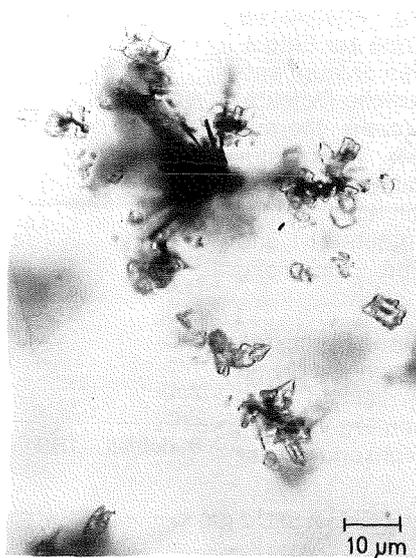


Bild 4. Bestandteile von abfallhaltigen Borosilikatglas (hell/dunkel im oberen Teilbild) und deren stoffliche Zusammensetzung bezüglich einiger Elemente nach Mikrosondenanalyse (untere Teilbilder).



VG 12



VG 17

Bild 5a bis c. Beginnende Kristallisation in abfallsimulat-haltigen Borosilikatglasprodukten verschiedener Zusammensetzung (VG 12, VG 17; vgl. Lit. 9).

Herstellung und im Endlager ab¹⁶⁾. Celsian- (siehe Tabelle 1) und vergleichbare Gläser kristallisieren bereits bei langsamer Abkühlung¹⁷⁾ und können zur Vermeidung unkontrollierter Entglasung gezielt in „Glaskeramik“ übergeführt werden¹⁸⁾. Dabei sind die Löslichkeitsgrenzen für die radioaktiven Abfallkomponenten in den verschiedenen kristallisierten Phasen zwar unterschiedlich, werden aber bei den üblichen Abfallkonzentrationen (<20 Gew.-%) nur in

Ausnahmefällen erreicht. Bei anderen Gläsern ist unter entsprechenden Zustandsbedingungen erst nach sehr großen Zeitabschnitten mit beginnender (z.B. 7 Vol.-% kristallisierte Phasen nach 10^{15} Jahren bei $\sim 0.6 \cdot T_E$; T_E = Erweichungstemperatur in K) und vollständiger Kristallisation (10^{30} Jahren) zu rechnen¹⁹⁾²⁰⁾. Die Einlagerung von hochradioaktivem Abfall dürfte allerdings immer zu einer Vergrößerung der Kristallisationsneigung führen¹⁶⁾,

da die nicht löslichen, kristallisierten Abfallkomponenten wie Ruthenium, Rhodium oder Palladium als Fremdkeime für die Kristallisation wirken, was für kristallisationsfreudige Glasarten experimentell nachgewiesen ist (Bild 5; ¹³). Für die im Glas löslichen Abfallkomponenten ist dessen amorphe Feinstruktur dagegen vermutlich förderlich, da sie eine weitgehende Anpassung an die durch radioaktiven Zerfall verursachte, unvermeidliche zeitliche Änderung der stofflichen Zusammensetzung des Abfalls ermöglicht. Diese Änderung betrifft sowohl den Zerfall der Spaltprodukte als auch das beim Aktinidenzerfall entstehende Helium. Vermutlich wegen der amorphen Feinstruktur des Glases ist dessen Kapazität als Lösungsmittel so hoch, daß es weder zu Heliumansammlungen und damit Gasdruckzentren (bei 10^{19} a/g) noch zu nachteiligen Effekten der Spaltproduktelemente (bei 25 Gew.-% Spaltproduktgehalt, 11 Jahre) kommt¹⁵). Amorphes Glas scheint daher grundsätzlich relativ unsensitiv gegen stoffliche Veränderungen des hochradioaktiven Abfalls zu sein.

Mehrphasigkeit (Phasengrenzen) und Kristallisation (Korngrenzen) haben innere Grenzflächen zur Folge, die an der Oberfläche des Glases erscheinen und enden. Sie bilden dort katalytisch aktive Keime für die Wechselwirkung des abfallhaltigen Glases mit der weiteren Umgebung²⁸). Ihre schwer abschätzbare Zunahme mit der Zeit aufgrund von Entglasungstendenzen stellt – zusätzlich zu den kinetischen Vorgängen im abfallhaltigen Glas infolge seines thermochemischen Ungleichgewichtszustandes unter Endlagerbedingungen – ein kinetisches Problem dar.

Während die – erhöhte – Zustandsgröße Temperatur im Endlager für hochradioaktiven Abfall in Glas dessen Neigung zur kristallinen Feinstruktur fördert, wirkt die andere – neue – Zustandsgröße Radioaktivität zumindest teilweise in entgegengesetzter Richtung:

Zwar liefert die Absorption der β - γ -Strahlung – ebenso wie die Nachzerfallswärme – Aktivierungsenergie zur Entglasung, aber die α -Radioaktivität der Aktiniden erzeugt entlang der Bahn der Teilchen im Glas zusätzliche Defekte, selbst im amorphen Netzwerk (Recoil-Zonen, thermal spikes), die in Bereichen mit niedriger Temperatur (<350 K) nicht mehr spontan ausheilen. Amorpher und kristalliner Zustand des Glases sind so durch einen Zyklus verbunden, wie er in Bild 6 schematisch dargestellt ist, und – wegen der anhaltenden Aktinidenaktivität – langfristig existiert¹⁾⁶⁰).

Die Bildung von „Defektbahnnetzen“ und deren Durchstoß zur Glasoberfläche hätte vergleichbare Folgen wie die an die Glasoberfläche durchstoßenden Grenzflächen (Phasen-, Korngrenzen), ist aber nach bisherigen Ergebnissen nicht primär bedeutsam²⁹). – Eine andere Konsequenz der

Defektbildung durch Absorption radioaktiver Strahlung im Glas ist die temporäre Speicherung von Energie, deren plötzliche Freisetzung als Wärme jedoch keine risikoträchtigen Temperaturerhöhungen verursachen würde³⁰³¹).

2.2 Superkalzinate

Wie die vorangehenden Ausführungen zeigen, bringt die – systemimmanente – Tendenz von Gläsern zum thermo-

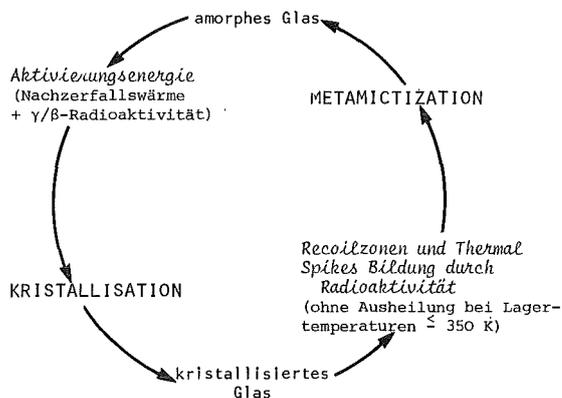


Bild 6. Entglasungs-Entkristallisierungs-Zyklus.

Tabelle 2. Zusammensetzung radioaktiver Abfallprodukte⁹⁾ bis ¹¹⁾¹⁸⁾³³⁾ bis ³⁶⁾.

Komponenten	Zusammensetzung (Gew.-%)				
	Silikatglas	Bor-silikatglas	Celsian-glas (Glas-keramik)	Superkalzinat	Synroc
Al ₂ O ₃		2,2	13,5	4,4	13
B ₂ O ₃	3,4	10,5	5		
BaO			17,5		14
CaO		3,5	3,5	4,9	5
Li ₂ O			2,5		
MgO		1,8			
Na ₂ O		14,9	1,5		
PbO			2		
SiO ₂	81,6	48,2	30	19,1	0
SrO				1,2	
TiO ₂		3,9	4,5		49
ZnO			5		
ZrO ₂					8
Radabfall	15,0	15,0	15,0	70,4	11

Tabelle 3. Komponenten und Phasen von Superkalzinat SPC 2 (SE-Seltene Erden; Elemente in eckigen Klammern können fehlen).

Komponenten	Menge (Gew.-%)	Phasen			
		Name	Formel	Hauptelemente	Spurenelemente
Al ₂ O ₃	4,4	Apatit (A _{ss})	(CsSr) ₂ SE ₆ (SiO) ₆ O ₂	O, Si, Ca, Gd, Nd, La, Ce, Pr, Y	St, Zr, [Al]
CaO	4,9	Fluorit (F _{ss})	(UCeZrSE) _x O _x	O, U, Zr, Gd, Ce, Y, Sm	
SiO ₂	19,1	Korund (Fe ₂ O _{3 ss})	(Fe, Cr) ₂ O ₃	O, Fe	Cr
SrO	1,2	Monazit (M _{ss})	SEPO ₄	O, P, Nd, Gd, La, Pr	
HLSW	70,4	Polluzit (P)	(Cs, Rb, Na)AlSi ₂ O ₆	O, Cs, Al, Si	[Ca], [Fe]
		Rutil (RuO ₂)	RuO ₂	O, Ru	
		Scheelit (S _{ss})	(Ca, Sr, Ba)MoO ₄	O, Mo, Ca, Sr, [Ba]	
		Spinelli (SP _{ss})	(NiFe)(Fe, Cr) ₂ O ₄	O, Fe	Ni [Cr]
		amorphe Phase	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -Fe ₂ O ₃	O, Si, Al, Fe, Cs, Sr, SE	

chemischen Ungleichgewichtszustand bei Kombination mit dem stofflich komplexen hochradioaktiven Abfall schwer einschätzbare Konsequenzen für das Langzeitverhalten der Produkte unter Endlagerbedingungen mit sich. Die Suche nach Alternativen ist daher auf Systeme gerichtet, die im inneren thermochemischen Gleichgewicht sind. Mit kristallisierten Gläsern (Glaskeramik) wurde ein erster Schritt in diese Richtung bereits getan. Er bestand vor allem, wie Tabelle 2 auch für weitergehende Produkte ausweist, in der Reduzierung des den – amorphen – Glaszustand fördernden SiO_2 -Gehaltes. Mit den Superkalzinaten wird diese Entwicklung fortgesetzt: den kalzinierten hochradioaktiven Abfallkomponenten werden jene Oxide in der Menge zugesetzt, die zur Bildung eines mehrphasigen keramischen Systems bekannter Minerale erforderlich sind (vgl. Tabelle 3). Neben 8 kristallinen Phasen wurde eine amorphe Matrixphase (6 bis 10 Vol.-%) gefunden. Sie enthält das nicht im Polluzit gelöste Cäsium (0,5 bis 10 Gew.-%)³².

Bei den kristallinen Phasen im Superkalzinat haben die Komponenten des hochradioaktiven Abfalls wirtsgitterbildende Funktion und damit entscheidenden Einfluß auf das Vielphasengleichgewicht. Das System ist daher sensibel gegenüber Variationen in der Zusammensetzung des hochradioaktiven Abfalls. Da sich diese mit der Zeit durch radioaktiven Zerfall unvermeidbar ändert, ist dies eine Schwachstelle des Produkts. Hinzu kommt, daß die amorphe Phase mindestens hinsichtlich ihrer Feinstruktur im thermochemischen Ungleichgewicht ist. Hinsichtlich des Einflusses der Zustandsgrößen Temperatur und Radioaktivität gilt für sie das bei Gläsern Gesagte. Bei den meisten kristallinen Phasen – besonders bei Apatit – tritt unter radioaktiver Strahleneinwirkung Metamictisation auf⁶⁰, eine dem durch Radioaktivität bewirkten Effekt bei Glas (Recoil-Zonen, thermal spikes) entsprechende Zerstörung der kristallinen Ordnung durch Kollision von Atomen

mit α -Teilchen und durch den Zerfall kurzzeitig beschleunigter Tochternuklide (vgl. Bild 6). Apatit wurde auf diese Weise (Dosis 10^{18} α/g) völlig amorphisiert³⁷, während Fluorit und besonders Monazit hohe α -Strahlenresistenz aufweisen. So zeigt Monazit mit hohen Anteilen gelöster Aktinidenoxide (≤ 42 Gew.-%) in natürlichen Mineralen (Alter $5 \cdot 10^8$ bis $2 \cdot 10^9$ Jahre) keine Metamictisierung^{38,39} und dürfte sich daher für die Langzeitfixierung von Aktiniden besonders eignen.

2.3 Titanate – Zeolithe und Synroc

Zur Reduzierung der Sensitivität des Produktes gegen Änderung der stofflichen Zusammensetzung des hochradioaktiven Abfalls sowie zur Verminderung der Anzahl der Phasen muß die das Phasengleichgewicht bestimmende Funktion der Abfallkomponenten ersetzt werden durch eine solche der Zusatzstoffe.

Die Kombination von hochradioaktiven Abfallkomponenten (< 25 Gew.-%) mit Natrium- bzw. Kalziumtitanat ($\text{NaH/CaTi}_2\text{O}_5$)⁴⁰ und Zeolith ($\text{Na}_2/\text{K}_2/\text{Ca}/\text{Ba}/\text{Cs}_2/\text{SrAl}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{SiO}_2 \cdot x \cdot \text{H}_2\text{O}$) über Ionenaustausch führte – auch bei nichtsimuliertem Abfall – zu einem mehrphasigen, silikat-haltigen Produkt^{40,41}, in dem u. a. jene drei Phasen auftreten, die – allein – das folgende Synrocprodukt bestimmen.

Die Komponenten von Synroc und seine Phasen sind in Tabelle 4 wiedergegeben^{35,42,43}. Um die wirtsgitterbildende, phasenbestimmende Funktion der Zusatzstoffe zu erhalten ist die Löslichkeit für radioaktive Abfallkomponenten begrenzt (~ 10 Gew.-%). Die durch radioaktiven Zerfall bedingte zeitliche Änderung der stofflichen Zusammensetzung dürfte daher keinen gravierenden Einfluß auf das Phasengleichgewicht haben. Metamictisation wurde dagegen vor allem bei Zirkonolit, aber auch für Hollandit und Perovskit festgestellt^{44,60}.

Tabelle 4. Komponenten und Phasen von Synroc B.

Komponenten	Phasen			Gelöste Elemente des hochradioaktiven Abfalls
	Zusammensetzung	Menge (Gew.-%)	Name (Vol.-%)	
Al_2O_3	13	Hollandit	$\text{BaAl}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$	$\text{Ba}^{2+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Cs}^+, \text{Fe}^{2+}, \text{K}^+, \text{Mo}^{4+}, \text{Na}^+, \text{Ni}^{2+}, \text{Rb}^+, \text{Tc}^{4+}$
BaO	14	(31)		
CaO	5	Perovskit	CaTiO_3	Aktiniden ³⁺ , Aktiniden ⁴⁺ , Lanthaniden ⁴⁺ , Sr^{2+}
TiO_2	49	(29)		
ZrO_2	8	Zirkonolit (28)	$\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$	Aktiniden ³⁺ , Aktiniden ⁴⁺ , Lanthaniden ³⁺ , $\text{Na}^+, \text{Th}^{4+}, \text{Zr}^{3+}, \text{Y}^{3+}$
hochradioaktive Abfallkomponenten	11	Restphase (12)		

Tabelle 5. Produkt-Auslaugraten.

Produkt	Auslaugbedingungen Medium Temperatur (K)	Ausgelaugtes Element ($\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{d}$)				global
		Cs	Sr	Pu	U	
Borosilikat-Glas	Wasser ~ 300	10^{-6}	10^{-7}		10^{-8}	
	Wasser ~ 375	$10^{-3} - 10^{-4}$	10^{-4}		$10^{-4} - 10^{-5}$	$10^{-3} - 10^{-4}$
	Salzlauge ~ 525					$10^{-3} - 10^{-4}$
	Salzlauge ~ 625	10^{-3}	$10^{-4} - 10^{-5}$		10^{-6}	$10^{-2} - 10^{-3}$
Superkalzinat	Wasser ~ 375	$10^{-3} - 10^{-4}$	$10^{-3} - 10^{-4}$			10^{-4}
Titanat-Zeolith	Wasser 375					$10^{-3} - 10^{-4}$
	Salzlauge 525	$< 10^{-5}$	$< 10^{-5}$	$< 10^{-5}$	$< 10^{-5}$	
Synroc	Wasser 375		10^{-7}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-7}

3. Äußeres Gleichgewicht: Wechselwirkungen zwischen Produkt, Matrixphasen, Hüllmaterial und Umgebung.

3.1 Wechselwirkungen zwischen Produkt und Umgebung

Im „Störfall“ unter Endlagerbedingungen kann jedes der besprochenen Produkte mit der Umgebung der Abfallgebinde direkt in Kontakt treten. Für ein Endlager in Salzformation heißt dies, daß Kontakte zwischen Produkt und Salz, Salzlauge, sowie neutralem bis saurem Wasser in Frage kommen¹⁾.

Bisher vorliegende Ergebnisse beziehen sich auf die Verträglichkeit, d.h. das äußere Gleichgewicht der Produkte mit Salzlauge und Wasser und sind in Tabelle 5 zusammengefaßt. Für die Angabe selektiver Auslaugraten wurden die Elemente Cäsium, Strontium, Plutonium und Uran ausgewählt, und zwar weil es sich einmal um repräsentative Spaltprodukte (Cs, Sr) und Aktiniden (Pu, U) handelt, sowie zum anderen, weil – zumindest für Glas – die Auslaugtendenz in der Reihenfolge



abnimmt. So hat beispielsweise Cäsium eine ca. viermal größere Tendenz zur Auslaugung als Cer. Angaben zur globalen, sehr geringen Auslaugrate von Hochsilikatglas in der Literatur (nicht in Tab. 5) sind nur einmal gemessen

worden und daher als vorläufig zu betrachten, dürften aber auf das natürliche Mineral Tektit zurückgehen, das in verschiedenen Gewässern seit mehreren Millionen Jahren kaum korrodiert bzw. erodiert wurde¹⁾²⁰⁾²²⁾. Die ebenfalls in Tab. 5 nicht aufgeführte Glaskeramik unterscheidet sich größenordnungsmäßig nicht vom Borosilikatglas und nur von der im Superkalzinat wie in natürlichen Mineralien vorkommenden, hochaktinidenhaltigen Monazitphase sowie den in Synroc enthaltenen Phasen ist aus mineralogischen und Laborergebnissen bekannt, daß sie eine mindestens eine Größenordnung geringere Auslaugrate aufweisen als Borosilikatglas. Die Auslaugraten von Glas können durch saure und alkalische Auslaugmedien erhöht werden⁴⁵⁾.

Bei Auslaugraten von 10^{-5} für Cäsium bzw. 10^{-7} g/cm² · d für Plutonium werden zwar weniger als 10 % der Anfangsradioaktivität in einigen Jahrzehnten bzw. einigen Jahrhunderten freigesetzt⁹⁾, globale Auslaugraten von Glasprodukten von $>10^{-4}$ g/cm² · d führen aber zu etwa 50 %iger Volumendesintegration in einigen Jahrzehnten und stellen damit den mechanischen Zusammenhalt eines solchen Produktes in Frage. Kristallisation verstärkt diesen Effekt der mechanischen Destabilisierung und Auslaugungserhöhung¹¹⁾⁴⁶⁾. Der Aufbau einer 2. Barriere am Produkt wurde daher mehrfach untersucht. Diese 2. Barriere (vgl. 1), Abb. 5) kann als mikroskopische, von aktivem Abfall freie Matrixphase und/oder makroskopische Hülle (Container-Kokille) ausgeführt werden.

Tabelle 6. Korrosionsraten von Schicht-, Matrixphasen- und Hüllmaterialien^{21)22)34)37)44)47)48)50) bis 52)54) bis 57)}.

Material der Zweitbarriere	Form der Zweitbarriere	Korrosionsrate (g/cm ² · d)				
		Wasser		Salzlauge		
		300 K	375 K	375 K	525 K	625 K
Aluminiumoxid (Al ₂ O ₃)	Schicht Hülle		10 ⁻⁵	10 ⁻⁵		
Glas (96 % SiO ₂)	Schicht Matrixphase Hülle	10 ⁻⁷	10 ⁻⁵ -10 ⁻⁶		10 ⁻⁷	
Grafit (C)	Schicht (PyC) Matrixphase		10 ⁻⁹			
Aluminium-Legierungen (88 Al+12 Si)	Matrixphase					
Bleilegierungen (97,5 Pb+2,5 Sb; 90 Pb+10 Sn; 84 Pb+12 Sb+4 Sn Pb-Zn)	Matrixphase Hülle	10 ⁻⁴	10 ⁻⁴			
Eisen-Nickel-Basis-Legierungen	Matrixphase	10 ⁻⁴ -10 ⁻⁶	10 ⁻⁵			10 ⁻²
Hastelloy (59 Ni+17 Mo+15 Cr+5 Fe+4 W)	Hülle				10 ⁻⁷	
Inconel 600 (76 Ni+15,5 Cr+8 Fe+0,2 Si +0,2 Mn+0,04 C)	Hülle				10 ⁻⁷	
Kupfer (Cu)	Matrixphase					
Stahl SS 304L (67,2 Fe+19 Cr+10 Ni+2 Mn +1 Si+0,8 C)	Hülle				10 ⁻⁷	
Titan CP (99,5 Ti)	Hülle				10 ⁻⁸	
Ticode 12 (98,718 Ti+0,84 Ni+0,34 Mo +0,09 Fe+0,012 C)	Hülle				10 ⁻⁸	
Zinnlegierungen (96 Zn+4 Al)	Matrixphase					
Zircaloy 2 (98,23 Zr+1,5 Sn+0,12 C +0,1 Cr+0,05 Ni)	Hülle				10 ⁻⁸	

3.2 Wechselwirkung zwischen Produkt- und Matrixphasen- und/oder Hüllmaterial sowie Matrixphasen- bzw. Hüllwerkstoffen mit der Umgebung

Technisch ist die Einlagerung von hochradioaktiven abfallhaltigen Teilchen in eine abfallfreie Matrixphase sowohl für Glas wie auch für alle anderen bisher untersuchten Abfallprodukte möglich. Sie führt in jedem Fall zu besserer makroskopischer Homogenität, da mögliche Segregationen z.B. in Glas durch Zerkleinern und Mischen mit der Matrixphase makroskopisch ausgeglichen werden. Dazu werden diese Produkte in der Regel granuliert, wobei sphärische Teilchen bevorzugt werden: Kugeln haben ein minimales Verhältnis von auslaugbarer Oberfläche zu abfallhaltigem Volumen. Die abfallhaltigen Produktteilchen können dann mit dem Material der abfallfreien Phase beschichtet und/oder mit der flüssigen oder festen (pulverisierten) Matrixphase gemischt und verdichtet werden. Das thermochemische Gleichgewicht wird nun – zusätzlich – bestimmt durch die Verträglichkeit der Produktphasen mit den Matrixphasen und/oder dem Hüllmaterial einerseits und deren möglichen Wechselwirkungen mit Salz, Salzlauge und Wasser andererseits.

Beschichtet (Schichtstärke ~50 µm) wurden bisher sphärische Glas- und Superkalzinatteilchen mit Aluminiumoxid und Siliziumdioxid sowie sphärische Glas-, Superkalzinat- und Synrocteilchen mit pyrolytischem Kohlenstoff. Die Schichtdichten sind begrenzt, da die für die Verdichtung

Diese Einlagerung von hochradioaktiven Abfallkomponenten wird grundsätzlich zur Bildung von Kalzinatverbindungen und damit zu Wechselwirkungen mit dem Matrixphasenmaterial führen. Zwischen Glas und Blei bzw. Bleilegierungen sowie Glas und Eisen wurden nicht nur Wechselwirkungen bei hohen Temperaturen (775 K, 240 h) festgestellt³⁷⁾, sondern auch bereits unter simulierten Endlagerbedingungen (vgl. Bild 7), während zwischen Superkalzinat und pyrolytischem Kohlenstoff auch bei höheren Temperaturen keine Wechselwirkungen beobachtet worden sind⁵³⁾.

Bekannte Korrosionsraten bei Wechselwirkungen mit der Umgebung sind für Wasser- und Salzlauge in Tabelle 6 zusammengefaßt. Blei reagiert auch mit Salz unter simulierten Endlagerbedingungen (vgl. Bild 7).

Bei beschichteten Produkten ist wegen der geringen Schichtdicke und -dichte nicht nur Korrosion, sondern auch selektive Auslaugung beobachtet worden. Dabei können beispielsweise Kohlenstoffschichten auf Superkalzinatpartikeln die selektive Auslaugrate für Cäsium sogar erhöhen, während Al₂O₃-Schichten diese für alle bisher untersuchten hochradioaktiven Elemente um wenigstens eine Größenordnung erniedrigen³⁴⁾³⁷⁾. In der Regel haben solche Schichten nicht den gleichen Barriereneffekt wie Matrixphasen oder Hüllen aus dem gleichen Werkstoff.

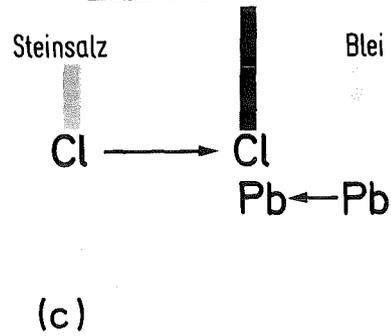
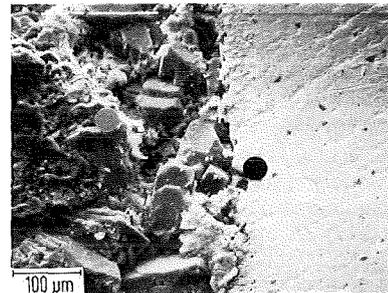
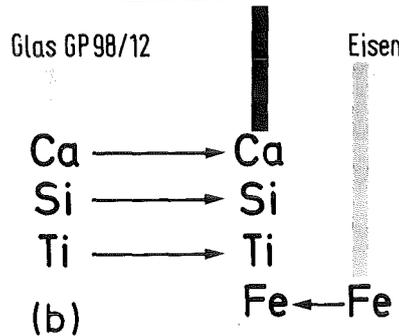
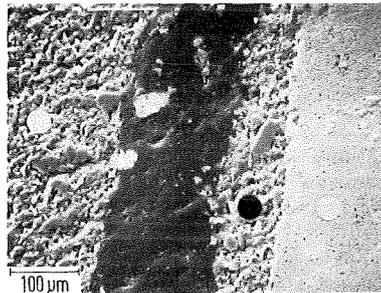
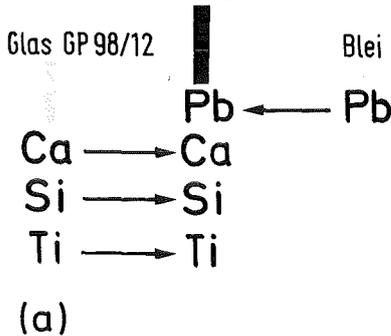
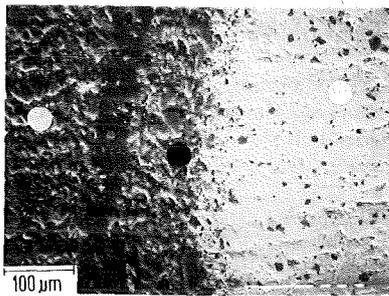


Bild 7a bis c. Wechselwirkungen zwischen (a) Glas – Blei, (b) Glas – Eisen und (c) Steinsalz – Blei unter simulierten maximalen Endlagerbedingungen (473 K; 20 MPa; 1500 h).

günstigen relativ hohen Temperaturen wegen der unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten von Schicht- und Partikelmaterial einerseits Risse in der Schicht verursachen können und andererseits Wechselwirkungen zwischen Partikelmaterial und Schichtmaterial begünstigt würden³⁷⁾⁴⁷⁾⁴⁸⁾.

Als Matrixphasen für abfallhaltiges Glas wurden Kohlenstoff, Bleilegierungen sowie eine Zinnlegierung verwendet³⁷⁾⁴⁴⁾⁴⁹⁾⁵⁰⁾, Superkalzinatteilchen wurden in Al-Si-, Cu- und Pb-Zn-Matrixphasen eingelagert³⁴⁾³⁷⁾⁴⁸⁾⁵¹⁾. Außerdem wurden die Komponenten des hochradioaktiven Abfalls direkt in eine SiO₂-reiche Matrixphase²¹⁾⁴⁴⁾ und – mit Zusätzen – in eine Fe-Ni-Basislegierung⁵²⁾ eingelagert.

Alle metallischen Matrixphasen und Hüllwerkstoffe werden an den Grenzflächen zu hochradioaktiven Produktteilchen metamictisiert, wobei Blei in hohem Maße γ -Strahlung (26 %, ⁵⁰⁾) absorbiert. Die Korrosionsraten unter Bestrahlung steigen für Ticode bei 10⁷ γ -rad/h beispielsweise auf den doppelten Wert. Alle metallischen Matrixphasen und Hüllwerkstoffe verbessern aber auch die mechanische Stabilität (Transportsicherheit) und Wärmeleitfähigkeit (Kühlverhalten; z.B. hochradioaktiver Abfall = 0,5 W/m K⁵⁸⁾; Borosilikatglas mit 15 Gew.-% hochradioaktiven Abfall = 1 W/m K⁹⁾; Vitrometglas in Blei = 12 W/m K⁵⁰⁾). Insgesamt ist festzustellen, daß über die Wechselwirkung an den Grenzflächen, den Einfluß der Temperatur und die

Änderung der stofflichen Zusammensetzung des hochradioaktiven Abfalls sowie Strahlungseffekte keine ausreichende Ergebnisse vorliegen. Hinsichtlich der Auslaugung scheinen Ticode und Zircaloy sowie Grafit, falls er hochdicht ohne durchgehende Porosität vorliegt, und einige Oxidkeramiken wie Al_2O_3 potentielle hochleistungsfähige Zweitbarrierenwerkstoffe darzustellen. Wie die Elemente des nuklearen Abfalls technologisch molekular fixiert und in Matrixphasen bzw. Hüllwerkstoffen konditioniert werden, wird an anderer Stelle beschrieben⁵⁹.

Die vorliegende Abhandlung ist Teil II einer dreiteiligen Serie, deren Manuskript in mehreren Gesprächen ausführlich diskutiert wurde. Die Autoren bedanken sich für die in diesen Gesprächen erhaltenen – teilweise durchaus kritischen – Anregungen und Hinweise bei Dr. Henig und Prof. Petzow (Max-Planck-Institut für Werkstoffwissenschaften, Stuttgart), Prof. Munz (Universität Karlsruhe) sowie Frau Dr. Schulz, Prof. Böhm, Dr. Köster, Dr. Kroebele, Dr. Küsters, Dr. Pentinghaus und Prof. Thümmel (Kernforschungszentrum Karlsruhe).

Literatur

- 1) C. BAUER, G. ONDRACEK, *atomtechnik-atomwirtschaft* **6** (1983).
- 2) G. BERTOZZI, M. D'ALESSANDRO, F. GIRARDI, M. VANOSI, in *Risk Analysis and Geologic Modelling in Relation to the Disposal of Radioactive Wastes in Geological Formations*, OECD-Nuclear Energy Agency, ed. (1977) 12.
- 3) R. G. DOSCH, in *Scientific Basis for Nuclear Waste Management*, Vol. 1, G. J. McCarthy, ed., Plenum Press, New York (1979) 395.
- 4) S. E. LOGAN, M. C. BERBANO, in *Risk Analysis and Geologic Modelling in Relation to the Disposal of Radioactive Wastes in Geological Formations*, OECD-Nuclear Energy Agency, ed. (1977) 77.
- 5) G. MEMMERT, *Jül-Conf-42* (1981) 873.
- 6) A. E. RINGWOOD, V. M. OVERSBY, S. E. KESSON, *Jül-Conf-42* (1981) 495.
- 7) Schwedisches Industrieministerium, *Yttranden över statens vattensfallsverks ansökan enligt villkorlagen o, tillstånd att tillförd reaktoranläggningen Ringhals 3 kärnbränsle, Ds I 1978/29, GOTAB, Stockholm* (1978).
- 8) T. E. SCOTT, *CONF-800304-7* (1980).
- 9) W. GUBER, M. HUSSAIN, L. KAHL, G. ONDRACEK, J. SAIDL, TH. DIPPEL, *KfK 2721* (1971).
- 10) P. B. MACEDO, D. C. TRAN, J. H. SIMMONS, M. SALEH, A. BARKATT, C. J. SIMMONS, N. LAGAKOS, E. DeWITT, *CONF-970420* (1979) 321.
- 11) H. L. McELROY, J. E. MENDEL, W. F. BONNER, M. H. HENRY, *PNL-3050-1* (1979) sowie J. L. McELROY, *PNL-2265-2* (1978).
- 12) W. GUBER, M. HUSSAIN, L. KAHL, W. MÜLLER, J. SAIDL, *CONF-790420* (1979) 188.
- 13) G. ONDRACEK, *KfK 2940* (1980) 278.
- 14) *US-Energy Research and Development Administration*, ed., *CONF-770102* (1977).
- 15) W. A. ROSS, D. J. BRADLEY, L. R. BÜHNELL, W. J. GRAY, Y. B. KATAYAMA, G. B. MELLINGER, J. E. MENDEL, F. P. ROBERTS, R. P. TURCOTTE, J. W. WALD, W. E. WEBER, J. H. WESTSIK Jr., *PNL-2625* (1978).
- 16) J. T. DALTON, K. A. BOULT, H. E. CHAMBERLAIN, J. A. C. MARPLES, *Jül-Conf-42* (1981) 515.
- 17) N. OGUINO, S. MASUDA, N. TSUNDODA, T. YMANAKA, M. NINOMIYA, T. SAKANE, S. NAKAMURA, S. KAWAMURA, *CONF-790420* (1979) 143.
- 18) A. K. DE, B. LUCKSCHEITER, W. LUTZE, G. MALOW, E. SCHIEWER, *Ceram. Bull.* **55** (1976) 500.
- 19) E. A. KING, in E. Birgil, ed., *Tektites*, Dowden, Hutchinson and Ross Inc., Stroudsburg, Pennsylvania (1973) 51.
- 20) A. BARKATT, E. N. BOULOS, R. P. DePAULA, D. H. EL-BAYOUMI, N. LAGAKOS, P. B. MACEDO, C. T. MAYNIHAN, S. M. REKHSON, J. H. SIMMONS, *PB-294865* (1979) 81.
- 21) *Proceedings of the American Nuclear Society Topical Meeting 1978 CONF-790304* (1978) X1-15.
- 22) L. E. PAGE, C. BAZAN, A. J. PIWINSKI, G. S. SMITH, S. WOOTTON, *UCID-18873* (1980).
- 23) E. M. LEVIN, C. R. ROBBIN, H. F. McMURDIE, in *Phase Diagrams for Ceramists*, M. K. Reser, H. Insley, eds., *Am. Ceram. Soc.*, Columbus, Ohio (1959); (1964).
- 24) G. W. MOREY, H. E. MERWIN, *J. Am. Ceram. Soc.* **58** (1936) 2252.
- 25) G. W. MOREY, *J. Soc. Glass Techn.* **35** (1951) 270.
- 26) T. J. ROCKETT, W. R. FORSTER, *J. Am. Ceram. Soc.* **48** (1965) 78.
- 27) J. WILLIAMSON, F. P. GLASSER, *Science* **148** (1965) 1589.
- 28) E. H. HIRSCH, *Science* **209** (1980) 1520.
- 29) J. C. DRAN, M. MAURETTE, J. C. PETIT, *Science* **209** (1980) 1518.
- 30) J. E. MENDEL, W. A. ROSS, F. P. ROBERTS, R. P. TURCOTTE, Y. B. KATAYAMA, J. H. WESTSIK Jr., *BNWL-SA-5534* (1976).
- 31) A. M. PLATT, *BNWL-1788* (1973).
- 32) J. L. McELROY, J. R. MENDEL, W. F. BONNER, M. H. HENRY, *PNL-3050-2* (1979).
- 33) A. K. DE, B. LUCKSCHEITER, G. MALOW, E. SCHIEWER, *HMI-B-218* (1977).
- 34) G. J. McCARTHY, *COO-2510-15* (1979).
- 35) A. E. RINGWOOD, *Sage Disposal of High-Level Nuclear Reactor Wastes, A New Strategy*, Australien National University Press, Books Australia, Norwalk, CT (1978).
- 36) A. E. RINGWOOD, S. E. KESSON, *CONF-790420* (1979) 174.
- 37) J. M. RUSIN, R. O. LOKKEN, J. M. LUKACS, K. R. SUMP, M. F. BROWNING, G. J. McCARTHY, *PNL-2688-1/2/3* (1978/1979).
- 38) A. E. RINGWOOD, S. E. KESSON, *Immobilization of High Level Nuclear Reactor Wastes in Synroc*, Publ.-No. 1475, Research School of Earth Sciences, Australien National University (1981).
- 39) H. RÖMPP, *Chemie Lexikon*, Franckh'sche Verlagshandlung, Stuttgart (1966).
- 40) F. A. SIMONEN, S. C. SLATE, *PNL-3036* (1979).
- 41) R. G. DOSCH, *Ceramic Forms for Nuclear Waste*, ACS Symposium Series, No. 100 (1979).
- 42) P. ANGELINI, R. W. CARPENTER, D. P. STINTON, *ORNL-WS-7530* (1979).
- 43) A. E. RINGWOOD, S. E. KESSON, N. G. WARE, W. O. HIBBERSON, A. MAJOR, *Geochemical Journal* **13** (1979) 141.
- 44) *US-Department of Energy (DOE), DOE/TIC-10228* (1979).
- 45) D. B. STEWART, R. W. POTTER, in *Scientific Basis for Nuclear Waste Management*, Vol. 1, G. J. McCarthy, ed., Plenum Press, New York (1979) 297.
- 46) *Projekt Wiederaufbereitung und Abfallbehandlung*, Kernforschungszentrum Karlsruhe, PWA 95/97 (1979).
- 47) W. NEUMANN, O. KOFLER, *CONF-790420* (1979) 150.
- 48) W. A. ROSS, J. E. MENDEL, *PNL-3060* (1979).
- 49) H. BRUMMER, H. VIETZKE, *DP 3018* (1981) 746.
- 50) J. VAN GEEL, *IAEA-SM-207/83* (1976).
- 51) W. R. CORNMAN, *DP-79-157-3* (1980).
- 52) E. H. KOBISK, T. C. QUINBY, W. S. AARON, *ORNL/TM-7395* (1980).
- 53) J. L. McELROY, *BNWL-1826* (1974).
- 54) J. W. BRAITHWAITE, N. J. MAGNANI, J. W. MUNFORD, *SAND-79-2023c* (1980).
- 55) *Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung, GSF-T84* (1978).
- 56) H. LARKER, *Schwedisches Patent Nr. 7614376-7, KfK-TR-651* (1976).
- 57) H. LARKER, *Schwedisches Patent Nr. 7704488-1, KfK-TR-652* (1977).
- 58) J. E. MENDEL, J. L. McELROY, *BNWL-1666* (1972).
- 59) C. BAUER, G. ONDRACEK, *Atomkernenergie-Kerntechnik* **7/8** (1983).
- 60) J. HEADLEY, R. C. EWING, R. F. HAAKER, *Nature* **293** (1981) 449.

(Eingegangen am 11. Januar 1983)

Behandlung von nuklearem Abfall als Werkstoffproblem: Zur Technologie von hochradio- aktiven Endlagerprodukten

Von Christof Bauer und Gerhard Ondracek*

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit ist Teil einer Übersicht zur Werkstoffproblematik der nuklearen Abfallbehandlung, die die Charakterisierung und Lagerung von hochradioaktivem Abfall, den Aufbau von Abfallgebinden (auch Verwehrform $\hat{=}$ Produkt-Umhüllung) und deren Technologie zusammenfaßt. Sie behandelt die schmelztechnologischen und pulvertechnologischen Verfahren zur Herstellung von Abfallgebinden und zwar sowohl im Hinblick auf eine quasihomogene wie auch auf eine heterogene Konditionierung des im Glas, Supercalcinaten oder Synroc fixierten hochradioaktiven Abfalls.

Abstract

Nuclear waste treatment as a material problem: On the technology of products suited for ultimate storage

It is the objective pursued in the present summarizing report to treat in three parts

- the characterization and storage of high level waste
- the layout of waste packages ($\hat{=}$ waste form + canister)
- the technology of the waste packages (including type of storage) and to show the relationships existing among them.

The first part of this review reports about the generation of high level waste and its characterization.

The second part dealt with the layout of potential waste packages ($\hat{=}$ waste form + canister) of the multibarrier system. Glasses, supercalcines, titanates and Synroc are the alternatives.

Finally, in this third part, waste treatment by melting technology and powder technology for the production of packages is discussed both with a view to a quasi-homogeneous and a heterogeneous conditioning of high level waste fixed in glass, supercalcines or synroc.

INIS-EDB-PB-DESCRIPTORS

RADIOACTIVE WASTE	STRESSES
PROCESSING	COMPATIBILITY
HIGH-LEVEL RADIOACTIVE	ENCAPSULATION
WASTES	MICROSTRUCTURE
SOLIDIFICATION	PELLETIZING
VITRIFICATION	THERMAL EXPANSION
MELTING	SURFACE COATING
SINTERING	METALS
POWDER METALLURGY	MATRIX MATERIALS

1. Einleitung

Alle technisch machbaren Umwandlungen von Materie in Energie hinterlassen beträchtliche Rückstände. Sie sind in der Regel fest und/oder gasförmig, wie die Asche und Abgase bei der Verbrennung von Holz, Kohle oder Öl. Die Möglichkeit, aus Uran und Plutonium durch Kernspaltung – statt Verbrennung – Energie zu gewinnen, führt zu nuklearen Abfällen, deren Beseitigung aus der Biosphäre neuartige Probleme aufwirft: die »nukleare Asche« ist thermisch aktiv und radioaktiv und besitzt damit – mindestens für Jahrhunderte – ein hohes biologisches Gefährdungspotential. Dabei hängen die Aktivitäten von der

Zusammensetzung des nuklearen Abfalls ab, die aber ihrerseits nicht konstant ist, sondern sich durch radioaktiven Zerfall ständig und über große Zeiträume verändert. Will man solche Abfälle »verdünnen« und »verfestigen«, um sie beispielsweise in Salzstöcken oder Granit so zu lagern, daß sie für einen ausreichend großen Zeitraum von der Biosphäre getrennt sind, so führt die veränderliche Zusammensetzung zu besonderen Werkstoffproblemen. Das »System« ist im permanenten »Ungleichgewicht«, seine Komponenten reagieren untereinander und mit der Umgebung, bilden neue Phasen, und diese wieder ändern ständig die Eigenschaften des Systems. Um die Behandlung von nuklearem Abfall werkstofftechnisch dennoch lösbar zu machen, ist es daher notwendig, bestimmte »Zustandsbedingungen« zu fixieren. So ist beispielsweise der Abbrand des Brennstoffs und der Zeitpunkt seiner Wiederaufarbeitung von Einfluß auf die stoffliche Zusammensetzung und die diese verändernde Kinetik des lagerfähigen Produkts. Die Art der Umgebung, in die der Abfall gelagert werden soll, wird über mögliche Wechselwirkungen mit dem Produkt entscheiden, diese wiederum werden den Zeitraum mitbestimmen, über den eine dauerhafte Isolierung von der Biosphäre – werkstoffbedingt – möglich ist.

Die Werkstoffproblematik bei der Behandlung von nuklearem Abfall in solchem, größerem Zusammenhang zu sehen, d. h. den für ein so komplexes Problem besonders notwendigen »Blick über den Zaun« zu tun, ist das Anliegen der dreiteiligen Abhandlung, deren dritter Teil hier vorliegt. Im ersten und zweiten Teil wurde die Entstehung und Zusammensetzung des nuklearen Abfalls, die Möglichkeiten seiner Lagerung, die Zustandsbedingungen im Lager sowie seine Struktur nach seiner »Fixierung« und »Konditionierung« in potentiellen Wirts-Werkstoffen erörtert [1; 2]. Es ist nun abschließend zu behandeln, wie man die »Verdünnung« und »Verfestigung« der »Nuklearasche« technisch durchführen kann, d. h. wie man lagerfähige Produkte herstellt, ihren Aufbau technologisch optimiert und den fixierten Randbedingungen anpaßt. Dabei ist – vielleicht mehr als sonst bei wissenschaftlich-technischen Aussagen – das »wenn-dann-Prinzip« zu beachten: wenn bestimmte Randbedingungen eingehalten werden, dann kann ein Produkt mit bestimmtem Aufbau bei gegebener Technologie definierte Anforderungen erfüllen; aber eben auch nur dann!

2. Molekulare Fixierung

Die Erörterung der Entstehung und Charakterisierung von hochradioaktivem Abfall im Zusammenhang mit den Möglichkeiten seiner Lagerung im Mehrbarrierenkonzept hatte seine Fixierung und Konditionierung in Abfallgebinden (Verwehrformen = Endlagerprodukt und Hülle) vorausgesetzt [1; 2]. Hier wird der Begriff »Fixierung« für die homogene Lösung von Elementen des nuklearen Abfalls in Wirts-Werkstoffen, wie z. B. Glas, verwendet. Mikro- und makrostrukturelle Umhüllungen (Matrixphasen, Container) dagegen werden als »Konditionierung« bezeichnet [2]. Die Herstellung solcher Produkte und Gebinde kann grundsätzlich – wie das Baumdiagramm in Fig. 1 zeigt – schmelz- und pulvertechnologisch erfolgen.

In Fig. 2 sind die schmelztechnologischen Verfahrensschritte aufgeführt. Das Denitrieren kann in der hochaktiven Abfalllösung (vgl. [1]) durch Zugabe von beispielweise Formaldehyd oder Ameisensäure oder durch Verdampfung des Lösungsmittels und Erhitzen des Rückstandes

* Dr. Christof Bauer und Prof. Dr. Gerhard Ondracek, Institut für Material- und Festkörperforschung, Kernforschungszentrum Karlsruhe und Universität Karlsruhe, Postfach 36 40, D-7500 Karlsruhe 1.

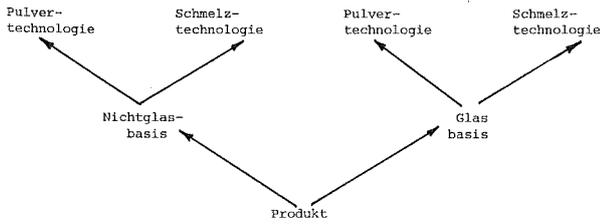


Fig. 1: Alternativen für Produktwerkstoff und -technologie

erreicht werden. Letzteres läuft auf eine Zusammenlegung der Trocknung (~ 400 K), Denitrierung und Kalzination (900–1000 K) hinaus, wie sie in den USA (SC-ICM) [3; 4; 7; 15; 27], Frankreich (AVM-H) [6; 20], Deutschland (LFCM) [18; 28] und Großbritannien (HARVEST) entwickelten Verglasungsverfahren durchgeführt wird. Diese schmelztechnologischen Verfahren zur Verglasung von hochradioaktivem Abfall fassen dann lediglich jeweils mehrere weitere Verfahrensschritte unterschiedlich in veränderter Reihenfolge zusammen. Fig. 3 zeigt schematisch die Unterschiede zwischen SC-ICM-, AVM-H- und LFCM-Verfahren. Während bei den ersten beiden Verfahren die erste Wärmebehandlung (Trocknung, Denitrierung, Kalzina-

Verfahren	Verfahrensschritte							
	Denitrieren	Trocknen	Kalziniieren	Mischen	Einfüllen (Tiegel, Glas)	Schmelzen	Abfüllen (Kokille)	Verschließen
SC-ICM (Spray Calciner - In Can Melter)		Trocknen Denitrieren Kalziniieren		Mischen Ein-Abfüllen	Schmelzen			Verschließen
AVM/H (Atelier de Vitrification Marcoule / La Hague)		Trocknen Kalziniieren Denitrieren		Mischen Einfüllen	Schmelzen	Abfüllen		Verschließen
LFCM (Liquid Fed Ceramic Melter)			Einfüllen Trocknen Denitrieren Kalziniieren Schmelzen	Mischen		Abfüllen		Verschließen
HARVEST			Ein-Abfüllen Mischen Trocknen Denitrieren Kalziniieren Schmelzen					Verschließen

Fig. 2: Verfahrensschritte und deren Kombination bei schmelztechnologischer Herstellung radioaktiver, abfallenthaltender Produkte

tion) von der zweiten (Schmelzen) getrennt verläuft, sind beim LFCM-Verfahren alle Schritte bei erhöhten Temperaturen zusammengefaßt. Andererseits haben das AVM-H- und LFCM-Verfahren gemeinsam, daß in einem gesonderten Ofen (Tiegel) geschmolzen und dann in Kokillen abgegossen wird, während Tiegel und Kokille beim SC-ICM- (und HARVEST-) Verfahren identisch sind. Die Wärmebehandlungsaggregate für Trocknung, Denitrierung und Kalzination können Sprühheizkammern (SC-ICM), mehrstufige Drehrohröfen (AVM-H) oder Walzentrockner (FIPS: beheizte Walzen und Abstreifer, vgl. Fig. 7) sein, die Schmelzaggregate eine indirekte (SC-ICM, AVM-H), auch

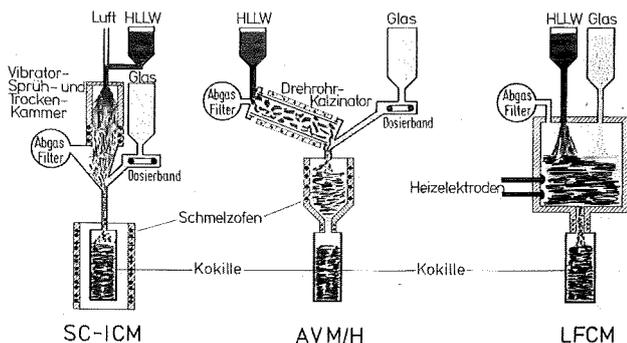


Fig. 3: Schematische Darstellung verschiedener schmelztechnologischer Verfahren zur Herstellung abfallhaltiger Produkte

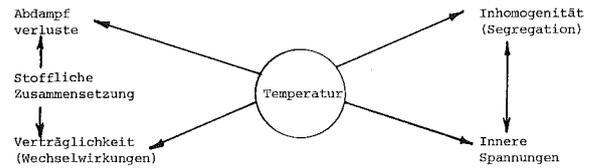


Fig. 4: Die Rolle der Temperatur in der Schmelztechnologie

mehrstufige (HARVEST) oder direkte Erhitzung der Schmelze (LFCM; z. B. Inconel-Elektrode) ermöglichen. Problematisch bei allen schmelztechnologischen Verfahren ist die Höhe der Temperatur (> Erweichungstemperatur Glas) die verfahrenstechnisch vorgegeben ist (vgl. Fig. 4):

- Die bei hoher Temperatur auftretenden Abdampfverluste (T-Funktion der Dampfdrücke) verändern die stoffliche Zusammensetzung des Produkts und produzieren Sekundärfall: Fig. 5 zeigt globale Abdampfraten für hochradioaktives Abfallsimulat (HAW) ohne Glas, für Glas ohne radioaktives Abfallsimulat, und Glas mit hochradioaktivem Abfallsimulat (15 Gew. %) nach Laborversuchen (16–24 Stunden). In allen Fällen steigt die Abdampfung oberhalb 1200 K stark an und ist bei Sintertemperaturen deutlich geringer als bei Glas-Schmelztemperaturen. Bis etwa 700 K ist die Verdampfungsrate des hochradioaktiven Abfallsimulats bestimmt durch die Zersetzung von Nitraten und das Entweichen von nitrosen Gasen. Der zum Filtersystem laufende Abgasstrom enthält vor allem Ruthenium, Cäsium sowie Tellur und Molybdän (vgl. Fig. 5, HAW-Kurve). Die molekulare Fixierung des hochradioaktiven Abfalls (15 Gew. %) in Glas (vgl. Verdampfungskurve Glas + HAW, Fig. 5) setzt erwartungsgemäß dessen Abdampfung sichtbar herab. Da die Messungen mit spezifischen Probenanordnungen erfolgten, sind die Absolutwerte der Abdampfraten nicht übertragbar; sie sollen nur qualitativ das Abdampfverhalten demonstrieren;
- die bei hoher Temperatur auftretenden Wechselwirkungen zwischen Schmelze und Tiegel- bzw. Schmelzofenmaterial verändern das Standvermögen der Apparaturen und führen ebenfalls zu schwer kontrollierbarer, veränderter stofflicher Zusammensetzung des Produkts;

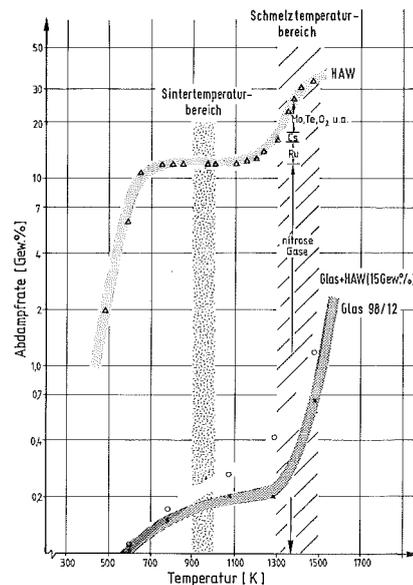


Fig. 5: Globale Abdampfraten als Temperaturfunktion aus Laborversuchen mit abfallfreiem und simuliertem, radioaktivem Abfall enthaltenden Glas

- der bei hoher Temperatur vorliegende flüssige Aggregatzustand ermöglicht Segregationen und als Folge Störungen im Verfahrensablauf sowie makroskopische Produktinhomogenitäten: so liegt beispielsweise beim LFCM-Verfahren schon im Schmelzofen die Schmelze dreischichtig vor; auf die Abfallösung im obersten Teil folgt kalzinierter Abfall, die unterste Schicht ist abfallhaltige Glasschmelze. Gebildete Schlacke, die nicht abfließt und Segregation, die die Ausflüsse zusetzt, können die Betriebsfähigkeit der Schmelzöfen beeinträchtigen; Seigerungen in der Kokille durch Phasensegregation sind mehrfach beobachtet worden;
- die Abkühlung von hohen Temperaturen führt zu erhöhten inneren Spannungen. Da die Oberfläche des Produktes zuerst abkühlt, entstehen - in Abhängigkeit von der Abkühlgeschwindigkeit - Temperaturgradienten, deren Ausgleich am Ende der Abkühlung zu Zugspannungen im Inneren und Druckspannungen in den Außenzonen des Produkts führt. Sie lassen sich mit Hilfe der thermischen Ausdehnungskoeffizienten, Wärmeleitfähigkeiten und Abkühlgeschwindigkeiten näherungsweise berechnen und sind in Fig. 6 über dem Produktkörperradius für Borosilikatglas mit hochradioaktivem Abfall (15 Gew.%) wiedergegeben. Erst bestimmte Abkühlungsgeschwindigkeiten, nämlich solche, bei denen die berechneten Dehnungen unterhalb der Bruchdehnung des Produktkörpers liegen, garantieren, daß keine Risse im Glas auftreten. Gleichzeitig ist zu beachten, daß die oben erwähnten makroskopischen Inhomogenitäten die ohnehin bei Abkühlung entstehenden inneren Spannungen [9; 19] wegen ihrer - anderen - thermischen Ausdehnung erhöhen und daß die unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten von Produkt und Hülle (Kokille) in letzterer Spannungen erzeugen können, die bei Stahlhüllen erhöhte Anfälligkeit gegen Spannungsrißkorrosion hervorgerufen haben [19; 23].

Um die Abdampfverluste, d. h. die Erzeugung von hochradioaktivem Sekundärabfall, die Wechselwirkungen mit dem Tiegel- bzw. Kokillenmaterial und die inneren Spannungen zu reduzieren, sowie Schlackenbildung und Pha-

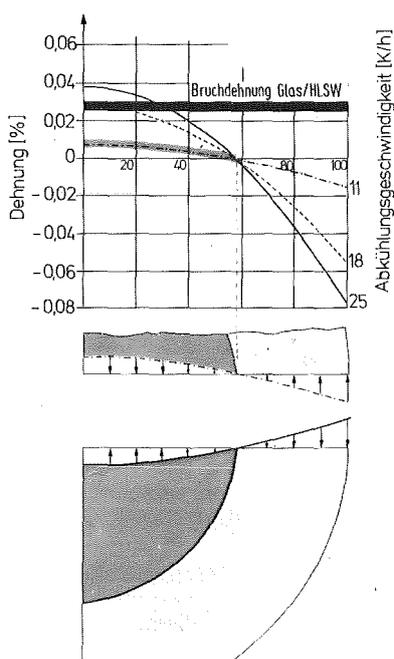


Fig. 6: Berechnete Dehnungen und Stauchungen in Glasprodukten

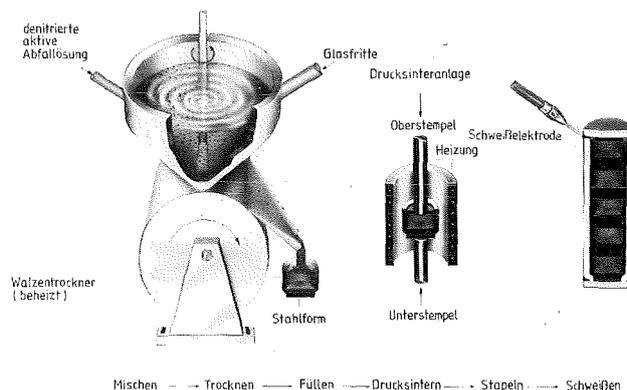


Fig. 7: Verfahrensschema zur pulvetechnologischen Konditionierung von nuklearem Abfall

sensegregation auszuschließen, wurde hochradioaktiver Abfall in Glas pulvetechnologisch fixiert. Grundsätzlich wird dabei nur - im Vergleich zu den schmelztechnologischen Verfahrensschritten in Fig. 1 - das Schmelzen durch Pressen und Sintern ersetzt. Letzters kann im Drucksintern zusammengefaßt werden, wobei der Druck einaxial oder isostatisch aufgebracht wird. Fig 7 zeigt schematisch den Verfahrensablauf.

Die Mischung von Glas mit den hochradioaktiven Abfallkomponenten bei pulvetechnologischen Verfahren kann auf verschiedene Weise erfolgen. Fig. 7 zeigt den Weg der direkten Naß-Trocken-Mischung, der grundsätzlich durch den für hochradioaktiven Abfall bereits erprobten AVM-H-Weg über Drehrohrkalzinatoren substituierbar ist (vgl. Fig. 3). Es ist auch möglich, hochporöse Glaspartikel mit flüssigem hochradioaktivem Abfall zu tränken [22]. Die Mischung von hochradioaktiven Abfallkomponenten mit Titanaten-Zeolithen [8; 16; 26] erfolgt durch Tränkung von Titanat-Zeolith-Feinstpulvern (50 bis 100 Å), die über Ionenaustausch den größten Teil der Abfallelemente absorbieren und dann getrocknet (900 K), verfüllt und druckgesintert (7 bis 14 MPa, 1200 bis 1500 K) werden. Nachteilig bei den Tränk- und Adsorptionsmischungen ist der Anfall von sekundärem Restabfall. - Die Mischung der Komponenten über chemische Lösung wurde für einen möglicherweise zukunftssträchtigen Spezialfall gezeigt: die Aktiniden - ohne Spaltprodukte - in salpetersaurer Lösung werden mit Ammoniumhydrogenphosphat und Harnstoff ausgefällt. Trocknen (700 K), Kalzinieren (1100 K) und Drucksintern (1300 K; 28 MPa) führt zur Bildung von aktinidenhaltigem Monazit (Lanthanidenphosphat, z. B. $CePO_4$), dessen mineralische Form hochgradig auslaug- und strahlungsresistent ist [17]. Voraussetzung für eine solche Kombination von Komponenten ist die Separation der Abfallelemente in aktiniden- und nichtaktinidenhaltige.

	uniaxial	isostatisch
Kaltpressen und Sintern	p (MPa) : 100 ÷ 200	
	T (K) : 750 ÷ 900	
	t (min) : 200 ÷ 600	
	$\frac{\Delta T}{\Delta t}$ ($\frac{K}{h}$) : 50 ÷ 5 je nach ϕ (10 ÷ 5)	
	Atmosphäre: Luft	Luft
Drucksintern	p (MPa) : $\leq 1,0$	
	T (K) : 850 ÷ 900	
	t (min) : 5 ÷ 60	
	$\frac{\Delta T}{\Delta t}$ ($\frac{K}{h}$) : 50 ÷ 5	
	Atmosphäre : Luft	
Dichten (g/cm ³)	92 - 98 % TD	

Fig. 8: Pulvetechnologische Verdichtungsdaten

Mit den in Fig. 8 wiedergegebenen pulvertechnologischen Bedingungen (Glaspulver $\sim 40 \mu\text{m}$ mittlere Sehnenlänge) wurden stapelfähige Abfallbinde mit hoch- (und mittel-) aktivem Abfall hergestellt,

- deren Abdampfverluste geringer (vgl. Fig. 3) sind,
- die keine Verträglichkeitsprobleme mit beispielsweise Stahl- oder Grafitmatrizen und keine makroskopische Schlacken- oder Phasensegregation ergeben und
- deren innere Spannungen die mechanische Integrität auch im Falltest nicht beeinträchtigen.

Es sei hierzu angemerkt, daß geringe Porositäten, wie sie im pulvertechnologischen Verfahren in der Regel im Produkt entstehen, die Rißausbreitung blockieren und daher als günstig anzusehen sind! - Auf ähnliche Weise durch Drucksintern (180 bis 300 MPa, 1500 bis 1800 K) wurden hochradioaktive Abfallkomponenten in Synroc und Nickelhüllen konditioniert [24].

3. Mikrostrukturelle Konditionierung

Auch bei der Herstellung von Produktpartikeln zur Einlagerung in abfallfreie Matrixphasen als mikrostrukturelle Barriere werden schmelz- und pulvertechnologische Methoden benutzt.

Beim PAMELA-Verfahren wird eine abfallhaltige Glaschmelze (1300 bis 1600 K) auf eine rotierende Scheibe getropft [11]. Es entstehen Glasperlen. Die pulvertechnologische Herstellung von abfallhaltigen Superkalzinat- oder Synroc-Partikeln kann durch Pelletierung oder im Sol-Gel-Prozeß erfolgen. Beim Pelletieren werden die hochradioaktiven Abfallkomponenten zusammen mit den Produktkomponenten und Bindemitteln in geeigneten, rotierenden Trommeln in einer Art Schneeballeffekt durch Agglomeration geformt und wärmebehandelt (1500 K). Beim Sol-Gel-Prozeß wird ein Sol, d. h. ein grobdisperses System von Feststoffteilchen in einer Flüssigkeit zu einem Gel umgewandelt, in dem Wechselwirkungen zwischen den Teilchen und dem Sol zur Gelierung führen [5]. Synroc geliert beispielsweise in HNO_3 -Sol, das durch eine Düse ausgetropft wird und dessen Tropfen in einer definierten Atmosphäre (NH_3) und/oder einer Flüssigkeit (NH_4OH) stabilisiert werden. Die Tropfen werden in Dampf getrocknet (500 K) und bei Sintertemperaturen (1500 K; H_2 + 4% Ar-Atmosphäre) verdichtet [14].

Die heterogene Einlagerung der Glas-, Superkalzinat- oder Synroc-Partikel in eine abfallfreie Matrixphase kann schmelz- und pulvertechnologisch erfolgen. Beim PAMELA-Verfahren werden die abfallhaltigen Glasperlen in eine Bleischmelze (625 K) in der in Fig. 9a gezeigten Weise eingeführt. Wegen des Dichteunterschieds zwischen Glas und Blei steigen die Glasperlen in der Innenkokille nach oben und füllen diese schließlich nach Abzug des Füllrohrs ganz aus. Gleichzeitig ist durch die doppelwandige Kokille eine glasfreie Bleihülle entstanden [10-12; 25]. Es ist auch möglich, die Innenkokille mit Glasperlen zu füllen und das Blei über den Ringspalt einzufüllen (vgl. Fig. 9b). Jedenfalls wird auf diese Weise erreicht, daß Segregationen - wie sie beim Schmelzen möglich sind - weitgehend kompensiert werden («statistische» Verteilung der Glasperlen in der Matrixphase).

Beschichtungen der abfallhaltigen Glas-, Superkalzinat- oder Synroc-Partikel können durch Niederschlag aus der Gasphase (CVD = Chemical Vapor Deposition) verdampfter und zersetzter Verbindungen oder durch Wälzbeschichtung erreicht werden [21; 25]. Bei letzterer werden den abfallhaltigen Partikeln Feinstpulver und Bindemittel

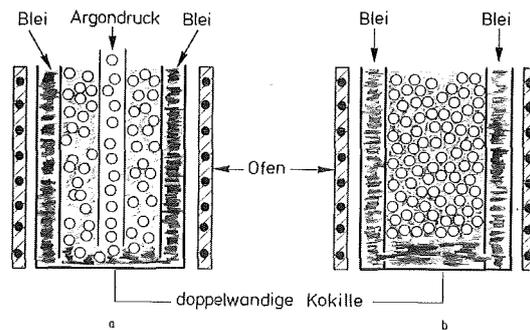


Fig. 9: Prinzip des Pamela-Verfahrens zur Vitromet-Herstellung

in rotierenden Trommeln beigemischt, die auf den Partikeloberflächen haften und auf diese Weise Schichten bilden [21a]. Der Zusatz größerer Mengen solcher Pulver, Mischen, Pressen und Sintern führt dann zum pulvertechnologischen Aufbau der 2., mikroskopischen Barriere [1]. Auf vergleichbare pulvertechnologische Weise wurden Superkalzinatpartikeln in metallische Matrixphasen und abfallhaltige Glaspartikel in eine abfallfreie Hochsilikat-Glasmatrixphase eingelagert (Sintertemperatur: 1200 K) [22].

Eine pulvertechnologische »in-situ«-Matrixphasenbildung schließlich wurde durch Mischung der hochradioaktiven Abfallkomponenten mit Harnstoff und Metallpulvern (Fe, Cu, Ni, Co, Al, Si, Ti) erreicht [13]. Sintern (1100 K) und Strangpressen in reduzierender Atmosphäre (1500 K, H_2) führte zur »in-situ«-Bildung einer metallischen, möglicherweise mehrphasigen, Matrixlegierung.

Wie beim Vergleich pulvertechnologischer und schmelztechnologischer Verfahren zur molekularen Fixierung hochradioaktiver Abfallkomponenten, so ergeben sich auch Vorteile der Pulvertechnologie bei der mikrostrukturellen Konditionierung:

Während die Einbettung des molekular fixierten Abfalls in eine abfallfreie Matrixphase (z. B. Vitromet/Pamelaverfahren) durch schmelztechnologischer Verfahren

- nur Matrixphasen zuläßt, deren Schmelzpunkt niedriger ist als der Erweichungspunkt bzw. Schmelzpunkt der abfallhaltigen Partikeln;
- eine diskontinuierliche Einbettung der abfallhaltigen Partikeln in die Matrixphase nicht zuläßt (Berührung der Partikeln verringert Sicherheitsaspekt bei Auslaugung);
- Benetzungsprobleme zwischen Matrixphase und abfallhaltigen Partikeln aufwirft und den Anpassungsspielraum hinsichtlich der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Matrixphasen- und Partikelmaterial einengt,

sind bei pulvertechnologischer Einbettung des verglasten Abfalls in eine abfallfreie Matrixphase

- auch Matrixwerkstoffe einsetzbar, deren Schmelzpunkt höher ist als derjenige der abfallhaltigen Partikel, da lediglich ihre Sintertemperatur unterhalb des Schmelzpunktes der einzulagernden Partikel, bzw. im Falle von Glas unterhalb des Glaserweichungspunktes liegen muß;
- die Partikel diskontinuierlich, d. h. ohne Berührung untereinander, in eine kontinuierliche Matrixphase einlagerbar, was die Sicherheit bei partiellem Barrierendurchbruch erhöht;
- Benetzungsprobleme zwischen Matrixphase und abfallhaltiger Dispergenterphase technologisch kaum relevant und innere Spannungen wesentlich reduziert.

Es ist in diesem Zusammenhang anzumerken, daß es durchaus nicht unrealistisch ist anzunehmen, daß in ihrer Zusammensetzung unterschiedliche Abfallarten anfallen, die verschiedene, spezifische Behandlungsmethoden erfordern werden. Die mit dem Schmelzprozeß verbundenen technologischen Bedingungen müssen in Summa nicht generell nachteiliger, pulvertechnologische Produkte nicht in jedem Fall qualitativ besser sein. Eine abfallgerechte Abfallbehandlung, d. h. die technologische Anpassung an verschiedene Abfallarten als Entwicklungsziel anstelle einer einzigen Referenztechnologie ohne Alternative erscheint aber derzeit als flexibleres und wissenschaftlich-technisch besser gerechtfertigtes Konzept.

(Eingegangen am 7. März 1983)

Danksagung

Die vorliegende Abhandlung ist Teil III einer dreiteiligen Serie, deren Manuskript in mehreren Gesprächen ausführlich diskutiert wurde. Die Autoren bedanken sich für die in diesen Gesprächen erhaltenen – teilweise durchaus kritischen – Anregungen und Hinweise bei Dr. Hennig und Prof. Petzow (Max-Planck-Institut für Werkstoffwissenschaften, Stuttgart), Prof. Munz (Universität Karlsruhe) sowie Frau Dr. Schulz, Prof. Böhm, Dr. Köster, Dr. Kroebel, Dr. Küsters, Dr. Pentinghaus und Prof. Thümmel (Kernforschungszentrum Karlsruhe).

Frau Triplett hat das Manuskript geschrieben, Frau Karcher hat bei der Gestaltung der Abbildungen maßgeblich mitgewirkt, Herr Diplomphysiker Schust die Literaturrefassung besorgt.

... Ein Beitrag stand in Stil und Inhalt außerhalb der konstruktiven Tradition der Scientific Community: »Den o.g. umfangreichen Bericht haben wir mit großem Interesse gelesen. Bei seiner Lektüre ist uns aufgefallen, daß er eine Fülle von unqualifizierten und teilweise gänzlich falschen Darstellungen und unwissenschaftlichen Meinungsäußerungen enthält. Wegen der großen

Anzahl dieser mißlichen Aussagen lehnen wir eine ausführliche Kommentierung des Berichtes ab. Unsere Zustimmung zur Veröffentlichung des o.g. Berichtes können wir Ihnen nicht erteilen.

Mit freundlichen Grüßen
Deutsche Gesellschaft
für Wiederaufbereitung von
Kernbrennstoffen mbH
i. V. Gelfort

Literatur

- [1] Bauer C., G. Ondracek: atomtechnik – atomwirtschaft 6 (1983)
- [2] Bauer C., G. Ondracek: Z. Metallkunde 74/6 (1983)
- [3] Blair, H. T.: PNL-SA-6768 (1979)
- [4] Bonner, W. F., et. al.: BNWL-2059 (1976)
- [5] Cecille, L.: IAEA-SM-246/22 (1981)
- [6] Chotin, M. M., et. al.: CONF-790420 (1979) 73
- [7] Christian, J. D., et. al.: PNL-2486 (1977)
- [8] Dosch, R. G.: Ceramic Forms for Nuclear Waste. ACS Symposium Series, No. 100 (1979)
- [9] Ewest, E., et. al.: IAEA-SM-207/18 (1976)
- [10] Geel, J. van: Jul-Conf-42 (1981) 205
- [11] Heimerl, W.: CONF-790420 (1979) 97
- [12] Jardine, L. J., et. al.: ANL-78-19 (1978)
- [13] Kobisk, E. H., et. al.: ORNL/TM-7395 (1980)
- [14] Lackey, W. J., et. al.: Nucl. Technology 49 (1980) 321
- [15] Larson, D. E., et. al.: BNWL-SA-5968 (1976)
- [16] Lynch, R. W., et. al.: SAND-75-0255 (1975)
- [17] Mattson, E., in G. J. McCarthy (ed) Scientific Basis for Nuclear Waste Management, Vol. 1, Plenum Press, New York (1979) 271
- [18] McElroy, J. L., et. al.: PNL-3050-2 (1979)
- [19] Mendel, J. E.: PNL-2764 (1978)
- [20] Moncouyoux, J. P., et. al.: Jul-Conf-42 (1981) 12
- [21] Neumann, W., et. al.: CONF-790420 (1979) 150
- [21a] Ondracek G.; Werkstoffkunde, expert-Verlag Grafenau (1979) 203
- [22] Page, L. E., et. al.: UCID-18873 (1980) und ANS CONF-780304 (1978) X1-15
- [23] Ramm, E. J., et. al.: Demonstration of Synroc Fabrication Scaleup on a Non-Radioactive Basis. Australian Atomic Energy Commission Research Establishment (1982, preprint)
- [24] Ringwood, A. E., et. al.: Geochemical Journal 13 (1979) 141
- [25] Rusin, J. M., et. al.: PNL-2668-1/2/3 (1978/1979)
- [26] Simonen, F. A., et. al.: PNL-3036 (1979)
- [27] Us-DOE: Technology for Commercial Radioactive Waste Management. DOE/ET-0028 (1979)
- [28] Weisenburger, S., et. al.: CONF-7904200 (1979) 86

THIEMIG-TASCHENBÜCHER · BAND 65/66/91

Chemie der Nuklearen Entsorgung

Herausgegeben von Professor Dr. F. Baumgärtner,
Institut für Radiochemie der TU München

Die hier zusammengestellten Themen leuchten die Technologie der nuklearen Entsorgung von allen Seiten aus, mit Blickrichtung auf internationale Maßstäbe.

Teil I (Band 65): (1978) XVI, 240 Seiten, 71 Abb., 21 Tab., kartoniert DM 36,-

Teil II (Band 66): (1978) XVI, 360 Seiten, 110 Abb., 36 Tab., kartoniert DM 39,80

Teil III (Band 91): (1980) XX, 388 Seiten, 209 Abb., 37 Tab., kartoniert DM 56,-



Karl Thiemig AG · Postfach 90 07 49 · D-8000 München 90