



KfK 5267  
Dezember 1993

# **Verglasung von toxischen, insbesondere hochradioaktiven Abfällen**

W. Lutze  
Institut für Nukleare Entsorgungstechnik

**Kernforschungszentrum Karlsruhe**



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE  
Institut für Nukleare Entsorgungstechnik

KfK 5267

VERGLASUNG VON TOXISCHEN, INSBESONDERE HOCHRADIOAKTIVEN ABFÄLLEN

Werner Lutze

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH  
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

ISSN 0303-4003



# Vitrification of high-level radioactive and hazardous wastes

## Summary

The main objective of this report is to summarize work conducted on glasses as waste forms for high-level radioactive fission product solutions up to the late 1980's (sections I and II). Section III addresses the question, whether waste forms designed for the immobilization of radioactive residues can be used for the same purpose for hazardous wastes. Of particular interest are those types of hazardous wastes, e.g., fly ashes from municipal combustion plants, easy to convert into glasses or ceramic materials.

Section I: A large number of base glass compositions have become known to vitrify high-level radioactive waste from spent fuel reprocessing. Glasses have become the exclusive waste forms for high-level radioactive wastes world-wide. Some of the glass recipes are used in industrial vitrification processes. Only silicate glasses with an addition of boric acid are produced to date. Alkali-phosphate glasses have also been suggested but were ruled out in the early 70's, because of poor performance, both during the production (melter corrosion) and as a waste form (crystallization and low chemical durability). Melting temperatures of the borosilicate glasses range between 1100° and 1200°C. To date, no new glass formulations are developed anymore. However, refinements and optimizations of glass forming additives are conducted with respect to waste compositions, melting procedure and chemical durability. Further research is necessary to better understand the chemical reactions of fission products such as rhodium, ruthenium and palladium upon glass melting in directly heated ceramic melters. Gravity settling and agglomeration of Rh, Ru, Pd particles can cause heating problems up to short circuits in the melt, if these materials are not drained along with the glass melt. Improved understanding could help to suppress undesirable morphologies such as RuO<sub>2</sub> needles.

The chemical durability is the only property of the final glass product that must be known to evaluate the long-term performance of the waste form in a geological repository. Other waste form properties such as radiation, mechanical and thermal stability can be accounted for by their influence on the chemical durability. Glass corrosion has been studied in great detail (chapter 4).

Quantitative models have been developed to describe glass corrosion mechanisms. In the beginning of the corrosion process, there is a transitory period when the corrosion rate is high. The rate decreases with increasing silica concentration in solution. At silica saturation, the corrosion rate is low, typically two to three orders of magnitude lower than in silica-free aqueous media. Glass corrosion continues until the glass phase has disappeared, but this process may be very slow. The dependence of the long-term corrosion rate on temperature, time and solution composition is discussed in section I, chapter 4. The nature of the long-term glass corrosion process has not yet been understood well enough to make predictions of the lifetime of the glass. This is an important field for further research on nuclear waste glasses.

Besides reaction kinetics, secondary reactions of glass constituents in solution have been studied. A variety of solid alteration products have been identified. Some of them are host phases for long-lived fission products and actinoids and reimmobilize fractions of these elements. Other secondary phases affect the corrosion rate if their formation causes depletion of silica in solution. In diluted solutions, progress of glass corrosion can be calculated by combining thermodynamic reaction path models with kinetic models.

Long-term predictions of glass performance ( $>10^4$  years) under repository conditions can be supported by investigating natural glasses. Analog behaviour of borosilicate glasses and natural basaltic glasses is evidenced by the following observations:

- a) formation of the same or similar alteration (secondary) products and surface morphologies on basaltic glasses in nature and on waste glasses in the laboratory;
- b) formation of the same or similar secondary products and surface morphologies on basaltic glasses and on waste glasses in the laboratory;
- c) the sequence of appearance of observed secondary phases on basaltic glasses is close to the calculated sequence;
- d) the chemical durabilities are similar;
- e) glass corrosion proceeds over long periods of time ( $>10^5$  years).

To simulate ( $\alpha, \beta, \gamma$ ) radiation effects, glass samples were exposed to variable doses up to the expected maximum, using various methods (section I, chapter 5). These experiments have shown that the influence of radiation damage in the glass on chemical durability is limited, i.e., less than a factor of five increase of the corrosion rate measured prior to irradiation.

Mechanical and thermal properties of borosilicate nuclear waste glasses are well known. These data could be used, in principle, to determine cooling regimes which would provide glass logs with minimal fracturing, i.e., minimal surface area increase. However, technical and economical constraints require high cooling rates. Thus, fracturing cannot be avoided and leads to a surface area increase by a factor of ten or more. This factor would lead to a proportional increase of the corrosion rate if the total surface area is exposed to water.

Section II: Lead-iron phosphate (LIP) glasses constitute a new group of glass waste forms. LIP glasses were developed in the early 1980's and were discussed as alternatives for the borosilicate glasses. However, their development and characterization were discontinued in the mid eighties. Larger quantities (>1kg) have never been produced.

LIP glass melts are less corrosive than the earlier alkaliphosphate glass melts, and they can be cooled with a lower risk of crystallization. Formation temperatures of LIP glasses are about 100°C lower than for borosilicate waste glasses. Their chemical durability is up to a factor of 1000 higher than that of borosilicate waste glasses, at least in distilled water at 90°C. However, the enhanced chemical durability is lost quickly with increasing temperature. In concentrated salt solutions, LIP glasses are much less stable than the borosilicate glasses, even at 90°C. Knowledge about LIP glasses, particularly about their corrosion mechanisms is relatively poor.

Section III: Many glass and ceramic waste forms have been suggested as potential candidates for the incorporation of different types of radioactive wastes. Some of these waste forms might be of interest for the immobilization of non-radioactive wastes. For certain hazardous wastes, e.g., fly ashes, processes have been developed to vitrify the waste as such or after separation of hazardous heavy metals such as lead, cadmium, nickel copper, and mercury. The final products, with or without the hazardous elements separated, are expected to be leach resistant enough to be either disposed of or recycled and used as construction materials for roads or other purposes. Separated heavy metals could be reprocessed by industry.

A comparison of the characteristic properties of radioactive and hazardous wastes shows that glass may be the only waste form of interest. However, the production route may not exclusively be via melting. Sintering processes may also be considered.

A large number of materials characterization tests and important stability criteria developed for nuclear waste forms can be used to

determine whether the final products are environmentally compatible for disposal or reuse.

## Zusammenfassung

Für die Verglasung hochradioaktiver Spaltproduktlösungen unterschiedlichster Zusammensetzung steht heute eine große Zahl von Glasrezepturen zur Verfügung. Einige dieser Rezepturen werden bereits im industriellen Maßstab eingesetzt. Damit ist die Verglasung zu einem erprobten Verfahren geworden, das auf der ganzen Welt zunehmend angewendet wird. Hergestellt werden ausschließlich Borosilicatgläser. Die vor 20 Jahren entwickelten Phosphatgläser sind wegen einer Reihe nachteiliger Eigenschaften wie Korrosivität und Kristallisation ausgeschieden. Die Schmelztemperaturen der Borosilicatgläser liegen zwischen 1100° und 1200°C. Heute werden nur noch in geringem Umfang neue Glasrezepturen entwickelt. Dabei handelt es sich immer um Optimierungen der glasbildenden Zuschläge (Fritten) bezüglich des zu verglasenden Abfalls, des gewählten Schmelzverfahrens und der hydrolytischen Beständigkeit des Endprodukts. Ein gewisses Problem stellen die im Abfall enthaltenen Edelmetalle Ruthenium, Rhodium und Palladium und ihre Verbindungen beim Einschmelzen dar, indem sich diese Stoffe wegen ihrer hohen spezifischen Gewichte und extrem geringen Löslichkeit in der Glasschmelze am Boden des Schmelzgefäßes absetzen und anreichern, was zu Betriebsstörungen führen kann. Hier sind noch verfahrenstechnische Entwicklungen im Gange, wie z. B. über pulvertechnologische Verfahren. Ein vertieftes Verständnis der Vorgänge beim Einschmelzen der Abfälle in das Glas könnte helfen, Einfluß auf die Morphologie bestimmter Edelmetallverbindungen zu nehmen, z. B. auf das nadelförmige RuO<sub>2</sub>.

Die hydrolytische Beständigkeit ist praktisch die einzige sicherheitsrelevante Eigenschaft von spaltprodukt haltigen Borosilicatgläsern, da nur durch Korrosion und anschließenden Transport in wässriger Lösung radioaktive Stoffe aus einem Endlager im tiefen Untergrund die Biosphäre erreichen können. Entsprechend intensiv wurde diese Eigenschaft untersucht. Es gibt eine große Zahl von Materialkenngrößen (s. Kapitel 4), deren Einfluß auf die hydrolytische Beständigkeit gut bekannt ist. Aus dem Datenmaterial sind quantitative Modelle zur Beschreibung des Korrosionsmechanismus hergeleitet worden. Danach ist der Korrosionsprozeß bis zur Sättigung der Lösung mit Kieselsäure unter Zuhilfenahme der Theorie des aktivierten Zustandes quantitativ beschreibbar. Die Reaktion kommt allerdings nach Erreichen der Sättigung nicht zum Stillstand, sondern schreitet mit geringer Reaktionsgeschwindigkeit fort. Untersuchungen an einem ausgewählten Borosilicatglas (R7T7) in konzentrierten Salzlösungen unter hydrothermalen Bedingungen (110° bis 190°C) haben gezeigt, daß die Langzeitkorrosionsrate nach Erreichen der Kieselsäuresättigung in

Lösung temperatur- und zeitabhängig ist und von weiteren Einflußgrößen (Lösungszusammensetzung) abhängt. Die der Langzeitrate zugrundeliegenden Prozesse sind noch nicht ausreichend untersucht worden, um eine quantitative Beschreibung vorzulegen. Hier wird ein interessantes Gebiet zukünftiger Forschung über die Korrosion von Gläsern gesehen.

Neben der Reaktionskinetik sind auch die chemischen Reaktionen in den Korrosionslösungen eingehend untersucht worden. Die große Zahl von Komponenten im Glas bedingt, daß eine Vielzahl von Alterationsprodukten entsteht. Diese Verbindungen können Wirtsphasen für Radionuklide sein, was für die Beurteilung der Mobilität der Radionuklide im Endlager wichtig ist. Andererseits können zumindest einige Phasen unter Verbrauch von Kieselsäure in der Lösung Einfluß auf die Korrosionsrate des Glases nehmen. Dieser Zusammenhang und die Bildung von Alterationsphasen ganz allgemein lassen sich durch Rechenprogramme quantitativ beschreiben, in denen thermodynamische Größen (freie Bildungsenthalpien) mit gemessenen kinetischen Konstanten verknüpft werden. Auf diese Weise läßt sich für verdünnte wässrige Lösungen der Reaktionsweg, d. h. die Sequenz der Bildung neuer Phasen als Funktion des Reaktionsfortschritts und der Zeit berechnen.

Ein besonderes Problem besteht in der Notwendigkeit, das Langzeitverhalten ( $>10^4$  Jahre) der Gläser anhand der Kurzversuche im Labor zu beschreiben und zu verifizieren. Hierzu haben sich natürliche Gläser als geeignete Materialien erwiesen. Untersuchungen an vulkanischen Gläsern haben gezeigt, daß Basaltgläser in vielen Fällen ein zu den Borosilicatgläsern analoges Korrosionsverhalten zeigen. Dies wird belegt durch

- a) die Bildung ähnlicher oder derselben Alterationsprodukte und Oberflächenmorphologien im Laborexperiment;
- b) ähnliche oder dieselben Alterationsprodukte auf Basaltgläsern im Laborexperiment;
- c) Ähnlichkeiten in der beobachteten Sequenz der Alterationsprodukte mit der theoretisch für Basaltgläser zu erwartenden;
- d) vergleichbare hydrolytische Beständigkeit;
- e) Fortschreiten der Glasauflösung über lange Zeiten ( $>10^5$  Jahre).

Die Untersuchungen auf diesem Gebiet können keinesfalls als abgeschlossen angesehen werden.

Zur Simulation von Strahlungseffekten wurden Glasproben in Simulationsexperimenten Strahlendosen ausgesetzt, die den zu erwartenden Gesamtdosen ( $\alpha, \beta, \gamma$ ) entsprechen. Diese Untersuchungen

haben gezeigt, daß die Strahlung der inkorporierten Radionuklide nur einen geringen verschlechternden Einfluß (kleiner als ein Faktor fünf) auf die hydrolytische Beständigkeit des Glases hat.

Mechanische und thermische Eigenschaften spaltprodukthaltiger Borosilicatgläser sind gut untersucht. Die ermittelten bruchmechanischen Werkstoffkenngrößen lassen sich allerdings nur sehr bedingt zur Optimierung der Eigenschaften des Endprodukts nutzbar machen. Aufgrund der aus technisch-wirtschaftlichen Gründen bis heute unumgänglichen raschen Abkühlung der Glasblöcke im Schmelzverfahren ist mit Reißbildung und einer Oberflächenvergrößerung um mindestens den Faktor 10 gegenüber der geometrischen Oberfläche zu rechnen. Dieser Faktor geht linear in die Korrosionsrate ein, weswegen wiederum der Übergang zu pulvertechnologischen Verglasungsverfahren (Sintertemperatur  $\approx 0,65 \times$  Schmelztemperatur) von Vorteil sein dürfte.

Mit den spaltprodukthaltigen Blei-Eisen-Phosphatgläsern (LIP-Gläser) ist eine neue Gruppe von Gläsern entdeckt worden, die als Alternative zu den Borosilicatgläsern interessant sind. Dies gilt allerdings mit Einschränkungen. Die LIP-Glasschmelzen sind zwar weniger korrosiv als die der früher untersuchten und dann aufgegebenen Natriumphosphatgläser. Ihre Herstellungstemperaturen sind um ca.  $100^\circ\text{C}$  niedriger als die der Borosilicatgläser. LIP-Gläser lassen sich unter technisch realisierbaren Bedingungen abkühlen, ohne zu kristallisieren und haben zumindest in Wasser bei  $90^\circ\text{C}$  eine deutlich höhere hydrolytische Beständigkeit als die entsprechenden Borosilicatgläser. Bei höheren Temperaturen geht jedoch die höhere Stabilität in Wasser, insbesondere aber in NaCl-Lösung, verloren. Unter hydrothermalen Bedingungen (bis  $190^\circ\text{C}$ ) sind die Borosilicatgläser, besonders in Salzlösungen, wesentlich stabiler als die LIP-Gläser. Die Phosphatgläser lösen sich in NaCl-Lösung auch bei  $90^\circ\text{C}$  in relativ kurzer Zeit auf, so daß sie als Abfallformen für ein Endlager in einem Salinar nicht in Betracht kommen. Der Stabilitätsvorteil dürfte aber bei Lagerung in granitischer Umgebung bei niedrigen Temperaturen zum Tragen kommen.

Der Kenntnisstand über den Korrosionsmechanismus der LIP-Gläser ist wesentlich geringer als der für die Borosilicatgläser. Entsprechende experimentelle Arbeiten sind wissenschaftlich reizvoll und könnten im Zusammenhang mit den sicherlich noch über längere Zeit fortzusetzenden Arbeiten zur Langzeitkorrosion der Borosilicatgläser durchgeführt werden. Die Bedeutung der LIP-Gläser als Abfallform für radioaktive Abfälle ist gering. Die Herstellung von LIP-Gläsern im technischen Maßstab ist nie in Angriff genommen worden. Hierfür bestehen auch in absehbarer Zukunft keine Aussichten, da die Verglasungstechnologie für Borosilicatglas verfügbar und im Einsatz ist.

Für radioaktive Abfälle sind eine ganze Reihe von Abfallformen entwickelt worden, von denen bis heute allerdings nur eine, nämlich Borosilicatglas, praktische Anwendung gefunden hat. Die anderen Abfallformen könnten potentiell auch für die Konditionierung nichtnuklearer Abfälle interessant sein. Für bestimmte nichtnukleare Abfälle (Filterstäube, Kesselaschen) sind Verfahren in der Entwicklung, die entweder die Verglasung des Abfalls als Ganzes oder die Verglasung und gleichzeitige Abtrennung der umweltgefährdenden Schwermetalle zum Ziel haben. Die glasigen Endprodukte sollen entweder endgelagert oder als Wirtschaftsgüter im Straßenbau oder anderswo Verwendung finden. Die abgetrennten Schwermetallverbindungen sollen zu Metallen aufgearbeitet werden.

Ein Vergleich der charakteristischen Merkmale der nuklearen und nichtnuklearen Abfälle zeigt, daß aus wirtschaftlichen Gründen nur die Verglasung und damit Glas als Endprodukt in Frage kommen dürfte, von Sonderfällen abgesehen. Allerdings können eine Reihe von Untersuchungsmethoden zur besseren Charakterisierung der Glasschmelzen (Viskosität und Kristallisation) und der Endprodukte (hydrolytische Beständigkeit) aus dem Nuklearbereich übernommen werden. Insbesondere eine detaillierte Untersuchung der hydrolytischen Langzeitbeständigkeit dürfte im Hinblick auf den Einsatz der Endprodukte als Wirtschaftsgüter (z. B. als Baustoffe oder Zusatzstoffe) wichtig sein.



<b>I</b>	<b>Borosilicatgläser für radioaktive Spaltproduktkonzentrate</b>	
<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Entwicklung und Überblick</b>	<b>3</b>
<b>3</b>	<b>Glaszusammensetzungen</b>	<b>26</b>
3.1	Herstellbarkeit von spaltprodukt-haltigen Borosilicatgläsern	29
3.2	Chemische Zusammensetzung der Abfall-lösungen und radioaktiver Zerfall	36
<b>4</b>	<b>Hydrolytische Beständigkeit</b>	<b>40</b>
4.1	KenngroÙe Glaszusammensetzung	43
4.2	KenngroÙe Lösungszusammensetzung	46
4.3	KenngroÙe pH-Wert	50
4.4	KenngroÙe Strömungsgeschwindigkeit	51
4.5	KenngroÙe Temperatur	56
4.6	KenngroÙe Umhüllungsmaterial	59
4.7	KenngroÙe Strahlenschäden	61
4.8	KenngroÙe Entglasung	69
4.9	KenngroÙe Oberflächenschichten	74
4.10	Korrosionsmechanismen	86
4.11	Korrosionsphänomene an natürlichen Gläsern (Natürliche Analoge)	106
<b>5</b>	<b>Strahlungseffekte</b>	<b>118</b>
5.1	Die Strahlung und ihre Wirkung	119
5.2	Ergebnisse und Diskussion	121

	Seite
<b>6 Phasenumwandlungen</b>	132
6.1 Entmischung	133
6.2 Entglasung	139
6.3 Edelmetallausscheidung	143
<b>7 Mechanische Eigenschaften</b>	145
<b>8 Zusammenfassung</b>	149
<b>II Phosphatgläser für radioaktive Spaltprodukt- konzentrate</b>	
<b>1 Einleitung</b>	151
<b>2 Hydrolytische Beständigkeit</b>	153
<b>3 Zusammenfassung</b>	166
<b>III Glas oder keramische Abfallformen für nichtradioaktive Abfälle ?</b>	
<b>1 Einleitung</b>	167
<b>2 Stand der Entwicklung</b>	169
<b>3 Zur Auswahl von Abfallformen</b>	170
<b>4 Materialuntersuchungen - Ein Ausblick</b>	174
<b>5 Zusammensetzung</b>	177
<b>Literaturverzeichnis</b>	178

# **I        Borosilicatgläser für radioaktive          Spaltproduktkonzentrate**

## **1        Einleitung**

Die Verwendung von silikatischen Gläsern zur Immobilisierung von flüssigen hochradioaktiven Spaltproduktkonzentraten aus der Kernbrennstoff-Wiederaufarbeitung hat sich, im Vergleich zu anderen Materialien, weltweit durchgesetzt. Glasrezepturen und Anlagen zur fernbedienten Herstellung derartiger Gläser werden seit über 30 Jahren entwickelt. Die erste industrielle Verglasungsanlage ist 1978 in Frankreich in Betrieb gegangen. Die Verwendung von Phosphatgläsern wurde auch in Betracht gezogen, ist aber in der westlichen Welt aufgegeben worden. Nur in der Sowjetunion werden noch Phosphatgläser untersucht.

Alternativ zu den Gläsern sind eine ganze Reihe anderer Abfallformen entwickelt worden. Hierzu gehören insbesondere mehrphasige Keramiken und Glaskeramiken. Von diesen Materialien ist nur eines, Synroc, eine australische Erfindung, bis zur technischen Reife entwickelt worden. Seine Machbarkeit unter den Bedingungen der Fernbedienung ist noch nicht demonstriert worden, ist aber in den nächsten Jahren als sowjetisch-australisches Gemeinschaftsprojekt in der Sowjetunion vorgesehen. Dessen ungeachtet, wird die führende Rolle des Verglasungsverfahrens erhalten bleiben, da entsprechende Anlagen auch in England und in den Vereinigten Staaten von Amerika in Betrieb gehen werden. Die herausragende Stellung des Glases läßt sich durch die Unempfindlichkeit dieses amorphen Stoffes gegenüber Schwankungen der chemischen Abfallzusammensetzung erklären. Selbst größere Änderungen der Glaszusammensetzung, wie sie bei der Verglasung von Abfall aus MTR-Brennelementen gegenüber oxidischen Brennstoff auftreten, haben auf den Verglasungsprozess nur geringen Einfluß. Ebenso können die Eigenschaften der Endprodukte durch Anpassung der Zusammensetzung der glasbildenden Zuschläge in engen Grenzen konstant gehalten werden. Die Tatsache, daß die Herstellung von konventionellen Gläsern eine große Tradition hat, ist kaum ein Grund für deren Bevorzugung. Die Handhabung großer Mengen an hochradioaktiven Stoffen machte die Entwicklung völlig neuer

Schmelzöfen, Dosier- und Abfüllvorrichtungen erforderlich, die möglichst wartungsfrei unter Fernbedienung betrieben werden müssen.

In den einzelnen Kapiteln dieser Arbeit wird kurz die historische Entwicklung der Arbeiten zur Verglasung dargestellt. Daran schließt sich eine Abhandlung der Auswahlkriterien für bestimmte Glaszusammensetzungen an. In den Kapiteln über die Glaseigenschaften werden die möglichen und tatsächlichen Veränderungen der Gläser unter dem Einfluß wässriger Lösungen sowie von Strahlung, Wärme und Temperaturgradienten, abgehandelt. Die Aktivitätskonzentration der Gläser ist so hoch, daß es zu erheblicher Selbsterhitzung und Selbstbestrahlung kommt. Alle Glaseigenschaften, die nicht direkt die hydrolytische Beständigkeit betreffen, werden im Hinblick auf eine mögliche Verschlechterung derselben untersucht und entsprechende Ergebnisse vorgestellt. So können Phasentransformationen wie z. B. Entmischung im flüssigen Zustand und Kristallisation zum Auftreten von mehr oder weniger gut wasserlöslichen Phasen führen. Thermisch induzierte Spannungsfelder können Rißbildung zur Folge haben, die mit einer Oberflächenvergrößerung und entsprechend erhöhtem Angriff durch Wasser einhergeht. Auch Strahlungseffekte können durch Verlagerung und Lösen chemischer Bindungen Einfluß auf die hydrolytische Beständigkeit nehmen. Die hydrolytische Beständigkeit ist ein direktes Maß für die Fähigkeit des Glases, das Radioaktivitätsinventar langfristig einzuschließen. Ein gutes wissenschaftlich fundiertes Verständnis des Korrosionsmechanismus und eine quantitative Beschreibung der sich bildenden Korrosionsprodukte sind die einzige Grundlage für eine Beschreibung des Langzeitverhaltens eines Glases im Kontakt mit Wasser. Es gibt vulkanische Gläser, die in der Natur über lange Zeiten, bis zu  $10^7$  Jahre, durch Kontakt mit Wasser verwittert sind und die deshalb als natürliche Analoga für die hier zu betrachtenden silicatischen Gläser angesehen und untersucht wurden. Die Interpretation von Korrosionsphänomenen an diesen Materialien kann zur Verifizierung von Vorhersagen benutzt werden, die aus den vergleichsweise kurzzeitigen Experimenten abgeleitet wurden. Untersuchungen und Ergebnisse zu diesem Thema werden in einem besonderen Abschnitt behandelt und diskutiert.

## 2 Entwicklung und Überblick

Die Entwicklungsgeschichte zur Konditionierung flüssiger hochradioaktiver Lösungen, wie sie bei der Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen entstehen, ist in den einzelnen Ländern, die Kernenergie nutzen und Wiederaufarbeitung betreiben oder betreiben wollten, sehr unterschiedlich gewesen. Erst in letzter Zeit, etwa seit 1985, sind Ähnlichkeiten deutlich zu erkennen.

Wiederaufarbeitung wird nur noch von wenigen Ländern durchgeführt, z. B. England, Frankreich, Sowjetunion, USA und dort z. T. oder ausschließlich zu militärischen Zwecken, während sich andere Länder für Wiederaufarbeitung einschließlich Verglasung der hochaktiven Abfälle im Ausland entschieden haben, z. B. Deutschland, Belgien, Schweiz, Japan, oder nur direkte Endlagerung der abgebrannten Brennstäbe ohne Wiederaufarbeiten betreiben wollen, z. B. Kanada, Schweden, Spanien und USA.

In diesem Abschnitt wird ein kurzer Überblick über die Entwicklung, Charakterisierung und Anwendung von Gläsern gegeben, die als Verwehrformen für hochradioaktive Abfälle in den Ländern Bundesrepublik Deutschland, England, Frankreich, Japan, Kanada, Vereinigte Staaten von Amerika und Sowjetunion vorgesehen waren bzw. sind. In die Darstellung wurden auch die Verfahren und Einrichtungen zur Verglasung mit einbezogen. Der Abschnitt schließt mit einer Einführung in die Kapitel 3 bis 7, in denen die Glaseigenschaften behandelt werden.

In der Bundesrepublik Deutschland gab es vier Verfahren zur Verfestigung von hochradioaktiven Abfällen: Die "Verglasungsanlage für radioaktive Abfälle" (VERA) im Kernforschungszentrum Karlsruhe, "Fission Product Solidification" (FIPS) in der damaligen Kernforschungsanlage Jülich, "Phosphate Glass Solidification of Thorium-bearing Reprocessing Waste" (PHOTO), Firma Gelsenberg und "PAMELA", Firma Gelsenberg gemeinsam mit Eurochemic, Belgien. PAMELA wurde später von der Deutschen Gesellschaft zur Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen übernommen und bis zur technischen Reife gebracht.

Anfänglich war PAMELA ein Verfahren zur Herstellung von Vitromets, d. h. es wurden Phosphatglasperlen in Metall eingebettet (Heimerl 1975, Van Geel et al. 1976). Heute ist PAMELA, in abgewandelter Form, das von Deutschland großtechnisch eingesetzte Verglasungsverfahren, mit dem Borosilicatglas im Blockguß anstelle von Vitromets hergestellt wird. (PAMELA steht heute für Pilotanlage Mol zur Erzeugung lagerfähiger Abfälle).

Die ersten experimentellen Arbeiten zur Verfestigung hochradioaktiver Abfälle gehen auf die Mitte der 60-er Jahre zurück (Krause 1966, Guber 1970). Die Entwicklung einer Testanlage für inaktive Versuche mit einer Dosierrate für flüssigen Abfall von 10 - 25 l/h begann 1965 in Karlsruhe (Guber et al. 1973). Es handelte sich dabei um einen kontinuierlichen Prozeß mit Sprühkalzinator, Abgasbehandlung, einem widerstandsbeheizten Schmelzofen mit Auslauf im Boden und Gefrierverschluß. Es wurde ein Borosilicatglas bei einer Herstellungstemperatur von 1100°C produziert und in Stahlkokillen abgelassen. Eine weitere Verglasungsanlage, VERA 2, wurde für den Betrieb unter Fernbedienung in heißen Zellen konzipiert. Eine kleinere Version dieser Anlage wurde gebaut und in zwei heißen Zellen installiert und betrieben (Rudolph et al. 1973). Eine heiße Anlage VERA 2 im technischen Maßstab wurde nicht errichtet. Die Bau- und Betriebserfahrungen einer inaktiven Testanlage wurden im Rahmen des PAMELA-Projekts verwertet (siehe unten). Arbeiten zur Entwicklung und Charakterisierung von Borosilicatgläsern wurden im Kernforschungszentrum Karlsruhe (Rudolph 1973) und im damaligen Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung in Berlin (Heimerl et al. 1979) durchgeführt.

FIPS war ein Verfahren zur Herstellung von Borosilicatglas, PHOTO zur Herstellung von Phosphatglas. Mit beiden sollten thoriumhaltige Abfallösungen verglast werden. Über Ergebnisse und Erfahrungen mit beiden Verfahren wurde von Halaszovich et al. (1973) berichtet. Im FIPS-Verfahren wird ein Walzentrockner benutzt, der die Mischung aus denitrierter Spaltproduktlösung und Glasbildnern trocknet und in einen Metalltiegel überführt, der gleichzeitig Schmelzgefäß und Lagerbehälter für das Glas ist. Aufbauend auf diesen Experimenten wurde 1972 eine weitere Anlage, FIPS II, in einer heißen Zelle aufgebaut und betrieben (Halaszovich et al. 1976). Erste radioaktive Versuche (1 kg/h

Glas) wurden im Jahre 1974 durchgeführt. Hergestellt wurde ein Borosilicatglas folgender Zusammensetzung:  $\text{SiO}_2$ : 38,  $\text{B}_2\text{O}_3$ : 22,  $\text{CaO}$ : 15,  $\text{Na}_2\text{O}$ : 5 Gew.% und 20 Gew.% unter Verwendung des sog. LEWC (Low Enriched Waste Concentrate) aus der Eurochemic Wiederaufarbeitungsanlage in Mol, Belgien. Die Schmelztemperaturen betragen  $1150^\circ$  bis  $1200^\circ\text{C}$ , die spezifische Aktivität des Glases 6000 Ci/kg. FIPS II stellt eine verbesserte Version von FIPS I dar, in der einzelne Prozeßschritte überwacht und Verfahren zur indirekten Qualitätssicherung des Glasprodukts entwickelt und getestet werden konnten (Halaszovich et al. 1979, Dix et al. 1981).

Sämtliche Forschungs- und Entwicklungsarbeiten auf dem Gebiet der Verfestigung von hochradioaktiven Abfalllösungen und zur Glasentwicklung und -untersuchung wurden 1977 in der Bundesrepublik in einem gemeinsamen Vorhaben zusammengefaßt, um eine Pilotanlage auf der Grundlage des PAMELA-Verfahrens zu errichten. Über entsprechende Arbeiten dazu wurde von Weisenburger (1979) und anderen (Weisenburger et al. 1979, Heimerl 1979, Schiewer 1979, Grünewald und Weisenburger 1981, Weisenburger 1981, Heimerl 1981, van Geel 1981, Lutze et al. 1981, Grünewald et al. 1984, Bähr et al. 1984) berichtet.

Die Verglasungsanlage PAMELA wurde zwischen 1981 und 1984 in Mol, Belgien, bei der Eurochemic errichtet, um zunächst  $47 \text{ m}^3$  des dort gelagerten flüssigen Abfalls vom Typ LEWC mit einer Gesamtaktivität von  $2.4 \times 10^{17} \text{ Bq}$  in ein Borosilicatglas einzuschmelzen. Mit PAMELA wurde ein kontinuierlicher Verglasungsprozeß realisiert.

Kontinuierliche, direkte Verglasung von flüssigen Abfällen in einem keramischen Schmelzofen wurde zum ersten Male 1962 in Risø in Dänemark untersucht (Brodersen und Larsen 1966). Der flüssige Abfall und eine Glasfritte werden bei PAMELA in getrennten Strömen gleichzeitig in einen elektrisch direktbeheizten keramischen Schmelzofen eingespeist. Der Schmelzer ist mit zwei Auslaufsystemen für die Glasschmelze ausgerüstet, einem Überlauf und einem Auslauf im Boden. Der Überlauf liefert Schmelze für eine Perlenproduktionseinheit. Über den Bodenauslauf wird der Blockguß vorgenommen. Mit der Perlenproduktionseinheit werden Glasperlen mit einem Durchmesser

von 0.5 cm hergestellt, die dann in Blei eingebettet werden (Lutze und Ewing 1988). Auch andere Metalle wurden als Matrixphasen in Betracht gezogen (Ondracek 1983, 1984, 1987). Die Technik zur Herstellung von Vitromets mit Borosilicatglas in großem Maßstab wurde zwischen 1978 und 1984 von der Deutschen Gesellschaft zur Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen in Zusammenarbeit mit Eurochemic entwickelt. (Scheffler et al. 1984). Eine ausführliche Beschreibung der Anlage findet man bei Höhle et al. (1985). Versuche mit simulierten, nichtradioaktiven Abfallzusammensetzungen wurden 1984 begonnen, während die Anlage im Oktober 1985 in den "Heißbetrieb" ging. Bis Mai 1986 wurden 64 Tonnen radioaktives Glas produziert und 411 Kanister mit je 154 - 157 kg Glas gefüllt. Außerdem wurden 8,8 Tonnen Perlen produziert und damit 100 Vitrometblöcke hergestellt. Seit Oktober 1986 wird die Anlage zur Verfestigung von weiteren 800 m<sup>3</sup> Abfall vom Typ "MTR" eingesetzt, der Ende 1991 verglast sein wird. Über die Zusammensetzung und Eigenschaften des inaktiven PAMELA-Borosilicatglases für den LEWC-Abfall hat Schiewer (1986) berichtet. Nach 1991 soll in der Anlage in Mol der in Karlsruhe bei der Wiederaufarbeitungsanlage für Kernbrennstoffe (WAK) lagernde flüssige, hochaktive Abfall (60 m<sup>3</sup>) verglast werden.

Die Entwicklung auf dem Gebiet der Verglasung hochradioaktiver Abfälle war in der Bundesrepublik von der Absicht geprägt, Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen in industriellem Maßstab zu betreiben. Nach der Aufgabe dieses Zieles im Jahre 1988 hat sich die Situation grundlegend geändert. Bis auf die bei der Wiederaufarbeitungsanlage in Karlsruhe lagernde Lösung gibt es in Deutschland keinen Bedarf mehr für Verglasung von radioaktiven Abfällen. Abfälle, die bei der Wiederaufarbeitung von deutschem Brennstoff im Ausland (England und Frankreich) anfallen, werden dort verglast und in dieser Form zur Endlagerung nach Deutschland zurückgeführt.

In England stammt der größte Teil des radioaktiven Abfalls aus der Wiederaufarbeitung von Magnox-Kernbrennstoff aus Reaktoren, die seit 1956 betrieben werden. Wiederaufarbeitungsanlagen gibt es in Sellafield und in Dounreay. Insgesamt werden bis zum Ende dieses Jahrzehnts 4600 m<sup>3</sup> an flüssigem hochaktiven Abfall anfallen (Wilkinson 1985). Gegenwärtig wird die Zwischen-



lagerung von verglastem Abfall als kostengünstiger im Vergleich zur Lagerung von flüssigem Abfall betrachtet (Wedd 1984).

Forschungs- und Entwicklungsarbeiten auf dem Gebiete der Verglasung und der Entwicklung und Charakterisierung entsprechender Gläser gehen in England bis in die 50er Jahre zurück. Amphlett (1958) berichtet über mineralische Ausgangsstoffe, die bei 1500°C zu blasenfreien Gläsern geschmolzen werden können. Durch Zusatz von Borax konnte der Schmelzpunkt auf 1000°C gesenkt werden. Schmelztemperaturen zwischen 1000° und 1200°C sind optimal im Hinblick auf die Verflüchtigung von radioaktiven Elementen sowie für die Begrenzung der Korrosion metallischer Schmelzgefäße einerseits und gute hydrolytische Beständigkeit der Produkte andererseits. Das Hauptinteresse lag auf der Entwicklung von Gläsern zur Verfestigung von stark aluminium-, uran- und eisenhaltigen Abfällen. Glaszusammensetzungen wurden aus den ternären Systemen  $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  und  $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  ausgewählt. Die Abfallgehalte betragen bis zu 30 Gew% (Grover und Chidley 1960). Neben den Borosilicatgläsern wurden auch Phosphatgläser untersucht (Johnson et al. 1965), die jedoch wegen ihrer hohen Korrosivität gegenüber metallischen Schmelzgefäßen bald eliminiert wurden. Eine Zusammenfassung der Arbeiten zum Stand der Verglasung von hochaktiven Abfällen in England und weltweit wurde von Amphlett (1961) veröffentlicht.

Bereits im Jahre 1960 haben Elliot et al. (1961) Arbeiten über einen technischen Prozess zur Verglasung von radioaktiven Spaltprodukten in Glas veröffentlicht. Zwischen 1958 und 1962 wurde ein Verglasungsprozeß, FINGAL (Fixation in Glass of Active Liquors), ein sog. "pot process" entwickelt. Zwei Anlagen dieser Art, eine mit Fernbedienungseinrichtungen, wurden in Harwell gebaut und in den frühen 60er Jahren betrieben. Eine Beschreibung des Prozesses findet sich bei Elliot et al. (1963). Im FINGAL Verfahren wird Glas dadurch hergestellt, daß eine Spaltproduktlösung in verdünnter Salpetersäure zusammen mit Glasbildnern wie Quarz und Natriumtetraborat in einen 15 cm weiten und 150 cm langen Tiegel aus Edelstahl dosiert wird, der auf eine Temperatur von 1050°C erhitzt wird. Verdampfung, Denitrierung, Kalzinierung und Schmelzen finden in demselben Behälter statt. Auf diese Weise wurden Glasblöcke von je 50 l hergestellt und nach dem Abkühlen in einem Bunker gelagert. Um die Spaltpro-

duktmenge, die bei der Erzeugung von 20.000 MWe mit Hilfe von Kernenergie anfallen würde zu verglasen, würden zwei bis drei größere Anlagen dieser Art benötigt. Der Durchmesser der Metallzylinder sollte dann 30 cm und die Länge 240 cm betragen.

Mit der Pilotanlage, die 1962 in Betrieb genommen wurde und bis 1966 betrieben wurde, sind u. a. auch Kampagnen mit hochradioaktivem Wiederaufarbeitungsabfall aus Windscale (heute Sellafield) durchgeführt worden, in deren Verlauf  $1 \times 10^{15}$  Bq verglast wurden. In einem Versuch wurden  $5 \times 10^{14}$  Bq, die in 52 l Lösung enthalten waren, in 42 kg Borosilicatglas geschmolzen.

Während des Betriebs der aktiven Anlage wurden mit der inaktiven Anlage 25 Testkampagnen durchgeführt, um Gläser mit simulierten Spaltprodukten herzustellen. Ziel der Unternehmung war es, sowohl die technische Realisierung der Verglasung zu demonstrieren, als auch Erfahrung mit dem Umgang und über das Verhalten von Spaltprodukten im Prozeß zu gewinnen. Eines der wichtigen Ergebnisse war die Erkenntnis, daß die Entwicklung einer effizienten Abgasreinigungsstrecke und die Beurteilung des mechanischen Mitreißens von Partikeln in die Abgasstrecke nur möglich sind, wenn gewisse radioaktive Elemente, z. B. das flüchtige Ruthenium, in realistischen Konzentrationen vorliegen. Chemische und physikalische Eigenschaften der Gläser wurden an Laborproben untersucht. Trotz des fortgeschrittenen Stadiums der Untersuchungen wurden sämtliche mit öffentlichen Geldern geförderten Arbeiten zur Verglasung Ende der 60er Jahre suspendiert, mit der Begründung, daß gute Langzeiterfahrungen mit der Lagerung von radioaktiven Abfällen in flüssiger Form gemacht wurden. Diese Haltung änderte sich 1972 wieder, und die Arbeiten am FINGAL-Verfahren wurden wiederaufgenommen. Das Verfahren wurde modifiziert, im Maßstab vergrößert und dann unter dem Namen HARVEST (Highly Active Residue Vitrification Experimental Studies) bekannt. Eine Pilot-Anlage HARVEST wurde in Harwell gebaut und von 1975 bis 1980 betrieben. Das Grundkonzept von FINGAL, ein Schmelztiegel, in dem sämtliche Prozeßschritte nacheinander ablaufen, wurde beibehalten. Typische Glaszusammensetzungen, die verwendet wurden, waren: Glas M9:  $\text{SiO}_2 = 40.6$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3 = 22$ ,  $\text{Li}_2\text{O} = 4$ ,  $\text{Na}_2\text{O} = 8.2$ , Abfalloxide: 25.3 und Glas M 20:  $\text{SiO}_2 = 52.6$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3 = 12.3$ ,  $\text{Li}_2\text{O} = 3.4$ ,  $\text{Na}_2\text{O} = 7.6$ ,

Abfalloxide: 24.1, alle Angaben in Gewichtsprozent.

Die Herstellungstemperaturen lagen für diese Gläser zwischen 900° und 1000°C. Das Abfalloxidgemisch enthielt größere Mengen an Magnesium, was sich günstig auf die chemische Stabilität des Glases auswirkte.

Im HARVEST-Verfahren wurden, im Vergleich zu FINGAL, größere Schmelzgefäße, zylindrische Kanister, von 45 bis 60 cm Durchmesser verwendet und Glasmengen von bis zu 1 Tonne je Kanister abgefüllt.

Morris und Chidley (1976) haben die neue Anlage beschrieben und über erste Betriebserfahrungen berichtet. Warner et al. (1976) haben eine Arbeit über die in England vorhandenen experimentellen Einrichtungen zur Verglasungstechnik verfaßt, die auch eine Bewertung der Glasprodukte enthält. Arbeiten, die sich auf spezielle Aspekte des HARVEST Verglasungsverfahrens beziehen, wurden von Morris (1979) über Wärmeübergangsprobleme sowie von Morris et al. (1981) über die Einspeisung der Abfälle veröffentlicht. Probleme und Möglichkeiten der Mikrowellenheizung im Glasschmelzprozeß wurden von Hardwick et al. (1981) behandelt.

Ende der 70er Jahre wurde in Sellafield eine kleine 5 kg Anlage vom Typ Harvest errichtet, um inaktive Gläser herzustellen. Im Anschluß daran war geplant, eine inaktive und eine aktive Anlage vom Typ HARVEST im Maßstab 1:1 zu errichten (Johnson 1979). Im Jahre 1981 ließ British Nuclear Fuels Ltd., BNFL, eine vergleichende Studie über HARVEST und das französische AVM Verfahren anfertigen und entschied daraufhin, das bereits technisch erprobte französische Verfahren zu übernehmen. Ein weiteres Entscheidungskriterium war die sofortige Verfügbarkeit, wodurch mit der Verglasung der flüssigen Abfälle in Sellafield zum frühest möglichen Zeitpunkt begonnen werden konnte. Durch den Kauf der französischen Technik und die Errichtung der Windscale Vitrification Plant, WVP, wurde die weitere eigene Entwicklung auf diesem Gebiet zurückgestellt. Die inzwischen fertiggestellte WVP besteht aus zwei parallelen Verglasungslinien gleicher Größe, mit der 240 m<sup>3</sup>/a flüssiger Abfall verfestigt werden können. Die Glaszusammensetzungen, sog. MW Gläser (MW steht für Magnox Waste), werden in England entwickelt. Es handelt sich wie bisher um Borosilicatgläser. Die Glasbildner und die Abfallkonzentrationen sind an die Zusammensetzungen des englischen Abfalls

angepaßt, der bei der Wiederaufarbeitung von Magnox-Brennelementen und in Zukunft auch von oxidischen Brennstoffen entsteht.

Am Dounreay Standort wird die Lagerung der Abfälle in flüssiger Form in Tanks fortgesetzt und eine Entscheidung über deren Verfestigung erst getroffen, nachdem in Sellafield ausreichend Erfahrung mit der Verglasung gesammelt wurde.

In Harwell werden F+E Arbeiten zur Bewertung und Verfolgung anderer Techniken und Abfallformen durchgeführt. Ein direkt elektrisch beheizter keramischer Schmelzofen ist bereits konstruiert worden (Robinson und Fowler 1981) und es besteht eine Zusammenarbeit mit Australien (Australian National Science and Technology Organization, ANSTO) über die Herstellung und Charakterisierung radioaktiver SYNROC-Proben (Wilkinson 1985). Auf diese Weise soll das Potential der wohl aussichtsreichsten Alternative zum Borosilicatglas bewertet werden. Synroc ist eine Keramik, die im wesentlichen aus drei kristallinen Phasen, Zirkonolit, Hollandit und Perovskit besteht. Dabei handelt es sich um chemisch sehr stabile, d. h. korrosionsbeständige Phasen, in deren Gittern die Spaltprodukt- und Aktinidenelemente gelöst sind (Ringwood, A.E. et al., in Lutze und Ewing, 1988)

In Frankreich wurde, wie in anderen Ländern der radioaktive Abfall aus der Brennstoffwiederaufarbeitung zunächst in Tanks in flüssiger Form gelagert. Die Abfälle haben unterschiedliche chemische Zusammensetzung, je nach Art der aufbereiteten Kernbrennstoffe. Aus diesem Grunde wurde frühzeitig nach einer einzigen Abfallform gesucht, in der sämtliche Abfälle verfestigt werden konnten. Anfänglich wurden Experimente mit einer Reihe von kristallinen Stoffen durchgeführt. Diese Arbeiten wurden aber bald zugunsten des Werkstoffs Glas aufgegeben. Die Arbeiten zum Glas führten dann in gerader Linie von Experimenten mit inaktiven und aktiven Gläsern im Labor- und im halbtechnischen Maßstab zum Bau einer industriellen Anlage und deren Einsatz im eigenen Lande und im Ausland (England).

Bonniaud et al. (1958) haben über die frühen Arbeiten zur Inkorporierung von Spaltprodukten in kristalline Körper, wie synthetische Glimmer (Kalium- und Natrium-Fluorophlogopit,  $K_2Mg_6(AlSi_3)_2O_{20}F_4$  und  $Na_2Mg_6(AlSi_3)_2O_{20}F_4$ ) und Silicatgläser berichtet. Die Autoren haben auch Calciumaluminosilicate und

Boratgläser und Natrium- und Kalium-Aluminosilicatgläser untersucht. Über erste Verglasungsexperimente in heißen Zellen wurde von Bonniaud (1961) berichtet. Dabei wurden Glasproben hergestellt, die folgende typische Zusammensetzung hatten:  $\text{Na}_2\text{O} = 14.7$ ,  $\text{SiO}_2 = 60.8$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 11.4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 11.5$ ,  $\text{CaO} = 0.8$ ,  $\text{K}_2\text{O} = 0.8$  (Angaben in Gewichtsprozent). Eine kleine Pilotanlage zur Verglasung radioaktiver Abfälle mittels eines kontinuierlichen Prozesses wurde in Saclay gebaut und betrieben (Cohen 1961).

Diese frühen Untersuchungen fanden ihren Abschluß durch die Auswahl von Borosilicatgläsern als die für den vorgesehenen Zweck geeignetsten Materialien. Phosphathaltige Borosilicatgläser wurden als Variante mit in die Untersuchungen eingeschlossen, um auch stärker Molybdän-haltige Abfälle verglasen zu können, ohne daß die für Borosilicatgläser typische Auscheidung einer Molybdän-reichen Phase auftritt.

Über praktische Erfahrungen mit zwei Verglasungsverfahren haben Bonniaud und Rancon (1963) berichtet. Beim ersten Verfahren wird ein kontinuierlicher Prozeß verwendet, bei dem die Abfalllösung in einem Drehrohrofen kalziniert und dann zusammen mit Glasbildnern in einen Schmelztiegel dosiert wird. Die Glasschmelze wird durch ein Überlaufrohr abgelassen, das sich im Boden des Tiegels befindet. Das zweite Verfahren ist ein Topfprozeß. Hier werden Glasfritte, ein gelierender Ton und Abfalllösung in den Schmelztopf dosiert und kalziniert bei gleichzeitig fortgesetzter Dosierung. Das Kalzinat wird dann im gefüllten Topf zu einem Glas geschmolzen. Die Schmelze wird durch einen Gefrierverschluß, der sich im Boden des Topfes befindet, in einen Lagerbehälter abgelassen.

Im Jahre 1968 wurden die Arbeiten von Fontenay-aux-Roses nach Marcoule verlagert und Verglasungsversuche mit radioaktiven Lösungen durchgeführt, die aus der dortigen Wiederaufarbeitungsanlage stammten. Bereits 1965 wurde für den Topfprozeß eine Pilot-Verglasungsanlage, PIVER (Pilote Verre), geplant, die 1967 in Marcoule vollendet wurde. Zwischen 1969 und 1972 wurden 10 Tonnen radioaktives Glas hergestellt, die in 90 kg Portionen in Metallkanister abgefüllt wurden (Bonniaud et al. 1968, 1973). Die spezifische Aktivität des Glases betrug  $3000 \text{ Ci/l}$  ( $10^{14} \text{ Bq/l}$ ). 1979 wurde PIVER noch einmal betrieben, um Abfälle aus der Wiederaufarbeitung von Schnellbrüter-Brennelementen zu verglasen. 1980

wurde PIVER endgültig stillgelegt. Die Erfahrungen mit PIVER wurden umgesetzt in den Bau einer weiteren Verglasungsanlage, AVM, Atelier de Vitrification de Marcoule, in der das oben angesprochene kontinuierliche Verfahren verwendet wurde. Über Planung und Entwicklung von AVM ist kontinuierlich in der Literatur berichtet worden (Jouan und Sombret 1975, Bonniaud et al. 1975, Jouan et al. 1976, Redon 1976). Die Anlage wurde 1978 in Betrieb genommen (Damette et al. 1985). Bis März 1986 wurden  $1030 \text{ m}^3$  flüssige hochradioaktive Abfälle mit einer Gesamtaktivität von  $7.1 \times 10^{18} \text{ Bq}$  verglast und 1350 Kanister gefüllt. Jeder Kanister enthält 150 l (360 kg) Borosilicatglas und hat einen Durchmesser von 50 cm.

In La Hague wurden zwei weitere Verglasungsanlagen mit den Bezeichnungen R7 und T7, analog zu der in Marcoule gebaut, von denen eine, R7, 1990 in den aktiven Betrieb gegangen ist. Beide Anlagen haben größere Glasproduktionsraten als AVM, 25 kg/h statt 15 kg/h. R7 und T7 bestehen aus je drei parallelen Verglasungslinien, so daß pro Anlage eine Produktionskapazität von 75 kg/h erreicht wird.

In Japan gehen die Arbeiten über die Behandlung hochradioaktiver Abfälle auf die frühen 70er Jahre zurück, Nakajima (1973) und Nagai (1974). Wie in anderen Ländern wurde der flüssige Abfall aus der Wiederaufarbeitung abgebrannter Kernbrennstoffe in Tokai-Mura zunächst in Tanks zwischengelagert, mit der Absicht daraus später chemisch korrosionsresistente feste Abfallformen herzustellen. Die endgültige Entscheidung zur Verfestigung dieser Abfälle wurde 1976 von der Japanese Atomic Energy Commission getroffen. Die Firma "Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation", PNC, führt seitdem die Arbeiten zur Entwicklung und Erprobung entsprechender Verfahren durch (Miyanaga et al. 1983). Als Abfallform für die Endlagerung wurde wie praktisch überall in der Welt Borosilicatglas gewählt und entsprechende Materialuntersuchungen im Labor durchgeführt (Torata et al. 1981). Im technischen Bereich wurden von PNC in Tokai-Mura zwei Verglasungsanlagen errichtet, eine mit einem elektrisch direktbeheizten keramischen Glasschmelzofen, die andere mit einem induktionsbeheizten (Hochfrequenz im Megahertzbereich) Schmelzer. Mit dem erstgenannten Ofen konnten 45

kg/h, mit dem zweiten 5 kg/h Glas hergestellt werden. Komponenten- und Verfahrensentwicklung für den direktbeheizten Ofen wurde mit der sog. "Engineering Test Facility", ETF, und der "Mock-up Test Facility", MTF, betrieben. Im Hinblick auf die Herstellung möglichst korrosionsresistenter Gläser wurden, im Gegensatz zu den in anderen Ländern üblichen Schmelztemperaturen von 1100°C bis 1150°C, Temperaturen von 1200°C bis 1350°C gewählt. Wie aus anderen Untersuchungen bekannt und auch für diese Anlage zu erwarten war, wurde erhebliche Korrosion an den Wannensteinen beobachtet (Nagaki et al. 1979). Sämtliche Verglasungsversuche wurden mit simulierten, d. h. inaktiven Spaltproduktlösungen durchgeführt. Untersuchungen mit radioaktiven Lösungen wurden bisher nur im Labormaßstab in einer sog. "Chemical Processing Facility", CPF, gemacht. Untersuchungsergebnisse finden sich bei Sasaki et al. (1984, 1986) und Uematsu (1986). Im Jahre 1987 wurde mit dem Bau einer Verglasungsanlage begonnen, in der die hochradioaktiven Abfälle der Tokai-Mura Wiederaufarbeitungsanlage verglast werden sollen.

Wie in England werden auch in Japan Arbeiten über alternative bzw. fortgeschrittene Verwehrformen, z. B. SYNROC (Murakami 1985, Mitamura et al. 1986) und keramische Produkte in Metallmatrix (Okui 1984), für die Endlagerung hochaktiver Abfälle durchgeführt.

Aufgrund von Wiederaufarbeitungsverträgen zwischen Japan und der Firma Cogema in Frankreich und British Nuclear Fuel Ltd. in England, muß Japan verglaste Abfälle aus diesen Ländern zurücknehmen und endlagern. Deshalb werden in Japan auch Untersuchungen zum Verhalten derartiger Gläser unter Endlagerbedingungen z. B. solchen, die in einer granitischen, geologischen Formation vorherrschen, durchgeführt (Werme et al. 1990).

In Kanada wurden die Forschungs- und Entwicklungsarbeiten auf dem Gebiet der Behandlung hochaktiver Abfälle durch ein 1982 verabschiedetes Zehnjahresprogramm der Regierung festgelegt. Die Verfestigung von Spaltproduktlösungen und die Charakterisierung von Abfallformen sind Bestandteil dieses Programms. Die Abfälle bestehen entweder aus abgebrannten CANDU-Brennelementen (CANada Deuterium Uranium) oder aus Spaltproduktlösungen aus der

Wiederaufarbeitung, sofern letztere in Kanada in Frage kommen sollte (Rummary et al. 1984). Zusammenfassungen der bisherigen Ergebnisse, die im Rahmen dieses Programms erzielt wurden, sind bei Hancox et al. (1986) und Sargent et al. (1986) zu finden.

Zu den untersuchten Verwehrformen gehören, neben dem abgebrannten Brennstoff, Glas, Glaskeramik und keramische Produkte (Hayward et al. 1983, Tait 1984). Ein besonderer Schwerpunkt bei diesen Arbeiten liegt auf der Erforschung der grundlegenden Mechanismen, die zur Freisetzung von Radioaktivität führen, wenn Abfallformen in Kontakt mit Wasser kommen.

In Kanada wurde bereits in den frühen 50er Jahren mit Arbeiten zur Verfestigung von radioaktiven Abfällen begonnen. Die ersten Gläser wurden aus einem  $\text{SiO}_2$ -armen Eruptivgestein, Nephelin-Syenit, einem Material, das in der Keramikindustrie sehr gebräuchlich ist, hergestellt (White und Lahaie 1955).

Nephelin-Syenit besteht aus Nephelin und zwei Feldspäten, Albit ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) und Microclin ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ). Dieser wurde mit Kalk als Flußmittel und mit den Spaltprodukten in salpetersaurer Lösung vermischt. Die Mischung wurde bei Temperaturen zwischen  $1250^\circ\text{C}$  und  $1350^\circ\text{C}$  geschmolzen. Glaszusammensetzungen findet man bei Watson et al. (1958). Typische Zusammensetzungen der Gläser waren  $\text{CaO}$  15 - 35 Gew% und 65 - 85 Gew% Nephelin-Syenit ( $\text{SiO}_2$  = 60.24,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  = 24.05,  $\text{Na}_2\text{O}$  = 10.03,  $\text{K}_2\text{O}$  = 5.01,  $\text{CaO}$  = 0.15,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  = 0.06,  $\text{MgO}$  = 0.02,  $\text{TiO}_2$  = 0.002, alle Angaben in Gew%).

In Chalk River wurde eine kleine Schmelzanlage errichtet, um die Verglasung von radioaktiven Abfällen zu demonstrieren (Durham 1958). Dies war die erste Anlage, die auf der Welt zu diesem Zweck gebaut wurde (Watson et al. 1960, Bancroft 1960). Sie wurde in einer heißen Zelle aufgebaut, in der das Glas portionsweise in keramischen Tiegeln erschmolzen wurde. Die oben beschriebene Mischung aus Nephelin-Syenit, Kalk und Spaltproduktlösung wurde in den Tiegel dosiert, bei  $900^\circ\text{C}$  kalziniert und bei  $1350^\circ\text{C}$  geschmolzen. Die Schmelztemperatur von  $1350^\circ\text{C}$  ist hoch im Vergleich zu den heute üblichen  $1100^\circ$  bis  $1150^\circ\text{C}$  für Borosilicatgläser. Bei  $1350^\circ\text{C}$  sind die Verdampfungsverluste von z. B. Cs und Ru deutlich höher, so daß



schon damals, parallel zu den Versuchen mit Nephelin-Syenit, Versuche mit anderen Substanzen zur Herstellung niedriger schmelzender Gläser durchgeführt wurden. Dazu gehörten z. B. Bleiborosilicatgläser. Diese hatten jedoch gegenüber den höher schmelzenden Alumosilicatgläsern erheblich schlechtere Beständigkeiten beim Angriff von Wasser (White und Lahaie 1955).

Die Nephelin-Syenitgläser wurden ausführlich auf ihre chemische Beständigkeit untersucht (Bancroft 1960, Watson et al. 1960). So wurde z. B. eine Korrosionsrate aufgrund der Freisetzung von Cs-137 bestimmt. Die anfängliche Rate betrug  $10^{-2} \text{ gm}^{-2}\text{d}^{-1}$  bis  $10^{-3} \text{ gm}^{-2}\text{d}^{-1}$  bei  $25^{\circ}\text{C}$  und wurde mit der Zeit kleiner. Das Wasser wurde täglich erneuert.

Neben den Untersuchungen im Labor wurden auch Versuche mit radioaktiven Gläsern "auf freiem Feld" durchgeführt (Bancroft und Gamble 1958). Dieses sind die ersten und wahrscheinlich auch die einzigen Versuche ihrer Art. Niemals danach wurden radioaktive Glasproben im Boden der Korrosion von Grundwasser ausgesetzt und die Aktivitätsfreisetzung bis zu 20 Jahre messend verfolgt. Deshalb soll auf die Ergebnisse näher eingegangen werden, soweit sie die Materialeigenschaften betreffen. Ergänzende Informationen über die Wanderung von Radionukliden im Boden und deren Adsorption finden sich bei Walton und Merritt 1980. Im Jahre 1958 wurden 25 halbkugelförmige Glasproben ( $\text{SiO}_2 = 50.7$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 19.9$ ,  $\text{CaO} = 15.5$ ,  $\text{Na}_2\text{O} = 8.9$ ,  $\text{K}_2\text{O} = 3.9$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0.6$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 0.1$ ,  $\text{NiO} = 0.1$ ,  $\text{U}_3\text{O}_8 = 0,2$   $\text{MgO} = 0.1$  Gew%), mit je  $7 \times 10^{11}$  Bq im Erdboden unterhalb des Grundwasserspiegels in einer Ebene senkrecht zur Grundwasserfließrichtung platziert. Die Temperatur betrug  $6^{\circ}\text{C}$ . Die Grundwasserfließgeschwindigkeit betrug 7,5 bis 12,5 cm/d. In drei Metern Entfernung von den Proben wurden Wasserproben entnommen und auf Radioaktivität untersucht. Es wurde Cs-137 nachgewiesen, während Sr-90 nicht nachweisbar war. Deshalb wurde 1960 ein weiteres Experiment gestartet. Hier hatten die Glasproben eine Aktivität an Cs-137, Sr-90, Ce-144 und Ru-106 von  $1,6 \times 10^{12}$  Bq je Block. Aufgrund einer etwas anderen Zusammensetzung war dieses Glas etwas weniger korrosionsbeständig (Merritt 1967).

Aus den Analysen von Bodenproben konnte eine ständig fallende Korrosionsrate ermittelt werden, die nach 15 Jahren nur noch  $5 \cdot 10^{-7} \text{ gm}^{-2}\text{d}^{-1}$  betrug (Merritt 1976, 1977). Dieser Wert lag um zwei Größenordnungen unter dem an Proben im Labor gemessenen. Für die Proben im Labor ergab sich ein  $t^{-1}$  Verlauf für die Korrosionsrate unter vergleichbaren Strömungsgeschwindigkeiten, der auf 17 Jahre extrapoliert wurde. Die Diskrepanz wurde mit der Annahme erklärt, daß sich eine stärker schützende Oberflächenschicht auf dem Glas bildet, wenn das Glas im Boden ausgelaugt wird, als wenn das Glas unter Laborbedingungen korrodiert wird (Walton und Merritt 1980).

Im Jahre 1979 wurden zwei Proben, je eine aus dem Experiment von 1958 bzw. 1960, aus dem Feldversuch ins Labor geschafft, um Oberflächenuntersuchungen durchzuführen. Weder mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie noch mittels energiedispersiver Röntgenstrahlungsanalyse konnten irgendwelche Oberflächenveränderungen festgestellt werden. Erst mittels Fotoelektronenspektroskopie konnten Abreicherungen von Ca, Na, K in der Oberfläche des Glases gemessen werden. Aus den Sr-Messungen im Boden konnte auf eine Gesamtfreisetzung für dieses Element geschlossen werden, die einer Oberflächenschicht von 36 nm Dicke entspricht (Strathdee et al. 1979). Die Existenz einer Barriere an der Glasoberfläche, obwohl noch nicht direkt nachgewiesen, wurde dadurch nahegelegt, daß eine mechanische Bewegung von Glasproben im Boden dazu führte, daß die Korrosionsrate wieder zu ihrem hohen Anfangswert zurückkehrte. Spätere Untersuchungen von Tait et al. (1986) mittels Sekundärionenmassenspektrometrie haben ergeben, daß Ca, Na, Cr und Fe in der Glasoberfläche abgereichert und Si, Mg und Th angereichert waren. Aus der Thoriumanreicherung konnte auf eine aufgelöste Glasmenge geschlossen werden, die einer Tiefe von 340 bis 400 nm entspricht, also zehnmal soviel wie aus den Sr-Daten berechnet wurde - Thorium ist extrem unlöslich unter den Bedingungen im Boden und dürfte die Glasoberfläche nicht verlassen haben.

Die Arbeiten zur Entwicklung von Gläsern für hochaktive Abfälle wurden 1960 eingestellt, als entschieden wurde, daß in Kanada vorerst keine Wiederaufarbeitung abgebrannter Kernbrennstoffe betrieben werden sollte.

Erst im Jahre 1976 wurde ein neues Programm zur Behandlung radioaktiver Abfälle aufgestellt, welches auf die Zwischenlagerung der abgebrannten Brennelemente und spätere Konditionierung für die Endlagerung ausgerichtet war (Boulton 1978). Soweit Verwehrformen für hochaktive Wiederaufarbeitungsabfälle in diesem Programm berücksichtigt wurden, konzentrierte sich das Interesse neben dem Glas auf die Entwicklung und Charakterisierung von Alternativen zum Borosilicatglas, z. B. Glaskeramik. Die Referenzabfallform war ein Borosilicatglas mit einem Abfallgehalt von  $\leq 3$  Gew% an Spaltprodukten. Dadurch sollte die Wärmeentwicklung und damit die Temperatur des Glases möglichst niedrig gehalten und die Möglichkeit geschaffen werden, hoch- und mittelaktive Abfälle zusammen zu verglasen (Cameron und Strathdee 1979).

Seit 1981 wurde auch die Behandlung von flüssigen Abfällen aus einer möglichen Wiederaufarbeitung von CANDU-Brennstoff betrachtet und Verfahrens- und Produktentwicklung betrieben (Sargent et al. 1986). Glaszusammensetzungen, die untersucht wurden, gehören zu den Systemen  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  und  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . In neuester Zeit sind die Arbeiten zur Abfallbehandlung ganz auf die Charakterisierung und Konditionierung von abgebrannten Brennelementen konzentriert worden, so daß Untersuchungen anderer Abfallformen praktisch keine Rolle mehr spielen.

In den Vereinigten Staaten von Amerika wird der Abfall, der zum allergrößten Teil aus der Plutoniumherstellung für militärische Zwecke stammt ("defense waste"), in Stahltanks zwischengelagert. Dieser Abfall lagert im Staate Washington (Hanford Reservation), in South Carolina (Savannah River Plant) und in Idaho (Idaho National Engineering Laboratory). Für kommerzielle Reaktoren ist die Endlagerung der abgebrannten Brennelemente vorgesehen, da kein derartiger Brennstoff wiederaufgearbeitet wird.

In der Savannah River Plant lagern ungefähr  $265000 \text{ m}^3$  hochaktiver Abfall, der seit 1954 produziert wurde und zu dem jedes Jahr  $5,700$  bis  $7,600 \text{ m}^3$  hinzukommen. An diesem Standort ist auch die erste Verglasungsanlage des Landes gebaut worden, deren Inbetriebnahme für Ende 1991 vorgesehen ist. Im Jahre 1982 wurde

mit dem Bau dieser DWPF-Anlage (Defense Waste Processing Facility) begonnen (Glasproduktionsrate 100 l/h, vgl. die Anlage R7 in Frankreich mit 75 l/h). Mit der DWPF-Anlage sollen 6500 Einheiten, 410 pro Jahr, produziert werden (Leclair et al. 1985). Eine Einheit ist ein Metallkanister von 60 cm Durchmesser und 3 m Höhe, der mit Glas gefüllt ist.

In den 70er und frühen 80er Jahren gab es ein umfangreiches Entwicklungsprogramm für Abfallformen aller Art in den Vereinigten Staaten, aber auch in anderen Ländern. Der Entwicklungsstand der alternativen Abfallformen lag jedoch so weit hinter dem des Borosilicatglases zurück, daß eine qualitativ und quantitativ abgesicherte Bewertung der verschiedenen Materialien kaum möglich war. Dennoch hat ein Gutachtergremium im Auftrage des Department of Energy eine solche vorgenommen und ist zu der Empfehlung gekommen, daß Borosilicatglas die Abfallform der Wahl sein sollte. Auf der Basis der Kriterien 'Stand von Forschung und Entwicklung' und 'Erfahrung mit der Herstellung' der zu beurteilenden Abfallformen wurde eine Rangfolge abnehmender Priorität aufgestellt: Borosilicatglas, SYNROC, SiO<sub>2</sub>-reiches Glas (porous glass matrix), 'tailored ceramics', 'pyrolytic C and SiC coated particles', 'FUETAP concrete', 'metal matrices' und 'plasma spray coatings' (Hench et al. 1979, 1980, 1981). Eine ausführliche Beschreibung dieser Abfallformen findet sich bei Lutze und Ewing (1988).

In Hanford lagern 216000 m<sup>3</sup> hochaktiver Abfall, der zwischen 1942 und 1972 produziert wurde. Dabei handelt es sich hauptsächlich um Salzkuchen und schlammartige Niederschläge, aus denen Cs und Sr weitgehend abgetrennt wurden. Diese Abfälle sollen, wie die in South Carolina verglast und später endgelagert werden. Zu diesem Zwecke wird derzeit eine Verglasungsanlage nach dem Muster der Anlage von Savannah River geplant. Für einige sehr alte und weniger aktive Abfälle wurde in Hanford auch eine in situ Verglasung, d. h. im Tank, erwogen. Eine Beschreibung der in situ Verglasung findet man bei Lutze und Ewing (1988).

In der Idaho Anlage wurden seit 1953 24600 m<sup>3</sup> Abfälle produziert. Im Jahre 1963 wurden diese Abfälle durch Kalzinierung in eine feste Form überführt und in dieser Form gelagert. Kalzinate werden jedoch nicht als endlagerfähig angesehen, da sie teilweise wasserlöslich sind. Es ist auch hier eine Nachkonditionierung erforderlich, wofür ebenfalls die Verglasung vorgesehen ist.

In West Valley, im Staate New York, wurde eine kommerzielle Wiederaufarbeitungsanlage von 1966 bis 1972 betrieben, in der allerdings auch Wiederaufarbeitung für militärische Zwecke betrieben wurde, so daß dort zwei Arten von Abfall lagern, die sich wegen der unterschiedlichen Prozeßführung bei der Wiederaufarbeitung in ihrer chemischen Zusammensetzung unterscheiden. Seit 1984 befindet sich in West Valley eine Verglasungsanlage im Bau (Leclaire et al. 1985), die 1995 in Betrieb genommen werden soll.

Alle Verglasungsanlagen sind bzw. werden wie die deutsche PAMELA-Anlage mit einem keramischen, direktbeheizten Schmelzofen ausgerüstet, in den der Abfall in flüssiger Form zusammen mit der Glasfritte gespeist wird (Leclaire et al. 1985, Coffman 1984, Gilbert 1984).

Die ersten Untersuchungen zur Verfestigung hochaktiver Abfälle gehen bis in die frühen 50er Jahre zurück. Zunächst wurden synthetische und natürliche Tone und andere Mineralien untersucht (Ginell 1952, Hatch 1953, Ginell et al. 1954, Warde und McVay 1957), bevor sich die Arbeiten auf erschmolzene Produkte, insbesondere Gläser, konzentrierten. Die Probleme der Herstellung stabiler Abfallformen und deren Endlagerung wurden im Zusammenhang zum ersten Male 1955 in der Princeton University diskutiert. Wahrscheinlich wurde auch dort das Konzept zum ersten Male formuliert, hochradioaktive Abfälle in Form stabiler Festkörper im tiefen geologischen Untergrund in dafür hergestellten Endlagern sicherzustellen. Unter einer stabilen Abfallform war damals insbesondere auch die Resistenz gegen radioaktive Strahlung gemeint, da erst sehr wenig über die Langzeitwirkung von Strahlung auf Materie bekannt war.

Goldman et al. (1958) haben Ergebnisse über die Fixierung von Radionukliden in keramischen Glasuren vorgestellt und auf archäologische Funde hingewiesen, die belegen, daß derartige Materialien langfristig chemisch gegen Verwitterung stabil sind. Dieser Hinweis ist dann in Vergessenheit geraten, bis in den 70er und 80er Jahren Untersuchungen an Werkzeugen aus Obsidianen an mittelalterlichen Gläsern und an Basaltgläsern durchgeführt wurden, um Langzeitvorhersagen aus Laborversuchen durch das Studium alter Gläser zu verifizieren. Dieses Arbeitsgebiet firmiert seitdem unter dem Namen "natürliche Analoge", worüber in einem Kapitel dieser Arbeit berichtet wird.

Auch Alternativen zum Hochtemperaturprozeß der Verglasung wurden bereits frühzeitig vorgeschlagen, indem stöchiometrisch zusammengesetzte Gläser, z. B.  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-6\text{SiO}_2$ , durch einen Sol-Gel-Prozeß hergestellt werden sollten (Patrick 1956). Die Glasbildung erfolgt beim mäßigen Erhitzen auf  $700^\circ\text{C}$ . Eliassen und Goldman (1961) haben Gläser aus synthetischem Abfall erschmolzen, der durch Auflösung von Aluminium, Stahl und Zirkonium-umhüllten Brennstoff hergestellt wurde. Diesen Abfällen wurden Radionuklide wie Cs-137 und Sr-90 zugesetzt. Die Gläser bestanden aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  und Li,Na,K-Oxid. Die Wirkung hoher Strahlendosen auf die hydrolytische Beständigkeit von Gläsern wurde eingehend untersucht, aber keine Effekte beobachtet. Über hohe Strahlenresistenz von Gläsern wurde unabhängig davon auch schon frühzeitig von Grover und Chidley (1960) berichtet.

Ende der 50er Jahre wurde in verschiedenen Laboratorien mit der Entwicklung von technischen Verfahren zur Verfestigung von hochradioaktiven Spaltproduktlösungen begonnen (Belter 1963). Im Idaho National Engineering Laboratory, INEL, wurde ein Wirbelschichtkalzinator gebaut (Buckham und McBride 1963), der ursprünglich im Argonne National Laboratory, ANL (Jonke et al. 1957) entwickelt wurde. Mit dieser Einrichtung wurde aluminiumreicher, hochaktiver flüssiger Abfall in eine feste Form überführt. Eine Pilotanlage für radioaktiven Betrieb wurde von Buckham und McBride (1963) geplant und gebaut, um das im Oak Ridge National Laboratory, ORNL, von Holmes et al. (1963) entwickelte Topfkalziniierungsverfahren zu demonstrieren. Eine industrielle Anlage, die Waste Calcining Facility, WCF, mit Wirbelschichtkalzinator wird in Idaho seit 1963 betrieben (Lohse und Commander 1966). Neben dem Wirbelschichtverfahren waren an verschiedenen Stellen andere Verfahren in der Entwicklung, so z. B. im Brookhaven National Laboratory, BNL (Regan et al. 1963), im Savannah River Laboratory, SRL (Winsche et al. 1963) und in den Hanford Laboratories (Allemann et al. 1963).

Bei der Entwicklung chemisch stabiler Abfallformen wurden über lange Zeit in den U. S. A. sowohl Borosilicat- als auch Phosphatgläser untersucht. Die Herstellung entsprechender Materialien wurde durch den Bau mehrerer Versuchsanlagen unterschiedlicher Größe demonstriert (Clark und Godbee 1963, Hatch et al. 1963, Barton 1961, Eliassen und Goldman 1961, Platt und Shefcik

1961, Tuthill et al. 1961). Man darf nicht vergessen, daß der Wert neuer Verfahrens- und Abfallformen immer unter dem Gesichtspunkt der fernbedienten Machbarkeit bewertet werden mußte. Dies erklärt die Vielzahl der anfänglich in der Entwicklung befindlichen Herstellungsverfahren und Komponenten. In den 60er Jahren lag das Schwergewicht bei den Abfallformen auf Phosphatgläsern. Im Oak Ridge National Laboratory wurde ein Topfprozeß entwickelt (Suddath et al. 1966), während sich im Brookhaven National Laboratory ein kontinuierlicher Prozeß in der Entwicklung befand (Tuthill et al. 1966). Der Topfprozeß wurde 1962 in einer heißen Zelle in Hanford demonstriert (Moore 1966).

Verglichen mit Silicatgläsern haben Phosphatgläser gewisse Vorteile. In letzteren kann mehr Sulfat und Molybdat aufgelöst werden. Außerdem sind die Herstellungstemperaturen der Phosphatgläser niedriger als die der Borosilicatgläser, d. h. die Verdampfung flüchtiger Radionuklide wie Cs-137 und Ru-106 ist geringer, wodurch die Abgasbehandlung einfacher wird.

In dem inzwischen aus den Hanford Laboratories hervorgegangenen Battelle Pacific Northwest Laboratory, PNL, wurde in den 60er Jahren ein Vergleich der an verschiedenen Orten im Lande entwickelten Verfestigungsverfahren durchgeführt. Im Rahmen des sog. "Waste Solidification Engineering Prototype Program (WSEP)" wurden insbesondere die Verfahren zur Herstellung von Phosphatglas, die Topfkalziniierung und die Kombination Sprühkalzinator - Schmelzofen (Kaser und Moore 1966) verglichen (Cooley und Platt 1966). Zur Demonstration der Machbarkeit wurden entsprechende Anlagen in heißen Zellen aufgebaut und unter Verwendung hochradioaktiver Spaltproduktlösungen betrieben. Neben den Phosphatgläsern wurden auch Borosilicatgläser hergestellt, um neben den Verfahrensvarianten auch Produktvarianten bewerten zu können. Die Ergebnisse dieses umfangreichen Untersuchungsprogramms wurden 1972 von Blasewitz et al. (1973) anlässlich eines Symposiums der IAEA in Paris vorgestellt. Das wesentliche Ergebnis bestand darin, daß die weitere Entwicklung einer Phosphatglaslinie nicht zu empfehlen war, weil die phosphorsauren Lösungen gegenüber den Schmelzgefäßen, außer Platin, zu korrosiv waren und weil die relativ schnell erfolgende Kristallisation der Phosphatgläser zu einer Verschlechterung der chemischen Beständigkeit um den Faktor 1000 gegenüber dem Glas führte. Den Borosilicatgläsern wurde

eindeutig der Vorzug gegeben und in der Folge entsprechende Verfahrensoptimierungen durchgeführt.

An dieser Stelle ist anzumerken, daß inzwischen Phosphatgläser bekannt geworden sind, es handelt sich um Blei-Eisen-haltige Phosphatgläser, die wesentlich weniger zur Kristallisation neigen und chemisch stabiler sind als die früher hergestellten Gläser (Sales und Boatner 1984, Schiewer, Lutze, Boatner und Sales 1986, Lutze und Schubert 1987). Auch ihre Machbarkeit hat sich dadurch vereinfacht, daß heute mit Keramiksteinen ausgekleidete Schmelzöfen verwendet werden können (Lutze und Ewing 1988).

Nach 1972 wurden im PNL hauptsächlich Zinkborosilicatgläser hergestellt und untersucht (McElroy et al. 1976, Mellinger und Chick 1979, Chick et al. 1980a). Gleichzeitig wurden ein Sprühkalzinator, ein "in-can" Schmelzprozeß - ähnlich dem FINGAL Verfahren (s. oben unter England) -, ein Wirbelschichtkalzinator und ein elektrisch direktbeheizter, mit Keramiksteinen ausgekleideter Schmelzofen weiter- bzw. neuentwickelt und getestet, um die industrielle Anwendbarkeit zu demonstrieren (McElroy et al. 1976, Buelte et al. 1979, Chapman und Buelte 1980). Das Ergebnis dieser Arbeiten bestand im Verzicht auf den Kalzinierungsschritt und in der Verwendung des keramischen Schmelzers mit direkter Zufuhr des flüssigen Abfalls für eine Verglasungsanlage im industriellen Maßstab.

Im Jahre 1979 wurde ein Labor zur Charakterisierung von Abfallformen und Gebindekomponenten beim Pacific Northwest Laboratory eingerichtet, das sog. Materials Characterization Center (MCC), in dem auch entsprechende Standardtestverfahren entwickelt werden sollten. Eine Zusammenfassung der Arbeiten des MCC findet sich bei Mendel et al. (1985) und im Nuclear Waste Materials Handbook (DOE 1982).

Über die Verfestigung von hochradioaktiven Abfällen in der Sowjetunion liegen im Westen vergleichsweise wenige Berichte vor. Zusammenfassende Arbeiten oder Übersichten wurden von sowjetischen Autoren meistens nur auf Tagungen der IAEA (Wien) vorgetragen (Zimakov und Kulichenko 1960, Zimakov et al. 1963, Brezhneva et al. 1963, 1976, Kulichenko et al. 1976, Balukova et al. 1983, Lazarev et al. 1984). Polyakov (1979) berichtet über Phosphat- und



Borosilicatgläser und über Verbundwerkstoffe wie glasähnliche Materialien in Metalleinbettung, sowie Gläser, die kristalline Wirtsphasen für Radionuklide enthalten (Glaskeramiken).

Für die Verfestigung von Abfällen mit besonders hoher spezifischer Aktivität, z. B. solche aus der Wiederaufarbeitung von Schnellbrüterbrennelementen werden basaltähnliche Produkte untersucht. Es werden Untersuchungen zur thermischen, chemischen und mechanischen Stabilität und zur Resistenz gegen Strahlung angesprochen, ebenso wie Arbeiten über Wechselwirkungen zwischen Abfallformen und Gesteinen bei hohen Drücken und Temperaturen in Gegenwart von Wasserdampf. In der Arbeit von Polyakov werden allerdings keine quantitativen Angaben gemacht. Nach Polyakov (1979) konzentrieren sich die Arbeiten auf Phosphatgläser. Phosphorsäure wird zusammen mit dem Abfall und einem Reduktionsmittel (Molasse) für Ruthenium direkt in einen keramischen Schmelzer (ähnlich den oben beschriebenen) gespeist und geschmolzen. Die Herstellung von Borosilicatgläsern wird auch untersucht. Ein zweistufiger Prozeß mit getrennter Kalzinierung und Schmelze ist in Erprobung. Polyakov berichtet über eine Pilotanlage mit einer Dosierrate für den flüssigen Abfall von 100 l/h.

Brezhneva et al. (1979) und Minaev et al. (1979) berichten über Untersuchungen zur Charakterisierung von Borosilicat- und Phosphatgläser. Brezhneva et al. (1979) haben Mehrkomponentengläser ( $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ) für die Verfestigung von stark aluminium- und natriumhaltigen Abfällen im Hinblick auf Schmelztemperaturen untersucht. Es wird über Temperaturen zwischen 850 bis 1300°C für Phosphatgläser und 1100 bis 1400°C für Borosilicatgläser berichtet. Die chemische Korrosion wurde bezüglich der Freisetzung von Na, Cs, Sr, Ce und Ru untersucht. Kristallisationstemperaturen für Phosphatgläser lagen zwischen 400 bis 500°C und für Borosilicatgläser zwischen 500 bis 600°C. Minaev et al. (1979) berichten über die Kristallisation verschiedener Phosphat- und Borosilicatgläser und beschreiben den Einfluß der Kristallisation der Phosphatgläser auf die chemische Beständigkeit wie folgt: Bei einem Na:P-Verhältnis von 1:1 steigen die Auslaugraten um den Faktor zehn gegenüber dem nicht kristallisierten Glas, bei einem Na:P-Verhältnis von  $> 1,3$  um den Faktor 100 bis 1000 aufgrund der Bildung wasserlöslicher Phasen.

Kulichenko et al. (1979) haben silicatglas-keramische,

basaltähnliche Produkte und Ofenschlacken auf ihre Eignung als Zuschlagstoffe zur Herstellung von Abfallformen untersucht. Dabei wurde gefunden, daß bis zu 35 Gew% kalzinierter Abfall in den Schmelzprodukten untergebracht werden kann. Die Produkte haben niedrige Auslaugraten in der Größenordnung von  $10^{-2}$   $\text{gm}^{-2}\text{d}^{-1}$  für Cs und Na und  $10^{-3}$   $\text{gm}^{-2}\text{d}^{-1}$  für Sr in destilliertem Wasser. Lazarev et al. (1979) berichten über die Verwendung von porösen Materialien wie Diatomite ( $\text{SiO}_2 = 62$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 4$ ,  $\text{CaO}+\text{MgO} = 4$ , Angaben in Gew%) und Schamott ( $\text{SiO}_2 = 56$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 35$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 5$ ,  $\text{CaO}+\text{MgO} = 4$ , Angaben in Gew%) als Zuschlagstoffe zur Verfestigung von radioaktiven Abfallösungen. So wurde z. B. Phosphorsäure zu einem durch Aufsaugen mit 15 bis 20 Gew% Abfall beladenen Diamotit gemischt und nach dem Schmelzen bei  $1000^\circ\text{C}$  ein glasiges Produkt erhalten. Der Vorteil bei der Verwendung poröser Zuschlagstoffe liegt offenbar in der leichteren Kalzinierung, wenn die flüssigen Stoffe in einer festen Matrix aufgesogen sind. Lazarev et al. (1979) und Zemlyanukhin et al. (1979) haben einen kambrischen Ton vermischt mit Kaolin untersucht, der bis zu 50 Gew% Abfalloxide aufnehmen kann.

Im Jahre 1987 wurde ein elektrisch direktbeheizter Schmelzofen mit Keramiksteinauskleidung in Betrieb genommen, um im technischen Maßstab hochaktive Abfälle zu verglasen. Der flüssige Abfall wurde mit einer Rate von 500 l/h eingespeist. Hergestellt wurden 160 Tonnen Phosphatglas. Der Ofen mußte wegen eines technischen Defekts an den Elektroden außer Betrieb gesetzt werden. Inzwischen ist eine weitere Anlage im Bau, die eine Kombination aus einem Drehrohrofenkalzinators und einem keramischen Schmelzer enthält und mit der Borosilicatgläser hergestellt werden sollen.

#### Einführung in die Kapitel 3 bis 7 (Glaseigenschaften)

In den Kapiteln 3 bis 7 werden die Eigenschaften der für die Verfestigung von hochradioaktiven Abfallösungen aus der Kernbrennstoffwiederaufarbeitung geeigneten Gläser ausführlich dargestellt. Im Kapitel 3 werden die Glaszusammensetzungen abgehandelt und die Kriterien für ihre Auswahl diskutiert. In den Kapiteln 4 bis 7 werden die für die Qualität eines Glases wichtigen Werkstoffeigenschaften und Kenngrößen vorgestellt. Naturgemäß ist

die chemische Beständigkeit das wichtigste Qualitätsmerkmal einer Abfallform, da sie über das Ausmaß der möglichen Freisetzung von Radionukliden aus dem Festkörper Auskunft gibt. Daneben sind noch andere Eigenschaften wie die Stabilität gegen Strahlung, Phasenumwandlungen und -trennungen bei und nach dem Erschmelzen und die mechanische Festigkeit von Bedeutung.

Bei der Abhandlung der hydrolytischen Beständigkeit (Kapitel 4) steht das Verständnis des Korrosionsmechanismus im Vordergrund des Interesses. Der Darstellung des Wissens darüber wird eine systematische Behandlung aller wichtigen Materialkenngrößen vorangestellt. Das Kapitel schließt mit Ergebnissen zur Korrosion von vulkanischen Gläsern, um die Bedeutung dieser Materialien für Langzeitvorhersagen zu belegen. Es gibt keinen einfachen und schnellen Test zur Bestimmung der hydrolytischen Beständigkeit eines Glases, das Spaltprodukte enthält. Derartige Tests sind zwar entwickelt worden (DOE 1982), haben aber für die Beurteilung der Langzeitbeständigkeit des Glases kaum Bedeutung. Hier können nur Verfahren eingesetzt werden, mit denen Bedingungen simuliert werden, die gegebenenfalls im Endlager anzutreffen sind. Derartige Tests sind in der Regel aufwendig und dauern lange. Außerdem müssen die Korrosionsexperimente so durchgeführt werden, daß der Reaktionsmechanismus für die gewählten Versuchsbedingungen entweder erschlossen oder als bekannt vorausgesetzt werden kann. Nur dann ist es möglich, Ergebnisse auf lange Zeiten zu extrapolieren.

Die verschiedenen Arten der Radioaktivität und ihre Wirkung auf das Glas (Dichteänderung, Energiespeicherung u. a.) werden im Kapitel 5 'Strahlungseffekte' behandelt. Dagegen wird die als Folge von Strahlenschäden veränderte hydrolytische Beständigkeit des Glases in Kapitel 4 unter der Kenngröße Strahlenschäden (Abschnitt 4.7) behandelt. Die hydrolytische Beständigkeit kann einerseits durch Veränderung der Glasstruktur, andererseits durch Bestrahlung der wäßrigen Phase beeinflusst, in der Regel verschlechtert werden, sofern das Glas mit einer solchen im Kontakt ist. Dabei kann gelöster Luftstickstoff durch Radiolyse zu Salpetersäure oxidiert werden, wodurch der pH-Wert sinkt und die hydrolytische Beständigkeit und die Spezies in Lösung beeinflusst werden.

Im Kapitel 6 'Phasenumwandlungen' werden die Phänomene Entmischung bzw. begrenzte Löslichkeit beim Schmelzen (z.B. Bildung von gelber Phase) sowie Kristallisation und Ausscheidung von Edelmetallen

behandelt. Die Auswirkungen auf die hydrolytische Beständigkeit werden im Kapitel 4 unter der Kenngröße Entglasung (Abschnitt 4.8) besprochen.

Mechanische Eigenschaften (Kapitel 7) sind für die Beurteilung eines Abfallglases unter dem Aspekt der Oberflächenvergrößerung wichtig. Diese tritt bei zu raschem Abkühlen der Glasblöcke infolge thermischer Spannungen auf und wirkt sich auf die hydrolytische Beständigkeit aus, da die Korrosionsrate proportional zur Größe der Oberfläche ist.

### **3 Glaszusammensetzungen**

Wie die Lektüre der Einleitung zeigt, ist weltweit eine große Zahl von Gläsern, insbesondere Borosilicatgläsern, entwickelt worden. Von diesen sind heute die Borosilicatgläser und in der Sowjetunion z. T. auch die Phosphatgläser in der Anwendung. Da im Vergleich zu den Borosilicatgläsern für die in der Sowjetunion eingesetzten Phosphatgläser nur sehr wenig Materialdaten veröffentlicht sind, wird im folgenden nur über die Borosilicatgläser berichtet.

Die chemische Zusammensetzung dieser Gläser ist nicht konstant und richtet sich nach der Abfallzusammensetzung. Die publizierten Zusammensetzungen sind häufig Referenzzusammensetzungen, die für eine bestimmte Art von Abfall, z. B. aus der Wiederaufarbeitung von Brennelementen aus Leichtwasserreaktoren, entwickelt wurden, in der praktischen Anwendung aber gewissen Schwankungen ( $\pm 1$  Gew%-Punkte für jeden Bestandteil) in der Zusammensetzung unterliegen. Dabei sind die Schwankungen so limitiert, daß die für die Referenzzusammensetzung mitgeteilten Glaseigenschaften, z. B. die chemische Beständigkeit, auch für die Gläser mit abweichender Zusammensetzung gelten. Von den in Tabelle 1 mitgeteilten Glasfrittenzusammensetzungen sind in großtechnischen Anlagen zur Herstellung hochaktiver Gläser bisher nur diejenigen mit den Bezeichnungen AVM, SM513 und SM539 eingesetzt worden.

Kennzeichnung Land / Bestandteile	SRL 165 <sup>1</sup> USA	PNL 76-68 <sup>1</sup> USA	SM 513 <sup>3</sup> D	GP 98/12 <sup>5</sup> D	SM 539 <sup>7</sup> D	AVM <sup>8</sup> F	R7T7* <sup>2</sup> F	P0422 <sup>6</sup> J	UK 209 <sup>4</sup> GB
SiO <sub>2</sub>	68.0	59.4	58.6	58.5	45.5	56.1	54.9	61.0	68.5
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.0	14.3	14.7	11.0	33.0	25.3	16.9	19.9	15.0
Li <sub>2</sub> O	7.0	-	4.7	-	4.5	-	2.4	4.3	5.4
Na <sub>2</sub> O	13.0	11.3	6.5	17.5	10.5	18.6	11.9	1.4	11.2
K <sub>2</sub> O	-	-	-	-	-	-	-	2.8	-
TiO <sub>2</sub>	-	4.5	5.1	3.6	-	-	-	-	-
CaO	-	2.9	5.1	4.5	6.5	-	4.9	2.8	-
MgO	1.0	-	2.3	3.3	-	-	-	-	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	3.0	1.6	-	-	5.9	5.0	-
ZnO	-	7.6	-	-	-	-	3.0	2.8	-
ZrO <sub>2</sub>	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-

1: Hench et al. 1986; 2: Nagues et al. 1985; 3: Schiewer 1986; 4: Hall et al. 1982; 5: Matzke et al. 1984; 6: Torata et al. 1981; 7: Schiewer, pers. Mitteilung 1987; 8: Sombret, pers. Mitteilung 1987. In den meisten Fällen wurden die Zusammensetzungen der Fritten aus den Glaszusammensetzungen berechnet.

\* die Zusammensetzungen der Grundgläser für die radioaktiven Gläser JSS-A (Hermansson et al. 1984a) und ABS 118 (Hermansson et al. 1984b) sind dem Grundglas R7T7 sehr ähnlich.

Tabelle 1: Zusammensetzung von Grundgläsern, die für die Verglasung von radioaktiven Abfällen verwendet werden (alle Angaben in Gew%).

Entwicklungskriterien für neue Glasfritten umfassen heutzutage immer möglichst niedrige Schmelztemperatur, einen möglichst hohen Abfallbeladungsgrad und, sofern elektrische Direktbeheizung der Glasschmelze vorgesehen ist, entsprechende elektrische Leitfähigkeit. Dabei wird als Randbedingung immer möglichst hohe chemische Beständigkeit des Glases gefordert. Diese Randbedingung wird natürlich durch reines Kieselglas am ehesten erfüllt, weshalb es auch Vorschläge gegeben hat, den Abfall heterogen und in geringer Konzentration in einer  $\text{SiO}_2$ -Matrix zu dispergieren (Simmons et al. 1979). Die hohe Schmelztemperatur des  $\text{SiO}_2$  von  $>1700^\circ\text{C}$  wurde dadurch umgangen, daß als Ausgangsmaterial ein phasengetrenntes Vicorglas durch Auslaugung der borreichen Phase in ein poröses  $\text{SiO}_2$ -Glasgerüst umgewandelt wurde, in dem dann die Spaltproduktlösung aufgesaugt wurde. Durch Trocknen und Sintern bei ca.  $900 - 1000^\circ\text{C}$  wurden die Poren verschlossen und so ein  $\text{SiO}_2$ -reiches Glas hergestellt, das zur weiteren Verbesserung der chemischen Beständigkeit anschließend noch mit einem aktivitätsfreien Mantel aus  $\text{SiO}_2$ -Glas überzogen wurde.

Die Schmelztemperaturen für spaltproduktthaltige Gläser sind wegen der mit steigender Temperatur zunehmenden Verdampfungsverluste flüchtiger Radionuklide wie Cäsium, Ruthenium, Technetium, Selen und anderen im Vergleich zu kommerziellen Gläsern recht niedrig und auf maximal  $1200^\circ\text{C}$  begrenzt. Hinzu kommen Korrosionsprobleme, die die Ofenausmauerung und die Elektroden betreffen. Auch die Verdampfung von nicht radioaktiven Glasbestandteilen, z. B. Na, muß gering gehalten werden, um die ohnehin sehr aufwendige Abgasreinigung für die radioaktiven Stoffe nicht unnötig zu belasten. Es sind einige Versuche unternommen worden, um höherschmelzende und damit chemisch beständigere Gläser herzustellen (Sombret, CEA Marcoule, Frankreich, persönliche Mitteilung, Nagaki et al. 1979), aber diese Arbeiten sind nicht über Versuche im Labor hinausgekommen.

Um den Schmelzpunkt von  $\text{SiO}_2$  zu senken, wird Boroxid zugesetzt. Boroxid stabilisiert das Glasnetzwerk bei niedrigen Temperaturen,  $500 - 600^\circ\text{C}$ , unter Bildung von  $\text{BO}_4$ -Tetraedern (Netzwerkbildner). Außerdem wirkt sich der Borgehalt günstig auf die chemische Beständigkeit der Gläser aus, ein Effekt, der gut

bekannt ist. Bei hohen Temperaturen nimmt Bor die niedrigere Koordinationszahl 3 an, liegt mit seinen Sauerstoffatomen in einer Ebene und wird zum Netzwerkwandler. Die Viskosität der Schmelze erniedrigt sich dadurch gegenüber dem reinen  $\text{SiO}_2$ . Boroxid hat außerdem den großen Vorteil, daß es praktisch nicht zur Kristallisation neigt und damit nicht zu der oft beobachteten Kristallisationsneigung spaltprodukthaltiger Gläser beiträgt. Es gibt einige Ausnahmen: Dalton et al. (1981) haben Stillwellit,  $\text{NdBSiO}_5$ , und Suanit,  $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ , gefunden. Plodinec (1980) hat bei der Untersuchung verschiedener Glasfritten beobachtet, daß die Bildung von Spinellen mit steigendem Borgehalt zunehmend unterdrückt wird. Zur weiteren Absenkung der Herstellungstemperatur wird Alkalioxid, meistens Natriumoxid, zugesetzt. Daher ist das ternäre System  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  das Grundsystem für die meisten spaltprodukthaltigen Abfallgläser. Darauf wird im Kapitel 6 detailliert eingegangen. Die Tabelle 1 zeigt, daß die Fritte mit der Kennzeichnung AVM die einzige ist, die direkt einer Zusammensetzung in diesem Dreistoffsystem entspricht. Alle anderen Glasfritten enthalten mindestens einen, meistens mehrere zusätzliche Bestandteile, deren Bedeutung im nächsten Abschnitt behandelt wird

### **3.1 Herstellbarkeit von spaltprodukthaltigen Borosilicatgläsern**

Während die Glasfritten nach konventionellen Verfahren der Glasindustrie hergestellt werden können, muß deren Weiterverarbeitung, d. h. das Einschmelzen der radioaktiven Stoffe in dafür speziell hergestellten Anlagen durchgeführt werden. Hierzu sind heiße Zellen, also dickwandige, gasdichte Räume erforderlich, in denen die technischen Einrichtungen sämtlich fernbedient gehandhabt werden müssen. Die Form der Glasfritte, d. h. ob Glaspulver, kleine Perlen oder Päckchen aus Glasfasern eingesetzt werden, hängt von dem jeweils bevorzugten Dosiersystem am Ofen ab. In einigen Fällen (z. B. beim UK 209, Tabelle 1) wurden keine Glasfritten verwendet, sondern die Glasbildner als solche der Abfalllösung zugesetzt. Diese Vorgehensweise ist heute nicht mehr üblich.

Die Zusammensetzung der heute im technischen Maßstab hergestellten Gläser spiegelt immer einen Kompromiß aus dem Versuch

wieder, bei gleichzeitig hoher chemischer Beständigkeit ein Glas in einer möglichst einfachen, sicheren und langlebigen Anlage herzustellen. Daraus folgt, daß

- die Herstellungstemperatur möglichst unter 1150°C liegen soll,
- die Schmelze eine niedrige Viskosität, <150 dPas bei 1150°C, haben soll, um die Durchmischung zu fördern und damit die Aufenthaltszeit im Schmelzer kurz zu halten,
- der Abfallbeladungsgrad des Glases möglichst hoch sein soll, damit eine möglichst kleine Zahl an Gebinden hergestellt und die Lagerkosten niedrig gehalten werden können.

Alle drei Gesichtspunkte können durch die Wahl der Glaszusammensetzung mehr oder weniger stark berücksichtigt werden. Dabei muß zunächst festgehalten werden, daß heute zwei verschiedene Schmelzverfahren im Einsatz sind. Im ersten Verfahren wird mit einem Schmelzofen gearbeitet, in dem die Schmelze elektrisch direktbeheizt wird, indem sie als Widerstand in einem Stromkreis geschaltet wird. Im zweiten Fall wird die Schmelze mit anderen Verfahren erhitzt (z. B. induktionsbeheizter Schmelzofen). In der Entwicklung ist auch die Mikrowellenheizung, bei dem die Ofenwand kalt bleibt und dadurch eine höhere Standzeit haben kann (Sombret, persönliche Mitteilung, CEA Marcoule, Frankreich). Für elektrisch direktbeheizte Schmelzen müssen Gläser mit entsprechender Leitfähigkeit entwickelt werden, während dies für Gläser, die nach anderen Verfahren hergestellt werden sollen, entfällt. Da Gläser, d. h. Glasschmelzen, bei hohen Temperaturen Ionenleiter sind, wird ausreichende Leitfähigkeit durch leicht bewegliche Ionen wie Natrium und Lithium erzeugt. Typische Werte für spezifische Widerstände wurden von Plodinec zusammengestellt und betragen 1 - 10 Ohm x cm (Plodinec und Wiley 1979). In die Entwicklung der Glasfritte muß die Abfallzusammensetzung einbezogen werden, da manche Spaltproduktlösungen recht hohe Gehalte (bis zu 30 Gew% im trockenen Abfallrückstand) an Na-Salzen haben. Natrium ist kein originärer Bestandteil des Spaltproduktgemischs, kommt aber durch Zusätze von Dekontaminationslösungen in den hochaktiven Abfall hinein. Dies kann zu Schwierigkeiten bei der Frittenherstellung führen, wenn hier ganz oder überwiegend auf den Zusatz von Alkali verzichtet werden muß (Weisenburger, persönliche Mitteilung, Kernforschungszentrum Karlsruhe). Auch der Na-Gehalt des Abfalls



kann, ebenso wie andere Elemente, z. B. Aluminium, eine Limitierung für den Beladungsgrad des Glases darstellen.

Es gibt auch herstellungsbedingte Vorgaben der Zusammensetzung für Glasfritten, z. B. wenn diese in Form kleiner Perlen vorliegen soll (Schiewer 1986). Wenn die Perlen aus Glasfäden erschmolzen werden, darf der Na-Gehalt einen Minimalwert nicht unterschreiten, sonst kommt es zur Kristallisation des Fadens.

Glasfritten enthalten häufig Lithium (Table 1). Lithium wird aus mehreren Gründen verwendet: Als Netzwerkwandler senkt es wie Natrium die Herstellungstemperatur des Glases und den spezifischen Widerstand der Schmelze (Mellinger und Chick 1979). Die Verwendung von zwei Alkali-Elementen kann bei gleicher molarer Gesamtkonzentration im Vergleich zu nur einem Alkali einen gewünschten Effekt verstärken (Mischalkaliefekt). Diese Beobachtung ist häufig für einfacher zusammengesetzte Gläser gemacht worden, scheint aber für die komplex zusammengesetzten Abfallgläser weniger ausgeprägt zu sein (Mellinger et al. 1978). Für elektrisch direktbeheizte Glasschmelzen ist der spezifische Widerstand bzw. sein Kehrwert, die elektrische Leitfähigkeit, eine wichtige Kenngröße, deren Abhängigkeit von Temperatur und Glaszusammensetzung sehr genau bekannt sein muß, um einen störungsfreien Ofenbetrieb zu gewährleisten. Die Abbildung 1 zeigt Leitfähigkeitskennlinien für Gläser, die im Hahn-Meitner-Institut (HMI) in Berlin entwickelt worden sind (Schiewer 1986).

Im Temperaturbereich zwischen 950°C und 1230°C wird praktisch eine lineare Abhängigkeit zwischen dem Logarithmus des spezifischen Widerstandes und der reziproken absoluten Temperatur beobachtet. Dies gilt sowohl für die Fritte als auch für Schmelzen, die 8 bzw. 11 Gew% Abfalloxide enthalten (Laborversuche). Auch eine Schmelze mit 14 Gew% Abfalloxiden aus einem großtechnischen Versuch fügt sich gut in das Bild ein. Die Erhöhung der Leitfähigkeit als Funktion des Abfallgehalts ist eine Folge des steigenden Natriumgehalts im Glas. Bei einer Erhöhung des Gesamtalkaligehalts um 1/3 (molar) ist eine Abnahme des spezifischen Widerstands um 25% festzustellen. Für das Glas SM513LW11 (die Abkürzung steht für die Fritte SM513 - Tabelle 1 - mit 11Gew% Abfall) gilt folgender Zusammenhang zwischen  $\rho$  und T: ( $\rho$  in Ohm·cm, T in K):  $\log \rho = (3601/T - 1.895) \pm 0.025$ . Die Abfallzusammensetzung findet man bei Schiewer (1986). Die Erniedrigung des spezifischen Widerstandes um

25% ist für die Ofensteuerung nennenswert. Der damit verbundene Anstieg des Abfallgehalts von 0 auf 14 Gew% ist allerdings beträchtlich und zeigt, daß kleinere Dosierungsschwankungen nur geringe Änderungen des  $\rho$ -Wertes zur Folge haben. Auf der anderen Seite ist der gewünschte Bereich von 1 - 10 Ohm·cm nur zu erreichen, wenn die Glasfritte ausreichend viel Alkali enthält.

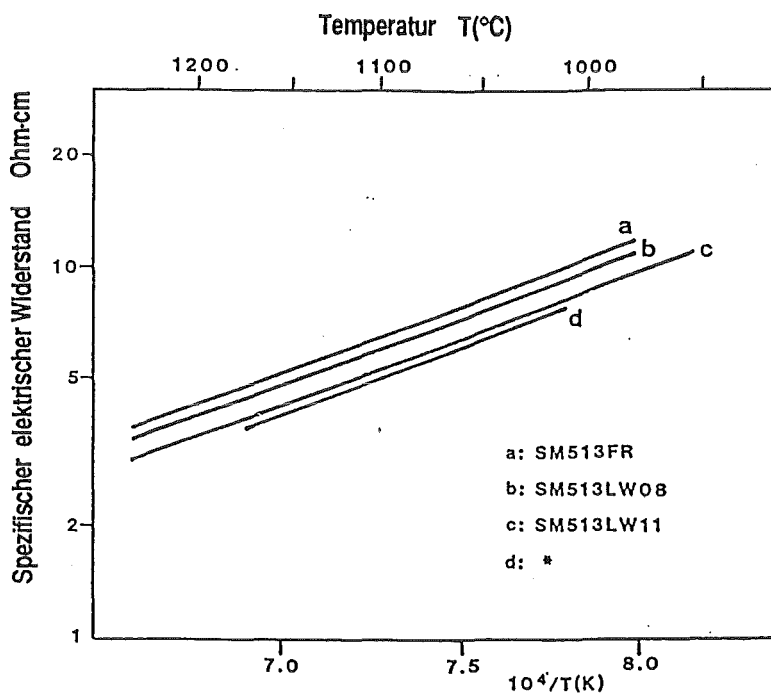


Abbildung 1: Spezifischer Widerstand von Borosilicatgläsern als Funktion der Temperatur. SM513FR ist eine Glasfritte (Tabelle 1) und LW steht für Abfall aus der Wiederaufarbeitung von niedrig angereichertem  $^{235}\text{U}$ -Brennstoff aus der Eurochemic Wiederaufarbeitungsanlage in Mol, Belgien. Kennlinien a bis c aus Laboruntersuchungen, Kennlinie d aus einem Versuch im technischen Maßstab. Die Zahlen am Ende der Glasbezeichnungen geben den Abfallgehalt des Glases in Gew% Oxide an.

Außer der Leitfähigkeit beeinflussen die Alkalien auch die Viskosität der Glasschmelze, d. h. daß beide Eigenschaften nicht unabhängig voneinander variiert werden können. Je nach dem gewählten Schmelzverfahren werden unterschiedliche Viskositäten gefordert. Typische Werte liegen zwischen 50 und 120 dPas bei

1150°C. Diese Werte sind nach oben durch die Forderung nach guter Durchmischung der Schmelze in kürzester Zeit und nach unten durch den Betrieb eines Gefrierverschlusses begrenzt, der nur bei nicht zu dünnflüssigem Glas zuverlässig durch eine Mittelfrequenzheizung gesteuert werden kann. Für die im HMI Berlin entwickelten Gläser wird hier ein Beispiel für das PAMELA Glas SM513LW11 gegeben. Seine Viskosität beträgt  $\eta = 50$  dPas bei 1150°. Die Temperaturabhängigkeit folgt zwischen 980° to 1230°C folgender Beziehung:  $\log \eta = (7433/T - 3.527) \pm 0.020$ , ( $\eta$  in dPas, T in K). Viskositätskennlinien zeigt Abbildung 2, die analog zu Abbildung 1 ist.

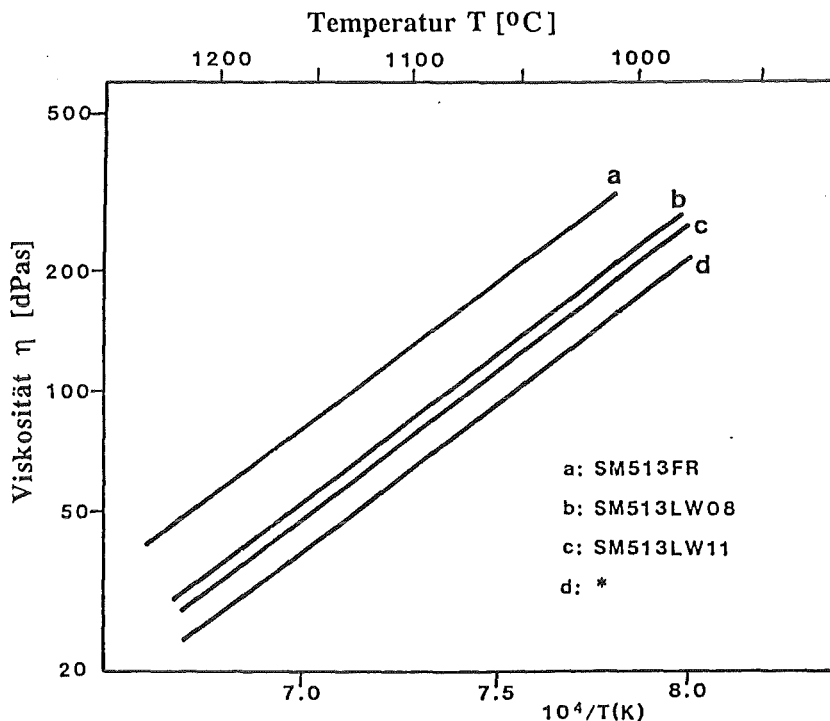


Abbildung 2: Viskositätskennlinien für SM513-Typ-Borosilicatgläser (s. Abb. 1).

Zunehmender Abfallgehalt, d. h. auch zunehmender Alkaligehalt senkt die Viskosität der Schmelze, allerdings wesentlich stärker (Faktor 2 bei 1150°C - Kurve a nach d) als den spezifischen Widerstand (Schiewer 1986). Viskositäten von Gläsern im Dreistoffsystem  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  ( $\text{Na}_2\text{O}$ : 5 - 25;  $\text{B}_2\text{O}_3$ : 5 - 35;  $\text{SiO}_2$ : 45 - 80 (in Mol%)), wurden von Tait et al. (1984) im Temperaturbereich von 950°C bis 1500°C gemessen. Aufgrund der Ergebnisse kann für jede beliebige Zusammensetzung in den obigen Grenzen die Viskosität bei konstanter Temperatur oder die Temperatur der

Schmelze bei gegebener Viskosität abgelesen werden. Die Abhängigkeit der Viskosität bzw. des spezifischen Widerstandes von der Konzentration einzelner Komponenten bei konstanter Temperatur wurde für ein anderes Glas von Chick et al. (1980a, 1981, 1986) untersucht.

Eine in der Praxis häufig notwendige Variation der Viskosität unabhängig von der Leitfähigkeit muß mit anderen Elementen als Alkalien versucht werden. Hierzu bieten sich an:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$  und  $\text{TiO}_2$ . Diese Oxide wirken aber nicht ausschließlich auf die Viskosität, sondern haben auch "Nebenwirkungen", die hier erwähnt werden sollen. Aluminium wird bei niedrigen Konzentrationen als Netzwerkbildner tetraedrisch in die Glasstruktur eingebaut. Die Erhöhung von Aluminium hat denselben Effekt auf die Viskosität wie eine äquimolare Erniedrigung des Alkaligehalts (Plodinec und Wiley 1979). Gleichzeitig erhöht Aluminium die chemische Stabilität des Glases, da bei Zusatz von einem Al ein Na vom Netzwerkwandler zum Netzwerkbildner wird. Durch die Anwesenheit von Al im Glas erhöht sich die Zahl der möglichen Kristallisationsprodukte erheblich, auch von solchen, die in Wasser leicht löslich sind, wie z. B. Nephelin. Die Elemente Ca, Mg und Zn erhöhen die Viskosität in Alkalisilicatgläsern zwischen 400 und 600°C und erniedrigen sie bei hohen Temperaturen zwischen 1000 und 1300°C (Gehlhoff und Thomas 1925, 1926). Die Wirkung von Mg hängt nach Scholze (1977) stark von der Glaszusammensetzung ab. Der Ersatz von Ca durch Mg in Kalknatronglas führt zu ausgeprägten Viskositätsminima. Ca, Mg und Zn haben einen viskositätserniedrigenden Effekt bei hohen Temperaturen (1100°C). Der kombinierte Effekt von Ca und Mg wurde bei der Entwicklung der Fritten SM513 und GP98/12 ausgenutzt (Tabelle 1). Bei sehr hohen Konzentrationen führt Zn zur Kristallisation des Glases. Es bildet sich Willemit,  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ . Ein sehr Zn-reiches Borosilicatglas ist PNL 72-68 (Turcotte und Wald 1978), das bei einem ZnO-Gehalt von 21,3 Gew% bei 600°C nach einem Jahr 14 Gew% Willemit bildet. Eine hieraus abgeleitete, verbesserte Glasfritte mit geringerem ZnO-Anteil ist in Tabelle 1 zu sehen. Ca, Mg und Zn erhöhen die chemische Beständigkeit, indem sie die Glasstruktur stabilisieren. Die an Si gebundenen Sauerstoffatome bilden den Koordinationspolyeder um die vorher genannten Elemente herum.  $\text{TiO}_2$  bildet  $\text{TiO}_4$ -Tetraeder und ist ein Netzwerkbildner.

Mellinger und Chick (1979) haben eine Abnahme der Viskosität bei Zusatz von  $\text{TiO}_2$  beobachtet. Ähnliche Ergebnisse werden auch im Kernforschungszentrum Karlsruhe (Luckscheiter, persönliche Mitteilung, Kernforschungszentrum Karlsruhe) bei der Entwicklung von Glasfritten für Abfallgläser erhalten. "Negativ" kann  $\text{TiO}_2$  als Keimbildner im Glas wirken, indem die Bildung von Phasen wie Ferrit und  $\text{LiAlSiO}_4$  (Plodinec 1979, 1980),  $\text{CaTiSiO}_5$  (Schiewer 1986) und Rutil (Schiewer, unveröffentlichte Daten) gefördert wird. Rutil hat sich z. B. in der Glasschmelze gebildet und zu Verstopfungen des Bodenauslaufrohrs eines Schmelzofens geführt (eigene Beobachtungen).

Eine statistische Untersuchung von Glaseigenschaften (Viskosität, spezifischer Widerstand, Verdampfung, Entglasung, chemische Beständigkeit und Glas-in-Glas Entmischung) durch umfangreiche Zusammensetzungsvariationen wurde von Chick et al. (1980a, 1981, 1986) veröffentlicht. Die Methodik ist in der Arbeit von Chick et al. (1981) enthalten. Bezüglich der Entmischung wurde mitgeteilt, daß wahrscheinlich sämtliche Gläser zweiphasig sind, auch wenn nicht alle untersucht wurden. Ein Beispiel aus dieser Arbeit über den Einfluß einzelner Konstituenten auf die Viskosität bei  $1250^\circ\text{C}$  zeigt Abbildung 3. Die Glaszusammensetzung wurde ausgehend von einer Zusammensetzung im Schnittpunkt aller Kurven variiert.

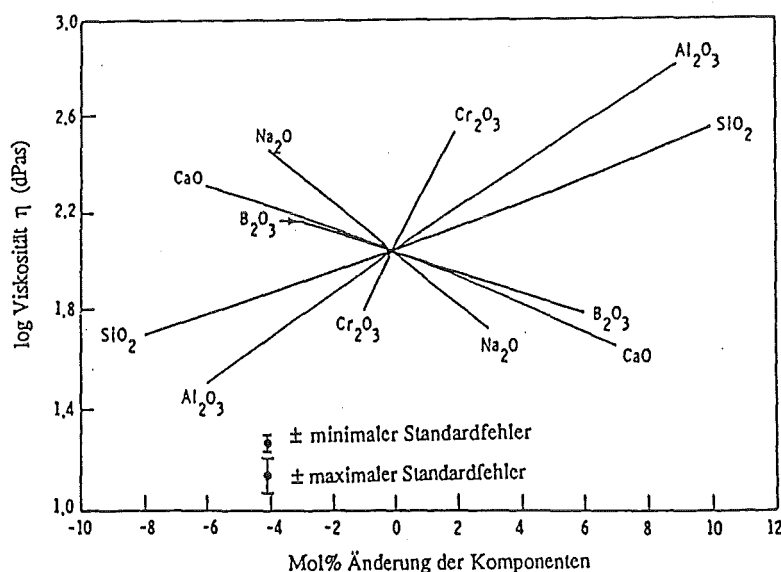


Abbildung 3: Einfluß einzelner Glasbestandteile auf die Viskosität von Glasschmelzen bei  $1250^\circ\text{C}$ .

Die Effekte der Konstituenten sind qualitativ bekannt. Es lassen sich aber mit Hilfe der von Chick et al. (1981) verwendeten statistischen Methode durch wenige Untersuchungen quantitative Angaben über größere Zusammensetzungsbereiche machen, ohne daß die entsprechenden Gläser untersucht wurden. Überraschend ist der Effekt des Chroms, der allerdings auf Kristallisationserscheinungen zurückgeführt wird, die zu einem nicht Newtonschen Verhalten bezüglich der inneren Reibung der Schmelze führt. Neuere Untersuchungen über Glaseigenschaften unter Verwendung statistischer Methoden findet man bei (Chick et al. 1986).

### **3.2. Chemische Zusammensetzung der Abfalllösungen und radioaktiver Zerfall**

Die chemische Zusammensetzung von Abfalllösungen kann in weiten Grenzen variieren. Sie hängt von der Art des eingesetzten Brennstoffs, den Details des Verfahrens zur Abtrennung von Uran und Plutonium und dem Grad der Vermischung von Dekontaminationslösungen mit der Spaltproduktlösung ab. Man kann deshalb nicht von typischen Lösungszusammensetzungen sprechen, sondern sich nur auf konkrete Einzelfälle beziehen. Grundsätzlich lassen sich die Bestandteile einer Abfalllösung in drei Gruppen einteilen: Die erste Gruppe enthält die Spaltprodukte, die zweite die Aktinidenelemente und die dritte die übrigen Bestandteile, wozu Korrosionsprodukte aus den metallischen Bauteilen der Wiederaufarbeitungsanlage und Prozeßchemikalien gehören. Tabelle 2 gibt ein Beispiel für die Zusammensetzung eines Abfallgemischs und einer Glasfritte, die zusammen (ca. 90 Gew% Fritte und 10 Gew% Abfall) ein Glas ergeben, das dem Cogemaglas R7T7 sehr ähnlich ist. Dieses Glas wurde im Rahmen experimenteller Untersuchungen im Labor eingesetzt (JSS 1984, Werme et al. 1990). In Tabelle 3 sind die wichtigsten Radionuklide angegeben, die in dem Abfall (Tabelle 2) enthalten waren.

Für den Zerfall der Radioaktivität einer Abfalllösung ergibt sich eine typische Gesamtzerfallskurve, die in Abbildung 4 dargestellt ist (Benedict et al. 1981). Aufgetragen ist die Aktivität pro Tonne Schwermetall (Uran) als Funktion der Zeit, beginnend 100 Jahre nach Entladung des Brennstoffs aus dem Reaktor. Aus dieser Kurve sind wichtige Informationen zu erhalten, die sich

Gruppe I		Gruppe II		Gruppe III	
Spaltproduktelemente		Aktinidenelemente		andere Elemente	

SrO	0,33	UO <sub>2</sub>	0,52	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,89
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,20	ThO <sub>2</sub>	0,16	NiO	0,74
ZrO <sub>2</sub>	1,64	PuO <sub>2</sub>	0,22	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,50
MoO <sub>3</sub>	1,69	Am	**	CoO	0,12
MnO <sub>2</sub> *	0,71	Cm	**	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,48
Ag <sub>2</sub> O	0,03	Np	?		
CdO	0,03				
SnO <sub>2</sub>	0,02	Glasfritte:			
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01				
TeO <sub>2</sub>	0,23	SiO <sub>2</sub>	45,15	ZrO <sub>2</sub>	0,99
Cs <sub>2</sub> O	1,41	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,87		
BaO	0,60	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,40		
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,89	Na <sub>2</sub> O	9,79		
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,92	CaO	4,01		
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,44	Li <sub>2</sub> O	1,97		
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,58	ZnO	2,52		

Tabelle 2: Chemische Zusammensetzung eines spaltproduktenthaltigen Glases (ähnlich dem Cogemaglas R7T7). Angaben in Gew%. \*ersetzt Tc; \*\*sehr geringe Gewichtsanteile

Radionuklide (Spaltprodukte)	Halbwertszeit Jahre	Radionuklide (Aktiniden)	Halbwertszeit Jahre
Cs-137	30	Pu-238	86,4
Cs-134	2,05	Pu-239	2,44*10 <sup>4</sup>
Sr-90	27,7	Pu-240	6,58*10 <sup>3</sup>
Ru-106	1,0	Pu-241	13,2
Ce-144	0,78	Pu-242	3,79*10 <sup>5</sup>
Co-60	5,2	Np-237	2,14*10 <sup>6</sup>
Sb-125	2,7	Am-241	4,58*10 <sup>2</sup>
Eu-154	16,0	Cm-242	0,44
Tc-99	2,1*10 <sup>5</sup>	Cm-243	32
		Cm-244	17,6

Tabelle 3: Wichtigste Radionuklide in dem in Tabelle 2 beschriebenen Glas. Gesamtaktivität ca. 1\*E13 Bq/kg = 300 Ci/kg.

auf die Glaseigenschaften auswirken. In den ersten 100 bis 300 Jahren dominiert der Zerfall von Cs-137/Ba-137m und Sr-90/Y-90. In der Regel ist die Gesamtaktivität einer Gebindeeinheit (ca. 150 l Glas) so hoch ( $>1 \cdot 10^{16} \text{ Bq} = 3 \cdot 10^5 \text{ Ci}$ ), daß die Zerfallswärme des  $\beta$ -Zerfalls das Glasinnere auf Temperaturen bis nahe an die Transformationstemperatur ( $T_g$ ) heran erhitzt. In dieser Zeit (bis ca. 300 Jahre) sind das Glas und seine Umgebung einer intensiven  $\beta$  und  $\gamma$ -Strahlung ausgesetzt. Durch die Erwärmung treten Temperaturgradienten auf, die zu Spannungen im Glas und evtl. zum Bruch führen, weshalb Kenngrößen zur Charakterisierung der mechanischen

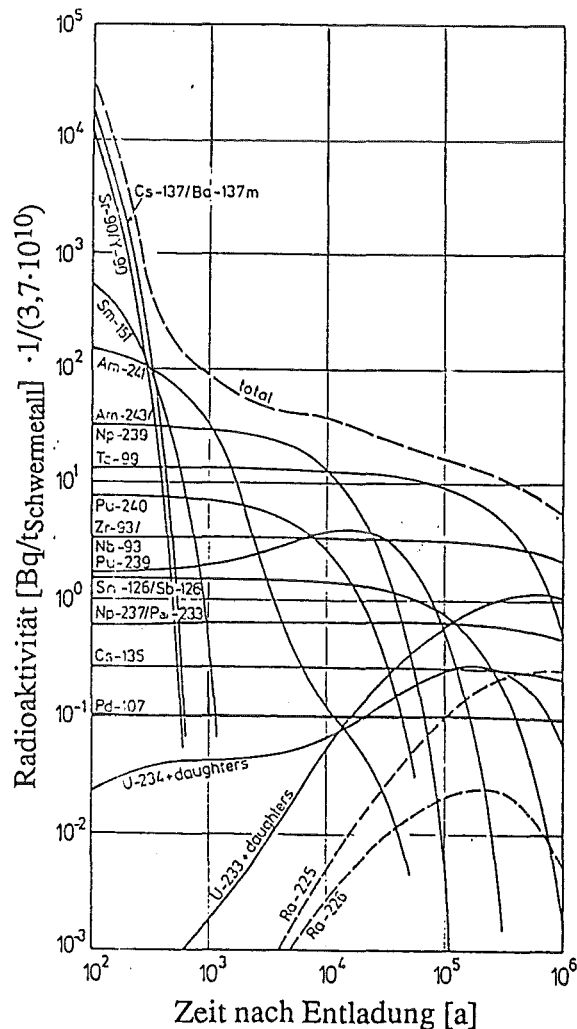


Abbildung 4: Gesamtzerfallskurve (total) für ein Radionuklidgemisch in einer hochradioaktiven Spaltproduktlösung. Die wichtigsten Aktivitätsträger sind eingezeichnet. (Wiederaufarbeitung 150 Tage nach Entladung aus dem Reaktor. Anreicherung 3% U-235. Abbrand 30000 MWd/t Schwemmetall. Bestrahlungszeit 1100 Tage. 0,5% U und 0,5% Pu verbleiben im Abfall).



Eigenschaften der Gläser bekannt sein müssen. Beim Kontakt des heißen Glases mit wässrigen Lösungen treten verstärkt Korrosionserscheinungen auf. Deshalb muß die hydrolytische Beständigkeit auch unter hydrothermalen Bedingungen, d. h. auch unter Druck und bei Temperaturen über 100°C untersucht werden. Nach dieser Periode erfolgt der weitere Zerfall langsam und wird vom  $\alpha$ -Zerfall der z. T. sehr langlebigen Radionuklide beherrscht. Die dabei freiwerdende Wärme ist gering und führt praktisch nicht zur Selbsterwärmung des Glases, da der Wärmeabtransport schnell genug erfolgen kann. Dafür treten strukturelle Veränderungen durch die energiereichen Rückstoßkerne und die  $\alpha$ -Teilchen ein, die bei niedrigen Temperaturen (<50°C) nicht oder nur langsam ausheilen. Durch den radioaktiven Zerfall tritt eine Kerntransmutation ein, d. h. es entstehen chemische Elemente, die ursprünglich im Glas nicht vorhanden waren. So werden z. B. die  $\alpha$ -Teilchen nach Thermalisierung zu Helium, das wegen seiner geringen Löslichkeit im Glas schnell übersättigt. Das Ausmaß und die Folgen von Strahlenschäden auf andere Eigenschaften, z. B. die chemische Beständigkeit, müssen untersucht werden. In den folgenden Kapiteln werden die verschiedenen Eigenschaften des Glases abgehandelt.

#### 4 Hydrolytische Beständigkeit

Es gibt eine Reihe von Eigenschaften, die zur Beurteilung der Qualität einer Abfallform bekannt sein müssen. Hierzu ist in erster Linie die hydrolytische Beständigkeit zu nennen. Andere Eigenschaften, wie z. B. das Verhalten gegenüber Strahlung oder mechanischer Beanspruchung, wirken sich letztendlich mehr oder weniger auf die chemischen Eigenschaften, d. h. auf die hydrolytische Beständigkeit aus, indem chemische Bindungen durch Bestrahlung gelöst oder verändert und bei mechanischer Beanspruchung die Oberfläche vergrößert wird. Abgesehen von Ausnahmen, wie z. B. der Verteilung von flugfähigen Stäuben, können sich die radioaktiven Bestandteile des Glases nur durch chemische Korrosion und Transport im Wasser ausbreiten. Dasselbe gilt auch für chemisch-toxische Stoffe, die in keramischen oder in Glasphasen gebunden sind.

Die hydrolytische Beständigkeit ist die am intensivsten untersuchte Eigenschaft von Abfallformen. Letztendlich ist das Ziel derartiger Untersuchungen, den Korrosionsmechanismus aufzuklären und auf der Basis eines detaillierten Verständnisses der beteiligten Prozesse Aussagen über das Langzeitverhalten zu machen. Im Labor beschränken sich die Untersuchungen im allgemeinen auf Wochen bis Monate, in einigen Fällen auf einige Jahre, während Langzeitextrapolationen einen Zeitraum von  $10^4$  bis  $10^6$  Jahren abdecken sollen. Die Versuchstemperaturen bewegen sich meistens zwischen Raumtemperatur und  $100^\circ\text{C}$ , in einigen Untersuchungen werden auch höhere Temperaturen angewendet, manchmal bis zu  $350^\circ\text{C}$ .

Die Durchsicht der Literatur zeigt, daß die Untersuchungen zur hydrolytischen Beständigkeit zu Beginn der Entwicklung von verglasten Abfallprodukten nicht geeignet waren, um die grundlegenden Prozesse der Glaskorrosion aufzuklären. Die "Auslaugtests" der 50er und 60er Jahre dienten im wesentlichen zum Vergleich der Resistenz unterschiedlich zusammengesetzter Produkte gegenüber Wasser und der Feststellung von Effekten durch Wärmebehandlung und Bestrahlung. Im Jahre 1977 hat Tymochowicz (1977) einen zusammenfassenden Bericht über die meisten bis dahin vorliegenden Auslauguntersuchungen veröffentlicht. Erst später wurden Referenzglaszusammensetzungen festgelegt und Referenzkorrosionstestmethoden entwickelt und international eingesetzt. Die Auswertung zeigt, daß zwar schon wichtige

Zusammenhänge, wie z. B. die Abhängigkeit der Auslaugrate von der Strömungsgeschwindigkeit erkannt aber nicht systematisch studiert wurden.

Erst in den 70er Jahren wurde weltweit damit begonnen, geologische Formationen und Standorte für die Errichtung von Endlagern für konditionierte, hochradioaktive Abfallstoffe zu finden und zu untersuchen. In dem Maße, in dem Lagerbedingungen bekannt wurden, konnten auch die Abfallformen unter spezifischen Bedingungen getestet und beurteilt werden. Es konnten jetzt pH-Bereiche festgelegt, Fließraten eingegrenzt, Lösungszusammensetzungen, Temperaturen, Zeiten und Strahlendosen festgelegt und damit klare Randbedingungen für Laborexperimente geschaffen werden. In den USA wurde ein Materialuntersuchungszentrum (MCC = Materials Characterization Center) geschaffen, das Referenzmethoden und Zusammensetzungen von Gläsern festlegte und Empfehlungen zur Art der Darstellung der Ergebnisse machte ([Material's Handbook] DOE 1982). Ebenso wurden Probenform (Glaspulver oder monolithische Proben) und -vorbereitung (Oberflächenrauhigkeit, Wärmebehandlung) und Zeitpunkte für Probenahmen bzw. Versuchsdauern und Versuchstemperaturen empfohlen. Außerdem wurden vom MCC und von anderen Institutionen Ringversuche durchgeführt und die Grundlage für die Vergleichbarkeit von Ergebnissen geschaffen. Die Testverfahren sind keineswegs auf Gläser beschränkt, sondern sind weltweit zur Untersuchung der verschiedensten radioaktiven Abfallformen (z. B. Glaskeramiken und ein- und mehrphasige Keramiken) eingesetzt worden.

Unser heutiges Wissen über das Verhalten von Abfallformen unter Endlagerbedingungen stammt im wesentlichen aus den Arbeiten der 80er Jahre. Das entsprechende Wissen kann zukünftig nutzbringend angewendet werden, wenn es darum geht, chemotoxische Abfälle zu verglasen und die Produkte als Werkstoffe in unserer Umwelt wieder einzusetzen und ihre Qualität bzw. potentielle Schädlichkeit zu beurteilen.

Eine wichtige Zusammenfassung von Ergebnissen zur Untersuchung der hydrolytischen Beständigkeit von radioaktiven Abfallformen ist der "Final Report of the Defense High-Level Waste Leaching Mechanism Program" (Mendel, ed. 1984). Obwohl wesentliche Erkenntnisse über die hydrolytischen Beständigkeit von spaltprodukthaltigen Gläsern gewonnen wurden, über die weiter unten berichtet wird, bleiben wesentliche Fragen offen:

- nach welchen Gesetzmäßigkeiten verläuft die Korrosion des Glases über sehr lange Zeiten in  $\text{SiO}_2$ -gesättigten Lösungen,
- welchen Einfluß haben Bestandteile und Korrosionsprodukte von Verpackungen (z. B. Metallkanister) auf die Umsetzung des Glases,
- welches sind die stabilen Alterationsprodukte des Glases, die die Lösungskonzentrationen von langlebigen Radionukliden kontrollieren?

Die Beantwortung dieser Fragen steht im Mittelpunkt der Forschungs- und Entwicklungsarbeiten, die in den letzten Jahren bearbeitet wurden und auch in Zukunft noch interessant sein werden.

Die Komplexität der Vorgänge bei der Auflösung eines Abfallglases verlangt, daß ein Indikatorelement gefunden wird, welches den Reaktionsfortschritt, d. h. die Geschwindigkeit mit der sich die Glasmatrix auflöst, anzeigt, ohne daß diese Anzeige durch Nebenreaktionen verfälscht wird. Ein solches Indikatorelement ist Bor. Bor ist ein Glasbildner, dessen Freisetzung die Zerstörung der Glasstruktur mit zufriedenstellender Richtigkeit anzeigt. In den meisten Untersuchungen zur hydrolytischen Beständigkeit von spaltprodukthaltigen Borosilicatgläsern wird angenommen, daß Bor in wasserlöslicher Form an die Lösung abgegeben wird und sich im Verlaufe der Glasauflösung nicht an der Bildung von unlöslichen Phasen beteiligt, und deshalb seine Konzentrationszunahme den Reaktionsfortschritt korrekt anzeigt (Scheetz et al. 1981). Scheetz und Mitarbeiter (Scheetz et al. 1985) haben Untersuchungen durchgeführt, um mögliche heterogene Reaktionen des aufgelösten Bors zu untersuchen. In der Tat wurden einige borhaltige Phasen gefunden: Ca-Zn-K-borosilicat, ein Lithiumborosilicat und ein Seltene Erden-Borosilicat, das dem von Savage (1981) berichteten Stillwellit,  $(\text{Ca,Ce,L})\text{BSiO}_4$ , ähnlich ist. Scheetz et al. (1985) geben an, daß sich nur geringe Mengen dieser festen Phasen bildeten und bestätigten, daß Bor ein brauchbarer Indikator für den Reaktionsfortschritt ist. Unter welchen Bedingungen sich B-haltige Phasen bilden, ist nicht ohne weiteres vorherzusagen, da die Zusammensetzung der Auslauglösung häufig nicht genau genug bekannt ist. Auch thermodynamische Rechnungen zur Ermittlung der Gleichgewichtszusammensetzungen der Auslauglösungen sind nur bedingt aussagekräftig, da die Lösungen übersättigt sein können und

da in vielen Fällen nicht alle möglichen Phasen und deren freie Bildungsenthalpien bekannt sind. Außerdem können sich metastabile Phasen bilden, so daß letztlich nur die analytische Untersuchung der festen Reaktionsprodukte übrigbleibt, um festzustellen, ob Bor im Einzelfall den Reaktionsfortschritt richtig anzeigt.

Zur Beschreibung der hydrolytischen Beständigkeit werden eine Reihe von Kenngrößen benutzt, die anhand von Beispielen nachfolgend dargestellt werden sollen. Kenngrößen sind die Glaszusammensetzung, die chemische Zusammensetzung der flüssigen Phase und ihr pH-Wert, das Redoxpotential, die Fließrate, die Temperatur, Feststoffe in der unmittelbaren Umgebung des Glases, Oberflächenschichten, kristalline Phasen im Glas, Strahlung, Oberflächenvergrößerung durch Bruch. Ergebnisse aus den Untersuchungen der einzelnen Kenngrößen werden anschließend zum Verständnis des Korrosionsmechanismus herangezogen und Interpretationsmöglichkeiten dargestellt. Untersuchungen über Kristallisation, Strahlung und mechanische Eigenschaften werden in separaten Kapiteln behandelt. Die in Kapitel 3 bereits behandelte Glaszusammensetzung wurde dort vorrangig unter dem Aspekt der Machbarkeit spaltproduktaktiver Gläser besprochen, während sie in diesem Kapitel als Kenngröße für die hydrolytische Beständigkeit betrachtet wird.

#### **4.1 Kenngröße Glaszusammensetzung**

Für die hydrolytische Beständigkeit ist der Kieselsäuregehalt im Glas wichtig: Dieser ist bei den Gläsern für radioaktive Abfälle durch die Limitierung der Herstellungstemperatur (maximal 1200°C) begrenzt und liegt bei ca. 50 Gew%. (In Tabelle 1 ist der Abfallgehalt nicht berücksichtigt, deshalb liegen die SiO<sub>2</sub>-Gehalte höher). Trotignon (1990) hat in einer systematischen Untersuchung für das Glas R7T7 gezeigt, daß die hydrolytische Beständigkeit im Vergleich zu allen anderen Komponenten im wesentlichen durch den Gehalt an Al günstig beeinflußt wird. Seine Untersuchungen an Modellgläsern, vom Dreikomponentenglas (SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O) mit zunehmender Komplexität, bis hin zum Glas R7T7, legen nahe, daß die netzwerkverfestigende Wirkung des Aluminiums in tetraedrischer Koordination auch bei Zusatz der Elemente des Abfallgemisches erhalten bleibt. Ähnlich

wie bei den Untersuchungen zur Abhängigkeit der Viskosität von der Glaszusammensetzung (Kapitel 3), haben Chick et al. (1981) systematische Variationen einzelner Komponenten (Si, B, Al, Ca, Mg, Na, Zn, Ti, Cr, Fe, Ni) vorgenommen und ihren Einfluß auf die hydrolytische Beständigkeit untersucht und in Diagrammen analog zu Abbildung 3 in Kapitel 3 dargestellt. Auf diese Weise ist es möglich, Korrosionsdaten durch Interpolation zu berechnen. Chick und Buckwalter (1980) haben versucht durch Variation der Glaszusammensetzung, die hydrolytische Beständigkeit zu erhöhen. Dies konnte allerdings, wie zu erwarten, nur nennenswert durch Erhöhung der Gehalte an  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und folglich durch Erhöhung der Schmelztemperaturen (bis  $1350^\circ\text{C}$ ) erreicht werden. Die Verbesserung der hydrolytischen Beständigkeit betrug maximal einen Faktor 30 gegenüber einer bei  $1100^\circ\text{C}$  schmelzenden Referenzzusammensetzung. Die Bedeutung dieser Verbesserung ist disputabel, wie bei der Besprechung des Korrosionsmechanismus gezeigt werden wird. In offenen Systemen mit schnell strömender Lösung kommt die Verbesserung voll zur Geltung (Chick und Turcotte 1983), während in geschlossenen Systemen und in kleinen Lösungsvolumina die Kieselsäurekonzentration in Lösung und nicht die im Glas die Korrosionsrate kontrolliert.

Hench et al. (1984) und Wicks et al. (1985) haben versucht, Beziehungen zwischen Zusammensetzung und relativer hydrolytischer Beständigkeit von Abfallgläsern auf der Basis von Korrosionstests zu finden. Für sie war der  $\text{SiO}_2$ -Gehalt in Lösung nach Korrosion des Glases in Wasser (viel Wasser,  $\text{SiO}_2$ -Konzentration weit unterhalb der Sättigung) in einem geschlossenen System ein Maß für die hydrolytische Beständigkeit (MCC-1P statischer Test, 28 Tage, bei  $90^\circ\text{C}$ , DOE (1982)). Die Darstellung der Ergebnisse in pseudo-ternären Diagrammen vom Typ  $\text{SiO}_2$ - $(\text{Na}_2\text{O}+\text{B}_2\text{O}_3)$ -Rest liefert Inseln abnehmender Beständigkeit. Diese jedoch zeigen nach Conrad et al. (1986a), daß der  $\text{SiO}_2$ -Gehalt in Lösung kein eindeutiges Maß zur Beschreibung der hydrolytischen Beständigkeit ist, da Abfallgläser von bekanntlich hoher Stabilität (z. B. Glas UK 209) hier auf Inseln niedriger Stabilität liegen und umgekehrt (z. B. PNL 76-68). Auch die Verwendung der Bindungsenergien für brückenbildende Sauerstoffatome scheint kein hinreichendes Kriterium für relative chemische Beständigkeit zu sein. Wicks et

al. (1985) haben die Bindungsenergien für elf Gläser erfolgreich in Beziehung zur chemischen Beständigkeit setzen können, während Conradt et al. (1986) mit diesem Ansatz zwei von neun Abfallgläsern fanden (SRL-TDS 131 und C31-3 EC), die im Experiment nicht die berechnete relative Beständigkeit zeigten.

Als Maß für die hydrolytische Beständigkeit eines Glases kann auch die freie Hydratationsenthalpie verwendet werden. Zur ihrer Berechnung wird das Glas nach Paul (1982) in erster Näherung als eine feste Lösung einfacher Oxide und Metasilicate aufgefaßt, für die die freien Hydratationsenthalpien berechnet und dann im Verhältnis der Mengenanteile addiert werden. Diese Vorgehensweise haben Jantzen und Plodinec (1984) und Plodinec et al. (1984a) verwendet. Danach ergibt sich ein logarithmischer Zusammenhang zwischen der auf die Glaszusammensetzung und die Oberflächeneinheit der Glasprobe normierten Kieselsäurekonzentration in Lösung (MCC-1P statischer Test, 28 Tage, bei 90°C, DOE (1982)) und der freien Hydratationsenthalpie (Abbildung 5). Obwohl die Darstellung halblogarithmisch und die Streuung beträchtlich ist, läßt sich der Zusammenhang aufgrund der großen Zahl der untersuchten Gläser postulieren. Die Berechnung der freien Hydratationsenthalpien kann sicherlich noch verfeinert werden, indem die Speziation der Lösung und ggfls. andere "Struktureinheiten" als Oxide und Silicate berücksichtigt werden, für die aber derzeit thermodynamische Daten fehlen. Außerdem muß auch bei dieser Betrachtung auf die begrenzte praktische Bedeutung hingewiesen werden, die darin liegt, daß der Zusammenhang zwischen hydrolytischer Beständigkeit und Hydratationsenthalpie nur für Korrosionsbedingungen gezeigt wurde, unter denen das Glas in einer nicht mit Kieselsäure gesättigten Lösung reagiert. Die Frage, ob ein entsprechender Zusammenhang und damit die Möglichkeit zur Berechnung der hydrolytischen Beständigkeit auch existiert, wenn das Glas in einer an  $\text{SiO}_2$  gesättigten Lösung korrodiert wird, ist offen. Entsprechende Korrosionsexperimente sind bisher nicht durchgeführt worden.

Als Zusammenfassung ergibt sich, daß eine Reihe von Ergebnissen vorliegen, die den Einfluß der Glaszusammensetzung auf die hydrolytische Beständigkeit beschreiben, allerdings für Korrosionsbedingungen, die für Abfallgläser von begrenzter Bedeutung sind. In einem geologischen Endlager werden voraussichtlich Bedingungen herrschen, bei denen das Abfallglas in

einem kleinen Lösungsvolumen bei  $\text{SiO}_2$ -Sättigung korrodiert.

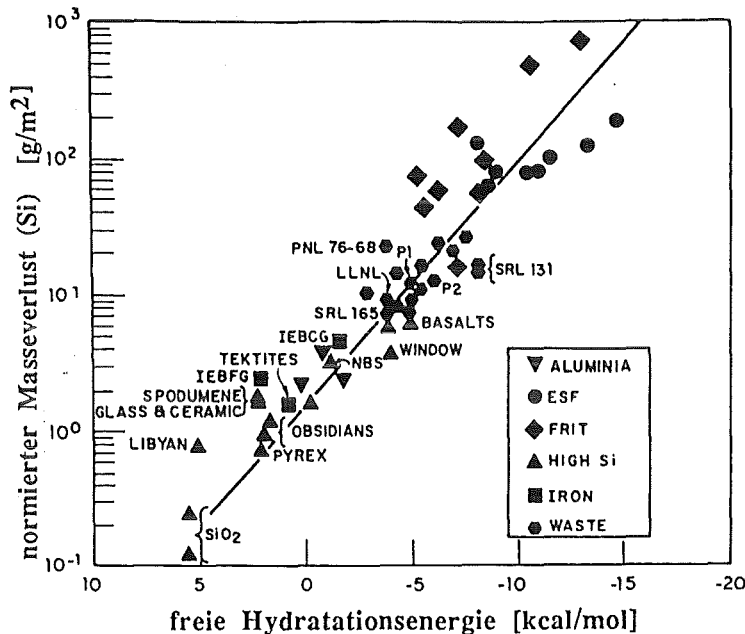


Abbildung 5: Normierter Masseverlust für Silicatgläser unterschiedlicher Zusammensetzung als Funktion der freien Hydratationsenergie (nach Jantzen und Plodinec 1984).

#### 4.2 Kenngröße Lösungszusammensetzung

Während die frühen Auslauguntersuchungen zumeist in destilliertem Wasser durchgeführt wurden, stehen heute Tests unter Verwendung von Lösungen im Vordergrund, deren Zusammensetzungen denen entsprechen, die in geologischen Endlagerformationen anzutreffen sind. Dabei handelt es sich hauptsächlich um verdünnte kieselensäurehaltige Lösungen, die für granitische, basaltische und tonige Gesteine typisch sind und um hochkonzentrierte, hauptsächlich Na-, K-, Ca- und Mg-haltige Salzlösungen, wie sie in Evaporiten vorkommen. In all diesen Lösungen spielt die Kieselsäure nach heutigen Erkenntnissen für den Korrosionsmechanismus und damit für die Korrosionsrate eine wichtige Rolle. Darauf wird im



Zusammenhang mit der Diskussion des Mechanismus später noch eingegangen werden. Abbildung 6 zeigt den Einfluß der Kieselsäurekonzentration in Lösung auf die Korrosionsrate nach Arbeiten von Pederson et al. (1983). Als Maß für die umgesetzte Glasmenge wurde die normierte Konzentration an Bor in Lösung verwendet. Aus dem Schnittpunkt der Kurve mit der Ordinate wird die Korrosionsrate für die Auflösungsreaktion nullter Ordnung bei unendlicher Verdünnung zu  $\approx 1 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  bei  $90^\circ\text{C}$  berechnet. Die Vorwärtsraten liegen für die meisten Gläser für radioaktive Abfälle zwischen  $1$  bis  $10 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  bei  $90^\circ\text{C}$ . Bei hohen Si-Konzentrationen wird die Rate klein, behält aber einen endlichen, konstanten Wert.

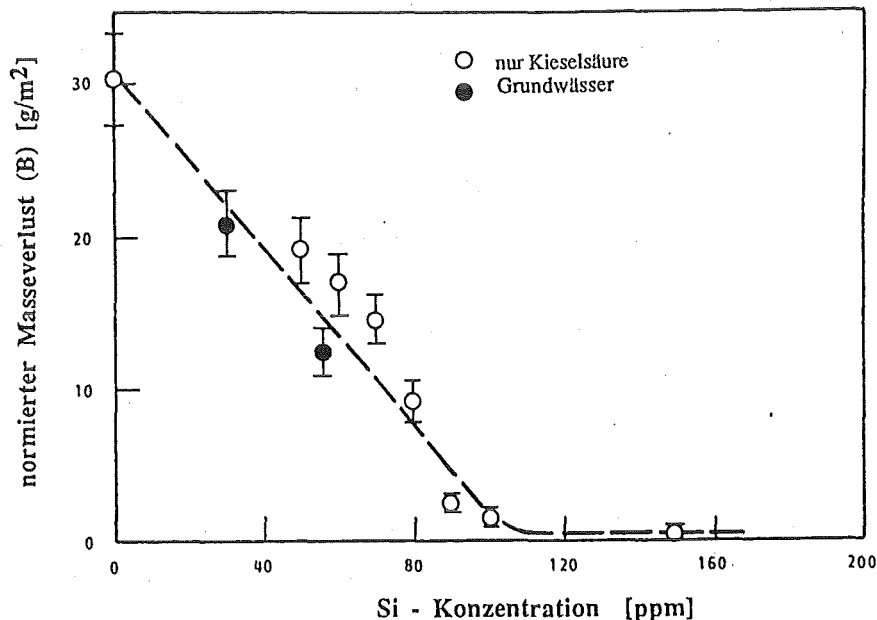


Abbildung 6: Normierter Masseverlust eines Glases als Funktion der Si-Konzentration der Lösung (Versuchszeit 28 Tage,  $90^\circ\text{C}$ ). Nach Pederson et al. (1983).

Strachan (1982a,b) hat den Einfluß unterschiedlicher Lösungen auf die hydrolytische Beständigkeit des amerikanischen Abfallglases PNL 76-68 studiert. Es wurden pH-Werte, Cs, Sr und Si-Konzentrationen in Lösung im geschlossenen System (MCC-1P statischer Test, 28 Tage, bei  $90^\circ\text{C}$ , DOE (1982)) gemessen. In deionisiertem Wasser stabilisieren sich die pH-Werte bei 10, in einer Mg-haltigen Lösung in der Nähe des Anfangswertes bei  $\text{pH} = 6$ . In der Mg-haltigen Lösung nahm die Si-Konzentration nach ca. 100 Tagen nicht weiter zu sondern ab, was mit der Bildung eines Reaktionsproduktes (wahrscheinlich Sepiolit,  $\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_6(\text{OH})_2$ ) erklärt

wurde. Ähnliche Beobachtungen zur Wirkung des Magnesiums wurden von Lutze et al. (1988) gemacht, die feststellten, daß der pH-Wert in einer Lösung, die viel NaCl und etwas Mg-Salz enthielt, zunächst mit fortschreitender Korrosion des Glases abnahm, um dann wieder zuzunehmen (Abbildung 7c). Es wurde zur Erklärung angenommen, daß sich zunächst eine Mg,Si-haltige feste Phase unter Freisetzung von  $H^+$ -Ionen nach der Reaktion  $xSiO_2[\text{Glas}] + y Mg^{++}(\text{aq}) + z/2 Al_2O_3 + n H_2O \rightarrow Mg_y Al_z Si_x O_{(2x+1,5z+y-n)} (OH)_{2(n-y)} + 2y H^+$  bildet, was durch die Analyse der Oberflächenschicht auf dem Glas gestützt wird, obwohl die genaue Stöchiometrie der Verbindungen noch nicht ermittelt werden konnte. Der pH-Wert steigt an, wenn kein Mg mehr in Lösung nachzuweisen ist, d. h. die Hydrolyse der Si-O-Na Bindungen verbraucht die  $H^+$ -Ionen bis die Lösung schließlich alkalisch wird. Der Ansäuerungseffekt in Anwesenheit von Mg wurde bisher nicht beobachtet, da er nur bei hohen Glasumsätzen und bei Anwesenheit von viel Glas in wenig Lösung (großes Glasoberflächen-zu-Lösungsvolumen-Verhältnis,  $S/V=10^3$  bis  $10^4 m^{-1}$ ) auftritt. Es wurde ferner beobachtet, daß die Bildung von Mg-haltigen Reaktionsprodukten fortschreitet, wenn der Vorrat an Mg in Lösung sich nicht erschöpft. In diesem Fall schreitet die Ansäuerung der Lösung fort, und es werden pH-Werte bis unter 4 beobachtet (Abbildung 7a,b). Die gemessenen pH-Werte in hochkonzentrierten Salzlösungen sind scheinbare Werte, die um das Diffusionspotential am Stromschlüssel korrigiert werden müssen, was in der Arbeit von Lutze et al. (1988) nicht geschehen ist. Entsprechende pH-Korrekturen wurden später vorgenommen und sind bei Grambow et al. (1991) und Grambow und Müller (1990) zu finden. Der Korrekturfaktor beträgt bis zu zwei Größenordnungen. Die scheinbaren pH-Werte sind niedriger als die wahren.

Es gibt eine Reihe weiterer Untersuchungen, in denen über die Beteiligung von Lösungselementen am Korrosionsprozeß berichtet wird. Dabei ist zwischen solchen Elementen in der Lösung zu unterscheiden, die mit dem Si aus dem Glas reagieren und damit die hydrolytische Beständigkeit des Glases erniedrigen, indem sie die Sättigung der Lösung mit Kieselsäure verhindern und solchen Elementen, die andere, nicht "mechanismuswirksame" Verbindungen bilden. Zu letzteren gehört neben anderen Verbindungen z. B.  $BaSO_4$ ,

das durch Reaktion des Spaltproduktelements Ba aus dem Glas mit  $\text{SO}_4$ -haltigen Lösungen entsteht. Beobachtet wurde die Bildung von

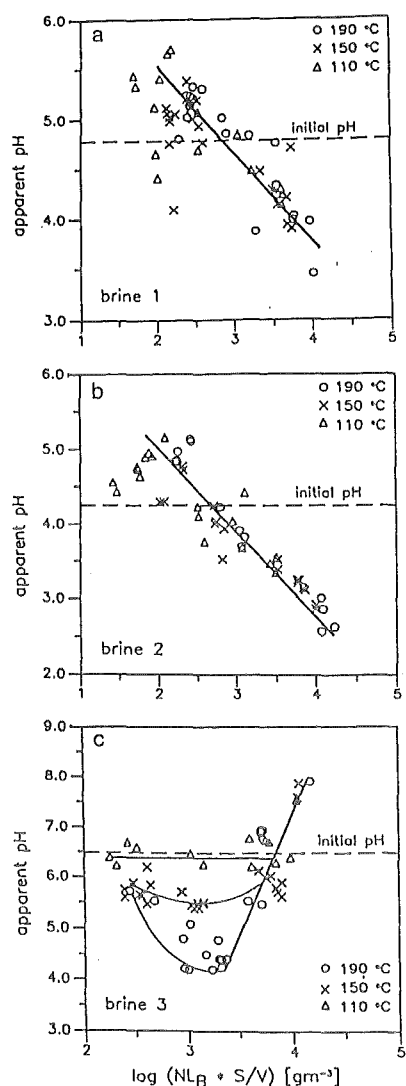


Abbildung 7: pH-Wert der Korrosionslösung bei Versuchsende als Funktion des Reaktionsfortschritts (aufgelöstes Glas) für drei Salzlösungen unterschiedlicher Zusammensetzung (s.Tab. 7, S. 82), Temperaturen 110°, 150°, 190°C. Nach Lutze et al. (1989).

$\text{BaSO}_4$  zuerst von Malow (1982) in einem stark Ba-haltigen Glas. Bei Korrosionsexperimenten in reiner  $\text{NaCl}$ -Lösung wurde Analcim,  $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Lutze et al. 1983, Haaker et al. 1985) beobachtet, der sich intermediär bildet und nach längeren Versuchszeiten (über ein Jahr) durch eine Cl-haltige Verbindung, wahrscheinlich Sodalith,  $\text{Na}_4\text{Al}_3(\text{SiO}_4)_3\text{Cl}$  (Malow, Lutze, unveröffentlichtes Ergebnis) ersetzt wird. Analcim kann sich auch bei Auslaugung in reinem Wasser bilden (Bates und Steindler 1983), wenn das S/V-Verhältnis groß, der Na-Gehalt im Glas hoch und ausreichend

Glas umgesetzt ist, so daß die Löslichkeit für dieses Mineral erreicht wird. In einer Arbeit von Van Iseghem und Grambow (1988) wird der Zusammenhang zwischen Si-verbrauchenden Reaktionen und der Korrosionsrate näher untersucht. Die Autoren berichten, daß ein Glas mit hohem Al- und Na-Gehalt (> 10 Gew.%) bei Korrosion in Wasser ausreichend Aluminium freisetzt, um das Löslichkeitsprodukt von Analcim zu überschreiten. Dadurch wird  $\text{SiO}_2$  verbraucht, und folglich schreitet die Auflösung des Glases rascher fort als in einer mit  $\text{SiO}_2$  gesättigten Lösung. Man sieht daran, daß die stabilisierende Wirkung des Aluminiums im Glas durch die während des Korrosionsvorgangs in Lösung ablaufenden chemischen Reaktionen zumindest teilweise wieder aufgehoben werden kann.

#### 4.3 Kenngröße pH-Wert

Es gibt eine größere Anzahl von Arbeiten, in denen der Effekt des pH-Wertes auf die hydrolytische Beständigkeit radioaktiver Abfallgläser untersucht wird (Ross et al. 1978, Boulton et al. 1979, Grambow 1983, Grambow 1984b, Lokken und Strachan 1984, Strachan et al. 1985, Grambow 1987). Das allgemeine Ergebnis ist, daß die Gläser im Bereich von pH=4 bis pH=10 eine mehr oder weniger geringe pH-Abhängigkeit der hydrolytischen Beständigkeit zeigen. Außerhalb dieses Bereichs nimmt die Beständigkeit sowohl mit steigendem wie mit fallendem pH-Wert ab. Die Versuchstemperaturen wurden zwischen 25° und 90°C variiert. Je nach Glaszusammensetzungen wurden mehr (Grambow 1983) oder weniger (Boulton et al. 1979) stark ausgeprägte Temperaturabhängigkeiten der hydrolytischen Beständigkeit vom pH-Wert beobachtet. Die geringe Stabilität der Gläser im sauren Bereich wird mit dem hohen Alkaligehalt der Gläser (Tabelle 1) erklärt, während die abnehmende Beständigkeit bei hohen pH-Werten durch die zunehmende Löslichkeit der Kieselsäure bedingt ist. Insgesamt ist die pH-Abhängigkeit also ähnlich wie bei konventionellen Gläsern. Es sind jedoch drei wichtige pH-Effekte hervorzuheben, die für die Freisetzung von Radionukliden aus den Abfallgläsern wichtig sind:

1. Die Dissoziation der Kieselsäure nimmt mit zunehmendem pH-Wert zu. Da für die Abhängigkeit der Korrosionsrate des Abfallglases von der Kieselsäurekonzentration in Lösung aber die undissoziierte Spezies  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  maßgeblich zu sein scheint (Abschnitt

4.10), muß mit wachsendem pH mehr Glas aufgelöst werden, um Sättigung zu erreichen.

2. Da die Löslichkeitsprodukte vieler Alterationsprodukte, insbesondere der Hydroxide, z. B. solcher die Zn, Al, Fe, Mg, SEE, Actiniden enthalten, vom pH-Wert abhängen, nimmt die Konzentration der genannten Elemente mit abnehmendem pH-Wert zu.

3. Sofern der Oberflächenschicht eine schützende Funktion als Transportbarriere gegen den weiteren Angriff des Glases zukommt, dürfte die Wirkung in saurer Lösung geringer sein oder ausbleiben, da die Zahl der schichtbildenden Verbindungen begrenzt ist.

#### **4.4 Kenngröße Strömungsgeschwindigkeit**

Aufgrund der in den vorangegangenen Abschnitten gemachten Ausführungen über die Bedeutung der Konzentration der Kieselsäure in Lösung für die Größe der Korrosionsrate, ist zu erwarten, daß die Strömungsgeschwindigkeit der Lösung Einfluß auf die hydrolytische Beständigkeit von Abfallgläsern hat. Mit diesem Thema beschäftigt sich eine große Anzahl von Arbeiten, deren Ergebnisse hier kurz behandelt werden sollen. Neben dem Wunsch nach grundsätzlichem Verständnis des Effekts kommt dem Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit auf die hydrolytische Beständigkeit eines Glases, je nach den betrachteten Endlagerbedingungen, unterschiedliche Bedeutung zu (Grambow et al. 1988). In granitischen, basaltischen und tonigen Endlagerumgebungen ist mit langsam fließenden Wässern zu rechnen, während in Salzlagerstätten keine fließenden Wässer vorkommen. Hier kann eine Strömung nur durch den Druck (Konvergenz) des Salzes auf evtl. in die nicht vollständig verfüllten Hohlräume eingedrungene Lösung bewirkt werden.

Die Abbildung 8 verdeutlicht den Effekt der Strömung schematisch. Das Auslaugmedium sei eine kieselsäurefreie Lösung oder deionisiertes Wasser. Man erkennt, daß die Korrosionsrate in einem gewissen Wertebereich proportional zur Fließrate ist (Hughes et al. 1981). Es gibt zwei Grenzfälle. Bei hohen Fließraten erreicht die Korrosionsrate einen Höchstwert und wird konstant. Bei kleinen Fließraten wird die Korrosionsrate klein aber nicht zu null (siehe weiter unten). Bei hohen Fließraten ist die Fließrate durch die Geschwindigkeitskonstante einer Auflösungsreaktion nullter

Ordnung, und damit allein durch eine Materialeigenschaft (Glaszusammensetzung) bestimmt. Der den Mechanismus kennzeichnende

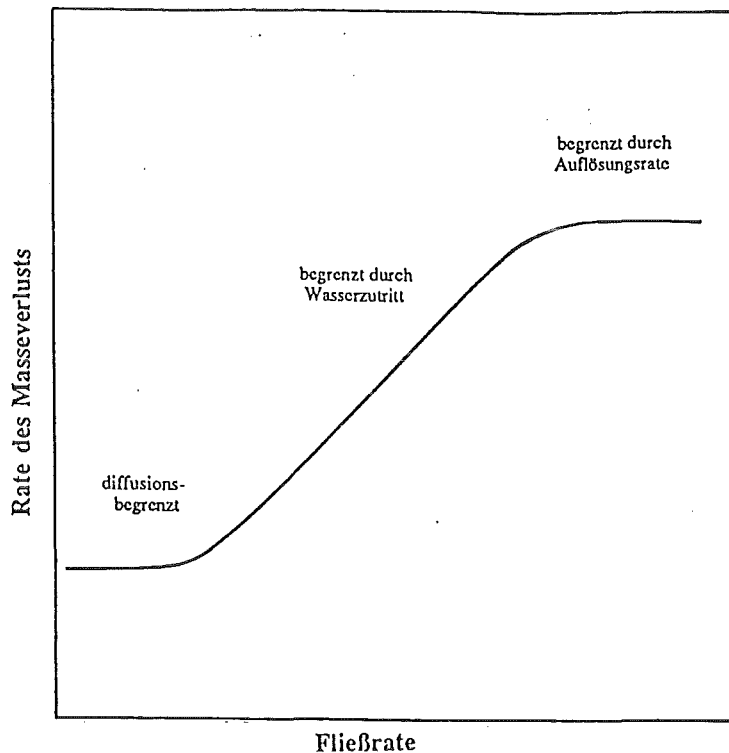


Abbildung 8: Abhängigkeit der Rate des Masseverlusts eines Glases von der Strömungsgeschwindigkeit der Lösung.

geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist nach Grambow (1985) der Zerfall eines aktivierten Komplexes, im Sinne der Theorie des Übergangszustandes, als dessen Zerfallsprodukt ortho-Kieselsäure,  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ , angenommen wird. Es ergibt sich nach dieser Theorie also, das sich eine Verbesserung der hydrolytischen Beständigkeit eines Abfallglases durch eine kleinere Geschwindigkeitskonstante zu erkennen geben muß.

Betrachtet man für einen Augenblick ein geschlossenes System, also eines ohne Strömung und ohne Erneuerung des Wassers, so beobachtet man, daß die Korrosionsrate von einem anfänglichen höchsten Wert im noch reinen Wasser auf einen deutlich kleineren Wert abnimmt. In dem Maße wie die Kieselsäurekonzentration in der Lösung steigt, nimmt die Korrosionsrate ab (Abbildung 6), um bei Sättigung der Lösung mit Kieselsäure einen kleinen, gerade noch meßbaren Wert anzunehmen. Die Verhältnisse im statischen System

sind in Abbildung 9 (untere Kurve, oberes Bild) dargestellt (Mendel 1984). Allerdings ist nicht die Korrosionsrate dargestellt, sondern ihr Integral, der Umsatz, so daß man die Zeitabhängigkeit der Rate aus der Abnahme der Steigung erkennt. In Abbildung 9 sind Messergebnisse aus Versuchen mit unterschiedlichen Fließraten dargestellt.

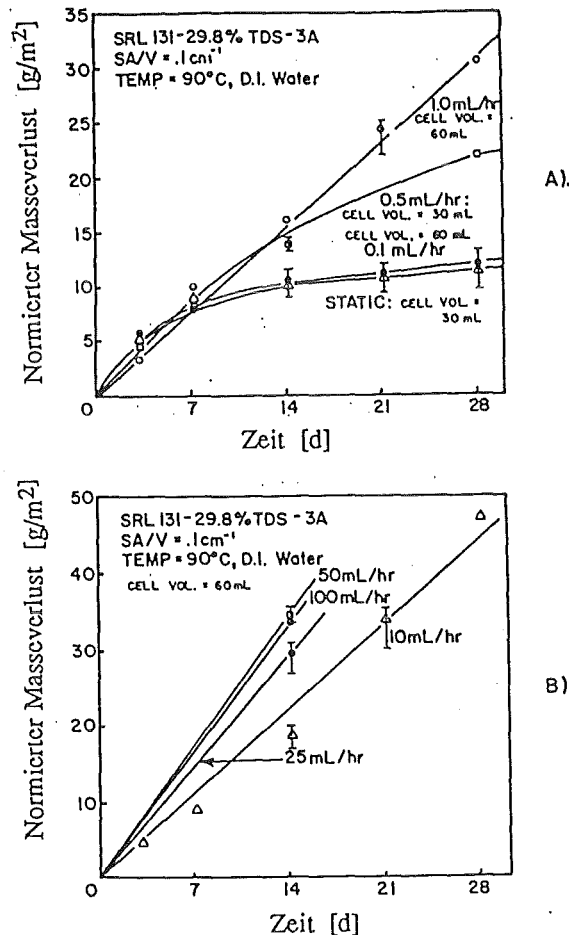


Abbildung 9: Normierter Masseverlust des spaltprodukt-haltigen Glases SRL-131-29%TDS-3A als Funktion der Zeit und der Strömungsgeschwindigkeit der Lösung. Nach Mendel. (1984).

In einem strömenden System nimmt die Kieselsäurekonzentration mit abnehmender Fließrate zu. Infolgedessen ist die Korrosionsrate in einem bestimmten Konzentrationsbereich proportional zur Fließrate. Bei sehr geringen Fließraten tritt wie in einem geschlossenen System Sättigung ein. Der Übergangsbereich von höheren Fließraten zur Fließrate null ist in Abbildung 9 anhand von vier Kurven dargestellt. Die Erklärung der Existenz einer Korrosionsrate in gesättigter Kieselsäurelösung ist noch nicht vollständig gelungen. Grambow überträgt die kinetische Beschreibung

der Auflösung von Kieselsäure nach Rimstidt und Barnes (1980) auf die Auflösung von Glas, indem er eine Rückreaktion (Reaktion erster Ordnung) der Kieselsäure in Lösung mit der Glasoberfläche durch Kondensation von Silanolgruppen annimmt, was zu einer zunehmenden Verlangsamung der Netto-Glasauflösung führt, je mehr Kieselsäure in Lösung ist. Die im Experiment beobachtete Sättigung der Lösung mit Kieselsäure entspricht der Gleichgewichtskonzentration mit der Glasoberfläche, auf der sich eine "SiO<sub>2</sub>-Phase" befindet, die eine bestimmte Löslichkeit hat. Die von Lutze et al. (1989) in Salzlösungen (Tabelle 4) gemessenen Gleichgewichtskonzentrationen entsprechen praktisch denen der reinen Kieselsäure in diesen Lösungen, wie neuere Messungen gezeigt haben (R. Müller, persönliche Mitteilung). Gleichgewicht herrscht allerdings nicht zwischen dieser "SiO<sub>2</sub>-Oberflächenphase" und der darunterliegenden Glasphase und auch nicht zwischen der Glasphase und der Lösung, die durch die Schicht diffundieren und mit dem Glas reagieren kann. Diese Aussage ist auch mit der Beobachtung verträglich, daß sich das Glas nach Erreichen der Kieselsäuresättigung in Lösung mit einer geringen, häufig um mehrere Größenordnungen geringeren Korrosionsrate als der Vorwärtsrate auflöst, und daß die Reaktion offenbar nicht zum Stillstand kommt. Die Glasauflösung schreitet fort bis die Glasphase verschwunden ist. In Abbildung 8 ist dies mit dem Kurventeil gekennzeichnet, der mit "diffusionsbegrenzt" bezeichnet ist. Man kann nämlich die langsam fortschreitende Glasauflösung auch so interpretieren, daß die Kieselsäure vom Reaktionsort wegdiffundieren kann und dadurch immer ein gewisser Gradient der Kieselsäure in der Nähe der Glasoberfläche aufrechterhalten wird, wodurch auch die Auflösung des Glases nicht zum völligen Stillstand kommt. Das allgemeine Bild der Abbildung 8 wird nicht nur durch die in Abbildung 9 gezeigten Ergebnisse gestützt. Es ist eine Vielzahl von Strömungsexperimenten durchgeführt worden, die alle zu demselben Bild führen (Boult et al. 1979, Grambow 1983, Pederson et al. 1983, Chick und Pederson 1984, Barkatt et al. 1985).

Vom strikt thermodynamischen Standpunkt ist das Fortschreiten der Auflösung des Glases, also das Verschwinden der Glasphase zwingend, da ein Glas nicht durch Reaktion seiner Komponenten in Lösung hergestellt werden und deshalb auch nicht mit ihr im Gleichgewicht stehen kann. Zur Kennzeichnung der langsam



fortschreitenden Auflösung des Glases wurde eine sog. Langzeitrates (Grambow 1987) eingeführt, auf die später noch eingegangen wird. Die Aufklärung der Natur dieser Langzeitrates und ihrer Temperatur- und Zeitabhängigkeit kommt ein besonderes Interesse zu. Auch darauf wird weiter unten (Abschnitt 4.5) und bei der quantitativen Beschreibung der Glasauflösung noch eingegangen werden.

Im Laufe der Korrosion des Glases bilden sich Oberflächenschichten. Solange diese Schichten keine Transportbarriere für die aus dem Glas freigesetzte Kieselsäure darstellt, ergibt sich die in Abbildung 8 dargestellte Abhängigkeit der Korrosionsrate von der Fließgeschwindigkeit der Lösung. Es gibt aber auch Fälle, in denen die Oberflächenschicht eine Transportbarriere darstellt. Ein Beispiel ist in Abbildung 10 dargestellt (Werme und Grambow 1987, Werme et al. 1990). Gemessen

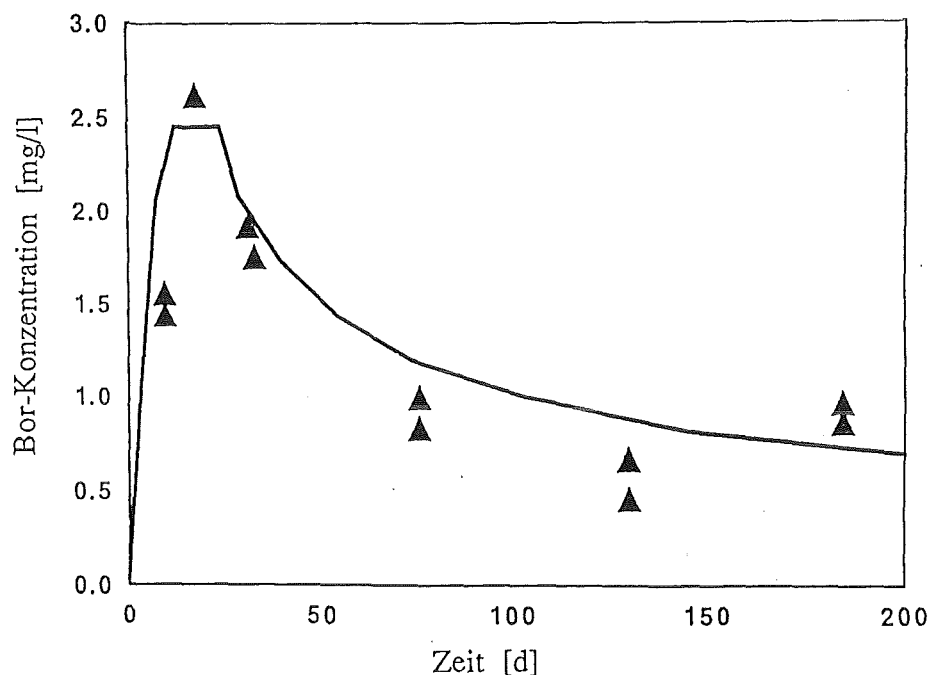


Abbildung 10: Zeitabhängiger Verlauf der Bor-Konzentration in Lösung (Indikatorelement für die Glasauflösung), als Folge der Diffusion von Kieselsäure durch eine wachsende Oberflächenschicht auf dem Glas. Ausgezogene Kurve mit einem Diffusionskoeffizienten von  $10^{-8} \text{ m}^2/\text{d}$  an die Messung angepaßt. Nach Werme et al. (1990).

wurde die Konzentration an Bor in Lösung als Funktion der Zeit. Es ergibt sich in diesem Fall bei konstanter Fließrate ( $2 \cdot 10^{-9} \text{m}^3/\text{d}$ ) eine Zeitabhängigkeit der Korrosionsrate, die nicht durch die zunehmende Konzentration an Kieselsäure in der Gesamtlösung zu erklären ist, sondern durch eine dicker werdende Oberflächenschicht, die dem Erreichen einer stationären Borkonzentration entgegenwirkt, indem die Kieselsäure nicht mehr schnell genug vom Reaktionsort an der Glasoberfläche von der Innenseite der Oberflächenschicht in die Lösung abtransportiert werden kann. Es ist also bei der Interpretation von Korrosionsdaten aus Strömungsexperimenten auch zu prüfen, ob Transportprozesse im Spiel sind.

#### 4.5 Kenngröße Temperatur

Die Temperatur spielt bei der hydrolytischen Beständigkeit radioaktiver Gläser eine wichtige Rolle. Die durch den radioaktiven Abfall erzeugte Zerfallswärme führt zu einer Erhitzung des Glases, die von der spezifischen Aktivität, der Geometrie und der Wärmeleitfähigkeit des Glases und der Umgebung abhängt. Typische Temperaturen für zylinderförmige Glaskörper (21 cm Radius, 120 cm Länge, in einem metallischen Behälter) können 450 bis 500°C an der Zylinderachse betragen. Die Glasoberfläche hat dann Temperaturen von über 200°C. In einem deutschen Endlager im Salz soll die Temperatur an der Glasoberfläche auf  $\leq 200^\circ\text{C}$  begrenzt werden. In anderen Ländern sind andere Gesteinsarten zur Einrichtung von Endlagern vorgesehen, z. B. Granit in Schweden und Canada, Tuff in den U. S. A. und Ton in Belgien. Für Endlager in diesen Gesteinen sind niedrigere Temperaturobergrenzen von ca. 90°C vorgesehen. Die Variation der Temperatur im Endlager läßt sich im wesentlichen durch die Zeitdauer der Zwischenlagerung des Abfalls vor der Verglasung und/oder der Glasblöcke an der Erdoberfläche beeinflussen. Aufgrund der Zerfallscharakteristik der Radioaktivität sind die Hauptwärmequellen durch die Radionuklide Cäsium und Strontium gegeben, deren Halbwertszeit ca. 30 Jahre beträgt (Abbildung 4). Daraus folgt, daß die in einem Endlager induzierten Temperaturerhöhungen erst nach ca. 100 Jahren zu sinken beginnen, und daß Annäherung an die natürliche Umgebungstemperatur im Tiefengestein erst nach 500 bis 1000 Jahren erfolgt. Nach ca.

1000 Jahren bestimmen nur noch die langlebigen Radionuklide mit Halbwertzeiten zwischen  $10^4$  und einigen  $10^6$  Jahren das Aktivitätsinventar des Glases (Abbildung 4). Die Wärmeentwicklung ist gering.

Aufgrund der induzierten Wärmeeffekte in Endlagern sind Untersuchungen zur hydrolytischen Beständigkeit von Gläsern bei erhöhten Temperaturen durchzuführen und die Temperaturabhängigkeit ist zu ermitteln. Außerdem kann festgestellt werden, daß, wenn ein Kontakt zwischen Abfallform und Wasser erst nach Ablauf von ca. 1000 Jahren stattfindet, die Langzeitbeständigkeit des Glases durch die Korrosionsrate bei Umgebungstemperatur (im Salz in 1000 m Tiefe ca.  $40^{\circ}\text{C}$ ) ausreichend charakterisiert ist. Den experimentellen Möglichkeiten zur Bestimmung von Langzeitraten sind allerdings bei diesen Temperaturen ungünstige Grenzen gesetzt: Die Korrosionsraten sind bei  $50^{\circ}\text{C}$  fast unmeßbar klein und die experimentellen Fehler wären wahrscheinlich bei den heute zur Verfügung stehenden Untersuchungsmethoden so groß, daß weder eine zuverlässige Temperatur- noch Zeitabhängigkeit ermittelt werden kann. Sogar zwischen  $40^{\circ}$  und  $90^{\circ}\text{C}$  war es nicht möglich, derartige Abhängigkeiten für die (Langzeit)Korrosionsrate nach Erreichen der Kieselsäuresättigung für das Glas R7T7 zu ermitteln (Werme et al. 1990). Eigene Untersuchungen (Lutze, Müller, Grambow, teils noch unveröffentlichte Ergebnisse) zur hydrolytischen Beständigkeit des Glases R7T7 in konzentrierten Salzlösungen im Temperaturbereich von  $110^{\circ}$  bis  $190^{\circ}\text{C}$  haben erst in jüngster Zeit gezeigt, daß eine Temperaturabhängigkeit der Korrosionsrate existiert. Die Temperaturabhängigkeit wurde von Lutze et al. (1988, 1989) mitgeteilt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 11 dargestellt. Aufgrund der bis dahin vorliegenden Messungen wurde eine Zeitabhängigkeit nicht erkannt. Über die inzwischen vorliegenden neueren Untersuchungen zur Zeitabhängigkeit wird in Abschnitt 4.10 berichtet. Man erkennt anhand von Abbildung 11, daß eine deutliche Temperaturabhängigkeit der Korrosionsraten nach Erreichen der Kieselsäuresättigung in den Salzlösungen 1 und 2 (Zusammensetzungen in Tabelle 7) vorhanden ist, während dies in Lösung 3 aufgrund der dargestellten Ergebnisse nicht zu erkennen ist. Aufgetragen sind die Konzentrationen an aufgelöstem Bor (B-net) aus dem Glas nach Abzug derjenigen Bor-Konzentration, die durch Glasauflösung bis zur Sättigung der Lösung mit Kieselsäure erhalten wurde. Somit zeigen die Bilder nur die Korrosion unter Sättigungsbedingungen. Die

Temperaturabhängigkeiten der Sättigungskonzentrationen für die Kieselsäure im Gleichgewicht mit der Glasoberfläche sind mit eingezeichnet (auf die Meßpunkte wurde der Übersichtlichkeit halber verzichtet). Auf der x-Koordinate ist ein Zeitparameter aufgetragen, der es gestattet, Versuche, die bei unterschiedlichem S/V-Verhältnis (Glasoberfläche/Lösungsvolumen) durchgeführt wurden, in einem Diagramm darzustellen (vgl. Mendel 1984).

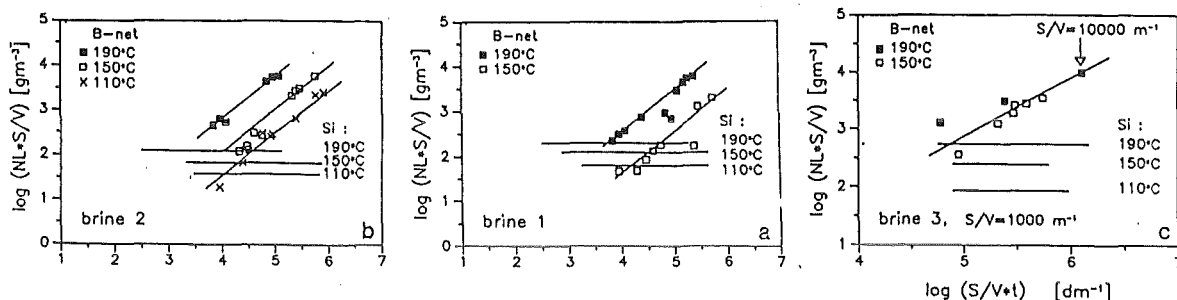


Abbildung 11: Glaskorrosion als Funktion des Parameters  $S/V \cdot t$  (siehe Text) bei verschiedenen Temperaturen und in verschiedenen Salzlösungen. Nach Lutze et al. 1988, 1989).

Die Durchsicht der Literatur über Abfallgläser zeigt, daß der Einfluß der Temperatur auf die hydrolytische Beständigkeit komplex ist und erst wenig verstanden wird. Bei Temperaturen über  $300^{\circ}\text{C}$  kann nach relativ kurzer Versuchsdauer eine Umwandlung der Glasphase in ein Gemisch von verschiedenen Phasen beobachtet werden (McCarthy et al. 1978). Obwohl McCarthy Versuche hierzu nicht durchgeführt hat, kann erwartet werden, daß ein Teil der Radionuklide in den neuen Phasen gebunden ist, während andere sich in Lösung befinden. Karkhanis et al. (1981) haben Glaszusammensetzungen entwickelt, aus denen bei der Umsetzung entsprechender Gläser mit Wasser solche Phasen entstehen, in denen die Radionuklide besonders gut gebunden werden, z. B. Apatite Tonminerale und Zeolithe.

Mit abnehmender Temperatur nimmt die hydrolytische Beständigkeit von Gläsern allgemein zu. Bei Raumtemperatur ( $25^{\circ}\text{C}$ ) lassen sich in realistischen Zeiträumen kaum noch verwertbare Daten für die Abfallgläser gewinnen. So hat z. B. ein zehnjähriges Korrosionsexperiment mit einem spaltproduktthaltigen Glas in einer stark  $\text{MgCl}_2$ -haltigen Lösung (ähnlich der Zusammensetzung der Lösung 2 in Tabelle 7) bei  $20^{\circ}\text{C}$  zu keinerlei unter dem Rasterelektronenmikroskop erkennbaren Veränderungen der Glasoberfläche geführt (Lutze, noch unveröffentlichtes Ergebnis).

Korrosionsraten sind in Abhängigkeit von der Temperatur im Bereich von 25°C bis 300°C gemessen worden (Chick und Turcotte 1983). Aus den von diesen Autoren zusammengestellten Daten lassen sich Aktivierungsenergien zwischen 144 kJ/mol und 70 kJ/mol berechnen. Es läßt sich danach erkennen, daß für jedes Glas eine einzige Aktivierungsenergie im gesamten Temperaturbereich gültig ist. Von anderen Autoren wird jedoch mitgeteilt, daß die Aktivierungsenergien in manchen Fällen davon abhängen, welches Element in Lösung gemessen wurde (Westsik et al. 1980), so daß sich kein klares Bild ergibt, für welchen Vorgang die Temperaturabhängigkeit gemessen wurde. Conradt et al. (1985) haben eine Bewertung von Daten zur Temperaturabhängigkeit von Borosilicatgläsern für radioaktive Abfälle vorgenommen und zwei Aktivierungsenergien mitgeteilt,  $\geq 65$  KJ/mol und  $\leq 30$  KJ/mol. Der höhere Wert wird als typisch für die Glas-Wasserreaktion angesehen, während der kleinere auf einen Diffusionsprozeß in Lösung hinweist (Wasser: 21 KJ/mol). Delage und Dussosoy (1990) haben die Aktivierungsenergie der Vorwärtsrate (Anfangsrate) für das Glas R7T7 im Temperaturbereich von 80° bis 250°C gemessen und gezeigt, daß diese Energie über den gesamten Temperaturbereich konstant ist.

#### **4.6 Kenngröße Umhüllungsmaterial**

Die hydrolytische Beständigkeit von Abfallgläsern wird in den meisten Experimenten im Labor nur durch Kontakt von Glas mit Wasser untersucht. Andere Materialien, wie Korrosionsprodukte des Stahlkanisters, in den das Glas abgefüllt wird, werden im Experiment häufig vernachlässigt, obwohl sie in einem Endlager vorhanden sein müssen, da das Glas erst nach Korrosion des Behälters von Wasser erreicht werden kann. Die wenigen vorliegenden Ergebnisse von Versuchen, bei denen metallische Bestandteile im System vorhanden waren, zeigen, daß die hydrolytische Beständigkeit mehr oder weniger stark von diesen Stoffen beeinflusst wird. Neben Eisen sind auch andere Metalle von Interesse, z. B. Blei (legiert mit Zinn oder Antimon), da vorgeschlagen worden ist, Vitromets herzustellen (van Geel et al. 1981), d. h. Glas in Perlenform in Blei einzubetten und in dieser Form endzulagern. Buckwalter und Pederson (1982) haben festgestellt, daß die Korrosionsrate des Glases PNL 76-68 in Anwesenheit von Aluminium um eine und von Blei um zwei Größenordnungen kleiner ist als ohne diese Metalle. Der

Effekt wurde im Falle von Blei mit der Bildung von Bleisilicat und Chemisorption erklärt. Kupfer, Zinn und Titan haben nur geringen Einfluß. Etwas eingehender haben Barkatt et al. (1984b) die Wirkung des Bleis untersucht. Diese Autoren haben Korrosionsexperimente mit strömender Lösung am Glas SRL TDS-131 mit und ohne Blei durchgeführt. Festgestellt wurde, daß sich der von Buckwalter und Pederson (1982) beobachtete Effekt des Bleis auf die verminderte Abgabe von  $\text{SiO}_2$  beschränkte, während beim Glas PNL 76-68 auch andere Elemente betroffen waren. Der Unterschied im Verhalten der beiden Gläser wird von Barkatt et al. (1984b) damit erklärt, daß sich auf dem PNL Glas eine dichte, stabile Schicht von Bleiverbindungen bildet, während die Schicht auf dem SRL Glas im strömenden Medium dünn, nichtschützend und abgereichert an Si ist. Andere Untersuchungen (JSS 1987) zeigen, daß auch  $\text{PbO}$  die Korrosionsrate senkt. Lehmann und Kuchinski (1985) berichten, daß die Anwesenheit von  $\text{PbO}_2$ , die Glaskorrosion verstärkt. Die Wirkung der angesprochenen Metalle auf die Korrosion der Abfallgläser ist im Detail noch nicht ausreichend untersucht, um die beobachtete Verbesserung der hydrolytischen Beständigkeit derartiger Gläser durch modifizierte Umhüllungen für die Endlagerung praktisch nutzbar zu machen. Pederson et al. (1983), McVay und Buckwalter (1983), Bart et al. (1987) und Grambow et al. (1987) haben die Wirkung von Eisen und seinen Korrosionsprodukten auf die hydrolytische Beständigkeit untersucht. Pederson et al. (1983) konnten zeigen, daß metallisches Eisen die Korrosionsrate des untersuchten Glases erhöht. Die Experimente wurden in  $\text{SiO}_2$ -haltigen Lösungen bei  $90^\circ\text{C}$  durchgeführt. Der Effekt wird mit der Bildung von Eisensilicat-Kolloiden erklärt, die die Aktivität der Kieselsäure senken, was zu einer Erhöhung der Korrosionsrate des Glases führt. Ein ähnliches Ergebniss wurde auch bei Versuchen in konzentrierten Salzlösungen erhalten (Shade et al. 1984). Nach Bart et al. (1987) hat  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  qualitativ dieselbe Wirkung wie duktiles Eisen. Allerdings wird der Effekt von diesen Autoren durch Sorption der Kieselsäure am  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  erklärt. Eine quantitative Behandlung der Wirkung des  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  findet sich bei Grambow et al. (1987).

In manchen Endlagerkonzepten wird Bentonit als weitere Umhüllung untersucht. Die Wirkung von Bentonit auf die hydrolytische Beständigkeit des Glases R7T7 ist unterschiedlich, je

nach dem Verhältnis von Bentonit/Wasser (JSS 1987). Bei niedrigen Bentonit/Wasser-Verhältnissen steigt die Korrosionsrate des Glases wegen des pH-Anstiegs in Lösung und der damit verbundenen Dissoziation der Kieselsäure. Mit zunehmendem Bentonit/Wasser Verhältnis wird der pH-Anstieg kleiner und der "Effekt des Bentonit" verschwindet. Bei Anwesenheit von Bentonit und  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  überwiegt die Wirkung des letzteren.

#### 4.7 Kenngröße Strahlenschaden

Strahlenschäden haben in einer Abhandlung von Glaseigenschaften normalerweise eine untergeordnete Bedeutung, da entsprechende Effekte nur in Ausnahmefällen eine Rolle spielen. Spaltprodukthaltige Gläser sind eine, wenn nicht sogar die wichtigste Ausnahme. Aus diesem Grunde ist den Strahlenschäden in dieser Arbeit ein besonderes Kapitel (Kapitel 5) gewidmet, in dem über Art, Intensität und Wirkung der Strahlung ausführlich berichtet wird. In diesem Abschnitt werden die Strahlenschäden als Kenngröße für die Beurteilung der hydrolytischen Beständigkeit abgehandelt, ohne auf die Strahlenquellen und die Mechanismen der Schädigung der "Struktur" der Glasphase näher einzugehen. Es gibt eine ganze Reihe von zusammenfassenden Veröffentlichungen über die Wirkung von Strahlung auf verglaste radioaktive Abfälle (Boult et al. (1979), Burns et al. 1982a, Weber und Roberts 1983, Mendel, ed., 1984, "IAEA Technical Report" 1985 und Bauer, Gahlert, Ondracek 1987).

Folgende strukturelle Veränderungen können sich auf die hydrolytische Beständigkeit auswirken:

- (1) Bindungsbruch und Fehlordnung durch Atomverlagerungen;
- (2) Radiolyse der Auslauglösung und der umgebenden Luft.

Die Diskussion der Effekte ist eingeteilt nach den Arten der Strahlung ( $\alpha$ -Strahlung,  $\beta,\gamma$ -Strahlung, Ionenimplantation und Radiolyse), die sie verursachen. Die Effekte, die durch Neutronenstrahlung und Spontanspaltung bewirkt werden, können wegen ihrer relativ geringen Bedeutung vernachlässigt werden. Die Intensität der Strahlung ist vergleichsweise klein.

$\alpha$ -Strahlung: Daten über die Änderung der Korrosionsrate von Glasproben, die mit  $\alpha$ -Strahlern dotiert wurden, finden sich bei Weber and Roberts (1983). In Tabelle 4 sind relative Änderungen der hydrolytischen Beständigkeit für verschiedene Gläser und die dazugehörigen kumulierten  $\alpha$ -Dosen zusammengestellt. Die meisten Versuche wurden in quasi-strömendem Wasser (Soxhlet-Test) bei 100°C durchgeführt, einige wenige unter statischen Bedingungen. In einem Soxhlet-Test wird die Lösung in kurzen Zeitabständen gewechselt und die ausgelaugten Bestandteile mit der Lösung abtransportiert, so daß sich das Glas praktisch kongruent auflöst. Nur Elemente, die auch unter diesen Bedingungen unlöslich sind, reichern sich auf der Glasoberfläche an und bilden die Oberflächenschicht. Wenn zum Nachweis des Einflusses des Strahlenschadens auf die hydrolytische Beständigkeit die Aktivität des zur Dotierung verwendeten Aktinidenelements in Lösung gemessen wird, ist es zweckmäßig, bzw. unerlässlich, die Abgabe eines löslichen Leitelements zu messen, das den Reaktionsfortschritt anzeigt. Die Messung des Aktinidenelements allein kann irreführend sein, da viele Aktinidenkationen gerade in alkalischen Lösungen unlösliche Verbindungen bilden. Abbildung 12 zeigt Meßergebnisse für Kalium (Mendel et al. 1976), das als Leitelement in einem Korrosionsexperiment zum Nachweis der Änderung der hydrolytischen Beständigkeit als Funktion der  $\alpha$ -Dosis eines mit Cm-244 dotierten Glases verwendet wurde (Mendel et al. 1976).

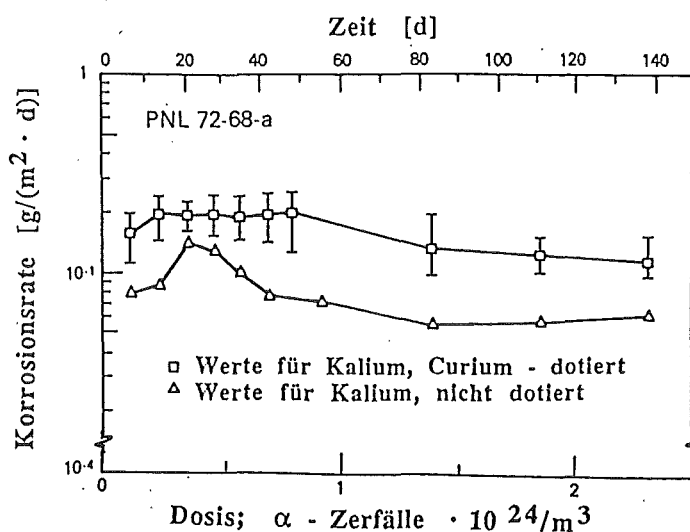


Abbildung 12: Korrosionsrate eines mit Cm-244 dotierten und eines undotierten Abfallglases. Nach Mendel et al. (1976).



Der Vergleich der Daten mit denen, die für das nichtdotierte Glas erhalten wurden zeigt, daß nur ein sehr geringer, dosisunabhängiger Effekt zu erkennen ist, wobei nicht sicher ist, ob dieser Effekt auch durch die unterschiedliche Herstellung der beiden Proben erklärt werden kann.

Die in Tabelle 4 zusammengefaßten Ergebnisse zeigen insgesamt nur einen geringen Effekt der  $\alpha$ -Strahlung auf die hydrolytische Beständigkeit des Glases. Nur in einem Falle wird

Glas	Temp. °C	Max. Dosis $\alpha/m^3$	Korr. rate Änderung (%)	Lit.
PNL 77-260 (glasig)	23	4,4xE24	- 10	1
PNL 77-260 (700°C, 7d)	23	4,4xE24	- 33	1
PNL 77-260 (6°/h)	23	4,4xE24	- 5	1
PNL 72-68a	23	10,2xE24	+100	2
UK 189	(a)	16,5xE24	+146	3
UK 189	(b)	16,5xE24	+107	3
UK 189	23	3,3xE24	+ 44	4
UK 189	170	3,3xE24	+ 64	4
UK 209	23	3,3xE24	+ 10	4
UK 209	170	3,3xE24	+ 22	4
SON 58 30 20 U2	23	3,3xE24	+205	4
SON 58 30 20 U2	170	3,3xE24	+ 63	4
VG 98/3	23	3,3xE24	+ 32	4
VG 98/3	170	3,3xE24	+ 7	4

(a) bei 50°C ein Jahr gelagert

(b) bei 170°C ein Jahr gelagert

Lit: [1] Weber et al. (1979), [2] Weber und Roberts (1981), [3] Burns et al. (1981), [4] Malow et al. (1980).

Tabelle 4: Korrosionsraten von  $\alpha$ -dotierten Gläsern mit unterschiedlicher Gesamt- $\alpha$ -Dosis (Soxhlet-Test).

eine Verschlechterung von mehr als 200% beobachtet. Weitere Korrosionsraten von  $\alpha$ -dotierten Proben spaltproduktthaltiger Borosilicatgläser wurden von Boulton et al. (1979), Burns et al. (1982b), Bibler und Kelley (1978) und Bonniaud et al. (1980)

mitgeteilt. Auch von diesen Autoren werden Ergebnisse berichtet, die sich in die Tabelle 4 einfügen, ohne das Gesamtbild zu verändern. In diesem Zusammenhang ist die Arbeit von Bibler und Kelley (1978) besonders wichtig, weil diese Autoren unterschiedliche Radionuklide zur Dotierung und unterschiedliche Strahlenquellen verwendet haben (Cm-244 und Pu-239, Pb und Xe und  $\gamma$ -Strahlung), um das Verhalten des Glases SRL 131 (72 Gew% Fritte, 28 Gew% Abfalloxide) zu untersuchen. Signifikante Unterschiede der hydrolytischen Beständigkeit gegenüber der undotierten Probe wurden nicht beobachtet.

Die Korrosionsergebnisse lassen nicht eindeutig erkennen, ob die beobachtete Veränderung der hydrolytischen Beständigkeit auf strukturelle Veränderungen im Glas oder auf radiolytische Effekte aus der Lösung zurückzuführen sind. Ionenimplantationsexperimente zeigen allerdings eindeutig (siehe weiter unten), daß der im Glas erzeugte Strahlenschaden in Abwesenheit von Lösung zu einer später meßbaren Veränderung der hydrolytischen Beständigkeit führt.

$\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlung: Nach Abbildung 4 ist die  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlung zum allergrößten Teil auf den Zerfall der Radionuklide Cs-137/Ba-137m und Sr-90/Y-90 zurückzuführen. Dabei wird unter den Bedingungen, die in Abbildung 4 angegeben sind und unter der Annahme einer Abfallbeladung von ca. 10 Gew%, eine Dosis von ca.  $10^{11}$  rad auf das Glas übertragen. Es ist bekannt, daß energiereiche Elektronen in Quarz amorphe Bereiche erzeugen (Hobbs 1979), daß Punktdefekte in geschmolzenem SiO<sub>2</sub> entstehen (Lell et al. 1966, Greaves 1979) und daß amorphe Materialien bei Raumtemperatur rekristallisieren können (Bauer et al. 1987). Burns (1982a) hat verschiedene spaltproduktthaltige Gläser (UK 210, UK 189, UK 209) mit Elektronen (0.5 MeV) mit einer Dosis von  $3 \cdot 10^{11}$  rad bestrahlt und Korrosionstests nach dem Soxhlet-Verfahren vor und nach der Bestrahlung durchgeführt. Die Ergebnisse zeigten keine nennenswerte Veränderung des Korrosionsverhaltens durch die Bestrahlung. Grover (1973) und Kelley (1975) haben analoge Untersuchung mit  $\gamma$ -bestrahlten Gläsern durchgeführt und auch dabei keine Verschlechterung der hydrolytischen Beständigkeit festgestellt. Allerdings hat Weber (1988) anhand von transmissionselektronischen Aufnahmen beobachtet, daß es durch  $\gamma$ -Bestrahlung zur Bildung von

Blasen im Glas kommt. Dabei könnte es sich um Sauerstoff handeln. Über Auswirkungen auf die hydrolytische Beständigkeit wird nichts mitgeteilt.

Ionenimplantation: Manara et al. (1982) haben schwere Ionen in geschmolzenes  $\text{SiO}_2$  implantiert (Ne: 20.5 MeV; 0.02 dpa - Ne und Ni: 20.5 MeV; 0.1 und 0.2 dpa (für Ne), 46 MeV; 0.2 und 1 dpa (für Ni)). Durch sukzessives Ätzen mit Flußsäure wurde festgestellt, daß die Ätzrate innerhalb der implantierten (strahlengeschädigten) Zone konstant um den Faktor 4 erhöht war gegenüber der Rate, die durch Ätzen der nicht implantierten Rückseite der Probe gemessen wurde. Sobald die Ätzung den ungeschädigten Bereich der Probe erreichte, nahm die Rate auf den Wert ab, der für die nicht implantierte Rückseite der Probe gefunden wurde. Dies Experiment zeigt also eindeutig einen Einfluß des durch Ionenimplantation erzeugten Strahlenschadens. Mehr allerdings nicht, denn die Übertragung auf die Selbstbestrahlungsbedingungen in einem spaltprodukthaltigen Borosilicatglas ist nicht ohne weiteres möglich, wie eine Kontroverse (Burns et al. 1982a,b,c, Bibler 1982, Arnold et al. 1982, Northrup et al. 1982, Offermann and Matzke 1981) aufgrund einiger Arbeiten von Dran et al. (1980a,b) zeigt. Dran und Mitarbeiter haben in verschiedene Gläser energiereiche Blei-Ionen (200 keV) implantiert und Korrosionsexperimente mit den strahlengeschädigten Proben durchgeführt. Dabei wurde eine kritische Dosis von  $5 \cdot 10^{12}$  Pb-Ionen/cm<sup>2</sup> ermittelt, bei der sich die Korrosionsrate um mindestens einen Faktor 20 erhöht (Dran et al. 1980a). Die Erscheinung wird mit der Überlappung der Implantationsspuren erklärt, die durch die eindringenden Teilchen hinterlassen werden, so daß eine homogen geschädigte Zone vermindert hydrolytischer Beständigkeit entsteht. In diesem Zusammenhang wird von Dran und Mitarbeitern die Relevanz dieses Ergebnisses für spaltprodukt-haltige Borosilicatgläser betont, bei denen ein Effekt in dieser Größenordnung bisher nicht beobachtet wurde (Tabelle 4). In nachfolgenden Untersuchungen anderer Autoren wurde insbesondere die Frage nach der Existenz einer kritischen Dosis für radioaktive Abfallgläser und die Relevanz von Ionenimplantationsexperimenten untersucht (Burns et al. 1982a,b, c, Bibler 1982, Arnold et al. 1982, Northrup et al. 1982, Offermann and Matzke 1981). Auch Dran

und Mitarbeiter haben weitere Untersuchungen durchgeführt (Dran et al. 1980b, 1981a,b, 1982a,b). Dran et al. (1981a) haben eine Reihe von Gläsern, einschließlich spaltproduktthaltiger Borosilicatgläser, in NaCl-Lösung (250 g/l) und in deionisiertem Wasser bei 100°C korrodiert und ihre Ergebnisse bestätigt. In einem Falle betrug die Verschlechterung der hydrolytischen Beständigkeit einen Faktor 53 in NaCl-Lösung aber nur einen Faktor 3 in Wasser, in einem anderen Falle wurde trotz Überschreiten der "kritischen Dosis" keine Veränderung festgestellt.

An der Erhöhung der Korrosionsrate und der Existenz einer kritischen Dosis bestehen keine grundsätzlichen Zweifel mehr, allerdings sind die Bedingungen für das Auftreten dieser Effekte nicht völlig geklärt. Die Überschreitung einer kritischen Dosis allein scheint noch kein hinreichender Grund für die Veränderung der hydrolytischen Beständigkeit zu sein. Primak (1982) teilt Faktoren von 2,5 bis 3,5 mit, die nach Implantation verschiedener Edelgase und Deuterium in das Abfallglas PNL 76-68 erhalten wurden. Bibler (1982) implantierte Blei- und Xenon-Ionen bis zu einer Dosis von  $3 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ , ohne einen Effekt zu messen. Durch andere Untersuchungen (Arnold et al. 1982) wurde die kritische Dosis von  $\geq 5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  bestätigt und außerdem kleinere Änderungen in der Glaszusammensetzung für Li, Na, Si, Fe, Ni und Nd nach Implantation durch Rutherford-Rückstreuexperimente nachgewiesen.

Trotz der Bestätigung der Existenz einer kritischen Dosis war es nicht möglich, den Effekt durch  $\alpha$ -Dotierung von Gläsern hervorzurufen, auch dann nicht wenn die kritische Dosis weit überschritten wurde. Burns et al. (1982a) haben zur Erklärung der Diskrepanz zwischen den Ergebnissen aus Dotierungs- und Implantationsexperimenten neben eigenen Versuchen die nachfolgende Betrachtung angestellt. Zunächst wurde die kritischen Dosis in eine äquivalente  $\alpha$ -Dosis umgerechnet: Wenn ein 200 keV Blei-Ion 3000 Atome verlagert und eine Reichweite von 5  $\mu\text{m}$  hat, und wenn 1380 Atome durch einen  $\alpha$ -Zerfall (Rückstoßkern und Helium zusammen) verlagert werden, dann ergibt sich die kritische  $\alpha$ -Dosis zu

$(5 \cdot 10^{12} \cdot 3000) / (5 \cdot 10^{-6} \cdot 1380) \cdot 10^6 = 2,2 \cdot 10^{24} \text{ Zerfälle/m}^3$ ,  
das entspricht  $8,5 \cdot 10^{17} \text{ Zerfälle/g}$ . Dieser Wert ist etwas kleiner (Faktor 2,6) als der von Dran et al. (1980b) berechnete. Vergleicht man den Wert von Burns und Mitarbeitern, so überschreiten alle

Dosiswerte in Tabelle 4 die kritische Dosis von  $2,2 \cdot 10^{24}$  Zerfälle/m<sup>3</sup>. Selbst wenn man den Wert von Dran et al. ( $8,5 \cdot 10^{17}$  Zerfälle/g =  $5,7 \cdot 10^{24}$  Zerfälle/m<sup>3</sup>) verwendet, so überschreiten immerhin noch drei Gläser die kritische Dosis deutlich, ohne daß eine über den Faktor 2 hinausgehende Abnahme der hydrolytischen Beständigkeit beobachtet wurde. Burns et al. (1982a) haben Korrosionsuntersuchungen unter denselben Bedingungen wie von Dran und Mitarbeitern (Dran et al. 1981a) beschrieben an Pu-dotierten und nichtdotierten Proben des spaltproduktthaltigen Borosilicat-glasses UK 189 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefaßt. Die Korrosionsraten sind für die Proben mit und ohne Plutonium gleich, obwohl die dotierte Probe eine Dosis von deutlich mehr als  $2,2 \cdot 10^{24}$  Zerfälle/m<sup>3</sup> erhalten hat.

Die sich widersprechenden Befunde nach Dran, Burns und anderen lassen sich erklären, wenn man annimmt das thermische Ausheilung von Defekten eine Rolle spielt (vgl. auch Bauer et al. 1987: "Glaszyklus"). Wenn die implantierte Zone nach Überschreiten der kritischen Dosis einen homogen geschädigten und daher schneller löslichen Bereich darstellt, dann müssen die Raten der Schadens erzeugung und die der Ausheilung für beide Bestrahlungsexperimente (Implantation und  $\alpha$ -Dotierung) miteinander verglichen werden, um festzustellen, ob die Entstehung einer homogen geschädigten Zone auch für  $\alpha$ -dotierte Proben zu erwarten ist. Schädigungsraten variieren zwischen  $10^{-12}\text{s}^{-1}$  and  $10^{-1}\text{s}^{-1}$  (Tabelle 13) und sind für ein Glas, das echten Abfall enthält am kleinsten. Ein Vergleich dieser Raten mit denen für Ausheilung (Tabelle 12) zeigt, daß Ausheilung in radioaktiven Abfallgläsern eine bedeutende Rolle spielt, während dies bei Ionenimplantation nicht der Fall ist. Auch in  $\alpha$ -dotierten Gläsern ist Ausheilung von Defekten zu erwarten, und es ist folglich ein geringeres Maß an Überlagerung von Defekten zu erwarten als bei der Ionenimplantation, zumindest solange die Implantationsraten sich in der Größenordnung von  $\geq 10^8$  Ionen  $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$  bewegen.

Radiolyse: Beim Kontakt eines radioaktiven Abfallglases mit Wasser ist dieses einer intensiven Bestrahlung ausgesetzt, so daß Radiolyse zu erwarten ist. Die entsprechenden Dosisraten für  $\alpha, \beta, \gamma$ -Strahlung sind in Tabelle 6 wiedergegeben (Burns et al. 1982c). In einem geologischen Endlager für radioaktive Stoffe ist

zu erwarten, daß das Wasser anfänglich nur der  $\gamma$ -Strahlung ausge-

Experiment (statisch)	Dosis $\alpha/g$	Rate $g\ m^{-2}\ d^{-1}$
deion. Wasser, 4 Tage.	nicht dotiert	2,7
NaCl Lösng., 7 Tage.	nicht dotiert	0,31
NaCl Lösng., 6 Tage.	$1,5 \cdot 10^{25}$	0,37

Tabelle 5: Korrosionstest mit Glas UK 189 in NaCl Lösung, 250g/l, 100°C. Nach Burns et al. 1982a.

setzt ist, da nur diese den Behälter, in dem sich das Glas befindet, durchdringt. Später, nach Zerstörung des Behälters, ist mit der Einwirkung aller Strahlungsarten oder nur mit  $\alpha$ -Strahlung zu rechnen, je nach dem Zeitpunkt der Zerstörung des Behälters.

Zeit nach Verglasung Jahre	Dosisrate (Mrad h <sup>-1</sup> )	
	$\beta, \gamma$	$\alpha$
4	$5,3 \cdot 10^{-1}$	$2,72 \cdot 10^{-2}$
50	$8,0 \cdot 10^{-2}$	$2,25 \cdot 10^{-2}$
500	$\approx 0$	$1,08 \cdot 10^{-2}$

Tabelle 6: Strahlendosen für verglasten radioaktiven Abfall. Nach Burns et al. 1982c.

McVay und Pederson (1981) und McVay et al. (1981) haben experimentelle Untersuchungen zur Radiolyse durchgeführt. Die Autoren haben  $\gamma$ -Strahlung (Dosisrate 2,4 Mrad/h, Versuchsdauer 5 und 13 Tage; Temperatur 50° und 90°C, Medium: deionisiertes Wasser) auf ein Abfallglas bzw. während der Korrosion auf das System Glas/Wasser einwirken lassen. Die Dosisrate war deutlich höher als die im Endlager zu erwartende. Aufgrund der Versuchsergebnisse ließen sich folgende Feststellungen treffen: (1) die Bestrahlung des Glases ruft keine Veränderung der chemischen Beständigkeit

hervor; (2) Bestrahlung während der Korrosion in Anwesenheit von Luft erhöht die Korrosionsrate um Faktoren zwischen 4 und 6 gegenüber der in Abwesenheit von Strahlung gemessenen; (3) die Bestrahlung bei Anwesenheit von Luft hat einen stärkeren Effekt auf die hydrolytische Beständigkeit als bei Abwesenheit von Luft. Die Wirkung der  $\gamma$ -Strahlung ist bei 90°C stärker als bei 50°C.

Die Bestrahlung unter Luft führte zur radiolytischen Bildung von  $\text{NO}_x$ , das mit dem Wasser zu Salpetersäure reagierte und dadurch den pH-Wert der Lösung von 5,5 auf 3,3 (50°C, 5 Tage) erniedrigte. Dadurch wurden z. B. die Konzentrationen von Zink und Neodym erhöht, die sich bei höheren pH-Werten auf der Glasoberfläche als Hydroxide anreichern. Bei 90°C zeigte sich deutlich, daß mehr Silicium neben anderen Elementen (z. B. Natrium) in Lösung ging, wenn Luft und Strahlung anwesend waren. Der pH-Wert stieg auf 8,3 in Abwesenheit und sank auf 4,6 in Anwesenheit von Luft. Yokoyama et al. (1985) haben ebenfalls eine pH-Erniedrigung und damit eine Verstärkung der Glaskorrosion beobachtet, wenn  $\text{N}_2$  im System vorhanden war.

In einem verschlossenen Endlager dürfte die verfügbare Stickstoffmenge begrenzt sein und der Einfluß der Radiolyse sollte daher nachlassen, wenn der Stickstoff verbraucht ist. Die gebildete Säure wird im Laufe der Glasauflösung verbraucht und der pH-Wert steigt langsam in den alkalischen Bereich. Die Strahlung kann dann nur noch durch die Bildung von Radiolyseprodukten des Wassers auf die Korrosion des Glases einwirken. Burns et al. (1982a) haben die Konzentrationen der entstehenden Radiolyseprodukte für die von McVay und Mitarbeitern angegebenen Versuchsbedingungen berechnet und gefunden, daß potentiell die reaktionsfreudigen Spezies  $\text{OH}$  und  $\text{O}_2^-$  für eine erhöhte Korrosion des Glases in Betracht kommen. Im Experiment konnte dann gezeigt werden, daß das  $\text{OH}$  Radikal und nicht  $\text{O}_2^-$  zu einer verstärkten Korrosion führte.

#### **4.8 Kenngröße Entglasung**

Die Kenngröße "Entglasung" wird in diesem Abschnitt nur unter dem Aspekt des Einflusses kristalliner Anteile im Glas auf die hydrolytische Beständigkeit des Gesamtprodukts besprochen. Im Kapitel 6 wird die Kristallisation zusammen mit anderen

Phasenumwandlungen in spaltprodukt-haltigen Borosilicatgläsern behandelt. Experimente zur Entglasung und zu ihrer Auswirkung auf die hydrolytische Beständigkeit des partiell kristallisierten Glases sind fester Bestandteil eines jeden Untersuchungsprogramms zur Entwicklung neuer Glasrezepturen für die Verglasung radioaktiver Abfälle. Die Auswirkung der partiellen Kristallisation auf die hydrolytische Beständigkeit sind von unterschiedlicher Art und Bedeutung. Bei hohem Kristallanteil, den es in jedem Falle zu vermeiden gilt, kann die Restglasphase durch Verlust von Silicium wesentlich an Auslaugresistenz verlieren. Abbildung 13 zeigt dafür ein Beispiel Dé et al. (1976). Aus dem Glas ist Pollucit unter Verbrauch von Silicium auskristallisiert. Diese Phase ist zwar chemisch gegen Wasserangriff recht stabil und bindet außerdem das radioaktive Cs-137, hinterläßt aber eine boratreiche Restglasphase, in der sich die übrigen Radioelemente befinden und die chemisch

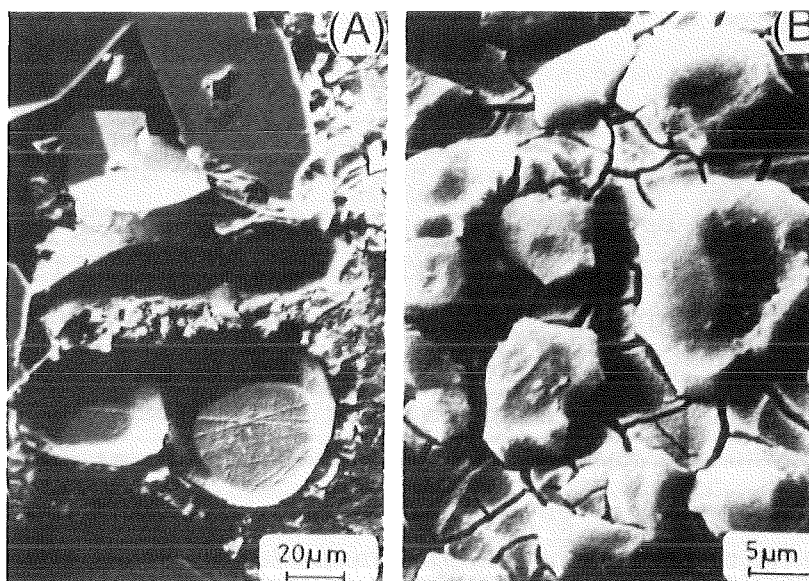


Abbildung 13: Wirkung starker Kristallisation auf die hydrolytische Beständigkeit eines spaltprodukt-haltigen Borosilicatglases. A: Restglasphase aufgelöst; B: nicht kristallisiertes Glas bildet eine Korrosionsschicht. Nach Dé et al. 1976.

weniger stabil ist als das Ausgangsglas. Während im Bild (A) - partiell kristallisierte Probe - die Restglasphase vollständig aufgelöst ist (Wasser, 100°C) und die Pollucit-Kristalle unangegriffen blieben (Kratzspuren des Schleifmittels sind noch zu erkennen), hat sich auf dem Glas, Bild (B) - nicht kristallisierte Probe -, eine SiO<sub>2</sub>-reiche Gelschicht gebildet, die Trocknungsrisse erkennen läßt.



Bei hohem Kristallanteil und Ausbildung großer Kristalle kann die mechanische Festigkeit des Glases abnehmen und durch Ribbildung und Bruch die Oberfläche vergrößert werden. Da der Glasumsatz beim Korrosionsprozeß proportional zur Oberfläche ist, kommt es zu erhöhtem Umsatz. Andererseits kann auch die kristalline Phase selber weniger auslaugresistent als die Glasphase sein, was z. B. auf den Nephelin zutrifft. Bei geringer Kristallausbeute (1 - 3 Vol%) sind die Auswirkungen auf die hydrolytische Beständigkeit praktisch zu vernachlässigen (Schiewer 1986, Ergebnisse für das in Kapitel 3 abgehandelte, spaltprodukthaltige Borosilicatglas SM513LW11). Schiewer (1986) hat nicht einmal bei einer Kristallausbeute von 5% eine Veränderung der hydrolytischen Beständigkeit festgestellt. Ähnliche Befunde werden für das französische Glas R7T7 mitgeteilt (Vernaz et al. 1988). Spaltprodukthaltige Borosilicatgläser können heute bei Bedarf so in ihren Zusammensetzungen maßgeschneidert werden, daß die Entglasung gering ist und eine zu vernachlässigende Auswirkung auf die hydrolytische Beständigkeit des Gesamtprodukts hat.

In einer experimentellen Arbeit im Rahmen eines Forschungsprogramms der Europäischen Gemeinschaften wurde eine Reihe von spaltprodukthaltigen Gläsern aus Deutschland, England und Frankreich auf ihre Entglasungseigenschaften hin untersucht (Malow 1979, Malow et al. 1980 und Marples et al. 1980). Unter den Abfallformen waren auch ein Phosphatglas und eine Glaskeramik (Dé et al. 1976). Die verschiedenen Abfallformen wurden unterschiedlich lange auf Temperaturen zwischen 500° und 800°C erhitzt. Für die Borosilicatgläser bedeutete dies, daß sie auf Temperaturen zwischen der Transformationstemperatur und bis oberhalb der Temperatur der maximalen Kristallisationsgeschwindigkeit erhitzt wurden. Nach der Wärmebehandlung wurden die Proben in einem Soxhletapparat bei 100°C in Wasser korrodiert und anschließend auf ihren Gewichtsverlust hin untersucht. Die Versuchsergebnisse sind in Abbildung 14 dargestellt (Marples et al. 1980).

In einigen Fällen war die Korrosionsrate nach der Wärmebehandlung deutlich erhöht: Glas SON 58.30.20.U2 nach 10 und 100 Tagen bei 700° und 800°C, das Phosphatglas bei 600°C und darüber und die Glaskeramik bei allen Temperaturen. In allen Fällen erhöhte sich die Korrosionsrate um weniger als eine Größenordnung, ausgenommen beim Phosphatglas, das eine drastische Verschlechterung zeigte. Die Bildung von Kristallphasen im Glas ist nachgewiesen

worden, jedoch wurden Phasen nicht im einzelnen identifiziert.

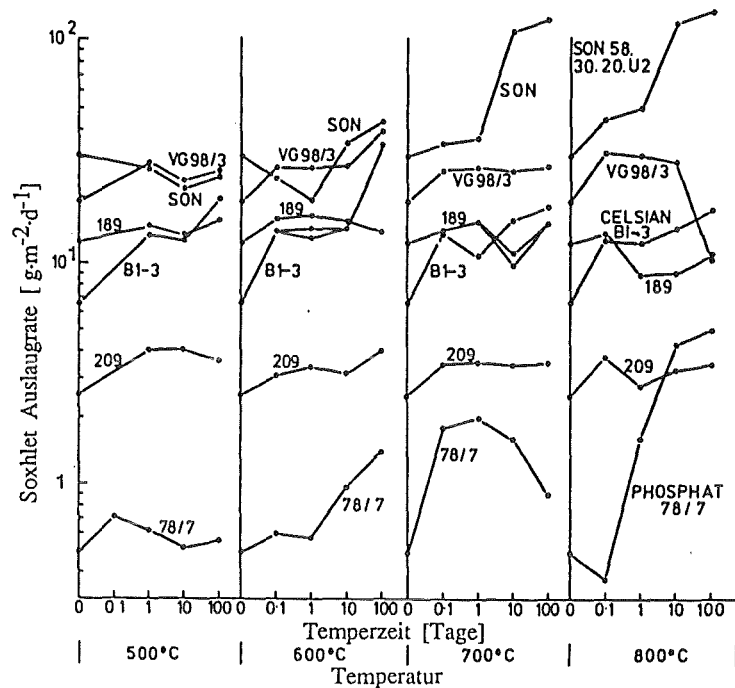


Abbildung 14: Abhängigkeit der hydrolytischen Beständigkeit verschiedener Abfallformen für radioaktive Spaltprodukte von der Erhitzungszeit und von der Temperatur. VG98/3, SON 58.30.20.U2 und UK 209 sind Borosilicatgläser. (Nach Marples et al. 1980).

Die in den Experimenten angewendeten Versuchszeiten waren lang im Vergleich zu den bei der Herstellung von Glasblöcken im technischen Maßstab auftretenden. Die frisch hergestellten Gläser kühlen ziemlich rasch auf Temperaturen unterhalb des Transformationspunktes ab und befinden sich auch nur für kurze Zeit bei Temperaturen der maximalen Kristallisationsgeschwindigkeit. Die Verhältnisse werden durch Abbildung 15 verdeutlicht. Dargestellt sind experimentell ermittelte Abkühlkurven von Glasblöcken (30 cm Durchmesser, 74 cm lang, Glas SM513LW11) unter verschiedenen Kühlbedingungen. Die Kurve (1) zeigt, daß das Glas in einem frei abgekühlten Kanister im Zentrum den kritischen Temperaturbereich von 800° bis 600°C innerhalb von 2,5 Stunden durchläuft. Die Temperatur am Rand (Kurve 2) erreicht die Temperatur der maximalen Kristallisationsgeschwindigkeit gar nicht, die für dieses Glas bei ca. 750°C liegt. Die Verhältnisse sehen etwas ungünstiger aus, wenn der Glasblock in einer Wärmeisolierung abkühlt, was zur Verminderung von Spannungen und Rißbildung gemacht wird. In keinem

Falle ist das Glas länger als 10 Stunden bei Temperaturen oberhalb von 600°C. In dieser Zeit werden für dieses Glas praktisch keine Kristallisation im Laborexperiment beobachtet (Lutze und Schiewer, unveröffentlichte Ergebnisse).

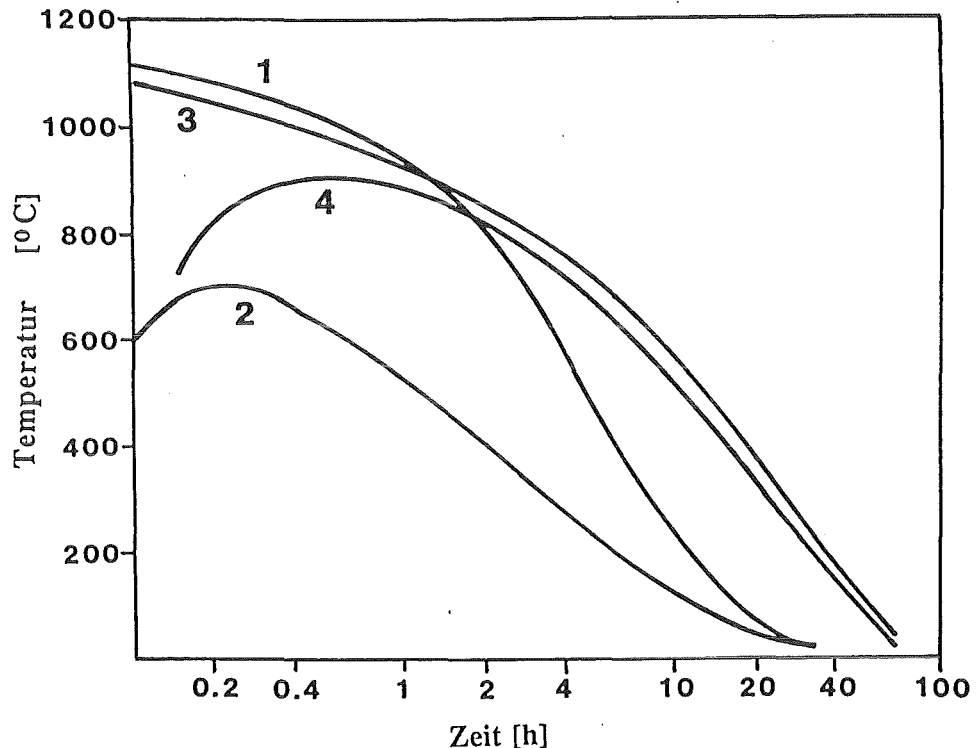


Abbildung 15: Experimentelle Abkühlkurven für das PAMELA-Borosilicatglas SM513LW11 in einem zylindrischen Stahlbehälter, 30 cm Durchmesser, 74,2 cm Länge. (1) Frei abgekühlt, Zentraltemperatur; (2) Wandtemperatur zu (1) in halber Höhe; (3) isoliert mit 5 cm dicker Kaowool, Zentraltemperatur; (4) Wandtemperatur zu (3) in halber Höhe. (Kurven freundlicherweise von E. Ewest und W. Heimerl, DWK Hannover, 1987 überlassen. Veröffentlicht von Lutze und Ewing 1988).

Jantzen und Bickford (1985) haben Kristallausbeuten für Borosilicatgläser gemessen, die sehr unterschiedliche Abfallzusammensetzungen ("viel Al", "gemischte Zusammensetzung" und "viel Fe") enthielten. Die genauen Zusammensetzungen sind in der Arbeit von Jantzen und Bickford (1985) angegeben. Die Autoren haben zwei Phasen identifiziert, einen Spinel  $(\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Mn})\text{Fe}_2\text{O}_4$  und Acmit  $(\text{NaFeSi}_2\text{O}_6)$ , und für diese Zeit-Temperatur-Umwandlungsdiagramme aufgestellt. In die Diagramme wurden auch die Ergebnisse aus

Korrosionstests eingetragen (Bor-Konzentrationen). Es ergab sich, daß die Bildung von Spinel praktisch keine Verschlechterung der hydrolytischen Beständigkeit zur Folge hatte (unveränderte Bor-Konzentrationen), während die Bildung von Acmit die hydrolytische Beständigkeit des Produkts herabsetzte. Letzteres war auch zu erwarten, da die Bildung von Acmit unter Verbrauch von Silizium stattfindet, welches der Restglasphase entzogen wird.

#### 4.9 Kenngröße Oberflächenschichten

Radioaktive Abfallgläser enthalten eine Vielzahl von Elementen, die in wässriger Lösung unlösliche Verbindungen bilden. Es ist deshalb nicht verwunderlich, daß sich bereits kurz nach Beginn eines Wasserangriffs unlösliche Schichten auf der Glasoberfläche bilden, die mit der Zeit an Dicke zunehmen und deren Zusammensetzung sich fortlaufend ändert (Lutze et al. 1983). Diese Schichten können einen Einfluß auf die Korrosionsrate haben. Ihre Eigenschaften sind deshalb im Rahmen einer Untersuchung des Korrosionsmechanismus ebenso wichtig wie für die Beurteilung einer schützenden Wirkung auf das darunterliegende Glas. In diesem Kapitel wird über experimentelle Befunde, insbesondere über die Struktur und die Zusammensetzung von Oberflächenschichten berichtet, während sich das nächste Kapitel mit Korrosionsmechanismen befaßt und in dem Zusammenhang auch der Einfluß von Oberflächenschichten auf die Kinetik dargestellt wird.

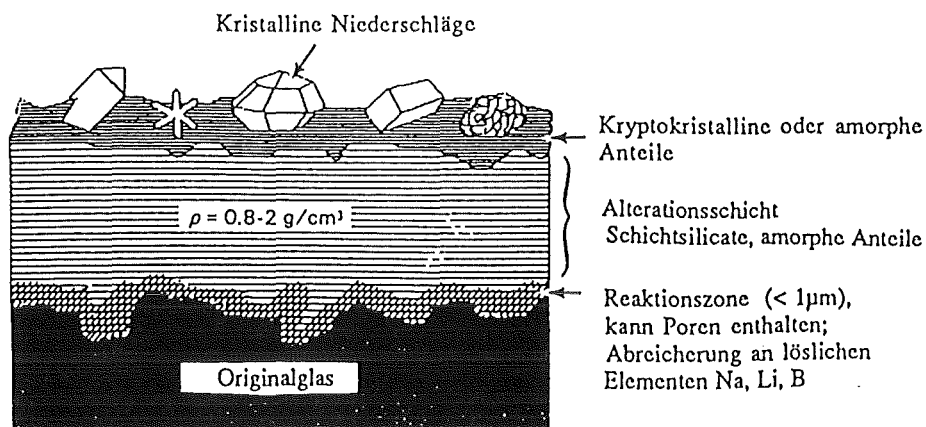


Abbildung 16: Schematische Darstellung der Korrosionsphänomene auf einer Glasoberfläche. Nach Mendel (1984).

Abbildung 16 (Mendel, ed. 1984) zeigt eine schematische

Darstellung der verschiedenen Phänomene, die im Laufe der Korrosion eines Abfallglases beobachtet werden können. Es ist außerdem nützlich die Terminologie festzulegen, wenn es um die Beschreibung der Phänomene geht. Die Bezeichnungen sind in der Abbildung angegeben. Leider gibt es keine allgemeinverbindliche Übereinkunft, so daß dieselben Phänomene häufig unterschiedliche Bezeichnungen haben. Ein Grund für die mangelnde Vereinheitlichung der Bezeichnungsweise mag darin liegen, daß nicht alle hier beschriebenen Phänomene bei allen Gläsern gleichermaßen in Erscheinung treten, so daß ihre Unterscheidung oder Identifizierung auf Schwierigkeiten stoßen kann. In der vorliegenden Abhandlung werden die Begriffe verwendet, auf die man sich in den U. S. A. im Rahmen einer sehr umfangreichen Studie über die Korrosion von radioaktiven Abfallgläsern festgelegt hat (Mendel, ed. 1984). Danach wird die innerste Schicht, die an das augenscheinlich noch unveränderte Glas grenzt, als Reaktionszone bezeichnet, deren Dicke von der Größenordnung  $1\mu\text{m}$  ist. In diesem Bereich ist das Glas häufig abgereichert an Alkalien und Bor und angereichert an  $\text{H}^+$ . Daneben sind auch Konzentrationsveränderungen für andere Elemente gefunden worden (Scholze et al. 1982). Häufig wird nach Entfernen von darüberliegenden Schichten eine gegenüber dem Ausgangszustand erhöhte Oberflächenrauigkeit beobachtet (Lutze und Müller 1990, unveröffentlichte Ergebnisse). Die Reaktionszone kann nicht mit mechanischen Mitteln von dem darunterliegenden, intakten Glas getrennt werden.

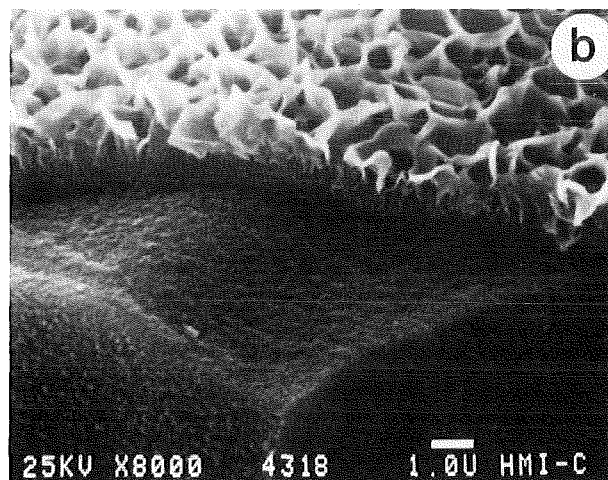


Abbildung 17: Alterationszone (b) auf dem Glas R7T7 (im Vordergrund) in Salzlösung  $3. 110^{\circ}\text{C}$ , 831 Tage,  $\text{S/V}=1000\text{m}^{-1}$ .

Oberhalb der Reaktionszone befindet sich die sog. alterierte Schicht oder Alterationszone (Abbildung 17), deren Dichte mit  $0.8 - 2 \text{ g/cm}^3$  gewöhnlich kleiner ist als die des Glases ( $2.5 \text{ g/cm}^3$ ). Die Schicht ist porös genug, um den Transport von Wasser und von Reaktionsprodukten zwischen der freien Lösung und dem Glas zu ermöglichen. Die beobachteten Schichtdicken variieren von  $0 \text{ }\mu\text{m}$  bis  $\geq 100 \text{ }\mu\text{m}$ , je nach Glaszusammensetzung, Reaktionszeit und -temperatur, Glasoberfläche/ Lösungsvolumen (S/V - Verhältnis).

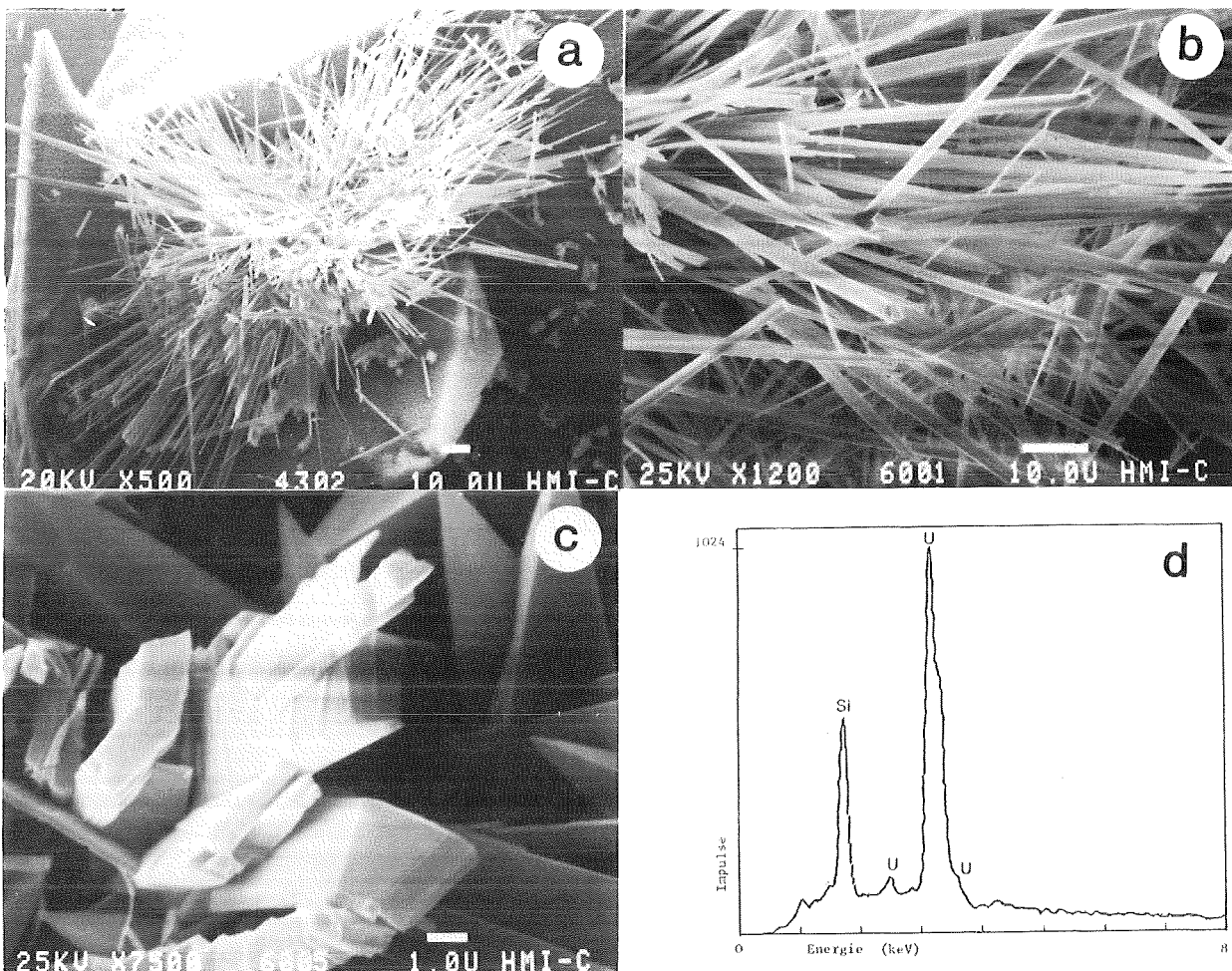


Abbildung 18: U und Si haltige, kristalline Phase auf Glas R7T7. Korrosionsmedium: Lösung 3. a:  $100^\circ\text{C}$ , 831 Tage,  $\text{S/V}=1000\text{m}^{-1}$ ; b+c:  $150^\circ\text{C}$ , 567 Tage,  $\text{S/V}=1000\text{m}^{-1}$ ; d: EDX-Spektrum der kristallinen Phase.

Außerhalb und zum Teil in der alterierten Schicht befinden sich häufig kristalline Reaktionsprodukte, deren Art und Größe von der Glaszusammensetzung und den Reaktionsbedingungen (Zeit, Temperatur, Lösung, Glasoberfläche/Lösungsvolumen) abhängt. Abbildung 18 zeigt als Beispiel eine von mehreren Phasen, die auf Oberflächen des Glases R7T7 nach Korrosion in Salzlösung 3 gefunden

wurden. Hierbei handelt es sich wahrscheinlich um ein Uransilicat.

Der Übergang zwischen dieser äußersten Schicht und der darunterliegenden alterierten Schicht ist mehr oder weniger fließend, aber klar unter dem Rasterelektronenmikroskop, manchmal sogar unter dem Lichtmikroskop zu erkennen. Hierfür zeigt Abbildung 19 ein Beispiel. Auf den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen 19a,b,d sind  $\text{BaSO}_4$ -Kristalle zu erkennen, die eng mit der Alterationsschicht verwachsen sind. Ba ist ein Spaltprodukt, das im Glas enthalten ist, Sulfat ist in der Lösung (Salzlösung 3, Tabelle 7) enthalten. Die alterierte Schicht kann in vielen Fällen zusammen mit den kristallinen Bestandteilen mechanisch entfernt werden (Abbildung 19c). Der Gewichtsunterschied zwischen dem Ausgangsglas und dem Restglas, nach Entfernen der alterierten Schicht, ist ein Maß für den Glasumsatz (spezifischer Masseverlust,  $\text{g/m}^2$ ) und ist häufig in guter Übereinstimmung mit dem aus der aufgelösten Menge an Bor ermittelten Masseverlust.

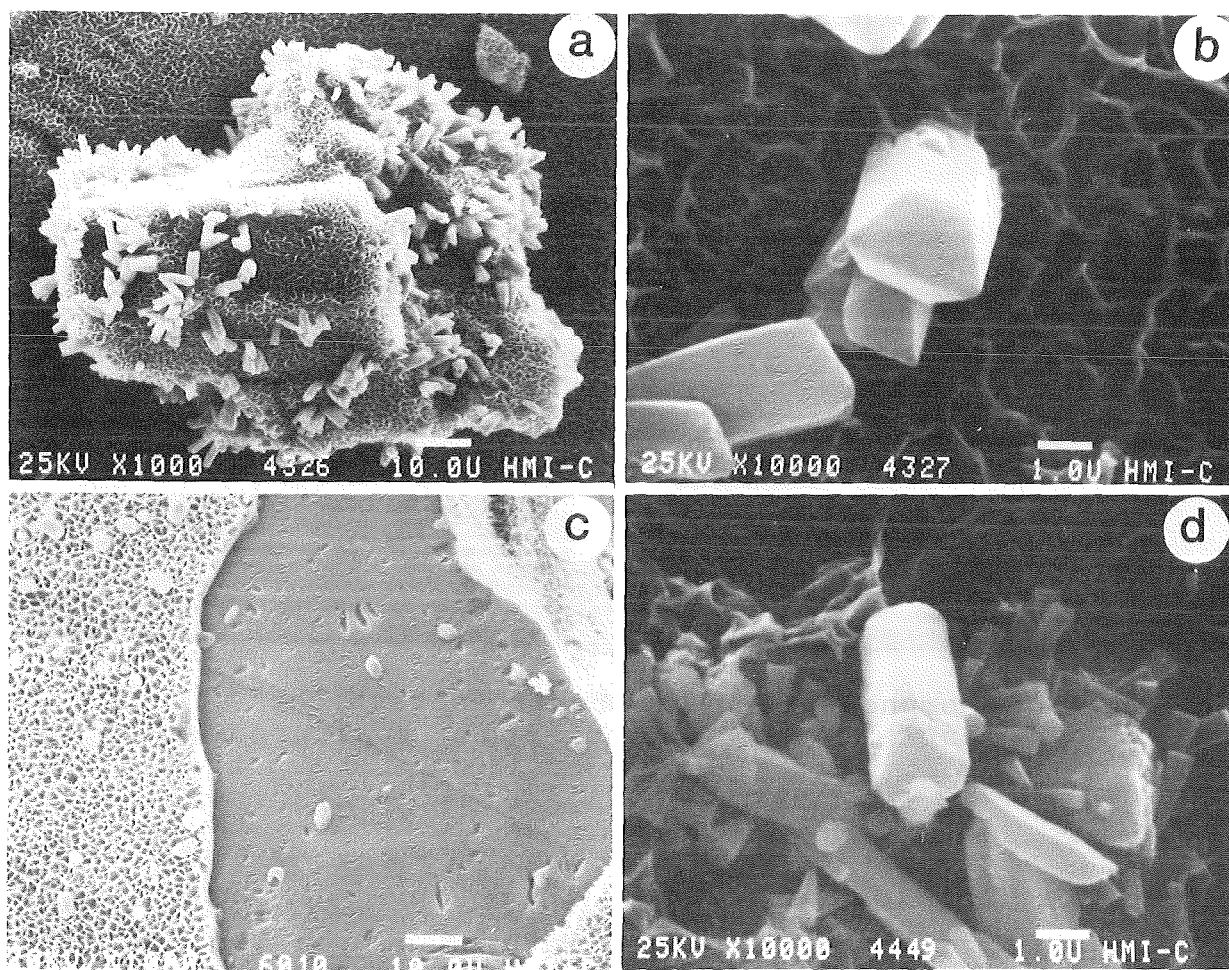


Abbildung 19:  $\text{BaSO}_4$ -Kristalle auf und in der Alterationsschicht des Glases R7T7. Korrosionsmedium: Lösung 3. a+b:  $110^\circ\text{C}$ , 831 Tage,  $\text{S/V}=1000\text{m}^{-1}$ ; c:  $150^\circ\text{C}$ , 567. Tage,  $\text{S/V}=1000\text{m}^{-1}$ ; d:  $190^\circ\text{C}$ , 181 Tage,  $\text{S/V}=10000\text{m}^{-1}$ .



Jenseits der kristallinen Masse befindet sich die freie Lösung, die die Glasbestandteile entweder gelöst oder manchmal auch in kolloidaler Form enthält. Die in der Korrosionsschicht anzutreffenden Bestandteile werden manchmal auch an anderen Stellen im Reaktionsgefäß wiedergefunden. Daneben werden auch Glasbestandteile an den Wänden des Reaktionsgefäßes oder an anderen Feststoffen im System adsorbiert. All diese Phänomene sind bei der quantitativen Beschreibung des Korrosionsprozesses zu berücksichtigen.

Scholze et al. (1982) haben Konzentrationsprofile in der Reaktionszone mittels ESCA (Elektronenstreuung zur chemischen Analyse) ermittelt und Konzentrationsgradienten für Na, Ba, Si nach 30 Tagen Korrosionszeit bei 80 - 200°C und solche für Si, Ti, Nd, Na nach 60 Tagen bei 200°C in Mg-haltiger Salzlösung gefunden. Die Schichtdicken betragen 0,02 µm bis 0,4 µm, vom kleinsten zum größten Wert zunehmend mit wachsender Zeit und Temperatur. Es wurden sowohl Abreicherungen (Na, Ba, Nd) als auch Anreicherungen beobachtet (Ti, Si). Der Übergang zwischen Ausgangsglas und Reaktionszone ist mit optischen Mitteln praktisch nicht zu erkennen.

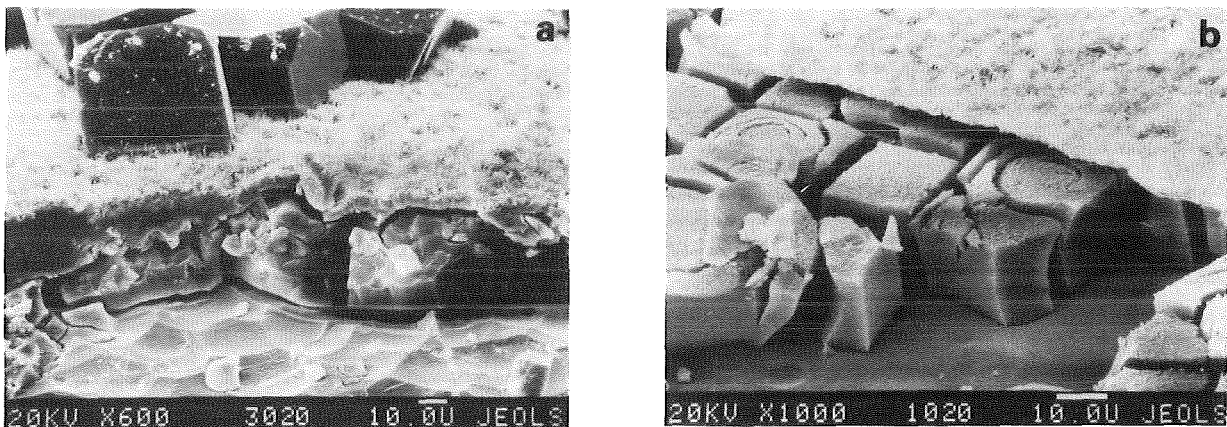


Abbildung 20: Morphologie der Oberflächenschicht auf dem in NaCl-Lösung korrodierten spaltprodukthaltigen Borosilicatglas C31-3EC (200°C, 30 Tage). Nach Lutze et al. (1983).

Die Abbildungen 20a,b (Lutze et al. 1983) zeigen rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von korrodierten Glasoberflächen. Das entsprechende spaltprodukthaltige Borosilicatglas wurde bei 200°C in konzentrierter NaCl-Lösung korrodiert. Abbildung 20 zeigt das noch nicht angegriffene Glas



unter der teilweise mechanisch entfernten alterierten Schicht. Die Reaktionszone ist nicht zu erkennen. Auf der alterierten Schicht sind die kristallinen Bestandteile (Nadeln, deren Zusammensetzung nicht untersucht wurde und kubische Kristalle,  $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , Analcim) zu erkennen. Die alterierte Schicht zeigt Trocknungsrisse, die durch die Präparation der Probe entstanden sind (Abbildung 20b). Bei dieser Probe wurde die kristallhaltige äußere Schicht teilweise entfernt.

Malow (1982) hat die Korrosion eines deutschen spaltprodukthaltigen Borosilicatglases (Kennzeichnung C 31-3 EC) bei  $200^\circ\text{C}$  in NaCl-Lösung und Altenhein et al. (1981) in deionisiertem Wasser untersucht. Von diesen Autoren wurden mit Hilfe der EDX-Methode (energiedispersive Röntgenemissionsanalyse) Konzentrationsverteilungen in Abhängigkeit von der Schichttiefe gemessen. Neueste Ergebnisse von Lutze und Müller (noch unveröffentlicht) sind in Abbildung 21a-i dargestellt. Die Abbildung zeigt eine Oberflächenschicht (REM-Aufnahme) und ihre Zusammensetzung, die durch die Korrosion des Glases R7T7 in einer Mg-reichen Lösung (Tabelle 7) bei  $190^\circ\text{C}$  im Laufe von 463 Tagen gebildet wurde ( $S/V=10000\text{m}^{-1}$ , d. h. 4 g Glaspulver mit einem mittleren Korndurchmesser von  $80\ \mu\text{m}$  in 25 ml Lösung). Das Bild wurde allerdings von einer dem Pulver beigelegten quaderförmigen Glaprobe gemacht. Im Teilbild (a) befindet sich das Originalglas links und die alterierte Schicht in der Mitte. Die helle Querlinie gibt die Position des analysierenden Elektronenstrahls an. Die Teilbilder 21b bis i zeigen die Ergebnisse der Elementverteilungsuntersuchungen: Die Glasbestandteile Na und Ca zeigen relativ geringe Intensitäten in der Schicht, sind also mehr oder weniger abgereichert. Eine Reihe von Elementen ist in der Schicht lokal angereichert (Ce, Nd, U), was auf die Bildung unlöslicher Verbindungen hinweist. Al und Si (Teilbilder h und i) sind wenig in ihrer Intensität gegenüber dem Glas verändert. Die geringere Signalintensität kann mit der vergleichsweise geringeren Dichte der Schicht erklärt werden. Mg ist aus der Lösung in die Schicht eingedrungen und reagiert dort wahrscheinlich unter Bildung von tonartigen Verbindungen. Vereinzelt konnten in derartigen Schichten für Tonminerale typische Kristallformen unter dem Transmissionselektronenmikroskop entdeckt werden (Bernotat, Kernforschungszentrum Karlsruhe, persönliche Mitteilung).

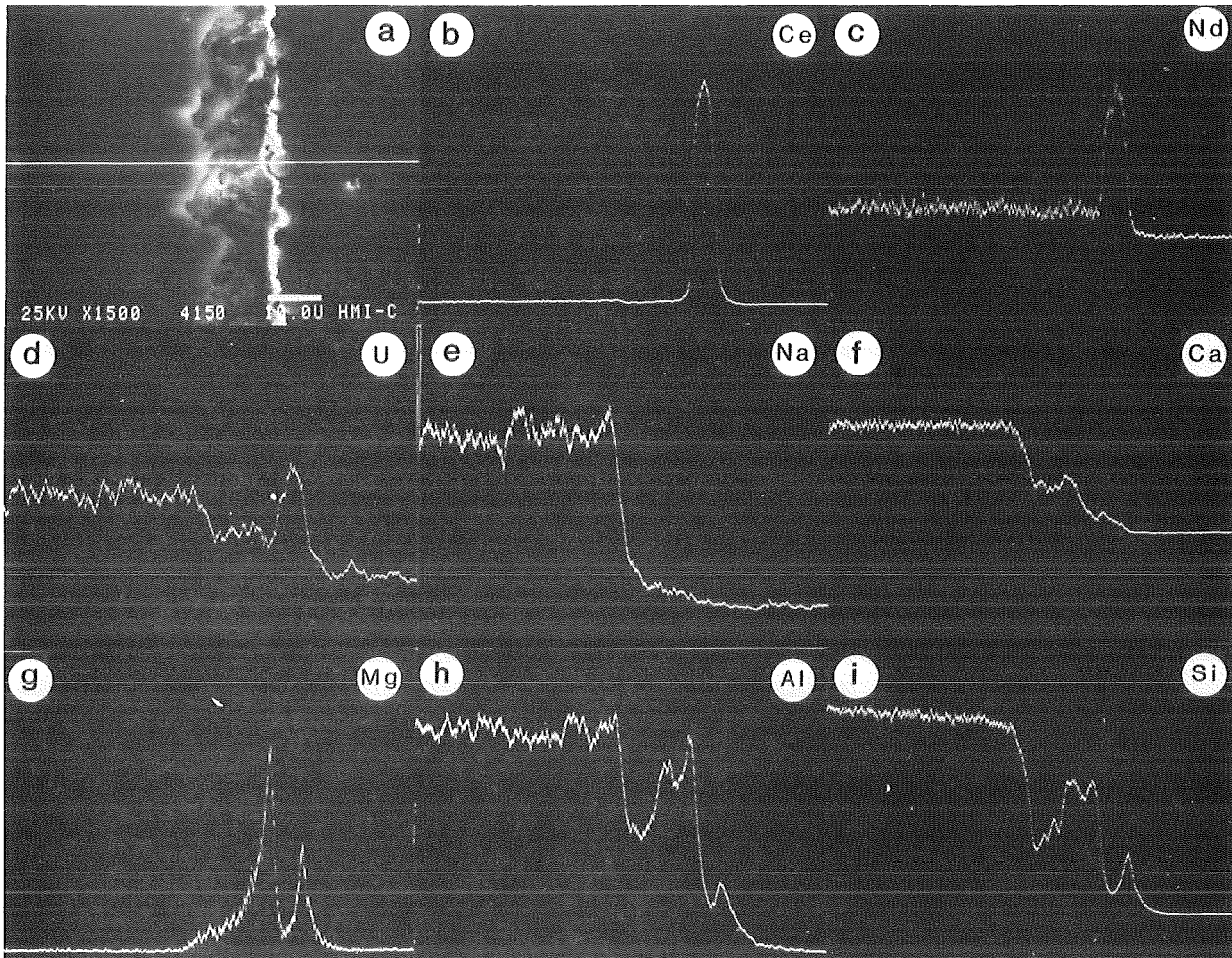


Abbildung 21: REM-Aufnahme und relative ESMA-Konzentrationsprofile für ausgewählte Elemente über eine polierte Probe des Glases R7T7 mit Korrosionsschicht. Korrosionsmedium: Lösung 2, 190°C, 463 Tage, S/V=10000m<sup>-1</sup>. Nach Lutze und Müller, unveröffentlicht).

Ein anderes Glas, das bezüglich seines Korrosionsverhaltens sehr gründlich untersucht wurde, ist das amerikanische Borosilicatglas SRL-131. Unter anderem wurden Experimente durchgeführt, bei denen das Glas nur einer Wasserdampfphase zwischen 80°C und 240°C ausgesetzt war (Bates et al. 1982). Unter diesen Versuchsbedingungen wird ein sehr hohes Verhältnis von Glasoberfläche zu Lösungsvolumen (S/V) und damit schnelle Sättigung der Lösung mit Korrosionsprodukten erreicht. Analcim,  $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , wurde unter allen Bedingungen als Reaktionsprodukt beobachtet, während andere Phasen, z. B. Tobermorit,  $\text{Ca}_5(\text{OH})_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , nur bei 240°C beobachtet wurde. Da man annehmen kann, daß die wässrige Phase nach sehr kurzer Zeit schon an

Kieselsäure gesättigt ist, läßt sich aus den Versuchsdaten eine Korrosionsrate berechnen. Die Autoren geben eine Eindringtiefe von  $<1 \mu\text{m}$  nach 2,5 Jahren bei  $80^\circ\text{C}$  an. Rechnet man mit  $1 \mu\text{m}$ , so ergibt sich eine Korrosionsrate von  $\leq 10^{-3} \text{ gm}^{-2}\text{d}^{-1}$ .

Chick und Pederson (1984) haben eine Reihe von möglichen Wirkungen von Oberflächenschichten auf die Reaktionskinetik der Glaskorrosion anhand von Literaturangaben zusammengefaßt, die im folgenden angesprochen werden sollen:

- Die Schicht ist entweder für Wasser in Richtung auf die Reaktionszone oder für Reaktionsprodukte weg von der Reaktionszone in Richtung Lösung eine Diffusionsbarriere (Hench 1977, Houser et al. 1979, Lewis et al. 1982, Malow 1982, Sales et al. 1982, 1984, Wicks et al. 1982, Wallace und Wicks 1983,);
- die Schicht hat nur geringen oder gar keinen Einfluß auf den Transport von Spezies, die für den Reaktionsmechanismus relevant sind (Grambow und Strachan 1984, Conradt et al. 1986b, Grambow 1983, Kuhn und Peters 1983, Pederson et al. 1983);
- eine passivierende Schicht bildet sich auf der Glasoberfläche (Harvey und Jensen 1982, Bunker und Arnold 1983, Buckwalter und Pederson 1982).

Im ersten Fall sollte die Schichtdicke mit der Wurzel aus der Zeit zunehmen. Im zweiten Fall ist die Abnahme der Reaktionsrate eine Folge der Sättigung der Lösung bezüglich einer kritischen Spezies. Die Rate hängt nicht von der Schichtdicke ab. Die Bildungsrate eines festen Reaktionsprodukts, das die in der Lösung vorhandene Kieselsäure verbraucht, kann die Glaskorrosionsrate kontrollieren (Grambow und Strachan 1984). Im dritten Fall nimmt die Rate ab, sobald sich eine zusammenhängende Schicht gebildet hat.

Chick und Pederson (1984) haben Experimente unter statischen Korrosionsbedingungen (MCC-1P Test) durchgeführt, während Conradt et al. (1986b) mit konzentrierten Mg-haltigen Salzlösungen bei  $120^\circ\text{C}$  bis  $200^\circ\text{C}$  gearbeitet haben. Diese Experimente waren so angelegt, daß man zwischen den drei genannten Wirkungsweisen von Oberflächenschichten unterscheiden kann. Die Ergebnisse zeigen, daß es nur einen geringen Effekt der Schicht auf die Kinetik gibt, während die Sättigung der Lösung mit bestimmten Bestandteilen eine große Rolle spielt. Diffusion in der Lösung wurde ebenfalls als ratenbegrenzender Schritt vorgeschlagen (Conradt et al. 1985). Ein Sonderfall wurde von Haaker et al.

(1985) berichtet, der bei der Korrosion von Glaspulver in gesättigter NaCl-Lösung bei 200°C beobachtet wurde. Unter diesen Bedingungen wurde festgestellt, daß einzelne Glaskörner sich mit einer analcimhaltigen Schicht überziehen. Dadurch nahm die Reaktionsrate zwischen Glas und Wasser ständig ab. Es ließ sich ein maximaler Glasumsatz von 650g/m<sup>2</sup> berechnen, nach dem die Korrosion aufhören sollte, weil alle Glaskörner mit Analcim überzogen sind.

Ein Beispiel für die Vielfalt der sich aus spaltproduktartigen Borosilicatgläsern bildenden Korrosionsprodukte gibt Tabelle 8a-c (Lutze und Müller, noch unveröffentlichte Ergebnisse). Diese Autoren haben, wie schon weiter oben berichtet, die hydrolytische Beständigkeit des französischen Glases R7T7 in konzentrierten Salzlösungen (Zusammensetzungen in Tabelle 7) eingehend untersucht, nachdem dasselbe Glas zuvor im Rahmen eines internationalen Forschungsvorhabens in verdünnten Lösungen untersucht worden war (Werme et al. 1990). Die Charakterisierung der festen Reaktionsprodukte ist zusammen mit der Analyse der Auslauglösungen eine wesentliche Voraussetzung für die quantitative Beschreibung des Korrosionsprozesses. Darüber wird im folgenden Abschnitt berichtet werden. Die Tabelle 8 zeigt, daß sich in allen Lösungen mehrere Korrosionsprodukte bilden, von denen bis jetzt nur einige identifiziert werden konnten. Unter diesen Phasen fungieren einige als Wirtsphasen für Spaltprodukte wie Sr, Ba, Seltene Erden, Te, Mo, andere für Aktinidenelemente wie U. Die vom Powellit abgeleiteten Phasen sind potentielle Wirtsphasen für weitere Aktinidenelemente, z.B. Am<sup>3+</sup>, Cm<sup>3+</sup>, da sie die chemisch sehr ähnlichen Seltenen Erden enthalten. Der Beweis hierfür steht noch aus und wird im Rahmen laufender Untersuchungen gesucht, in denen Korrosionsexperimente mit hochradioaktiven, spaltprodukt- und aktinidenhaltigen Gläsern in heißen Zellen durchgeführt werden.

Tabelle 7: Zusammensetzung der Salzlösungen (Mol/1000Mol Wasser)

	NaCl	MgCl <sub>2</sub>	MgSO <sub>4</sub>	CaCl <sub>2</sub>	CaSO <sub>4</sub>	KCl	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Lösung 1	6,8	77,3	3,2	-	-	17,4	-
Lösung 2	1,5	97,2	5,7	5,7	0,01	0,4	-
Lösung 3	108,7	-	0,33	-	0,38	-	0,33

Tabelle 8a: Zusammenstellung der auf den Glasoberflächen nachgewiesenen festen Korrosionsprodukte - Lösung 1, 190°C -

Bezeichnung Morphologie	Bestandteile	Nähere Beschreibung
Gelartige Schicht	Mg, Al, Si	evtl. tonmineralische Phasen, nicht identifiziert
Kugeln	Zr, Th	-
dipyramidale Kristalle	Mo, Nd, Pr, (Ca, Mg, Si Al, Na, La)	SEE-Molybdate von $\text{CaMoO}_4$ (Powellit) abgeleitete Verbindungen (Scheelit-Struktur)
eiförmige Körper	Ba, S (Sr, K)	$\text{BaSO}_4$ (Schwerspat)
Kugeln	Ce, Te (Mo, Nd)	-
Scheibchen	Fe	-
Nadeln	Ca, S	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

E1): Si, Ca, Sr, Mo, Nd, U, Cr, Ni, La, Al, Zr, Ce, Fe, Pr

N2): + + + + + + + + + + Th, Na, Ba, Te, Mg, K

- 1) Elemente, die aufgrund der Lösungsanalysen (s. Abschnitt 4.7) in festen Phasen erwartet wurden.
- 2) Elemente, die tatsächlich in festen Phasen nachgewiesen wurden.

Tabelle 8b - Lösung 2, 190°C

Bezeichnung Morphologie	Bestandteile	Nähere Beschreibung
Gelartige Schicht	Mg, Al, Si (Zr, Fe)	evtl. tonmineralische Phasen
dipyramidale 13,14/49,50 Kristalle	Ca, Mo La, Pr, Nd Na (Zr)	Mischkristalle von CaMoO <sub>4</sub> und Na,SEE-Molybdat
Kugeln 14,15/50	Ce, Te  (Mo, Nd, Pr, Cr)	-
Kugel	Ce, Nd, U	-
E: Si, Al, Mo, Ce, Nd, U, Cr, Ni, La, Pr, Fe, Zr		
N: + + + + + + + + + + Mg, Na		

Tabelle 8c - Lösung 3, 110°, 150°, 190°C

Bezeichnung Abb./ Morphologie Seite	Bestandteile	Nähere Beschreibung
Gelartige Schicht	Mg, Al, Si (Cr, Fe - 150°, 190°)	evtl. tonmineralische Phasen
Nadeln (nur 110°, 150°)	U, Si	USiO <sub>4</sub> (?)
Stäbchen	Ba, S (Sr:110°, Ca:190°)	BaSO <sub>4</sub>
Kugeln	Ce (150°)	-
Nadeln	Ca, La, Pr Nd (150°)	Apatit- Variante
Kugeln	Ce, Te, U	-
Raupen	SEE, Ca, Mo (190°)	-
dipyramidale Kristalle	Ca, Mo, La, Pr, Nd, Na	CaMoO <sub>4</sub> und Ca, Na, SEE-Molybdat
dipyramidale Kristalle	Ca, Mo (190°)	CaMoO <sub>4</sub>
Poleder	Si, Al, Na (Ca 190°)	Analcim
große Kristalle	Ca, S (190°)	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O (Lösungsbestandteil)
Stäbchen	Ca, P, Na (190°)	Apatit
große Kristalle	Ca (190°)	CaCO <sub>3</sub>

N: alle erwarteten Elemente außer: Mo, Pr bei 110°, U bei 190° und Zn bei 110°, 150° 190°

Zusammengefaßt ergeben sich folgend Ergebnisse zur Korrosion von radioaktiven Borosilicatgläsern in wässrigen Lösungen:

- unterschiedliche Gläser haben unterschiedliche Korrosionsraten;
- die Korrosionsrate nimmt im geschlossenen System mit der Zeit ab;
- die Korrosionsrate nimmt in einem strömenden Medium einen konstanten Wert an;
- die Korrosion schreitet mit einer kleinen Rate über lange Zeiten fort und wird, von Spezialfällen abgesehen, nicht null;
- feste Reaktionsprodukte bilden Schichten auf der Glasoberfläche;
- Oberflächenschichten können den Transport von Reaktionsprodukten und damit die Korrosionsrate beeinflussen.
- Strahlenschäden erhöhen die Korrosionsrate geringfügig.

#### **4.10 Korrosionsmechanismen**

Eine wissenschaftlich fundierte Beschreibung der Freisetzung von Radioaktivität aus der Abfallform Glas setzt ein umfassendes Verständnis des Korrosionsmechanismus voraus. Dies gilt insbesondere deshalb, weil der Zeitraum in dem Experimente durchgeführt werden können infinitesimal klein ist im Vergleich zu dem Zeitraum, für den die allmähliche Umwandlung der Glasphase in einem geologischen Endlager beschrieben werden muß. Da auch bei ausreichendem Verständnis der zugrundeliegenden physikalisch-chemischen Prozesse nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden kann, daß sich der Mechanismus nicht über lange Zeiten aus irgendeinem Grunde ändert, sind Untersuchungen an natürlichen Analogen (vulkanische Gläser) erforderlich, um die Ergebnisse zum vermeintlichen Langzeitverhalten zu verifizieren. Über diesen Aspekt wird im letzten Teil des Kapitels über hydrolytische Beständigkeit berichtet werden. Zunächst soll festgehalten werden, daß eine Reihe allgemein anerkannter Befunde für die Erschließung des Korrosionsmechanismus für spaltproduktthaltige Borosilicatgläser herangezogen werden können:



- Es existiert eine maximale Korrosionsrate für jedes Glas in unendlich verdünnter Lösung bei konstanter Temperatur und konstantem pH-Wert;
- die Korrosionsrate hängt von der Konzentration der Kieselsäure in Lösung und damit von der Fließrate des Wassers ab;
- die Abhängigkeit der Korrosionsrate von der Konzentration der Kieselsäure verschwindet, sobald die Lösung mit derselben gesättigt ist;
- die Korrosionsrate wird nach Erreichen der Kieselsäuresättigung nicht zu null, d. h. es existiert eine Langzeitkorrosionsrate;
- die Korrosionsrate hängt vom pH-Wert, d. h. vom Dissoziationsgrad der Kieselsäure ab;
- es werden Oberflächenschichten gebildet;

Bevor in den späten 70er Jahren mit den sehr eingehenden Untersuchungen über das Korrosionsverhalten der spaltprodukt-haltigen Borosilicatgläser begonnen wurde, lagen bereits Untersuchungen über die Korrosion einfacher zusammengesetzter Gläser vor (z. B. Zagar und Schillmöller 1960, Douglas und El-Shamy 1967, Boksay et al. 1968, Doremus 1975). Danach wurde der Wasserangriff durch eine Kombination von Diffusion und Auflösung beschrieben. Das frühe Stadium der Reaktion ist durch einen Alkali/H<sup>+</sup> Ionenaustausch gekennzeichnet. Die Rate kann in vielen Fällen durch eine  $1/t^{1/2}$  Abhängigkeit beschrieben werden. Bei höheren Umsätzen dominiert die Matrixauflösung, die einem linearen Zeitgesetz folgt.

Die ersten Arbeiten zum quantitativen Verständnis der an spaltprodukt-haltigen Borosilicatgläsern beobachteten Phänomene lieferten noch keine ausreichende Klarheit über die zugrundeliegenden Prozesse. So wurden z. B. Ergebnisse interpretiert, die nur an einzelnen Gläsern zu beobachten und nicht typisch für alle oder zumindest die meisten Gläser sind (Kenna und Murphy 1980) oder es wurden die vermuteten, zugrundeliegenden Prozesse durch Anpassungen von Funktionen an Experimente berücksichtigt, ohne die typischen Konstanten einzeln zu messen und zu erklären (Machiels und Pescatore 1981). Wallace und Wicks (1983) haben ein Modell aufgestellt, daß relativ starke Beachtung gefunden hat. In diesem Modell wird der Transport von Kieselsäure als ratenbestimmende

Spezies beschrieben. Es wird angenommen, daß die Auflösungsrate 'R' von Kieselsäure aus dem Glas gleich ist der Diffusionsrate der Kieselsäure durch die Alterationsschicht in Abbildung 16:

$$R = K \cdot (c_{\text{sat}}(\text{H}_4\text{SiO}_4) - c^{\circ}_{\text{H}_4\text{SiO}_4}) \quad 4.1$$

K ist eine Ratenkonstante,  $c_{\text{sat}}(\text{H}_4\text{SiO}_4)$  eine Sättigungskonzentration,  $c^{\circ}_{\text{H}_4\text{SiO}_4}$  ist die Kieselsäurekonzentration an der Reaktionszone, d. h. am Ort der Auflösung. Die Diffusionsrate ist durch die folgende Gleichung gegeben:

$$R = (D/l) \cdot (c^{\circ}_{\text{H}_4\text{SiO}_4} - c_{\text{H}_4\text{SiO}_4}) \quad 4.2$$

Darin ist 'D' der Diffusionskoeffizient der Kieselsäure,  $c_{\text{H}_4\text{SiO}_4}$  ist die Konzentration der Kieselsäure in der freien Lösung,  $l = q \cdot L$  ist die Schichtdicke, q ist eine Konstante, und L ist der Masseverlust der Kieselsäure pro Flächeneinheit nach der Korrosionszeit t. Die Kombination der beiden Gleichungen liefert:

$$dL/dt = [K \cdot c_{\text{sat}}(\text{H}_4\text{SiO}_4) (1 - L \cdot S/V \cdot c_{\text{sat}}(\text{H}_4\text{SiO}_4))] / (1 + L \cdot K \cdot q/D) \quad 4.3$$

Nach Integration dieser Gleichung (Wallace und Wicks 1983), können Ausdrücke für zwei Grenzfälle erhalten werden: (a) der Transport von Kieselsäure durch die Schicht ist ratenbestimmend ( $L \sim t^{1/2}$ ) und (b) die Auflösung der Kieselsäure aus dem Glas ist ratenbestimmend ( $L \sim t$ ). Abbildung 22 (Wallace und Wicks 1983) zeigt die Variation der Exponenten von t, die in experimentellen Untersuchungen gefunden werden und die durch das Modell beschrieben werden, wenn man den Gesamtumsatz gegen die Zeit aufträgt. Das Modell sagt für den Anfang der Korrosionsreaktion eine Steigung von 1 voraus (Kurve 1), so wie sie im Experiment für spaltproduktthaltige Borosilicatgläser auch gefunden wird. Die Steigung soll sich dann dem Modell nach, in dem Maße, in dem die Oberflächenschicht wächst, dem Wert 1/2 nähern. Diese Steigung sollte in einem unendlichen Lösungsvolumen konstant bleiben (Kurve 2) oder wegen Sättigung der Lösung zu null werden (Kurve 3). Bei zu geringem Lösungsvolumen kann die Steigung null werden, bevor der Diffusionsprozeß zu erkennen ist. (Kurve 4).

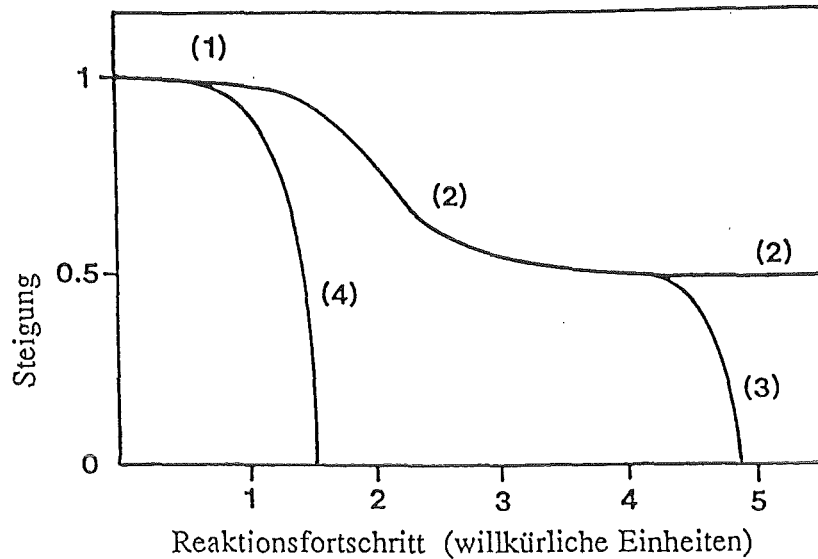


Abbildung 22: Darstellung der Steigungen von Masseverlust-Zeit-Kurven für die Glaskorrosion als Funktion des Reaktionsfortschritts (aufgelöste Glasmenge). Nach Wallace und Wicks (1983).

Die wesentliche Kritik am Modell von Wallace und Wicks ist, daß die Rate bei Sättigung der Lösung zu null werden kann und daß daher experimentelle Befunde nicht erklärt werden können, nach denen die Korrosion des Glases in (Kieselsäure) gesättigter Lösung mit einer im Vergleich zur Anfangsrate kleinen aber von null verschiedenen Rate fortschreitet (Grambow 1985, Freude et al. 1985, Wicks et al. 1986). Harvey und Boase (1986) haben das Modell von Wallace und Wicks auf publizierte Ergebnisse für das Borosilicatglas SRL 131-TDS angewendet (Korrosion des Glases in ständig erneuerter Lösung). Harvey und Boase (1986) fanden keine befriedigende Übereinstimmung zwischen Experiment und Modell. Im Modell wird die Annahme gemacht, daß die gesamte aus dem Glas freigesetzte Kieselsäure in Lösung geht, was bei dem genannten Glas nicht der Fall ist. Es wird eine nennenswerte Menge an Kieselsäure in der Oberflächenschicht zurückgehalten, was zu falschen rechnerischen Konzentrationen an Kieselsäure in der Lösung führt.

Verbesserte Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie wird durch ein von Grambow entwickeltes Modell erzielt (Grambow 1984a, 1985, 1987). Grambow (1985) leitet in seiner Dissertation eine allgemeine Ratengleichung für die Glasauflösung her, die auf Arbeiten von Aagaard und Helgeson (1982) fußt. Die hier wiedergegebene verkürzte Darstellung geht auf eine Arbeit von Werme

et al. (1990) zurück. Die Beschreibung der Glasauflösung als eine chemische Reaktion erster Ordnung (genauer gesagt als eine Kombination aus nullter und erster Ordnung) führt zu folgender Ratengleichung

$$R = k_+[1-a_{\text{H}_4\text{SiO}_4}/a_{(\text{sat})\text{H}_4\text{SiO}_4}] \quad 4.4$$

('a' sind chemische Aktivitäten). Die Abhängigkeit der Rate von Temperatur und pH-Wert ist implizit in der Vorwärtsrate  $k_+$  enthalten, in die u. a. ein Term für die molare freie Reaktionsenthalpie eingeht (Grambow 1985). Die Korrosionsrate kann auch in folgender Weise gefaßt werden

$$R = k_+[1-\exp(A(\xi)/(R \cdot T))]. \quad 4.5$$

$A(\xi)$  ist darin die Affinität der ratenbestimmenden Reaktion im Prozeß der Glasauflösung und beschreibt den Effekt der Sättigung auf die Rate.  $\xi$  ist eine Variable, die den Reaktionsfortschritt anzeigt. Der ratenbestimmende Schritt ist, wie früher schon eingeführt, der Zerfall eines aktivierten  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  Komplexes an der Glasoberfläche. Die Affinität ist durch folgende Beziehung gegeben:

$$A(\xi) = - R \cdot T \cdot \ln(\text{IAP}/K) \quad 4.6$$

IAP ist darin das Ionenaktivitätsprodukt und  $K$  die Gleichgewichtskonstante für die ratenbestimmende Reaktion. Der Quotient  $\text{IAP}/K$  wird allgemein als Sättigungsindex bezeichnet. Mit der Bildungsreaktion für die Kieselsäure ( $\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_4\text{SiO}_4$ ) als ratenbegrenzender Reaktion wird der Sättigungsindex mit  $a_{\text{H}_2\text{O}}=1$  zu  $\text{IAP}/K = a_{\text{H}_4\text{SiO}_4}/K$ ,  $K = a_{(\text{sat})\text{H}_4\text{SiO}_4}$  und daraus ergibt sich durch Einsetzen

$$R = k_+(1-a_{\text{H}_4\text{SiO}_4}/K). \quad 4.7$$

Die Gleichungen 4.4 und 4.7 beschreiben die Wirkung der Kieselsäurekonzentration auf die Korrosionsrate des Glases. Der Transport der Kieselsäure durch die wachsende Oberflächenschicht

(Abbildung 16) wird weiter unten behandelt. Nach diesen Gleichungen schreitet der Korrosionsprozeß am Anfang oder in unendlichem Lösungsvolumen mit der konstanten Rate  $k_+$  fort (Reaktion nullter Ordnung). Mit Erreichen der Sättigung wird die Korrosionsrate durch Rückreaktion der Kieselsäure zu null ( $A(\xi)=0$ ,  $\ln(IAP/K)=0$ ). Da diese Beschreibung nicht mit dem Experiment übereinstimmt (Grambow 1985, Freude et al. 1985, Wicks et al. 1986) darf  $A(\xi)$  nicht null werden. Es muß eine endliche Affinität,  $A_\infty$ , zur Auflösung des Glases erhalten bleiben, die zu einer sog. Langzeitrate der Glasauflösung,  $R_\infty$ , in kieselsäuregesättigter Lösung führt. Ohne den experimentellen Befund einer langsam fortschreitenden Glasauflösung zu kennen, kann die Existenz einer Langzeitrate auch aufgrund der Tatsache gefordert werden, daß sich zwischen einem Glas und einer wässrigen Lösung kein Gleichgewicht einstellen kann. Es kann daher mit Grambow angenommen werden, daß sich ein Gleichgewicht nur zwischen einer Oberflächenphase (hier ist der Bereich der Reaktionszone, nicht die alterierte Oberflächenschicht gemeint) des Glases und der Lösung einstellen kann. Die dem Glas zugewandte Seite dieser Phase ist mit der Lösung nicht im Gleichgewicht, so daß z. B. jederzeit lösliche Elemente aus dem Glas durch die Oberflächenphase in die Lösung gelangen können, wodurch der Alterationsprozeß aufrechterhalten wird.

Werte für  $A(\xi)$  wurden zum ersten Mal von Freude et al. (1985) berechnet. Gemessen wurde die Korrosionsrate des Glases C31-3EC in konzentrierter NaCl-Lösung bei 200°C vor und nach Erreichen der  $\text{SiO}_2$  Sättigung durch Bestimmung der Silicium- und der Borkonzentration in der Lösung. Die Ergebnisse sind in Abbildung 23 dargestellt. Aufgetragen ist der integrale Masseverlust pro Flächeneinheit (normiert auf die Glaszusammensetzung) als Funktion der Zeit in doppelt-logarithmischer Auftragung. Die Steigung der Kurve mit den Daten für Bor ist eins, d. h. die Langzeitrate ist in diesem Experiment zeitunabhängig. Die aus dieser Langzeitrate berechnete Restaffinität für die Glasauflösung beträgt  $A(\xi) = 0.7 \text{ kJ/mol}$ .

Für die relativ kompliziert zusammengesetzten spaltproduktthaltigen Borosilicatgläser kann der Verlauf der Korrosionsreaktion unübersichtlich sein. Insbesondere ist nicht ohne weiteres

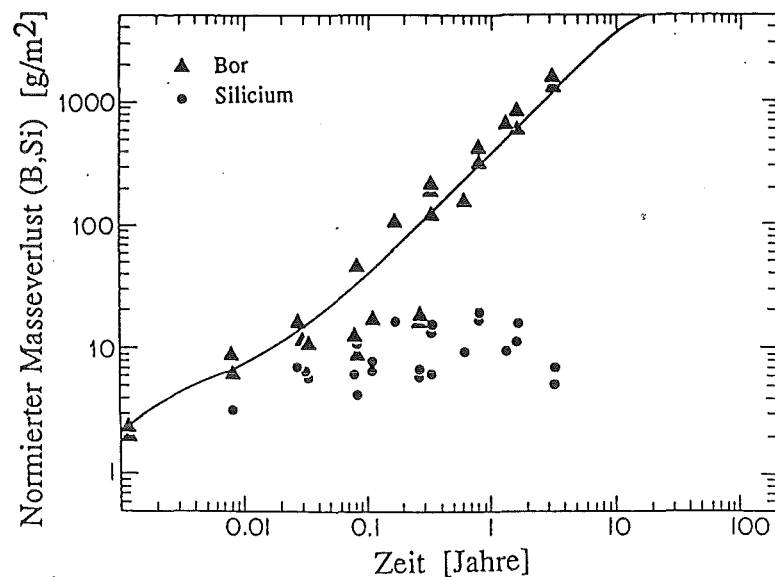


Abbildung 23: Normierter Masseverlust durch Korrosion des spaltprodukthaltigen Borosilicatglases C31-3EC als Funktion der Zeit in konzentrierter NaCl-Lösung bei 200°C (statischer Test). Nach Freude et al. (1985).

klar, warum bestimmte Kieselsäurekonzentrationen zu bestimmten Zeiten in der Lösung herrschen. Die gemessenen Konzentrationen in der Lösung hängen von den sich bildenden unlöslichen Korrosionsprodukten ab, sofern sie Kieselsäure enthalten. In diesem Fall muß Gleichung 4.7 numerisch integriert werden, wobei die Massenbilanz für alle  $\text{SiO}_2$  verbrauchenden Reaktionen berücksichtigt werden muß. Nur wenn keine  $\text{SiO}_2$  verbrauchenden Reaktionen ablaufen, was nachzuweisen ist, kann die Kieselsäurekonzentration in Lösung durch analytische Integration von Gleichung 4.7 ermittelt werden. Die Langzeitrate  $R_\infty$  wird später in den Formalismus einbezogen (Gleichung 4.8).

Die Lösungsschemie hängt von der Menge des aufgelösten Glases und von der Ausgangszusammensetzung der Lösung ab. Die möglichen chemischen Reaktionen können durch ein Reaktionswegmodell beschrieben werden, das z. B. in dem Rechenprogramm PHREEQE enthalten ist (Parkhurst et al. 1980). Erste Anwendungen dieses Programms auf die Korrosion der hier interessierenden spaltprodukthaltigen Borosilicatgläser stammen von Grambow 1984b, Grambow und Strachan 1984, Strachan et al. 1985, 1986. Abbildung 24 (Grambow und Strachan 1984) zeigt ein Beispiel für eine Reaktionswegberechnung. Das Borosilicatglas

C31-3EC wurde in 0.001 molarer  $MgCl_2$  Lösung bei  $90^\circ C$  korrodiert.

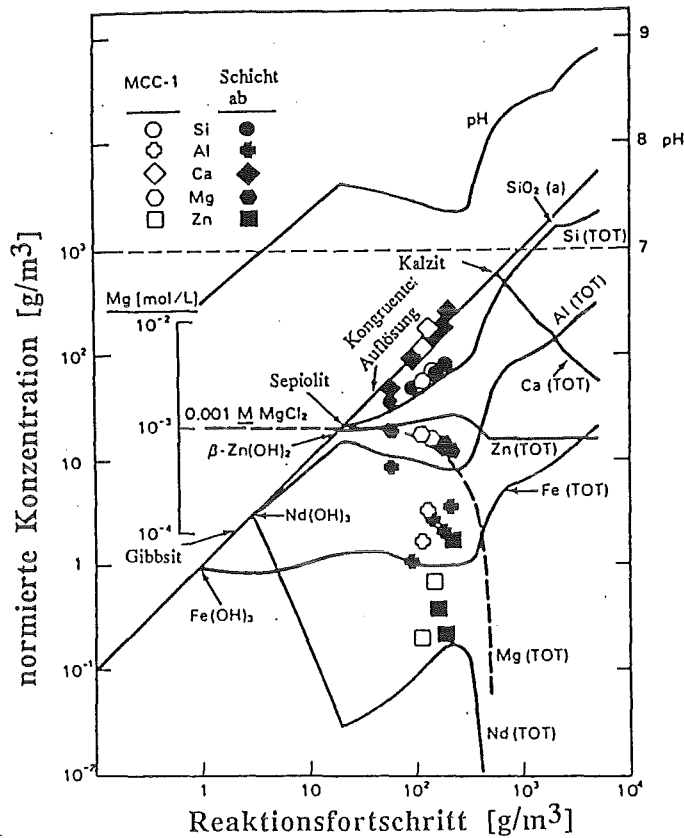


Abbildung 24: Bildung von Reaktionsprodukten im Laufe der Korrosion des spaltproduktthaltigen Borosilicatglases C31-3EC in 0,001 molarer  $MgCl_2$ -Lösung bei  $90^\circ C$ . Statischer Test MCC-1. Aufgetragen sind die auf die Glaszusammensetzung normierten Elementkonzentrationen in Lösung gegen die aufgelöste Glasmenge pro Volumeneinheit. Nach Grambow und Strachan (1984).

In der Darstellung sind die normierten Konzentrationen in Lösung gegen den Reaktionsfortschritt, ausgedrückt als  $NL_G \cdot S/V$  aufgetragen, wobei  $NL_G$  der normierte Masseverlust des Glases ist. Solange sich das Glas kongruent auflöst und keine festen Reaktionsprodukte in der Lösung gebildet werden, erhält man in der gewählten graphischen Darstellung eine Gerade mit der Steigung eins. Lösungskonzentrationen weichen von dieser Auftragung ab, sobald die entsprechenden Elemente durch Reaktionen verbraucht werden. Dabei können die berechneten bzw. gemessenen Konzentrationen sehr charakteristische Verläufe haben (vgl. z. B.  $Nd(OH)_3$ ). Die Konzentration von Si total, d. h. alle Spezies von Si in Lösung

zusammen, weichen von der Geraden ab, sobald sich die erste Si-haltige feste Phase, in diesem Fall Sepiolith  $[\text{Mg}_2\text{Si}_3\text{O}_6(\text{OH})_4]$ , bildet. In dem von Grambow (1987) entwickelten Rechenprogramm GLASSOL werden die von PHREEQE für jeden inkrementellen Reaktionsfortschritt berechneten Si-Konzentrationen als Eingabedaten benutzt, um mit der bekannten Rate  $k_+$  und der Sättigungskonzentration an Kieselsäure die Reaktionsrate auszurechnen. Der in dem Modell von Wallace und Wicks (1983) enthaltene Diffusionskoeffizient 'D' der Kieselsäure durch die Oberflächenschicht wird in Grambows Modell in folgender Weise berücksichtigt:

$$R = D/L(a_{(\text{sat})\text{H}_4\text{SiO}_4} - a_{\text{H}_4\text{SiO}_4}) + R_\infty \quad 4.8$$

Die Gleichung enthält neben dem Diffusionskoeffizienten ein additives Glied,  $R_\infty$ , mit dem der oben behandelte Befund berücksichtigt wird, daß die Korrosionsrate nach Erreichen der Kieselsäuresättigung in Lösung nicht zu null wird. Es ist derzeit nicht bekannt, in welcher Weise eine Temperatur-, pH- oder Konzentrationsabhängigkeit von  $R_\infty$  berücksichtigt oder  $R_\infty$  auf theoretischem Wege in den Formalismus einbezogen werden kann. Wenn man die Gleichungen 4.8 und 4.9 gleichsetzt, erhält man folgende Beziehung:

$$R = k_+(1 - a_{(\text{sat})\text{H}_4\text{SiO}_4}/K) = D/L(a_{(\text{sat})\text{H}_4\text{SiO}_4} - a_b) + R_\infty \quad 4.9$$

Aus dieser Gleichung kann  $a_{(\text{sat})\text{H}_4\text{SiO}_4}$  berechnet werden:

$$a_{(\text{sat})\text{H}_4\text{SiO}_4} = (a_{\text{H}_4\text{SiO}_4} \cdot D/L + k_+ - R_\infty) / (D/L + k_+/K) \quad 4.10$$

und die Gleichung 4.10 kann in Gleichung 4.9 eingesetzt werden, wodurch man Gleichung 4.11 erhält:

$$R = k_+[D/L(K - a_{\text{H}_4\text{SiO}_4}) + R_\infty] / (K \cdot D/L + k_+) \quad 4.11$$

$(a_{(\text{sat})\text{H}_4\text{SiO}_4} - 0)/L$  ist der maximale Konzentrationsgradient in der Oberflächenschicht und  $K \cdot D/L$  ist die maximale Transportrate durch



die Schicht mit der Dicke  $L$ . Wenn  $(K \cdot D/L) \gg k_+$ , dann wird die gemessene Korrosionsrate nicht durch Diffusion beeinflusst und Gleichung 4.7 kann, ergänzt um  $R_\infty$ , anstelle von 4.11 benutzt werden. Die Diffusion von Kieselsäure durch die Oberflächenschicht in Richtung Lösung kann jedoch die Gesamtkorrosionsrate bestimmen, wenn  $(K \cdot D/L) \ll k_+$ . Wenn das Korrosionsexperiment in einer strömenden Lösung durchgeführt wird, kann dies durch Einführung einer Fließrate berücksichtigt werden, indem der Teil an aufgelöstem Glas, der durch die abgeflossene Lösung aus dem System entfernt wurde, abgezogen wird:

$$da_g/dt = 1/V \cdot dm/dt - a_g \cdot F/V \quad 4.12$$

$a_g$  ist darin die fiktive Aktivität an aufgelöstem Glas und  $F$  ist eine Volumenfließrate.

Ein Beispiel für die Berechnung des zeitlichen Korrosionsverlaufs für das Glas R7T7 unter Verwendung von Gleichung 4.11 ist in Abbildung 25 dargestellt (JSS 1987, Werme und Grambow 1987, Werme et al. 1990). Die Abbildung enthält zum Vergleich die experimentellen Daten für eine Reihe von Elementen deren Konzentrationen in Lösung gemessen wurden. Das Glas wurde in deionisiertem Wasser bei  $90^\circ\text{C}$  unter statischen Bedingungen ( $S/V = 10 \text{ m}^{-1}$ ) korrodiert. Durch unabhängige Messungen wurden die für die Ratengleichungen notwendigen Konstanten bestimmt und in 4.11 eingesetzt ( $k_+ = 1.5 \text{ gm}^{-2}\text{d}^{-1}$ ,  $\log K = -2.9341$ ,  $A(\xi) = 6,0 \text{ J/mol}$ ,  $R_\infty = 0,0025 \text{ gm}^{-2}\text{d}^{-1}$ ,  $D \approx 10^{-8} \text{ m}^2/\text{d}$ ). Die jeweilige Kieselsäurekonzentration kommt aus den Ergebnissen des Reaktionswegmodells. Die einzige nicht gemessene und daher angepaßte Größe ist der Diffusionskoeffizient der Kieselsäure, der bisher einer direkten Messung nicht zugänglich war. Der Diffusionskoeffizient wurde durch Anpassung an die Daten in Abbildung 10 gewonnen. Eine Liste der angenommenen chemischen Reaktionen der aus dem Glas ausgelaugten Elemente untereinander (Eingabedaten für PHREEQE) findet man bei Werme et al. (1990).

Der Vergleich zwischen Experiment und Rechnung zeigt, daß die Rechnung für lösliche Elemente aus dem Glas nur um ca.  $\pm 30\%$  und für unlösliche bis zum Faktor zwei von den experimentellen Daten abweichen. Die größeren Abweichungen für die unlöslichen Elemente können z. B. durch eine unzutreffende Wahl der Stöchiometrie der

festen Phasen, durch nicht genau bekannte Löslichkeitsdaten oder durch die überhaupt nicht berücksichtigte Ausfällungskinetik und die Bildung metastabiler Phasen erklärt werden.

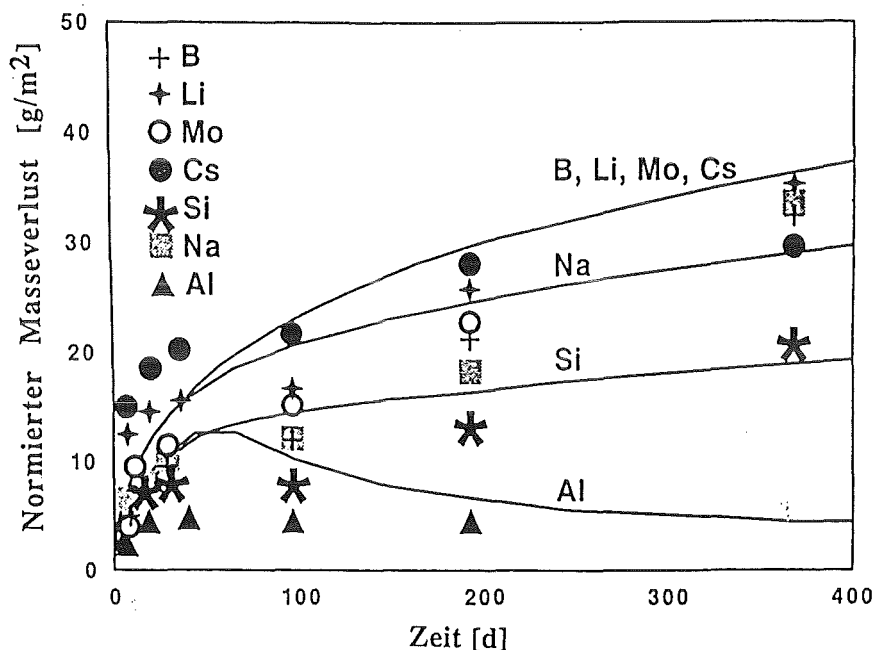


Abbildung 25: Theoretische Berechnung (Modellierung) des zeitlichen Verlaufs der Korrosion des Glases R7T7 in deionisiertem Wasser bei 90°C; statischer Test MCC-1. Verglichen werden die Meßwerte der Lösungsanalysen mit den für die entsprechenden Elemente berechneten Kurven. Nach Werme und Grambow (1987).

Die zuletzt dargestellten Ergebnisse zur quantitativen Modellierung der Glasauflösung (Abbildung 24 und 25) betreffen verdünnte Lösungen, in denen die Aktivitätskoeffizienten der an den chemischen Reaktionen beteiligten Ionen nahe eins und deshalb entweder bekannt sind oder berechnet oder vernachlässigt werden können. Dies gilt nicht für hochkonzentrierte Salzlösungen, für die Aktivitätskoeffizienten in der Regel nicht bekannt sind, sondern zukünftig erst experimentell bestimmt werden müssen. Insofern sind die Möglichkeiten zur quantitativen Beschreibung und Vorhersage der Glaskorrosion für ein Endlager in einem Salinar gegenüber anderen geologischen Formationen noch weit im Rückstand.

Im letzten Teil dieses Kapitels werden experimentelle Ergebnisse mitgeteilt, die den gegenwärtigen Stand auf dem Gebiet

der Untersuchung des Korrosionsverhaltens von spaltprodukt-haltigen Borosilicatgläsern in konzentrierten Salzlösungen beschreiben. Die experimentelle Vorgehensweise ist analog zu den Untersuchungen in verdünnten wässrigen Lösungen, d. h. es sind die festen Reaktionsprodukte zu identifizieren und die Zusammensetzung der Auslauglösungen zu bestimmen. Die Experimente wurden unter Verwendung der in Tabelle 7 beschriebenen Salzlösungen durchgeführt. Die Temperaturen betragen  $110^\circ$ ,  $150^\circ$  und  $190^\circ\text{C}$ , die Versuchszeiten zwischen 3 und 1145 Tagen. Es wurden Glasoberflächen/Lösungsvolumenverhältnisse (S/V) von  $10\text{ m}^{-1}$  bis  $10000\text{ m}^{-1}$  durchgeführt. Durch diese Variation wurde erreicht, daß der Korrosionsvorgang bei kleinen S/V Werten vor Erreichen der  $\text{SiO}_2$ -Sättigung und bei großen S/V Werten hauptsächlich nach Erreichen dieser Sättigung gemessen werden konnte.

Die Ergebnisse der Analysen der Alterationsprodukte wurden bereits im Abschnitt 4.9 bei der Abhandlung der Kenngröße "Oberflächenschichten" mitgeteilt und sind in den Tabellen 8a-c zusammengefaßt. Im folgenden werden die Lösungsanalysen abgehandelt, deren Ergebnisse in den Abbildungen 26 bis 34 (unveröffentlichte Ergebnisse von Lutze und Müller) graphisch wiedergegeben sind. Die Darstellung des Korrosionsvorgangs erfolgt, wie in Abbildung 24 am Beispiel des Glases C31-3EC erläutert, anhand des Reaktionsfortschritts, d. h. es wird die Lösungskonzentration für jedes Element als Funktion der umgesetzten Glasmenge dargestellt. Die Diskussion der Ergebnisse erfolgt nach Elementen bzw. Elementgruppen.

Bor: Die analytischen Daten für Bor sind nicht in den Abbildungen 26 - 34 dargestellt, liegen aber als Meßergebnisse vor und fallen sämtlich auf die mit 'B' gekennzeichneten Geraden, die die Steigung eins haben. Bor dient in allen Untersuchungen als Leitelement, das den Reaktionsfortschritt anzeigt.

Silicium: Die die Rate der Glasauflösung begrenzende Si-Sättigung wird in allen Fällen schon bei relativ kleinen Glasumsätzen erreicht. In der Na-reichen Lösung 3 muß ca. zehnmal mehr Glas aufgelöst werden ( $\text{NL}_B \cdot \text{S}/\text{V} \approx 1000\text{g}/\text{m}^3$ , B=Bor), um Si-Sättigung zu erreichen als in der Mg- bzw. Ca-reichen Lösung ( $\text{NL}_B \cdot \text{S}/\text{V} \approx 100\text{g}/\text{m}^3$ ).

Lithium: In den Lösungen 1 und 2 macht sich ein Effekt bemerkbar,

der bei Lösung 3 besonders deutlich wird: Die Daten für Lithium liegen tendenziell oberhalb der Werte von Bor. Diese selektive Freisetzung von Lithium aus dem Glas ist an die Bedingung der Si-Sättigung gebunden. Sofern Si-Sättigung noch nicht erreicht ist, gehen Li und B kongruent in Lösung, d. h. die Rate der Matrixauflösung ist so hoch, daß ein diffusionskontrollierter Ionenaustausch zu vernachlässigen ist. Dieser Befund stimmt mit der für spaltproduktthaltige Abfallgläser typischen Beobachtung überein, daß sich bei der Auslaugung sehr schnell ein stationärer Zustand zwischen anfänglich dominierendem Ionenaustausch und Matrixkorrosion einstellt, so daß der Ionenaustausch bei höheren Versuchstemperaturen meßtechnisch nicht erfaßt und vernachlässigt wird. Wenn jedoch Si-Sättigung erreicht wird, dann wird dieser stationäre Zustand dadurch aufgehoben, daß die Rate der Matrixauflösung wesentlich kleiner wird. Die Folge ist, daß der Anteil des selektiven Ionenaustausches an der Gesamtfreisetzung wächst, und die normierten Li-Konzentrationen größer werden als die entsprechenden Bor-Konzentrationen. Ein neuer stationärer Zustand im Sinne gleicher Raten von Matrixauflösung und Ionenaustausch wird in keinem Fall beobachtet, denn dies würde bedeuten, daß sich ab einem bestimmten Umsatz oder ab einem bestimmten Zeitpunkt die Li-Kurve wieder der Diagonalen nähert. Stattdessen verläuft nach Erreichen der Si-Sättigung in den Laugen 1 und 2 die Li-Kurve parallel zur Bor-Kurve. Dies bedeutet, daß die Li- und B-Freisetzung durch einen gemeinsamen Prozeß gekoppelt ist und sich nur durch einen zeitlich konstanten temperaturabhängigen Faktor unterscheiden. Wenn also z. B. Li durch Ionenaustausch freigesetzt wird, dann kontrolliert der diesem Prozeß zugrundeliegende Mechanismus in einer noch nicht näher erklärbaren Weise auch die Rate der Glasmatrixauflösung. In Lösung 3 nimmt das Li/B-Verhältnis mit dem Umsatz zu. Dies liegt an der im Experiment beobachteten, ständig abnehmenden Rate der durch Bor repräsentierten Glasmatrixkorrosion. In Lösung 3 scheint der Umsatz der Glasmatrix einen gewissen Grenzwert nicht übersteigen zu können, obwohl die Freisetzung von Li weiterläuft. Die Daten für B folgen hier denen für Sr. Die Ursache ist noch unbekannt.

Zink und Mangan: Das Verhalten von Zn und Mn kann mit dem pH-Verlauf erklärt werden. Mögliche, die Lösungszusammensetzung kontrollierende Phasen sind Silikate und Hydroxide dieser Elemente,

deren Löslichkeit pH-abhängig ist. Die in den zunehmend saurer werdenden Lösungen 1 und 2 (Abbildung 7) beobachtete kongruente Auflösung von Zn und Mn (Abbildung 26 - 31) wird auch in verdünnten wäßrigen Lösungen bei niedrigem pH-Wert gefunden. Bei Auslaugversuchen in Grundwässern niedriger Ionenstärke reichern sich Zn und Mn meist in der Oberflächenschicht eines Glases an, wenn der pH-Wert in einem Bereich um 8 liegt. Auch in Lösung 3 werden Löslichkeitsgrenzen für Zn und Mn erst erreicht, wenn sich der pH-Wert bei relativ hohem Umsatz in den alkalischen Bereich (Abbildung 7c) verschiebt (Umsatz  $N_{Lp} \times S/V > 5000 \text{ g/m}^3$ , s. Abb. 32 - 34). Diese Erhöhung des pH-Wertes führt zu einer sprunghaften Abnahme der Konzentrationen von Zn und Mn in Lösung.

Calcium und Strontium: Ca-Daten sind nur in den Abbildungen 26 - 28 für Lösung 1 (die Lösung ist Ca-frei; das hinzukommende Ca stammt aus dem Glas) eingetragen, weil sich in den anderen Lösungen nur unwesentliche Veränderungen gegenüber den anfänglich vorhandenen Ca-Konzentrationen ergaben. Die Tatsache, daß fast alle Ca- und Sr-Daten in den Abbildungen 26 - 28 auf den Diagonalen in den Abbildungen liegen, beweist, daß die Freisetzung von Ca und Sr in den meisten Fällen durch die Auflösung der Glasmatrix kontrolliert ist. Nur bei sehr hohen Umsätzen deuten sich für Sr in Lösung 1 und eventuell auch in Lösung 3 Löslichkeitsgrenzen an. Als löslichkeitsbegrenzende Phase kommt  $\text{SrSO}_4$  in Betracht. In Lösung 2 ist der Sulfatgehalt zu klein, so daß hier selbst bei höchstem Umsatz eine kongruente Freisetzung von Sr beobachtet wird. In Lösung 3 sind vor allem bei niedrigen Temperaturen die Sr-Daten oft etwas kleiner als die Bor-Werte, wobei das B/Sr-Verhältnis fast konstant bleibt (parallele Kurven im doppelt-logarithmischen Diagramm). Dies ist in den Lösungen 1 und 2 nicht der Fall und deutet bei Lösung 3 auf Adsorption hin. Reversible Oberflächenadsorption hängt stark vom Oberflächenpotential ab, welches pH-abhängig ist. Je kleiner der pH-Wert ist, desto größer ist die  $\text{H}^+$  Konzentration in der Oberfläche, d.h. die Oberfläche wird positiver und hat eine geringere Tendenz zur Adsorption positiver Sr-Ionen. Deshalb wird in den Lösungen 1 und 2 auch kein "Verlust" von Sr beobachtet.

Molybdän, Neodym, Praseodym, Lanthan und Uran: Löslichkeitsgrenzen für Mo werden in fast allen Fällen erreicht. Identifizierte Phasen sind Powellit ( $\text{CaMoO}_4$ ) bzw. Seltenen-Erden (SEE)-Molybdate wie  $\text{Ca,NaSEE}(\text{MoO}_4)_2$  oder  $\text{NaSEE}(\text{MoO}_4)_2$  (Tabelle 8a-c). In Lösung 3 waren die Seltenen Erden-Elemente so gut wie nie nachweisbar. Dies ist wahrscheinlich auf den höheren pH-Wert zurückzuführen. Da sich bei  $\text{pH} > 7$  z. B. schwerlösliches  $\text{Nd}(\text{OH})_3$  bilden kann, sind meßbare Nd-Konzentrationen nur unterhalb von  $\text{pH} 5 - 6$  zu erwarten. Derartige pH-Werte treten in Lösung 3 nur am Anfang der Reaktion auf, wenn die ausgelaugte Menge an Nd noch sehr klein ist. Die niedrigen pH-Werte in den Laugen 1 und 2 führen jedoch im Verlauf der Reaktion zu sehr viel höheren Konzentrationen an SEE in Lösung. Über weite Bereiche des Umsatzes werden U und SEE vor allem in Lösung 2 nur geringfügig weniger als Bor ausgelaugt. Dies beweist, daß in diesen Lösungen der pH niedrig genug ist, so daß keine Bildung von  $\text{SEE}(\text{OH})_3$  möglich ist. In Lösung 1 wird die Löslichkeit der SEE bei einem Glasumsatz von etwa  $2000 \text{ g/m}^3$  begrenzt, und U ist meist nur qualitativ nachweisbar. Im Gegensatz dazu sind in Lösung 2 für U, Nd, La und Pr keine Löslichkeitsgrenzen zu erkennen. Das Verhalten der SEE in den Lösungen 1 und 2 ist komplementär zu dem von Mo. In Lösung 2 wird die Freisetzung von Mo durch Löslichkeit begrenzt, während die SEE-Konzentration mit der Reaktion kontinuierlich zunimmt. In Lösung 1 ist es umgekehrt. Das unterschiedliche Verhalten in den Lösungen 1 und 2 kann auf den Ca-Gehalt zurückgeführt werden. Lösung 2 enthält im Gegensatz zu Lösung 1 viel gelöstes Ca. Deshalb wird sehr viel Mo zur Bildung von Powellit verbraucht. Die Powellitlöslichkeit begrenzt also die Konzentration von Mo. Der Verbrauch an Mo durch Powellit begrenzt darüberhinaus die Möglichkeit der Bildung von SEE-Molybdaten. Deshalb sind in Lösung 2 wesentlich höhere Nd-Konzentrationen nötig, bevor die Löslichkeitsgrenze für ein Alkali-Nd-Molybdat erreicht werden kann. Selbst wenn die Löslichkeitsgrenze erreicht ist, kann die Konzentration an Nd in Lösung durchaus weiter steigen, denn unter der Bedingung, daß ein Großteil des Mo in den Powellit geht, ist Mo eine Unterschußkomponente, d.h., daß durch Bildung von Alkali-Nd-Molybdat zwar die Konzentration von Mo, nicht aber die von Nd einen Grenzwert erreicht.

Die in den Abbildungen 26 - 34 eingezeichneten Kurven kenn-

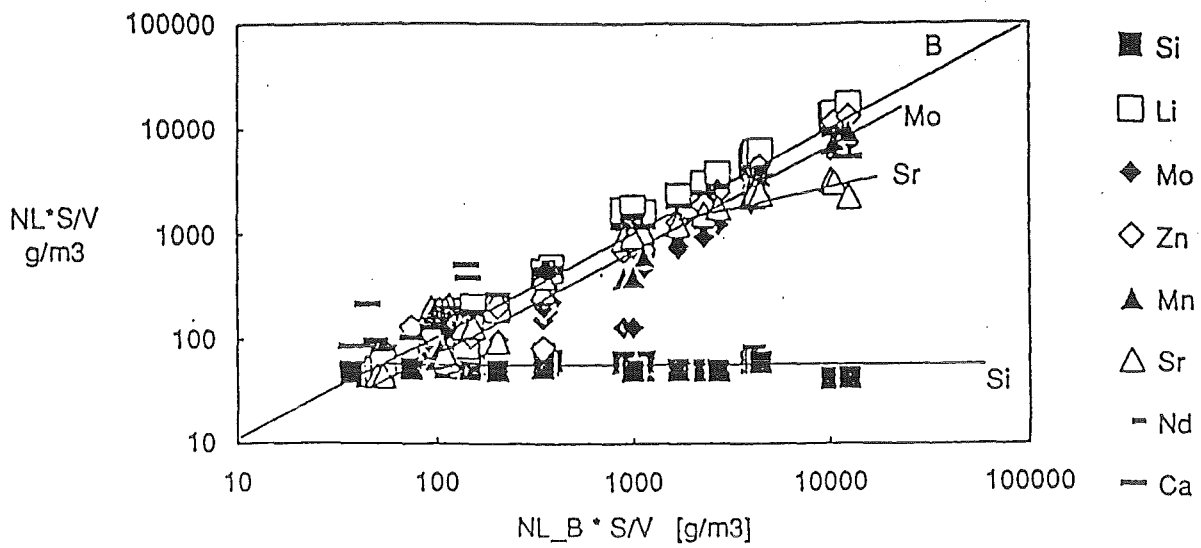


Abbildung 26: Experimentell bestimmter Reaktionsweg für das Glas R7T7. Abhängigkeit der auf die Glaszusammensetzung normierten Lösungskonzentrationen vom Glasumsatz. Salzlösung 1. 110°C.

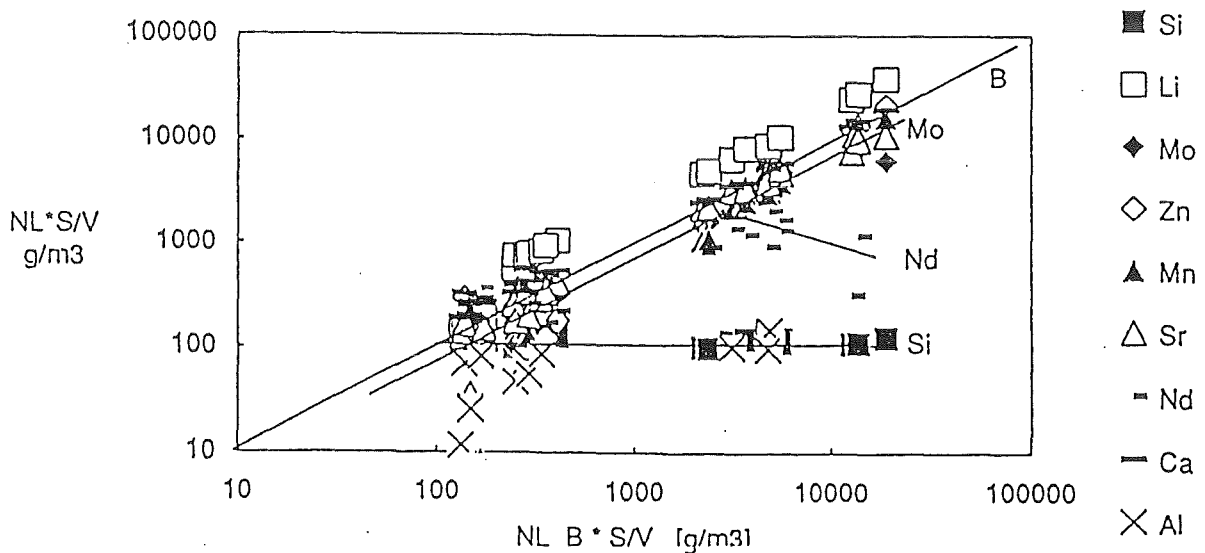


Abbildung 27: Experimentell bestimmter Reaktionsweg für das Glas R7T7. Abhängigkeit der auf die Glaszusammensetzung normierten Lösungskonzentration vom Glasumsatz. Salzlösung 1. 150°C.

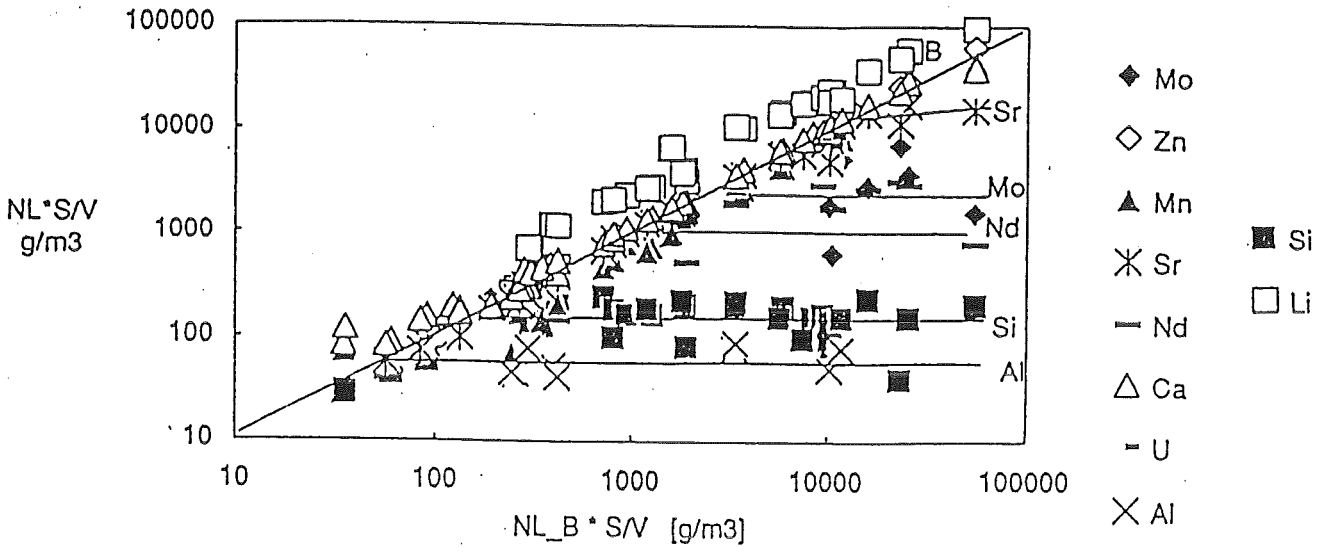


Abbildung 28: Experimentell bestimmter Reaktionsweg für das Glas R7T7. Abhängigkeit der auf die Glaszusammensetzung normierten Lösungskonzentrationen vom Glasumsatz. Salzlösung 1. 190°C.

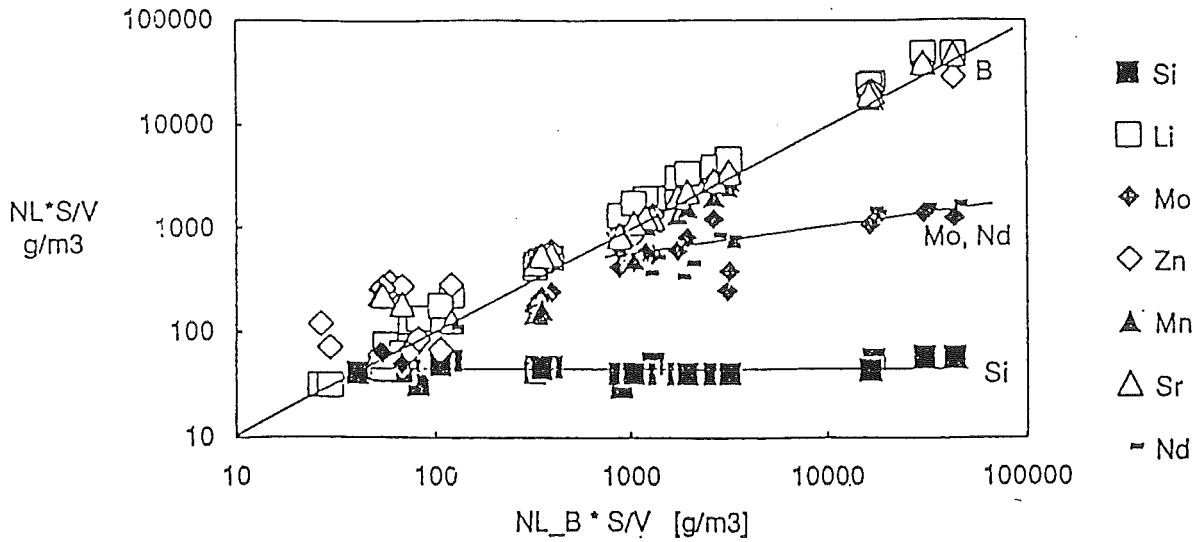


Abbildung 29: Experimentell bestimmter Reaktionsweg für das Glas R7T7. Abhängigkeit der auf die Glaszusammensetzung normierten Lösungskonzentrationen vom Glasumsatz. Salzlösung 2. 110°C.



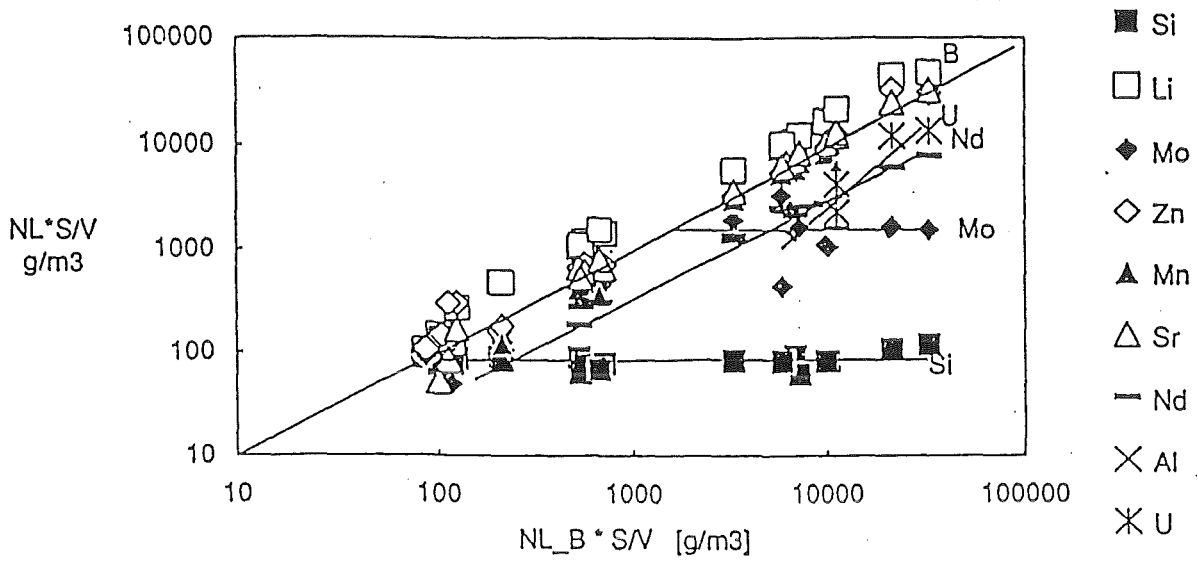


Abbildung 30: Experimentell bestimmter Reaktionsweg für das Glas R7T7. Abhängigkeit der auf die Glaszusammensetzung normierten Lösungskonzentrationen vom Glasumsatz. Salzlösung 2. 150°C.

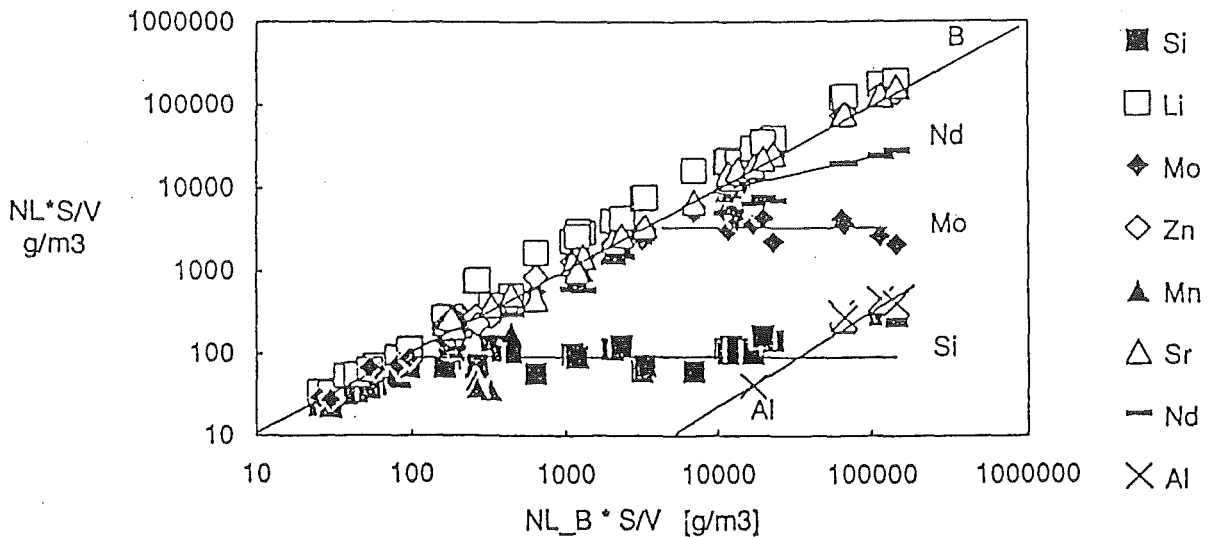


Abbildung 31: Experimentell bestimmter Reaktionsweg für das Glas R7T7. Abhängigkeit der auf die Glaszusammensetzung normierten Lösungskonzentrationen vom Glasumsatz. Salzlösung 2. 190°C.

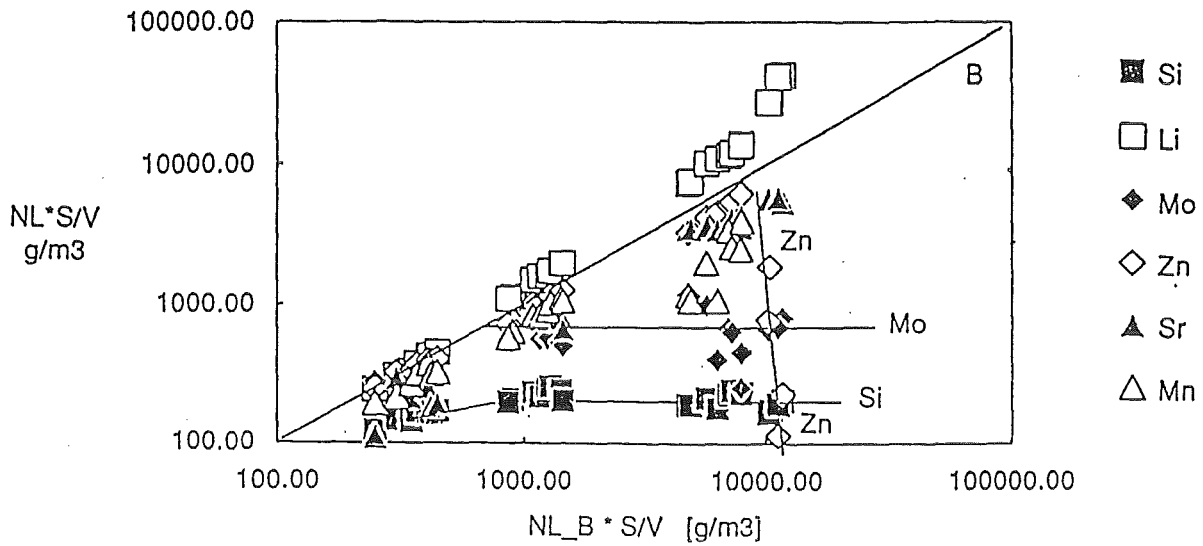


Abbildung 32: Experimentell bestimmter Reaktionsweg für das Glas R7T7. Abhängigkeit der auf die Glaszusammensetzung normierten Lösungskonzentrationen vom Glasumsatz. Salzlösung 3. 110°C.

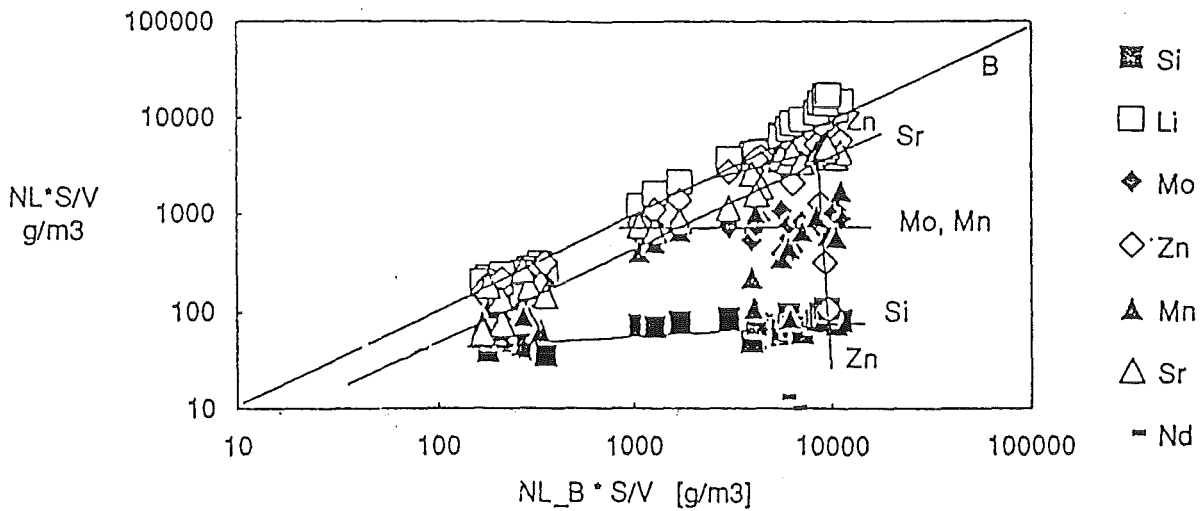


Abbildung 33: Experimentell bestimmter Reaktionsweg für das Glas R7T7. Abhängigkeit der auf die Glaszusammensetzung normierten Lösungskonzentrationen vom Glasumsatz. Salzlösung 3. 150°C.

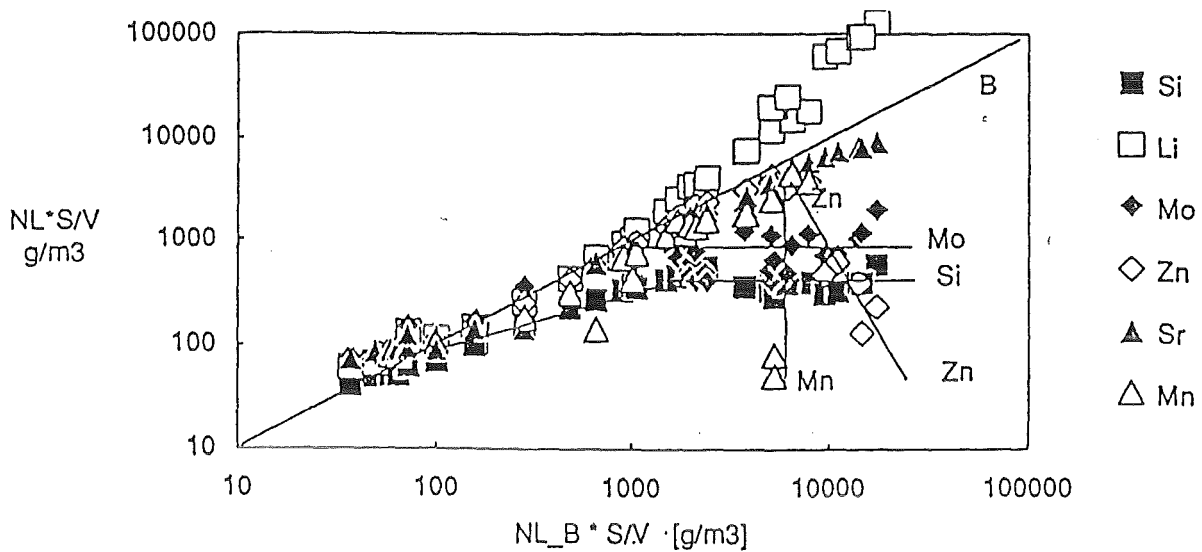


Abbildung 34: Experimentell bestimmter Reaktionsweg für das Glas R7T7. Abhängigkeit der auf die Glaszusammensetzung normierten Lösungskonzentrationen vom Glasumsatz. Salzlösung 3. 190°C.

zeichnen nur den Verlauf der entsprechenden Meßwerte. Es handelt sich nicht um theoretisch berechnete Kurven im Sinne der Abbildung 24. Diese Art der Modellierung des Korrosionsvorgangs ist derzeit wegen der mangelnden Aktivitätskoeffizienten noch nicht möglich.

**Zeitabhängigkeit der Langzeitrate:** Bei der Auftragung der in den Abbildungen 26 - 34 dargestellten Ergebnisse für lösliche Elemente als Funktion der Zeit ergibt sich ein neues und interessantes Ergebnis: die Zeitabhängigkeit der Langzeitrate. Ein Beispiel für eine Umsatz-Zeitkurve, d. h. die kummulierte Konzentration von Bor als Funktion des Zeitparameters  $S/V \cdot t^{1/2}$ , ist in Abbildung 35 dargestellt (unveröffentlichte Ergebnisse von Grambow, Lutze und Müller). Die Abbildung zeigt, daß alle Meßpunkte bei allen Temperaturen nach Erreichen der Kieselsäuresättigung ( $(S/V \cdot t^{1/2} > 100 \text{ d}^{1/2}/\text{m})$ ) in der doppelt-logarithmischen Darstellung durch Geraden repräsentiert werden können, was bedeutet, daß die Korrosionsrate in kieselsäuregesättigter Salzlösung eine  $1/t^{1/2}$  Abhängigkeit hat. Es kann vermutet werden, daß die Diffusion von  $H^+$  (oder  $H_3O^+$ ) die Auflösegeschwindigkeit des Glases über lange Zeiten bestimmt, da

außer Bor auch andere Elemente mit dieser Rate freigesetzt werden. Die Einzelheiten dieses Vorgangs sind Gegenstand laufender Untersuchungen. So wird z. B. versucht, die Wasserstoffprofile in der Reaktionszone zu messen. Die Tatsache, daß für das Glas C31-3EC (Abbildung 23) eine zeitunabhängige Langzeitkorrosionsrate beobachtet wurde, kann solange nicht erklärt werden, bis die Natur dieser Rate besser verstanden wird.

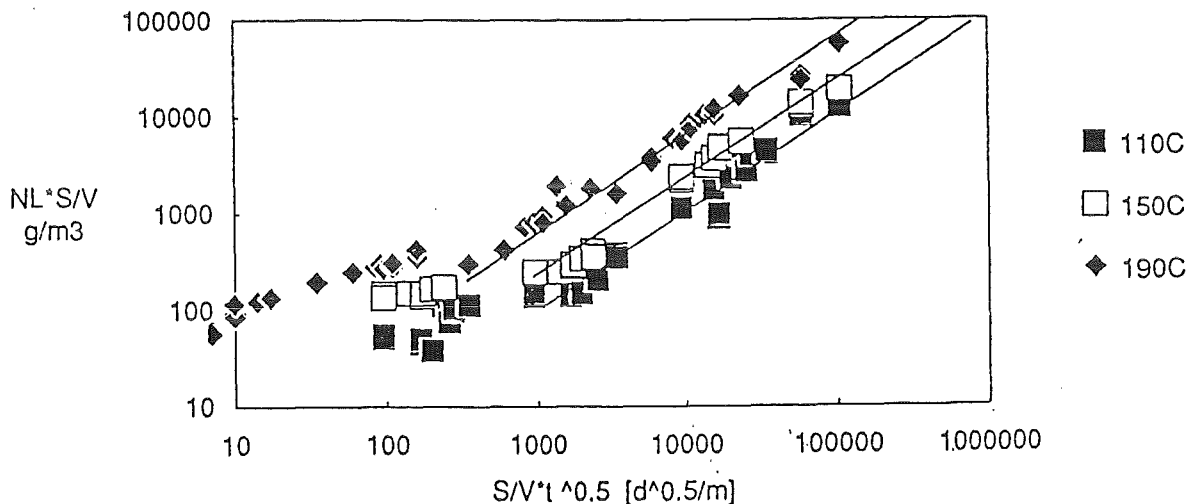


Abbildung 35: Parabolische Zeitabhängigkeit der Korrosion des Glases R7T7 in Lösung 1 bei 110°, 150° und 190°C. Dargestellt sind normierte Borkonzentrationen als Funktion des Zeitparameters  $S/V \cdot t$ .  $S/V=10, 100, 1000, 10000 m^{-1}$ .

#### 4.11 Korrosionsphänomene an natürlichen Gläsern (natürliche Analoge)

Die Untersuchung der hydrolytischen Beständigkeit natürlicher Gläser spielt bei der Beurteilung des Langzeitkorrosionsverhaltens spaltproduktenthaltiger Borosilicatgläser eine wichtige Rolle. Korrosionsexperimente an Borosilicatgläsern können im Labor nur über kurze Zeiträume (<10 Jahre) durchgeführt werden, während die Ergebnisse aus diesen Untersuchungen auf Zeiträume von über 1000 Jahren ausgedehnt werden sollen. Die natürlichen Gläser bieten hier die einzige Möglichkeit, Korrosionsphänomene auch über entsprechend lange Zeiten zu studieren und die Gültigkeit der aus

den Kurzzeitexperimenten im Labor erschlossenen Mechanismen zu verifizieren. Einem derartigen Vergleich sind Grenzen gesetzt, die darin bestehen, daß die Korrosionsbedingungen in der Natur und die Glaszusammensetzungen der natürlichen Gläser anders sind als diejenigen im Labor und in einem geologischen Endlager für radioaktive Abfälle. Die wesentlichen Unterschiede bestehen darin, daß die natürlichen Gläser kein Bor und keine Spaltprodukteelemente enthalten. Die Korrosionsbedingungen (Expositionszeit, Temperatur, Zusammensetzung und Strömungsgeschwindigkeit der Lösung) sind oft nur unzureichend bekannt sind. Aus diesem Grunde lassen sich auch nur Analogien im Verhalten feststellen, die nicht als Beweise mißverstanden werden dürfen. Die in der Natur vorkommenden Gläser werden deshalb in diesem Zusammenhang "nur" als Analoge bezeichnet. Im weitesten Sinne wird mit dem Begriff Analogie auf teilweise Ähnlichkeit von Dingen Bezug genommen, die im übrigen verschieden sind. Damit wird die Begrenztheit des Vergleichs zum Ausdruck gebracht. So sind Ähnlichkeiten im Langzeitverhalten von Borosilicatgläsern und natürlichen Gläsern dadurch gekennzeichnet, daß Details des einen Systems mit Details des anderen übereinstimmen. Damit hat bereits die Auswahl einer oder mehrerer Kenngrößen (Temperatur, pH, S/V, Fließrate, usw.) einen Einfluß auf die Aussagekraft des Vergleichs. Während z. B. Fließraten und S/V-Verhältnisse im Labor mit großer Genauigkeit festgelegt werden können, sind diese Größen in natürlichen Systemen entweder gar nicht oder nur ungenau bekannt. Ein Vergleich der zu betrachtenden Gläser läßt sich wohl am besten dadurch anstellen, daß man eine Hypothese formuliert, die dann durch Prüfung von Vorhersagen aus Modellen im Laborexperiment und durch Nachuntersuchungen an Feldproben getestet wird. So zum Beispiel: Liefern natürliche Gläser, wie sie in geologischen Systemen über lange Zeiten existieren, Bestätigung für thermodynamische und kinetische Modelle, die zur Beschreibung des Langzeitverhaltens von spaltproduktenthaltigen Borosilicatgläsern verwendet werden? Die Beantwortung der Frage setzt voraus, daß sich unterschiedliche Silicatgläser analog verhalten, und daß die Analogien für die zu untersuchende Sache interessant sind. Wenn dies der Fall ist, muß das analoge Verhalten durch eine Theorie für die Glaskorrosion in Zusammenhang gebracht werden. Wenn diese Theorie ausreichend gesichert ist, kann sie als Basis für

Langzeitextrapolationen verwendet werden, und es können z. B. folgende Fragen untersucht werden:

1. welches sind die stabilen Korrosionsprodukte und in welcher Reihenfolge bilden sie sich?
2. Welche Faktoren kontrollieren die Glaskorrosion in geologischen Zeiten?

Mit der Problematik der Aussagekraft von Analogien haben sich Ewing und Jercinovic (1987) ausführlich beschäftigt. Experimentelle Untersuchungen auf diesem Gebiet wurden vom Verfasser dieser Schrift in Zusammenarbeit mit Ewing in den frühen 80er Jahren durchgeführt.

Es gibt eine ganze Reihe von natürlichen Gläsern, die alle als natürliche Analoge für spaltproduktthaltige Gläser herangezogen worden sind (Ewing 1979, Ewing und Haaker 1979, Chapman et al. 1984):

1. Tektite, meteoritische und Mondgläser (außerirdisch);
2. rhyolitische Gläser (sauer, vulkanisch);
3. basaltische Gläser (basisch, vulkanisch).

Die Alter dieser Gläser reichen von rezent (einige vulkanische Gläser) bis über 100 Millionen Jahre (einige Gläser auf der Erde, meteoritische und Mondgläser). Auch die Zusammensetzung variiert in weiten Grenzen (Tabelle 9).

Tabelle 9: Zusammensetzung verschiedener natürlicher Gläser (Gew%) - Einzelbeispiele - Lutze u. Ewing (1988)

Bestandteil	Tektit	Rhyolit	Basaltglas
SiO <sub>2</sub>	71,2	73,1	50,3
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-
Li <sub>2</sub> O	-	-	-
Na <sub>2</sub> O	1,5	3,5	4,9
K <sub>2</sub> O	1,9	4,5	1,9
TiO <sub>2</sub>	0,8	0,2	2,8
CaO	3,1	2,6	7,1
MgO	2,9	1,0	3,9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,5	11,9	17,3
MnO + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,3	2,6	11,0

Die Gläser lassen sich entsprechend ihrem  $\text{SiO}_2$ -Gehaltes in solche mit  $>70$  Gew% (Gruppen 1 und 2) und solche mit  $\leq 50$  Gew% einteilen. Entsprechend ist ihre Verwendung als natürliche Analoge:

Barkatt et al. (1984, 1986) haben Tektite als Analoge für hoch-silicathaltige Abfallgläser (high silica glass: Simmons et al. 1979) untersucht. Rhyolite wurden von (Malow und Ewing 1981, Dickin 1981) als Analoge für spaltproduktthaltige Borosilicatgläser untersucht, ebenso basaltische Gläser (Allen 1982, Byers et al. 1985, 1986a, Cowan und Ewing 1986, Grambow et al. 1986, Jercinovic et al. 1986a, Lutze et al. 1985, Malow et al. 1984).

Die Unterschiede in den Zusammensetzungen von Borosilicatgläsern und natürlichen Gläsern werden deutlich, wenn man die Tabellen 1 und 9 miteinander vergleicht. Dabei ist zu beachten, daß der  $\text{SiO}_2$ -Gehalt der in Tabelle 1 angegebenen Fritten um über 10 Gew% sinkt, wenn der radioaktive Abfall zugemischt wird (s. Glas R7T7 in Tabelle 2). Dadurch werden die  $\text{SiO}_2$ -Gehalte mit denen von basaltischen Gläsern vergleichbar. Unterschiede bestehen im Alkaligehalt, der in den Abfallgläsern in der Regel höher ist. Natürliche Gläser enthalten kein Bor. Hier besteht allerdings eine Analogie zum Aluminium, daß anstelle von Bor in natürlichen Gläsern in nennenswerten Konzentrationen vorkommt. Beide Elemente sind Netzwerkbildner, solange ausreichend Alkali vorhanden ist. Eisen kommt häufig in beiden Glassorten vor. Die übrigen Konstituenten sind in untergeordneten oder in beiden Fällen ähnlichen Konzentrationen vorhanden. Die Spaltproduktelemente kommen in den entsprechenden Gläsern einzeln selten in Konzentrationen von über 2 Gew% vor.

Die Diskussion der natürlichen Analoge soll im Rahmen dieser Abhandlung auf den Vergleich von basaltischen Gläsern mit Borosilicatgläsern beschränkt werden.

Ewing (1979) und Ewing und Haaker (1979) haben als erste auf die Vergleichbarkeit von basaltischen und Borosilicatgläser hingewiesen, einerseits wegen des ähnlichen  $\text{SiO}_2$ -Gehalts und andererseits aufgrund der Tatsache, daß experimentell bestimmte Hydratationsraten durch Messungen an natürlichen Gläsern hohen Alters bestätigt wurden (Friedman und Smith 1960, Friedman et al. 1966, Friedman und Trembour 1978). Auf die Bedeutung, d. h. auf

die Ähnlichkeiten in den Alterationsschichten (Abbildung 16), die auf den Abfallgläsern und auf basaltischen Gläsern vorkommen (bei den natürlichen Gläsern Palagonite genannt), hat zuerst Allen (1982) hingewiesen. Diese Palagonite wurden in der Nachfolge auf Glasproben untersucht, die in der Natur unter recht verschiedenen Bedingungen (Temperatur, Lösungszusammensetzung, Strömungsgeschwindigkeit, Zeit) korrodiert wurden. Grambow et al. (1986) und Jercinovic et al. (1986b) haben Proben untersucht die aus der mittelatlantischen Spalte stammen (Korrosionsbedingungen: Meerwasser, 0° - 4°C, langsame oder keine Strömung, Zeit > 10<sup>4</sup> Jahre). Außerdem haben diese Autoren Hyaloklastite in subglacialer Umgebung (Korrosionsbedingungen: Regenwasser, 0°C) untersucht. Die Alteration von Glassplittern in vulkanischen Aschen unter dem Einfluß von Regenwasser oder Meerwasser bei Raumtemperatur wurde von Cowan and Ewing (1986) untersucht, während Jacobsson und Moore (1986) und Jercinovic et al. (1986b) basaltische Gläser in geothermisch aktiver Umgebung entweder in Anwesenheit von Wasser (>75°C) oder Wasserdampf studiert haben. Diese Beispiele zeigen, daß es ein breites Spektrum von Einflußgrößen gibt, denen basaltische Gläser in der Natur ausgesetzt sind, so daß eine umfangreiche Datenbasis zur Charakterisierung ihrer Alteration und damit zum Vergleich mit den spaltprodukthaltigen Borosilicatgläsern geschaffen werden konnte.

1. Alterationsexperimente: Malow et al. 1984 und Lutze et al. 1985 haben Korrosionsexperimente im Labor durchgeführt mit einem bereits anderweitig eingehend untersuchten spaltprodukthaltigen Borosilicatglas (Freude et al. 1985) und einem natürlichen basaltischen Glas unter identischen Bedingungen, um analoges Verhalten zu erkennen und zu demonstrieren. Verwendet wurde das Glas C31-3EC und eine hawaiianische Glasprobe (KL 11), die für diesen Zweck aus einem größeren Stück herausgeschnitten wurde, um den Korrosionsvorgang an einem noch nicht in der Natur korrodierten Produkt zu studieren. Die Korrosionsbedingungen waren dieselben, die auch in der Arbeit von Freude et al. (1985) verwendet wurden: konzentrierte NaCl-Lösung, 200°C. Korrodiert wurden monolithische Proben, um die Oberflächenphänomene im Detail unter dem Rastermikroskop untersuchen zu können. Die Versuchszeit betrug 30 Tage. Ein Bild von den Oberflächenphänomenen zeigt die



Abbildung 36. Die Teilbilder a,c,e zeigen die Ergebnisse für das Borosilicatglas und b,d,f die für das basaltische Glas. Man sieht bis ins Detail zum Verwechseln ähnliche Strukturen, die sich auf beiden Gläsern ausgebildet haben. In beiden Fällen haben sich, wie erwartet, isometrische Analcimkristalle (Abbildung 36a,b, vgl. auch Abbildung 20) gebildet, die durch Reaktion des Natriums aus der Lösung mit dem aus den Gläsern freigesetzten Aluminium und Silicium entstanden sind. Die Schichtdicken (C31-3EC = 22µm, KL 11 = 47µm) und die Masseverluste (C31-3EC = 30g/m<sup>2</sup>, KL 11 = 92g/m<sup>2</sup>) waren unterschiedlich, was auf eine deutlich größere hydrolytische Beständigkeit des Borosilicatglases hinweist. Man erkennt ferner (Abbildung 36c,d) schichtartige Strukturen auf beiden Oberflächen. Bei höherer Vergrößerung (Abbildung 36e,f) erkennt man, daß diese Schichten mit Rosetten bedeckt sind, die wahrscheinlich aus einem Tonmineral bestehen.

Tabelle 10: Zusammensetzung (Gew%) der Gläser C31-3EC und KL 11 und ihrer Oberflächenschichten. Nach Lutze et al. (1985)

Bestandteil	C31-3EC		KL 11	
	Glas*	Schicht <sup>+</sup>	Glas*	Schicht <sup>+</sup>
SiO <sub>2</sub>	34,7	18,0	50,0	24,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,8	12,1	10,0	9,8
TiO <sub>2</sub>	3,4	5,5	1,8	2,8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5	0,9	12,6	16,6
MnO	0,22	0,26	0,15	0,21
MgO	1,4	2,0	12,0	12,6
CaO	3,6	0,88	7,8	0,25
BaO	13,6	3,0	-	-
K <sub>2</sub> O	-	-	0,65	<DL <sup>#</sup>
Na <sub>2</sub> O	4,8	9,2	3,6	4,1

\* Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA)

+ Atomemissionsspektroskopie (ICP)

# unter der Nachweisgrenze

Ähnliche Schichten werden auch auf vulkanischen Glasproben beobachtet, die bei 0 - 3°C dem Meerwasser (mittelatlantische Spalte - Lutze et al. 1985) über Hunderttausende von Jahren ausgesetzt waren. Ähnlichkeiten im Korrosionsverhalten der beiden Gläser kommen auch in der quantitativen Zusammensetzung der alterierten Schichten zum Ausdruck. Die Ergebnisse sind in Tabelle 10 dargestellt. Die Oberflächenschichten zeigen Anreicherungen beim Si und Ca; die Al-Konzentrationen sind nahezu konstant. Anreicherungen werden für Ti, Fe, Mn und Na gefunden.

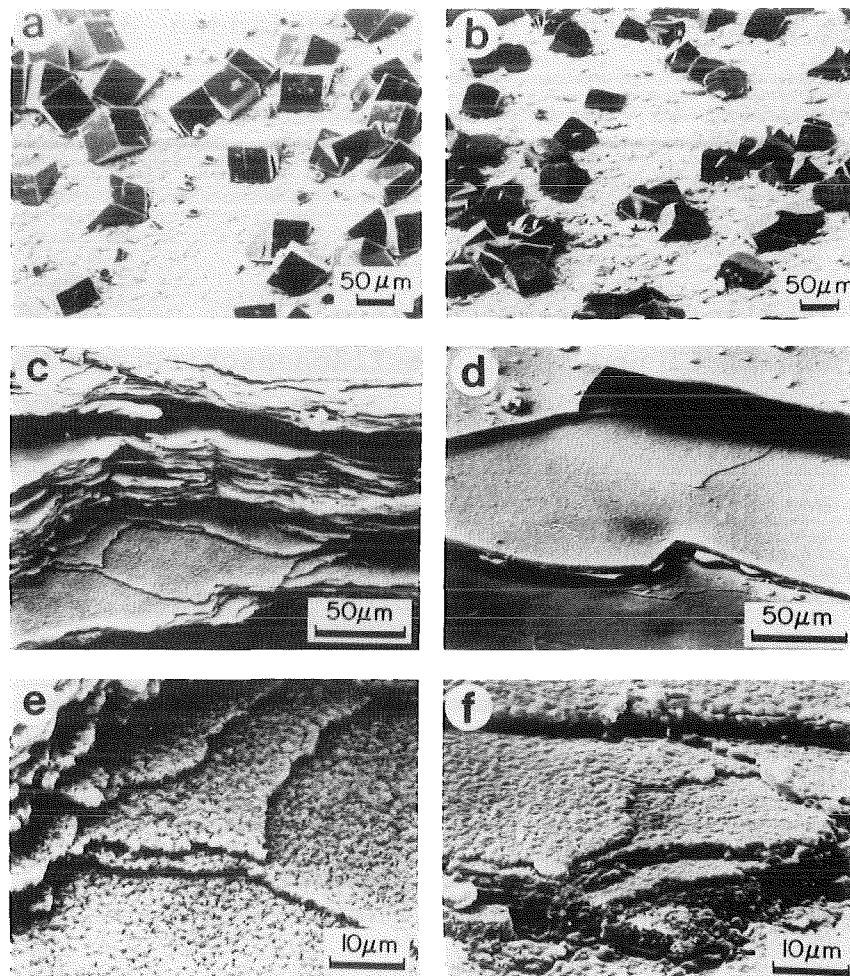


Abbildung 36: Oberflächenphänomene auf einem spaltproduktthaltigen Borosilicatglas (a, c, e) und einem basaltischen Glas (b, d, f) nach Korrosion in NaCl-Lösung bei 200°C, 30 Tage. Nach Lutze et al. (1985).

Aufgrund der Untersuchung mehrerer Gläser konnte ein Zusammenhang zwischen der Menge an gebildeter Oberflächenschicht und der Glaszusammensetzung hergestellt werden: Je höher das Verhältnis

von Mg, Al, Fe und Ti zu Si im Glas, desto größer der Anteil an gebildeter Oberflächenschicht am insgesamt umgesetzten Glas (Summe aus Elementen in Lösung und in der Schicht).

Die Sequenz der Schichten wird besonders deutlich in Abbildung 37a,b,c, die die Oberflächenschicht eines anderen basaltischen Glases, KL 9 (Malow et al. (1984), zeigt. Dieses Glas wurde 10 Tage in NaCl-Lösung bei 200°C korrodiert. Die Probenvorbehandlung entspricht der oben für Probe KL 11 angegebenen. Bild 37a zeigt die vom darunterliegenden Glas losgelöste Schicht in geringer Vergrößerung, Bild 37b zeigt die Schichtenfolge von der Seite und Bild 37c in der Draufsicht und läßt die für Schichtsilicate typische Morphologie erkennen. Die vorhandenen Probenmengen waren zu klein, um Strukturuntersuchungen durchführen zu können. Die chemische Analyse zeigt starke Anreicherung von Mg, Fe und Ti und entspricht den Befunden von Staudigel und Hart (1983) für basaltischen Gläser in mariner Umgebung.

Crovisier et al. 1983a,b, 1986) haben die Reaktionen zwischen basaltischen Gläsern und Meerwasser im Labor untersucht (50°C, 1 bis 595 Tage). Die Ergebnisse sind von großem Interesse, weil zum ersten Mal über die Bildung von Hydrotalcit ( $Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$ ) berichtet wird, was auf die Beteiligung von  $CO_2$ , also auch der Gasphase, an den Reaktionen hinweist. Hydrotalcit ist auf natürlich verwitterten (korrodierten) basaltischen Gläsern nicht beobachtet worden, was darauf hinweist, daß diese Verbindung metastabil ist und nur vorübergehend existiert. Die Endzusammensetzung derartiger Schichten enthält den Saponit als Gleichgewichtsphase. Metastabile Phasen sind im Rahmen von Reaktionswegmodellierungen wichtig, da sie Lösungszusammensetzungen kontrollieren können, gewöhnlich aber in Gleichgewichtsberechnungen nicht berücksichtigt werden, was dann zu fehlerhaften Interpretationen führt.

2. Verwitterung in der Natur. Unabhängig von der speziellen Fragestellung "Liefere natürliche Gläser, wie sie in geologischen Systemen über lange Zeiten existieren, Bestätigung für thermodynamische und kinetische Modelle, die zur Beschreibung des Langzeitverhaltens von spaltproduktthaltigen Borosilicatgläsern verwendet werden?" sind viele Untersuchungen über die Verwitterung

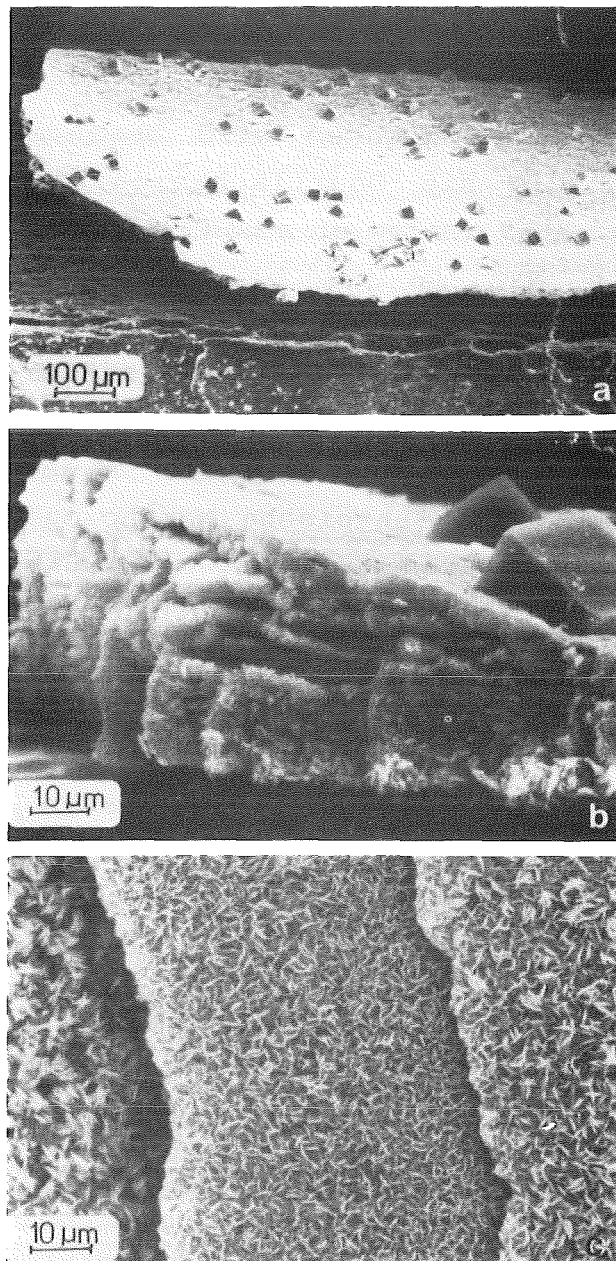


Abbildung 37: Korrosionsschicht auf einer basaltischen Glasprobe (NaCl-Lösung, 200°C, 10 Tage. a: gesamte Oberflächenschicht mit Analcimkristallen; b: Seitenansicht der Schichtenfolge; tonmineralische Struktur in Draufsicht.

natürlicher Gläser durchgeführt worden, so daß auch diese Ergebnisse herangezogen werden können. Byers et al. (1986a) haben Palagonite unterschiedlicher Herkunft untersucht und beobachtet, daß  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$  and  $\text{CaO}$  in diesen Schichten praktisch immer abgereichert sind gegenüber dem Glas.  $\text{FeO}$  und  $\text{TiO}_2$  werden wegen

ihrer extremen Unlöslichkeit unter den herrschenden pH-Bedingungen zurückgehalten.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Konzentrationen sind entweder unverändert oder geringfügig erhöht oder erniedrigt, je nach pH-Wert des Milieus. Für die Abgabe von Elementen an die Lösung gilt allgemein: In Süßwasser wird folgende Reihenfolge für den Verlust von Elementen aus dem Glas beobachtet:  $\text{Na} < \text{K}$ ,  $\text{Mg} < \text{Ca} < \text{Al} < \text{Si} < \text{Fe} < \text{Ti}$ . In Meerwasserumgebung werden Na and K zurückgehalten (Jercinovic et al. 1986b).

Die Durchsicht der Literatur im Hinblick auf Alterationsprodukte ergibt folgendes Bild: am häufigsten werden Zeolithe und Tonminerale gefunden, die damit offensichtlich die stabilsten Umwandlungsprodukte der Gläser unter den herrschenden Bedingungen sind. Die vorgefundenen Verbindungen stehen in enger Beziehung zur Zusammensetzung von Glas und Lösung und zur Kontaktzeit. Aus den Palagoniten bilden sich Tone. Eisenreiche Smectite und Fe-Mg-Saponite sind häufig vorkommende Phasen (Jercinovic et al. 1986a). Zeolithe werden in Süßwasser und in Salzwasser angetroffen. Die genauere Betrachtung isländischer Proben zeigte, daß sich Zeolithe allgemein in Meerwasser bilden während sie in Süßwasser nur auf älteren Proben (>0,7 Millionen Jahre) vorkommen und auf solchen Proben, die in warmen oder heißen Wässern reagiert haben (Jercinovic et al. 1986b). Unter den Zeolithen wurden folgende Verbindungen beobachtet:

Chabazit ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) - am häufigsten -,

Analcim ( $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ),

Phillipsit -  $(\text{K}, \text{Na}, \text{Ca})_{1-2}(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{16} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,

Thomsonit -  $\text{NaCa}_2\text{Al}_5\text{Si}_5\text{O}_{20} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Daneben wurden auch Minerale gefunden, die nicht zu den Zeolithen zählen: Tobermorit ( $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) und

Gyrolit ( $\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_7(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) - (Byers et al. 1986a, b, Jacobsson and Moore 1986, Bates et al. 1982).

Eine wichtige Beobachtung ist die, daß sich Zeolithe nur bei niedrigen Fließraten des Wassers und erst nachdem ein beträchtlicher Teil des Glases umgesetzt worden ist bilden, weshalb die Möglichkeit besteht, die Zeolithe als Maß für den Reaktions- fortschritt zu nehmen (Grambow et al. 1986).

3. Zeitabhängigkeit und Korrosionsrate: Eine Möglichkeit zur Bestimmung von Korrosionsraten für natürliche Gläser und mithin zur Ermittlung einer Langzeitrates, besteht darin, eine Korrelation zwischen Schichtdicke und Alter der Probe herzustellen, wobei das Alter der Proben auf anderem Wege bestimmt werden muß (Morgenstein and Riley 1974, Hekinian und Hoffert 1975, Juteau et al. 1979, Grambow et al. 1986, Jercinovic et al. 1986b). Es besteht jedoch die Schwierigkeit, neben der unabhängigen Altersbestimmung, die Kontaktzeit zwischen Glas und Wasser zu ermitteln, was in vielen Fällen unmöglich ist, z. B. wenn Proben durch Sediment am Meeresboden nach unbekannter Zeit vollständig vom Wasserzutritt abgeschnitten sind. Aus einer großen Zahl von Proben (Bohrproben und gebaggerte Proben bekannten Alters vom Boden der mittelatlantischen Spalte), die von der University of New Mexico gesammelt wurden, haben Grambow et al. (1986) scheinbare Reaktionsraten ermittelt ( $\mu\text{m}/1000$  Jahre). Es ließen sich zwei Gruppen von Raten unterscheiden:

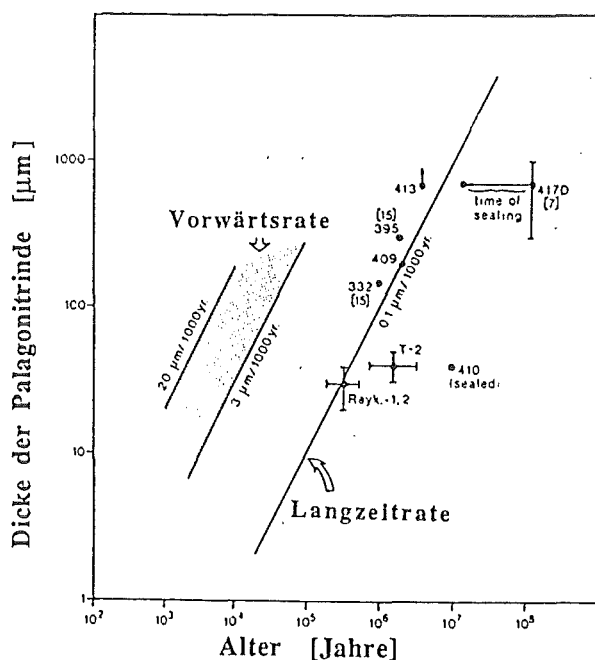


Abbildung 38: Dicke von Oberflächenschichten (Palagonite) auf basaltischen Gläsern in Abhängigkeit vom Alter der Proben. Nach Grambow et al. (1986)

$R = 3\text{--}20 \mu\text{m}/1,000$  Jahre für Proben, die ständig fließenden Wasser ausgesetzt waren ( $\text{SiO}_2$ -Konzentrationen: 0.4 bis 4 mg/l;

$R = 0.1 \mu\text{m}/1,000$  Jahre für sedimentbedeckte Proben, die

noch Kontakt zum Wasser hatten, sich aber wegen der kleinen Strömungsgeschwindigkeit in gesättigter Kieselsäurelösung befanden.

Abbildung 38 zeigt die graphische Darstellung der Ergebnisse. Aufgetragen sind die gemessenen Dicken der Palagonitschichten gegen das Alter der Proben. Es ergaben sich zwei Bereiche von Raten, einer schraffiert, der andere mit eingetragenen Meßpunkten, die im Sinne des in Abschnitt 4.10 behandelten Korrosionsmodells als Vorwärts- und Langzeitraten interpretiert wurden. Die Kurven wurden so gelegt, daß ihre Steigungen eins betragen, d. h., daß die Raten zeitunabhängig sind. Angesichts der Unsicherheiten in den Altersbestimmungen, läßt sich aus dem vorliegenden Datenmaterial auch nichts weitergehendes schließen. Diese Untersuchungen zeigen aber zumindest, daß die Annahme einer Langzeirate auch für sehr lange Zeiten gerechtfertigt zu sein scheint. Mit den bisher vorliegenden Untersuchungen sind die Möglichkeiten des Vergleichs zwischen natürlichen und spaltproduktthaltigen Gläsern aber sicherlich noch nicht erschöpft.

4. Modellierung: Natürliche Gläser können auch herangezogen werden, um Reaktionswegrechnungen zu verbessern und abzusichern. Reaktionsweg und damit auch die Zeitabhängigkeit der Korrosion können, wie weiter oben ausgeführt, bei bekannter Lösungs- und Glaszusammensetzung unabhängig vom Experiment berechnet werden, sofern der Phasenbestand der Alterationsprodukte für jeden inkrementellen Reaktionsfortschritt bekannt ist. Gerade dieser Phasenbestand kann mit Hilfe der natürlichen Gläser überprüft werden. Grambow et al. (1986) haben Berechnungen zur Sequenz der Phasenbildung bei der Reaktion von Basaltglas mit Meerwasser durchgeführt. Die berechnete Sequenz "Nontronit-Saponit-Phillipsit-Chabazit" ist in Einklang mit der beobachteten "Palagonit-Smectit(Saponit)-Phillipsit-Gyrolit-Chabazit-Analcim". Ähnliche Berechnungen wurden auch von Crovisier et al. (1986) durchgeführt.

## 5 Strahlungseffekte

Spaltprodukthaltige Borosilicatgläser sind über lange Zeiten einer intensiven und energiereichen Kernstrahlung ausgesetzt. Die Änderung (Abnahme) der Strahlungsintensität mit der Zeit ist in Abbildung 4 dargestellt. Danach ist das Glas zu allen Zeiten ( $>10^6$  Jahre) der  $\alpha$ -Strahlung und in den ersten 500 bis 1000 Jahren zusätzlich der  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlung ausgesetzt. Die Untersuchung der Wirkung der Strahlung auf das Glas kann zum Ziel haben, einerseits die grundlegenden Prozesse der Wechselwirkung zu verstehen und andererseits makroskopisch meßbare Eigenschaftsänderungen auf der Grundlage des Verständnisses der Elementarprozesse zu erklären. Die Durchsicht der Literatur über spaltprodukthaltige Borosilicatgläser zeigt, daß Untersuchungen mit diesen Zielsetzungen praktisch nicht durchgeführt worden sind. Das dem so ist, liegt sicherlich an der Komplexität der Glaszusammensetzungen, die wenig geeignet sind, um derartige Grundlagenforschung zu betreiben. Die meisten Arbeiten befassen sich deshalb mehr phänomenologisch mit der Frage nach der Veränderung der hydrolytischen Beständigkeit des Glases durch die Bestrahlung. Dieser Aspekt wurde bereits im vorigen Kapitel ausführlich behandelt. Andere Autoren haben sich mit der Veränderung von Eigenschaften wie Bruchfestigkeit und Energiespeicherung befaßt. Problematisch ist bei allen Untersuchungen im Labor, daß Simulationsexperimente zur Erfassung von Langzeiteffekten gemacht werden müssen. Mit diesen Simulationsexperimenten wird erreicht, daß hohe Strahlendosen in kurzen Zeiten erreicht werden, die sich im Realfall erst über geologische Zeiträume einstellen. Dazu werden die Gläser entweder entsprechend hohen externen Strahlenfeldern (z. B.  $\gamma$ -Strahlung einer Co-Quelle) ausgesetzt oder energiereiche Ionen mit hoher Flußdichte implantiert oder mit kurzlebigen  $\alpha$ -Strahlern dotiert. So kann z. B. durch Dotierung mit kurzlebigen  $\alpha$ -Strahlern eine  $\alpha$ -Dosis in ca. einem Jahr appliziert werden, die in einem "echten" Abfallglas erst nach einer Zerfallszeit von  $10^4$  Jahren erreicht würde.

In diesem Kapitel werden kurz die im radioaktiven Abfallglas ablaufenden Kernumwandlungen und ihre Folgen behandelt, die Versuchsmethoden zur Simulation vorgestellt und einige ausgewählte aber repräsentative Ergebnisse wiedergegeben und diskutiert.



## 5.1 Die Strahlung und ihre Wirkung

Die mit dem radioaktiven Zerfall verbundenen Energien liegen pro Zerfallsereignis in der Größenordnung von 1 MeV für den  $\beta$ -Zerfall und 5 - 6 MeV für  $\alpha$ -Zerfall. Es gibt außerdem einige Radionuklide, z. B. die Isotope des Curiums, die spontanspalten. Dabei werden zwei Rückstoßkerne mit je ca. 80 MeV und einige energiereiche Neutronen ( $\approx 1$  MeV) gebildet, so daß der radioaktive Abfall zu einem geringen Maße auch ein Neutronenstrahler ist. Die energiereichen  $\alpha$ -Teilchen induzieren  $\alpha, n$ -Reaktionen, wodurch die Neutronenintensität noch etwas erhöht wird. Insgesamt spielt die Neutronenstrahlung aber bei der Erzeugung von Strahlenschäden im Glas wegen der relativ geringen Intensität keine Rolle. Dasselbe gilt für die Rückstoßkerne, trotz ihrer hohen Energie. Die Strahlungsintensitäten sind in Abbildung 39 auf einen Kubikmeter Glas bezogen als Funktion der Zeit dargestellt. Demnach ist die durch  $\beta$ -Zerfall verursachte Strahlung am intensivsten, gefolgt vom  $\alpha$ -Zerfall.

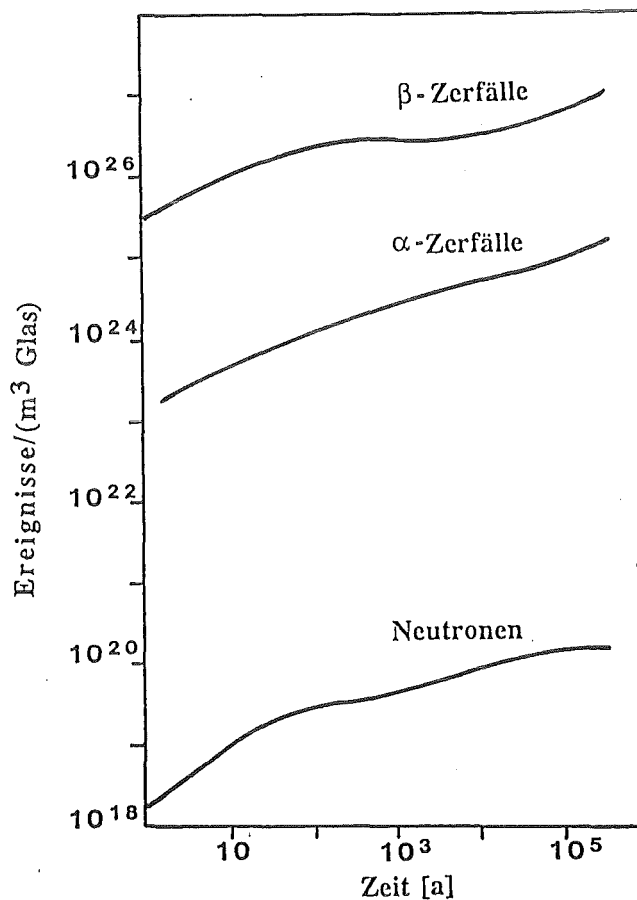


Abbildung 39: Intensität verschiedener Strahlenquellen im Glas. Roberts et al. (1981).

Für die Darstellung in Abbildung 40 sind Zerfallsereignisse in Verlagerungen von Atomen im Glas umgerechnet worden, also in ein Maß für den Strahlenschaden. Intensität und Energie des  $\alpha$ -Zerfalls (Isotope der Elemente Uran, Neptunium, Plutonium, Americium und Curium) führen dazu, daß diese Strahlenquelle von allen die weitaus größte Zahl an Atomverlagerungen im Glas hervorruft und deshalb auch als einzige betrachtet werden braucht.

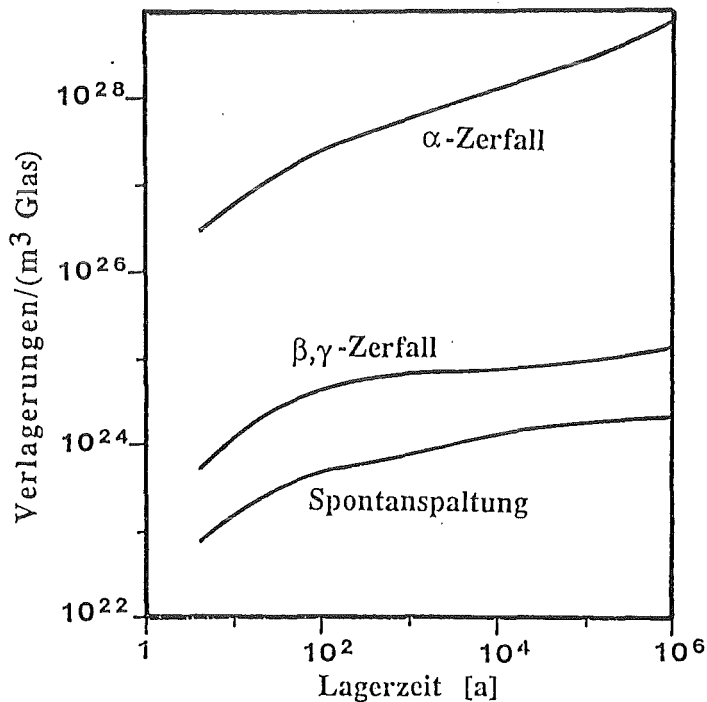


Abbildung 40: Atomverlagerungen im Glas durch verschiedene Arten der Kerntransmutation. Malow und Andresen (1979).

Zur Berechnung der Werte in Abbildung 40 werden die pro Zerfallsereignis von jeder Strahlungsart verlagerte Anzahl von Atomen benötigt ( $\alpha$ -Zerfall: ca. 2000 Atome; Spontanspaltung: ca.  $10^5$  Atome; schnelle Neutronen ca. 200 Atome;  $\beta$ -Zerfall: 0,1 Atome). Von verschiedenen Autoren werden verschiedene Werte angegeben. Eine Zusammenstellung findet man bei Lutze und Ewing (1988). Zur Berechnung der Zahlenwerte werden Atomstoßmodelle angewendet. Nur ein Bruchteil  $\phi$  der Zerfallsenergie  $E_0$  führt zur Verlagerung von Atomen. Der Rest wird auf die Elektronen übertragen. Bei bekanntem  $\phi$  kann die Zahl  $N$  der verlagerten Atome nach  $N = \phi/2E_d$  berechnet werden, wobei für  $E_d$  ein Wert von 25 eV angenommen wird. Angaben zur Verlagerung von Atomen in spaltproduktenthaltigen Borosilicatgläsern findet man bei Burns et al.

(1982a). Diese Autoren machen Angaben über die Bandbreiten der in den Abbildungen 39 und 40 angegebenen Werte, die dadurch bedingt sind, daß unterschiedliche Abfälle und Lagerzeiten vor der Verglasung zu unterschiedlichen Strahlungsintensitäten im Glas führen. So variieren z. B. die Verlagerungszahlen, Abbildung 40, nach 100 Jahren für den  $\alpha$ -Zerfall zwischen  $4 \cdot 10^{26}$  und  $2 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$ , für  $\beta$ -Zerfall zwischen  $2 \cdot 10^{25}$  und  $1 \cdot 10^{26} \text{ m}^{-3}$  und für die Spontanspaltung zwischen  $5 \cdot 10^{22}$  und  $8 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$ .

Mit Simulationsexperimenten zum Strahlenschaden im Glas werden zwei Ziele verfolgt: (1) Simulation der Zerfallsprozesse und ihrer Reaktionsprodukte und (2) Simulation des über lange Zeiten entstehenden Strahlenschadens im "echten" Glas durch ein Kurzzeitexperiment. Es ist allgemein anerkannt, daß die Dotierung des Glases mit  $\alpha$ -Strahlern der Realität am nächsten kommt. Dazu bieten sich die folgenden  $\alpha$ -Strahler an: Cm-242 ( $T_{1/2} = 163$  Tage), Cm-244 ( $T_{1/2} = 18,1$  Jahre), Am-241 ( $T_{1/2} = 432,6$  Jahre) und Pu-238 ( $T_{1/2} = 87,7$  Jahre). Cm-242 und Am-241 sind seltener verwendet worden (Scheffler und Riege 1977, Bonniaud et al. 1980) als  $^{244}\text{Cm}$  und Pu-238.

Durch die Dotierung mit  $\alpha$ -Strahlern werden sowohl die Effekte des  $\alpha$ -Teilchens als auch die des Rückstoßkerns simuliert. Einziger Unterschied zum Realfall ist die Zerfallsrate, die im Simulationsexperiment erheblich erhöht ist ( $\geq 10^3$ -fach für Cm-244 und Pu-238). Auf diese Weise können Zerfallszeiten für die echte Abfallform von bis zu  $10^6$  Jahren simuliert werden. Die Dotierung variiert zwischen 1 und 5 Gew%. Höhere Dotierungen können wegen begrenzter Löslichkeit, z. B. von  $\text{PuO}_2$ , zur inhomogenen Verteilung des  $\alpha$ -Strahlers im Glas führen.

Zur Untersuchung von Strahlenschäden im Glas wurden zwei Standardtests entwickelt: "Standard Method for Testing the Irradiation Stability of Solidified Radioactive Waste", International Standards Organisation (ISO), und "MCC-6 Method for Preparation and Characterization of Actinide-Doped Waste Forms" Materials Characterization Center (MCC), USA (DOE 1982).

## 5.2 Ergebnisse und Diskussion

Die Strahlenschäden in Gläsern äußern sich durch eine Reihe von Effekten, die im einzelnen besprochen werden sollen. Dabei handelt es sich um:

- (1) Änderung der Dichte des Glases,
- (2) Speicherung von Energie,
- (3) strukturelle Veränderungen in kristallinen Phasen,
- (4) Akkumulation von Helium aus dem  $\alpha$ -Zerfall
- (5) Bildung neuer Elemente durch Kernumwandlung.

Die ersten vier Effekte lassen sich an  $\alpha$ -dotierten Proben untersuchen, der letzte durch Dotierung des Glases mit makroskopischen Mengen eines kurzlebigen Radionuklids, z. B. Cs-134 ( $T_{1/2} = 2,06$  Jahre).

Änderung der Dichte des Glases: Unter dem Einfluß der  $\alpha$ -Strahlung ändert sich die Dichte des Glases in Abhängigkeit von der Dosis. Die Veränderung kann sowohl positiv wie negativ (Malow et al. 1980) als auch praktisch null sein (Weber and Roberts 1983). Die Dichte ändert sich anfänglich linear mit der Dosis, erreicht aber bei einer Dosis von  $10^{25}$   $\alpha/m^3$  einen Sättigungswert, ändert sich also von da an mit zunehmender Dosis nicht mehr (Turcotte 1981). Die relative Dichteänderung  $\Delta\rho/\rho$  mit der Dosis D kann durch folgende empirische Beziehung (5.1) beschrieben werden:

$$\Delta\rho/\rho = A(1-\exp(-BD)) \quad 5.1$$

Darin ist A der Sättigungswert für  $\Delta\rho/\rho$  und B ist eine Konstante für die Ausheilung der Defekte. Rand et al. (1962) haben vorgeschlagen, daß bereits geschädigte Bereiche keiner weiteren Schädigung unterliegen, eine Annahme, die gemacht werden muß, um eine Sättigung und damit den Verlauf nach Gleichung 5.1 zu erklären. Nellis (1977) hat ein Modell vorgeschlagen, um Gleichung 5.1 und ihre Konstanten A und B zu erklären. Es wird angenommen, daß isolierte Defekte mit einer konstanten Rate erzeugt werden und daß diese proportional zur vorhandenen Anzahl ausheilen.

Ergebnisse von Dichtemessungen an einer Reihe von europäischen, spaltproduktthaltigen Borosilicatgläsern, die mit Pu-238 dotiert wurden, sind in Abbildung 41 nach Untersuchungen von Malow et al. (1980) dargestellt. Ähnliche Untersuchungen wurden in den U. S. A. mit einer Reihe von amerikanischen Gläsern durchgeführt, die mit Cm-244 dotiert waren. Während die europäischen Gläser nur Dosen von  $2,5 \cdot 10^{24}$   $\alpha$ -decays/ $m^3$  erhalten haben, erreichten die amerikanischen Proben bis zu  $1 \cdot 10^{25}$   $\alpha$ -Zerfälle/ $m^3$  ( $4 \cdot 10^{18}$   $\alpha$ -Zerfälle/g; bei  $\rho = 2,5$  g/ $cm^3$ ). Dadurch

wurde im Gegensatz zu den europäischen Proben die Sättigung deutlich sichtbar.

Anhand der europäischen und amerikanischen Messungen wurden Zahlenwerte für die Konstanten A und B ermittelt, die in Tabelle 11 zusammengestellt sind (Chick et al. 1980b, Weber and Roberts 1983 und Lutze et al. 1986).

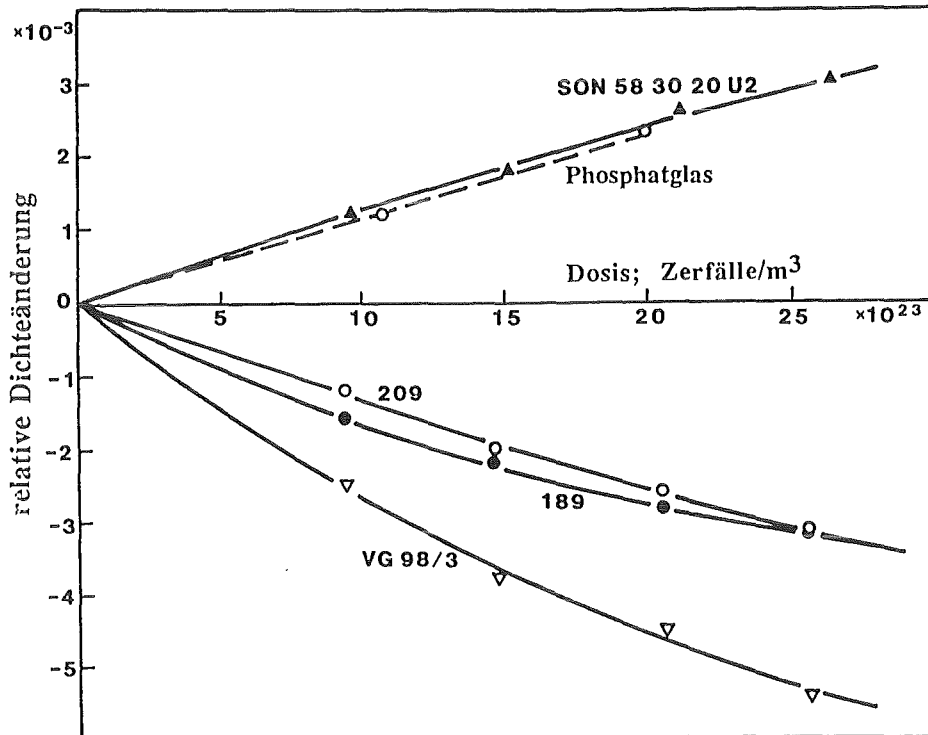


Abbildung 41: Relative Dichteänderung verschiedener spaltproduktthaltiger Borosilicatgläser und eines Phosphatglases in Abhängigkeit von der  $\alpha$ -Dosis (Pu-238). Nach Lutze et al. (1986).

Die Dichteänderungen in Gläsern sind klein ( $\pm 1\%$ ) im Vergleich zu vollkristallinen (keramischen) Abfallformen (bis +8%, Lutze und Ewing (1988), p. 706). Während in keramischen Stoffen durch die Dichteänderung Mikrorisse nachgewiesen wurden, sind solche in Gläsern nicht beobachtet worden. Eine vergleichende Diskussion über Strahlungseffekte in Gläsern und anderen Abfallformen ist von Lutze und Ewing veröffentlicht worden (Lutze und Ewing 1988). Bezüglich der Dichteänderungen und ihrer Ursachen sind wenig grundlegende Arbeiten durchgeführt worden, so daß ein Verständnis des Phänomens, zumindest für Borosilicatgläser, noch aussteht. Ein Zusammenhang zwischen Dichteänderung und chemischer Zusammensetzung des Glases

ist von Shelby (1980) beobachtet worden, der über eine mit dem Borgehalt zunehmende Verdichtung verschiedener Borosilicatgläser bei  $\gamma$ -Bestrahlung berichtet.

Kennzeichnung des Glases	A (%)	B·E-25 (m <sup>3</sup> )	Literatur
PNL 72-68a	0,83	6,7	[1]
PNL 72-68b	1,00	7,7	[1]
PNL 72-68	0,13	5,3	[1]
PNL 77-260 (Glas)	nicht messb.	nicht messb.	[2]
PNL 77-260 (partiell entglast, kleine Kristalle)	-0,45	11,0	[2]
PNL 77-260 (partiell entglast, große Kristalle)	-1,02	6,6	[2]
PNL E-G	-0,97	8,7	[1]
PNL P-G	-0,44	9,3	[1]
SON 58 30 20 U2	0,62	2,2	[3]
VG 98/3	-0,78	3,9	[3]
M5	-0,40	5,6	[3]
M22	-0,76	1,9	[3]

Tabelle 11: Konstanten A und B für die Dichteänderung von Gläsern.  
Nach Chick et al. 1980b, Weber and Roberts 1983 und  
Lutze et al. 1986

Im Abschnitt 4.10 wurde über die Änderung der hydrolytischen Beständigkeit des Glases durch Strahlungseffekte berichtet. Dabei wurde ausgeführt, daß Strahlungseffekte zu einer Verschlechterung der Beständigkeit führen, daß aber das Ausmaß der Änderung von der Art und Weise abhängen kann, wie eine bestimmte Strahlendosis im Glas erzeugt wird. Während bei Ionenimplantation eine "kritische Dosis" beobachtet wurde, oberhalb derer sich die Korrosionsrate drastisch erhöht (bis zu 53-fach), wurde eine solche kritische Dosis bei  $\alpha$ -dotierten Proben nicht beobachtet. Als Erklärung wurde die Ausheilung von Primärdefekten genannt, die bei Ionenimplantation gering, bei  $\alpha$ -dotierten Proben größer ist. Burns et al. (1982a,b) haben versucht, die Ausheilung unter Bestrahlung quantitativ zu beschreiben und Ratenkonstanten für den Fall der

Dichteänderung zu berechnen.

Wenn die Defekterzeugungsrate  $r$  (Zahl der verlagerten Atome  $\text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$ ) ist, und ein Volumen  $v$  ( $\text{m}^3$ ) im Glas pro Zefalllsereignis geschädigt wird, und  $F$  der zu jedem Zeitpunkt geschädigte Anteil am Gesamtvolumen der Probe ist, von dem ein Teil  $k \cdot F$  gleich wieder ausheilt ( $k$  = Ratenkonstante der Ausheilung), dann ist

$$dF/dt = v \cdot r(1 - F) - k \cdot F \quad (5.2)$$

$$F = v \cdot r / (v \cdot r + k) \cdot [1 - \exp(-(v \cdot r + k)t)] \quad (5.3)$$

bzw.

$$\Delta\rho = \Delta\rho_{\text{sat}} v \cdot r / (v \cdot r + k) \cdot [1 - \exp(-(v \cdot r + k)t)] \quad (5.3)$$

wenn  $F$  der Dichteänderung proportional ist. Bei Vernachlässigung der Ausheilung gilt

$$\Delta\rho = \Delta\rho_{\text{sat}} (1 - \exp(-v \cdot r \cdot t)) \quad (5.4)$$

und man sieht, daß die Dichteänderung  $\Delta\rho$  mit Ausheilung um den Faktor  $v \cdot r / (v \cdot r + k)$  kleiner ist als ohne. Ratenkonstanten wurden von Marples in Harwell für die vier in Abbildung 41 angegebenen Gläser gemessen. Zahlenwerte, die aus einer gemeinsamen Veröffentlichung mit Marples (Lutze et. al. 1986) entnommen wurden, sind in Tabelle 12 enthalten. Die Zahlenwerte variieren um vier Größenordnungen unter den Gläsern.

Die  $k$ -Werte können in Relation gesetzt werden zu den Ratenkonstanten  $v \cdot r$ , die für den Vergleich interessant sind ( $\alpha$ -Zerfallsrate im "echten" Abfallglas, Zerfallsrate bei Dotierung des Glases mit einem kurzlebigen  $\alpha$ -Strahler, Teilchenstromdichte eines Ionenbeschleunigers). Die Ergebnisse sind in Tabelle 13 enthalten. Wenn  $k > v \cdot r$  ist, dann ist  $\Delta\rho_{\text{sat}}$  klein. Mit den Werten der Tabelle 12 ergibt sich deshalb, daß das Glas SON 58 30 20 U2 unter dem Einfluß des Zerfalls des "echten" Spaltproduktgemischs kaum eine Strahlenschädigung erfahren sollte, während die anderen Gläser praktisch überhaupt nicht geschädigt werden, da die Ausheilung schnell ist im Vergleich zu seiner Erzeugung. Ausheilung ist auch in den Pu-dotierten Gläsern wirksam, wenn auch in unterschiedlichem Maße für die verschiedenen Gläser, während sie

Abfallglas	k (s <sup>-1</sup> )
UK 189	1,2 E-7
UK 209	1,2 E-7
VG 98/3	5,8 E-8
SON 58.30.20.U2	2,0 E-11

Tabelle 12: Ratenkonstanten für die Ausheilung von strahlungsinduzierten Dichteänderungen. Nach Marples in Lutze et al. 1986.

Strahlenquelle	vr	vr / (vr+k)				
		k = 1.E-11	1.E-10	1.E-9	1.E-8	1.E-7
echter Abfall	1.E-12	1.E-1	1.E-2	1.E-3	1.E-4	1.E-5
<sup>238</sup> Pu dotiertes Glas	3.E-8	0,9997	0,997	0,97	0,75	0,23
Ionenstrahlung	1.E-5	1	1	0,9999	0,999	0,99
bis	1.E-1	1	1	1	1	1

Tabelle 13: Sättigungsfaktoren vr/(vr+k) für verschiedene Werte von k und vr in s<sup>-1</sup>. Nach Marples in Lutze et al. (1986).

bei der Bestrahlung mit Ionen (Implantation) praktisch keine Rolle spielt.

Das hier dargestellte Bild vom Strahlenschaden in spaltprodukthaltigen Borosilicatgläsern ist sicherlich erst ein erster Ansatz für eine quantitative Beschreibung der Strahlungseffekte. So läßt sich z. B. die Temperaturabhängigkeit der Dichteänderung bei Bestrahlung nicht richtig mit den obigen Beziehungen wiedergeben (Lutze et al. 1986). Burns und Mitarbeiter geben an, daß die Verwendung von nur einer einzigen Konstanten für die Ausheilung eine zu starke Vereinfachung zur Beschreibung eines Systems ist, in dem mehrere Arten von Defekten zu vermuten sind.



Gespeicherte Energie: In den ersten Jahren der Entwicklung spaltproduktthaltiger Gläser waren die Wechselwirkungen zwischen Strahlung und Glas noch wenig bekannt, so daß auch der Frage der Energiespeicherung nachgegangen werden mußte. Später wurden Messungen der Energiespeicherung fester Bestandteil der Glasuntersuchungen (Hall et al. 1976, Scheffler et al. 1976, Scheffler und Riege 1977, Roberts et al. 1976, 1981, Mendel et al. 1976, Weber et al. 1979, 1981, Antonini et al. 1979, Malow et al. 1980). Es wurde argumentiert, daß wenn größere Energiemengen gespeichert würden, diese spontan freigesetzt werden könnten, was zu einer unkontrollierten Erhitzung des Glases führen würde. Es hat sich jedoch herausgestellt, daß die gespeicherten Energiemengen gering sind (Sättigungswert ca. 100 Joule/g) und auch nicht spontan sondern langsam beim Erhitzen über einen Temperaturbereich bis zum Transformationspunkt des Glases abgegeben werden. Außerdem nimmt die Menge an gespeicherter Energie mit zunehmender Temperatur ab (Roberts et al. 1976, Hall et al. 1976). Bei 350°C wurde gar keine Energie mehr gespeichert (Roberts et al. 1976).

Der Verlauf der Energiespeicherung mit der  $\alpha$ -Dosis ist analog zu dem der Dichtänderung (Gleichung 5.3 bzw. 5.4). Experimentelle Ergebnisse sind in Abbildung 42 dargestellt (Turcotte et al. 1982). In der Abbildung werden Energiespeicherungskurven für drei verschiedene Abfallformen gezeigt, ein Borosilicatglas, eine Glaskeramik (Dé et al. 1976a) und ein vollständig kristallines Material (Superkalzinat, McCarthy (1975)), das durch mineralbildende Zuschläge mit einem kalzinierten Spaltproduktoxidgemisch hergestellt wurde. Das Glas und die Glaskeramik enthielten ein simuliertes, d. h. nicht radioaktives Spaltproduktgemisch. Alle Proben waren mit Cm-244 dotiert. Abbildung 42 zeigt, daß das Glas die höchste und das Superkalzinat die geringste Energiemenge speichert. Die Sättigungsdosis wird in allen Fällen bei  $3 \cdot 10^{24}$   $\alpha$ -Zerfälle/m<sup>3</sup> erreicht.

Strukturelle Veränderungen in kristallinen Phasen: Spaltproduktthaltige Borosilicatgläser enthalten je nach Wärmeverbehandlung gewisse Mengen an kristallinen Phasen. Ganz besonders gilt dies für Glaskeramiken, die gezielt aus Gläsern durch partielle Kristallisation hergestellt werden (Dé et al. 1976). In den Kristallphasen können je nach ihrer Art mehr oder weniger Radio-

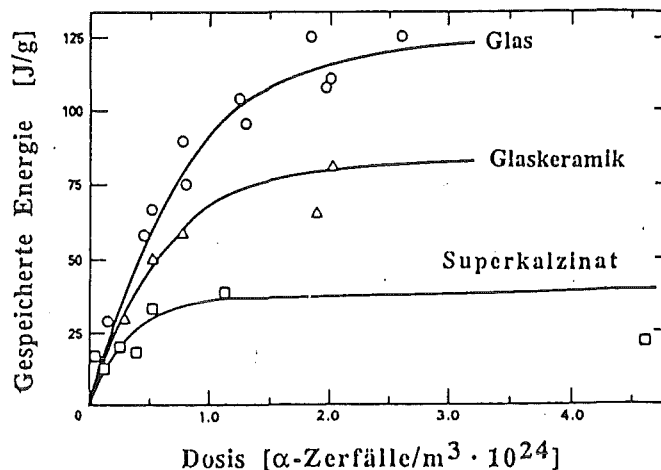


Abbildung 42: Gespeicherte Energie in verschiedenen Abfallformen als Funktion der  $\alpha$ -Dosis (Cm-244). Nach Turcotte et al. (1982).

nuklide, z. B. in Form einer festen Lösung, angereichert sein. Im Falle der Anreicherung von  $\alpha$ -Strahlern unterliegen diese Kristalle der intensiven Strahlenschädigung. Dadurch können derartige Kristallphasen amorph werden, was wiederum ihre hydrolytische Beständigkeit erheblich herabsetzen kann (Ewing et al. 1982). Aus diesem Grunde spielen Untersuchungen zum Strahlenschaden in kristallinen Abfallformen eine besonders wichtige Rolle (Ringwood et al. in Lutze und Ewing 1988).

Weber et al. (1979) haben ein mit Cm-244 dotiertes Borosilicatglas partiell kristallisiert und zwei Kristallphasen nachgewiesen, die beide das Curium enthielten. Bei der einen Phase handelte es sich um einen Apatit,  $\text{Ca}_3\text{Gd}_7(\text{SiO}_4)_5(\text{PO}_4)\text{O}_2$ , bei der anderen um Gadoliniumtitanat,  $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . Beide Phasen wurden unter dem Einfluß der  $\alpha$ -Strahlung röntgenamorph. Die Apatitphase änderte sich durch Schwellen (Dichteabnahme), wodurch in ihrer Umgebung im Glas Mikrorisse entstanden. Ähnliche Beobachtungen wurden auch von Bibler und Kelley (1978) gemacht. Turcotte et al. (1982) haben eine in einer Glaskeramik nachgewiesene und identifizierte Kristallphase mit kubischer Struktur,  $(\text{Nd}_{0.85}\text{Cm}_{0.15})_2(\text{Ti}_{1.65}\text{Zr}_{0.35})_2\text{O}_7$ , näher untersucht. Die Phase entstand als Nebenprodukt bei der gezielten Kristallisation eines mit Cm-244 dotierten Ausgangsglases für eine Glaskeramik mit Celsian als Hauptphase. Abbildung 43 zeigt Ergebnisse von röntgenographischen Untersuchungen an dieser Phase.

Man erkennt, daß die Beugungsreflexe mit zunehmender Dosis schwächer werden bis die Phase schließlich röntgenamorph ist (Teilbilder a,b). Damit einher geht eine Gitteraufweitung, die einer Volumenzunahme von 0,8% entspricht (Teilbild c). Routbort et al. (1983) haben nach fünfjähriger Lagerzeit einer Cm-dotierten Celsian-Glaskeramik (Dosis  $1,5 \cdot 10^{25}$   $\alpha$ -Zerfälle/ $m^3$ ) eine 25%-ige Zunahme der Bruchfestigkeit gemessen.

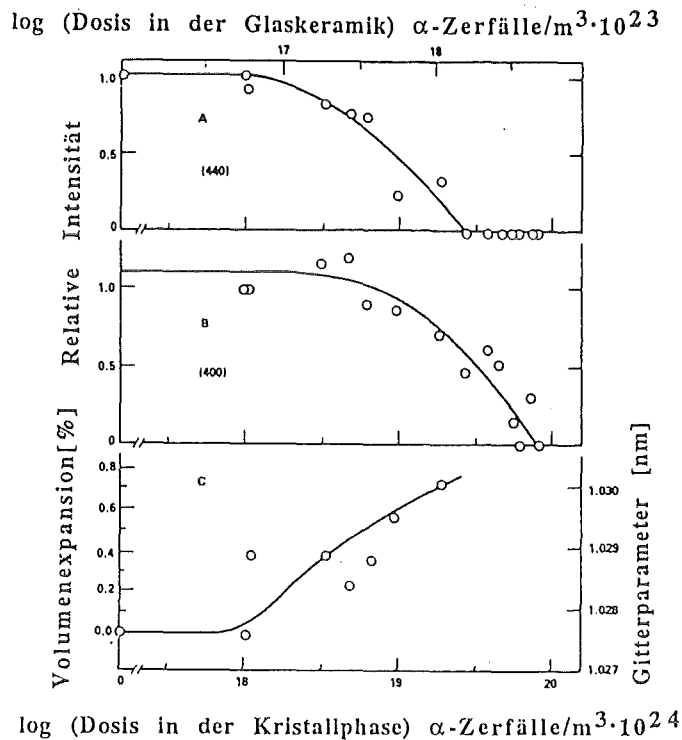


Abbildung 43: Einfluß von  $\alpha$ -Strahlung auf die Struktur einer Cm-haltigen Kristallphase:  
 $(Nd_{0.85}Cm_{0.15})_2(Ti_{1.65}Zr_{0.35})_2O_7$ . Nach Turcotte et al. (1982).

Akkumulation von Helium aus dem  $\alpha$ -Zerfall: Jeder  $\alpha$ -Zerfall ist mit der Bildung eines He-Atoms verbunden. Das Helium akkumuliert sich in der Glasstruktur. Schon nach dem Zerfall eines geringen Teils des Inventars an  $\alpha$ -Strahlern in einem "echten" Abfallglas wird die äußerst geringe Löslichkeit des Heliums im Glas überschritten. Insgesamt wird ca.  $1 \text{ cm}^3$  He (STP) pro  $1 \text{ cm}^3$  Glas gebildet (Malow and Andresen 1979). Verschiedene Untersuchungen haben sich mit der Frage befaßt, ob das Helium im Glas verbleibt oder herausdiffundieren kann (Mendel et al. 1976, Laude et al. 1976, Guber et al. 1976, Hall et al. 1976, Turcotte 1976, Hall and

Weldrick (1977), Malow et al. 1980, Bonniaud et al. 1980).

Turcotte (1976) hat die Löslichkeit für Helium im Gleichgewicht mit einem Gasdruck von 730 Torr zu  $1,5 \cdot 10^{22}$  Atome/m<sup>3</sup> gemessen. Das ist ca. 1/100 der insgesamt produzierten He-Menge.

Malow and Andresen (1979) haben ein Borosilicatglas im Kernreaktor bestrahlt und durch die Kernreaktion  $B-10(n, Li)He$  Proben mit unterschiedlicher He-Dotierung hergestellt und anschließend die Entgasungskinetik untersucht. Die im Glas erzeugten He-Konzentrationen entsprechen denen, die durch Zerfall der Aktinidenelemente im Abfall zwischen 10 und  $10^5$  Jahren entstehen. Die Untersuchungsergebnisse zeigen, daß das Helium entsprechend einem idealen Festkörperdiffusionsprozeß im Glas diffundiert, und daß die Temperaturabhängigkeit des Transports bei Temperaturen unterhalb 300°C durch einen Exponentialansatz (Arrhenius-Beziehung) beschrieben werden kann. Durch Extrapolation der bis 120°C gemessenen Diffusionskoeffizienten auf Raumtemperatur läßt sich zeigen, daß das Helium wegen seines zu kleinen Diffusionskoeffizienten das Glas auch in geologischen Zeiten nur zu einem kleinen Teil verlassen kann. Trotz der Akkumulation des Heliums im Glas sind keine Veränderungen an den Proben (Bruch, Mikrorisse) beobachtet worden. Bei hohen Temperaturen (750°C) entweichen aus dem erweichten Glas He-Gasblasen, was unter dem Rasterelektronenmikroskop beobachtet werden kann (Reents 1977).

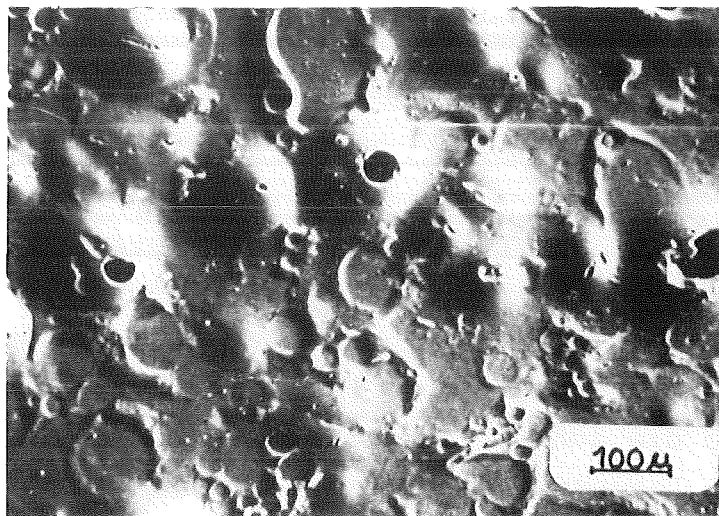


Abbildung 44: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer mit Helium implantierten Glasoberfläche. Nach Dé et al. (1976).

Wenn Helium mit hohen Raten in die Glasoberfläche implantiert wird (Dé et al. 1976), entstehen ebenfalls Blasen, die unter dem Rasterelektronenmikroskop auf der Glasoberfläche sichtbar werden. Dieses Phänomen ist in Abbildung 44 dargestellt. Die Blasen bilden sich wahrscheinlich durch die lokale Erwärmung der Probe bei der Implantation. Das Helium wurde in einer auf dem Glas liegenden Borfolie durch Neutronenbestrahlung im Kernreaktor erzeugt und dabei in das Glas implantiert.

Bildung neuer Elemente durch Kernumwandlung: Eine andere Besonderheit des radioaktiven Abfalls besteht darin, daß alle Radionuklide durch Kerntransmutation zu Isotopen anderer Elemente werden. Mengenmäßig spielen vorallem die Radionuklide des Cäsiums und des Strontiums eine Rolle, die zu Barium bzw. zu Yttrium und Zirkonium werden:  $^{137}\text{Cs}^+$  ( $T_{1/2}=30$  a)  $\rightarrow$   $^{137\text{m}}\text{Ba}^{2+}$  ( $T_{1/2}=2,6$ min) +  $\beta^-$   $\rightarrow$   $^{137}\text{Ba}^{2+}$  (stabil) +  $\gamma$  und  $^{135}\text{Cs}^+$  ( $T_{1/2}=3 \cdot 10^6$  a)  $\rightarrow$   $^{135}\text{Ba}^{2+}$  (stabil) +  $\beta^-$  und  $^{90}\text{Sr}^{2+}$  (28,5 a)  $\rightarrow$   $^{90}\text{Y}^{3+}$  +  $\beta^-$   $\rightarrow$   $^{90}\text{Zr}^{4+}$  (stabil) +  $\beta^-$ . Die primären Effekte sind Änderungen im Ionenradius und in der Wertigkeit. Durch letztere entsteht ein Sauerstoffunterschub im Glas. Gray (1982) hat diesen Langzeiteffekt durch Bestrahlung eines Cs-haltigen Glases mit Neutronen im Reaktor simuliert, indem solange (100 Tage in einem Höchstflußreaktor) bestrahlt wurde bis sich wägbare Mengen an Cs-134 gebildet hatten, das dann im Laufe von einigen Jahren in eine meßbare Menge an Ba-134 zerfiel ( $^{133}\text{Cs}^+(n,\gamma)^{134}\text{Cs}^+$  ( $T_{1/2}=2,06$  a)  $\rightarrow$   $^{134}\text{Ba}^{++}$  (stabil) +  $\beta^-$ ). Nach Ausheilung des durch die Neutronen erzeugten Strahlenschadens wurden die Proben u. a. im Hinblick auf ihre hydrolytische Beständigkeit untersucht, aber keine Veränderung festgestellt.

## 6 Phasenumwandlungen

Im Laufe der Entwicklung spaltproduktthaltiger Borosilicatgläser sind eine Reihe von Beobachtungen gemacht worden, die hier unter dem Begriff Phasenumwandlungen zusammengefaßt werden. Neben der Kristallisation und der flüssig-flüssig Entmischung wird auch der Fall einer extrem geringen Löslichkeit im Glas bzw. in der Schmelze behandelt, der im engeren Sinne (Paul 1982) nicht zu den Phasenumwandlungen gerechnet wird.

Bei der Herstellung derartiger Gläser wird eine Fritte, die drei bis acht Bestandteile enthält (Tabelle 1), mit einem radioaktiven Abfall zusammengesmolzen, der bis zu 30 Elemente enthält. Viele dieser Elemente kommen nur in sehr geringen Konzentrationen (<1 at% im Abfallgemisch) vor und wirken sich deshalb nicht auf die chemischen und thermischen Eigenschaften des Glases aus. Hierzu gehören alle Aktinidenelemente. Andere Elemente kommen in größerer Konzentration (>1 at%) vor, sind aber extrem unlöslich im Glas und scheiden sich bereits bei der Herstellung der Glasschmelze in der einen oder anderen chemischen Form aus. Hierzu gehören die Edelmetalle Ruthenium, Rhodium und Palladium. [Im Rahmen dieser Arbeit werden die sog. "Auflöserückstände" aus der Brennelementauflösung nicht behandelt, da es kaum experimentelle Untersuchungen an Gläsern gibt, die diese Rückstände enthalten. Man kann aber davon ausgehen, daß die Rückstände im Glas weitgehend nicht aufgelöst werden, da sie zum großen Teil aus Legierungen der Edelmetalle mit anderen Metallen (Pd, Rh, Ru, Tc, Mo) - sog.  $\epsilon$ -Phase - bestehen, die auch in einer Glasschmelze sehr reaktions-träge sind. Außerdem fallen die Auflöserückstände getrennt vom flüssigen, hochradioaktiven Abfall an, so daß sie nicht zwangsläufig mit verglast werden müssen]. Neben diesen Bestandteilen des Abfalls gibt es eine Reihe von Elementen, die in anionischer Form im flüssigen Abfall vorliegen, und im Glas eine begrenzte Löslichkeit haben, die je nach Abfallgehalt unter- oder überschritten wird. Im letzteren Fall kommt es bereits in der Glasschmelze zur Ausscheidung einer zweiten flüssigen Phase, der sog. "gelben Phase". Zu dieser Gruppe von Elementen gehören Molybdän, Chrom und Schwefel, die als  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  in der zweiten flüssigen Phase vorliegen. Die übrigen Elemente werden

mehr oder weniger in der Glasstruktur untergebracht. Einige Elemente des Abfallgemischs neigen beim Abkühlen der Glasschmelze zur Kristallisation, andere fördern die Bildung von zwei Glasphasen.

## 6.1 Entmischung

Gelbe Phase: Die Anionen  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  haben in der Glasschmelze Löslichkeiten von ungefähr 1 - 2 Gew%. In radioaktiven Spaltproduktlösungen ist Molybdän immer enthalten, während Chrom und Schwefel nur als "Verunreinigungen" vorkommen, deren Konzentration nicht durch den Abbrand des Kernbrennstoffs gegeben ist, und daher beträchtlichen Schwankungen unterliegt. Aber auch in  $\text{CrO}_4^{2-}$  und  $\text{SO}_4^{2-}$ -freien Abfällen stellt Molybdän ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ) ein Problem dar, da es wegen seiner hohen Spaltausbeute in relativ hoher Konzentration vorkommt und dadurch den maximalen Gesamtabfallgehalt im Glas begrenzt. Die maximale Mo-Konzentration entspricht 15-20 Gew% eines "reinen" Spaltproduktgemischs im Glas. In Anwesenheit von  $\text{CrO}_4^{2-}$  oder  $\text{SO}_4^{2-}$  oder beiden gibt es eine gemeinsame Löslichkeit von ca. 1 - 2 Gew%. Bei Bildung der gelben Phase enthält diese alle drei Anionen in Verbindung mit Alkalien und Erdalkalien sowie Nebenbestandteile.

Schiewer et al. (1982) haben die Zusammensetzung von gelber Phase untersucht, die bei einem Verglasungsversuch mit einem simulierten Spaltproduktgemisch im technischen Maßstab aufgetreten ist. In diesem Versuch wurden mehrere Tonnen Glas hergestellt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 14 wiedergegeben. Die gelbe Phase besteht aus Alkalisulfaten (51), -chromaten (5) und -molybdaten (6) sowie aus Calciummolybdat (19), Barium(Strontium)chromat (14) und etwas Bariumsulfat. Daneben wurden auch geringe Mengen anderer Elemente nachgewiesen (Li, Mg, Si, B, Al und P). Die Tabelle 14 zeigt ferner, daß der größte Teil der gelben Phase wasserlöslich ist. Kalium repräsentiert aus Kostengründen das Cäsium. Bei der Verglasung von "echtem" Abfall würde also ein Teil des Cäsiums nicht im Glas gebunden sondern in wasserlöslicher Form vorliegen. Aus diesem Grunde werden bei der Verglasung Betriebsbedingungen angestrebt, unter denen die gelbe Phase nicht auftreten kann.

Die Daten in Tabelle 14 sind auch im Hinblick auf die Verglasung nichtnuklearer, toxischer Abfälle interessant. Diese

Abfälle enthalten häufig ausreichend Schwefel (z. B. Flugasche), um dessen Löslichkeit im Glas zu überschreiten und eine schwefelhaltige Phase zu bilden. Die Nebenbestandteile in der gelben Phase geben einen Hinweis darauf, daß eine solche Phase eine Reihe toxischer Elemente des Abfalls enthalten dürfte. Solche Probleme würden bei pulvertechnologischen Fixierungsverfahren entfallen (Caneiro et al. 1985 und 1987, Ondracek und Toscano 1984, Gahlert und Ondracek et al. 1988)

Bestandteil	wasserlösl. Mol%	Total Mol% <sup>1)</sup>
Li <sub>2</sub> O	11,35	11,80
Na <sub>2</sub> O	24,27	24,34
K <sub>2</sub> O	0,42	0,43
MgO	0,10	0,47
CaO	0,27	7,60
SrO	0,02	0,35
BaO	0,00	4,18
SiO <sub>2</sub>	0,15	0,77
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,84	1,13
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,11	0,41
CrO <sub>3</sub>	5,37	7,31
SO <sub>3</sub>	29,71	30,69
MoO <sub>3</sub>	4,17	9,92
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,07	0,22
Rest	0,04	0,38
<hr/>		
Summe	64,59	100,00

1) Die Differenzmenge zu Spalte 2 ist in Säure löslich, bis auf BaSO<sub>4</sub>.

Tabelle 14: Zusammensetzung einer gelben Phase und wasserlösliche Anteile. Daten von Schiewer et al. (1982).

Die Angaben für die begrenzte Löslichkeit des Molybdäns betreffen das Mo<sup>6+</sup>. Da die höherwertigen Kationen die höhere Feldstärke und damit eine geringere Löslichkeit haben, ist mehrfach untersucht worden, ob die Löslichkeit des Mo<sup>6+</sup> durch Reduktion zum Mo<sup>3+</sup> erhöht werden kann (McElroy 1976a,b, Tomozawa et al. 1979). Diese Autoren haben dazu Silicium (McElroy 1976a,b) und Kohlenstoff (Tomozawa et al. 1979) verwendet. Angaben über den Wertigkeitszustand des Molybdäns werden von den Autoren nicht



gemacht. Bei Verwendung von Silicium als Reduktionsmittel wurde mindestens ein Teil des  $\text{Mo}^{6+}$  zum metallischen Molybdän reduziert. Die einzigen detaillierten Untersuchungen über Redoxzustände des Molybdäns im Glas stammen von Camara et al. (1980) und Horneber et al. (1982). Diese Autoren verwendeten Tannin, um Molybdän in der Glasschmelze zu reduzieren. Die Untersuchungen wurden an ternären Gläsern ( $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ ) durchgeführt, die mit unterschiedlichen Gehalten an Molybdän dotiert waren. Durch Elektronenspinresonanz (ESR) konnte nachgewiesen werden, daß ohne Verwendung von Tannin geringe Mengen  $\text{Mo}^{3+}$  neben  $\text{Mo}^{6+}$  vorliegen. Ob sich eine Redoxgleichgewicht mit dem im Glas gelösten Sauerstoff eingestellt hatte, wurde nicht untersucht. Erhebliche Mengen an  $\text{Mo}^{6+}$  wurden zu  $\text{Mo}^{5+}$  und  $\text{Mo}^{3+}$  reduziert, wenn der Schmelze Tannin zugesetzt wurde.

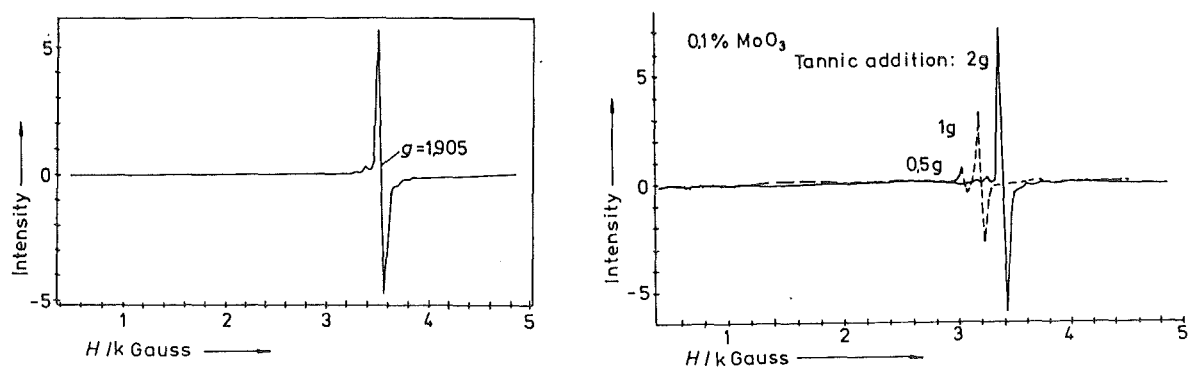


Abbildung 45: links: ESR-Spektrum von  $\text{Mo}^{3+}$ ; rechts:  $\text{Mo}^{3+}$  Intensität (Konzentration) in einem Glas mit 0,1 Mol%  $\text{MoO}_3$  als Funktion der Tanninmenge. Nach Camara et al. (1980).

Abbildung 45 zeigt das Spektrum des  $\text{Mo}^{3+}$  (linkes Bild). Das rechte Bild zeigt, daß mit zunehmender Menge an Tannin mehr  $\text{Mo}^{6+}$  zu  $\text{Mo}^{3+}$  reduziert wird. Ein Glas mit 3 Mol%  $\text{MoO}_3$  enthielt weiße Schlieren von ungelöstem  $\text{MoO}_3$  während dasselbe Glas nach Zusatz von Tannin völlig klar war. Die Löslichkeit des Molybdäns war nach Reduktion um ca. 25 Mol% höher als die des  $\text{Mo}^{6+}$ . Die Unterscheidung zwischen dem Signal des  $\text{Mo}^{5+}$  und des  $\text{Mo}^{3+}$  ist nicht ganz einfach. Eine Diskussion zu diesem Problem findet sich in der Arbeit von Camara et al. (1980). Neben der Reaktion des Molybdäns allein wurde auch untersucht, welche Wirkung andere Redoxelemente, insbesondere Eisen, auf die Wertigkeit des Molybdäns haben. Der Zusatz von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (0.03 bis 0.64 Mol%), bei konstanter Mo-Konzentration (0.64 Mol%  $\text{MoO}_3$ ), zeigte, daß eine Abhängigkeit der  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{Mo}^{3+}/\text{Mo}^{6+}$

-Verhältnisse voneinander besteht. Camara et al. (1980) haben eine Reaktion  $\text{Mo}^{3+} + 3 \text{Fe}^{3+} = \text{Mo}^{6+} + 3 \text{Fe}^{2+}$  zur Erklärung der Abhängigkeit vorgeschlagen. Es zeigte sich nämlich (Horneber et al. 1982), daß die  $\text{Mo}^{3+}$  Intensität anfänglich mit wachsender Konzentration an  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  zunahm, um dann wieder abzunehmen, so daß das gebildete  $\text{Mo}^{3+}$  bei höheren Fe-Konzentrationen wieder oxidiert wurde. Außerdem hing der Effekt vom Gesamtgehalt an  $\text{MoO}_3$  ab. Die Ergebnisse mehrerer Versuchsreihen mit unterschiedlichen Molybdän und Eisengehalten im Glas sind in Abbildung 46 dargestellt. Die eingezeichnete Kurve repräsentiert diejenigen Konzentrationen an  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , bei der in Abhängigkeit vom  $\text{MoO}_3$ -Zusatz die Bildung von  $\text{Mo}^{3+}$  aufhört oder von  $\text{Fe}^{2+}$  beginnt. Bei 2,5 Mol%  $\text{MoO}_3$  wird kein  $\text{Mo}^{6+}$  mehr reduziert.

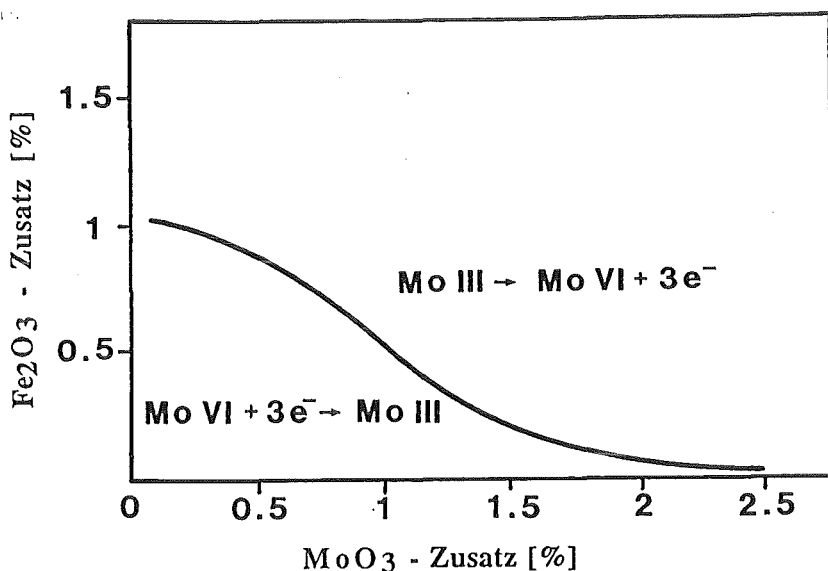


Abbildung 46: Anteil an  $\text{MoO}_3$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  im Glas bei dem Molybdän entweder reduziert oder oxidiert wird. Nach Horneber et al. (1982).

Außer Eisen wurden auch Chrom oder Titan zugesetzt. Der Effekt von Chrom auf  $\text{Mo}^{6+}$  war klein ( $\text{Mo}^{3+} + \text{Cr}^{6+} = \text{Mo}^{6+} + \text{Cr}^{3+}$ ) im Vergleich zu dem des Eisens, während Titan keinerlei Reaktion zeigte.

Die Ergebnisse zeigen insgesamt, daß

- in einem spaltproduktthaltigen Borosilicatglas sicherlich Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Elementen, die in mehreren Wertigkeitsstufen vorkommen können, auftreten werden;
- der Einfluß des Eisens in einem eisenreichen Abfall auf das  $\text{Mo}^{3+}/\text{Mo}^{6+}$  -Verhältnis von Wichtigkeit für die Bildung von gelber Phase sein kann;

- die Löslichkeit des  $\text{Mo}^{3+}$  im Glas höher ist als die des  $\text{Mo}^{6+}$ .

Glas-Glas Entmischung: Bei der Entmischung der Gläser kann deren hydrolytische Beständigkeit abnehmen, weil sich eine kieselssäurereiche, spaltproduktfreie Glasphase ausscheidet, die den Kiesel säuregehalt des Restglases vermindert. Entmischungen in diesen Gläsern sind von verschiedenen Autoren beobachtet worden (Tomozawa et al. 1979, Chick et al. 1981). Im Gegensatz zu diesem unerwünschten Effekt kann eine Entmischung auch gezielt herbeigeführt werden, um eine neue Art von Matrix für die Verfestigung von radioaktivem Abfall zu schaffen. In diesem Fall wird ein Glas aus dem System  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , das aus 8  $\text{Na}_2\text{O}$ , 20  $\text{B}_2\text{O}_3$  and 72  $\text{SiO}_2$  (in Mol%) besteht auf Temperaturen zwischen  $500^\circ$  und  $800^\circ\text{C}$  erhitzt. Dabei tritt Entmischung in eine  $\text{SiO}_2$ -reiche und eine  $\text{B}_2\text{O}_3$ -reiche Glasphase auf. Die letztere kann mit verdünnter Salzsäure aufgelöst werden. Dabei bleibt ein poröses Gerüst zurück. Simmons et al. (1979) haben diese poröse Glasmatrix als Ausgangsmaterial für die Herstellung einer hydrolytisch sehr beständigen Abfallform benutzt, indem sie den Abfall in der porösen Glasmatrix aufgesaugt und das Produkt nach Trocknung zu einem Kieselglas zusammengesintert haben. Hier kommt der schon erwähnte Vorzug pulvertechnologischer Verfahren zum Ausdruck, bei denen Segregation entfällt (Bauer et al. 1987, Caneiro et al. 1985, 1987; Gahlert und Ondracek 1988 Ondracek und Toscano 1984, Ondracek 1984, 1986).

Wie schon in Kapitel 3 beschrieben, ist das  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  System das Grundsystem für die spaltprodukt haltigen Borosilicatgläser. Es ist deshalb sinnvoll, auch Entmischungsphänomene auf der Basis dieses Systems zu betrachten. Das Dreistoffsystem kann unter Einbeziehung der Komponenten eines Abfallglases zu einem Vierstoffsystem erweitert werden, indem alle anderen Stoffe formal als eine Komponente X betrachtet werden. Ein entsprechender Zusammensetzungstetraeder  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{X}$  ist in Abbildung 47 (rechts) dargestellt. Die Abbildung zeigt außerdem eine Projektion der Ebene für  $X = 20$  Gewichtsprozent (Rest) auf die Ebene des ternären Diagramms. Im quarternären System sind die Konzentrationsbereiche zwischen 40% und 80%  $\text{SiO}_2$  und 5% bis 30%  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  und X für die Abfallgläser von Bedeutung. Taylor et al. (1983) haben Versuche zur Entmischung im Bereich  $\text{SiO}_2 : \text{B}_2\text{O}_3 = 5:1$  bis  $1:1$ ;  $X = 20$  gemacht, bei denen  $X =$  Erdalkalioxid und Zinkoxid und, in einer anderen

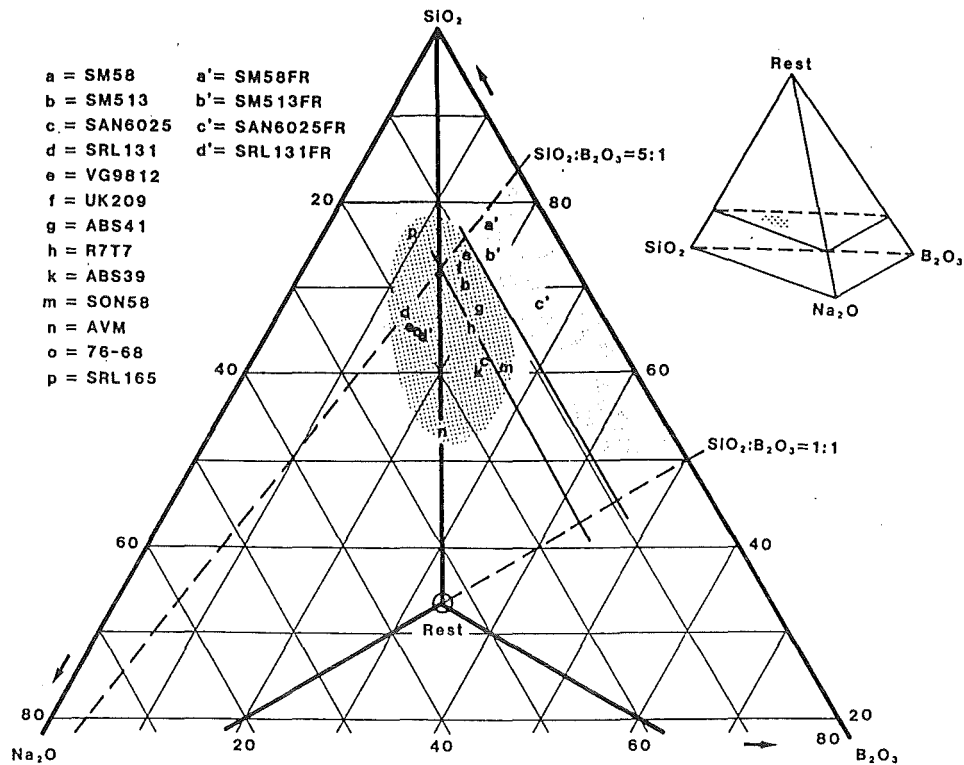


Abbildung 47: Quartärnäres Diagramm  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{X}$  mit Mischungslücke (schraffiert, rechts), in dem X = Rest die Summe der Spaltproduktoxide und anderer Glasbestandteile darstellt. Projektion der X = 20 Gew%-Ebene auf die  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ -Ebene. Zusammensetzungen von Glasfritten und Abfallgläsern eingezeichnet. Nach Schiewer (1986).

Arbeit, X = Seltene Erden waren (Taylor et al. 1984). Engell und Roed (1982) haben  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$  und  $\text{Li}_2\text{O}$  untersucht. Die Ergebnisse aller Autoren zeigen, daß die homogenen Gläser im Bereich oberhalb von  $\text{Na}_2\text{O} > 7.5$  Gew% liegen. Die schattierte Ebene ist die Mischungslücke bei  $600^\circ\text{C}$ . Die Projektion der Mischungslücke von 7.5 Gew%  $\text{Na}_2\text{O}$  aus der X = 20 Ebene auf die  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  Ebene ergibt  $\text{Na}_2\text{O} = 9.2$  %. Schiewer (1986) nimmt an, daß die Mischung der Abfalloxide in erster Näherung zu einem X zusammengefaßt werden kann und zeichnet Zusammensetzungen bekannter Abfallgläser in das Diagramm der Abbildung 47 ein. Sofern diese Zusammenfassung zulässig ist, ergibt sich, daß die eingetragenen Gläser, je nach Lage, entmischt [SM58FR (a'), SM513FR (b') und SAN6025FR (c'), (FR = Fritte)] oder nicht entmischt sind (übrige Gläser). Die eingetragenen Abfallgläser sollten danach homogen sein. In der Tat

wurde z. B. für das Glas SM58, das sehr dicht an der Grenze liegt (klein a in Abb. 47), Entmischung nachgewiesen (Lutze und Ewing 1988, p. 40, Matzke et al. 1984). In der Arbeit von Matzke und Mitarbeitern wird anhand von rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen gezeigt, daß sich die oben erwähnte  $\text{SiO}_2$ -reiche Phase gebildet hat und daß aus dieser beim Abkühlen Kristobalit auskristallisiert ist. Bei der Bildung des Tieftemperatur-Kristobalits findet eine Volumenkontraktion statt. Dadurch entstehen Spannungen und sichtbare Hohlräume im umgebenden Glas.

Engell und Roed (1982) haben die metastabile Entmischung von zwei schwedischen Borosilicatgläsern (Hermansson et al. 1982) untersucht. Diese Autoren haben gezeigt, daß eine partielle Substitution von Natrium durch Lithium, die häufig in Abfallgläsern vorgenommen wird (Tabelle 1), in den interessierenden Zusammensetzungsbereichen nicht zu entmischten Gläsern führte. Die untersuchte Glaszusammensetzung mit Lithium war (in Gew%):  $\text{SiO}_2$  52;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  2,5;  $\text{Na}_2\text{O}$  9,4;  $\text{B}_2\text{O}_3$  15,9;  $\text{UO}_2$  1,6;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  3,6;  $\text{ZnO}$  3,0;  $\text{Li}_2\text{O}$  3,0; Spaltproduktoxidgemisch 9,0.

## 6.2 Entglasung

In Kapitel 4, Abschnitt 4.8, ist die partielle Entglasung (Kristallisation) bezüglich ihres Einflusses auf die hydrolytische Beständigkeit spaltprodukthaltiger Borosilicatgläser behandelt worden. Auf die Aspekte des Strahlenschadens in Kristallphasen, die aufgrund von partieller Entglasung in der Abfallform enthalten sind, wurde in Abschnitt 4.7 eingegangen. In diesem Abschnitt wird schwerpunktmäßig auf häufig beobachtete Kristallphasen, ihre Entstehung und ihre Charakterisierung eingegangen (Turcotte et al. 1980, Malow et al. 1980, Robnett und Wicks 1981, Jantzen et al. 1984, Bickford und Jantzen 1984, Jantzen und Bickford 1985).

In der Literatur über die Entwicklung und Charakterisierung der Abfallform Borosilicatglas sind auch ausführliche Untersuchungen über Entglasung und über die entstandenen Kristallphasen zu finden. Neben dem potentiellen Einfluß der Kristallphasen auf die hydrolytische Beständigkeit der Abfallform ist ein weiterer Aspekt wichtig: Die Kristallisation in der Schmelze, d. h. im Schmelzofen, die zu Betriebsstörungen führen kann. Die Anwesenheit von Aluminium im Glas erhöht die Zahl der Phasen, die sich im

Schmelzofen und/oder bei der Abkühlung des abgefüllten Glases bilden können beträchtlich gegenüber Gläsern, die kein Aluminium enthalten. Daneben können auch andere Zuschläge wie  $\text{TiO}_2$  in der Glasfritte oder  $\text{Fe}^{3+}$  in der Abfallösung Anlaß zur Bildung von kristallinen Phasen geben, z. B. Acmit ( $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ ) und ein Spinell ( $[\text{Fe},\text{Ni},\text{Mn}]\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) (Jantzen et al. 1984, Jantzen und Bickford 1985). Die Ausscheidung von Rutil ( $\text{TiO}_2$ ) im Schmelzofen wurde von Lutze und Schiewer (unveröffentlicht) nachgewiesen. Durch diese Phase kann es im Rahmen einer Kampagne zur Verglasung radioaktiver Abfälle zu einer vorübergehenden Verstopfung des Bodenauslaufs des keramischen Schmelzofens kommen. Die Ausscheidung machte sich als Trübung im Glas bemerkbar, aus dem nach Auflösung des Glases und Anreicherung die typischen Rutilnadeln isoliert werden konnten (Abbildung 48A). Zusammen mit den Rutilnadeln wurde eine zweite kristalline Phase nachgewiesen, die, wie sich herausstellte, nicht aus dem Glas stammte, sondern aus Partikeln des Wannensteins bestand (Abbildung 48B). Kristallisation aus der Schmelze im Ofen wird durch Stillstandszeiten, während derer die Wannentemperatur deutlich unterhalb der Glasherstellungstemperatur gehalten wird, gefördert.

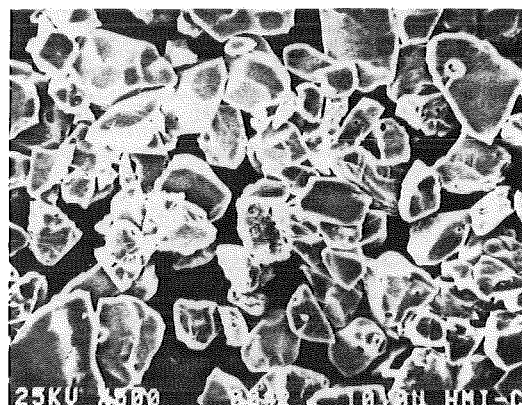
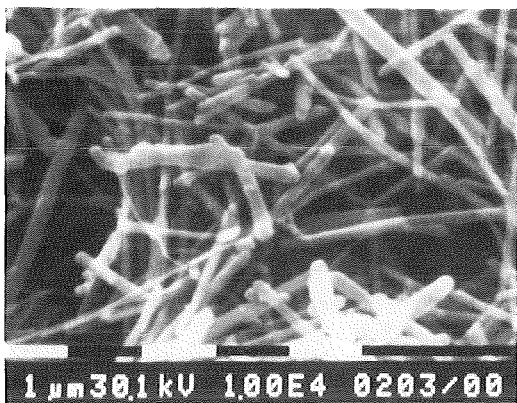


Abbildung 48A: Ausscheidung von Rutilnadeln im Glasschmelzofen (links).  
Abbildung 48B: Partikel des Wannensteins (rechts).

Soweit möglich werden Glaszusammensetzungen so gewählt, daß Kristallisationsphänomene nicht auftreten, um Betriebsstörungen vorzubeugen und Verschlechterung der hydrolytischen Beständigkeit zu verhindern. So wurde als Folge des Auftretens von Rutil im PAMELA-Verglasungsprojekt (s. Kapitel 2 unter Deutschland) auf den Zusatz von  $\text{TiO}_2$  zur Glasfritte verzichtet.

Zeit-Temperatur-Umwandlungsdiagramme (ZTU) werden für spaltprodukthaltige Borosilicatgläser aufgenommen, um die Auswirkungen der Abkühlungsdauer auf die Kristallisation und damit auf die Glasqualität quantitativ beurteilen zu können. Auf diese Weise läßt sich festlegen, welches Kühlprogramm für eine Glaskokille gewählt werden muß, damit die Kristallausbeute einen vorher festgelegten Grenzwert nicht überschreitet. Häufig wird die Wahl eines Kühlprogramms dadurch erschwert, daß mehrere Kristallphasen kristallisieren, die jeweils andere Ausbeutekurven haben. Dalton et al. (1981) haben den Beginn der Kristallisation verschiedener Phasen für englische Abfallgläser untersucht (Glaszusammensetzungen: M5 und (M22) in Gew%:  $\text{SiO}_2$  41.51 (50.88),  $\text{B}_2\text{O}_3$  21.87 (11.12),  $\text{Na}_2\text{O}$  7.68 (8.30),  $\text{Li}_2\text{O}$  3.69 (3.99), Abfalloxide 25.30 (25.70). Abbildung 49 zeigt das ZTU-Diagramm für das borreiche Glas M5. Die Temperaturen für die Auflösung der angegebenen Phasen ( $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$  = Suanit und ein Seltenes Erdsilicat) in

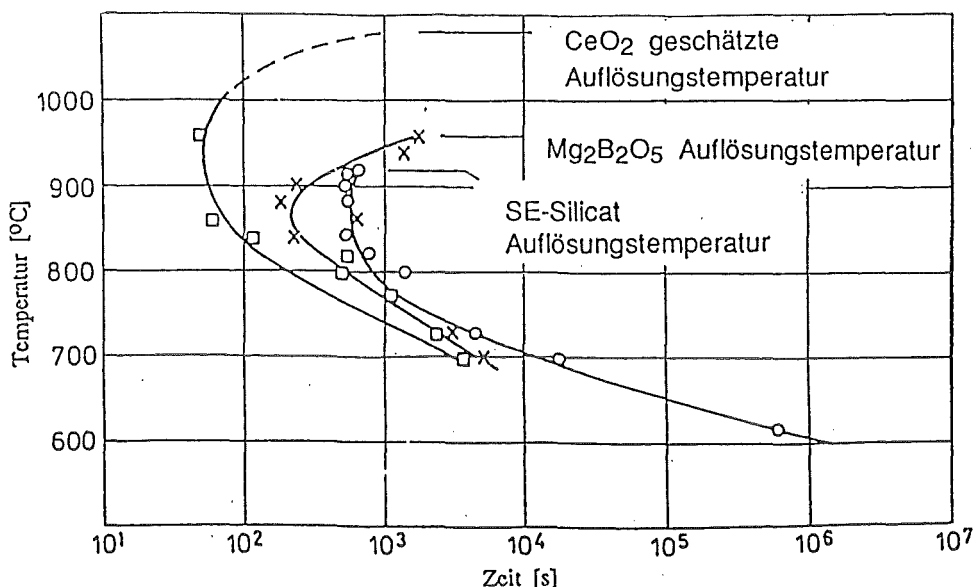


Abbildung 49: ZTU-Diagramm für die beginnende Kristallisation von drei Phasen in einem englischen Borosilicatglas (M5). Nach Dalton et al. (1981).

der Glasschmelze sind eingetragen. Daneben wurden noch andere Phasen identifiziert ( $\text{NdBSiO}_5$  = Stillwellit und ein Spinel =  $(\text{Mg,Zn})\text{Cr}_2\text{O}_4$ ), für die keine quantitativen Angaben zur Kristallisation gemacht werden.  $\text{CeO}_2$  ist offensichtlich recht unlöslich und scheidet sich von allen beobachteten kristallinen Phasen zuerst aus (s. auch Turcotte et al. 1980). Die Zeiten bis zum ersten Auftreten der kristallinen Phasen in Abbildung 49 sind kurz ( $< 1000$  Sekunden) im Vergleich zur Abkühlzeit eines Glasblocks (Abbildung 15), die sich in der Größenordnung Stunden bewegt, so daß in diesen Gläsern in jedem Falle mit Kristallisation zu rechnen ist.

Zur Frage der Kristallisationsbeute haben Jacquet-Francillon et al. (1982) Untersuchungen gemacht. Diese Autoren haben zwei französische Abfallgläser untersucht und eine Beziehung zwischen Temperatur und Kristallisationszeit aufgestellt [ $\log t = 5.463/T + 6.1264$ ;  $t$  in Sekunden,  $T$  in K], mit der das Erreichen der maximalen Kristallisationsausbeute für Temperaturen oberhalb von  $T_g$  ausgerechnet werden kann. So wird z. B. für das Glas SON 58 30 24 U2 (mit 22 Gew% Spaltprodukt oxiden) die maximale Ausbeute von 5 bis 6 Vol% nach 21 Tagen bei  $761^\circ\text{C}$  und nach 71 Tagen bei  $586^\circ\text{C}$  erreicht. Morlevat et al. (1981) haben die maximalen Phasenausbeuten (in Vol%) für  $\text{SrMoO}_4$  (3),  $(\text{Ce,U})\text{O}_2$  (0.1-0.3),  $(\text{Mn,Ni})_3\text{O}_4$  ( $< 1.7$ ) bestimmt.

Walker und Riege (1979) haben die Löslichkeiten von Actinidenelementen in spaltprodukthaltigen Borosilicatgläsern untersucht, indem sie den Gläsern zunehmende Mengen dieser Elemente in Form ihrer Oxide zugesetzt haben. Die Löslichkeitsgrenzen wurden am Auftreten von kristallinen actinidenhaltigen Phasen erkannt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen waren:

(1) In spaltproduktfreien Borosilicatgläsern betrug die Löslichkeit für  $\text{PuO}_2$  4.5 Gew%. Der Wert änderte sich nicht durch Zusatz von 20 Gew% Spaltprodukt oxiden aus Leichtwasser-Reaktor brennstoff; (2) bei höherer Pu-Dotierung waren  $\text{PuO}_2$ -Einschlüsse und bei Anwesenheit von Spaltprodukten Niederschläge von  $(\text{Pu}_x\text{Ce}_{1-x})\text{O}_2$  zu erkennen; (3) Löslichkeitswerte für andere Actinidenelemente waren:  $\text{UO}_2$  ( $> 10.0$ ;  $> 5.4$ ),  $\text{NpO}_2$  ( $> 4.0$ ;  $3.5 \pm 0.3$ ),  $\text{AmO}_2$  ( $> 5$ ;  $> 5$ ). Der erste Wert in den Klammern bezieht sich auf das spaltproduktfreie, der zweite auf das spaltprodukthaltige Glas. Diese Löslichkeitswerte sind höher



als die zu erwartenden Actiniden-Konzentrationen, wenn dem Glas 20 Gew% Abfalloxide zugesetzt werden, so daß mit der Kristallisation von reinen Actinidenoxiden nicht zu rechnen ist. Dennoch können die Actinidenelemente in fester Lösung zusammen mit anderen Phasen auskristallisieren (vgl. 4.7).

### 6.3 Edelmetallausscheidung

Die Edelmetalle Paladium, Rhodium und Ruthenium sind Bestandteile des Spaltproduktgemischs, werden aber häufig aus wirtschaftlichen Gründen durch andere Elemente, z. B. Mangan und Cobalt, ersetzt. Die Substitution kann allenfalls die Edelmetalle mengenmäßig ausgleichen. Ihre chemischen Eigenschaften können dadurch nicht einmal näherungsweise simuliert werden. Durch das Weglassen der Edelmetalle werden eine ganze Reihe von Effekten nicht erfaßt, die im "echten" Abfallglas in Erscheinung treten. Dazu gehört, daß die Edelmetalle sich praktisch quantitativ in separaten Phasen im Glas wiederfinden. Diese Phasen bestehen aus einer Vielzahl von Legierungen der Edelmetalle untereinander und aus Verbindungen mit anderen Elementen des Spaltproduktgemischs, z. B. PdTe<sub>3</sub>. Die Pd-Te-Verbindungen wurden von Pentinghaus (1987) und kürzlich von Kelm et al. (1990) im Detail untersucht. Außerdem ist das Kristallisationsverhalten der edelmetallhaltigen Gläser anders als das der edelmetallfreien. Die Edelmetallphasen wirken als heterogene Keimbildner. Ruthenium bildet häufig schon beim Einschmelzen Nadeln mit Rutilstruktur, die spezifisch schwerer sind als die GlasSchmelze, sich am Boden des Schmelzers ansammeln und andere Edelmetalle und Edelmetallverbindungen mitreißen. Dieses Sediment verdichtet sich im Laufe der Zeit am Boden des Schmelzofens und stört das elektrische Feld im Falle einer elektrischen Direktbeheizung der Schmelze. Die Bildung der Edelmetallphasen ist nicht zu verhindern, so daß ihre Sedimentation durch konstruktive Maßnahmen beim Bau des Ofens oder durch Einführung pulver- statt schmelz- technologischer Verfahren verhindert werden muß (Bauer et al. 1987; Bauer und Ondracek 1983; Caneiro et al. 1985, 1987; Gahlert und Ondracek 1988; Ondracek und Toscano 1984; Ondracek 1983, 1984).

Malow (1979) hat Kristallisationsuntersuchungen an einigen edelmetallhaltigen Gläsern durchgeführt. Die Abbildung 50 zeigt seine Ergebnisse für das französische Glas SON 58.30.20.U2. Die

Probe wurde 100 Tage bei 600°C (773 K) erhitzt und dann unter dem Rasterelektronenmikroskop untersucht. Bild 50a zeigt das Sekundärelektronenbild im Bereich von Edelmetallausscheidungen des Glases. Bild 50b zeigt die Ausscheidung von Ruthenium, 50c von Silicium und 50d von Palladium. Nicht dargestellt ist die Tellur-Verteilung, die örtlich mit der des Palladiums identisch ist (PdTe-Verbindung). Die Abbildungen 50e,f zeigen REM-Aufnahmen von

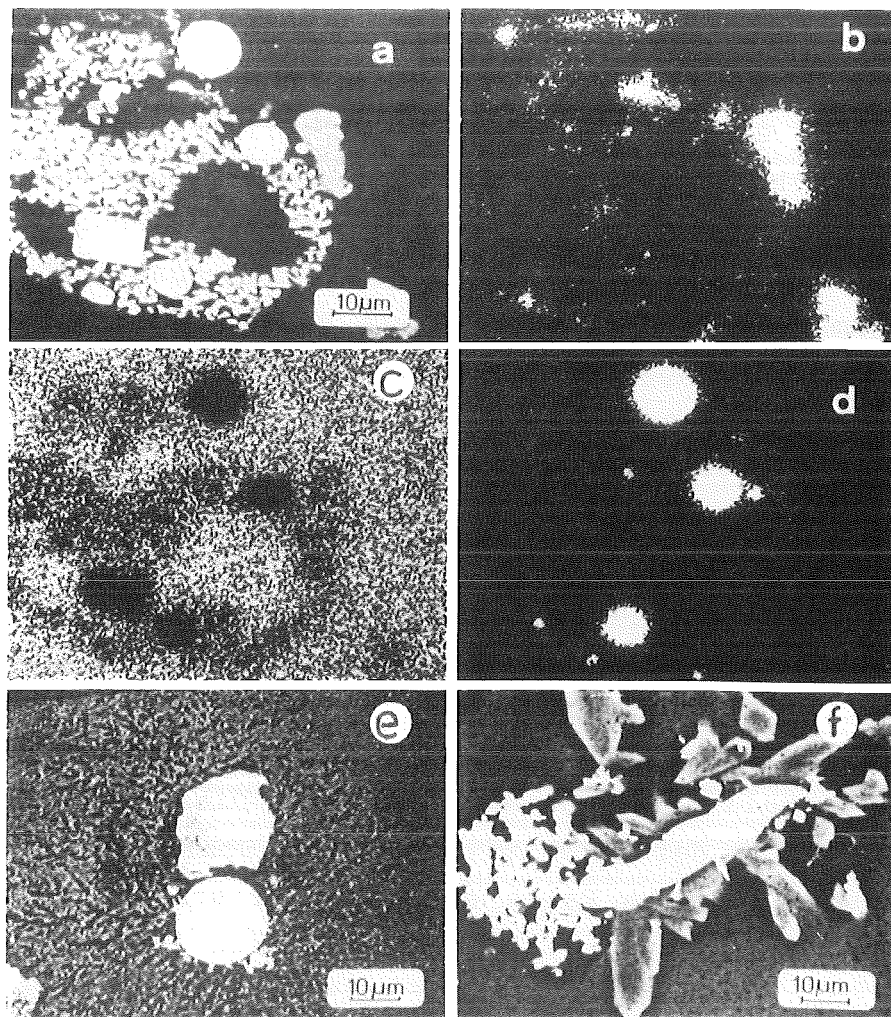


Abbildung 50: REM-Aufnahmen von Edelmetallausscheidungen in spaltprodukt-haltigen Borosilicatgläsern. a) Sekundärelektronenbild zu b,c,d; b) Ru-Verteilung; c) Silicium-Verteilung; d) Pd-Verteilung; e) dunkle Tridymitkristalle um eine Pd-Te-Phase herum; f) Mg - und Si-reiche Kristalle um Pd herumgewachsen. Nach Malow (1979).

den Gläsern SON 58.30.20.U2 und UK 209, nachdem diese 10 Tage bei 973 K erhitzt wurden. Hier erkennt man die keimbildende Wirkung der Edelmetallausscheidungen. In Bild 50e wachsen sehr kleine dunkle Kristalle von Tridymit um eine Pd-Te-Verbindung herum, während in Bild 50f Mg- und Si-reiche Kristalle wachsen. Die Wirkung von RuO<sub>2</sub> als Keimbildner wurde von Jantzen et al. (1984) gezeigt, die nachwiesen, daß die Kristallisation in ihrem Glas ohne RuO<sub>2</sub> nach 96 Stunden begann, während sie bei Anwesenheit von RuO<sub>2</sub> schon nach 3 Stunden begann.

## **7 Mechanische Eigenschaften**

Zu den sicherheitsrelevanten Eigenschaften spaltprodukt-haltiger Gläser gehören auch die mechanischen Eigenschaften. Dafür sind zwei Gründe zu nennen: 1. Bei der mechanischen Zerstörung eines monolithischen Glasblocks vergrößert sich dessen Oberfläche. Da die Korrosionsrate der Oberfläche proportional ist, geht die Oberfläche in diese Größe linear ein. 2. Bei der Handhabung von Gebinden könnten (z. B. durch Absturz) die Umhüllung zerstört und das Glas zerkleinert werden. Dabei kann flugfähiger Glasstaub (Körnung  $<10^{-5}$  m) entstehen, der eingeatmet werden könnte. Zu beiden Punkten sind umfangreiche Untersuchungen durchgeführt worden mit dem Ziel, die mechanischen Kenngrößen für spaltprodukt-haltige Gläser mit denen anderer Gläser zu vergleichen und um die Mengen an flugfähigen Stäuben für potentielle Störfallszenarien zu ermitteln. Die Forschungsarbeiten zum Thema mechanische Eigenschaften sind heute so gut wie abgeschlossen, da nach umfangreichen Versuchen ein Bruch des Behälters und damit eine Freisetzung von Glasstaub ausgeschlossen wird. Außerdem ist bekannt, daß sich die Bruch-kenngrößen nicht sehr von denen vieler anderer Gläser unterscheiden. Aufgrund der vorhandenen Datenbasis kann festgestellt werden, daß die technisch erforderlichen kurzen Abkühlzeiten für Glasblöcke in der Größenordnung von 40 cm Durchmesser und 1,2 m Länge thermische Spannungen im Glas erzeugen, die in jedem Fall zum Bruch des Glases führen. Experimentelle Untersuchungen (Laude et al. 1982) haben ergeben, daß mit einer Oberflächenvergrößerung um den Faktor 10 im Vergleich zur geometrischen Oberfläche zu rechnen ist. Dieser Wert wird z. B.

Eigenschaft	Material						
	PNL76-68	SRLTDS165	SON68 <sup>+) </sup>	UK209	SM513*	GP 98/12	BS 33 <sup>m</sup>
Bruchfestigkeit $K_{IC}/\text{MPa m}^{1/2}$	0,65 <sup>a</sup>	-	0,95	0,69 <sup>a</sup>	0,98 <sup>a</sup>	0,84 <sup>a</sup>	0,85 <sup>n</sup>
Elastizitätsmodul E/GPa	81 <sup>b</sup>	81	84	90	89*	82 <sup>b</sup>	64
Vickers-Mikrohärte $H_V/\text{GPa}$	6,2 <sup>b</sup>	-	9,1 <sup>**)</sup>	-	7,2 <sup>b</sup>	6,1 <sup>b</sup>	4,9 <sup>n</sup> (Knoop-H.)
therm. Leitfähigk. $1/W \text{ m}^{-1} \text{ K}^{-1}$	-	-	1,09	1,29 (30°C) j	1,01 <sup>c</sup>	1,33 <sup>o</sup> (200°C)	1,2 (90°C)
therm. Ausdehnung $\alpha \cdot 10^6/\text{K}^{-1}$	9,0 <sup>h</sup>	9,99	8,31 <sup>*</sup> )	8,43 <sup>k</sup>	9,1 <sup>d</sup>	8,1 <sup>o</sup> (100-400°C)	3,3 (20-300°C)
spezifische Wärme $C_p/J \text{ g}^{-1}\text{K}^{-1}$	-	0,88	0,837 <sup>#)</sup>	-	0,9 <sup>f</sup>	0,9 <sup>o</sup> (30-500°C)	0,98

a=Offermann und Richter 1984; b= Weber et al. 1984; c= < 80°C; d= zwischen 120 und 400°C; f= bei 250°C;  
 \*=pers. Mitt. P.Offermann; o=Kahl et al. 1982; g=80-300°C; h=30-400°C; k=20-466°C;  
 j=Temp.abhängigkeit  $\lambda=1,334-3,111 \cdot 10^{-4}T+2,717 \cdot 10^{-7}T^2+4,710 \cdot 10^{-10}T^3$   
 (T in K); m = Borosilicatglas 33 (z. B Duran u. Pyrex) nach DIN/ISO 3585, 1976.  
 n = typischer Wert aber nicht in der zitierten Norm enthalten.  
 #) bei 100°C  
 \*) Mittel zwischen 25 und 300°C  
 \*\*) Kraft P≈3 N über 15 sec.  
 +)Daten von E. Vernaz, private Mitt.  
 Daten für Glas UK 209 mit 25 Gew% Sp-oxide nach A. R. Hall, private Mitt., außer Bruchfestigkeit

Tabelle 15: Mechanische und thermische Eigenschaften spaltproduktthaltiger Borosilicatgläser und von Duran-Borosilicatglas.

Material	Labor	Proben- abmessungen		Energie- eintrag [J]	Masse [g]	Teilchen- verteilungen Parameter einer log. Normalver- teilung Mittl. Durchm./Std.abw. [mm]	Flugfähiger Anteil [Gew%] <sup>a)</sup>
		Durchm. [mm]	Länge [mm]				
Gläser:							
SRL 131/1	SRL	25,5	27,0	39,7	146	2,6±0,4/6,4±0,2	0,14±0,02
SRL 131/2	SRL	25,4	29,1	40,7	148	2,6±0,2/6,6±0,4	0,18±0,05
PGM <sup>b)</sup>	CU	28,1	28,9	47,2	178	3,7±0,7/8,5±0,3	0,29±0,03
Alkoxide	WEST	25,7	25,4	33,2	131	2,2±0,6/7,0±0,3	0,27±0,05
PNL 76-68	PNL	25,4	25,2	37,7	128	2,3±0,3/6,5±0,3	0,17±0,04
Pyrex	ANL	25,0	25,8	28,0	127	1,0±0,2/6,0±0,2	0,27±0,03

a) Anteil <10 µm; b) Simmons et al. (1979), siehe auch Seite 137.

Tabelle 16: Ergebnisse von Schlagversuchen zur Ermittlung des Anteils flugfähiger Stäube für verschiedene Gläser. Nach Jardine et al. (1982b).

zugrundegelegt, wenn experimentelle Randbedingungen für Korrosionsexperimente festzulegen sind (Lutze et al., Arbeitskreis HAW-Produkte des BMFT, Stellungnahme Nr. 3, 1986. Im Referat 315 des BMFT erhältlich).

Die experimentellen Methoden der Bruchmechanik, die zur Untersuchung spaltprodukthaltiger Gläser eingesetzt wurden und die Ergebnisse sind in einer Arbeit des Autors (W. Lutze in Lutze und Ewing 1988, S. 51 ff.) zusammengefaßt und diskutiert worden. Aus diesem Grunde wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit dieses praktisch abgeschlossene Forschungsgebiet nicht ausführlich behandelt. Vielmehr werden zwei Tabellen aus der zitierten Arbeit mit Ergänzungen wiedergegeben, die einen repräsentativen Überblick über Kenngrößen für spaltprodukthaltige Gläser geben. Die erste Tabelle (Tabelle 15) faßt thermische und mechanische Eigenschaftskenngrößen für sechs spaltprodukthaltige Borosilicatgläser und für Borosilicatglas 33 zusammen. Die zweite Tabelle (Tabelle 16) enthält relative Mengenangaben für flug- und damit atemfähige Glasstäube, die durch einen Energieeintrag von  $10 \text{ J/cm}^3$  in zylindrische Probekörper entstehen.

Die Werte für spaltprodukthaltige Borosilicatgläser Tabelle 15 werden mit denen eines kommerziellen Glases (Duran, letzte Spalte) verglichen. Wie man sieht, sind alle Werkstoffkenngrößen untereinander und im Vergleich zu BS 33 ähnlich. Der Zusatz von 10 bis 30 Gew% Spaltprodukt oxiden führt also nicht zu drastischen Veränderungen der mechanischen und thermischen Eigenschaften der Abfallgläser. Bei der Bildung flugfähiger Stäube liefern die typischen Abfallgläser (SRL 131, PNL 76-68) etwas niedrigere Anteile dieser Kornfraktion.

## 8 Zusammenfassung

Für die Verglasung hochradioaktiver Spaltproduktlösungen unterschiedlichster Zusammensetzung steht heute eine große Zahl von Glasrezepturen zur Verfügung. Einige dieser Rezepturen werden bereits im industriellen Maßstab eingesetzt. Damit ist die Verglasung zu einem erprobten Verfahren geworden, das auf der ganzen Welt zunehmend angewendet wird. Hergestellt werden ausschließlich Borosilicatgläser. Die vor 20 Jahren entwickelten Phosphatgläser sind wegen einer Reihe nachteiliger Eigenschaften wie Korrosivität und Kristallisation ausgeschieden. Die Schmelztemperaturen der Borosilicatgläser liegen zwischen  $1100^{\circ}$  und  $1200^{\circ}\text{C}$ . Heute werden nur noch in geringem Umfang neue Glasrezepturen entwickelt. Dabei handelt es sich immer um Optimierungen der glasbildenden Zuschläge (Fritten) bezüglich des zu verglasenden Abfalls, des gewählten Schmelzverfahrens und der hydrolytischen Beständigkeit des Endprodukts. Ein gewisses Problem stellen die im Abfall enthaltenen Edelmetalle Ruthenium, Rhodium und Palladium und ihre Verbindungen beim Einschmelzen dar, indem sich diese Stoffe wegen ihrer hohen spezifischen Gewichte und extrem geringen Löslichkeit in der Glasschmelze am Boden des Schmelzgefäßes absetzen und anreichern, was zu Betriebsstörungen führen kann. Hier sind noch verfahrenstechnische Entwicklungen im Gange, wie z. B. über pulvertechnologische Verfahren. Ein vertieftes Verständnis der Vorgänge beim Einschmelzen der Abfälle in das Glas könnte helfen, Einfluß auf die Morphologie bestimmter Edelmetallverbindungen zu nehmen, z. B. auf das nadelförmige  $\text{RuO}_2$ .

Die hydrolytische Beständigkeit ist praktisch die einzige sicherheitsrelevante Eigenschaft von spaltprodukthaltigen Borosilicatgläsern, da nur durch Korrosion und anschließenden Transport in wässriger Lösung radioaktive Stoffe aus einem Endlager im tiefen Untergrund die Biosphäre erreichen können. Entsprechend intensiv wurde diese Eigenschaft untersucht. Es gibt eine große Zahl von Materialkenngrößen (s. Kapitel 4), deren Einfluß auf die hydrolytische Beständigkeit gut bekannt ist. Aus dem Datenmaterial sind quantitative Modelle zur Beschreibung des Korrosionsmechanismus hergeleitet worden. Danach ist der Korrosionsprozeß bis zur Sättigung der Lösung mit Kieselsäure unter Zuhilfenahme der

Theorie des aktivierten Zustandes quantitativ beschreibbar. Die Reaktion kommt allerdings nach Erreichen der Sättigung nicht zum Stillstand, sondern schreitet mit geringer Reaktionsgeschwindigkeit fort. Untersuchungen an einem ausgewählten Borosilicatglas (R7T7, Tabelle 1) in konzentrierten Salzlösungen unter hydrothermalen Bedingungen ( $110^{\circ}$  bis  $190^{\circ}\text{C}$ ) haben gezeigt, daß die Langzeitkorrosionsrate nach Erreichen der Kieselsäuresättigung in Lösung temperatur- und zeitabhängig ist und von weiteren Einflußgrößen (Lösungszusammensetzung) abhängt. Die der Langzeitrate zugrundeliegenden Prozesse sind noch nicht ausreichend untersucht worden, um eine quantitative Beschreibung vorzulegen. Hier wird ein interessantes Gebiet zukünftiger Forschung über die Korrosion von Gläsern gesehen.

Neben der Reaktionskinetik sind auch die chemischen Reaktionen in den Korrosionslösungen eingehend untersucht worden. Die große Zahl von Komponenten im Glas bedingt, daß eine Vielzahl von Alterationsprodukten entsteht. Diese Verbindungen können Wirtsphasen für Radionuklide sein, was für die Beurteilung der Mobilität der Radionuklide im Endlager wichtig ist. Andererseits können zumindest einige Phasen unter Verbrauch von Kieselsäure in der Lösung Einfluß auf die Korrosionsrate des Glases nehmen. Dieser Zusammenhang und die Bildung von Alterationsphasen ganz allgemein lassen sich durch Rechenprogramme quantitativ beschreiben, in denen thermodynamische Größen (freie Bildungsenthalpien) mit gemessenen kinetischen Konstanten verknüpft werden. Auf diese Weise läßt sich für verdünnte wässrige Lösungen der Reaktionsweg, d. h. die Sequenz der Bildung neuer Phasen als Funktion des Reaktionsfortschritts und der Zeit berechnen.

Ein besonderes Problem besteht in der Notwendigkeit, das Langzeitverhalten ( $>10^4$  Jahre) der Gläser anhand der Kurzversuche im Labor zu beschreiben und zu verifizieren. Hierzu haben sich natürliche Gläser als geeignete Materialien erwiesen. Untersuchungen an vulkanischen Gläsern haben gezeigt, daß Basaltgläser in vielen Fällen ein zu den Borosilicatgläsern analoges Korrosionsverhalten zeigen. Dies wird belegt durch

- a) die Bildung ähnlicher oder derselben Alterationsprodukte und Oberflächenmorphologien im Laborexperiment;
- b) ähnliche oder dieselben Alterationsprodukte auf Basaltgläsern im Laborexperiment;
- c) Ähnlichkeiten in der beobachteten Sequenz der gebildeten



Alterationsprodukte mit der theoretisch für Basaltgläser zu erwartenden;

- d) vergleichbare hydrolytische Beständigkeit;
- e) Fortschreiten der Glasauflösung über sehr lange Zeiten ( $>10^5$  Jahre).

Die Untersuchungen auf diesem Gebiet können keinesfalls als abgeschlossen angesehen werden.

Zur Simulation von Strahlungseffekten wurden Glasproben in Simulationsexperimenten Strahlendosen ausgesetzt, die den zu erwartenden Gesamtdosen ( $\alpha, \beta, \gamma$ ) entsprechen. Diese Untersuchungen haben gezeigt, daß die radioaktive Strahlung der inkorporierten Radionuklide nur einen geringen verschlechternden Einfluß (kleiner als ein Faktor fünf) auf die hydrolytische Beständigkeit des Glases hat.

Mechanische und thermische Eigenschaften spaltproduktthaltiger Borosilicatgläser sind gut untersucht. Die ermittelten bruchmechanischen Werkstoffkenngrößen lassen sich allerdings nur sehr bedingt zur Optimierung der Eigenschaften des Endprodukts nutzbar machen. Aufgrund der aus technisch-wirtschaftlichen Gründen bis heute unumgänglichen raschen Abkühlung der Glasblöcke im Schmelzverfahren ist mit Ribbildung und einer Oberflächenvergrößerung um mindestens den Faktor 10 gegenüber der geometrischen Oberfläche zu rechnen. Dieser Faktor geht linear in die Korrosionsrate ein, weswegen wiederum der Übergang zu pulvertechnologischen Verglasungsverfahren (Sintertemperatur  $\approx 0,65$  x Schmelztemperatur) von Vorteil sein dürfte.

## **II Phosphatgläser für radioaktive Spaltproduktkonzentrate**

### **1 Einleitung**

In Kapitel 2 wurde dargelegt, daß in mehreren Ländern Phosphatgläser als Alternativen zu Borosilicatgläsern entwickelt wurden oder deren Vorläufer waren. Dabei handelte es sich hauptsächlich um Natriumphosphatgläser. Phosphatgläser haben einige Vorteile gegenüber Borosilicatgläsern, wozu die niedrigere

Herstellungstemperatur und die höhere Löslichkeit für Sulfat zu rechnen sind. Im Laufe der Zeit wurden die Phosphatgläser aufgegeben, weil sie wegen ihrer Korrosivität gegenüber metallischen Schmelzgefäßen außer Platin und wegen der starken Neigung zur Kristallisation und unzureichender hydrolytischer Beständigkeit grundsätzlich für ungeeignet angesehen wurden (Blasewitz 1973). In West-Europa wurden die Arbeiten über Phosphatgläser noch bis Anfang der 80er Jahre fortgesetzt (van Geel et al. 1976, Grambow und Lutze 1980). Hier wurden Natrium-Aluminium-Phosphatgläser (van Geel et al. 1976) und Eisen-Aluminium-Phosphatgläser untersucht (Grambow und Lutze 1980). Auch diese Gläser wurden schließlich wegen zu rascher Kristallisation beim Abkühlen und damit verbundener erheblicher Verschlechterung der hydrolytischen Beständigkeit aufgegeben.

In den Jahren zwischen 1975 und 1985 wurden vor allem in den Vereinigten Staaten von Amerika zahlreiche Abfallformen entwickelt, die als Alternativen zum Borosilicatglas gedacht waren, von denen aber keine zur technischen Reife entwickelt werden konnte, weil bereits in einem frühen Stadium ihrer Entwicklung festgelegt wurde, daß die militärischen Spaltproduktkonzentrate in den USA in Borrosilicatglas eingeschmolzen werden sollen. Unter den in der Entwicklung befindlichen Abfallformen war auch ein neuer Typ von Phosphatgläsern, die sog. Blei-Eisen-Phosphatgläser (abgekürzt: LIP = Lead-Iron-Phosphate). Diese LIP-Gläser wurden 1984 von Sales und Boatner (1984) entdeckt und zeichnen sich dadurch aus, daß sie sich in technisch relevanten Zeiträumen abkühlen lassen, ohne zu kristallisieren. Sie können z. B. über mehrere hundert Stunden auf 500°C erhitzt werden, ohne zu kristallisieren. Ferner haben sie niedrigere Schmelztemperaturen ( $\leq 1050^{\circ}\text{C}$  gegenüber  $1150^{\circ}\text{C}$  für Borosilicatgläser) und bei Temperaturen unter  $100^{\circ}\text{C}$  eine größere hydrolytische Beständigkeit als Borosilicatgläser. Außerdem haben diese Gläser trotz niedriger Abfallbeladung (ca. 7 Gew%) dasselbe Volumen wie vergleichbare Borosilicatgläser mit 12 Gew% Abfallbeladung, da die Dichte mit  $4,9 \pm 0,2 \text{ g/cm}^3$  nahezu doppelt so hoch ist wie die der Borosilicatgläser. Von Schiewer et al. (1985) wurde nachgewiesen, daß diese Phosphatgläser eine mit dem Borosilicatglas SM513LW11 vergleichbare spezifische elektrische Leitfähigkeit haben. In Abbildung 51 sind die gemessenen spezifischen Widerstände als Funktion der Temperatur dargestellt. Folglich können LIP-Gläser in elektrisch direktbeheizten Schmelz-

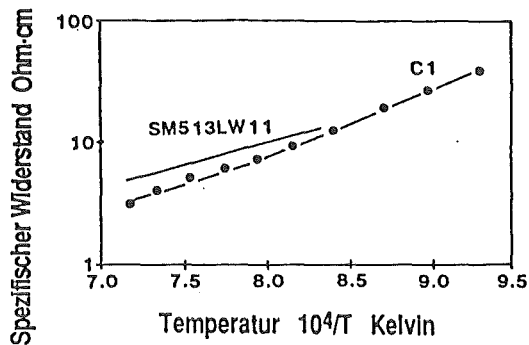


Abbildung 51: Spezifischer elektrischer Widerstand von Schmelzen. Phosphatglas C1 und Borosilicatglas SM513LW11 ( $1115^\circ\text{C} > T > 797^\circ\text{C}$ ). Nach Schiewer et al. (1985).

Öfen hergestellt werden. Wegen des geringeren Alkaligehaltes sind die Blei-Eisen-Phosphatgläser wesentlich weniger korrosiv als die früher entwickelten Natriumphosphatgläser und können deshalb in Öfen mit keramischer Auskleidung geschmolzen werden.

In diesem Kapitel soll nicht auf die Herstellung dieser Gläser eingegangen werden, die von den genannten Entdeckern u. a. auch in der von Lutze und Ewing (1988) herausgegebenen Abhandlung über radioaktive Abfallformen zusammen mit anderen Eigenschaften beschrieben wurde. Vielmehr werden neuere Untersuchungen zur hydrolytischen Beständigkeit (Schiewer, Lutze, Boatner, Sales 1985 und Lutze und Schubert 1988) ausführlich dargestellt.

## 2 Hydrolytische Beständigkeit

Die Zusammensetzung eines der von Schiewer et al. (1985) und Lutze und Schubert (1988) untersuchten LIP-Gläser ist in Tabelle 17 angegeben.

Die Transformationstemperatur für dieses Glas beträgt  $T_g = 494^\circ\text{C}$ , die Temperatur der maximalen Kristallisationsgeschwindigkeit ist  $T = 640^\circ\text{C}$ . Beim Abkühlen dieses Glases mit einer Geschwindigkeit von  $1^\circ/\text{min}$  im Temperaturbereich von  $680 - 600^\circ\text{C}$  kristallisieren rund 50%. Durch Reduktion des Eisenoxidgehalts von 10,8 Gew% auf 7 Gew% wird die Kristallisation unter den genannten Bedingungen vollständig unterdrückt. Der Eisengehalt spielt demnach nicht nur für die hydrolytische Beständigkeit, sondern auch für die

Bestandteil	Gew%	Abfallbestandteile in Gew%					
P2O5	32,2	Fe2O3	4,1	P2O5	1,8	La2O3	4,0
PbO	50,6	U3O8	6,2	Rb2O	0,5	CeO2	9,0
Fe2O3	10,8	NiO	0,8	Y2O3	1,6	PrO2	4,0
Abfall	6,4	Cs2O	7,8	RuO2	5,0	Nd2O3	12,3
		SrO	2,9	PdO	1,8	Sm2O3	2,5
		ZrO2	13,4	Ag2O	0,2	Eu2O3	0,5
		MoO3	14,1	TeO2	2,0	Gd2O3	0,4
		CrO3	0,6	BaO	4,3		

Tabelle 17: Zusammensetzung des untersuchten LIP-Glases (C1).  
 $\rho = 4,9 \pm 0,1 \text{ g/cm}^3$ . Nach Schiewer et al. (1985).

Kristallisation eine wichtige Rolle. Durch die Verringerung des Eisenoxidgehalts im Glas C1 wird die hydrolytische Beständigkeit praktisch nicht beeinflusst.

Der Einfluß des Eisenoxids auf die Auflösengeschwindigkeit von Bleimetaphosphat  $[\text{Pb}(\text{PO}_3)_2]$  ist in Abbildung 52 dargestellt. Die spezifische elektrische Leitfähigkeit der Auslauglösung ist ein Maß für die Konzentration an aufgelöstem Glas. Man sieht, daß die nach 60 Tagen aufgelöste Materialmenge durch Zusatz von 9 Gew%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  um über drei Größenordnungen geringer ist als im reinen  $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ . Der Zusatz von 6,4 Gew% Spaltprodukt oxiden ((C1) in Abbildung 52) bewirkt nur eine geringfügige Verschlechterung der hydrolytischen Beständigkeit gegenüber dem spaltproduktfreien Glas.

Mit dem Glas C1 wurden Korrosionsexperimente bei  $90^\circ$ ,  $150^\circ$  und  $190^\circ\text{C}$  in reinem Wasser und in NaCl-Lösung durchgeführt. Die Korrosion des LIP-Glases wurde durch quantitative Lösungsanalysen sowie durch rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen und durch Röntgenbeugungs- und Elektronenstrahlmikrosonden-Analysen untersucht. Die Ergebnisse der Lösungsanalysen sind in Tabelle 18 und die der Oberflächenuntersuchungen in Tabelle 19 zusammengestellt.

Nach der Korrosion des LIP-Glases über 30 Tage in Wasser bei  $90^\circ\text{C}$  findet man geringste Mengen an  $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ , das in Form von langen Kristallen auf der Glasoberfläche liegt (Abbildung 53). Daneben sind geringe Mengen an Eisen nachgewiesen worden, das als

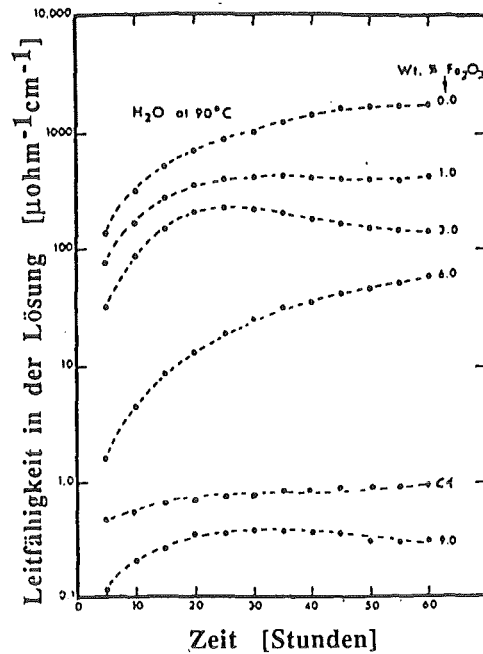


Abbildung 52: Spezifische elektrische Leitfähigkeit von Auslauglösungen als Maß für die hydrolytische Beständigkeit von Phosphatgläsern  $[Pb(PO_3)_2]$  unterschiedlicher Dotierung an  $Fe_2O_3$ . Nach Schiewer et al. (1985).

	Wasser			NaCl-Lösung		
	90°C	150°C	190°C	90°C	150°C	190°C
pH	6,8	6,8	2,0	2,8*	1,8*	1,4*
NL (g/m <sup>-2</sup> )	0,11±0,01	3,2±0,4	164±25	44±1	390±80	980±40
NL <sub>i</sub> (g/m <sup>-2</sup> )						
P	0,1±0,02	2,2±0,3	65±8	12±1	92±20	185±8
Pb	n.n.	0,03±0,01	0,4±0,1	10±1	38±8	104±20
Fe	n.n.	0,1±0,01	7,6±0,1	0,4±0,1	1,8±0,8	3±1
Cs	0,4±0,05	1,5±0,4	14±2	n.a.	n.a.	n.a.
Mo	0,4±0,05	6,3±0,8	3,3±0,5	n.n.	4±1,5	18±7
Sr	0,2±0,04	0,4±0,05	79±4	54±1	100±10	126±16

NL = spezifischer Masseverlust; durch Wägung ermittelt. NL<sub>i</sub> = spezifischer Masseverlust aus den Lösungskonzentrationen der entsprechenden Elemente berechnet.. n. a. = nicht analysiert; n. n. = nicht nachgewiesen.

\*pH-Werte: bei Raumtemperatur und Versuchsende gemessen. Die Werte für die Salzlösungen sind nicht bzgl. des Diffusionspotentials korrigiert. Die wahren pH-Werte liegen um ca. 2 PH-Einheiten höher (Grambow et al. 1991).

Tabelle 18: Ergebnisse der Lösungsanalysen für Korrosionsversuche am Blei-Eisen-Phosphatglas C1. Versuchszeit 30 Tage. Nach Schiewer et al. (1985).

helles Agglomerat in Abbildung 53 zu erkennen ist. Wegen der geringen Löslichkeit der beiden Verbindungen werden die an der Verbindungsbildung beteiligten Elemente in der Lösung (Tabelle 18)

Temperatur (°C)	Phasen in Wasser	Phasen in NaCl-Lösung
90	++ $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ - $\text{Fe}(\text{OH})_3$	++ $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ (Pyromorphit) - $\text{Fe}(\text{OH})_3$ - $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Strengit) - $\text{PbMoO}_4$ (Wulfenit)
150	++ $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ ++ $\text{PbMoO}_4$ ++ $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Fe}(\text{OH})_3$	++ $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ ++ $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ ++ $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + $\text{NaFeP}_2\text{O}_7$ + $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$ (Lipskombit) - $\text{PbMoO}_4$
190	++ $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ + $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ++ $\text{PbMoO}_4$ ++ $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + $\text{SEPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	++ $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ ++ $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ - $\text{PbMoO}_4$ ++ $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + $\text{NaFeP}_2\text{O}_7$ + $\text{SEPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - Uranphosphate

++ fast sicher; + wahrscheinlich; - unsicher. SE = Seltene Erden.

Tabelle 19: Alterationsprodukte, die sich während der Korrosion des Blei-Eisen-Phosphatglases C1 gebildet haben. Versuchszeit 30 Tage. Nach Schiewer et al. (1985); durch unveröffentlichte Angaben ergänzt.

nicht nachgewiesen, außer Phosphor, der wegen des Unterschusses an Blei nicht völlig zu  $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$  umgesetzt werden kann.

Die Diskrepanzen zwischen den NL-Werten und den  $\text{NL}_i$ -Werten in Tabelle 18 lassen sich dadurch erklären, daß der Glasumsatz aus einer Lösungskonzentration nur dann korrekt berechnet werden kann, wenn das betreffende Element nicht an der Bildung fester Phasen beteiligt ist. Letzteres ist aber für die meisten der untersuchten Elemente nachweislich nicht der Fall. Außerdem sind Masseverlustwerte aus Wägungen nur korrekt, wenn sich die Oberflächenschicht quantitativ vom Glas trennen läßt. Auch das ist nicht immer gewährleistet. Insofern müssen NL- und  $\text{NL}_i$ -Werte kritisch betrachtet werden. Andererseits geben sie wichtige Hinweise auf die Art des Reaktionsfortschritts. Für das Experiment bei  $90^\circ\text{C}$  in Wasser kann aus dem Wert für Cäsium von  $\text{NL}_i = 0,4 \text{ g/m}^2$  eine Korrosionsrate von  $1,3 \cdot 10^{-2} \text{ gm}^{-2}\text{d}^{-1}$  berechnet werden, die in guter Übereinstimmung mit einer Angabe von Sales und Boatner (1985)

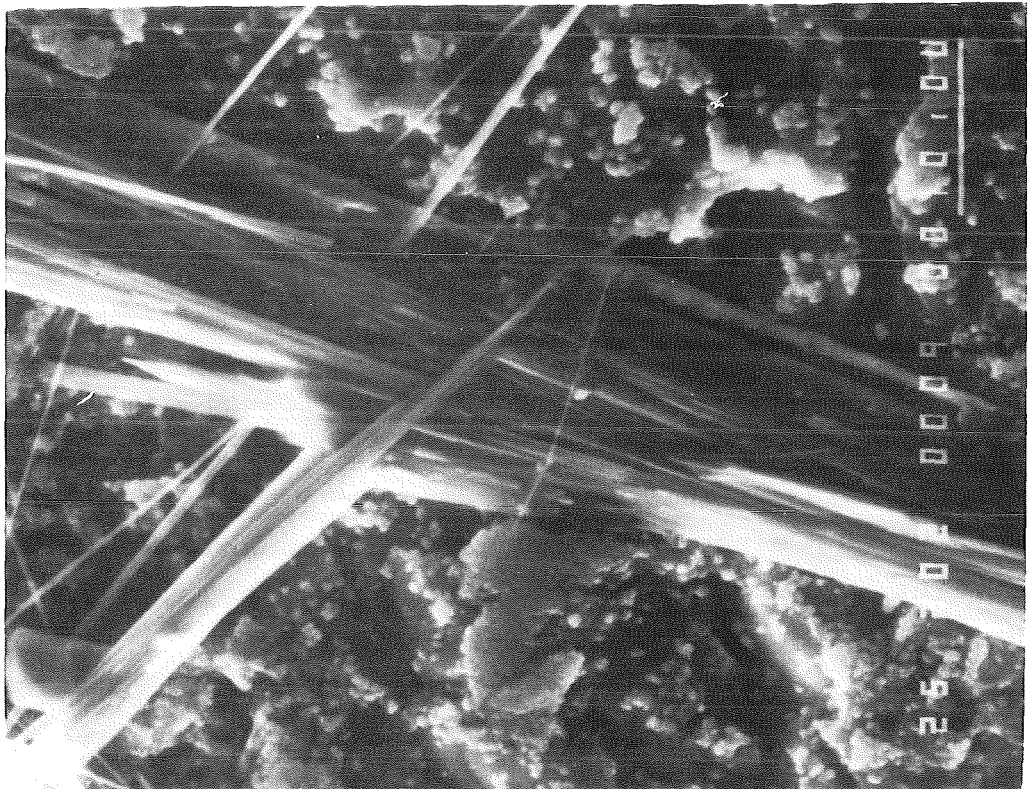


Abbildung 53: Bleiphosphat-Kristalle  $[\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2]$  auf einer korrodierten Blei-Eisen-Phosphatglasoberfläche. Weiße Masse  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ? ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $90^\circ\text{C}$ , 30 Tage).

ist, die aus einem 270-Tage Experiment aus Na,Cs-Analysen einen Wert von  $0,6 \cdot 10^{-2} \text{ gm}^{-2}\text{d}^{-1}$  berechnet haben. Es wurde angenommen, daß Cäsium unter diesen Versuchsbedingungen als Indikator für die insgesamt umgesetzt Glasmenge genommen werden kann, da es zusammen mit Molybdän den höchsten Umsatzwert anzeigt und keine feste Phase gefunden wurde, die Cäsium enthält. Die berechnete Korrosionsrate ist um zwei Größenordnungen kleiner als die Vorwärtsrate für Borosilicatgläser bei derselben Temperatur.

Die Tabellen 18 und 19 zeigen, daß die Korrosion mit der Temperatur zunimmt. Bei  $150^\circ\text{C}$  werden bei den Experimenten in Wasser als weitere Phasen Strengit ( $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) und Wulfenit ( $\text{PbMoO}_4$ ) gefunden. Der Wulfenit wurde erst nach Veröffentlichung der Arbeit von Schiewer et al. (1985) identifiziert und ist dort noch als unbekanntes Bleiverbindung beschrieben. Bei  $190^\circ\text{C}$  ist die gesamte Glasprobe korrodiert. Der pH-Wert ist auf  $\text{pH} = 2$  abgesunken. Es hat sich Phosphorsäure gebildet. Als zusätzliche Phasen treten wahrscheinlich Phosphate der Seltenen Erden und ein basisches Bleiphosphat auf. Bei dieser Temperatur sind die Borosilicatgläser wesentlich stabiler. Proben vergleichbarer Größe zeigen nur Korrosionsphänomene an einer dünnen Oberflächenschicht. LIP-Gläser haben also nur bei niedrigeren Temperaturen eine höhere Stabilität in Wasser als die Borosilicatgläser.

Das Verhalten des LIP-Glases in NaCl-Lösung unterscheidet sich stark von dem in reinem Wasser. Die pH-Werte sind bei allen drei Temperaturen in der Salzlösung niedriger als in Wasser. Die durch Wägung bestimmten Masseverluste sind durchweg höher. Der maximale Masseverlust bei totaler Auflösung der Glasprobe beträgt  $2000 \text{ g/m}^2$ , d. h. bei  $190^\circ\text{C}$  haben sich innerhalb von 30 Tagen ca. 50% des Glases aufgelöst ( $980 \text{ g/m}^2$ ). Der restliche Festkörper besteht aus einem Gemisch von Reaktionsprodukten. Die Glasphase scheint vollständig umgesetzt zu sein. Unter denselben Versuchsbedingungen werden Borosilicatgläser, z. B. das Glas R7T7, wesentlich weniger stark korrodiert ( $\text{NL} = 40 \text{ g/m}^2$ ,  $\text{S/V} = 10 \text{ m}^{-1}$ ; Lutze und Müller, noch unveröffentlichte Ergebnisse). Selbst bei  $90^\circ\text{C}$  ist der Umsatz des LIP-Glases über einhundertmal so hoch wie in Wasser, wenn man die Werte für Strontium ( $90^\circ\text{C}$ ) mit denen für Cäsium ( $90^\circ\text{C}$ ) vergleicht.

In der NaCl-Lösung tritt anstelle des Bleiorthophosphats der Pyromorphit auf (Tabelle 19 und Abbildung 54a). Daneben werden



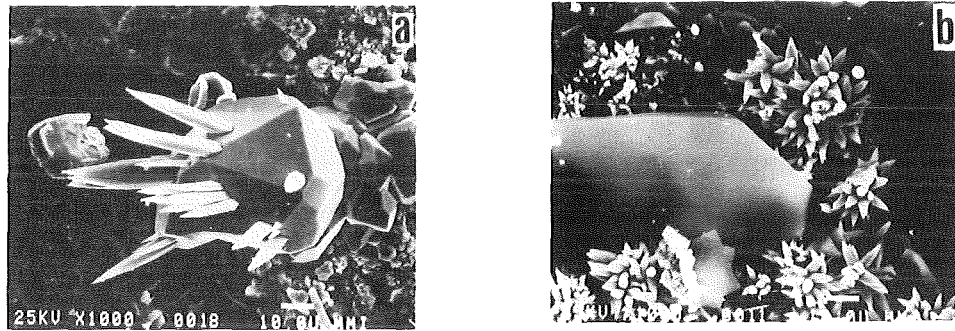


Abbildung 54: a) Alterationsprodukte Pyromorphit  $[\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}]$  und Lipskombit  $[\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2]$  auf LIP-Glas C1 (NaCl-Lösung,  $150^\circ\text{C}$ , 30 Tage).  
 b)  $\text{NaFeP}_2\text{O}_7$  und Pyromorphit auf demselben Glas (NaCl-Lösung,  $190^\circ\text{C}$ , 30 Tage).  
 Nach Schiewer et al. (1985).

eisenhaltige Reaktionsprodukte gefunden, die aus Strengit und oder Eisenhydroxid bestehen können. Bei  $150^\circ\text{C}$  und  $190^\circ\text{C}$  treten weitere Phasen auf, wie Lipskombit  $(\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2)$ , Natriumeisenpyrophosphat  $(\text{NaFeP}_2\text{O}_7)$  und Uran- und Seltene Erdenphosphate. Allerdings muß betont werden, daß die  $\text{H}_2\text{O}$ - und  $(\text{OH})$ -haltigen Verbindungen nicht eindeutig identifiziert wurden. In den Abbildungen 54a,b sind einige der Reaktionsprodukte auf den korrodierten Glasoberflächen zu sehen. Abbildung 54a zeigt einen großen Pyromorphit-Kristall mit aufgewachsenen Lipskombit-Nadeln. In Abbildung 54b ist ein großer Kristall von  $\text{NaFeP}_2\text{O}_7$  zu sehen, ringsherum kleine Rosetten aus Pyromorphit. Inwieweit die Alterationsprodukte außer den SE- und Uranphosphaten Wirtsphasen für Radionuklide darstellen, ist nicht untersucht worden. Viele dieser Phasen wurden schon bei früheren Korrosionsuntersuchungen an Eisen-Aluminium-Phosphatgläsern beobachtet (Grambow und Lutze 1980).

#### Zur Struktur der Blei-Eisen-Phosphatgläser:

Die Effekte des Eisens auf die Bindungen in LIP-Gläsern sind experimentell von Sales et al. (1986) untersucht worden. Danach wirkt Eisen durch Stärkung der vernetzenden Bindungen zwischen den Phosphatketten und an deren Enden strukturverfestigend und behindert den Transport von  $\text{H}_2\text{O}$  und Pb-Ionen. Die

Koordinationsphären (erste Nachbarn) der Eisen- und Bleiatome sind sehr verschieden. Während Fe nach EXAFS-Messungen oktaedrisch mit einem Fe-O Abstand von 19 nm gebunden ist, hat Pb eine Koordinationszahl von 8 oder 9 mit einem mittleren Pb-O Abstand von 24 nm. Die Anordnung der Bleiatome weist beträchtliche Unordnung auf (Greaves et al. 1988).

Aufgrund früherer Arbeiten (Grambow und Lutze 1980) kann festgestellt werden, daß die LIP-Gläser ähnlich aufgebaut sind wie die Eisen-Aluminium-Phosphatgläser. Aufgrund der Kettenlänge von 1,9 bis 2,5 (die längste in einem LIP-Glas nachgewiesene Kette enthielt 7 Phosphoratome ( $P=7$ )). Das Glas C1 enthält viele Endgruppen, einige Mittelgruppen und sehr wenig Verzweigungsstellen (20% P1, 59% P2, 18% P3 und 3% P4 Ketten, Sales et al 1986). Da jede zweite oktaedrische Position von Fe besetzt ist,  $P:Fe = 4:1$ , werden größere strukturelle Einheiten durch Fe zusammengehalten. In Gläsern dieser Art gibt es verschiedene Arten von Auflösungsprozessen beim Kontakt mit Wasser: Hydrolyse, Hydratation und Säure/Base-Reaktionen. Hydrolyse führt zum Bruch von P-O-P Bindungen und Hydratation zum Auseinanderfall und Transport von P-Ketten aus dem Glas in die Lösung. Säure/Base-Reaktionen finden mit den P-O-Me (Me = Pb, Fe und andere Kationen) statt, wodurch die Vernetzung der Ketten angegriffen wird (Van Wazer 1950).

Während der Auflösung des LIP-Glases C1 werden in Wasser bei allen Temperaturen nur Orthophosphate ( $P=1$ ) gefunden (Tabelle 19). In NaCl-Lösung wird auch Pyrophosphat ( $P=2$ ) gefunden. Hydrolyse ist also am Desintegrationsprozeß des Glases beteiligt. Sofern Hydratation auftritt, sind Ketten mit Längen von  $P>1$  nur in der NaCl-Lösung anhand von Reaktionsprodukten ( $NaFeP_2O_7$ ) nachweisbar. Die Vernetzung von Ketten wird durch Säure/Base-Reaktionen angegriffen. Wenn diese Reaktion die langsamste ist, ließe sich die mit dem Fe-Gehalt im Glas zunehmende hydrolytische Beständigkeit auf einfache Weise deuten. Die vorliegenden Untersuchungen reichen aber nicht aus, um diesen Schluß zu ziehen. Im nächsten Abschnitt wird über weitere Untersuchungen berichtet, die mit dem Ziel durchgeführt werden, den Korrosionsmechanismus für die Blei-Eisen-Phosphatgläser aufzuklären.

Zum Korrosionsmechanismus der Blei-Eisen-Phosphatgläser:

Während für Borosilicatgläser umfangreiche Untersuchungen zum Verständnis des Korrosionsmechanismus vorliegen (Kapitel 4), ist dies für die spaltprodukthaltigen LIP-Gläser nicht der Fall. Die einzigen Arbeiten zur Kinetik der Auflösung dieser Gläser sind von Lutze und Schubert (1988) durchgeführt worden und werden derzeit noch fortgesetzt. Die experimentellen Untersuchungen betreffen das Glas C1. Aufgrund der außerordentlich geringen Korrosionsrate bei 90°C in Wasser ( $\approx 10^{-2} \text{ gm}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ) kommen nur sehr empfindliche analytische Methoden zur Messung kinetischer Prozesse in Frage. Hierfür eignen sich die Messung der Änderung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit des Wassers und die Zunahme der Radioaktivität in Lösung, wenn die Gläser radioaktiv markiert sind. Beide Methoden wurden verwendet.

An Abbildung 52 fällt auf, daß alle spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten in einem geschlossenen System nach einem anfänglichen, mehr oder weniger steilen Anstieg zeitunabhängig werden. Das kann verschiedene Ursachen haben, z. B. könnte das Ion mit der höchsten Leitfähigkeit eine feste Verbindung bilden, deren Löslichkeit gegebenenfalls die Gesamtleitfähigkeit kontrolliert. Andererseits könnte in Analogie zum Mechanismus der Korrosion spaltprodukthaltiger Borosilicatgläser (Kapitel 4.10) eine Spezies in Lösung existieren, die im Sinne einer Rückreaktion (Reaktion 1. Ordnung) die Abnahme der Korrosionsrate und damit die geringer werdende Zunahme der Leitfähigkeit bewirkt. Ebenso ist die Bildung einer schützenden Oberflächenschicht möglich. Zur Prüfung dieser Alternativen wurden entsprechende Korrosionsexperimente konzipiert und durchgeführt. In Abbildung 55 sind Ergebnisse von Leitfähigkeitsmessungen dargestellt. Wiedergegeben ist die integrierte spezifische elektrische Leitfähigkeit bei 90°C als Funktion der Zeit in doppelt-logarithmischer Darstellung. Das Glas wurde in einem offenen System korrodiert, so daß Sättigung bzw. Rückreaktion ausgeschlossen sind. Derartige Experimente werden so durchgeführt, daß die Lösung in einem geschlossenen System erneuert wird, bevor die Leitfähigkeit zeitunabhängig wird. Die einzelnen Leitfähigkeiten werden summiert. Die Auswertung zeigt, daß die Steigung der Kurve nahezu eins ist, d. h. die Leitfähigkeit jeder Einzelmessung ist konstant, unabhängig von der Zahl der Lösungswechsel. Bei ausreichend langer Versuchszeit (>1000 Stunden)

kann auch der Masseverlust bestimmt werden (Abbildung 56). Die daraus berechnete Korrosionsrate beträgt  $6 \cdot 10^{-2} \text{ gm}^{-2} \text{ d}^{-1}$ . Mit diesen Ergebnissen wird ausgeschlossen, daß die Leitfähigkeiten in Abbildung 52 aufgrund der Bildung einer schützenden Obeflächenschicht nicht weiter zunehmen.

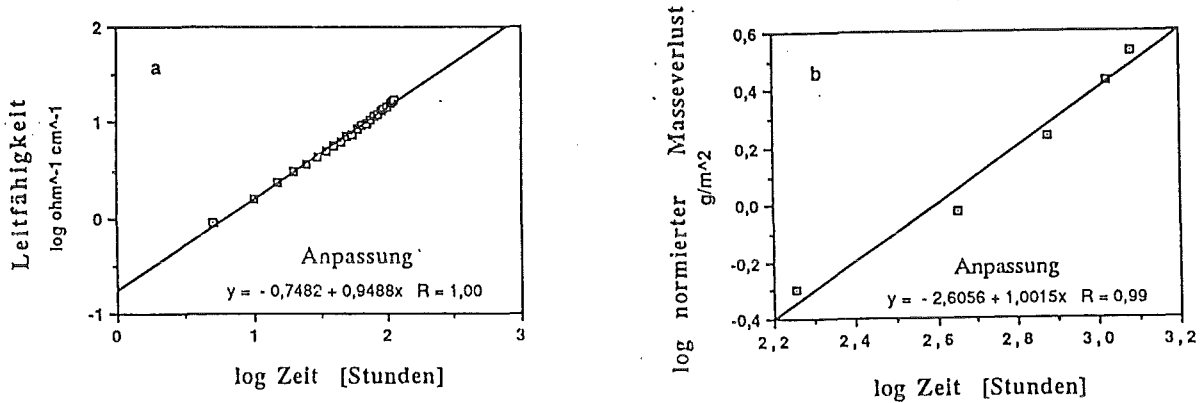


Abbildung 55 (links): Korrosion des LIP-Glases C1 in Wasser bei  $90^\circ\text{C}$ : Integrale spezifische elektrische Leitfähigkeit für ein offenes System (vor jedem Lösungswechsel gemessene Leitfähigkeitswerte summiert). Nach Lutze und Schubert (1988).

Abbildung 56 (rechts): Normierter Masseverlust. Soxhlettest ( $100^\circ\text{C}$ ). Nach Lutze und Schubert (1988).

In Abbildung 57 sind die Ergebnisse für das geschlossene System ohne Lösungserneuerung dargestellt. Das LIP-Glas war mit P-32 radioaktiv markiert. Die obere Kurve gehört zu einem Experiment, in dem das Glas ca. 200 Stunden in deionisiertem Wasser bei  $90^\circ\text{C}$  korrodiert wurde. Im Falle der unteren Kurve wurde das Glas bei derselben Temperatur in einer Lösung korrodiert, die vor dem Versuch mit  $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$  (Bodenkörper) gesättigt wurde. Die Steigung der oberen Kurve ist konstant ( $\text{tg}\alpha = 1$ ) in den ersten 20 Tagen vor dem Abbiegen. Die Korrosionsrate wurde für diesen Teil der Kurve zu  $5 \cdot 10^{-2} \text{ gm}^{-2} \text{ d}^{-1}$  berechnet, in guter Übereinstimmung mit dem aus den Masseverlusten berechneten Wert. Der Aktivitätsanstieg, d. h. die Korrosion in der gesättigten Lösung ist vergleichsweise gering (logarithmische Skala!). Die Messungen konnten nicht über längere Zeiten fortgesetzt werden, da die Halbwertszeit des P-32 nur 14 Tage beträgt.

Die Abbildung 58 zeigt Korrosionsergebnisse für ein mit Pb-210 dotiertes Glas im geschlossenen System. Der Verlauf der Kurven (zwei Parallelversuche) entspricht qualitativ und quantitativ dem des Phosphors in Abbildung 56.

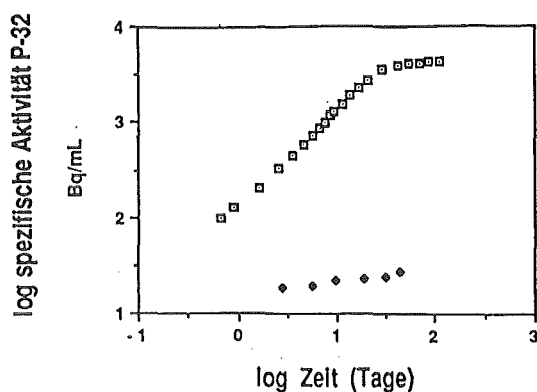


Abbildung 57: Korrosion eines mit P-32 radioaktiv markierten Phosphatglases im geschlossenen System (90°C). Obere Kurve: reines Wasser; untere Kurve: mit  $Pb_3(PO_4)_2$  gesättigte Lösung. Nach Lutze und Schubert (1988).

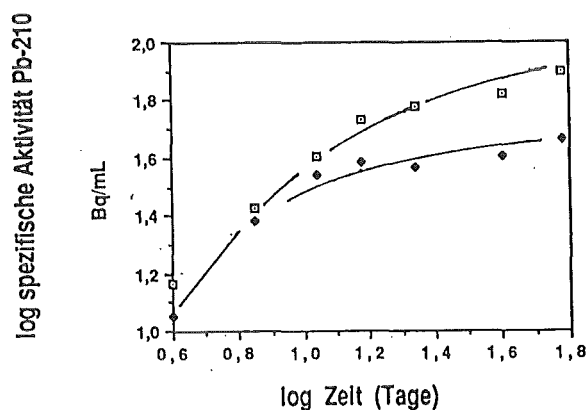


Abbildung 58: Korrosion des mit Pb-210 radioaktiv markierten LIP-Glases C1 in Wasser bei 90°C. Nach Lutze und Schubert (1988).

Abbildung 59 zeigt die Ergebnisse für ein mit Cs-137 radioaktiv markiertes Glas. Der Verlauf der beiden oberen Kurven (zwei Parallelversuche) entspricht dem des Phosphors (Abbildung 57) und des Bleis (Abbildung 58). Die unteren Kurven (zwei Parallelversuche) zeigen, daß auch in gesättigter  $Pb_3(PO_4)_2$ -Lösung der Fortgang der Korrosionsreaktion nach längerer Zeit meßbar wird. Daß der Anstieg erst nach ca. 50 Tagen sichtbar wird, liegt an der kleinen Korrosionsrate. Anfänglich wird spontan etwas Aktivität an die Lösung abgegeben (gilt für jedes Radionuklid), die den Zuwachs in den ersten Tagen maskiert. Die Anzahl der vorhandenen Daten erlaubt es nicht, aus den Ergebnissen für Cs eine Korrosionsrate für das Glas in gesättigter  $Pb_3(PO_4)_2$ -Lösung zu berechnen.

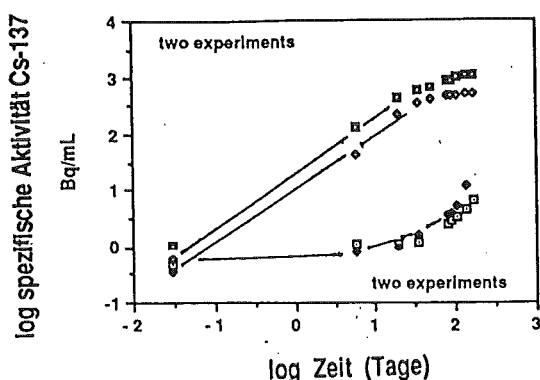


Abbildung 59: Korrosion eines mit Cs-137 radioaktiv markierten Phosphatglases im geschlossenen System (90°C). Obere Kurven: reines Wasser; untere Kurve: mit  $Pb_3(PO_4)_2$  gesättigte Lösung. Nach Lutze und Schubert (1988).

In Abbildung 60 sind die Ergebnisse der Abbildungen 57 bis 59 zusammengefaßt. Aufgetragen ist der aus den Lösungsanalysen berechnete normierte Masseverlust  $NL_i$  als Funktion der Zeit. Man sieht, daß der Glasbildner Phosphor in derselben Menge in Lösung geht wie Blei und Cäsium. Folglich ist die Auflösung des LIP-Glases in einem offenen System kongruent. Die mittlere Rate beträgt bei 90°C  $R = (4,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-2} \text{ gm}^{-2}\text{d}^{-1}$ .

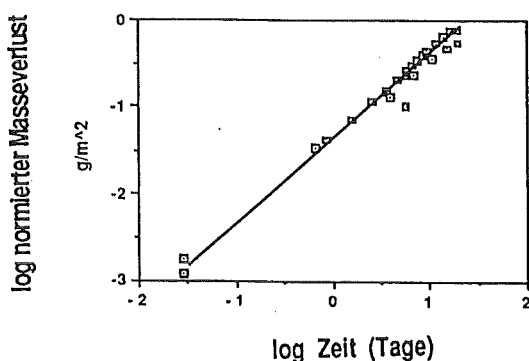


Abbildung 60: Korrosion des LIP-Glases C1 in Wasser bei 90°C. Normierter Masseverlust  $NL_i$  für die Elemente P, Pb und Cs als Funktion der Zeit. Nach Lutze und Schubert (1988).

Das Abflachen der Kurven für Phosphor und Blei in den Abbildungen 57 und 58 fällt mit der Bildung von  $Pb_3(PO_4)_2$  zusammen, was sich anhand des Löslichkeitsprodukts für diese Verbindung zeigen läßt. Infolgedessen wird die weitere Auflösung des Glases durch diese Elemente nicht mehr angezeigt. Das Abflachen der

(oberen) Kurven für Cäsium in Abbildung 59 wird hingegen als Indikator für den weiteren Verlauf der Glasauflösung angesehen (siehe hierzu die ergänzenden Untersuchungen von Lutze und Schubert 1988). Da Cäsium als lösliches Element dennoch denselben Kurvenverlauf wie Phosphor und Blei zeigt, bedeutet dies, daß die Korrosionsrate des LIP-Glases bei Erreichen der Sättigungskonzentration für Blei und Phosphor kleiner wird. Folglich ist die Rolle der Pb- und/oder P-Spezies in Lösung beim Auflösungsmechanismus zu untersuchen. Experimente mit Cs-dotiertem Glas in Wasser unter Zusatz von  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  oder  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  haben gezeigt, daß sowohl die Pb- als auch die P-Spezies die Korrosionsrate stark erniedrigen. Hingegen ist  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  mechanismusunwirksam.

Im Falle der Borosilicatgläser ist  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  die mechanismuswirksame Spezies, die die Korrosionsrate kontrolliert (Kapitel 4). Nach Erreichen der Kieselsäuresättigung bleibt eine Restaffinität übrig, die zur weiteren Auflösung des Glases führt, was durch die langsame Zunahme der Konzentration des löslichen Elements Bor in Lösung angezeigt wird. Bei den Phosphatgläsern scheinen ähnliche Verhältnisse vorzuliegen. Die durch Cäsium in Lösung angezeigte Korrosionsrate nimmt beim Erreichen bestimmter Blei- und Phosphorkonzentrationen in Lösung ab. Die kritische Phosphat-Konzentration liegt in der Größenordnung von 1 ppm (100 ppm für die entsprechende Spezies beim Borosilicatglas). Über die Wechselwirkung dieser Spezies mit der Glasoberfläche und über den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt lassen sich gegenwärtig noch keine Aussagen machen.

Ein Vergleich der Korrosionsvorgänge beim LIP-Glas mit denen beim Borosilicatglas (in Wasser bei  $90^\circ\text{C}$ ) ergibt folgendes Bild:

- a) in einem offenen System (hochverdünnte Lösung) lösen sich beide Glassorten kongruent auf;
- b) im geschlossenen System nehmen die Korrosionsraten mit der Zeit ab;
- c) durch Erreichen von Löslichkeitsgrenzen im geschlossenen System bilden sich bei beiden Gläsern kristalline Alterationsprodukte auf den Glasoberflächen;
- d) die größere hydrolytische Beständigkeit des Phosphatglases beruht auf der geringeren Vorwärtsrate des Phosphatglases (Unterschied mindestens ein Faktor 20) und auf der niedrigeren

Konzentration für die kritische Spezies (P-Spezies?), die erreicht werden muß, damit die Korrosionsrate abnimmt. Im Falle des LIP-Glases braucht also weniger Glas in einem gegebenen Lösungsvolumen aufgelöst werden als beim Borosilicatglas.

### 3 Zusammenfassung

Mit den spaltprodukthaltigen Blei-Eisen-Phosphatgläsern (LIP-Gläser) ist eine neue Gruppe von Gläsern entdeckt worden, die als Alternative zu den Borosilicatgläsern interessant sein können. Dies gilt allerdings mit Einschränkungen. Die LIP-Gläser sind weniger korrosiv als die früher untersuchten und dann verworfenen Natriumphosphatgläser. Ihre Herstellungstemperaturen sind um ca. 100°C niedriger als die der Borosilicatgläser. LIP-Gläser lassen sich unter technisch realisierbaren Bedingungen abkühlen, ohne zu kristallisieren und haben zumindest in Wasser bei 90°C eine deutlich höhere hydrolytische Beständigkeit als die entsprechenden Borosilicatgläser. Bei höheren Temperaturen geht diese höhere Stabilität in Wasser, aber insbesondere und unabhängig von der Temperatur in NaCl-Lösung verloren. Unter hydrothermalen Bedingungen (bis 190°C) sind die Borosilicatgläser, besonders in Salzlösungen, wesentlich stabiler. Die Phosphatgläser lösen sich in NaCl-Lösung in relativ kurzer Zeit auf, so daß sie als Abfallform in einem Endlager für radioaktive Abfälle in einem Salinar nicht in Betracht kommen. Der Stabilitätsvorteil dürfte aber bei Lagerung in granitischer Umgebung bei niedrigen Temperaturen zum Tragen kommen.

Der Kenntnisstand über den Korrosionsmechanismus der LIP-Gläser ist wesentlich geringer als der für die Borosilicatgläser. Entsprechende experimentelle Arbeiten sind wissenschaftlich reizvoll und könnten im Zusammenhang mit den sicherlich noch über längere Zeit fortzusetzenden Arbeiten zur Langzeitkorrosion der Borosilicatgläser durchgeführt werden. Die Bedeutung der LIP-Gläser als Abfallform für radioaktive Abfälle ist gering. Die Herstellung von LIP-Gläsern im technischen Maßstab ist nie in Angriff genommen worden. Hierfür bestehen auch in absehbarer Zukunft keine Aussichten, da die Verglasungstechnologie für Borosilicatglas verfügbar und im Einsatz ist.



### **III Glas oder keramische Abfallformen für nichtradioaktive Abfälle ?**

#### **1 Einleitung**

Im ersten und zweiten Kapitel wurde über die Konditionierung von hochradioaktiven flüssigen Abfällen durch Verschmelzen mit Glasbildnern (Verglasung) berichtet. Entsprechende großtechnische Verglasungsanlagen sind seit einiger Zeit im Einsatz, andere sind im Bau. Die in Stahlbehältern abgefüllte Glasschmelze wird nach Abkühlung in Gebäuden mit entsprechender Strahlenabschirmung zwischengelagert und in nicht zu ferner Zukunft im tiefen Untergrund endgelagert.

Im dritten Teil soll geprüft werden, inwieweit das aus der Nukleartechnik über Abfallformen erworbene Wissen für die Behandlung von nichtnuklearen Abfällen, insbesondere zur Verglasung, nutzbar gemacht werden kann, da der Weg der Verglasung bereits eingeschlagen worden ist. Mit chemisch-toxischen Abfällen sind hier nur solche gemeint, die sich durch Schmelzen, Sintern oder Heißpressen in ein Glas oder in eine Keramik überführen lassen. Das sind insbesondere Müllverbrennungsgaschen, Filterstäube, Flugaschen, Kesselaschen, Ofenschlacken etc., denen unter bestimmten Bedingungen auch Klärschlämme zugemischt werden können. Eine offene Deponierung dieser Rückstände dürfte in absehbarer Zukunft nicht mehr oder nur noch in sehr begrenztem Umfange möglich sein, da die durch Regenwasser ausglaugten Schwermetalle eine zunehmende Gefährdung der Umwelt darstellen.

Eigene Arbeiten zur Entwicklung und Charakterisierung entsprechender Abfallformen liegen noch nicht vor. Die Ausführungen in diesem Kapitel werden sich deshalb damit befassen, Bezüge zur Behandlung nuklearer Abfälle aufzuzeigen und Themen anzusprechen, deren Bearbeitung im Hinblick auf die Verglasung nichtnuklearer Abfälle und die Charakterisierung der Endprodukte wichtig erscheinen. Erste experimentelle Untersuchungen über Verglasung, Glasrezepturen und zur Beurteilung der hydrolytischen Beständigkeit der Produkte sind vom Verfasser und seinen Mitarbeitern begonnen worden.

Die Herstellung von Gläsern als Matrix für radioaktive Abfälle ist zwar Stand der Technik, bedeutet aber nicht, daß es keine Alternativen gibt. Im Laufe der letzten 30 Jahre wurde eine Vielzahl von Abfallformen entwickelt, von denen allerdings bis heute keine zum Einsatz gekommen ist. Die aussichtsreichste Alternative zum Schmelzglas ist Sinterglas (Caneiro et al. 1985, 1987; Gahlert und Ondracek 1988; Ondracek und Toscano 1984, die beste stoffliche Alternative zur Glasmatrix sind mehrphasige Keramiken (Bauer et al. 1983, 1987; Ondracek 1983, 1986, 1987), von denen eine unter dem Namen SYNROC besonders bekannt geworden ist. Eine Demonstrationsanlage zur Herstellung von SYNROC ist in Lucas Heights in Australien in Betrieb. Andere, nicht minder interessante keramische Produkte für radioaktive Abfälle sind sogenannte "maßgeschneiderte Keramiken" (Tailored Ceramics von A. B. Harker, p. 335, in Lutze und Ewing 1988), die mit bis zu 86 Gew% Abfallstoffen hergestellt wurden und billige Zuschlagstoffe ( $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ) enthalten, mit denen die mineralischen Wirtsphasen gebildet werden. Derartig hohe Abfallanteile sind sicherlich attraktiv, wenn es um die Konditionierung nichtradioaktiver Stoffe geht. Eine umfassende Darstellung von "alternativen Abfallformen" findet man in einer von Lutze und Ewing (1988) herausgegebenen Buchveröffentlichung. Darin sind auch ein Vergleich von Materialeigenschaften und Anmerkungen zur Frage enthalten, warum Borosilicatglas als einzige Abfallform eingesetzt wird.

Im Laufe der Entwicklung dieser Abfallformen und ihrer Herstellungsverfahren und durch die Untersuchung ihrer Eigenschaften, insbesondere ihrer hydrolytischen Beständigkeit über lange Zeiten, ist ein erhebliches Grundlagenwissen geschaffen worden, das in der obengenannten Buchveröffentlichung dokumentiert ist.

Dieses Wissen bildet eine Informationsquelle, die für die Entwicklung von Abfallformen und Konditionierungsverfahren für bestimmte chemisch-toxische Abfälle genutzt werden sollte. Außerdem sind eine Reihe von Testverfahren entwickelt und angewendet worden, die zur Charakterisierung nicht nuklearer Abfallformen eingesetzt werden können. Mit diesen Verfahren kann die Umweltverträglichkeit der Produkte unter praktisch allen bei der Lagerung oder Wiederverwendung vorkommenden physikalisch-chemischen Bedingungen getestet werden. Auch der Einsatz natürlicher Analoga zur Beschreibung des Langzeitverhaltens von Abfallformen kann übernommen werden.

## 2 Stand der Entwicklung

Zunächst muß zur Kenntnis genommen werden, daß bereits verschiedene Verfahren zur Konditionierung chemisch-toxischer Abfallstoffe seit einer Reihe von Jahren entwickelt und im Techniksmaßstab erprobt werden (vgl. z. B. Handbuch zum Seminar "Emissionsminimierung und Reststoffentsorgung", Düsseldorf, 12.u.13.4.89, VDI-Kommission Reinhaltung der Luft, VDI-Gesellschaft Energietechnik). Die einzelnen Verfahren lassen sich unter Schmelz-, Sinter- und Verglasungsverfahren zusammenfassen. Allen Verfahren gemeinsam ist, daß eine Zerstörung der organischen Stoffe (Dioxine und Furane) durch thermische Zersetzung und Vermeidung der Rückbildung angestrebt bzw. erreicht wird. Bei den Schmelz- und Sinterverfahren wird, im Gegensatz zum eigentlichen Verglasungsverfahren (siehe unten), eine weitgehende Abtrennung der umweltgefährdenden Schwermetalle durch Erhitzen der Aschen und Stäube durchgeführt und gleichzeitig ein glasiger Rückstand erzeugt, der endgelagert oder als Wirtschaftsgut wiederverwendet werden kann. Der glasige Rückstand enthält die nicht abgetrennten Metalle und hat eine im Vergleich zum Ausgangsmaterial hohe hydrolytische Beständigkeit. Die abgetrennten Bestandteile bilden einen an Schwermetallverbindungen (Chloride) angereicherten Feinstaub, der möglichst an Hütten zur Aufarbeitung abgegeben werden soll. Die Abgasbehandlung kann bzw. soll von der den Ausgangsstoff erzeugenden Anlage (z. B. Müllverbrennungsanlage) übernommen werden.

Beim Verglasungsverfahren (Sorg et al. 1989) wird keine Abtrennung der Schwermetalle, sondern ihre Verglasung angestrebt. Die Aschen und Stäube werden, je nach Si-Gehalt, entweder direkt oder unter Zuschlag von Glasscherben in ein endlagerfähiges oder wiederverwendbares Produkt (Glas) überführt. Die Abgase können rezykliert werden, so daß nur noch ein kleiner Teil gereinigt werden muß. Aufgrund der hohen Schwefel- und Chloranteile in den Aschen und Stäuben ist es bisher nicht gelungen, ausschließlich Glas herzustellen. Wegen der zu geringen Löslichkeit der Gläser für S und Cl reichert sich auf der Oberfläche der Glasschmelze eine als Galle bekannte spezifisch leichtere Schmelze an, die von Zeit zu Zeit abgelassen werden muß. Ihr Anteil beträgt 5 Gew%, bezogen auf die Abfallmenge. Hier müßten Sinterglasverfahren Vorteile bieten (Bauer et al. 1987; Gahlert u. Ondracek 1988; Ondracek u. Toscano 1984).

Die Qualität der Endprodukte wird bisher nach recht

einfachen Schnelltests beurteilt, z. B. nach dem sog. Schweizer Auslaugtest (Entwurf, Eluat-Test für die Zulassung anorganischer Reststoffe zu Deponien Typ Endlager. Bundesamt für Umweltschutz Bern, Dez. 1986). Dazu wird das Produkt, so wie es gelagert oder weiterverwendet werden soll, in der zehnfachen Menge deionisierten Wassers bei Raumtemperatur ausgelaugt. Das Wasser ist mit CO<sub>2</sub> gesättigt (pH-Wert 4 bis 4,5). CO<sub>2</sub> wird während des Tests kontinuierlich eingeblasen. Dadurch soll ein Zeitraffereffekt gegenüber der Elution auf der Deponie erreicht werden. Nach festen Zeiten (24 und 48 h) wird das Eluat analysiert und das Wasser vollständig erneuert. Das untersuchte Produkt ist "umweltverträglich", wenn die so bestimmten Konzentrationen an umweltgefährdenden Metallionen eine Einleitung des Eluats in ein Gewässer zulassen.

### **3 Zur Auswahl von Abfallformen**

Bei der Ausbeutung des Wissens über radioaktive Abfallformen steht zunächst die Frage im Vordergrund, welche Abfallform für die nichtnuklearen Abfälle die am besten geeignete sein könnte. Im Hinblick auf eine Auswahl werden die wesentlichen Merkmale radioaktiver und nichtradioaktiver Abfälle gegenübergestellt. Mit radioaktiven Abfällen sind hier nur diejenigen gemeint, die bei der Auflösung des abgebrannten Kernbrennstoffs in einer Wiederaufarbeitungsanlage anfallen (abgekürzte Bezeichnung für diesen Abfall = HAW), denn nur für diese wurden Gläser und Keramiken als Wirtsmaterialien entwickelt.

#### Radioaktive Abfälle:

- R1. Der HAW liegt in salpetersaurer Lösung vor und enthält säureunlösliche Bestandteile, z. B. Edelmetallegierungen. Die qualitative Nuklidzusammensetzung kann als bekannt vorausgesetzt werden. Die absoluten Mengen und Aktivitäten können aufgrund der Geschichte des Brennstoffs berechnet werden. Die nichtradioaktiven Zusätze (z. B. Na, Al, Fe) müssen durch Messung erfaßt werden.
- R2. HAW ist nicht nur wegen seiner chemisch- und radiotoxischen

Inhaltstoffe und der über Jahrhunderte andauernden Selbsterhitzung, sondern auch wegen der intensiven, energiereichen Strahlung gefährlich;

- R3. bei hohen Temperaturen sind einige Radionuklide flüchtig, so daß eine hochwirksame Abgasreinigung und weitgehende Rezyklierung der verdampften oder mitgerissenen Stoffe zwingend ist;
- R4. HAW in salpetersaurer Lösung fällt in Mengen von größenordnungsmäßig  $10^5$  kg/a an (diese Zahl bezieht sich auf eine deutsche 350 jato Wiederaufarbeitungsanlage);
- R5. aufgrund der chemischen Zusammensetzung der Abfälle ist die Möglichkeit einer Verarbeitung zu glasigen oder keramischen Abfallformen unter Verwendung von Zuschlagstoffen gegeben;
- R6. eine Weiterverwendung von HAW, konditioniert oder unkonditioniert, ist, von einigen früheren Ausnahmen abgesehen (Abtrennung von Sr und Cs für Strahlen- bzw. Energiequellen), ausgeschlossen;
- R7. wegen der Strahlung kann konditionierter HAW oberirdisch nur in abgeschirmten Behältern und speziell dafür konstruierten Gebäuden zwischengelagert werden;
- R8. radioaktive Abfälle müssen in Endlagern deponiert werden, die gegenüber der Biosphäre abgeschlossen sind, was durch Unterbindung des Wasserzutritts oder durch hinreichend geringe Freisetzung, Fließgeschwindigkeiten des Wassers und Retardation der Radionuklide in der Geosphäre erreicht werden muß;
- R9. wirtschaftliche Gesichtspunkte spielen bei der Konditionierung eine geringere Rolle als bei anderen Abfällen, da der Anteil an den gesamten Brennstoffkreislaufkosten klein und der Wert des Wirtschaftsgutes "Strom" hoch ist.

#### Nichtradioaktive Abfälle:

- N1. Die Abfälle sind heterogen in ihrer Zusammensetzung. Sie sind weitgehend wasserfrei, können aber organische Reststoffe enthalten;
- N2. die Abfälle bestehen je nach Herkunft mehr oder weniger aus Silicaten, Alumosilicaten, Eisen- und Aluminiumoxiden und Salzen wie Chloride und Sulfate der Alkalien (Na, K) und Erdalkalien (Ca, Mg). Sie enthalten Schwermetalle (z. B. Hg,

Sn, Zn, Pb, Cd) in unterschiedlichen absoluten und relativen Konzentration und in verschiedenen chemischen Verbindungen. Einige Bestandteile liegen mindestens teilweise in wasserlöslicher Form vor;

- N3. einige Schwermetalle sind bei höheren Temperaturen flüchtig (z. B. Hg, Cd, Pb), so daß die Konditionierung durch Schmelzen oder Sintern eine Abgasreinigung notwendig macht und das Abgaskondensat zur Vermeidung von Sekundärabfällen rezykliert werden muß;
- N4. es fallen Mengen in der Größenordnung  $10^9$  kg/a an; die Deponieflächen sind begrenzt, insbesondere, wenn die Abfälle in unkonditionierter Form gelagert werden sollen, ohne die Umwelt mit ausgelaugten Bestandteilen zu belasten;
- N5. aufgrund der chemischen Zusammensetzung der Abfälle ist die Möglichkeit einer Verarbeitung zu glasigen oder keramischen Abfallformen unter Verwendung von Zuschlagstoffen gegeben. Aschen können ggfls. auch ohne Zuschlagstoffe in glasartige Produkte überführt werden;
- N6. da der konditionierte Abfall nur eine gegenüber dem Rohabfall verbesserte hydrolytische Beständigkeit aufweisen braucht, bietet sich neben der Lagerung die Verwendung des Produkts als Wirtschaftsgut an. Dazu muß die Abfallform bestimmten Anforderungen genügen, die durch gesetzliche Vorschriften (Trinkwasserverordnung) festgelegt sind;
- N7. wirtschaftliche Gesichtspunkte spielen bei der Konditionierung sowohl im Hinblick auf die Lagerung als auch auf die Rezyklierung eine wichtige Rolle, wobei die Preisentwicklung für die Endlagerung von unkonditioniertem Abfall ein wichtiger Faktor sein wird.

In den Punkten R1 und N1, N2 werden Angaben zur Zusammensetzung der beiden Abfallarten gemacht. Die Punkte R2, R6, R7 und R8 sind für die radioaktiven Abfälle typisch und nicht mit anderen Abfällen vergleichbar. N6 ist ein besonderes Merkmal für Aschen etc. Für den Vergleich der Abfälle und damit für die Auswahl von Abfallformen aus der Palette der bekannten Gläser und Keramiken wesentlich sind die Punkte R5 und N5, R3 und N3, R4 und N4, R9 und N7.

In R5 und N5 wird nocheinmal zum Ausdruck gebracht, daß sich beide Abfallarten unter Verwendung bestimmter Zuschlagstoffe verglasen oder in Keramiken überführen lassen. In R3 und N3 wird auf die in beiden Fällen notwendige Abgasbehandlung hingewiesen. Im Falle der Aschen kann die Flüchtigkeit einzelner Schwermetalle zu deren Abtrennung und Wiederaufarbeitung genutzt werden. Bei dem Abtrennungsprozeß entsteht zwangsläufig ein glasiges Endprodukt (80 - 90 Gew% der Ausgangsmenge), das eine konditionierte Abfallform darstellt.

Die Punkte R4 und N4 sowie R9 und N7 sind die eigentlich für die Produktauswahl und das Konditionierungsverfahren entscheidenden Vergleichskriterien. Die hohen spezifischen Kosten für die Verfestigung und Konditionierung der vergleichsweise kleinen Mengen (R4) an hochradioaktiven Abfällen in abgeschirmten und fernbedienten Anlagen ist einerseits zwingend, erlaubt aber andererseits aufgrund von R9 (Wirtschaftlichkeit) grundsätzlich eine erhebliche Flexibilität in der Auswahl der Produktform (Borosilicatglas, Phosphatglas, maßgeschneiderte Keramiken oder SYNROC), auch wenn davon mehr aus administrativen als aus wissenschaftlich-technischen Gründen bisher kein Gebrauch gemacht worden ist (Hench et al. 1979, 1980, 1981, 1984, und Bernadzikowski 1982). Die Kombination von Punkt N4 mit N7, d. h. die Verarbeitung von vergleichsweise außerordentlich großen Mengen nichtradioaktiver Abfälle zu möglichst niedrigem Preis zwingt dazu, die Verglasung und damit die Abfallform Glas aus der Verfahrens- und Produktpalette zu wählen. Während bei den Verglasungsverfahren die Alternative zwischen Schmelzen und Sintern noch diskutiert werden kann, bleiben bei der Produktauswahl nur die Silicatglaser übrig, da einerseits die in Frage kommenden Abfälle selbst schon mehr oder weniger Silicium (Tabelle 19) enthalten und weil billige Zuschlagstoffe wie Glasscherben oder Phonolith (Sorg et al. 1989) zur Verfügung stehen, um den  $\text{SiO}_2$ -Gehalt der Endprodukte auf 45 - 50 Gew% anzuheben. Das Verglasungsverfahren hat gegenüber dem Sintern den Vorteil, daß das Endprodukt im Falle einer Verwendung als Wirtschaftsgut leicht in fast beliebige, gebrauchsfertige Form gebracht werden kann. Die Glasschmelze kann z. B. durch Ausgießen in Wasser preiswert zu einem Granulat gemacht werden. Nachteilig beim Schmelzen ist die erhöhte Flüchtigkeit, die zu höherem Aufwand bei der Abgasbehandlung zwingt.

#### 4 Materialuntersuchungen - Ein Ausblick

Obwohl der Verglasungsprozeß der ascheartigen Rückstände sehr der Fabrikation handelsüblicher Gläser ähnelt, sind gewisse Ähnlichkeiten auch zur Verglasung von radioaktiven Abfällen zu erkennen. Dazu gehören die Rückführung der Abgase in die Einspeisevorrichtung und die beim Schmelzen auftretende stabile Entmischung, die bei den Aschen ihre Ursache in deren hohem Schwefelgehalt, bei den radioaktiven Abfällen im hohen Molybdängehalt hat. In beiden Fällen werden Löslichkeiten überschritten, die zur Bildung von molybdat- bzw. sulfatreichen Schmelzen führen.

Ein Beispiel für die Zusammensetzung eines Filterstaubs ist in Tabelle 19 gegeben (Vogg und Stieglitz 1986).

Si	16,7	Zn	1,6	Cu	0,11	As	100ppm	CO <sub>3</sub>	1,2
Ca	8,9	Mg	1,3	Mn	800ppm	Hg	20ppm	F	1,2
Al	8,2	Ti	0,7	Cr	810ppm	Rest O	36,3	PO <sub>4</sub>	0,02
K	3,3	Pb	0,53	Sb	580ppm	Rest C	4,2	NO <sub>3</sub>	0,01
Fe	3,0	Ba	0,28	Cd	280ppm	SO <sub>4</sub>	8,2		
Na	2,0	Sn	0,18	Ni	140ppm	Cl	3,0		

Tabelle 19: Zusammensetzung von Filterstaub. Angaben in Gew%.  
Nach Vogg und Stieglitz (1986).

Hier fällt sofort der mit 8,2 Gew% hohe Sulfatgehalt auf. Nimmt man an, daß dieser Staub verglast werden soll, so wäre der Si-Gehalt von 16,7 Gew% (entsprechend 35,8 Gew% SiO<sub>2</sub>) um 25 bis 30% anzuheben, damit ein ausreichend hydrolytisch beständiges Glas mit ca. 45 Gew% SiO<sub>2</sub> entsteht, das hypothetisch ca. 6 Gew.% SO<sub>4</sub> enthalten würde. Dieser Wert überschreitet die bekannte Löslichkeit, so daß es zur Bildung von Galle kommt, auch wenn die Löslichkeit etwas mit der Glaszusammensetzung und den Herstellungsbedingungen variiert.

Im Falle der radioaktiven Abfälle konnte das Problem durch Erniedrigung des Verhältnisses von Abfalloxiden zu Zuschlagstoffen gelöst werden. Diese Möglichkeit verbietet sich bei den nichtnuklearen Abfällen aus wirtschaftlichen Gründen. Andererseits



ist die Galle ein unerwünschtes Nebenprodukt, dessen Unterdrückung erstrebenswert ist.

Da die Galle im Schmelzofen mit den noch nicht verglasten Komponenten und mit der Glasschmelze im Kontakt steht, enthält die schwefelhaltige Phase auch Schwermetalle, deren Gehalt allerdings gering sein soll (Sorg et al. 1989). Wegen der Wasserlöslichkeit dieser Phase wäre eine (teure) Endlagerung unter Tage erforderlich. Es erscheint also lohnenswert, über Möglichkeiten zur Verminderung der auftretenden Mengen an Galle durch Modifizierung der Glaszusammensetzung oder durch eine stabilisierende Nachbehandlung nachzudenken. Hier bieten sich verschiedene Wege an, z. B. die heterogene Einbindung in eine Sinterglasmatrix oder in eine andere hydrolytisch beständige Matrix wie  $\text{TiO}_2$ . Allerdings dürften hier die Kapazitäten der Matrix prohibitiv niedrig sein (<15 Gew%), sofern die dispergierte Phase (Galle) als isolierte Einzelteilchen vorliegen soll und aus wirtschaftlichen Gründen auf eine abfallfreie Randzone verzichtet werden muß. Auf  $\text{TiO}_2$ -Basis ist eine Abfallform von Adelhelm et al. (1988) entwickelt und von diesen Autoren ausführlich in Lutze und Ewing (1988) beschrieben worden. Welche Möglichkeiten sich als wirtschaftlich vertretbar erweisen, ist eine Frage der anfallenden Mengen und des Vergleichs mit den Kosten für untertägige Lagerung.

Auf dem Gebiet der Verglasung von Stäuben und Aschen erscheinen weitergehende Materialuntersuchungen sinnvoll und erforderlich, um einerseits die Betriebssicherheit der Schmelzanlagen zu erhöhen und andererseits, um die Endprodukte im Falle eines Einsatzes als Wirtschaftsgüter verwendungsgerecht zu charakterisieren. Untersuchungen der Molybdatphase haben, wie Tabelle 14 zeigt, ergeben, daß neben den Alkali- und Erdalkalimolybdaten und -sulfaten auch eine ganze Reihe anderer Elemente vorkommen, insbesondere Chromat. Aus diesem Grunde ist eine eingehende Charakterisierung der Galle notwendig.

In beiden Fällen kann auf Untersuchungsmethoden zurückgegriffen werden, die bei der Entwicklung und Charakterisierung von spaltprodukthaltigen Borosilicatgläsern angewendet wurden.

Aufgrund der starken Heterogenität der zu verglasenden Ausgangsstoffe ist nicht auszuschließen, daß bestimmte stoffliche Zusammensetzungen im Schmelzofen zu extremen Änderungen (Erhöhungen) der Viskosität der Glasschmelzen und damit zu

gravierenden Betriebsstörungen führen können. Entsprechende Hinweise sind bei ersten Laborversuchen erhalten worden (B. Luckscheiter, Kernforschungszentrum Karlsruhe, persönliche Mitteilung). Hier könnten gezielte Untersuchungen zum Einfluß einzelner Komponenten auf die Viskosität der Glasschmelze nützlich sein. Die Durchführung derartiger Experimente könnte so geschehen, wie in Abbildung 3 dargestellt und wie von Chick et al. (1981) und (1986) beschrieben. In diesen Arbeiten wird der Weg beschrieben, wie mit möglichst wenigen Experimenten ein hohes Maß an Sicherheit über den Verlauf der Viskosität als Funktion des Gehalts einer kritischen Komponente gewonnen werden kann. Ähnliche Untersuchungen wie zur Viskosität sollten auch zur Kristallisation der Gläser durchgeführt werden, um die Konstanz der Qualität des Endprodukts besser beschreiben zu können. Dazu gehört auch die Charakterisierung der kristallinen Phasen. Über die Einflüsse der Kristallisation auf die hydrolytische Beständigkeit wurde in Teil I berichtet.

Im Falle des Einsatzes der verglasten Abfälle als Wirtschaftsgut dürfte der Schweizer Auslaugtest nicht ausreichen, um die hydrolytische Beständigkeit des Produkts unter den vorhersehbaren Umwelteinflüssen zu charakterisieren. Insbesondere können keine Vorhersagen über die Langzeitbeständigkeit unter dem Einfluß verschiedener Witterungsbedingungen gemacht werden, wenn nicht zusätzliche bzw. andere Testmethoden eingesetzt werden.

In Teil I, Kapitel 4, sind die Kenngrößen der hydrolytischen Beständigkeit im einzelnen abgehandelt worden. Es erscheint deshalb sinnvoll, die Kenngrößen Strömungsgeschwindigkeit, Temperatur, Glasoberflächen/Lösungsvolumenverhältnis (S/V), pH-Wert der Lösung und Glaszusammensetzung in relevanten Grenzen zu variieren. Hierfür können die bekannten Testmethoden angewendet werden, die vom Materials Characterisation Center in USA zur Untersuchung der hydrolytischen Beständigkeit von spaltprodukt-haltigen Abfallformen (Gläsern und Keramiken) entwickelt wurden (DOE 1982). Ziel derartiger Untersuchungen sollte die Anpassung der Tests an die Aufgabenstellungen und die Entwicklung von Zeitrafferexperimenten zur schnellen und sicheren Beschreibung des Langzeitverhaltens ( $\approx 100$  Jahre) derartiger Gläser sein.

## 5 Zusammenfassung

Für bestimmte nichtnukleare Abfälle (Filterstäube, Kesselaschen etc.) sind Verfahren in der Entwicklung, die entweder die Verglasung des Abfalls als Ganzes oder die Verglasung und gleichzeitige Abtrennung der umweltgefährdenden Schwermetalle zum Ziel haben. Die glasigen Endprodukte sollen entweder endgelagert oder als Wirtschaftsgüter im Straßenbau oder anderswo Verwendung finden. Die abgetrennten Schwermetallverbindungen sollen zu Metallen aufgearbeitet werden.

Für nukleare Abfälle sind eine ganze Reihe von Abfallformen entwickelt worden, von denen bis heute allerdings nur eine, nämlich Borosilicatglas, praktische Anwendung gefunden hat. Die anderen Abfallformen könnten potentiell auch für die Konditionierung nichtnuklearer Abfälle interessant sein. Ein Vergleich der charakteristischen Merkmale der nuklearen und nichtnuklearen Abfälle zeigt jedoch, daß, anders als bei den radioaktiven Abfällen, aus wirtschaftlichen Gründen nur die Verglasung und damit Glas als Endprodukt in Frage kommen dürfte, von Sonderfällen abgesehen. Allerdings können eine Reihe von Untersuchungsmethoden zur besseren Charakterisierung der Glasschmelzen (Viskosität und Kristallisation) und der Endprodukte (hydrolytische Beständigkeit) aus dem Nuklearbereich übernommen werden. Insbesondere eine detaillierte Untersuchung der hydrolytischen Langzeitbeständigkeit dürfte im Hinblick auf den Einsatz der Endprodukte als Wirtschaftsgüter (z. B. als Baustoffe oder -zusatzstoffe) wichtig sein.

**Literaturhinweise**

- Aagaard, P. und H.C. Helgeson, 1982, Amer. J. Science 282, 237.
- Adelhelm C., C. Bauer, S. Gahlert und G. Ondracek in Lutze, W. und R. C. Ewing, 1988, Radioactive Waste Forms for the Future, North - Holland, Amsterdam, p. 393.
- Allemann, R.T., R.L. Moore und U.L. Upson, 1963, Treatment and Storage of High-Level Radioactive Wastes, Vienna 1962 (IAEA, Vienna) p. 217.
- Allen, C.C., 1982, Scientific Basis for Nuclear Waste Management V, Band 11, Berlin 1982, Hrsg. W. Lutze (North-Holland, New York) p. 37.
- Altenhein, F.K., W. Lutze und G. Malow, 1981, Scientific Basis for Nuclear Waste Management, Band 3, Boston 1980, Hrsg. J.G. Moore (Plenum Press, New York) p. 363.
- Amphlett, C.B., 1958, Fixation of Radioactivity in Stable, Solid Media, Baltimore 1957, TID 7550, p. 16.
- Amphlett, C.B., 1961, Treatment and Disposal of Radioactive Wastes in Int. Series of Monographs on Nuclear Energy (Pergamon Press, Oxford).
- Antonini, M., F. Lanza und A. Manara, 1979, Ceramics in Nuclear Waste Management, Cincinnati, CONF-790420, Hrsg. T.D. Chikalla und J.E. Mendel (Techn. Inform. Center) p.289.
- Arnold, G.W., C.J.M. Northrup und N.E. Bibler, 1982, Scientific Basis for Nuclear Waste Management V, Band 11, Berlin 1982, Hrsg. W. Lutze (North-Holland, New York) p. 357.
- Bähr, W.W., G. Höhle, R.H. Kröbel und W. Lins, 1984, Radioactive Waste Management, Band 2, Seattle 1983, IAEA-CN-43/446 (IAEA, Vienna) p. 239.
- Balukova, V.D. et al., 1983, Int. Conf. on Nuclear Power Experience, Band 3, Vienna 1982, IAEA-CN-42/100 (IAEA, Vienna) p. 167.
- Bancroft, A.R. und J.D. Gamble, 1958, CRCE-808, AECL NO. 718.
- Bancroft, A.R., 1960, Canad. J. Chem. Engineering 38, p. 19.
- Barkatt, Aa., Al. Barkatt, P.E. Pehrsson, P. Szoke und P.B. Macedo, 1981, Nuclear and Chemical Waste Management 2, p. 151.
- Barkatt, Aa., M.S. Boulos, Al. Barkatt, W.Sousanpour, M.A. Boroomand, P.B. Macedo und J.A. O'Keefe, 1984, Geochimica and Cosmochimica Acta 48, p. 361.
- Barkatt, Aa., W. Sousanpour, Al. Barkatt und M.A. Boroomand, 1984b, Scientific Basis for Nuclear Waste Management VII, Band 26, Boston 1983, Hrsg. G.L. McVay (North-Holland, New York) p. 689.

- Barkatt, Aa., P.B. Macedo, B.C. Gibson und C.J. Montrose, 1985, Scientific Basis for Nuclear Waste Management VIII, Band 44, Boston 1984, Hrsg. C.M. Jantzen, J.A. Stone und R.C. Ewing (Mat. Res. Soc., Pittsburgh) p. 3.
- Barkatt, Aa., E.E. Saad, R. Adiga, W. Sousanpour, Al. Barkatt und S. Alterescu, 1986, Advances in Ceramics, Band 20, Nuclear Waste Management II, Chicago 1986, Hrsg. D.E. Clark, W.B. White und A.J. Machiels (Amer. Cer. Soc., Inc., Westerville, Ohio) p. 681.
- Bart, G., H.U. Zwicky, E.T. Aerne, Th. Graber, D. Z'berg und M. Tokiwai, 1987, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Band 84, Hrsg. J.K. Bates und W.B. Seefeldt, p.459.
- Barton, G.B., 1961, Fixation of Radioactivity in Stable, Solid Media, Book 2, Idaho Falls 1960, TID-7613, Hrsg. J.M. Morgan, Jr., D.K. Jamison und J.D. Stevenson, p. 461.
- Bates, J.K., L.J. Jardine und M.J. Steindler, 1982, Science 218, p. 51.
- Bates, J.K. und M.J. Steindler, 1983, Scientific Basis for Nuclear Waste Management VI, Band 15, Boston 1982, Hrsg. D.G. Brookins (North-Holland, New York) p. 83.
- Bauer C. und G. Ondracek, 1983, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Band 15, Hrsg. D. G. Brookind, p. 71
- Bauer, C., S. Gahlert und G. Ondracek, 1987, in "The Geological Disposal of High-Level Solid Waste in a TiO<sub>2</sub> Base Ceramic Matrix Provided with an Integrated Overpack", D. G. Brookins, Hrsg., Theophrastus Publications S. A., Athen, Griechenland, pp. 207, 229, 249 (Teil I, II und III).
- Belter, W.G., 1963, Treatment and Storage of High-Level Radioactive Wastes, Vienna 1962 (IAEA, Vienna) p. 3.
- Benedict, M., Th. H. Pigford und H. W. Levi, 1981, Nuclear Chemical Engineering, 2. Edition, McGraw - Hill Book Company New York.
- Bernadzikowski, T. A., Hrsg., 1982, The evaluation and selection of candidate high-level waste forms. USDOE/TIC-11611. National Technical Information Service, Springfield, Virginia.
- Bibler, N.E. und J.A. Kelley, 1978, DP-1482.
- Bibler, N.E., 1982, Scientific Basis for Nuclear Waste Management, Band 6, Boston 1981, Hrsg. S.V. Topp (North-Holland, New York) p. 681.
- Bickford, D.F. und C.M. Jantzen, 1984, Scientific Basis for Nuclear Waste Management VII, Band 26, Boston 1983, Hrsg. G.L. McVay (North-Holland, New York) p. 557.
- Blasewitz, A.G., G.L. Richardson, J.L. McElroy, J.E. Mendel und K.J. Schneider, 1973, Management of Radioactive Wastes from Fuel Reprocessing, Paris 1972, CONF-721107 (OECD-NEA, Paris) p. 615
- Boksay, Z., G. Bouquet und S. Dobos, 1968, Physics and Chemistry of Glasses 9, 69.

- Bonnaud, R., P. Cohen und C. Sombret, 1958, Proc. 2nd Int. Un Conf. PUAE, Band 18, P/1176, Geneva 1958, (UN Publication) p. 33.
- Bonnaud, R., 1961, Fixation of Radioactivity in Stable, Solid Media, Book 1, Idaho Falls 1960, TID-7613, Hrsg. J.M. Morgan, Jr., D.K. Jamison und J.D. Stevenson, p. 280.
- Bonnaud, R. und P. Rancon, 1963, Treatment and Storage of High-Level Radioactive Wastes, Vienna 1962 (IAEA, Vienna) p. 507.
- Bonnaud, R., Y. Kersale und L. Rozand, 1968, Energie Nucleaire Band (10,3), 201.
- Bonnaud, R., C. Sombret, L. Rozand, A. Barbe, P. Auchapt und J.A. Coste, 1975, AIChE Symposium Series 72 (154), 145.
- Bonnaud, R.A., N.R. Jacquet-Francillon und C.G. Sombret, 1980, Scientific Basis for Nuclear Waste Management, Band 2, Boston 1979, Hrsg. C.J.M. Northrup, Jr. (Plenum Press, New York) p. 117.
- Boult, K.A., J.T. Dalton, A.R. Hall, A. Hough und J.A.C. Marples, 1979, Ceramics in Nuclear Waste Management, Cincinnati, CONF-790420, Hrsg. T.D. Chikalla und J.E. Mendel (Techn. Inform. Center) p. 248.
- Boulton, J., 1978, Management of Radioactive Fuel Wastes: The Canadian Disposal Program, AECL-6314.
- Brezhneva, N.E., Y.N. Golovanov, S.N. Oziraner, A.A. Eremin und V.N. Rozanova, 1963, Treatment and Storage of High-Level Radioactive Wastes, Vienna 1962 (IAEA, Vienna) p. 441.
- Brezhneva, N.E., S.N. Oziraner, A.A. Minaev und D.G. Kuznetsov, 1976, Management of Radioactive Wastes from the Nuclear Fuel Cycle, Band II, Vienna 1976, IAEA-SM-207/109 (IAEA, Vienna) p. 85.
- Brezhneva, N.E., A.A. Minaev und S.N. Oziraner, 1979, Scientific Basis for Nuclear Waste Management, Band 1, Boston 1978, Hrsg. G.J. McCarthy (Plenum Press, New York) p. 43.
- Brodersen, K. und I. Larsen, 1966, Proc. Symp. on the Solidification and Long-Term Storage of Highly Radioactive Wastes, Richland 1966, CONF-660208, Hrsg. W.H. Regan, p. 197.
- Buckham, J.A. und J.A. McBride, 1963, Treatment and Storage of High-Level Radioactive Wastes, Vienna 1962 (IAEA, Vienna) p. 233.
- Buckwalter, C.Q. und L.R. Pederson, 1982, J. Amer. Ceram. Soc. 65, 431.
- Buelt, J.L., C.C. Chapman, S.M. Barnes und R.D. Dierks, 1979, Ceramics in Nuclear Waste Management, Cincinnati, CONF-790420, Hrsg. T.D. Chikalla und J.E. Mendel (Techn. Inform. Center) p. 107.
- Bunker, B.C. und G.W. Arnold, 1983, Scientific Basis for Nuclear Waste Management VI, Band 15, Boston 1982, Hrsg. D.G. Brookins (North-Holland, New York) p. 151.
- Burns, W.G., A.E. Hughes, J.A.C. Marples, R.S. Nelson und A.M. Stoneham, 1981, AERE-R 10189.

- Burns, W.G., A.E. Hughes, J.A.C. Marples, R.S. Nelson und A.M. Stoneham, 1982a, J. Nucl. Mater. 107, 245.
- Burns, W.G., A.E. Hughes, J.A.C. Marples, R.S. Nelson und A.M. Stoneham, 1982b, Scientific Basis for Nuclear Waste Management V, Band 11, Berlin 1982, Hrsg. W. Lutze (North-Holland, New York) p. 339.
- Burns, W.G., A.E. Hughes, J.A.C. Marples, R.S. Nelson und A.M. Stoneham, 1982c, Nature 295, p.130.
- Byers, C.D., M.J. Jercinovic, R.C. Ewing und K. Keil, 1985, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Band 44, Hrsg. C.M. Jantzen, J.A. Stone und R.C. Ewing, p. 583.
- Byers, C.D., R.C. Ewing und M.J. Jercinovic, 1986a, Advances in Ceramics, Band 20, Nuclear Waste Management II, Chicago 1986, Hrsg. D.E. Clark, W.B. White und A.J. Machiels (Amer. Cer. Soc., Inc., Westerville, Ohio) p. 733.
- Byers, C.D., M.J. Jercinovic und R.C. Ewing, 1986b, NUREG/CR-4842, ANL-86-46.
- Camara, B., W. Lutze und J. Lux, 1980, Scientific Basis for Nuclear Waste Management, Band 2, Boston 1979, Hrsg. C.J.M. Northrup, Jr. (Plenum Press, New York) p. 93.
- Cameron, D.J. und G.G. Strathdee, 1979, Ceramics in Nuclear Waste Management, Cincinnati, CONF-790420, Hrsg. T.D. Chikalla und J.E. Mendel (Techn. Inform. Center) p. 4.
- Caneiro, A., A. Montanero, G. Ondracek, A. Salomoni, E. H. Toscano, 1987, Mat. Chemistry and Physics 17-5, p.475.
- Caneiro, A. G. Ondracek und E. H. Toscano, 1985, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Band 44, Hrsg. C. M. Jantzen, J. A. Stone and R. C. Ewing, p. 817.
- Chapman, C.C. und J.L. Buel, 1980, Nucl. Techn. 49, 196.
- Chapman N.A., I.G. McKinley und J.A. Smellie, 1984, SKB KBS Technical Report 84-16.
- Chick, L.A. und C.Q. Buckwalter, 1980, PNL-3522.
- Chick, L.A., G.F. Piepel, W.J. Gray, G.B. Mellinger und B.O. Barnes, 1980a, Scientific Basis for Nuclear Waste Management, Band 2, Boston 1979, Hrsg. C.J.M. Northrup, Jr. (Plenum Press, New York) p. 175.
- Chick, L.A., G.L. McVay, G.B. Mellinger und F.P. Roberts, 1980b, PNL-3465.
- Chick, L.A., G.F. Piepel, G.B. Mellinger, R.P. May, W.J. Gray und C.Q. Buckwalter, 1981, PNL-3188.
- Chick, L.A. und R.P. Turcotte, 1983, PNL-4576.

- Chick, L.A. und L.R. Pederson, 1984, Scientific Basis for Nuclear Waste Management VII, Band 26, Boston 1983, Hrsg. G.L. McVay (North-Holland, New York) p. 635.
- Chick, L.A., R.O. Lokken, D.M. Strachan und W.M. Bowen, 1986, J. Amer. Ceram. Soc. 69, 114.
- Clark, W.E. und H.W. Godbee, 1963, Treatment and Storage of High-Level Radioactive Wastes, Vienna 1962 (IAEA, Vienna) p. 411.
- Coffman, F.E., 1984, Radioactive Waste Management, Band 1, Seattle 1983, IAEA-CN-43/192 (IAEA, Vienna) p. 59.
- Cohen, P., 1961, Fixation of radioactivity in Stable, Solid Media, Book 1, Idaho Falls 1960, TID-7613, Hrsg. J.M. Morgan, Jr., D.K. Jamison und J.D. Stevenson, p. 270
- Conradt, R., H. Roggendorf und H. Scholze, 1985, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Band 44, Hrsg. C.M. Jantzen, J.A. Stone und R.C. Ewing, p. 155.
- Conradt, R., H. Roggendorf und H. Scholze, 1986b, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Band 50, Hrsg. L.O. Werme p. 203.
- Cooley, C.R. und A.M. Platt, 1966, Proc. Symp. on the Solidification and Long-Term Storage of Highly Radioactive Wastes, Richland 1966, CONF-660208, Hrsg. W.H. Regan, p. 526.
- Cowan, R. und R.C. Ewing, 1986, Microanalysis - 1986, Hrsg. A.D. Romig, Jr. und W.F. Chambers (San Francisco Press, Inc. San Francisco) p. 131.
- Crovisier, J.L., J.H. Thomassin, T. Juteau, J.P. Eberhart, J.C. Touray und B. Baillif, 1983a, Geochimica et Cosmochimica Acta 47, 377.
- Crovisier, J.L., G. Ehret, J.P. Eberhart und T. Juteau, 1983b, Sci. Geol. Bull. 36, 187.
- Crovisier, J.L., B. Fritz, B. Grambow und J.P. Eberhart, 1986, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Band 50, Hrsg. L.O. Werme, p. 273.
- Dalton, J.T., K.A. Boulton, H.E. Chamberlain und J.A.C. Marples, 1981, Int. Sem. on Chemistry and Process Engineering for High-Level Liquid Waste Solidification, Jülich 1981, Jül-Conf-42, Band 1, Hrsg. R. Odoj und E. Merz, p. 515.
- Damette, G., S. Merlin und B. Vigreux, 1985, Nuclear Europe 2, p. 11.
- Dé, A.K., B. Luckscheiter, W. Lutze, G. Malow, E. Schiewer und S. Tymochowicz, 1976, Management of Radioactive Wastes from the Nuclear Fuel Cycle, Band II, Vienna 1976, IAEA-SM-207/11 (IAEA, Vienna) p. 63.
- Dé A. K., B. Luckscheiter, W. Lutze, G. Malow und E. Schiewer, 1976, Ceramic Bulletin, Band 55, p. 500



- Delage, F. und J. L. Dussossoy, 1990, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., im Druck.
- Dickin, A.P., 1981, Nature 294, p. 342.
- Dix, S., S. Halaszovich und V. Mirschinka, 1981, Int. Sem. on Chemistry and Process Engineering for High-Level Liquid Waste Solidification, Jülich 1981, Jül-Conf-42, Band 1, Hrsg. R. Odoj und E. Merz, p. 35.
- DOE, 1982, Nuclear Waste Materials Handbook, DOE/TIC-11400.
- Doremus, R.H., 1975, J. Non-Cryst. Solids 19, 137.
- Douglas, R.W. und M.M. El-Shamy, 1967, J. Amer. Ceram. Soc., 50, p. 1.
- Dran, J.C., M. Maurette und J.C. Petit, 1980a, Science 209, 1518.
- Dran, J.C., Y. Langevin, M. Maurette und J.C. Petit, 1980b, Scientific Basis for Nuclear Waste Management, Band 2, Boston 1979, Hrsg. C.J.M. Northrup, Jr. (Plenum Press, New York) p. 135.
- Dran, J.C., M. Maurette, J.C. Petit und B. Vassent, 1981a, Scientific Basis for Nuclear Waste Management, Band 3, Boston 1980, Hrsg. J.G. Moore (Plenum Press, New York) p. 449.
- Dran, J.C., Y. Langevin, M. Maurette, J.C. Petit und B. Vassent, 1982a, Scientific Basis for Nuclear Waste Management, Band 6, Boston 1981, Hrsg. S.V. Topp (North-Holland, New York) p. 651.
- Dran, J.C., Y. Langevin, M. Maurette und J.C. Petit, 1982b, Scientific Basis for Nuclear Waste Management, Band 6, Boston 1981, Hrsg. S.V. Topp (North-Holland, New-York) p. 717.
- Durham, R.W., 1958, Fixation of Radioactivity in Stable, Solid Media, Baltimore 1957, TID 7550, p. 8.
- Eliassen, R. und M.I. Goldman, 1961, Fixation of Radioactivity in Stable, Solid Media, Book 2, Idaho Falls 1960, TID-7613, Hrsg. J.M. Morgan, Jr., D.K. Jamison und J.D. Stevenson, p. 576.
- Elliot, M.N., J.R. Grover, W.H. Hardwick und K.D.B. Johnson, 1961, Fixation of Radioactivity in Stable, Solid Media, Book 1, Idaho Falls 1960, TID-7613, Hrsg. J.M. Morgan, Jr., D.K. Jamison und J.D. Stevenson, p. 220.
- Elliot, M.N., R. Gayler, J.R. Grover und W.H. Hardwick, 1963, Treatment and Storage of High-Level Radioactive Wastes, Vienna 1962 (IAEA, Vienna) p. 465.
- Engell, J.E. und G. Roed, 1982, Scientific Basis for Nuclear Waste Management, Band 6, Boston 1981, Hrsg. S.V. Topp (North-Holland, New York) p. 609.
- Ewing, R.C., 1979, Scientific Basis for Nuclear Waste Management, Band 1, Boston 1978, Hrsg. G.J. McCarthy (Plenum Press, New York) p. 57.
- Ewing, R.C. und R.F. Haaker, 1979, Natural Glasses: Analogues for Radioactive Waste Forms, Battelle PNL Report 2776/UC-70.

- Ewing, R.C., R.F. Haaker und W. Lutze, 1982, Scientific Basis for Nuclear Waste Management V, Band 11, Berlin 1982, Hrsg. W. Lutze (North-Holland, New York) p. 389.
- Ewing, R.C. und M.J. Jercinovic, 1987, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Band 84, Hrsg. J.K. Bates und W.B. Seefeldt, p. 67.
- Freude, E., B. Grambow, W. Lutze, H. Rabe und R.C. Ewing, 1985, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Band 44, Hrsg. C.M. Jantzen, J.A. Stone und R.C. Ewing, p. 99.
- Friedman, I. und R.L. Smith, 1960, American Antiquity 25, 476.
- Friedman, I., R.L. Smith und W.D. Long, 1966, Geological Soc. Amer. Bull. 77, 323.
- Friedman, I. und F.W. Trembour, 1978, American Scientist 66, 44
- Gahlert S. und G. Ondracek, 1988, in "Radioactive Waste Forms for the Future", Hrsg. W. Lutze und R. C. Ewing, North-Holland Publ. Comp., p. 161.
- van Geel, J., H. Eschrich, W. Heimerl und P. Grziwa, 1976, Management of Radioactive Wastes from the Nuclear Fuel Cycle, Vol. I, Vienna 1976, IAEA-SM-207/83 (IAEA, Vienna) p. 341.
- van Geel, J., H. Eschrich, F. Dobbels, P. Favre, H. Sterner, 1980, Eurochemic Report Mo. ETR-296 (Mol, Belgium) 62 pp.
- van Geel, J., 1981, Int. Sem. on Chemistry and Process Engineering for High-Level Liquid Waste Solidification, Jülich 1981, Jül-Conf-42, Band 1, Hrsg. R. Odoj und E. Merz, p. 205.
- Gehlhoff, G. und M. Thomas, 1925, Z. techn. Physik 6, 544.
- Gehlhoff, G. und M. Thomas, 1926, Z. techn. Physik 7, p.105 und 260.
- Gilbert, F.C., 1984, Radioactive Waste Management, Band 1, Seattle 1983, IAEA-CN-43/191 (IAEA, Vienna) p. 69.
- Ginell, W.S., 1952, U.S. Patent 2616847.
- Ginell, W.S., J.J. Martin und L.P. Hatch, 1954, Nucleonics 12, 14.
- Goldman, M.I., J.A. Servizi, R.S. Daniels, T.H.Y. Tebbutt, R.T. Burns und R.A. Lauderdale, 1958, Proc. 2nd UN Int. Conf. PUAE, Band 18, P/388, Geneva 1958, (UN Publication) p. 27.
- Grambow, B., 1983, Glastechn. Berichte 56 K, Bd. 1, 566.
- Grambow, B. und D.M. Strachan, 1984, Scientific Basis for Nuclear Waste Management VII, Band 26, Boston 1983, Hrsg. G.L. McVay (North-Holland, New York) p. 623.
- Grambow, B., 1984a, PhD-Thesis, Freie Universität Berlin. English translation by E.I. Dupont de Nemours & Co., Aiken, SC (USA), DP-tr-78, (1985).

- Grambow, B., 1984b, *Advances in Ceramics, Band 8, Proc. Second Int. Symp. on Ceramics in Nuclear Waste Management, Chicago 1983*, Hrsg. G.G. Wicks und W.A. Ross (Amer. Cer. Soc., Columbus, Ohio) p. 474.
- Grambow, B., 1985, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Band 44*, Hrsg. C.M. Jantzen, J.A. Stone und R.C. Ewing, p. 15.
- Grambow, B., M.J. Jercinovic, R.C. Ewing und C.D. Byers, 1986, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Band 50*, Hrsg. L.O. Werme, p. 263.
- Grambow, B., H.U. Zwicky, G. Bart, I.K. Björner und L.O. Werme, 1987, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Band 84*, Hrsg. J.K. Bates und W.B. Seefeldt, p. 471.
- Grambow, B., 1987, *JSS-Report Phase IV, Report 87-02 (SKB, Stockholm)*.
- Grambow, B. und R. Müller, 1990, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol 176*, p. 229.
- Grambow, B., W. Lutze, R. C. Ewing und L.O. Werme, 1988, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Band 112*, Hrsg. M. J. Apted und R. E. Westerman, p. 531.
- Grambow, B., R. Müller, A. Rother und W. Lutze, 1991, *Radiochimica Acta 52/53*, p. 501
- Grambow, B. und W. Lutze, 1980, *Scientific Basis for Nuclear Waste Management II*, Hrsg. C. J. M. Northrup, Plenum Press, New York, p. 109.
- Gray, W.J., 1982, *Nature 296*, p. 547.
- Greaves, G.N., 1979, *J. Non-Cryst. Solids 32*, p. 295.
- Greaves, G.N., S. J. Gurman, L. Gladden, C. Spence, P. Cox, B. C. Sales, L. A. Boatner and R. N. Jenkins, zur Veröffentlichung eingereicht
- Grover, J.R. und B.E. Chidley, 1960, *AERE-R 3178*.
- Grover, J.R., 1973, *Management of Radioactive Wastes from Fuel Reprocessing, Paris 1972, CONF-721107 (OECD-NEA, Paris)* p. 593.
- Grünewald, W. und S. Weisenburger, 1981, *Int. Sem. on Chemistry and Process Engineering for High-Level Liquid Waste Solidification, Jülich 1981, Jül-Conf-42, Band 1*, Hrsg. R. Odoj und E. Merz, p. 153.
- Grünewald, W., H. Koschorke, S. Weisenburger und H. Zeh, 1984, *Radioactive Waste Management, Band 2, Seattle 1983, IAEA-CN-43/83 (IAEA, Vienna)* p. 367.
- Guber, W., 1970, *KFK-1030*.
- Guber, W., W. Diefenbacher, W. Hild, H. Krause, E. Schneider und G. Schubert, 1973, *Management of Radioactive Wastes from Fuel Reprocessing, Paris 1972, CONF-721107 (OECD-NEA, Paris)* p. 489.

Guber, W., W. Hild, F. Kaufmann, H. Koschorke, H. Krause, G. Rudolph, J. Saidl und K. Scheffler, 1976, Management of Radioactive Wastes from the Nuclear Fuel Cycle, Band I, Vienna 1976, IAEA-SM-207/79 (IAEA, Vienna) p. 271.

Haaker, R., G. Malow und P. Offermann, 1985, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., , Band 44, Hrsg. C.M. Jantzen, J.A. Stone und R.C. Ewing, p. 121.

Halaszovich, S., M. Laser, E. Merz, K.H. Rattay, S. Storch und D. Thiele, 1973, Management of Radioactive Wastes from Fuel Reprocessing, Paris 1972, CONF-721107 (OECD-NEA, Paris) p. 705.

Halaszovich, S., M. Laser, E. Merz und D. Thiele, 1976, Management of Radioactive Wastes from the Nuclear Fuel Cycle, Band I, Vienna 1976, IAEA-SM-207/19 (IAEA, Vienna) p. 315.

Halaszovich, S., E. Merz und R. Odoj, 1979, Ceramics in Nuclear Waste Management, Cincinnati, CONF-790420, Hrsg. T.D. Chikalla und J.E. Mendel (Techn. Inform. Center) p. 114.

Hall, A.R., J.T. Dalton, B. Hudson und J.A.C. Marples, 1976, Management of Radioactive Wastes from the Nuclear Fuel Cycle, Vol. II, Vienna 1976, IAEA-SM-207/24 (IAEA, Vienna) p. 3.

Hall, A.R. und G.J. Weldrick, 1977, AERE-R 8706.

Hall, A.R., A. Hough und J.A.C. Marples, 1982, Scientific Basis for Nuclear Waste Management V, Band 11, Berlin 1982, Hrsg. W. Lutze (North-Holland, New York) p. 83.

Hancox, W.T., H.N. Isaac und J. Howieson, 1986, Int. Symp. on the Siting, Design and Construction of Underground Repositories for Radioactive Wastes, Hannover 1986, IAEA-SM-289/2.

Hardwick, W.H., R. Gayler und V. Murphy, 1981, Int. Sem. on Chemistry and Process Engineering for High-Level Liquid Waste Solidification, Jülich 1981, Jül-Conf-42, Band 1, Hrsg. R. Odoj und E. Merz, p. 52.

Harvey, K.B. und C.D. Jensen, 1982, Nucl. Chem. Waste Management 3, p. 43.

Harvey, K.B. und C.A. Boase, 1986, Advances in Ceramics, Band 20, Nuclear Waste Management II, Chicago 1986, Hrsg. D.E. Clark, W.B. White und A.J. Machiels (Amer. Cer. Soc., Inc., Westerville, Ohio) p. 495.

Hatch, L.P., 1953, American Scientist 41, 410.

Hatch, L.P., G.C. Weth und E.J. Tuthill, 1963, Treatment and Storage of High-Level Radioactive Wastes, Vienna 1962 (IAEA, Vienna) p. 531.

Hayward, P.J., L.H. Johnson und J.C. Tait, 1983, Can. Metallurgical Quarterly 22, p. 73.

Heimerl, W., 1975, Atomwirtschaft 20, p. 347.

- Heimerl, W., 1979, Ceramics in Nuclear Waste Management, Cincinnati, CONF-790420, Hrsg. T.D. Chikalla und J.E. Mendel (Techn. Inform. Center) p. 97.
- Heimerl, W., 1981, Int. Sem. on Chemistry and Process Engineering for High-Level Liquid Waste Solidification, Jülich 1981, Jül-Conf-42, Band 1, Hrsg. R. Odoj und E. Merz, p. 179.
- Hekinian, R. und M. Hoffert, 1975, Marine Geology 19, p. 91.
- Hench, L.L., 1977, J. of Non-Cryst. Solids 25, p. 343.
- Hench, L.L., R.J. Charles, A.R. Cooper, R.C. Ewing, J.R. Hutchins, D.W. Readey, F.L. Versnyder und S.M. Widerhorn, 1979, The Evaluation and Selection of Candidate High Level Waste Forms, Report No. 1, USDOE/TIC-10228, Alternative Waste Form Peer Review Panel (Nat. Techn. Inform. Serv., Springfield, VA).
- Hench, L.L., R.J. Charles, A.R. Cooper, R.C. Ewing, J.R. Hutchins, D.W. Readey, F.L. Versnyder und S.M. Widerhorn, 1980, The Evaluation and Selection of Candidate High Level Waste Forms, Report No. 2, USDOE/TIC-11219, Alternative Waste Form Peer Review Panel (Nat. Techn. Inform. Serv., Springfield, VA).
- Hench, L.L., R.J. Charles, A.R. Cooper, R.C. Ewing, J.R. Hutchins, D.W. Readey, F.L. Versnyder und S.M. Widerhorn, 1981, The Evaluation and Selection of Candidate High Level Waste Forms, Report No. 3, USDOE/TIC-11472, Alternative Waste Form Peer Review Panel (Nat. Techn. Inform. Serv., Springfield, VA).
- Hench, L.L., D.E. Clark und J. Campbell, 1984, Nucl. and Chem. Waste Management 5, p. 149.
- Hench, L.L., D.E. Clark und A.B. Harker, 1986, J. Mat. Science 21, p. 1457.
- Hermansson, H.P., H. Christensen, L. Werme, K. Ollila und R. Lundqwist, 1982, Scientific Basis for Nuclear Waste Management, Band 6, 1981, Hrsg. S.V. Topp (North-Holland, New York) p. 107.
- Hermansson, H.-P., H. Christensen, D.E. Clark, I.-K. Björner, H. Yokoyama und L. Werme, 1984a, Scientific Basis for Nuclear Waste Management VII, Band 26, Boston 1983, Hrsg. G.L. McVay (North-Holland, New York) p. 671.
- Hermansson, H.-P., I.-K. Björner und H. Christensen, 1984b, JSS Technical Report 84-01, SKB.
- Hobbs, L.W., 1979, J. Am. Ceram. Soc. 62, p. 267.
- Höhlein, G., E. Tittmann und H. Wiese, 1985, Nuclear Europe 2, 16.
- Holmes, J.M., R.E. Blanco, J.O. Blomeke, W.E. Clark, H.W. Godbee, C.W. Hancher, J.C. Suddath und M.E. Whatley, 1963, Treatment and Storage of High-Level Radioactive Wastes, 1962 (IAEA, Vienna) p. 255.
- Horneber, A., B. Camara und W. Lutze, 1982, Scientific Basis for Nuclear Waste Management V, Band 11, Berlin 1982, Hrsg. W. Lutze (North-Holland, New York) p. 279.

Houser, C., I.S.T. Tsong und W.B. White, 1979, Scientific Basis for Nuclear Waste Management, Band 1, Boston 1978, Hrsg. G.J. McCarthy (Plenum Press, New York) p. 131.

Hughes, A.E., J.A.C. Marples und A.M. Stoneham, 1981, AERE-R 10190. IAEA, 1985, Techn. Report Series No. 257, (IAEA, Vienna).

Jacquet-Francillon, N., F. Pacaud und P. Queille, 1982, Scientific Basis for Nuclear Waste Management V, Band 11, Berlin 1982, Hrsg. W. Lutze (North-Holland, New York) p. 249.

Jakobsson, S.P. und J.G. Moore, 1986, Geological Society of America Bulletin 97, p. 648.

Jantzen, C.M. und M.J. Plodinec, 1984, J. Non-Cryst. Solids 67, p. 207.

Jantzen, C.M., D.F. Bickford und D.G. Karraker, 1984, Advances in Ceramics, Band 8, Proc. Second Int. Symp. on Ceramics in Nuclear Waste Management, Chicago 1983, Hrsg. G.G. Wicks und W.A. Ross (Amer. Cer. Soc., Columbus, Ohio) p. 30.

Jantzen, C.M. und D.F. Bickford, 1985, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Band 44, Hrsg. C.M. Jantzen, J.A. Stone und R.C. Ewing, p. 135.

Jantzen, C.M. und N.E. Bibler, 1986, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Band 50, Hrsg. L.O. Werme, p. 219.

Jardine, L.J., G.T. Reedy und W.J. Mecham, 1982b, Scientific Basis for Nuclear Waste Management, Band 6, Boston 1981, Hrsg. S.V. Topp (North-Holland, New-York) p. 115.

Jercinovic, M.J., R.C. Ewing und C.D. Byers, 1986a, Advances in Ceramics, Band 20, Nuclear Waste Management II, Chicago 1986, Hrsg. D.E. Clark, W.B. White und A.J. Machiels (Amer. Cer. Soc., Inc., Westerville, Ohio) p. 671.

Jercinovic, M.J., R.C. Ewing, K. Keil, B. Grambow und W. Lutze, 1986b, 5th Intern. Symp. on Water-Rock Interaction, Reykjavik 1986, Extended Abstracts, pp 294 - 297.

Johnson, K.D.B., J.R. Grover und W.H. Hardwick, 1965, Proc. 3rd Int. Conf. PUAЕ, Band 14, P/188, Geneva 1964 (UN Publ.) p. 244.

Johnson, K.D.B., 1979, Ceramics in Nuclear Waste Management, Cincinnati, CONF-790420, Hrsg. T.D. Chikalla und J.E. Mendel (Techn. Inform. Center) p. 17.

Jonke, A.A., E.J. Petkus, J.W. Loeding und S. Lawroski, 1957, Nucl. Sci. and Engineering 2, p. 303.

Jouan, A. und C. Sombret, 1975, Trans. of the Amer. Nucl. Soc. 20, p. 680.

Jouan, A., R. Cartier, R. Bonniaud und C. Sombret, 1976, Management of Radioactive Wastes from the Nuclear Fuel Cycle, Band I, Vienna 1976, IAEA-SM-207/27 (IAEA, Vienna) p. 259.

JSS, 1984, JSS-Project Phase I, Techn. Rep. 84-01 (SKB, Stockholm).

JSS, 1987, JSS-Project Phase IV, Final Report 87-01 (SKB, Stockholm).

Juteau, T., Y. Noak, H. Whitechurch und C. Courtois, 1979, Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project 51-53.

Karkhanis, S.N., P.J. Melling, W.S. Fyfe und G.M. Bancroft, 1981, Scientific Basis for Nuclear Waste Management, Band 3, Boston 1980, Hrsg. J.G. Moore (Plenum Press, New York) p. 115.

Kaser, J.D. und J.D. Moore, 1966, Proc. Symp. on the Solidification and Long-Term Storage of Highly Radioactive Wastes, Richland 1966, CONF-660208, Hrsg. W.H. Regan, p. 326.

Kelley, J.A., 1975, DP-1382.

Kelm M., A. Görtzen, H. Kleykamp und H. Pentinghaus, 1990, J. Less Common Metals, Band 166, p. 125.

Kenna, B.T. und K.D. Murphy, 1980, Scientific Basis for Nuclear Waste Management, Band 2, Boston 1979, Hrsg. C.J.M. Northrup, Jr. (Plenum Press, New York) p. 191.

Krause, H., 1966, Proc. Symp. on the Solidification and Long-Term Storage of Highly Radioactive Wastes, Richland 1966, CONF-660208, Hrsg. W.H. Regan, p. 85.

Kuhn, W.L. und R.D. Peters, 1983, Scientific Basis for Nuclear Waste Management VI, Band 15, Boston 1982, Hrsg. D.G. Brookins (North-Holland, New York) p. 167.

Kulichenko, V.V., N.V. Krylova und N.D. Musatov, 1976, Management of Radioactive Wastes from the Nuclear Fuel Cycle, Band II, Vienna 1976, IAEA-SM-207/105 (IAEA, Vienna) p. 75.

Kulichenko, V.V., N.V. Krylova, V.I. Vlasov und A.S. Polyakov, 1979, Ceramics in Nuclear Waste Management, Cincinnati, CONF-790420, Hrsg. T.D. Chikalla und J.E. Mendel (Techn. Inform. Center) p. 374.

Laude, F., R. Bonniaud, C. Sombret und G. Rabot, 1976, Management of Radioactive Wastes from the Nuclear Fuel Cycle, Band II, Vienna 1976, IAEA-SM-207/36 (IAEA, Vienna) p. 37.

Lazarev, L.N., E.A. Shashukov, Yu.V. Kuznetsov und R.I. Lyubtsev, 1979, Ceramics in Nuclear Waste Management, Cincinnati, CONF-790420, Hrsg. T.D. Chikalla und J.E. Mendel (Techn. Inform. Center) p. 179.

Lazarev, L.N., Yu.V. Kuznetsov, E.A. Shashukov, A.S. Aloj und B.S. Kuznetsov, 1984, Radioactive Waste Management, Band 2, Seattle 1983, IAEA-CN-43/473 (IAEA, Vienna) p. 297.

Leclaire, D.B., J.L. Crandall, J.L. McElroy und J.M. Pope, 1985, Int. Sem. on Radioactive Waste Products; Suitability for Final Disposal, Jülich, 1985, Jül-Conf-54, Hrsg. E. Mertz, R. Odoj und E. Warnecke, p.291.

Lehmann, R.L. und F.A. Kuchinski, 1985, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Band 44, Hrsg. C.M. Jantzen, J.A. Stone und R.C. Ewing, p. 179.

- Lell, E., N.J. Kreidl und J.R. Hensler, 1966, Progr. Ceram. Sci. Band 4, Hrsg. J.E. Burke (Pergamon Press, Oxford) p. 1.
- Lewis, R.A., S. Myrha, R.L. Segall, R.St.C. Smart und P.S. Turner, 1982, J. of Non-Cryst. Solids 53, p. 299.
- Lohse, G.E. und R.E. Commander, 1966, Proc. Symp. on the Solidification and Long-Term Storage of Highly Radioactive Wastes, Richland 1966, CONF-660208, Hrsg. W.H. Regan, p. 388.
- Lokken, R.O. und D.M. Strachan, 1984, Advances in Ceramics, Band 8, Proc. Second Int. Symp. on Ceramics in Nuclear Waste Management, Chicago 1983, Hrsg. G.G. Wicks und W.A. Ross (Amer. Cer. Soc., Columbus, Ohio) p. 39.
- Lutze, W., E. Schiewer und A.K. De, 1981, Int. Sem. on Chemistry and Process Engineering for High-Level Liquid Waste Solidification, Jülich 1981, Jül-Conf-42, Band 2, Hrsg. R. Odoj und E. Merz, p. 558.
- Lutze, W., G. Malow und H. Rabe, 1983, Scientific Basis for Nuclear Waste Management VI, Band 15, Boston 1982, Hrsg. D.G. Brookins (North-Holland, New York) p. 37.
- Lutze, W., G. Malow, R.C. Ewing, M. Jercinovic und K. Keil, 1985, Nature 314, 252.
- Lutze, W., A. Manara, J.A.C. Marples, P. Offermann und P. van Iseghem, 1986, Radioactive Waste Management and Disposal, Luxembourg 1985, Hrsg. R. Simon (Cambridge University Press, CEC) p. 232.
- Lutze, W., R. Müller und W. Montserrat, 1988, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Band 112, ed M. J. Apted und R. E. Westermann, p. 575.
- Lutze, W., R. Müller und W. Montserrat, 1989, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Band 127, p. 81.
- Lutze, W. und R. C. Ewing, 1988, Radioactive Waste Forms for the Future, North - Holland, Amsterdam, 778 p.
- Lutze, W. und P. Schubert, Mat. Res. Soc. Proc., Band 112, p. 6.
- Machiels, A.J. und C. Pescatore, 1981, Scientific Basis for Nuclear Waste Management, Band 3, Boston 1980, Hrsg. J.G. Moore (Plenum Press, New York) p. 371.
- Malow, G., 1979, Ceramics in Nuclear Waste Management, Cincinnati, CONF-790420, Hrsg. T.D. Chikalla und J.E. Mendel (Techn. Inform. Center) p. 203.
- Malow, G. und H. Andresen, 1979, Scientific Basis for Nuclear Waste Management, Band 1, Boston 1978, Hrsg. G.J. McCarthy (Plenum Press, New York) p. 109.
- Malow, G., J.A.C. Marples und C. Sombret, 1980, Radioactive Waste Management and Disposal, Luxembourg 1980, Hrsg. R. Simon und S. Orłowski (Harwood Academic Publishers, Switzerland) p. 341.



- Malow, G. und R.C. Ewing, 1981, Scientific Basis for Nuclear Waste Management, Band 3, Boston 1980, Hrsg. J.G. Moore (Plenum Press, New York) p. 315.
- Malow, G., 1982, Scientific Basis for Nuclear Waste Management V, Band 11, Berlin 1982, Hrsg. W. Lutze (North-Holland, New York) p. 25.
- Malow, G., W. Lutze und R.C. Ewing, 1984, J. Non-Cryst. Solids 67, p. 305.
- Manara, A., P.N. Gibson und M. Antonini, 1982, Scientific Basis for Nuclear Waste Management V, Band 11, Berlin 1982, Hrsg. W. Lutze (North-Holland, New York) p. 349.
- Marples, J.A.C., W. Lutze und C. Sombret, 1980, Radioactive Waste Management and Disposal, Luxembourg 1980, Hrsg. R. Simon und S. Orłowski (Harwood Academic Publishers, Switzerland) p. 307.
- Matzke, H.J., L. Kahl, J. Saidl und J.L. Routbort, 1984, Advances in Ceramics, Band 8, Proc. Second Int. Symp. on Ceramics in Nuclear Waste Management, Chicago 1983, Hrsg. G.G. Wicks und W.A. Ross (Amer. Cer. Soc., Columbus, Ohio) p. 697.
- McCarthy G.J., 1975, Earth and Mineral. Science, 45, p. 17
- McCarthy, G.J., W.B. White, R. Roy, B.E. Scheetz, S. Komarneni, D.K. Smith und D.M. Roy, 1978, Nature 273, p. 216.
- McElroy, J.L., W.F. Bonner, H.T. Blair, W.J. Bjorklund, C.C. Chapman, R.D. Dierks und L.S. Romero, 1976, Management of Radioactive Wastes from the Nuclear Fuel Cycle, Band I, Vienna 1976, IAEA-SM-207/68 (IAEA, Vienna) p. 283.
- McElroy, J.L., 1976a, BNWL-1949.
- McElroy, J.L., 1976b, BNWL-1994.
- McVay, G.L. und L.R. Pederson, 1981, J. Amer. Ceram. Soc. 64, p. 154.
- McVay, G.L., W.J. Weber und L.R. Pederson, 1981, Nucl. and Chem. Waste Management 2, p. 103.
- McVay, G.L. und C.Q. Buckwalter, 1983, J. Amer. Ceram. Soc. 66, p. 170.
- Mellinger, G.B., W.A. Ross und J.L. Bates, 1978, PNL-SA-6673.
- Mellinger, G.B. und L.A. Chick, 1979, Ceramics in Nuclear Waste Management, Cincinnati, CONF-790420, Hrsg. T.D. Chikalla und J.E. Mendel (Techn. Inform. Center) p. 213.
- Mendel, J.E., W.A. Ross, F.P. Roberts, R.P. Turcotte, Y.B. Katayama und J.H. Westsik, Jr., 1976, Management of Radioactive Wastes from the Nuclear Fuel Cycle, Band II, Vienna 1976, IAEA-SM-207/100 (IAEA, Vienna) p. 49.
- Mendel, J.E., Hrsg., 1984, PNL-5157.

Mendel, J.E. et al., 1985, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Band 44, Part VII, Hrsg. C.M. Jantzen, J.A. Stone und R.C. Ewing, p. 709-781.

Merritt, W.F., 1967, Disposal of Radioactive Waste into the Ground, Vienna 1967 (IAEA, Vienna) p. 403.

Merritt, W.F., 1976, Management of Radioactive Wastes from the Nuclear Fuel Cycle, Band II, Vienna 1976, IAEA-SM-207/98 (IAEA, Vienna) p. 27.

Merritt, W.F., 1977, Nucl. Techn. 32, p. 88.

Minaev, A.A., S.N. Oziraner und N.P. Prokhorova, 1979, Ceramics in Nuclear Waste Management, Cincinnati, CONF-790420, Hrsg. T.D. Chikalla und J.E. Mendel (Techn. Inform. Center) p. 229.

Mitamura, H., T. Murakami, T. Bauba und T. Amaya, 1986, Nucl. Technol. 73, p.384.

Miyanaga, I., K. Imai, K. Araki, Y. Nakamura, K. Uematsu und N. Tsunoda, 1983, Int. Conf. on Nuclear Power Experience, Band 3, Vienna 1982, IAEA-CN-42/418 (IAEA, Vienna) p. 241.

Moore, R.L., 1966, Proc. Symp. on the Solidification and Long-Term Storage of Highly Radioactive Wastes, Richland 1966, CONF-660208, Hrsg. W.H. Regan, p. 400.

Morgenstein, M. und T.J. Riley, 1974, Asian Perspectives XVII(2), p. 145.

Morlevat, J.P., G. Uny und N. Jaquet-Francillon, 1981, Int. Sem. on Chemistry and Process Engineering for High-Level Liquid Waste Solidification, Jülich 1981, Jül-Conf-42, Band 2, Hrsg. R. Odoj und E. Merz, p. 656.

Morris, J.B. und B.E. Chidley, 1976, Management of Radioactive Wastes from the Nuclear Fuel Cycle, Band I, Vienna 1976, IAEA-SM-207/22 (IAEA, Vienna) p. 241.

Morris, J.B., 1979, Ceramics in Nuclear Waste Management, Cincinnati, CONF-790420, Hrsg. T.D. Chikalla und J.E. Mendel (Techn. Inform. Center) p. 122.

Morris, J.B., B.E. Chidley und D. Walmsley, 1981, Int. Sem. on Chemistry and Process Engineering for High-Level Liquid Waste Solidification, Jülich 1981, Jül-Conf-42, Band 1, Hrsg. R. Odoj und E. Merz, p. 303.

Murakami, T., 1985, Nuclear and Chemical Waste Management 5, p. 269.

Nagai, Y., 1974, Radioactive Waste Management Practices in Japan (OECD-NEA, Paris).

Nagaki, H., N. Oguino, N. Tsunoda und T. Segawa, 1979, Ceramics in Nuclear Waste Management, Cincinnati, CONF-790420, Hrsg. T.D. Chikalla und J.E. Mendel (Techn. Inform. Center) p. 102.

- Nakajima, K., 1973, Management of Radioactive Wastes from Fuel Reprocessing, Paris 1972, CONF-721107 (OECD-NEA, Paris) p. 299.
- Nellis, W.J., 1977, Inorg. Nucl. Chem. Letters 13, p. 393.
- Nogues, J.L., E.Y. Vernaz und N. Jacquet-Francillon, 1985, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Band 44, Hrsg. C.M. Jantzen, J.A. Stone und R.C. Ewing, p. 89.
- Northrup, Jr., C.J.M., G.W. Arnold und T.J. Headley, 1982, Scientific Basis for Nuclear Waste Management, Band 6, Boston 1981, Hrsg. S.V. Topp (North-Holland, New York) p. 667.
- Offermann P., und Hj. Matzke, 1981, Atomwirtschaft 1981, p. 350.
- Offermann, P. und H. Richter, 1984, Advances in Ceramics, Band 8, Proc. Second Int. Symp. on Ceramics in Nuclear Waste Management, Chicago 1983, Hrsg. G.G. Wicks und W.A. Ross (Amer. Cer. Soc., Columbus, Ohio) p. 677.
- Okui, Y., 1984, Radioactive Waste Management, Band 1, Seattle 1983, IAEA-CN-43/130 (IAEA, Vienna) p. 159.
- Ondracek, G. und E. H. Toscano, 1984, J. Nucl. Mat. 125-5, p. 75.
- Ondracek, G., 1986, Verfahren zur Verfestigung hochradioaktive Stoffe enthaltender, als Granalien oder als Pulver vorliegender Glasteilchen in einer Metallmatrix, Deutsches Patentamt DE 2856466.
- Ondracek, G. und E. H. Toscano, 1984, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Band 26, Hrsg.
- Ondracek, G., 1983 u. 1987, Verfahren zur Herstellung von hochradioaktive Abfallstoffe enthaltenden Formkörpern, Deutsches Patentamt DE 2945006 C2 (1987), Europäisches Patentamt EP 0028670 B1 (1983).
- Parkhurst, D.L., D.C. Thorstensen und L.N. Plummer, 1980, "PHREEQE", Water-Resources Investigations 80-96 (U.S. Geological Survey, Reston, Virginia, USA). Extension to run precipitation controlled reactions by P.Offermann, HMI, Berlin, FRG (1983) - updated with the MINTEQ data base by W. Howden und K. Kruppka, PNL, Richland, Washington, USA (1984).
- Patrick, W.A., 1956, TID-7517 (Pt. Ib), p. 368.
- Paul, A., 1982, Chemistry of Glasses (Chapman und Hall, London).
- Pederson, L.R., C.Q. Buckwalter, G.L. McVay und B.L. Riddle, 1983, Bauer C. und G. Ondracek, 1983, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Band 15, Boston 1982, Hrsg. D.G. Brookins (North-Holland, New York) p. 47.
- Pentinghaus, H., 1987, in KfK 4177, p. 148.
- Platt, A.M. und J.J. Shefcik, 1961, Fixation of Radioactivity in Stable, Solid Media, Book 1, Idaho Falls 1960, TID-7613, Hrsg. J.M. Morgan, Jr., D.K. Jamison und J.D. Stevenson, p. 111.

- Plodinec, M.J. und J.R. Wiley, 1979, *Ceramics in Nuclear Waste Management*, Cincinnati, CONF-790420, Hrsg. T.D. Chikalla und J.E. Mendel (Techn. Inform. Center) p. 210.
- Plodinec, M.J., 1979, *Scientific Basis for Nuclear Waste Management*, Band 1, Boston 1978, Hrsg. G.J. McCarthy (Plenum Press, New York) p. 31.
- Plodinec, M.J., 1980, *Scientific Basis for Nuclear Waste Management*, Band 2, Boston 1979, Hrsg. C.J.M. Northrup, Jr. (Plenum Press, New York) p. 223.
- Plodinec, M.J., C.M. Jantzen und G.G. Wicks, 1984a, *Scientific Basis for Nuclear Waste Management*, Band 26, Hrsg. G.L. McVay (North-Holland, New York) p. 755.
- Polyakov, A.S., 1979, *Ceramics in Nuclear Waste Management*, Cincinnati, CONF-790420, Hrsg. T.D. Chikalla und J.E. Mendel (Techn. Inform. Center) p. 25.
- Primak, W., 1982, *Nuclear Science and Engineering* 80, p. 689.
- Rand, M.H., A.C. Fox und R.S. Street, 1962, *Nature* 195, p. 567.
- Redon, A., 1976, 3rd Symp. on Waste Management, Tuscon 1976, CONF-761020, p. 229.
- Reents, D., 1977, *Radioaktiver Zerfall in spaltproduktenthaltigem Glas - Auswirkungen und experimentelle Simulation*, Dissertation, Technische Universität Berlin.
- Regan, W.H., L.P. Hatch und R.F. Domish, 1963, *Treatment and Storage of High-Level Radioactive Wastes*, Vienna 1962 (IAEA, Vienna) p. 179.
- Rimstidt, J. D. und H. L. Barnes, 1980, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, Band 44, p. 1683
- Rimstidt, J. D. und H. L. Barnes, 1980, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, Vol.44, p. 1683.
- Roberts, F.P., G.H. Jenks und C.D. Bopp, 1976, *Radiation Effects in Solidified High-Level Wastes - Part I, Stored Energy*, BNWL 1944.
- Roberts, F.P., R.P. Turcotte und W.J. Weber, 1981, PNL-3588.
- Robinson, K.S. und G. Fowler, 1981, *Int. Sem. on Chemistry and Process Engineering for High-Level Liquid Waste Solidification*, Jülich 1981, Jül-Conf-42, Band 1, Hrsg. R. Odoj und E. Merz, p. 68.
- Robnett, B.M. und G.G. Wicks, 1981, DP-MS-81-60.
- Ross, W.A. et al., 1978, *Annual Report on the Characterization of High-Level Waste Glasses*, PNL-2625.
- Rudolph, G., J. Saidl, S. Drobnik, W. Guber, W. Hild, H. Krause und W. Müller, 1973, *Management of Radioactive Wastes from Fuel Reprocessing*, Paris 1972, CONF-721107 (OECD-NEA, Paris) p. 655.

- Rummary, T.E., D. Lisle, J. Howieson und D.H. Charlesworth, 1984, Radioactive Waste Management, Band 1, Seattle 1983, IAEA-CN-43/165 (IAEA, Vienna) p. 175.
- Sales, B. C., L. A. Boatner, H. Naramoto und C. W. White, 1982, J. of Non-Cryst. Solids 53, p. 201.
- Sales, B. C., C. W. White, G. M. Begun und L. A. Boatner, 1984, J. of Non-Cryst. Solids 67, p. 245.
- Sales, B.C. und L.A. Boatner, 1984, Science, 226, p. 45.
- Sales, B.C. und L.A. Boatner, 1985, Report ORNL 6168
- Sales, B.C. R. S. Brazell, J. B. Bates und L.A. Boatner, 1986, J. of Non-Cryst. Solids 87, p. 137.
- Sargent, F.P., R.B. Lyon und L.H. Johnson, 1986, Waste Management 1986, Band 1, in Proc. Symp. on Waste Management, Tuscon 1986, Hrsg. R.G. Post, p. 73.
- Sasaki, N., M. Karino, H. Okamoto, H. Kashihara und M. Yamamoto, 1984, Fuel Reprocessing and Waste Management, Band 1, Jackson, WY (American Nuclear Society) p. 147.
- Sasaki, N., S. Torata, H. Igarashi, H. Kashihara und M. Yamamoto, 1986, Spectrum '86, Proc. Am. Nucl. Soc., Topical Meeting on Waste Management and Decontamination and Decommissioning, Niagara Falls, Hrsg. J.M. Pope, I.M. Leonard und E.J. Mayer, p.737.
- Savage, D., 1981, ENPU-81-8.
- Scheetz, B.E., W.P. Freeborn, S. Komarneni, S.D Atkinson und W.B. White, 1981, Nucl. and Chem. Waste Management 2, p. 229.
- Scheetz, B.E., W.P. Freeborn, D. K. Smith, Ch. Anderson, M. Zolensky, W. B. White, 1985, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Band 44, Hrsg. C.M. Jantzen, J.A. Stone und R.C. Ewing, p. 129.
- Scheffler, K., U. Riege und W. Hild, 1976, KFK-2333.
- Scheffler, K. und U. Riege, 1977, KFK-2422.
- Scheffler, K., D. Stritzke und E. Tittmann, 1984, Nuclear Engineering International, 29, No. 359, p. 39.
- Schiewer, E., 1979, Ceramics in Nuclear Waste Management, Cincinnati, CONF-790420, Hrsg. T.D. Chikalla und J.E. Mendel (Techn. Inform. Center) p. 218.
- Schiewer, E., H. Rabe und S. Weisenburger, 1982, Scientific Basis for Nuclear Waste Management V, Band 11, Berlin 1982, Hrsg. W. Lutze (North-Holland, New York) p. 289.
- Schiewer, E., 1986, Radioactive Waste Management and the Nuclear Fuel Cycle 7(2), p. 121.
- Schiewer, E., W. Lutze, L.A. Boatner und B.C. Sales, 1986, Scientific Basis for Nuclear Waste Management IX, Band 50, Proc. Mater. Res. Soc. Symp., Stockholm, 1985, Hrsg. L.O. Werme

(Materials Research Society Publications, Pittsburgh, PA) p. 231.

Scholze, H., 1977, Glas - Natur, Struktur und Eigenschaften (Springer, Berlin).

Scholze, H., R. Conradt, H. Engelke und H. Roggendorf, 1982, Scientific Basis for Nuclear Waste Management V, Band 11, Berlin 1982, Hrsg. W. Lutze (North-Holland, New York) p. 173.

Shade, J.W., L.R. Pederson und G.L. McVay, 1984, Advances in Ceramics, Band 8, Proc. Second Int. Symp. on Ceramics in Nuclear Waste Management, Chicago 1983, Hrsg. G.G. Wicks und W.A. Ross (Amer. Cer. Soc., Columbus, Ohio) p. 358.

Shelby, J.E., 1980, J. Appl. Phys. 51, p. 2561.

Simmons, J.H., P.B. Macedo, Aa. Barkatt und T.A. Litovitz, 1979, Nature 278, p. 729.

Sorg H., H. Pieper, H. Zschocher und H. Merlet, 1989, EP 0359003, Europäisches Patentamt.

Staudigel, H. und S.R.Hart, 1983, Geochimical Acta 47, p.337.

Strachan, D.M., 1982a, Scientific Basis for Nuclear Waste Management V, Band 11, Berlin 1982, Hrsg. W. Lutze (North-Holland, New York) p. 181.

Strachan, D.M., 1982b, PNL-SA-10762.

Strachan, D.M., L.R. Pederson und R.O. Lokken, 1985, PNL-5654.

Strachan, D.M., L.R. Pederson und R.O. Lokken, 1986, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Band 50, Hrsg. L.O. Werme, p. 195.

Strathdee, G.G., N.S. McIntyre und P. Taylor, 1979, Ceramics in Nuclear Waste Management, Cincinnati, CONF-790420, Hrsg. T.D. Chikalla und J.E. Mendel (Techn. Inform. Center) p. 243.

Suddath, J.C., C.W. Hancher und J.M. Holmes, 1966, Proc. Symp. on the Solidification and Long-Term Storage of Highly Radioactive Wastes, Richland 1966, CONF-660208, Hrsg. W.H. Regan, p. 301.

Tait, J.C., D.L. Mandolesi und H.E.C. Rummens, 1984, Physics und Chemistry of Glasses 25, p. 100.

Tait, J.C., W.H. Hocking, J.S. Betteridge und G. Bart, 1986, Advances in Ceramics, Band 20, Nuclear Waste Management II, Chicago 1986, Hrsg. D.E. Clark, W.B. White und A.J. Machiels (Amer. Cer. Soc., Inc., Westerville, Ohio) p. 559.

Taylor, P., A.B. Campbell und D.G. Owen, 1983, J. Am. Ceram. Soc. 66, p. 347.

Tomozawa, M., G.M. Singer, Y. Oka und J.T. Warden, 1979, Ceramics in Nuclear Waste Management, Cincinnati, CONF-790420, Hrsg. T.D. Chikalla und J.E. Mendel (Techn. Inform. Center) p. 193.

Torata, S., H. Igarashi, N. Kawanishi, H. Nagaki und N. Tsunoda, 1981, Tokai Works Annual Progress Report, Sept. 1981, PNCT831-81-01, p. 68.

- Trotignon, L., 1990, La corrosion aqueuse des verres borosilicates-nature et propriétés des couches d'alteration, Thèse, Université de Toulouse, France.
- Turcotte, R.P., 1976, BNWL-2051.
- Turcotte, R.P. und J.W. Wald, 1978, Report No. PNL-2247.
- Turcotte, R.P., J.W. Wald und R.P. May, 1980, Scientific Basis for Nuclear Waste Management, Band 2, Boston 1979, Hrsg. C.J.M. Northrup, Jr. (Plenum Press, New York) p. 141.
- Turcotte, R.P., 1981, Radioactive Waste Management 2(2), p. 169.
- Turcotte, R.P., J.W. Wald, F.P. Roberts, J.M. Rusin und W. Lutze, 1982, J. Amer. Ceram. Soc. 65, p. 589.
- Tuthill, E.J., G.G. Weth und A. Abriss, 1961, Fixation of Radioactivity in Stable, Solid Media, Book 1, Idaho Falls 1960, TID-7613, Hrsg. J.M. Morgen, Jr., D.K. Jamison und J.D. Stevenson, p. 310.
- Tuthill, E.J., G.G. Weth, L.C. Emma, G. Strickland und L.P. Hatch, 1966, Proc. Symp. on the Solidification and Long-Term Storage of Highly Radioactive Wastes, Richland 1966, CONF-660208, Hrsg. W.H. Regan, p. 139.
- Tymochowicz, S., 1977, Report HMI-B 241.
- Uematsu, K., 1986, Waste Management 1986 Band 2, Tuscon 1986, Hrsg. R.G. Post (Amer. Nucl. Soc.) p. 427.
- Van Iseghem, P. und B. Grambow, 1988, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Band 112, Hrsg. M. J. Apted und R. E. Westerman, p. 631.
- Van Wazer, J. R., 1950, J. Am. Chem. Soc., 72, p. 644.
- Vogg, H. und L. Stieglitz, 1986, Chemosphere 15, p. 1373.
- Wald, J.W. und P. Offermann, 1982, Scientific Basis for Nuclear Waste Management V, Band 11, Berlin 1982, Hrsg. W. Lutze (North-Holland, New York) p. 369.
- Walker, C.T. und U. Riege, 1979, Ceramics in Nuclear Waste Management, Cincinnati, CONF-790420, Hrsg. T.D. Chikalla und J.E. Mendel (Techn. Inform. Center) p. 198.
- Wallace, R.M. und G.G. Wicks, 1983, Scientific Basis for Nuclear Waste Management VI, Band 15, Boston 1982, Hrsg. D.G. Brookins (North-Holland, New York) p. 23.
- Walton, F.B. und W.F. Merritt, 1980, Scientific Basis for Nuclear Waste Management, Band 2, Boston 1979, Hrsg. C.J.M. Northrup, Jr. (Plenum Press, New York) p. 155.
- Warde, J.M. und T.N. McVay, 1957, 1st Nucl. Eng. Sci. Congress, Band II, Cleveland 1955 Hrsg. D.J. Hughes und S. McLain, C. Williams (Pergamon Press, New York) p. 41.

- Warner, B.F., M.J. Larkin, R.J. Taylor, L. Lowes und S.N. Johnson, 1976, Management of Radioactive Wastes from the Nuclear Fuel Cycle, Band I, Vienna 1976, IAEA-SM-207/1 (IAEA, Vienna) p. 231.
- Watson, L.C., R.W. Durham, W.E. Erlebach und H.K. Rae, 1958, Proc. 2nd UN Int. Conf. PUAE, Band 18, P/195, Geneva 1958, (UN Publication) p. 19.
- Watson, L.C., A.M. Aikin und A.R. Bancroft, 1960, Disposal of Radioactive Wastes, Band 1, Monaco 1959 (IAEA, Vienna) p. 375.
- Weber, W.J., R.P. Turcotte, L.R. Bunnell, F.P. Roberts und J.H. Westsik, Jr., 1979, Ceramics in Nuclear Waste Management, Cincinnati, CONF-790420, Hrsg. T.D. Chikalla und J.E. Mendel (Techn. Inform. Center) p. 294.
- Weber, W.J., J.W. Wald und W.J. Gray, 1981, Scientific Basis for Nuclear Waste Management, Band 3, Boston 1980, Hrsg. J.G. Moore (Plenum Press, New York) p. 441.
- Weber, W.J. und F.P. Roberts, 1981, PNL-3802, Hrsg. J.E. Mendel et al., p. 6.1.
- Weber, W.J. und F.P. Roberts, 1983, Nucl. Techn. 60, p. 178.
- Weber, W.J., Hj. Matzke und J.L. Routbort, 1984, J. Mater. Sci. 19, p. 2533.
- Weber, W.J., 1988, Nucl. Instr. and Methods in Physics Research B, im Druck.
- Wedd, G.M., 1984, Radioactive Waste Management, Band 1, Seattle 1983, IAEA-CN-43/20 (IAEA, Vienna) p. 125.
- Weisenburger, S., 1979, Scientific Basis for Nuclear Waste Management, Band 1, Boston 1978, Hrsg. G.J. McCarthy (Plenum Press, New York) p. 51.
- Weisenburger, S., W. Grünwald und H. Koschorke, 1979, Ceramics in Nuclear Waste Management, Cincinnati, CONF-790420, Hrsg. T.D. Chikalla und J.E. Mendel (Techn. Inform. Center) p. 86.
- Weisenburger, S., 1981, Int. Sem. on Chemistry and Process Engineering for High-Level Liquid Waste Solidification, Jülich 1981, Jül-Conf-42, Band 1, Hrsg. R. Odoj und E. Merz, p. 161.
- Werme, L. und B. Grambow, 1987, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Band 84, p. 29.
- Werme, L.O., I.K. Björner, G. Bart, H.U. Zwicky, B. Grambow, W. Lutze, R.C. Ewing und C. Magrabi, 1990, Journal Mater. Research, Band 5, p. 1130.
- Westwick, Jr., J.H., J.W. Shade und G.L. McVay, 1980, Scientific Basis for Nuclear Waste Management, Band 2, Boston 1979, Hrsg. C.J.M. Northrup, Jr. (Plenum Press, New York) p. 239.
- White, J.M. und G. Lahaie, 1955, CRCE-591, AECL-391.



Wicks, G.G., W.D. Rankin und S.F. Gore, 1985, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Band 44, Hrsg. C.M. Jantzen, J.A. Stone und R.C. Ewing, p. 171.

Wicks, G.G., J.A. Stone, G.T. Chandler und S. Williams, 1986, DP-1728.

Wilkinson, W.L., 1985, Nuclear Europe 2, p. 9.

Winsche, W.E., M.W. Davis, Jr., C.B. Goodlett, Jr., E.S. Occhipinti und D.S. Webster, 1963, Treatment and Storage of High-Level Radioactive Wastes, Vienna 1962 (IAEA, Vienna) p. 195.

Winsche, W.E., M.W. Davis Jr., C.B. Goodlett Jr., E.S. Occhipinti und D.S. Webster, 1963, Treatment and Storage of High-Level Radioactive Wastes, Vienna, 1962 (IAEA, Vienna) p.195.

Yokoyama, H., H.-P. Hermansson, H. Christensen, I.-K. Björner und L. Werme, 1985, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Band 44, Hrsg. C.M. Jantzen, J.A. Stone und R.C. Ewing, p. 601.

Zagar, K. und A. Schillmöller, 1960, Glastechn. Berichte 33, p. 109.

Zemlyanukhin, V.I., Yu.V. Kuznetsov, L.N. Lazarev, R.I. Lyubtsev und E.A. Shashukov, 1979, Scientific Basis for Nuclear Waste Management, Band 1, Boston 1978, Hrsg. G.J. McCarthy (Plenum Press, New York) p. 195.

Zimakov, P.V. und V.V. Kulichenko, 1960, Disposal of Radioactive Wastes, Band 1, Monaco 1959 (IAEA, Vienna) p. 441.

Zimakov, P.V., V.V. Kulichenko, F.F. Duhovich und B.A. Salamatin, 1963, Treatment and Storage of High-Level Radioactive Wastes, Vienna 1962 (IAEA, Vienna) p. 397.