

SF 4

**F**  
**F**  
Forschungszentrum Karlsruhe  
Technik und Umwelt

**Wissenschaftliche Berichte**

FZKA 5674

**Langzeitsicherheit der  
Endlagerung radioaktiver  
Abfälle:**

**Korrosionsuntersuchungen  
an hochabgebranntem  
LWR-UO<sub>2</sub> Kernbrennstoff  
unter dynamischen Bedin-  
gungen**

**A. Loida, B. Grambow, H. Kleykamp,  
P. Dressler, H. D. Gottschalg**

Institut für Nukleare Entsorgungstechnik  
Institut für Materialforschung  
Institut für Technische Chemie

Dezember 1995

---



**Forschungszentrum Karlsruhe**  
**Technik und Umwelt**

**Wissenschaftliche Berichte**

**FZKA 5674**

**Langzeitsicherheit der Endlagerung radioaktiver Abfälle:**

**Korrosionsuntersuchungen an hochabgebranntem LWR-UO<sub>2</sub>  
Kernbrennstoff unter dynamischen Bedingungen**

*A.Loida, B.Grambow, H.Kleykamp, P.Dressler, H.D.Gottschalg*

**Institut für Nukleare Entsorgungstechnik  
Institut für Materialforschung  
Institut für Technische Chemie**

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe**

**1995**

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

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH  
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe**

**ISSN 0947-8620**

## Kurzfassung

Zur Bewertung der Sicherheit der Direkten Endlagerung wird die Korrosionsresistenz von abgebranntem Kernbrennstoff als innerster Barriere gegen eine mögliche Freisetzung von Radionukliden in  $MgCl_2$ -reicher Salzlösung,  $NaCl$ -Lösung und reinem Wasser im Temperaturbereich zwischen 90 und 150°C unter dynamischen Bedingungen untersucht. Maximale Korrosionsraten werden in  $MgCl_2$ -reichen Salzlösungen bei niedrigen pH-Werten erreicht (Ursachen: Verwendung von Tefloneinsätzen, Zugabe saurer Leitnuklidlösung,  $N_2$ -Atmosphäre). Die erhöhten Brennstoffumsätze in kurzen Zeiten auf Grund der turnusmäßigen Lösungswechsel sowie der sauren Bedingungen ermöglichen es, das kinetische Auflösungsverhalten der Matrix quasi im "Zeitrafferverfahren" zu untersuchen. Nach einer Korrosionszeit von ca. drei Jahren wird ein beginnender Abbau des Gefügezusammenhalts, begleitet von zunehmenden Reaktionsraten, beobachtet. Unter neutralen Bedingungen dagegen werden um bis zu zwei Größenordnungen geringere Freisetzungen von Radionukliden beobachtet. Eine Erhöhung der Korrosionstemperatur von 90 auf 150°C führt nicht zu einer verstärkten, sondern zu einer um bis zu 1,5 Größenordnungen verringerten Auslaugung. Dieser Effekt ist deutlicher bei neutralem als bei saurem pH-Wert.

Korrodierte Brennstoffproben wurden mit festkörperanalytischen Methoden (Mikrosonde, Licht- und Elektronenmikroskopie) im Hinblick auf die Bildung von sekundären Phasen sowie auf morphologische Veränderungen untersucht. Erkennbar ist eine poröse etwa 2 - 3  $\mu m$  dicke Belegung der Probenoberfläche, die im Kontakt mit der Lösung war. Hauptbestandteile der Schicht sind Komponenten der Auslauglösung **Mg, Cl** und **S**, im wesentlichen  $MgCl_2$  auf der der Probe AL 23 (neutrale Bedingungen) und  $MgSO_4$  auf der Probe AL14 (saure Bedingungen). Ferner wurden **Ru-Pd-Sn-Chlorid**-Ausscheidungen beobachtet, die sich während des Auslaugvorgangs gebildet haben. Dies ist ein Beweis dafür, daß auch die  $\epsilon$ -Phase an den Auslaugvorgängen beteiligt ist und erklärt auch die hohe Mobilität von Tc.

## Long-Term Safety of Radioactive Waste Disposal: Investigation of the Corrosion of High Burnup Spent Fuel under Dynamic Conditions.

In order to assess the safety of the direct disposal of spent fuel, the corrosion resistance of the waste form spent fuel, which is one of the technical barriers against the release of radionuclides, was investigated. Decladde pellets of high burnup LWR -  $UO_2$  - fuel, but with the cladding being present, were exposed to  $MgCl_2$ -rich solution,  $NaCl$ -solution and DI-water in the temperature range from 90 - 150°C under dynamic conditions. The accumulated corrosion times were between 1000 and 1500 days, the intervals, when the leachates were changed, were 250±50 days. The corrosion rates are highest, when using  $MgCl_2$ -rich solutions and the pH is low (low pH-values were a result of the use of teflon liners, the addition of an acid indicator nuclide solution and  $N_2$ -atmosphere). The enhanced corrosion of spent fuel, obtained at these conditions, allows to study the kinetic dissolution behavior of the matrix in a "time-lapse-experiment". After a corrosion time of three years, the disintegration of the fuel matrix, associated with increasing reaction rates were observed. Under neutral conditions (use of tantalum liners, no addition of acid indicator nuclide solutions) the release of radionuclides is around one or two orders of magnitude lower. If the reaction temperature is increased from 90 to 150°C the release of radionuclides was found to be 1 or 1,5 orders of magnitude lower. This effect is more distinct at neutral pH, than observed at acid pH.

Spent fuel samples, corroded in  $MgCl_2$ -rich solution at 150°C at low pH as well as at high pH were characterized by means of ceramographic/metallographic methods (electron microprobe, optical and scanning electron microscopy). In both cases, a reaction layer of 2 - 3  $\mu m$  thickness, formed on the surface of the fuel was found. Main compounds of the layer were constituents of the brine, **Mg, Cl** and **S**. Especially  $MgCl_2$ , was formed under neutral conditions. At low pH  $MgSO_4$  was formed mainly. Under the same conditions, a new secondary phase, formed in the course of corrosion, consisting of Ru, Pd, Sn and Cl was observed very clearly. The existence of this phase shows that the metallic  $\epsilon$ -phase may contribute distinctly to the corrosion processes and may also explain the high mobility of Tc.



## Inhaltsverzeichnis

	Seite
LANGZEITSICHERHEIT DER ENDLAGERUNG HOCHRADIOAKTIVER ABFÄLLE	5
<u>I. Einleitung</u>	7
I.1 Die Abfallform "Abgebrannter Kernbrennstoff"	8
I.2 Charakterisierung des untersuchten Kernbrennstoffs	9
<u>II. Auslaugversuche mit abgebranntem Brennstoff</u>	11
II.1 Experimentelles	11
II.1.1 Brennstoffprobenpräparation	11
II.1.2 Autoklaven und Auslauglösungen	11
II.1.3 Versuchsdurchführung	12
II.1.4 Analyse der Auslauglösungen	12
II.1.4.1 pH- und Eh-Wertmessungen	12
II.1.4.2 Radiochemische Analyse	13
II.2 Ergebnisse und Diskussion der Lösungsanalysen	14
II.2.1 Versuche mit Q-Lauge	14
II.2.2 Versuche mit NaCl-Lauge	19
II.2.3 Versuche mit destilliertem Wasser	20
II.3 Zusammenfassung der Ergebnisse und Schlußfolgerungen	22
<u>III. Festkörperuntersuchungen an ausgelaugtem Brennstoff</u>	23
III.1 Experimentelles	24
III.1.1 Probenpräparation (Rasterelektronenmikroskop und Röntgenmikrosonde)	24
III.1.2 Verfahren der Röntgenmikroanalyse	24
III.2 Ergebnisse und Diskussion der Festkörperuntersuchungen	26
III.2.1 Rasterelektronenmikroskopie	26
III.2.2 Lichtoptische Keramographie und $\alpha$ -Autoradiographie	27
III.2.3 Röntgenmikroanalyse	28
III.2.4 Elementverteilungsbilder	38
III.2.5 Konzentrationsprofile	39
<u>IV. Schlußbemerkung</u>	44
<u>V. Danksagung</u>	45
<u>VI. Literaturverzeichnis</u>	46



## LANGZEITSICHERHEIT DER ENDLAGERUNG HOCHRADIOAKTIVER ABFÄLLE

Gemäß dem Entsorgungskonzept der Bundesregierung ist wie in fast allen kernenergienutzenden Ländern vorgesehen, hochradioaktive Abfälle, z.B. hochradioaktives Glas mit Wiederaufarbeitungsabfällen (HAW-Glas) und/oder abgebrannten Kernbrennstoff in tiefen geologischen Formationen endzulagern. Schwerpunktmäßig wird in Deutschland die Eignung von Salzformationen (Salzstock Gorleben) untersucht. Die Freisetzung von Radionukliden, wie sie nach einem auch in Salz nicht völlig auszuschließenden Wassereintrich in das Endlager und nach Korrosion an den hochradioaktiven Abfallformen erfolgen könnte, soll durch mehrere voneinander unabhängige Barrieren verhindert werden. Die innersten Barrieren sind technischer Natur, bestehend aus den Abfallformen selbst (HAW-Glas und abgebrannter Kernbrennstoff), der Verpackung (z.B. Stahlbehälter) und Verfüllstoffen (z.B. Salzgrus, Ton, Apatit). Darüber hinaus tragen die geotechnische Barriere (z.B. Versatzmaterial, Dämme) und die geologische Barriere (Wirtsgestein, Deckgebirge und/oder Nebengesteine) durch Behinderung von Wasserwegsamkeiten und Verzögerung des Transports von Radionukliden (z.B. Sorption) zur Sicherheit bei. Ohne umfassende Kenntnisse der Wirksamkeit der einzelnen Barrieren kann die Langzeitsicherheit der Endlagerung nicht eindeutig nachgewiesen werden. Dem Verständnis des Auflösungs- und Korrosionsverhaltens der Abfallformen "hochradioaktives Glas" und "abgebrannter Kernbrennstoff" kommt als innerster technischer Barriere eine besondere Bedeutung zu (Quellterm). Die mit der Auflösung der Abfallformen einhergehende Mobilisierung von Radionukliden ist Vorbedingung für die möglicherweise nachfolgende Ausbreitung (Migration). Freigesetzte Radionuklide können z.T. in sich neu bildenden Mineralphasen wieder immobilisiert und/oder auf Festkörperoberflächen resorbiert werden. Zur Bewertung der Wirkungsweise des technischen Barrierensystems müssen Auflösungs-, Remineralisations- und Migrationsverhalten im Zusammenhang untersucht werden.

### Stabilität der technischen Barrieren

Langfristig konzipierte experimentelle Untersuchungsprogramme zur Brennstoff-, Glas- und Behälterstabilität werden derzeit im Institut für Nukleare Entsorgungstechnik (INE) des Forschungszentrums Karlsruhe bearbeitet. Um das Radionuklidverhalten verstehen zu können, werden die Arbeiten im engen Zusammenhang mit Grundlagenuntersuchungen zur Chemie wichtiger Radionuklide (Löslichkeit, Komplexbildung, Redoxverhalten) sowohl in verdünnten Lösungen als auch in konzentrierten Salzlaugen durchgeführt. Die im Rahmen dieses Forschungsprojektes erzielten Ergebnisse werden entsprechend ihrer Thematik zusammengefaßt und fortlaufend in Form von wissenschaftlichen Berichten zum globalen Thema "Langzeitsicherheit der Endlagerung" publiziert.

Die laufenden Arbeiten konzentrieren sich insbesondere auf die Untersuchung des Korrosionsverhaltens realer hochradioaktiver Abfallprodukte unter Bedingungen, die in einem Endlager in Salzformationen im schlimmsten Fall erwartet werden könnten. Es werden jedoch auch vergleichende Untersuchungen für andere Endlagerwirtsformationen vorgenommen. Bei den untersuchten Abfallformen handelt es sich um

- \* das hochaktive Borosilikatglas R7T7, das in seiner Zusammensetzung dem COGEMA - Glasprodukt entspricht,
- \* hochabgebrannten UO<sub>2</sub>-Kernbrennstoff (Abbrand > 50 MWd/kg Uran) aus den Kernkraftwerken Biblis und Gösgen (Schweiz).

Das Verhalten der Abfallformen bei Kontakt mit Lösungen wird beurteilt aus Art und Menge der herausgelösten Radionuklide, der gasförmigen Reaktionsprodukte, aber auch aus den Gefügeveränderungen der festen Phasen (z.B. Auflösung oder Hydratation der Festkörpermatrices, Bildung von sekundären Phasen). Es sollen Korrosionsmechanismen der Abfallmatrices ebenso untersucht werden wie die Einzelprozesse, die die Mobilisierung eines gegebenen Radionuklids bestimmen (Löslichkeit, Sorption, etc.).

Die Wechselwirkungen, die bei gleichzeitiger Korrosion von Behältermaterialien und Abfallform auftreten könnten, werden durch Zugabe der Behälterwerkstoffe zu den Glas- und Brennstoff - Korrosionsexperimenten untersucht. Separate Korrosionsuntersuchungen an den Behälterwerkstoffen geben darüber hinaus Auskunft über Standzeiten und Zeitgesetze und tragen zur Verbesserung von Behälterkonzepten bei.

Die Ergebnisse dieser Arbeiten dienen dem langfristigen Ziel der Entwicklung von Modellen, mit denen der Beitrag des technischen Barrierensystems zur Langzeitsicherheit der Endlagerung bewertet werden kann. Die Bedeutung von Einzelbefunden des Forschungsprogramms für das Langzeitverhalten im Endlager ergibt sich erst aus dem Gesamtzusammenhang. Laborergebnisse müssen auf ihre Übertragbarkeit auf das natürliche System hin untersucht und Modelle müssen, soweit möglich, validiert werden. Nur auf der Basis einer wissenschaftlich fundierten Langzeitsicherheitsanalyse des Endlagersystems, die alle wesentlichen Teilprozesse der Barrierenwirkung adäquat berücksichtigt, kann sich zeigen, ob eine vielleicht nach vielen tausenden von Jahren eintretende vollständige Auflösung der Abfallformen die Endlagersicherheit beeinträchtigen würde oder ob selbst nach derart langen Zeiten, z.B. durch langsame Transportwege im Endlager trotzdem die Schutzziele eingehalten werden können.

## I. Einleitung

Weltweite ausführliche Untersuchungen haben ergeben, daß abgebrannter Kernbrennstoff selbst ein hinreichend stabiles Material darstellt, welches sich durchaus zur Endlagerung in geologischen Formationen eignet [1,2]. Raten für die Brennstoffauflösung und die damit verbundene Freisetzung von Radionukliden für unterschiedlichste geologische Medien wurden empirisch durch Laborexperimente bestimmt. Es hat sich gezeigt, daß die Stabilität des Brennstoffs weniger durch die Materialeigenschaften desselben bestimmt ist, sondern in hohem Ausmaß durch die Art der Verpackung und durch hydrogeochemische Randbedingungen. Wichtige Prozesse, welche die Freisetzung von Radionukliden kontrollieren, sind die Auflösung der Matrix und ausgeschiedener Phasen selbst, Sorption und Bildung neuer Phasen durch (Ko)Präzipitation. Sehr starke Auswirkungen auf diese Vorgänge haben Radiolyse, Korrosionsprodukte des Behälters, Verfüllmaterial und das Wirtsgestein. Durch die Gegenwart von Eisen wird die Konzentration der meisten Radionuklide in der Korrosionslösung erheblich reduziert [3].

Korrosionsuntersuchungen an abgebranntem Kernbrennstoff in Salzlaugen wurden 1982 begonnen [4] und im Kernforschungszentrum Karlsruhe unter der Konzeption und Federführung von G. Karsten (damals Kerntechnische Betriebe/Heiße Zellen [KTB/HZ], später Institut für Nukleare Entsorgungstechnik [INE]) seit ca. 1985 durchgeführt. Ergebnisse sind publiziert in [5, 6]. Zum großen Teil wurden diese Versuche bis zum heutigen Zeitpunkt fortgesetzt. Durch das gewählte Testverfahren (Tefloneinsätze in den Autoklaven, Zugabe saurer Leitnuklidlösungen, N<sub>2</sub>-Atmosphäre) wurden die Auslauglösungen stets sauer, so daß Sättigungseffekte von Radionukliden nur eine untergeordnete Rolle spielen konnten. Das Verhalten der einzelnen Radionuklide läßt sich nicht auf die unter Endlagerbedingungen zu erwartenden neutralen Verhältnisse übertragen, jedoch läßt sich auf Grund der höheren Reaktionsraten unter sauren Bedingungen das kinetische Auflösungsverhalten der Matrix quasi im „Zeitrafferverfahren“ untersuchen. Die Korrosionslösungen bleiben neutral oder werden leicht alkalisch, wenn o.g. Säurequellen ausgeschaltet sind (Ta-Einsatz, keine Zugabe von sauren Leitnuklidlösungen, Ar-Atmosphäre). Es lassen sich somit unter den hier angewendeten experimentellen Randbedingungen in begrenztem Umfang Aussagen über den Einfluß des pH-Wertes sowie darüber hinaus der Laugenart und der Temperatur auf die Korrosion des Brennstoffs machen. Das Ausmaß der Brennstoffkorrosion und der Freisetzung von Radionukliden wird beurteilt durch radiochemische Analysen der Lösungen aus den Auslaugtests und aus Festkörperuntersuchungen an den korrodierten Proben.

Im Rahmen des vorliegenden Berichts sind die wesentlichen Ergebnisse des Untersuchungsprogramms zur Brennstoffkorrosion unter dynamischen Bedingungen in MgCl<sub>2</sub>-reicher Salzlauge (Q-Lauge) zusammengefaßt, im Hinblick auf das freigesetzte Radionuklidinventar, aber auch auf Gefügeveränderungen während des Laugenangriffs.

Ergebnisse von Vergleichsuntersuchungen mit NaCl-Lösungen und reinem Wasser sind ebenfalls dargestellt.

### I.1 Die Abfallform "Abgebrannter Kernbrennstoff"

Abgebrannter Kernbrennstoff ist ein keramisches Material, das chemisch zu mehr als 90 % aus Urandioxid (Fluoritkristallgitter) besteht. Er liegt in Form von Tabletten mit einem Durchmesser von 9,2 mm vor, die von Zircaloy-4 Hüllrohr umgeben sind. Das Gefüge von abgebranntem Kernbrennstoff ist gekennzeichnet durch eine heterogene Verteilung der Radionuklide. Außer in der Uranoxidmatrix gelöst treten Radionuklide in weiteren kristallinen, während des Abbrands ausgeschiedenen Phasen auf, insbesondere in der metallischen, hexagonalen "ε-Phase" (Legierung aus Mo, Tc, Ru, Rh, Pd) und der keramischen, kubischen "Perowskitphase" ( $\text{Ba}[\text{U}, \text{Pu}, \text{Zr}, \text{SE}, \text{Mo}] \text{O}_3$ ) [7]. Darüber hinaus läßt sich mit zunehmendem Abbrand eine Anreicherung von Plutonium zum Pelletrand hin mit der Mikrosonde feststellen. Die bei hohen Temperaturen leicht flüchtigen Radioelemente (Cs, J) findet man angereichert auf den Korngrenzen, auf den Bruchflächen und insbesondere im Spalt zwischen der Zircaloyhülle und dem Kernbrennstoffpellet. Abbildung 1 zeigt eine typische Schnittfläche eines Brennstabs in Form einer auflichtmikroskopischen Aufnahme sowie einer  $\alpha$ - und  $\beta$ - Autoradiographie dieser Schnittfläche.

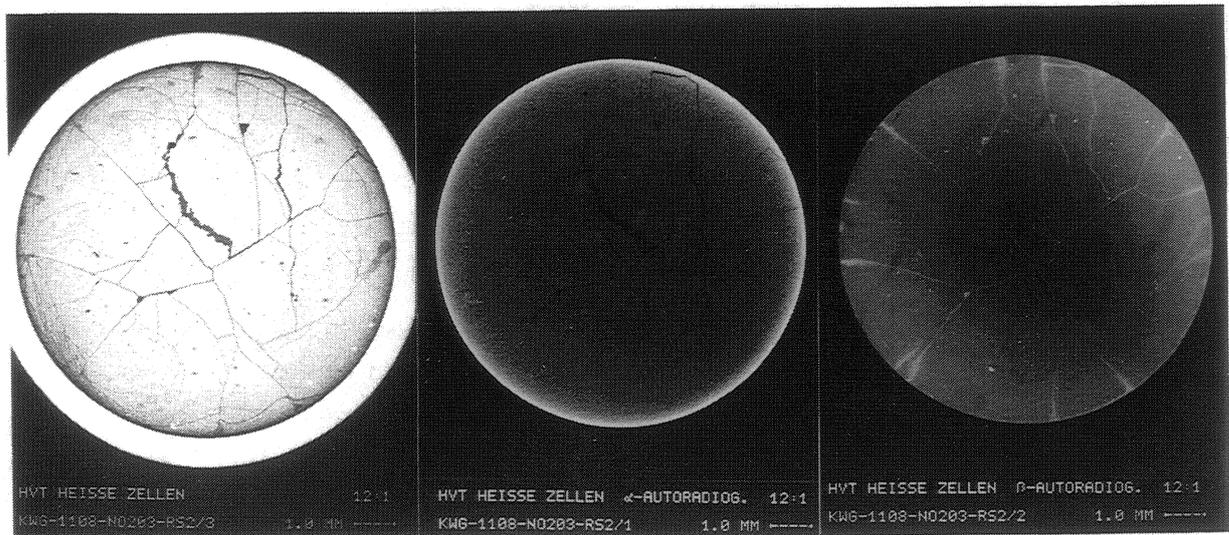


Abb. 1 : Auflichtmikroskopische Aufnahme,  $\alpha$ - und  $\beta$ - Autoradiographie eines Pellets von hochabgebranntem  $\text{UO}_2$ -LWR-Kernbrennstoff.

## I.2 Charakterisierung des untersuchten Kernbrennstoffs

Für die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Untersuchungen wurde hochabgebrannter Kernbrennstoff (52,3 MWd/kgU) des Brennstabs A 4 - 191/10283 aus dem Kernkraftwerk Biblis A verwendet, welcher von SIEMENS/KWU zur Verfügung gestellt wurde. Die wesentlichen Kenndaten dieses Materials sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 2 enthält das spezifische Aktivitätsinventar wichtiger Radionuklide, berechnet mit dem KORIGEN - Computerprogramm, Version 1990 [8]. Die Gültigkeit der Rechenergebnisse wurde durch radiochemische Analyse nach Auflösung von Probenmaterial in Königswasser verifiziert. Dazu wurden Proben aus dem Randbereich des Pellets, aus der Mitte und aus dem Bereich entnommen, welches am Hüllrohr anhaftet. Abbildung 2 zeigt die relative Abweichung der analysierten Werte von der KORIGEN - Rechnung in Prozent. Bis auf die Werte für Eu-125 und Sb-125 betragen die Abweichungen der betrachteten Radionuklidinventare < 30%. Dies bedeutet, daß sich bei der Berechnung der während des Korrosionsversuchs in Lösung freigesetzten Anteile des Inventars durchschnittliche Abweichungen um 15 % ergeben können. Insgesamt repräsentieren diese Resultate eher eine homogene Verteilung der Radionuklide in der Probe, als eine systematische radial verlaufende An- bzw. Abreicherung von Radionukliden. Der oft zitierte „Randeffekt“, bei dem bei hohem Abbrand eine höhere Konzentration von Radionukliden am Pelletrand auftritt [9], läßt sich hier nicht eindeutig nachweisen, da die Größe des aufgelösten Randfragments > 100 µm war.

Tabelle 1: Daten des abgebrannten Brennstabs 191/10283 aus dem KKW-Biblis A (KWB)

---

Anfangsdichte (g/cm <sup>3</sup> )	10,35
Anfangsanreicherung an <sup>235</sup> U (Gew.%)	3,2
Radiale Spaltbreite Brennstoff/Hüllrohr (µm)	95
Hüllmaterial	Zircaloy 4
Entladung	5.4.1983
Mittl. Abbrand (MWd / tU)	52 300 ( 5,5 %)
Bestrahlungszeit (Tage)	1560 (1979-1983)
Mittl. lineare Stableistung (W/cm)	193
Maximale lineare Stableistung (W/cm)	249
Spezifische Aktivität am 1.2.1992 (Bq/g)	2,1*10 <sup>10</sup>

---

Tabelle 2: Inventare des untersuchten Brennstoffs, berechnet nach dem KORIGEN-Programm (1.3.92)

Nuklid	Bq / g Schwermetall	Nuklid	Bq / g Schwermetall
Ru-106	$4,1 \cdot 10^7$	Am-241	$9,2 \cdot 10^7$
Cs-134	$4,4 \cdot 10^8$	Am-243	$2,4 \cdot 10^6$
Cs-137	$4,7 \cdot 10^9$	Np-237	$1,8 \cdot 10^4$
Eu-154	$4,1 \cdot 10^8$	Np-239	$2,4 \cdot 10^6$
Eu-155	$8,7 \cdot 10^7$	Cm-244	$3,7 \cdot 10^8$
Sb-125	$3,7 \cdot 10^7$	Cm-242	$5,5 \cdot 10^5$
Sr-90	$2,8 \cdot 10^9$	Pu-238	$2,8 \cdot 10^8$
Ce-144	$8,2 \cdot 10^6$	Pu-239/40	$1,3 \cdot 10^7$
Tc-99	$7,2 \cdot 10^5$	Pu-241	$4,4 \cdot 10^9$
Ag-110m	$2,1 \cdot 10^4$	U-238	$1,2 \cdot 10^4$

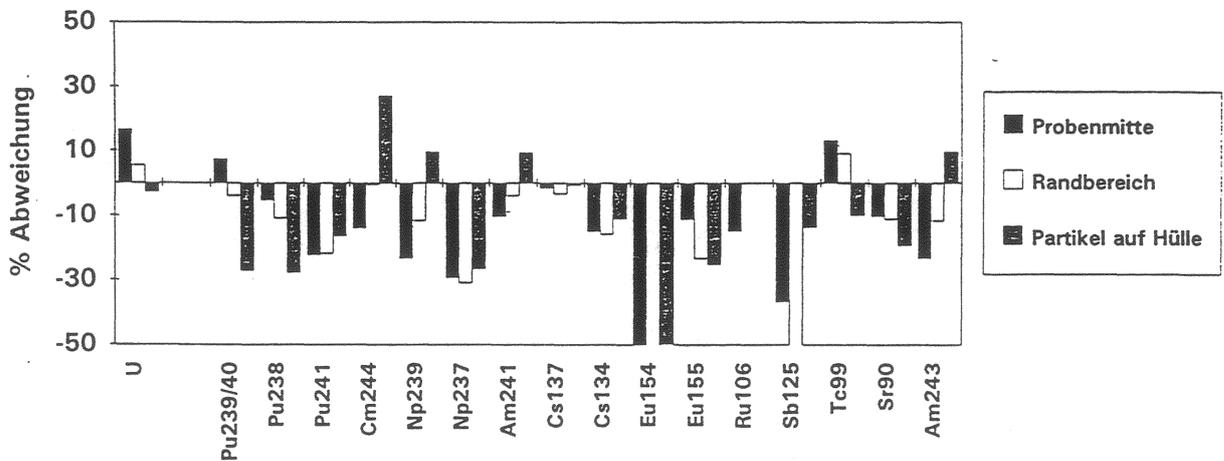


Abbildung 2: Abweichung der radiochemisch bestimmten Radionuklidzusammensetzung des Biblis-Brennstoffs von der KORIGEN - Rechnung in Prozent

## II. Auslaugversuche mit abgebranntem Brennstoff

### II.1 Experimentelles

#### II.1.1 Brennstoffprobenpräparation

Zur Durchführung der Auslaugtests wurden Brennstabstücke von ca. 10 mm Länge geschnitten und aus der Hülle entfernt. Die hierdurch erhaltenen Fragmente wurden aber gemeinsam mit der Hülle im Versuch eingesetzt. Mit Hilfe der Siebanalyse wurde die nachstehend aufgeführte Größenverteilung der Fragmente gefunden:

Fragmentgröße (mm)	Anteil (Gew.%)
> 4	10 - 25
4 - 3	25 - 45
3 - 1	28 - 48
< 1	5 - 8

Die Brennstoffproben wurden stets unter Stickstoffatmosphäre hantiert, um eine rasche Oxidation durch den Luftsauerstoff zu vermeiden.

#### II.1.2 Autoklaven und Auslauglösungen

Zur Durchführung der Korrosionsversuche wurden Edelstahlautoklaven (Berghof, Nutzvolumen 250 ml) eingesetzt, die für die vorgesehenen Versuchstemperaturen (90, 100, 150 °C) in einen Heizblock eingebracht wurden und jeweils mit einem separaten Manometer zur Druckkontrolle ausgerüstet waren. Die innere Autoklavenauskleidung (Behälter und Deckel) bestand aus Teflon- und in einigen Fällen aus Tantaleinsätzen.

Als Korrosionsmedium wurden Q-Lauge, NaCl-Lauge sowie destilliertes Wasser mit einem Volumen von 125 ml Lösung eingesetzt.

Korrosionslösung	Zusammensetzung
Q-Lauge	MgCl <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O 86,7 g; KCl 7,2 g; MgSO <sub>4</sub> *7H <sub>2</sub> O 4,4 g; NaCl 7,2 g; H <sub>2</sub> O 56,5 g
NaCl-Lauge	NaCl 60 g; H <sub>2</sub> O 120 g
deionisiertes Wasser	H <sub>2</sub> O (an Austauschersäulen gereinigt)

In Tabelle 3 sind die Brennstoffprobenbezeichnungen und die Versuchsbedingungen der im vorliegenden Bericht beschriebenen Auslaugversuche an hochabgebranntem Kernbrennstoff zusammengefaßt.

Tabelle 3: Zusammenstellung der Brennstoffproben und Versuchsbedingungen für die Korrosionsversuche

Probe	Medium	pH-Wert	Temperatur	Zyklen	Gesamtzeit (Tage)
AL 13	Q-Lauge	1 - 2 ⊕	90°C	10	1353
AL 14*	Q-Lauge	1 - 2 ⊕	150°C	14	1417
AL 20	Q-Lauge	5 - 6 ⊗	90°C	5	931
AL 23*	Q-Lauge	5 - 6 ⊗	150°C	6	1290
AL 24	NaCl - Lauge	2 - 3,5 ⊕	100°C	5	1322
AL 25	dest. Wasser	2,5 - 3,5 ⊕	100°C	5	985

\* Festkörperanalyse an korrodiertter Probe    ⊗ = Ta-Einsatz,    ⊕ = Tefloneinsatz

### II.1.3 Versuchsdurchführung

Zur Vermeidung von Sättigungseffekten und zur Verfolgung des Korrosionsgeschehens quasi im Zeitraffer, wurden die Experimente unter dynamischen Bedingungen durchgeführt. Dazu wurden die Korrosionslösungen in der Anfangsphase jeweils nach Intervallen < 100 Tagen erneuert. Später wurden die Lösungswechselintervalle auf Zeiträume um  $(250 \pm 50)$  Tage ausgedehnt. Die Gesamtkorrosionszeiten betragen bisher je nach Experiment zwischen 1000 und 1500 Tage.

Nach jedem Lösungsaustausch wurde die Brennstoffprobe aus dem Autoklaven entnommen, visuell auf Veränderungen überprüft, und der Massenverlust wurde festgestellt. Die Festkörper wurden erst nach Abschluß der Versuche auf Korrosionsprodukte und morphologische Veränderungen analysiert. Nach Bestimmung von Eh- und pH - Werten wurden die Korrosionslösungen angesäuert und auf ihren Anteil an Radionukliden analysiert. Die eingesetzten analytischen Methoden sind im nachfolgenden Abschnitt beschrieben.

### II.1.4 Analyse der Auslauglösungen

#### II.1.4.1 pH- und Eh-Wertmessungen

Sowohl Eh- als auch pH-Werte wurden bei Raumtemperatur in einem Aliquot der Auslauglösung gemessen. Eh-Werte wurden mit einer Redoxelektrode (Platin) bestimmt. Die gemessenen Werte wurden nicht korrigiert. pH-Werte wurden mit einer kombinierten Glaselektrode (System Ross) gemessen. Die Verfälschung der Meßwerte  $pH_{\text{mess}}$  durch das in hochkonzentrierten Salzlösungen beträchtliche Diffusionspotential wurde gemäß der Gleichung  $pH_{\text{korrr}} = pH_{\text{mess}} + \Delta pH$  korrigiert, wobei  $\Delta pH$ -Werte unter Verwendung einer pH-Konvention (Pitzer) sowie durch Messung der thermodynamischen Aktivität  $a_{\text{HCl}}$  mit einer Kombination aus einer  $H^+$  und einer  $Cl^-$ -Elektrode (kein Diffusionspotential !) für die jeweiligen Auslauglösungen bestimmt wurden.

## II.1.4.2 Radiochemische Analyse

Die Originalauslauglösung (125 ml) wurde nach der pH- und Eh- Messung mit destilliertem Wasser auf 450 ml aufgefüllt; anschließend wurden 50 ml 1m HCl zugegeben. Aus dieser 500 ml Lösung wurden Aliquote zur Durchführung der nachstehend beschriebenen Analysen entnommen.

<b>Aliquot zur Bestimmung von</b>	<b>Meßmethode; Trennverfahren</b>
Cs-134, Cs-137	<u><math>\gamma</math> - Spektrometrie</u> an 1: 1000 verdünnter "500 ml-Lösung"(s.o.)
Sb-125, Ce-144, Eu-154, Eu -155, Am - 241	<u><math>\gamma</math> - Spektrometrie</u> nach Abtrennung von Cs durch Zugabe von konz. HNO <sub>3</sub> und Ammoniummolybdophosphat (AMP) - Ionenaustauscher
Sr-90	<u>Flüssigszintillation</u> nach Abtrennung von Sr mit 60 % Amberlit und 40 % Kronätherionenaustauscher; Waschen der Kolonne mit 3 m HNO <sub>3</sub> und Eluieren des Sr mit dest. Wasser
Np-239/Am-243, Np-237	<u><math>\gamma</math> - Spektrometrie</u> (Np-239,Am-243), <u><math>\alpha</math> - Spektrometrie</u> (Np-237) nach Einstellung auf 1 m HNO <sub>3</sub> , Reduktion des Np zu Np(IV) durch Zugabe von Fe-Sulfamat und Hydroxylaminhydrochlorid und nachfolgende Extraktion von Np(IV) mit 0,5 m Theonyltrifluoraceton in Xylol und Reextraktion von Np in die wässrige Phase mit 8 m HNO <sub>3</sub>
Pu-238, Pu-239, Pu-240, Pu-242, Pu-241	<u><math>\alpha</math> - Spektrometrie</u> (Pu 238/39/40/42), <u>Flüssigszintillation</u> (Pu-241) nach Zusatz von NaNO <sub>2</sub> zur Np-freien wässrigen Lösung (Effekt: Oxidation von Pu (III) zu Pu (IV)), Extraktion von Pu(IV) mit 0,5 m Thenyltrifluoraceton in Xylol und Reextraktion von Pu mit 8 m HNO <sub>3</sub> in die wässrige Phase
Tc-99	<u>Flüssigszintillation</u> nach Pu(IV)-Extraktion mit TTA aus weiterem Aliquot der Fe-Sulfamat- und hydroxylaminhydrochloridhaltigen Lösung und Extraktion des Tc mit 0,1 m Tetraphenylarsoniumchlorid in Chloroform, Waschen der organischen Phase mit 5 ml 0,5 m HNO <sub>3</sub> (Effekt: Entfernung von coextrahiertem Ru-106 und Ag-110m)
Am-241, Cm-242, Cm-244	<u><math>\alpha</math> - Spektrometrie</u> nach Einstellung auf 1 m HNO <sub>3</sub> , Abtrennung von Am und Cm durch Ionenaustausch (DOWEX 50x8; 150-300 $\mu$ m), Eluieren mit 6 m HNO <sub>3</sub>
U	Photometrie nach Zugabe von 2 ml Dibenzoilmethan + 7 ml Äthanol zu 1 ml Lösung

## II.2 Ergebnisse und Diskussion der Lösungsanalysen

Aus den Daten der Lösungsanalyse der Auslaugversuche wurden die aus dem Brennstoff in die Lösung freigesetzten prozentualen Anteile des Radionuklidinventars ( $RNI_i$ ) ermittelt. Diese werden nach der Beziehung

$$\text{Prozentualer Anteil } RNI_i \text{ in Lösung} = (A_S(L))_i \cdot V \cdot / [(A_S(B))_i \cdot f_{HM} \cdot m] \cdot 100 \%$$

berechnet. Hierbei bedeutet

- $A_S(L)_i$  = gemessene spezifische Aktivität des Nuklids i in Lösung (Bq/ml)  
 $V$  = Volumen der Korrosionslösung (ml)  
 $A_S(B)_i$  = spezifische Aktivität des Nuklids i in der Brennstoffprobe (Bq/g HM) [HM = Schwermetallgehalt]  
 $f_{HM}$  = Korrekturfaktor  
HM/(HM+O)-Verhältnis: 0,88  
 $m$  = Masse der Brennstoffprobe (g)

Zur Berechnung wurden die gemessenen spezifischen Aktivitäten (s.o.) zu Grunde gelegt, umgerechnet auf den Zeitpunkt der Analyse. Radioaktive Zerfälle sowie Aktivitätsaufbau von Am-241 wurden berücksichtigt. Sind die Werte zweier Nuklide gleich, so werden diese beiden Nuklide kongruent mobilisiert.

### II.2 1 Versuche mit Q-Lauge

Wichtige Erkenntnisse über das Korrosionsverhalten des Brennstoffs lassen sich aus dem Verlauf eines Experiments entnehmen, das bei einer Temperatur von 90°C in Q-Lauge bei pH = 1-2 (Tefloneinsatz) über einen Zeitraum von 1353 Tagen mit zehn Lösungswechseln durchgeführt wurde. Die hierbei aufgelösten Anteile der Radionuklide Cs-137, Am-241, Pu-239/40 und Tc-99 sind kumulativ in Abhängigkeit von der Gesamtversuchszeit in Abbildung 3 aufgetragen, wobei der erste Zyklus durch das Auswaschen hoher Cs - Inventare aus Bruchflächen und Rissen geprägt ist und im Diagramm nicht mit aufgeführt wird.

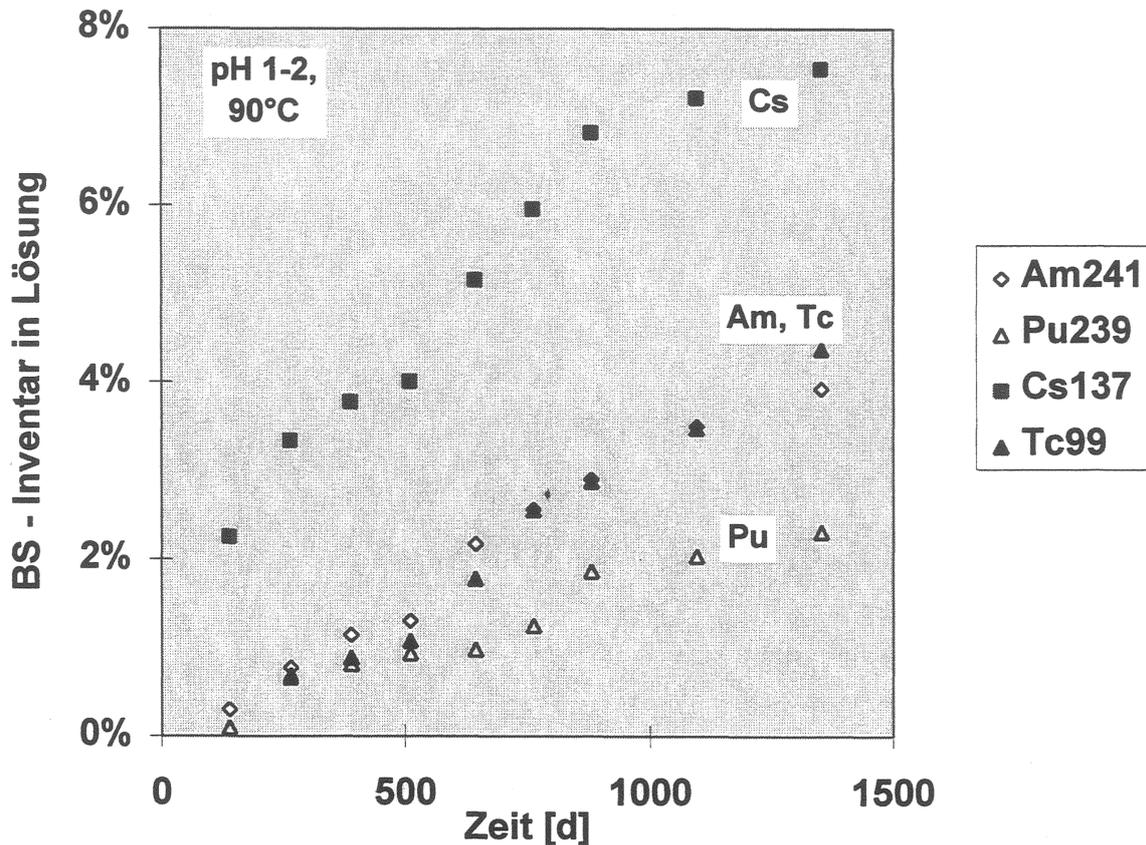


Abbildung 3: Kumulierte, aus dem Brennstoff in die Lösung freigesetzten Anteile von Cs-137, Tc-99, Am-241 und Pu-239/40 in Abhängigkeit von der Gesamtreaktionszeit (1. Waschzyklus von 91 Tagen nicht berücksichtigt)

Die zu Anfang festgestellten hohen Freisetzungswerte für Cs-137 können mit der weiter laufenden Auflösung von Cs-Ausscheidungen auf den RiBoberflächen oder aus den Korngrenzen des Brennstoffs erklärt werden. Nach etwa 300 Tagen ist für die Freisetzung der betrachteten Nuklide eine Art Plateau angedeutet, während im Zeitraum von 700 bis 1100 Tage die Freisetzung wieder ansteigt. Ab etwa 700 Tagen sind Teile der Brennstoff-Fragmente zu Pulver zerfallen, ähnlich wie dies auch bei der Luftoxidation des Brennstoffs geschehen würde. Der etwas stärkere Anstieg insbesondere der Freisetzungsrates für Cs kann damit erklärt werden, daß durch den Zerfall des Gefüges verstärkt neu freigelegte Korngrenzen für die Lösung zugänglich sind. Die erhöhte Freisetzungsrates für Pu und Am kann auf die vergrößerte Oberfläche zurückgeführt werden. Insgesamt ist dieser Effekt jedoch nicht sehr ausgeprägt. Im wesentlichen kann für Pu, Am und Tc von konstanten Raten über der gesamten Reaktionszeit ausgegangen werden.

Über der gesamten Reaktionszeit von 1353 Tagen wurden bei diesem Versuch insgesamt 2,4 % des Pu-239/40, 3,9 % des Am - 241, 6,1% des Cs-134 und 8,2 % des Cs-137 aus dem Brennstoff freigesetzt. Unterschiede der beiden Cs - Isotope sind wahrscheinlich auf die Akkumulation analytischer Unsicherheiten zurückzuführen. Die Freisetzung weiterer Radionuklide aus dem Brennstoff während des 10. Intervalls ( $t_i = 257$  Tage;  $t_{ges} = 1814$  Tage) ist in Abbildung 4 exemplarisch für den 10. Lösungswechsel gezeigt.

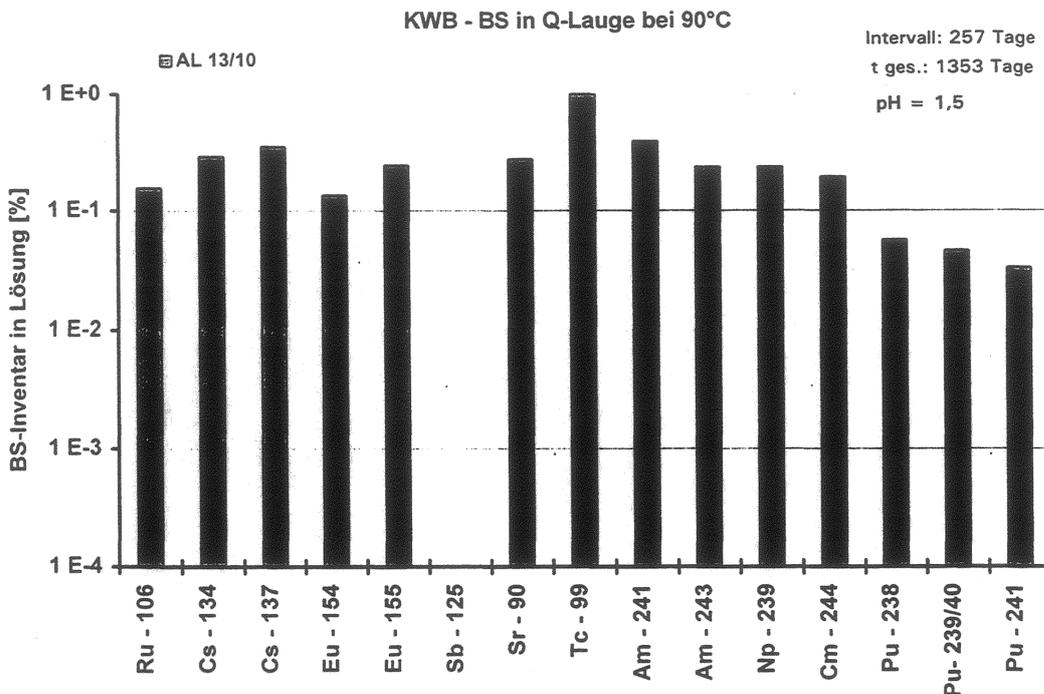


Abbildung 4: Während des 10. Intervalls ( $t = 257$  Tage,  $t_{\text{ges.}} = 1814$  Tage) bei  $T = 90$  °C in Lösung (Q - Lauge) freigesetzte Anteile des Brennstoffinventars ausgesuchter Radionuklide in Prozent.

Der höchste Wert wurde mit 1 % für Tc-99 und der niedrigste Wert um 0,05 % für die Pu-Isotope gefunden, während die anderen aufgetragenen Nuklide mit Werten zwischen 0,1 und 0,4 relativ dicht zusammenliegen. Die in der kumulativen Darstellung (Abb. 3) beobachtete verstärkte Cs-Auslaugung wird ab dem 10. Lösungswechsel nicht mehr beobachtet, d.h. das auf den Korngrenzen und Bruchoberflächen angereicherte Cs, das der Lösung zugänglich ist, ist vollständig ausgewaschen. Dieses kongruente Auslaugverhalten von leicht löslichen Elementen, wie Cs, und von Aktiniden, wie Am, Cm und Np weist daraufhin, daß diese Nuklide mit der Auflösung der Urandioxidmatrix in Lösung gehen und nicht löslichkeitsbegrenzt sind. Die Rate der Matrixauflösung (Abb.3) ist durch Am und Tc repräsentiert und kann mit ca 1 % pro Jahr angegeben werden.

Durch die experimentellen Randbedingungen war in diesem und in den meisten anderen Auslaugtests ein pH-Wert der Lösungen  $< 2$  vorgegeben, so daß Sättigungseffekte in der Lösung bei den niedrigen pH-Werten eine nur untergeordnete Rolle spielen können. Saure Bedingungen stellen sich ein durch Bestrahlung der Tefloneinsätze (Freisetzung von  $F^-$ ), durch Zugabe von 1 ml 0,1 m HCl, aber auch durch die radiolytische Bildung von  $HNO_3$  aus dem Stickstoff der Atmosphäre. Diese Bedingungen sind für ein Störfallszenario in einem Endlager unrealistisch, und in Abwesenheit von Säurequellen werden bei Kontakt von Brennstoff mit Salzlösungen neutrale bis alkalische Bedingungen erzielt. Es kann erwartet werden, daß bei dem niedrigen pH-Wert der Auslauglösungen Löslichkeitsgrenzen von Uran oder anderen Aktiniden in Folge der Brennstoffauflösung nicht überschritten und unter sauren Bedingungen hohe Umsätze an Brennstoff in kurzer Zeit erreicht werden (Zeitraffereffekt).

Das Verhalten der einzelnen Radionuklide läßt sich jedoch nicht auf die unter Endlagerbedingungen zu erwartenden neutralen Verhältnisse übertragen.

Bei realistischen pH-Werten im Neutralbereich (Tantalauskleidung des Autoklaven) können sich um mehr als zwei Zehnerpotenzen geringere Werte für das in Lösung gegangene Brennstoffinventar im Vergleich zu den sauren Bedingungen ergeben. Dies kann am Beispiel von zwei Korrosionsexperimenten gezeigt werden, die in Q-Lauge bei einer Temperatur von 150°C durchgeführt wurden. Prozentuale Anteile ausgesuchter Radionuklide, die bei pH=1,3 (AL14/14 - Tefloneinsatz) und bei pH=5,8 (AL23/5 - Tantaleinsatz) in Lösung gegangen sind, sind in Abbildung 5 nebeneinander aufgetragen. Die Kontaktzeiten mit der Auslauglösung waren in beiden Versuchen ähnlich, und in beiden Fällen sind die anfänglich vorhandenen, an Bruchflächen und Korngrenzen gebundenen Cs-Ausscheidungen bereits ausgewaschen.

Der deutlichste pH-Effekt wird in der Freisetzung für Pu (-238, -239/40, -241) und Eu (-154, -155) beobachtet, während die Unterschiede für Cs (-134,-137) und Sr-90 am geringsten ausfallen. Der pH-Effekt bei Pu und Eu ist möglicherweise darauf zurückzuführen, daß Löslichkeitsgrenzen und Sorptionseffekte bei neutralem pH eine größere Rolle als bei saurem pH spielen. Die Abnahme der Freisetzung von Sr, Tc und Cs ist demgegenüber wahrscheinlich auf die Abnahme der Reaktionsrate der Brennstoffmatrix mit pH-Erhöhung zurückzuführen.

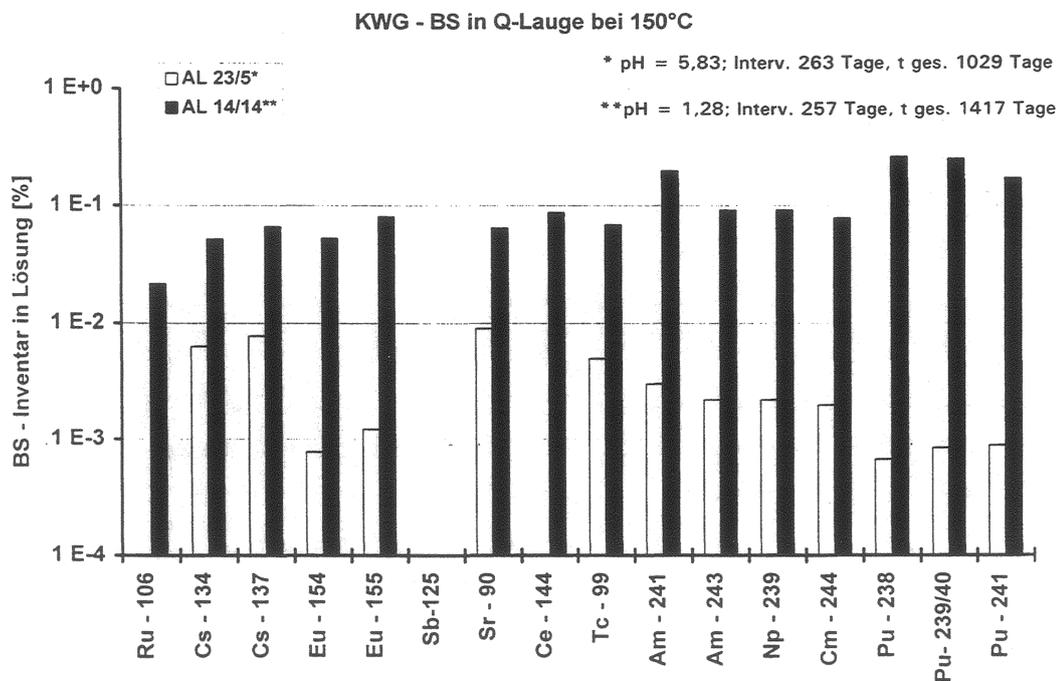


Abbildung 5: In Q-Lauge bei 150°C freigesetzte Anteile des Brennstoffinventars ausgesuchter Radionuklide in Prozent während der Korrosion bei pH = 1,28 (AL 14/14) und pH = 5,83 (AL 23/5)

Die Temperaturabhängigkeit der Brennstoffauslaugung bei saurem pH-Wert in Q-Lauge lässt sich in etwa aus dem Vergleich der Ergebnisse von Versuch AL 13/10 bei 90°C (Abb.4) und von Versuch AL 14/14 bei 150°C (Abb.5) abschätzen. Bei 150°C liegt der Durchschnittswert für die Freisetzung der analysierten Nuklide bei etwa 0,08% nach 257 Tagen, während er bei 90°C bei etwa 0,2% nach dem gleichen Zeitraum zu liegen kommt.

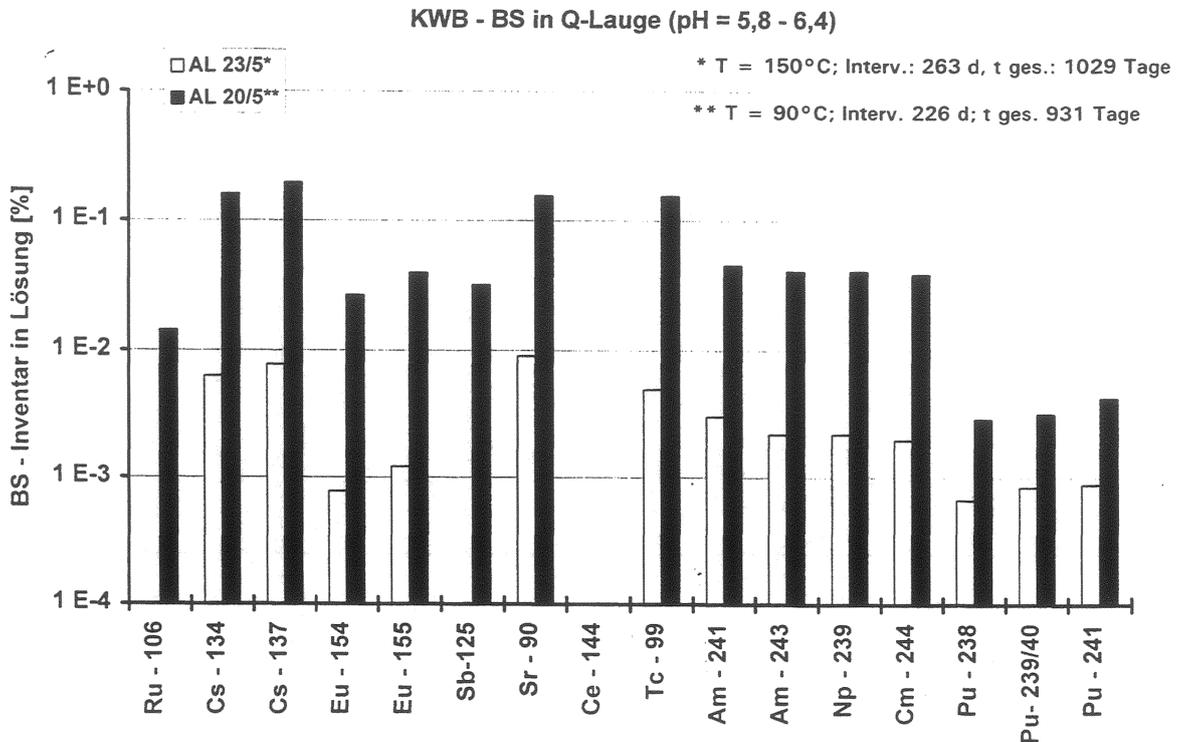


Abbildung 6: In Q-Lauge freigesetzte Anteile des Brennstoffinventars ausgesuchter Radionuklide während der Korrosion bei T = 90°C (AL 20/5) und T = 150°C (AL 23/5)

Die Temperaturabhängigkeit der Brennstoffkorrosion bei neutralem pH-Wert lässt sich darüber hinaus gut an zwei Proben studieren, die nach einer Gesamtkorrosionszeit von etwa 1000 Tagen in einem Intervall von etwa 250 Tagen in Q - Lauge bei 90 bzw. 150°C ausgelaugt wurden (Abb.6). Erkennbar ist, daß im Experiment bei 150°C für alle analysierten Radionuklide deutlich geringere Werte für die Nuklidfreisetzung gefunden wurden. Eine Steigerung der Korrosionstemperatur von 90 auf 150°C führt nicht, wie zunächst erwartet, zu einer verstärkten Freisetzung. Dieser Effekt ist deutlicher bei neutralem als bei saurem pH. Die Abnahme des Reaktionsumsatzes zeigt, daß es sich bei der Brennstoffauflösung nicht um einen einfachen thermisch aktivierten kinetischen Vorgang handelt.

## II.2 2 Versuche mit NaCl-Lauge

Die Ergebnisse der Korrosion von Brennstoff in gesättigten NaCl-Lösungen bei 100°C sind in Abbildung 7 dargestellt. Die kumulativen prozentualen Werte des Inventars von Cs-134, Cs-137, Pu-239/40 und Am-241 in Lösung sind gegenüber der Gesamtreaktionszeit aufgetragen. Vergleicht man die bei Q-Lauge erzielten Ergebnisse mit denen des NaCl-Laugenexperiments, so deutet sich an, daß NaCl-Lauge eine etwas geringere korrosive Wirkung zeigt als Q-Lauge. Ähnlich, wie bei dem Experiment in Q-Lauge, wurde die Freisetzung der betrachteten Nuklide über eine Gesamtzeit von über 1000 Tagen beobachtet, aber mit geringeren Anteilen des Inventars in Lösung, wie in nachstehender Übersicht gezeigt:

Nuklid	NaCl - Lauge (100°C)	Q - Lauge (90°C)
Cs - 137	2,7 %	4,7 %
Cs - 134	2,3 %	3,4 %
Am - 241	0,3 %	2,0 %
Pu - 239/40	0,2 %	1,0 %

Auslaugung von KWB - BS in NaCl - Lösung bei 100 °C  
(AL 24)

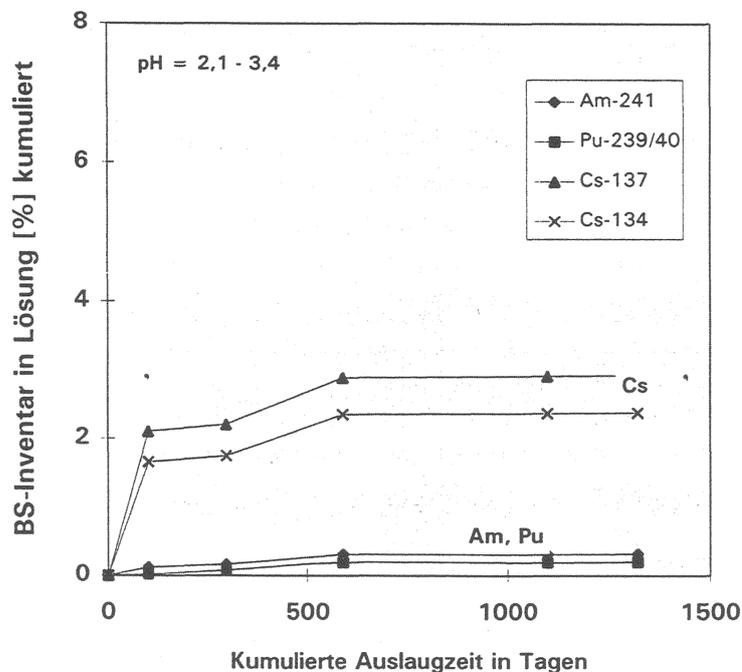


Abbildung 7: Kumulierte, aus dem Brennstoff in die NaCl-Lösung freigesetzten Anteile von Cs-134, Cs-137, Pu-239/40 und Am-241 in Abhängigkeit von der Gesamtreaktionszeit

Die erste Phase, die durch verstärkte Cs-Freisetzung aus Bruchflächen und Korngrenzen charakterisiert ist, ist auch hier nach 600 Tagen abgeschlossen. Ein erneuter

Anstieg der Freisetzung, wie bei der Korrosion in Q-Lauge nach Zeiten > 1000 Tagen, ist in diesem Fall (noch) nicht beobachtet worden.

Die prozentualen Werte des Brennstoffinventars in Lösung weiterer ausgesuchter Radionuklide sind in Abbildung 8 für das 5. Korrosionsintervall von 223 Tagen (Gesamtzeit 1322 Tage) aufgetragen.

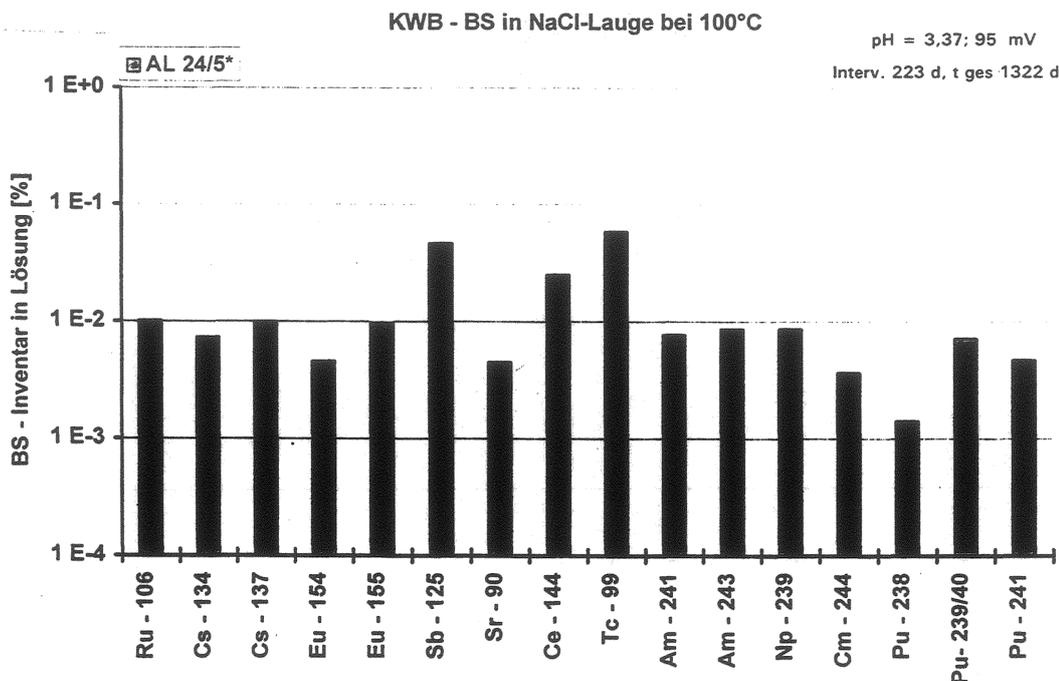


Abbildung 8: In NaCl-Lauge bei 100°C freigesetzte Anteile des Brennstoffinventars ausgesuchter Radionuklide (AL 24/5).

Wie schon bei der Q-Lauge beobachtet wurde, ist auch in NaCl-Lösung eine Tendenz zur kongruenten Auflösung zu beobachten, von geringfügigen Verschiebungen bei den Werten für Pu - 238, - 239/40 und - 241 abgesehen.

### II.2.3 Versuche mit destilliertem Wasser

Mit destilliertem Wasser als Korrosionsmedium sind sowohl gegenüber der Q- als auch der NaCl-Lauge deutliche Unterschiede in der Freisetzung von Radionukliden erkennbar. Die kumulierten Werte des freigesetzten Inventars sind für die Nuklide Cs - 134, Cs - 137, Am - 241 und Pu - 239/40 in Abhängigkeit von der Gesamtkorrosionszeit ( $T = 100^\circ\text{C}$ ) in Abbildung 9 gezeigt. Die Anfangsphase (Bruchflächen- und Korngrenzenauslaugung von Cs) dauert bis zu 760 Tage. Für Pu - 239/40 werden höhere Werte gefunden als für Am-241. Beide Werte liegen aber in der gleichen Größenordnung wie im Falle der Korrosion mit NaCl - Lauge.

In Abbildung 10 sind die während des 5. Intervalls von 223 Tagen nach einer Gesamtzeit von 985 Tagen gefundenen prozentualen Werte des Inventars in Lösung für ausgesuchte Nuklide dargestellt. Obwohl nicht alle Werte vorliegen, ist auffällig, daß die Freisetzungen für Cs-134, -137 und Sr-90 deutlich über denen der übrigen Radionuklide liegt. Sr wird in der Literatur oft als Indikator für die Auflösung der Brennstoffmatrix angesehen [10]. Die

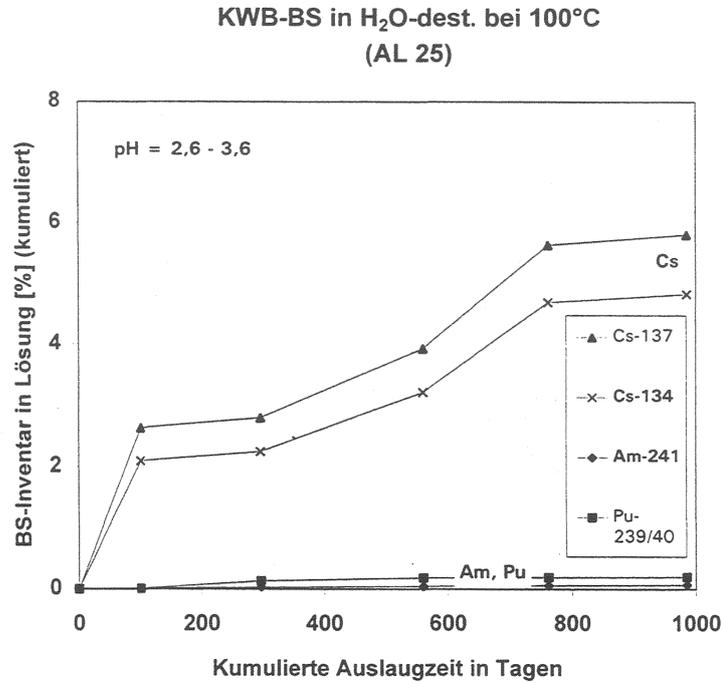


Abbildung 9: Kumulierte aus dem Brennstoff in die Lösung freigesetzten Anteile von Cs-137, Cs-134, Am-241 und Pu-239/40 in Abhängigkeit von der Gesamtreaktionszeit

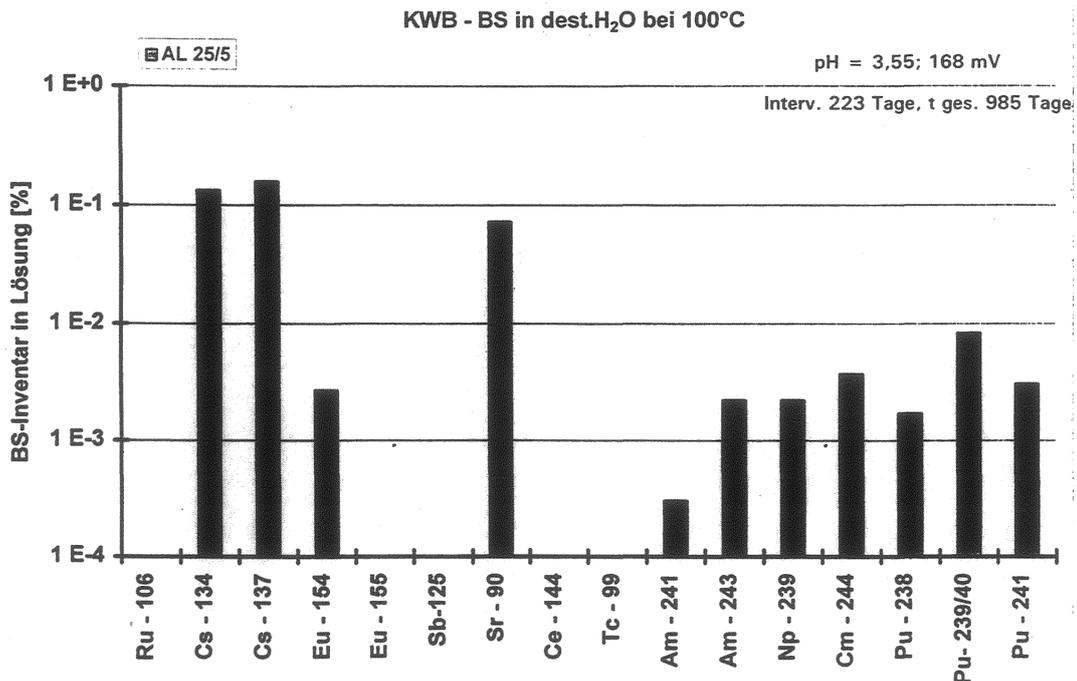


Abbildung 10: In destilliertem Wasser bei 100°C freigesetzte Anteile des Brennstoffinventars ausgesuchter Radionuklide (AL 25/5)

Die Ähnlichkeit von Cs- und Sr- Daten bedeutet also, daß auch die Cs-Freisetzung durch die Auflösung des Brennstoffs kontrolliert ist. Die geringeren Konzentrationen für die anderen Radionuklide, insbesondere für die Seltenen Erden und für die Aktiniden, sind dann wahrscheinlich auf Sorptionseffekte zurückzuführen (Löslichkeitsgrenzen sind bei pH = 3,5 relativ hoch). Es ist allgemein bekannt, daß Sorptionseffekte in reinem Wasser eine wesentlich größere Rolle spielen als in Lösungen hoher Ionenstärke.

### II.3 Zusammenfassung der Ergebnisse und Schlußfolgerungen

Aus den vorliegenden Ergebnissen von Korrosionsuntersuchungen an hochabgebranntem Kernbrennstoff unter dynamischen Bedingungen hat sich gezeigt, daß von den untersuchten Laugenarten die MgCl<sub>2</sub> - reiche Q-Lauge gegenüber NaCl - Lauge und reinem Wasser den Brennstoff am stärksten korrodiert. Die prozentualen Anteile der Nuklide Cs-134, Cs-137, Pu-239/40 und Am-241 des Brennstoffinventars in Lösung, freigesetzt während der Experimente mit Q - Lauge bei neutralem und saurem pH - Wert, NaCl-Lauge und reinem Wasser aus vergleichbaren Gesamtreaktionszeiträumen sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 4: Aus dem Brennstoff freigesetzte kumulierte Nuklidanteile in der Gesamtzeit von 931 - 1099 Tagen in % des Inventars

Nuklid	Q - Lauge	Q - Lauge	NaCl - Lsg.	dest. Wasser
	pH 6,5*	pH 1,5**	pH 3,4**	pH 3,6**
Cs - 134	1,6	3,4	2,4	4,8
Cs - 137	2,1	4,7	2,9	5,8
Am - 241	0,7	1,9	0,3	0,07
Pu - 239/40	0,3	1,0	0,2	0,2
	931 Tage; T = 90°C (AL 20)	962 Tage; T = 90°C (AL 13)	1099 Tage; T = 100°C (AL 24)	985 Tage; T = 100°C (AL 25)

\* Tantal - Einsatz, \*\* Teflon - Einsatz

Diese Umsatzzahlen dienen allerdings nur dem Vergleich der Experimente untereinander und können in ihren absoluten Größen nicht auf realistische Endlagerszenarien übertragen werden. Dies gilt sowohl für die Häufigkeit des Probenwechsels als auch für die niedrigen pH-Werte. Die Versuchsbedingungen sind für ein Störfallszenario in einem Endlager unrealistisch. In Abwesenheit von Säurequellen werden bei Kontakt von Brennstoff mit Salzlösungen neutrale bis alkalische Bedingungen erzielt. Sättigungseffekte oder auch

Limitierung der Radiolyse, wie sie bei begrenzten Lösungsvolumina im Endlager (bei Störfallbedingungen) zu erwarten sind, spielen bei den vorliegenden Versuchen wahrscheinlich nur bei neutralem pH-Wert eine Rolle. Bei neutralen bis alkalischen pH-Werten können sich um eine bis zu zwei Größenordnungen geringere Brennstoffumsätze ergeben.

Es hat sich auch gezeigt, daß sich die Brennstoffkorrosion in der Q-Lauge bei einer Steigerung der Korrosionstemperatur von 90 auf 150°C nicht beschleunigt, wie die Abnahme des Reaktionsumsatzes gezeigt hat. Wie zunächst erwartet, hat dies nicht zu einer verstärkten Freisetzung geführt. Dieser Effekt ist bei saurem pH-Wert weniger deutlich gegenüber neutralen Bedingungen. Bei der Brennstoffauflösung kann es sich daher nicht um einen einfachen thermisch aktivierten kinetischen Vorgang handeln.

In allen hier untersuchten Korrosionslösungen scheint die Auflösung des Brennstoffs vorwiegend "kongruent" abzulaufen, d. h. nachdem die Inventare der Bruchflächen und Korngrenzen in Lösung gegangen sind, läßt sich eine annähernd gleichmäßige Mobilisierung der untersuchten Radionuklide aus der Brennstoffmatrix heraus beobachten. Ein erneutes Ansteigen der Reaktionsraten im Verlauf eines Experiments ergibt sich, wenn Teile des Brennstoffgefüges nach Reaktionszeiten von ca. 3 Jahren auseinanderzufallen beginnen.

### III. Festkörperuntersuchungen an ausgelaugtem Brennstoff

Auf Grund der Wechselwirkung zwischen Brennstoff und Salzlösungen kann es zu Veränderungen der Brennstoffprobe selbst kommen. Hierzu gehören Veränderungen auf der Oberfläche des Brennstoffs und in oberflächennahen Bereichen des Gefüges, z.B. durch die Bildung von sekundären Phasen, Diffusion von Radionukliden, etc.

Zum Nachweis solcher Effekte wurden Festkörperuntersuchungen mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie (REM), Lichtmikroskopie (LM),  $\alpha$ -Autoradiographie und Röntgenmikroanalyse (XMA) an zwei Brennstoffproben durchgeführt, die in Q-Lauge bei 150°C über 3 Jahre ausgelaugt worden waren. Es wurde eine Probe untersucht, die bei "sauren" (Tefloneinsatz), und eine, die bei "mittleren" pH-Werten (Ta-Einsatz) in Q-Lauge bei T = 150°C über 3 Jahre ausgelaugt worden war. Probenbezeichnungen und Auslaugbedingungen sind nachstehend aufgeführt.

Auslaugprobe / -zyklus	Medium	Atmosphäre	Temperatur	Druck	Kumulierte Auslaugzeit	Behälter	pH-Wert
AL 14 / 13	Q - Lauge	N <sub>2</sub>	150° C	1,9 ± 0,3 bar	1160 Tage	Tefl.	1,8
AL 23 / 6	Q - Lauge	N <sub>2</sub>	150° C	1,8 ± 0,2 bar	1290 Tage	Ta	5,7

### III.1 Experimentelles

#### III.1.1 Probenpräparation (Rasterelektronenmikroskop und Röntgenmikrosonde)

Für die Untersuchungen am REM wurde eine BS-Proben von ca. 5 mm  $\varnothing$  ausgewählt, mit Araldit auf einen Aluminiumprobenträger aufgeklebt und mit Gold bedampft. Die  $\beta/\gamma$  - Dosisleistung der Probe war 2 mSv/h in 10 cm Abstand. Die REM-Untersuchungen wurden an einem abgeschirmten Rasterelektronenmikroskop (PHILIPS 500 X) mit angeschlossener EDX-Mikroanalyse in den Heißen Zellen HVT/HZ des Forschungszentrums Karlsruhe durchgeführt.

Zur Durchführung der Röntgenmikroanalyse wurde ein ausgewähltes Brennstoffprobenfragment mit Araldit eingebettet, geschliffen und poliert. Als Einbettmittel wurde ein Epoxidharz gewählt, das als Baustein Epichlorhydrin, 2,3-Epoxypropylchlorid,  $\text{Cl-CH}_2\text{-CH(-O-)-CH}_2$  enthält. Der Schliff wurde mit 0,3  $\mu\text{m}$  Diamantpaste endpoliert. (Es ist allerdings nicht auszuschließen, daß die Probe zunächst versehentlich mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  geschliffen wurde.) Die  $\gamma$ -Dosisleistung der Probe beträgt mit 0,5 mSv/h in 30 cm Abstand, sodaß die Handhabung der Probe für die Röntgenmikroanalyse keine Probleme bereitet.

#### III.1.2 Verfahren der Röntgenmikroanalyse

Die Röntgenmikroanalyse der Probe wurde mit dem älteren, jedoch voll einsatzfähigen Gerät Cameca MS 46 des IMF mit einem aus heutiger Sicht niedrigen Abnahmewinkel von  $18^\circ$  in den Heißen Zellen des Forschungszentrums Karlsruhe durchgeführt. Da der Sauerstoff, ein schwierig zu analysierendes Element, möglichst quantitativ bestimmt werden sollte, mußte die Bedampfungsanlage, die bisher nur eine Gold-Sputterung der Proben zuließ, für eine Kohlenstoff-Bedampfung erweitert werden. Die dafür eingesetzte Kohlefaden-Verdampfung im direkten Stromdurchgang ist mit Manipulatorbedienung schwierig, jedoch möglich. Die aufgesputterte Kohlenstoff-Schicht betrug etwa 20 nm. Kohlenstoff hat gegenüber Gold den Vorteil eines sehr viel geringeren Rückstreukoeffizienten der Primärelektronen und eines etwas kleineren Massenabsorptionskoeffizienten für die langwellige  $K\alpha$ -Strahlung des Sauerstoffs. Da die Elemente Mg, S und Cl bisher nur selten quantitativ bestimmt wurden, mußten zusätzlich geeignete Standards beschafft werden. Die analysierten Elemente, gemessenen Linien, ausgewählten Standards und die verwendeten Kristalle in den Röntgenspektrometern sind in Tabelle 5 zusammengestellt. Die leichten Elemente C und O wurden mit einem synthetischen Ni-C-Vielschichtkristall und einem Netzebenenabstand von 9,5 nm bestimmt. Die Arbeitsspannung betrug 15 kV. Es wurde mit 50 nA Strahlstrom gemessen. Die Zählzeit bei Punktanalysen betrug 20 s. Die gemessenen relativen Intensitäten

wurden mit einem modernen  $\phi\rho z$ -Korrekturprogramm der Firma Cameca off-line in Massenkonzentrationen konvertiert.

Zur Oberflächenabbildung wurden Sekundärelektronen und absorbierte Elektronen verwendet. Die qualitativen, jedoch zweidimensionalen Elementverteilungsbilder sind nicht untergrundbereinigt. Die Konzentrationsprofile wurden analog und als Step-Scan digital registriert; sie sind untergrundbereinigt. Das laterale Auflösungsvermögen ist auf 1  $\mu\text{m}$  begrenzt. Bei der digitalen Registrierung der Step-Scans wurde jedoch eine Schrittweite von 0,2 und 0,5  $\mu\text{m}$  gewählt, so daß bei den angegebenen Konzentrationswerten eine laterale Überlappung besteht. Bei den Analysen wurde stets darauf geachtet, daß die beobachtete schmale Ablagerungsschicht auf der Brennstoffoberfläche parallel zu den Spektrometern positioniert ist, um Beschränkungen durch die laterale Auflösung möglichst gering zu halten. Diese Bedingung läßt sich mit Röntgenmikrosonden der Firma Cameca erfüllen, weil die Spektrometer genau 180° zueinander angeordnet sind.

Tabelle 5: Die für Röntgenmikroanalyse verwendeten Emissionslinien, Kristalle und Standards

Element	Linie	Kristall	Standard
C	K $\alpha$	Ni-C	Graphit
O	K $\alpha$	Ni-C	Y-Al-Granat
Na	K $\alpha$	RAP	Albit
Mg	K $\alpha$	RAP	Mg
Al	K $\alpha$	RAP	Y-Al-Granat
S	K $\alpha$	PET	Celestit
Cl	K $\alpha$	PET	Apatit
K	K $\alpha$	PET	Albit
Sr	L $\alpha$	RAP	(Ba,Sr)TiO <sub>3</sub>
Zr	L $\alpha$	PET	ZrSiO <sub>4</sub>
Mo	L $\alpha$	PET	Mo
Tc	L $\alpha$	PET	Tc
Ru	L $\alpha$	PET/Quarz	Ru
Rh	L $\alpha$	PET/Quarz	Rh
Pd	L $\beta$	Quarz	Pd
Sn	L $\alpha$	PET/Quarz	SnTe
Cs	L $\alpha$	PET/Quarz	Pollucit
Ce	L $\alpha$	LiF	CeSi <sub>2</sub>
U	M $\alpha$	PET	UO <sub>2</sub>
Pu	M $\beta$	Quarz	PuO <sub>2</sub>

## III.2 Ergebnisse und Diskussion der Festkörperuntersuchungen

### III.2.1 Rasterelektronenmikroskopie

Veränderungen an der Beschaffenheit der Probenoberflächen, die im Kontakt mit der Lösung waren, konnten mit rasterelektronenmikroskopischen Oberflächenaufnahmen bei Vergrößerungen  $> 640 \times$  nachgewiesen werden. Abbildung 11 zeigt rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer **nicht korrodierten** (a) und der bei  $150^\circ\text{C}$  in Q-Lauge bei  $\text{pH} = 1,8$  (Teflonbehälter; Versuchsbezeichnung AL 14/13) über einen Zeitraum von 3 Jahren **korrodierten** (b) Brennstoffprobe.

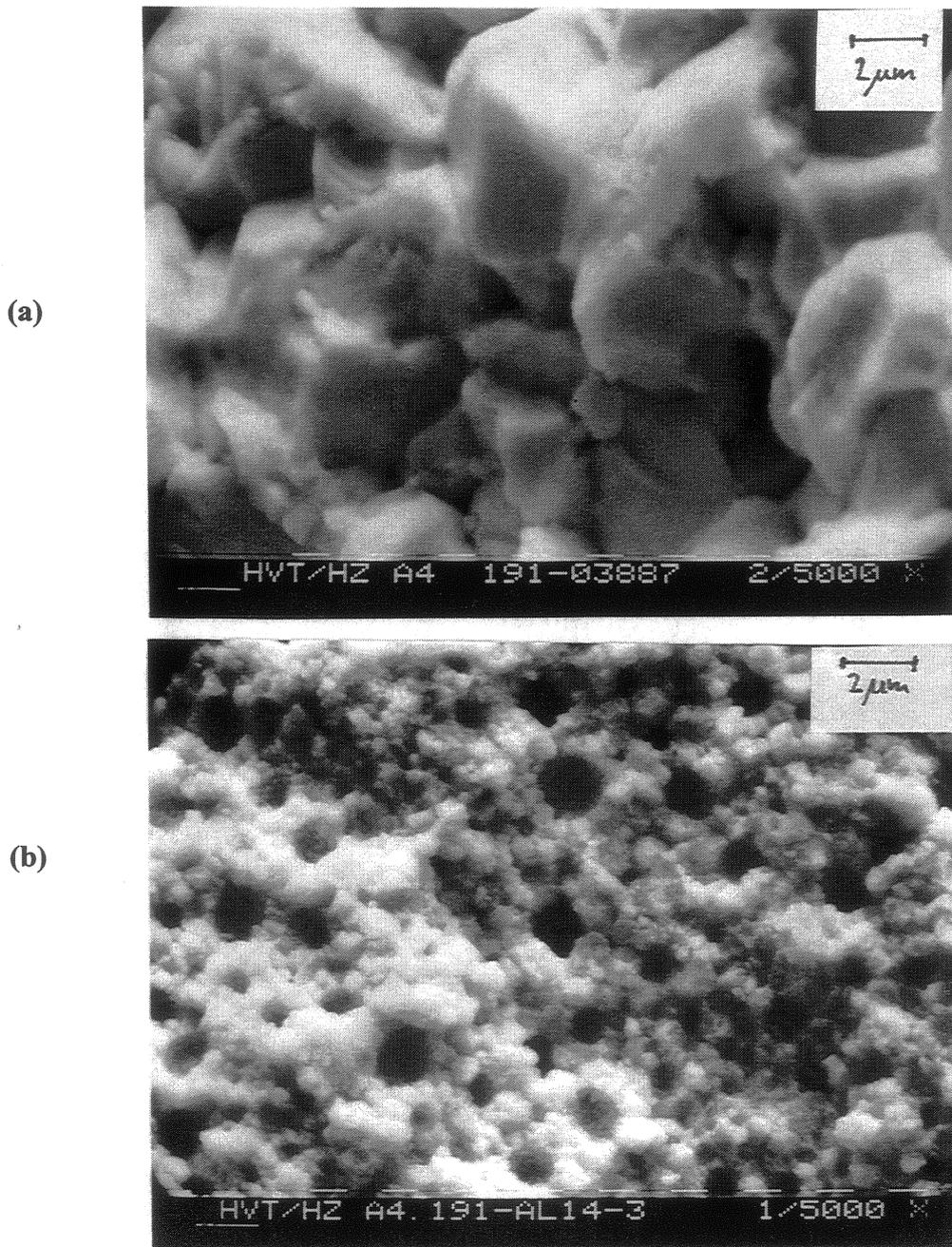


Abbildung 11 : REM-Aufnahmen von (a) hochabgebranntem, nicht korrodiertem und (b) in Q-Lauge, bei  $150^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} < 2$  über 1160 Tage [kumuliert] korrodiertem KWB-BS (AL 14/13)

Durch den Angriff der Korrosionslösung ist auf der Brennstoffoberfläche an Stelle des ursprünglichen Gefüges der Matrix eine Ansammlung dicht aneinandergfügter Poren ( $\varnothing$  bis zu 2  $\mu\text{m}$ ) erkennbar. Durch EDX-Analyse konnten auf der Probenoberfläche außer Uran Anteile von Ruthenium, Palladium, Molybdän, Chlor und Zirconium identifiziert werden.

### III.2.2 Lichtoptische Keramographie und $\alpha$ -Autoradiographie

Das lichtoptische Gefügebild und die  $\alpha$ -Autoradiographie von beiden untersuchten, etwa 4 mm langen Proben sind in den Abbildungen 12 und 13 in Form von Übersichtsaufnahmen dargestellt. Die helle Zone in der  $\alpha$ -Autoradiographie von Probe AL 14/13 zeigt den

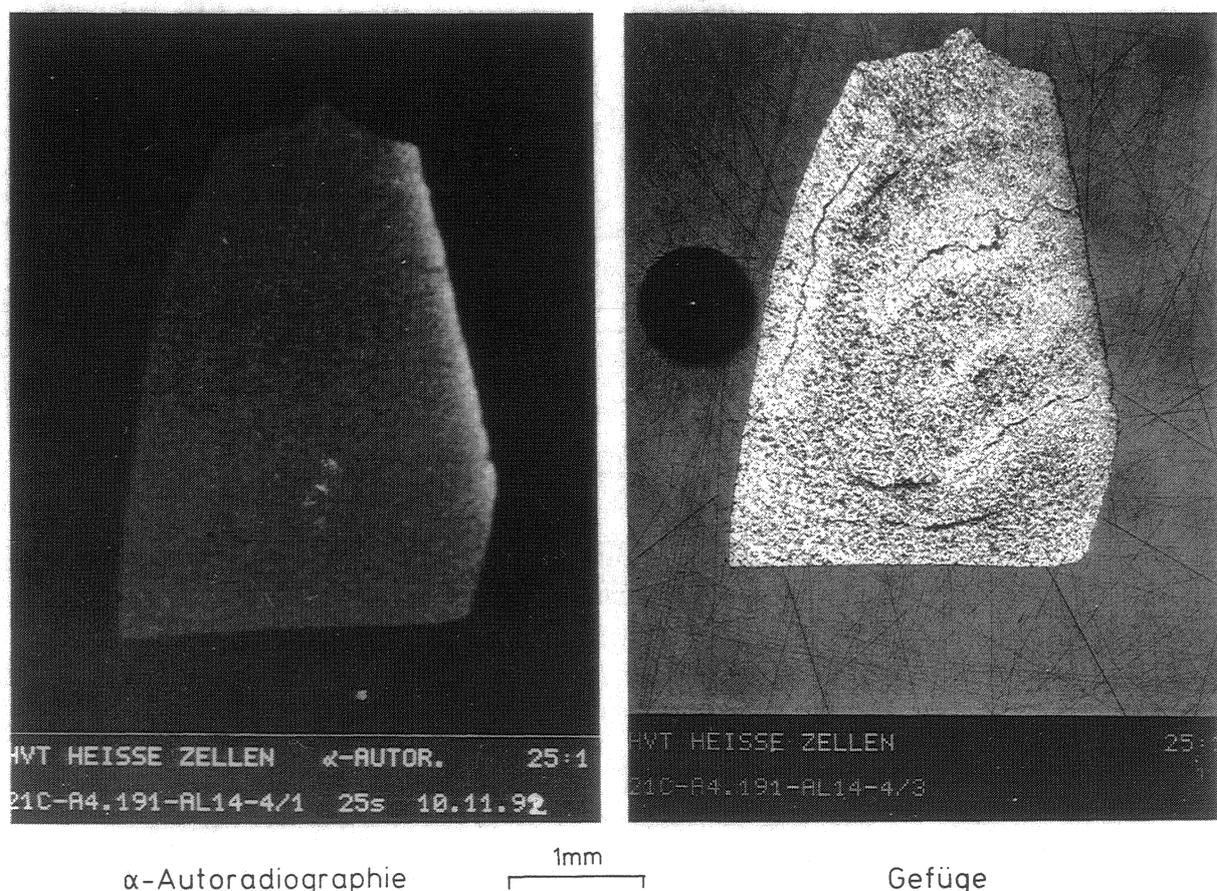


Abb.12:  $\alpha$ -Autoradiographie und lichtoptisches Gefügebild (30x) einer in Q-Lauge bei 150°C (pH = 1,8) über 1160 Tage ausgelaugten LWR-UO<sub>2</sub>-Brennstoffprobe (Abbrand 52,3 MWd/kgU); Experiment AL14/13

Rand des ursprünglichen Brennstoffpellets. Dieser ist durch einen höheren Anteil an  $\alpha$ -strahlendem Plutonium und demzufolge auch durch einen lokal deutlich höheren Abbrand charakterisiert (s. auch Abb.1). Gefügedetails der mit der Salzlösung in Kontakt gewesenen Oberfläche des Brennstoffs sind in den Abbildungen 14 und 15 wiedergegeben. Die ursprüngliche Brennstoffoberfläche ist glatt und enthält wegen der erhöhten Spaltungsdichte in diesem Bereich in höherer Konzentration etwa 1  $\mu\text{m}$  große metallische

Spaltproduktausscheidungen. Die untere ausgelaugte Oberfläche ist zerklüftet und enthält eine schichtförmige Belegung, die im lichtoptischen Gefügebild jedoch nicht erkennbar ist.

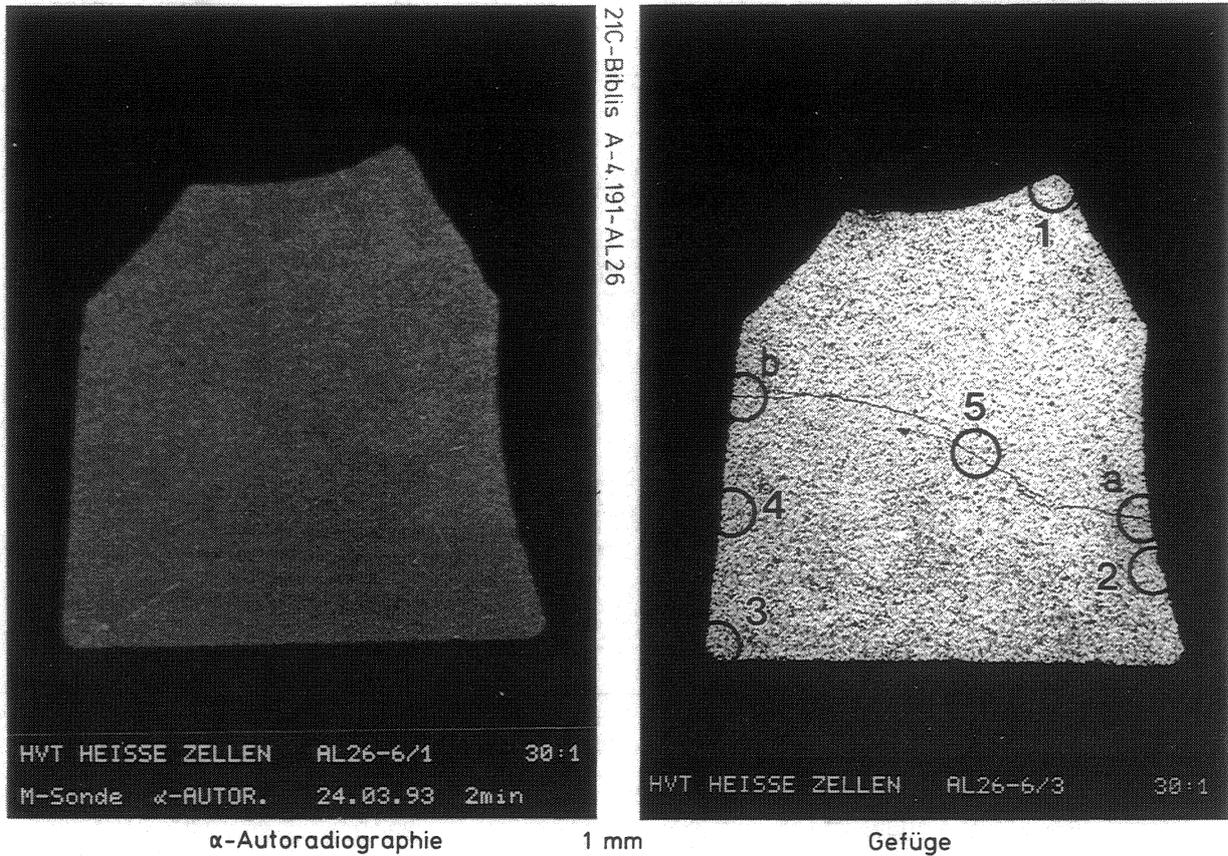


Abb.13:  $\alpha$ -Autoradiographie und lichtoptisches Gefügebild (30x) einer in Q-Lauge bei 150°C (pH 5,7) über 1290 Tage ausgelaugten LWR-UO<sub>2</sub>-Brennstoffprobe (Abbrand 52,3 MWd/kgU); Experiment AL23/6

### III.2.3 Röntgenmikroanalyse

Mit der Elektronenstrahlmikrosonde wurden oberflächennahe Bereiche der Brennstoffproben einschließlich der Kontaktzone zum Auslaugmedium an Hand von elektronenoptischen Gefügebildern, Elementverteilungsbildern und der Aufnahme von Konzentrationsprofilen untersucht. Elektronenoptische Gefüge- und Elementverteilungsbilder der Probe AL 14/13 von solchen Elementen, die dem Brennstoff und solchen, die der Lauge entstammen, sind in den Abbildungen 16 a bis 16 c gezeigt. In den Abbildungen 17 und 18 sind die an derselben Probe aufgenommenen Konzentrationsprofile der betrachteten Elemente dargestellt. Elementverteilungsbilder und Konzentrationsprofile der Probe AL 23/6 sind in den Abbildungen 19a, 19b und 20 gezeigt.

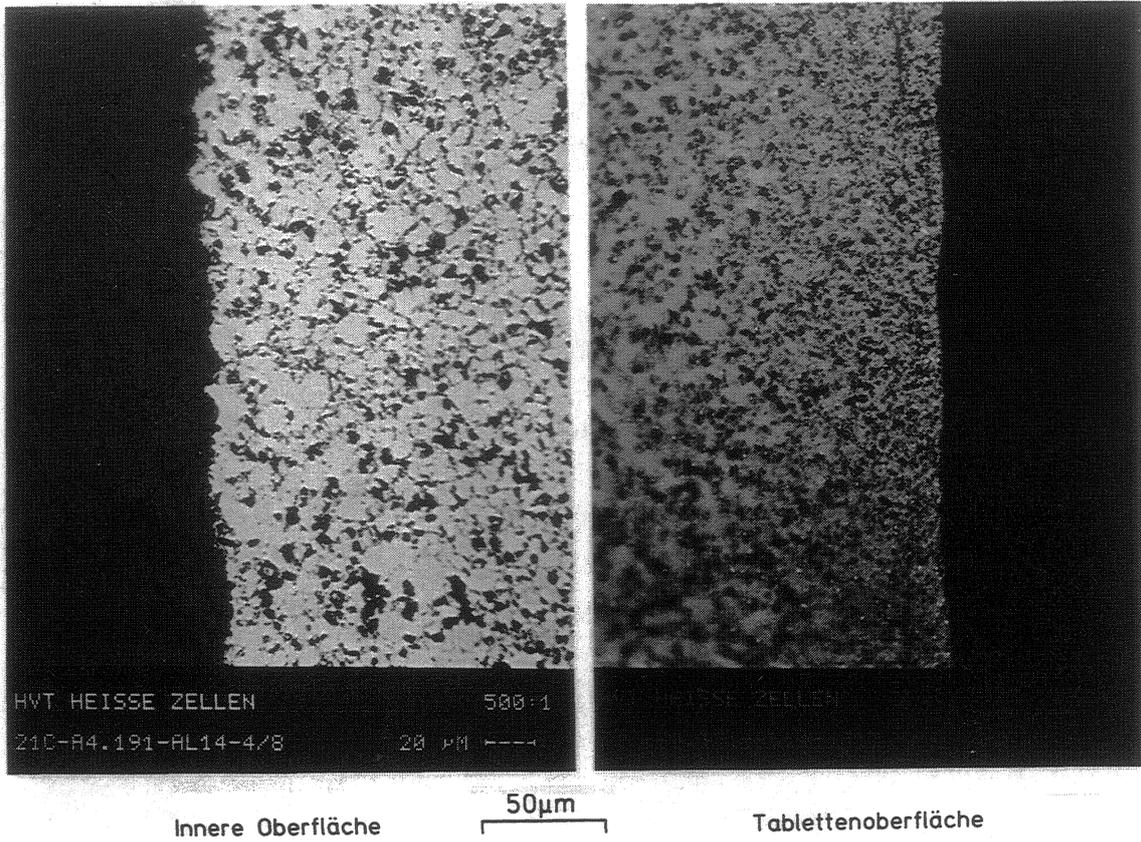


Abb.14: Lichtoptische Gefügebilder (500x) einer in Q-Lauge bei 150°C (pH = 1,8) über 1160 Tage ausgelaugten LWR-UO<sub>2</sub>-Brennstoffprobe (Abbrand 52,3 MWd/kgU); Experiment AL14/13

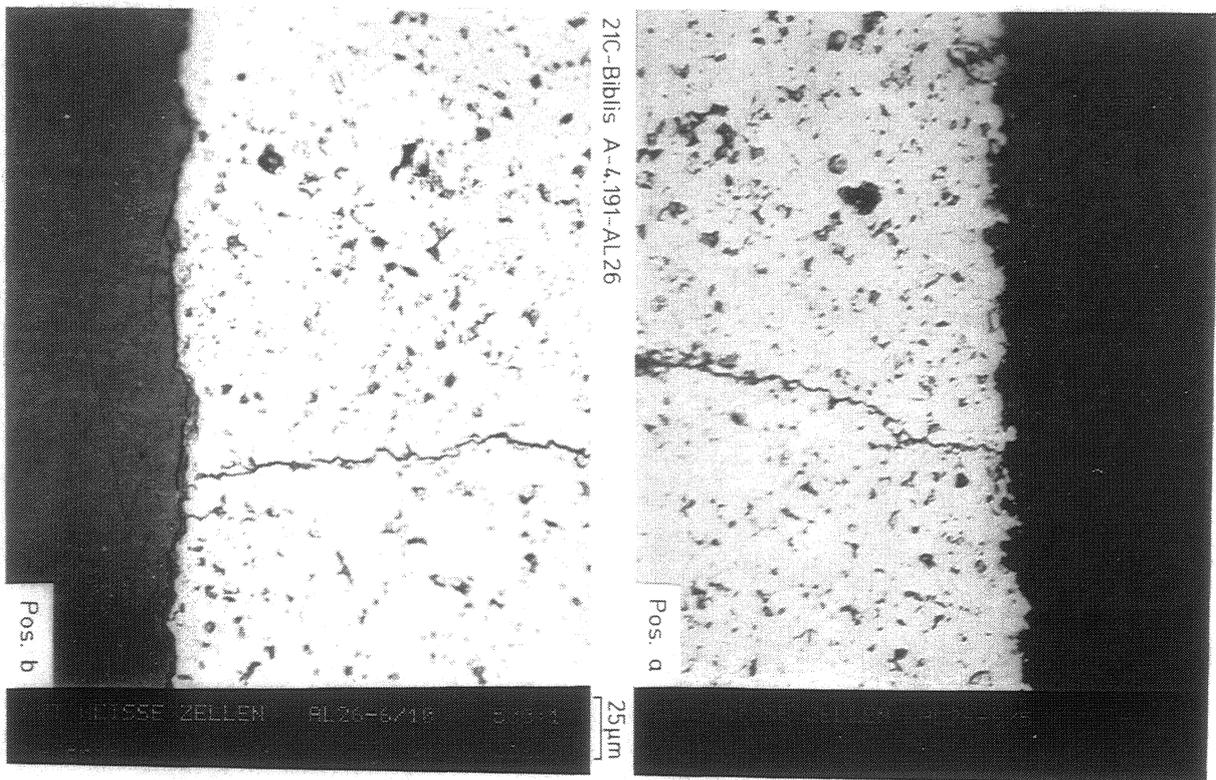


Abb.15: Lichtoptisches Gefügebilder (500x) einer in Q-Lauge bei 150°C (pH = 5,7) über 1290 Tage ausgelaugten LWR-UO<sub>2</sub>-Brennstoffprobe (Abbrand 52,3 MWd/kgU); Experiment AL23/6

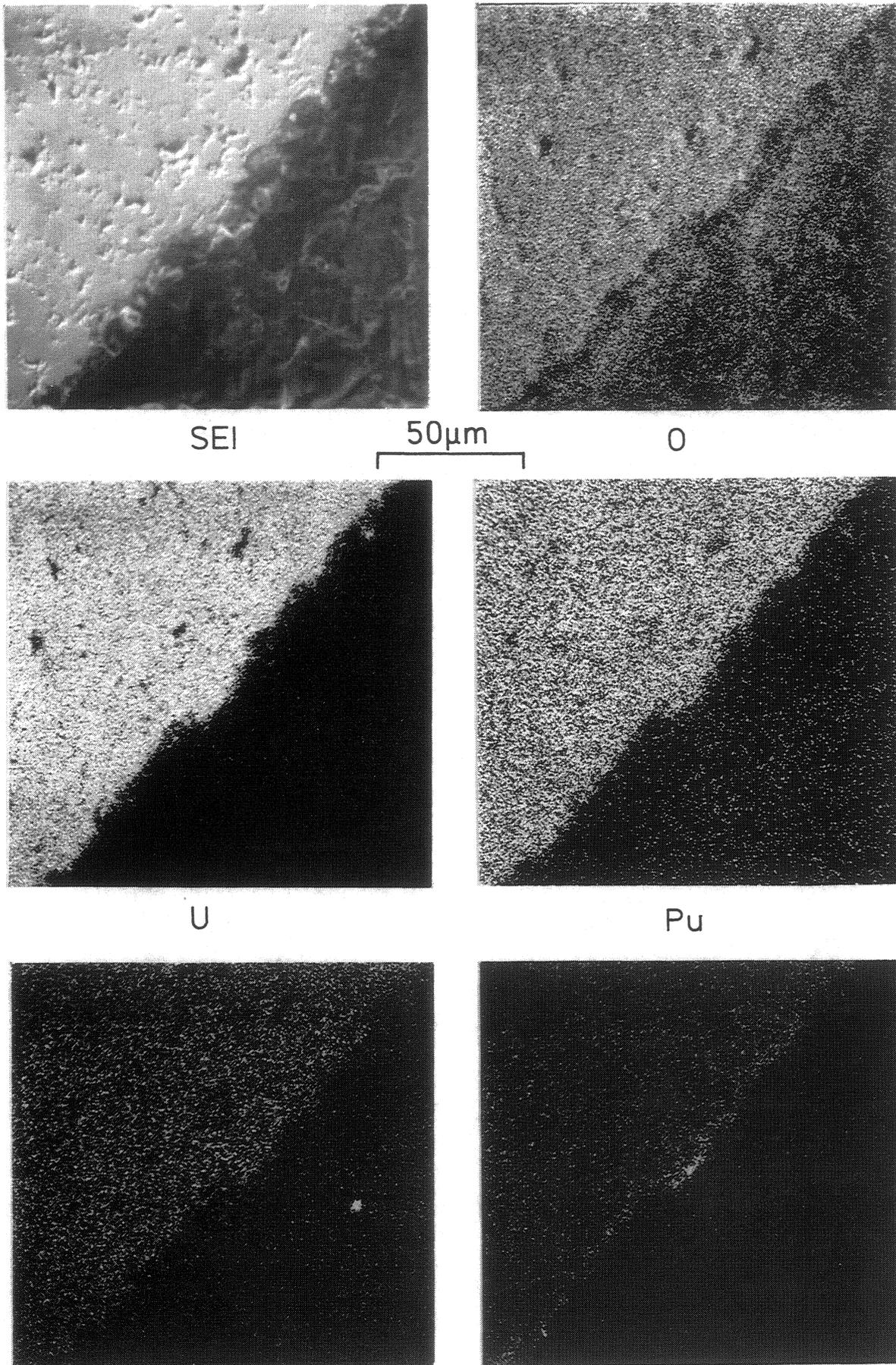
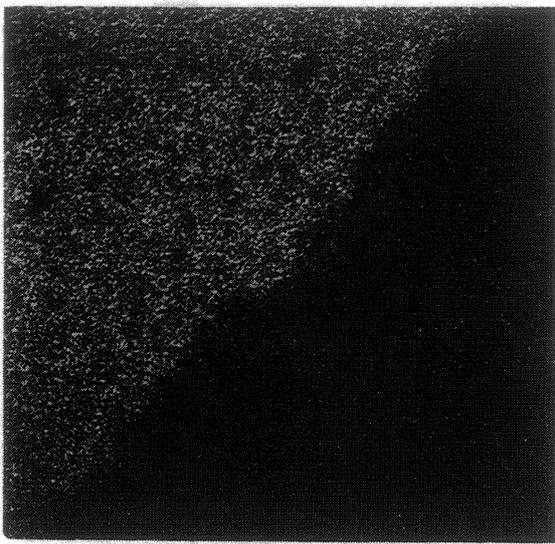


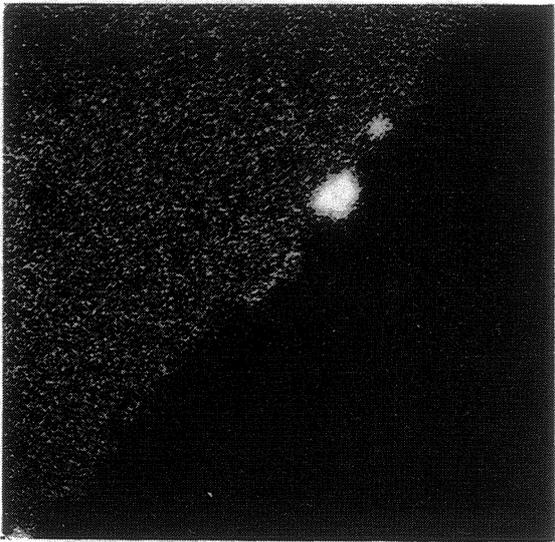
Abb.16 a: Sekundärelektronenbild und Elementverteilungsbilder von O, U, Pu, Ce und Zr einer in Q-Lauge bei 150°C (pH = 1,8) über 1160 Tage ausgelaugten LWR-UO<sub>2</sub>-Brennstoffprobe (Abbrand 52,3 MWd/kgU); Experiment AL14/13



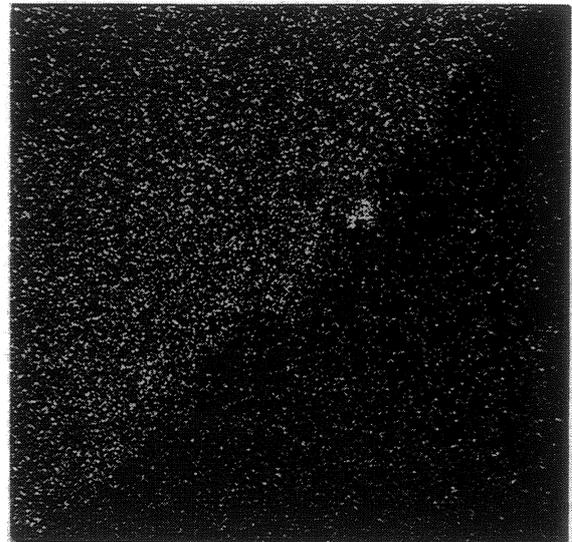
Mo



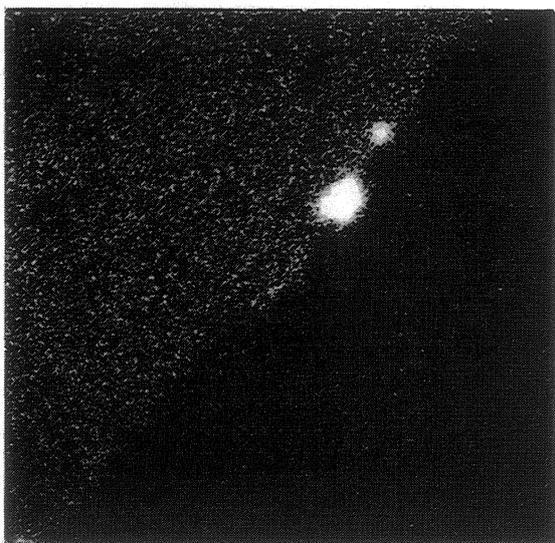
Tc



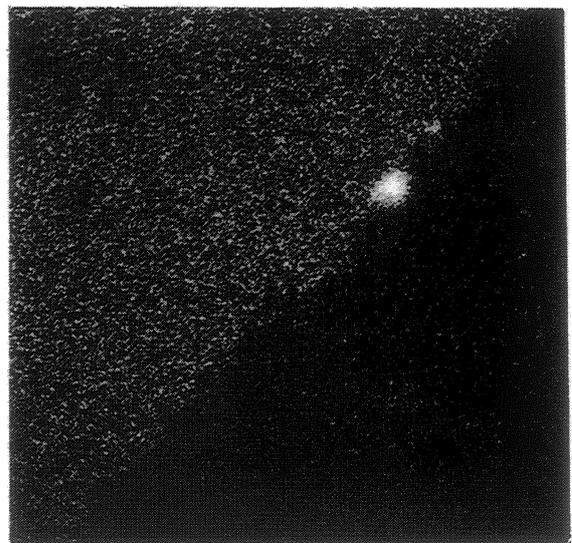
Ru



Rh



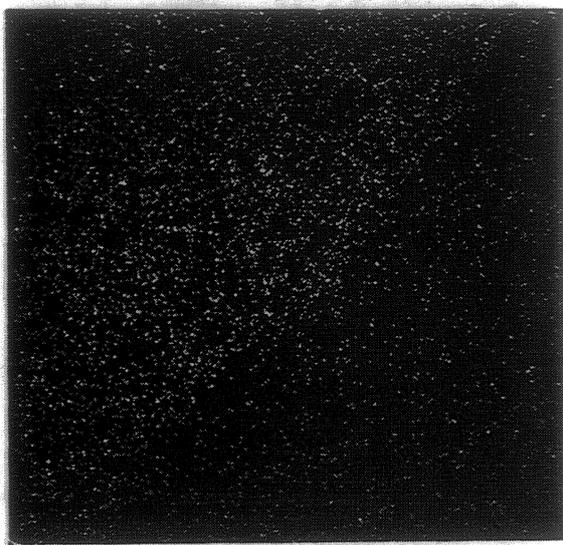
Pd



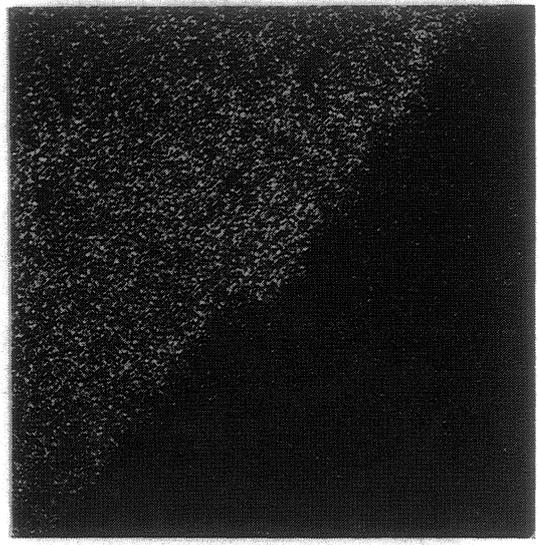
Sn

50µm

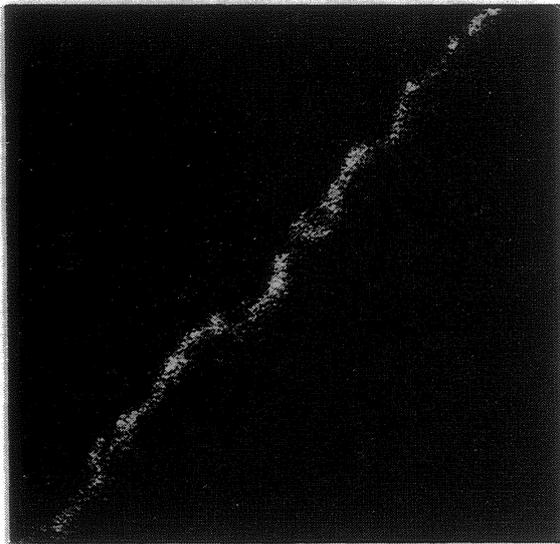
Abb.16 b: Elementverteilungsbilder von Mo, Tc, Ru, Rh, Pd und Sn einer in Q-Lauge bei 150°C (pH = 1,8) über 1160 Tage ausgelaugten LWR-UO<sub>2</sub>-Brennstoffprobe (Abbrand 52,3 MWd/kgU); Experiment AL14/13



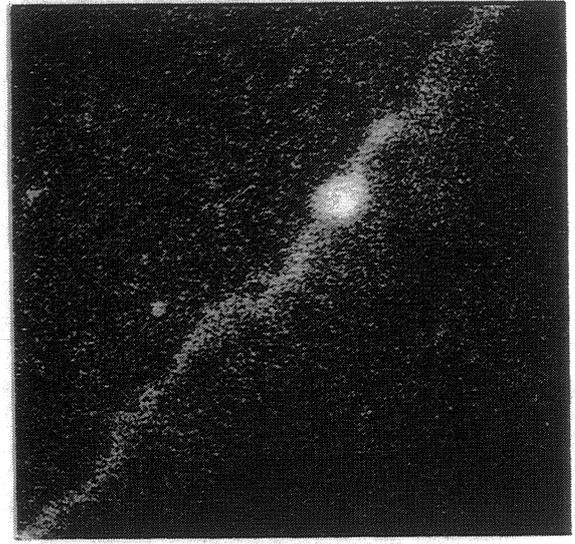
Sr



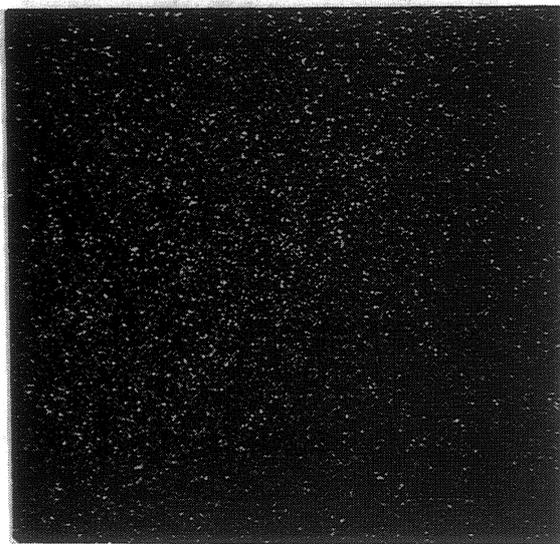
Cs



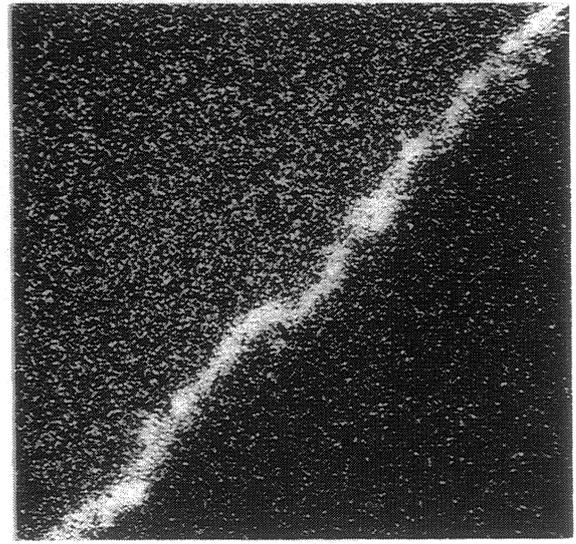
Mg



Cl



Na (K)



S

50µm

Abb.16 c: Elementverteilungsbilder von Sr, Cs, Mg, Cl, Na (K) und S einer in Q-Lauge bei 150°C (pH = 1,8) über 1160 Tage ausgelaugten LWR-UO<sub>2</sub>-Brennstoffprobe (Abbrand 52,3 MWd/kgU); Experiment AL14/13



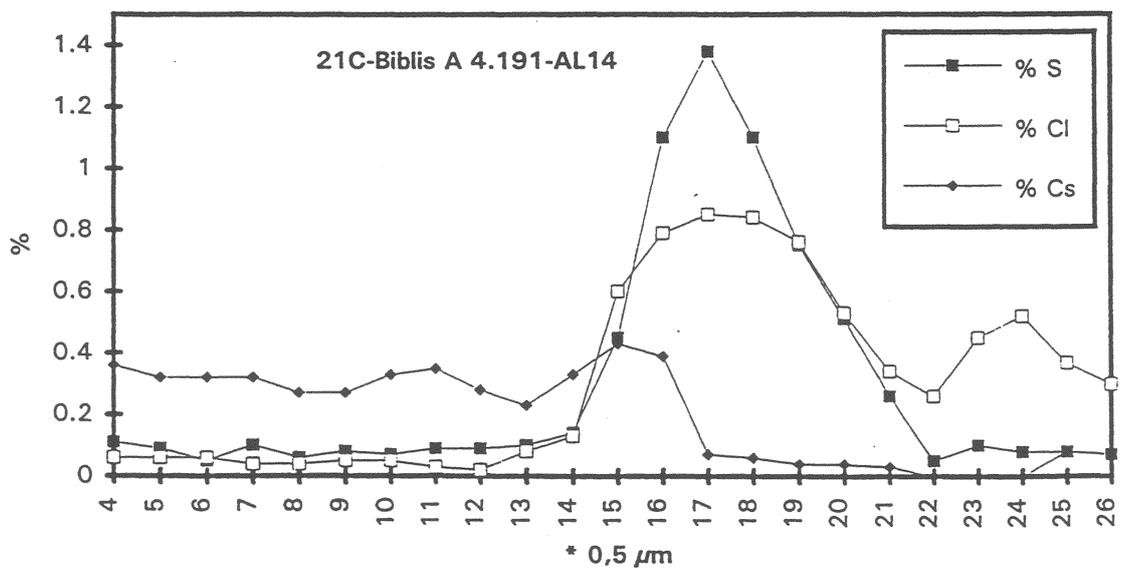
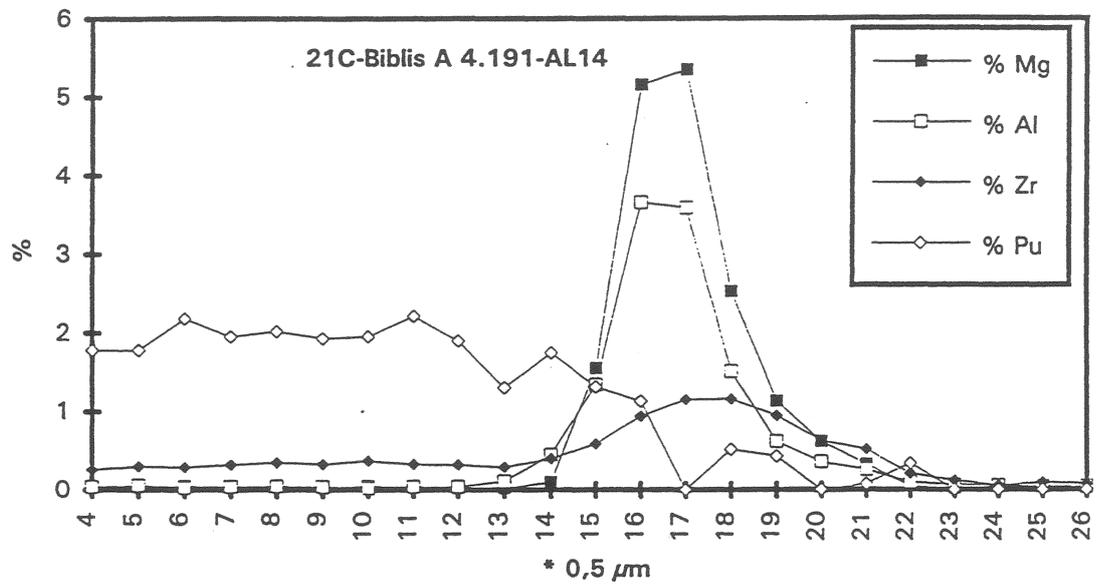
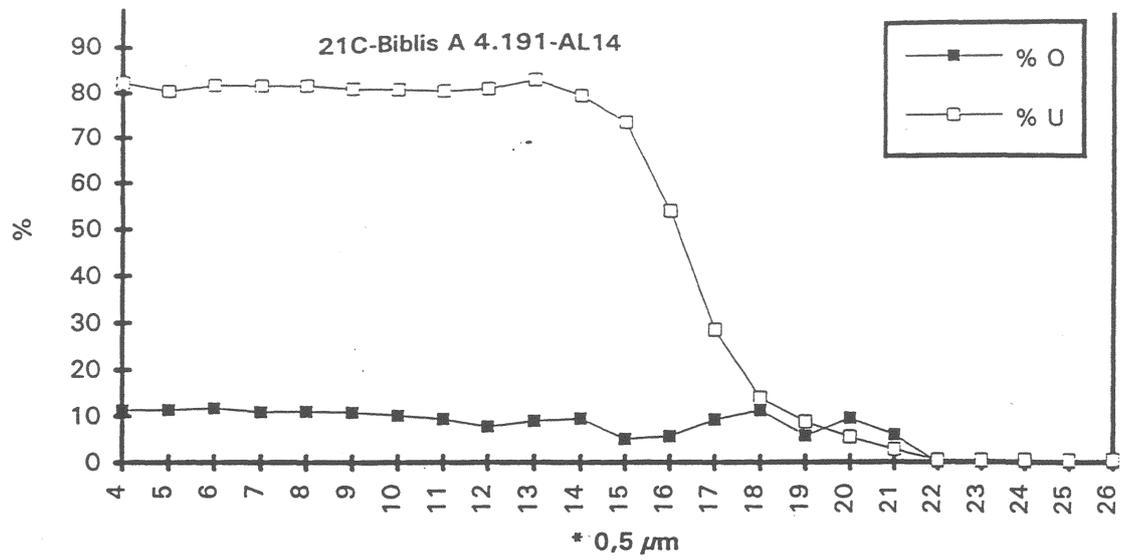
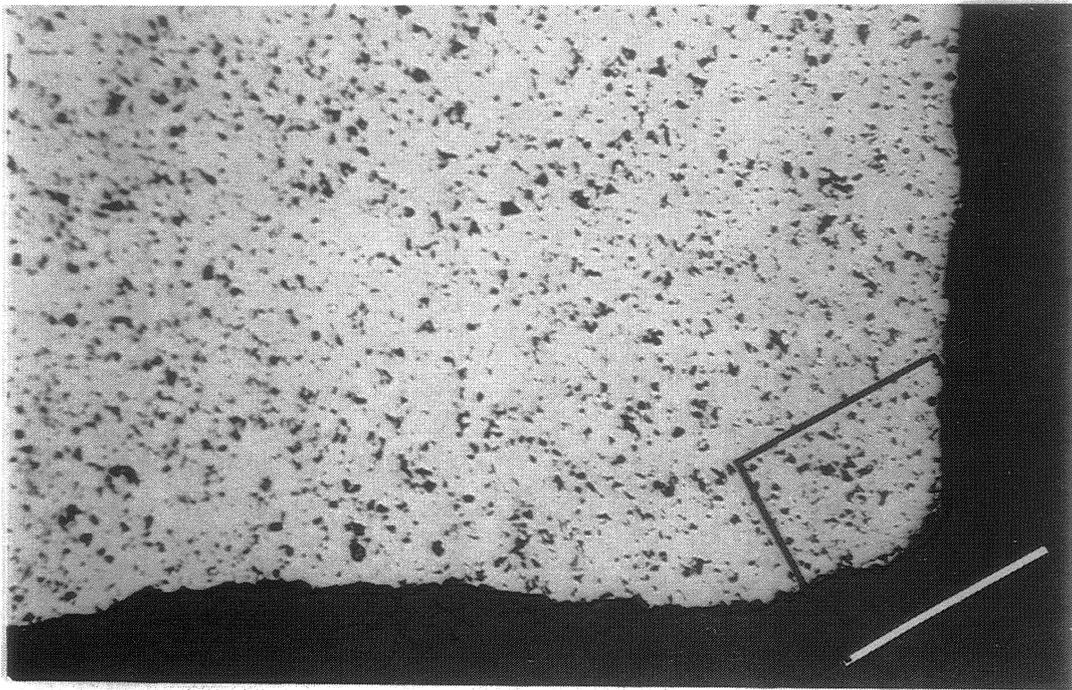
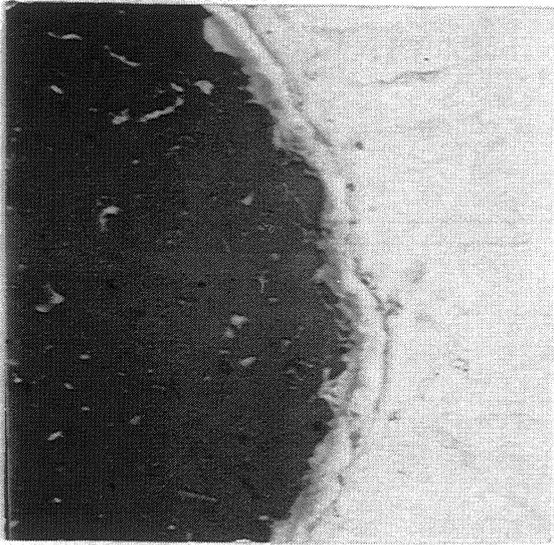


Abb.18: Konzentrationsprofile von O, U, Mg, Al, Zr, Pu, S, Cl und Cs in Massen% als Step-Scan in einer Punktfolge von 0,5  $\mu\text{m}$  zwischen dem ausgelaugten Brennstoff (links), der Schicht und dem Einbettungsmittel in einer in Q-Lauge bei 150°C (pH = 1,8) über 1160 Tage ausgelaugten LWR-UO<sub>2</sub>-Brennstoffprobe (Abbrand 52,3 MWd/kgU); Experiment AL14/13

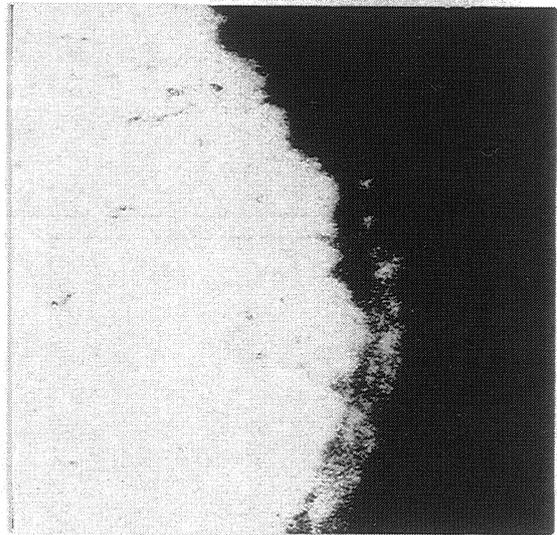


Pos.3, Gefügedetail

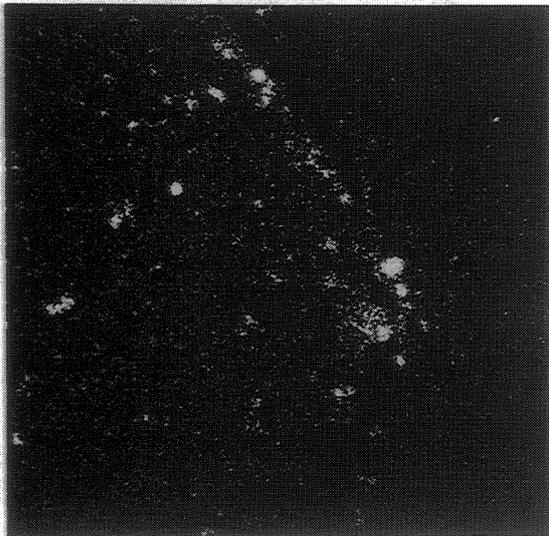
25µm



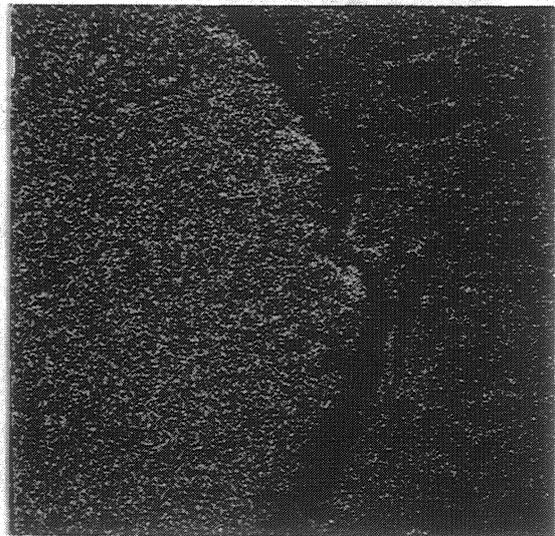
+AEI



U



Al



O

25µm

Abb.19 a: Gefügedetail und Elementverteilungsbilder von U, Al und O einer in Q-Lauge bei 150°C (pH = 5,7) über 1290 Tage ausgelaugten LWR-UO<sub>2</sub>-Brennstoffprobe (Abbrand 52,3 MWd/kgU); Experiment AL23/6

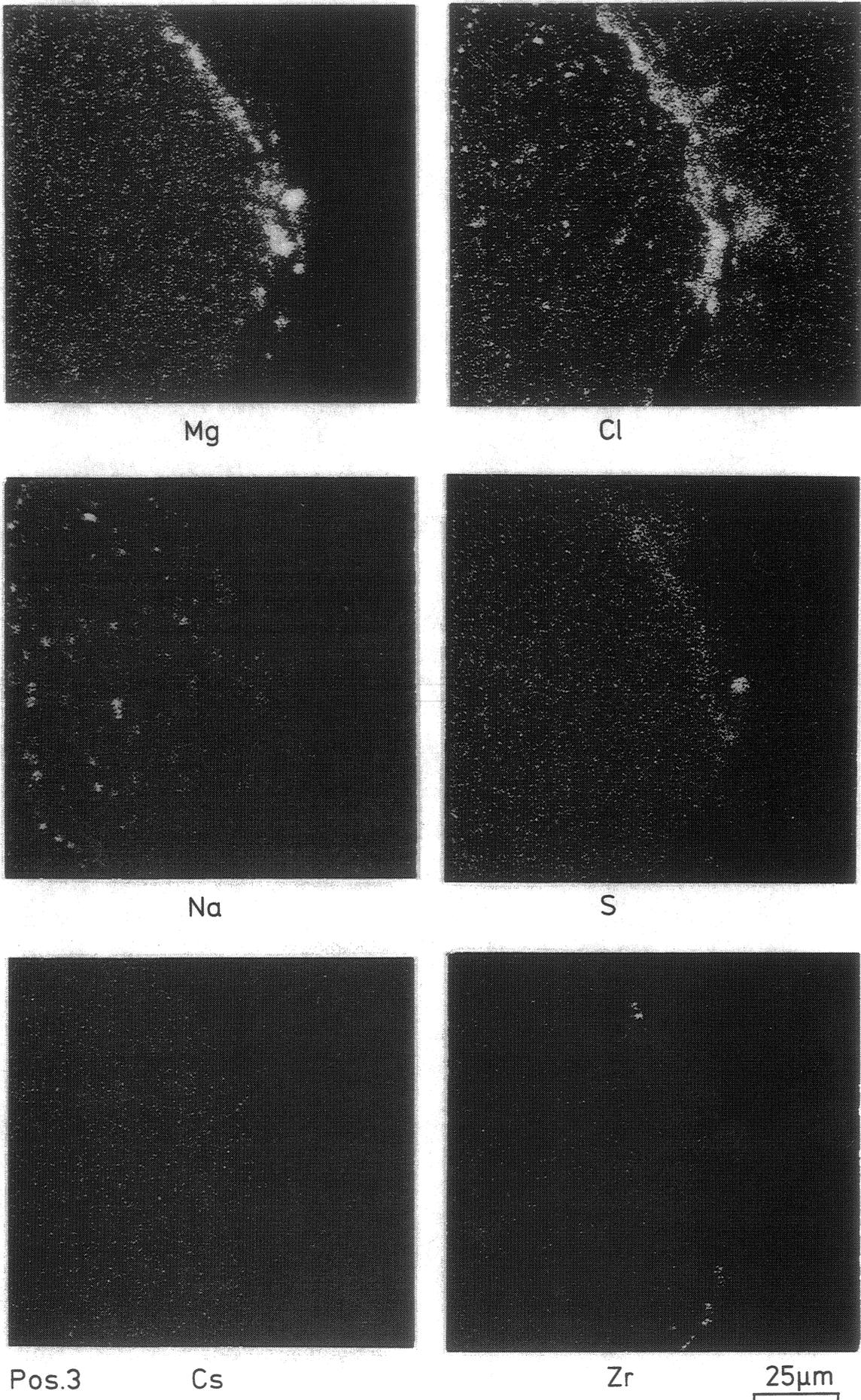


Abb.19 b: Elementverteilungsbilder von Mg, Cl, Na, S, Cs und Zr einer in Q-Lauge bei 150°C (pH = 5,7) über 1290 Tage ausgelaugten LWR-UO<sub>2</sub>-Brennstoffprobe (Abbrand 52,3 MWd/kgU); Experiment AL23/6

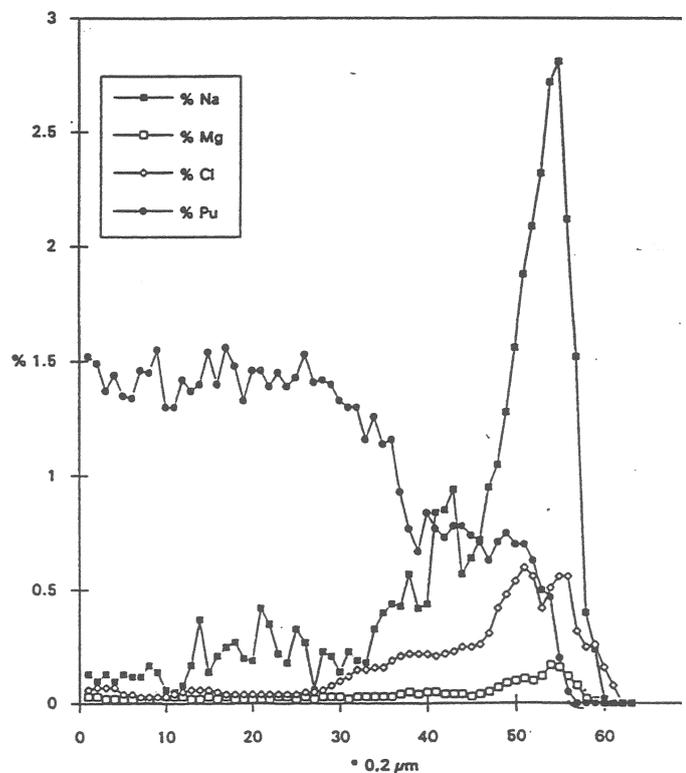
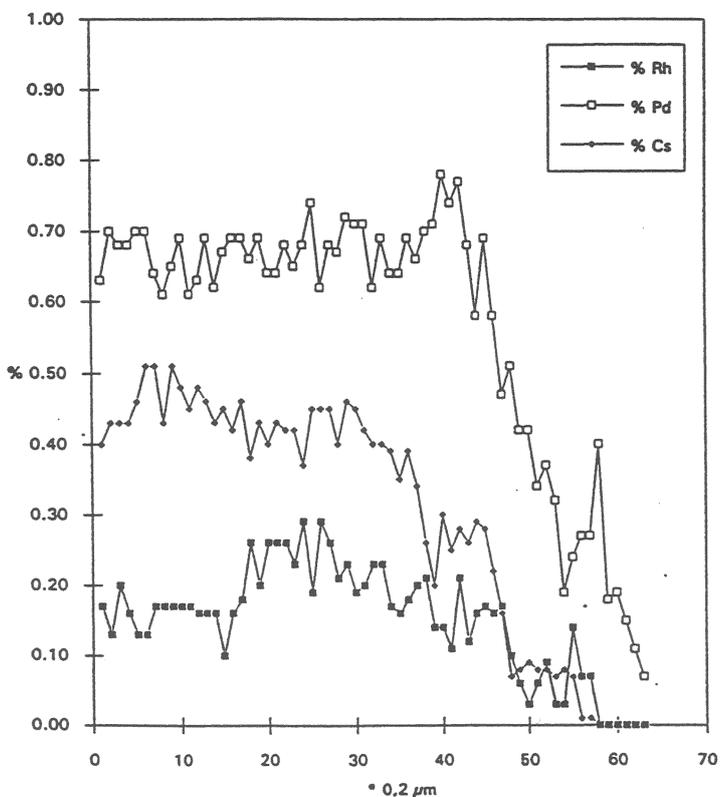
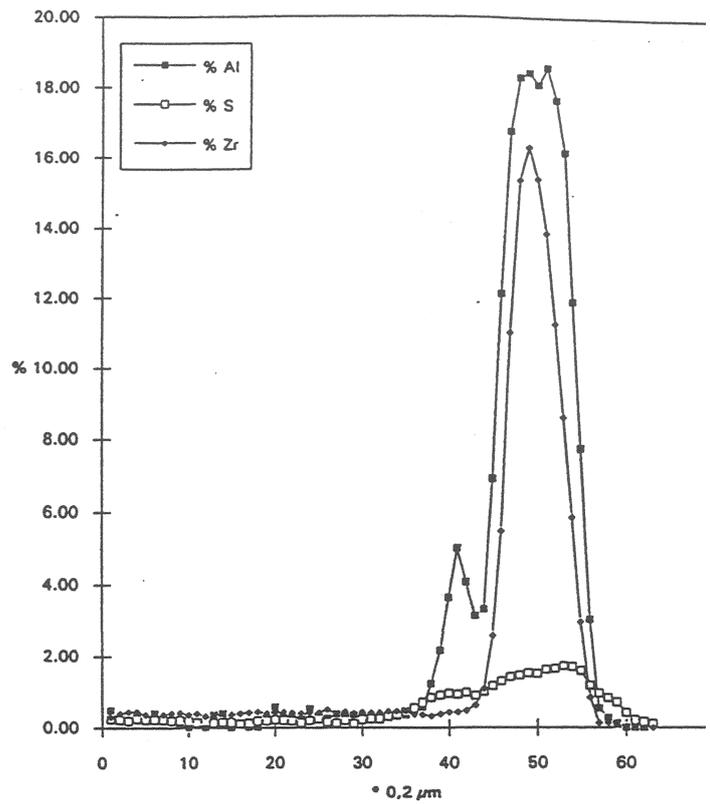
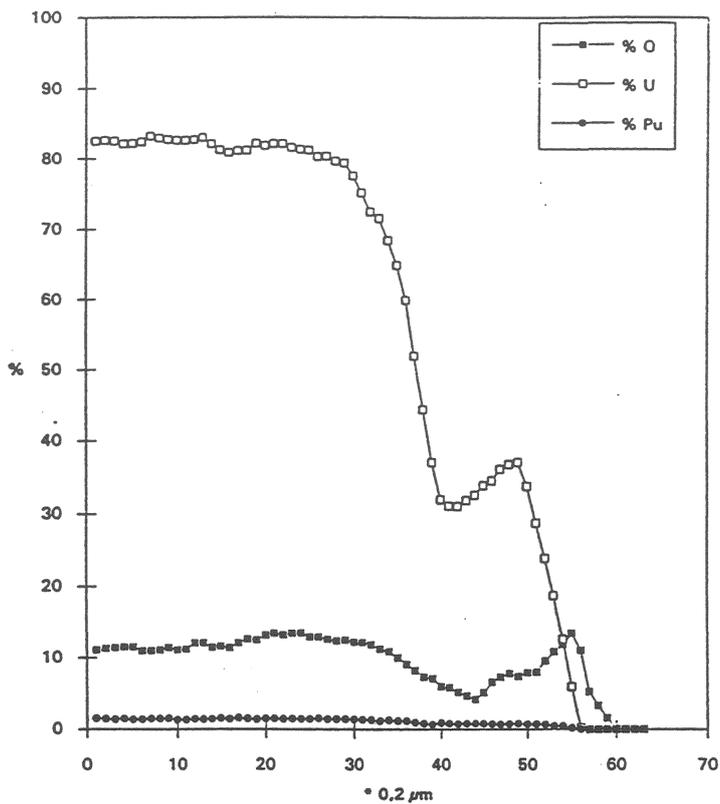


Abb.20: Konzentrationsprofile von O, U, Pu, Al, S, Zr, Rh, Pd, Cs, Na, Mg und Cl in Massen% als Step-Scan in einer Punktfolge von 0,2  $\mu\text{m}$  zwischen dem ausgelaugten Brennstoff (links), der Schicht und dem Einbettungsmittel in einer in Q-Lauge bei 150°C (pH=5,7) über 1290 Tage ausgelaugten LWR-UO<sub>2</sub>-Brennstoffprobe (Abbrand 52,3 MWd/kgU); Experiment AL23/6

### III.2.4 Elementverteilungsbilder

Die Bildung einer Deckschicht an der Brennstoffoberfläche, welche sich aus den REM-Untersuchungen angedeutet hatte, konnte durch die Mikrosondenuntersuchungen eindeutig nachgewiesen werden. Aus den elektronenoptischen Gefügebildern (SEI und AEI) und den Elementverteilungsbildern im Bereich der Brennstoffoberfläche erkennt man eine poröse, etwa 2 - 3  $\mu\text{m}$  dicke Belegung auf der Oberfläche.

Hauptbestandteile der Schicht sind Komponenten der Auslauglösung **Mg, Cl** und **S**, im wesentlichen  $\text{MgCl}_2$  auf der Probe AL 23 und  $\text{MgSO}_4$  auf der Probe AL14 (Chlor und Sauerstoff wurden auch in der Einbettung nachgewiesen, weil sie diese Elemente enthält). Bei den vorliegenden Versuchsbedingungen ist die Lösung an Kieserit ( $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) gesättigt, gemäß Rechnung mit dem Programm EQ3, Version 3245 R 107 unter Verwendung einer Datenbasis für Pitzerkoeffizienten. Die Rechnungen wurden durchgeführt für eine Temperatur von  $150^\circ\text{C}$  unter der Annahme, daß die Lösung folgendermaßen hergestellt wurde: Lösung eingestellt am Punkt Q (Salzminerale Halit, Kainit, Carnallit, und Sylvin sind im Gleichgewicht) des quinären Systems  $\text{MgCl}_2\text{-MgSO}_4\text{-KCl-NaCl-H}_2\text{O}$  bei  $55^\circ\text{C}$ , dann Nachsättigung mit NaCl bis zur Sättigung von Halit (NaCl). Dies erklärt sowohl den Mg- und  $\text{SO}_4$ -Gehalt der ausgefallenen Produkte, als auch deren Cl - Gehalt, der offensichtlich aus dem Halit stammt.

In beiden Proben ist eine Anreicherung von **Zr** in der obersten Schicht des äußeren Pelletrands deutlich erkennbar. Dieses Element stammt mit hoher Wahrscheinlichkeit aus dem Hüllmaterial, das gemeinsam mit dem Brennstoff ausgelaugt wurde. Der Befund wird durch Ergebnisse der ICP-MS-Analyse der Auslauglösungen unterstützt, in denen Zr im natürlichen Isotopenverhältnis nachgewiesen wurde. Damit erscheint es äußerst unwahrscheinlich, daß Zr als Spaltprodukt angereichert ist.

**Al** wurde in beiden Proben in Poren des Brennstoffs und in der Auslaugschicht nachgewiesen. Es konnte bisher nicht geklärt werden, ob dieses Element als Komponente möglicher Aluminosilikat-Ausscheidungen im Brennstoff, die während des Herstellungsprozesses als Verunreinigungen eingetragen worden waren, vorliegt oder ob der Schliff versehentlich mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  poliert worden war.

Ferner wurden in der Probe AL 14/13 **Ru-Pd-Sn-Chlorid-Ausscheidungen** beobachtet, die sich während des Auslaugvorgangs gebildet haben. Das Verhältnis der Hauptkationen liegt bei etwa 40 % Ru - 40 % Pd - 20 % Sn. Die Ausscheidungen treten in dieser Zusammensetzung und als Chloride in bestrahltem Brennstoff nicht auf. Die Präsenz einer solchen Verbindung ist ein Beweis dafür, daß auch die während der Bestrahlung gebildete  $\epsilon$ -Phase (Mo-Tc-Ru-Rh-Pd) an den Auslaugvorgängen beteiligt ist. Dies erklärt die hohe Mobilität von Tc bei der Brennstoffauslaugung und steht außerdem im Einklang mit

dem Befund aus Brennstoffauslaugtests, daß die Ru-Konzentration in der Auslauglösung mit fortschreitender Brennstoffauflösung, angezeigt durch die Sr-90 Konzentration, nicht weiter ansteigt, sondern auf einem konstanten Niveau verbleibt (Abb. 21). Da die Ru-Pd-Sn-Cl Phase aus der Lösung ausgeschieden wurde (Einbau von Cl), kann man davon ausgehen, daß die Lösung übersättigt oder im Gleichgewicht mit dieser Phase steht. Es könnte somit sein, daß die Ru-Pd-Sn-Cl Phase die Löslichkeit von Ru limitiert.

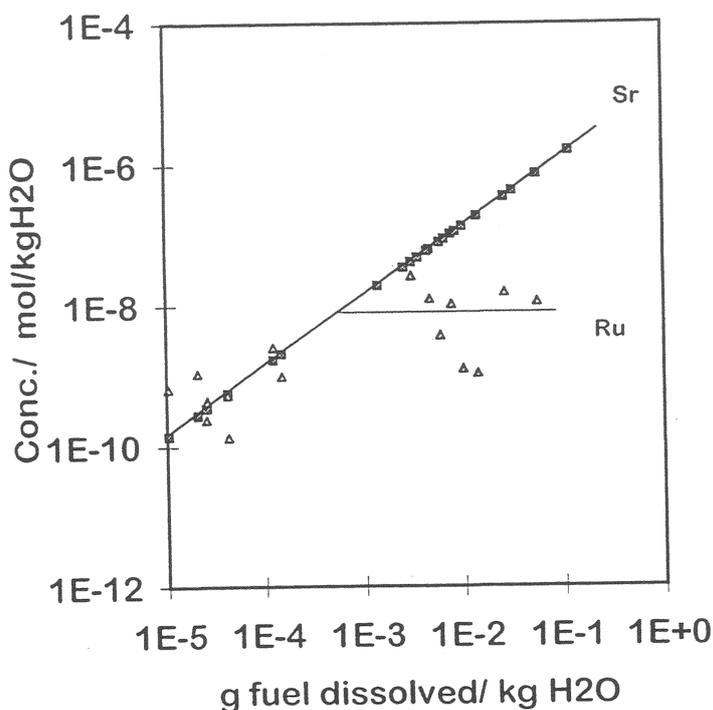


Abb. 21: Konzentrationen von Sr-90 und Ru-106 in salinärer Auslauglösung. Die Sr- Konzentrationen wurden verwendet, um die Masse an aufgelöstem Brennstoff zu berechnen

Na und K konnten in der Schicht der Probe AL 14/13 nicht nachgewiesen werden, dagegen findet man Na im äußeren Rand der Schicht der Probe AL 23/6.

### III.2.5 Konzentrationsprofile

Halbquantitative, analoge Konzentrationsprofile über dem Brennstoff, der Auslaugschicht und dem Einbettungsmittel der Probe AL 14/13 sind in den Abbildungen 17a und 17 b dargestellt. Die relativen Intensitäten der Elemente U, Pu, O, Cs, Zr, Mg, Cl, S und Al sind untergrundbereinigt. Quantitative Konzentrationsprofile sind als Step-Scan mit einer Schrittweite von 0,5 µm in einer ähnlichen Position senkrecht zur Oberfläche in Abbildung 18 und in Tab. 6 dargestellt. Für beide Analysenmethoden gilt jedoch eine laterale Auflösung von 1 µm. Die Summe der Massenkonzentration liegt unter 100 %, weil die Probe sehr porös und teilweise mit Araldit-Einbettmasse durchsetzt ist. Dies gilt insbesondere am Probenrand. Der Konzentrationsverlauf der Elemente Mg, Al, S und Cl ist deckungsgleich, während das Maximum der Zr-Konzentration um etwa 1 µm außerhalb angetroffen wird (Hinweis auf

separate Schicht, möglicherweise aus  $ZrCl_4$  oder  $ZrO_2$ ). Uran und Plutonium fallen über einen größeren Bereich von 4  $\mu m$  kontinuierlich nach außen auf Null ab. Im gleichen 4  $\mu m$  breiten Bereich nimmt die Summe der Massenkonzentrationen der Komponenten des Brennstoffs und der Laugenbestandteile von über 90 % auf sehr kleine Werte ab. Es ist somit wahrscheinlich, daß die scheinbaren Pu- und U-Abreicherungen im wesentlichen auf

Tabelle 6: Konzentration ausgewählter Elemente in Massen-% als Step-Scan im Bereich des ausgelaugten Brennstoffs senkrecht zur Oberfläche(AL14/13); die Schrittweite der Punktanalyse beträgt 0,5  $\mu m$ ; die geometrische Oberfläche liegt bei  $\pm 0 \mu m$

Abstand von der Oberfläche in $\mu m$	U	Pu	O	Cs	Al	Mg	Zr	S	Cl	C
+ 5,0	82	1,8	11	0,36	0	0	0,3	0,1	0,06	-
+4,5	81	1,8	11	0,32	0,1	0	0,3	0,1	0,06	-
+4,0	82	2,2	12	0,32	0	0	0,3	0,1	0,06	-
+3,5	82	2,0	11	0,32	0	0	0,3	0,1	0,04	-
+3,0	82	2,0	11	0,27	0,1	0	0,4	<0,1	0,04	-
+2,5	81	1,9	11	0,27	0	0	0,3	<0,1	0,05	-
+2,0	80	2,0	10	0,33	0	0	0,4	<0,1	0,05	-
+1,5	80	2,2	9	0,35	0	0	0,3	0,1	0,03	-
+1,0	80	1,9	8	0,28	0	0	0,3	0,1	0,02	-
+0,5	82	1,3	9	0,23	0,1	0	0,3	0,1	0,08	7
0	79	1,8	9	0,33	0,5	0,1	0,4	0,1	0,13	9
- 0,5	73	1,3	5	0,43	1,3	1,6	0,6	0,5	0,6	16
- 1,0	54	1,1	6	0,39	3,7	5,2	0,9	1,1	0,8	27
- 1,5	28	0	9	0,07	3,6	5,4	1,2	1,4	0,9	50
- 2,0	14	0,5	11	0,06	1,5	2,5	1,2	1,1	0,8	67
- 2,5	9	0,4	6	0,04	0,6	1,1	1,0	0,8	0,8	81
- 3,0	5	0	9	0,04	0,4	0,6	0,6	0,5	0,5	82
- 3,5	3	0,1	6	0,03	0,3	0,3	0,5	0,3	0,3	90
- 4,0	0,5	0,3	0	0	0,1	0,1	0,2	<0,1	0,3	98
- 4,5	0,5	0	0	0	0,1	0	0,1	0,1	0,4	99
- 5,0	0,6	0	0	0	0,1	0	0,1	<0,1	0,5	99
- 5,5	0,5	0	0	0,08	0,1	0	0,1	<0,1	0,4	99
- 6,0	0,6	0	0	0,07	0,1	0	0,1	<0,1	0,3	99

die höhere Porosität, d.h. auf die Oberflächenrauigkeit zurückzuführen sind. Im Inneren der ausgelaugten Probe liegen 81 % U, 1,9 % Pu und 11 % O vor. Im Rahmen von Brennstabnachuntersuchungen waren die querschnittgemittelten Werte bei einem etwas höheren Abbrand von 5,9 % zu 81,5 % U, 1,2 % Pu und 11 % O bestimmt worden [11]. Quantitative Untersuchungen über das Verhalten von Strontium und Technetium konnten bei dieser Analyse nicht durchgeführt werden. Jod war im Brennstoff und in der Schicht an der Oberfläche nicht nachweisbar.

Tabelle 7: Konzentration ausgewählter Elemente in Massen-% als Step-Scan im Bereich des ausgelaugten Brennstoffs senkrecht zur Oberfläche (AL 23/6); die Schrittweite der Punktanalyse beträgt 0,2 µm.

Pos. Nr.	O	Na	Mg	Al	S	Cl	Zr	Rh	Pd	Cs	U	Pu
1	11,06	0,13	0,03	0,49	0,24	0,06	0,31	0,17	0,63	0,40	82,51	1,52
2	11,29	0,10	0,03	0,24	0,22	0,07	0,40	0,13	0,70	0,43	82,61	1,49
3	11,41	0,13	0,02	0,16	0,20	0,07	0,44	0,20	0,68	0,43	82,52	1,37
4	11,52	0,10	0,02	0,30	0,24	0,07	0,46	0,16	0,68	0,43	82,09	1,44
5	11,51	0,13	0,02	0,22	0,22	0,04	0,37	0,13	0,70	0,46	82,14	1,35
6	10,97	0,12	0,02	0,40	0,22	0,04	0,04	0,13	0,70	0,51	82,35	1,34
7	10,96	0,12	0,02	0,20	0,22	0,03	0,37	0,17	0,64	0,51	83,19	1,46
8	11,06	0,17	0,02	0,22	0,18	0,03	0,40	0,17	0,61	0,43	82,92	1,45
9	11,40	0,14	0,02	0,08	0,22	0,03	0,42	0,17	0,65	0,51	82,67	1,55
10	11,08	0,06	0,03	0,02	0,20	0,03	0,37	0,17	0,69	0,48	82,60	1,30
11	11,19	0,05	0,03	0,08	0,15	0,04	0,40	0,17	0,61	0,45	82,55	1,30
12	12,05	0,08	0,03	0,02	0,18	0,05	0,33	0,16	0,63	0,48	82,62	1,42
13	12,04	0,17	0,02	0,36	0,13	0,06	0,35	0,16	0,69	0,46	83,00	1,37
14	11,46	0,37	0,02	0,40	0,15	0,06	0,40	0,16	0,62	0,43	82,10	1,40
15	11,61	0,14	0,03	0,01	0,15	0,06	0,37	0,10	0,67	0,45	81,24	1,54
16	11,40	0,21	0,02	0,10	0,11	0,05	0,40	0,16	0,69	0,42	80,85	1,40
17	12,05	0,25	0,03	0,02	0,13	0,04	0,42	0,18	0,69	0,46	81,14	1,56
18	12,61	0,27	0,02	0,02	0,20	0,04	0,44	0,26	0,66	0,38	81,17	1,48
19	12,49	0,20	0,02	0,28	0,18	0,04	0,40	0,20	0,69	0,43	82,12	1,33
20	13,13	0,19	0,02	0,58	0,22	0,04	0,42	0,26	0,64	0,40	81,82	1,46
21	13,44	0,42	0,02	0,28	0,20	0,04	0,44	0,26	0,64	0,43	82,09	1,46
22	13,23	0,35	0,02	0,34	0,18	0,04	0,42	0,26	0,68	0,42	82,08	1,39
23	13,43	0,22	0,03	0,22	0,13	0,04	0,40	0,23	0,65	0,42	81,54	1,45
24	13,45	0,18	0,03	0,52	0,20	0,04	0,42	0,29	0,68	0,37	81,26	1,39
25	12,92	0,33	0,02	0,30	0,24	0,04	0,42	0,19	0,74	0,45	81,17	1,43

Tabelle 7(Fortsetzung): Konzentration ausgewählter Elemente in Massen-% als Step-Scan im Bereich des ausgeblauften Brennstoffs senkrecht zur Oberfläche (AL 23/6); die Schrittweite der Punktanalyse beträgt 0,2 µm.

Pos. Nr.	O	Na	Mg	Al	S	Cl	Zr	Rh	Pd	Cs	U	Pu
26	12,92	0,27	0,03	0,26	0,15	0,05	0,51	0,29	0,62	0,45	80,25	1,53
27	12,58	0,06	0,02	0,38	0,13	0,05	0,37	0,26	0,68	0,45	80,30	1,41
28	12,37	0,23	0,03	0,36	0,20	0,06	0,46	0,21	0,67	0,40	79,59	1,42
29	12,47	0,21	0,03	0,36	0,11	0,08	0,40	0,23	0,72	0,46	79,33	1,40
30	12,21	0,14	0,03	0,30	0,22	0,10	0,44	0,19	0,71	0,45	77,47	1,33
31	12,16	0,23	0,02	0,36	0,24	0,12	0,42	0,20	0,71	0,42	75,00	1,30
32	11,84	0,19	0,03	0,36	0,24	0,15	0,42	0,23	0,62	0,40	72,39	1,30
33	11,22	0,18	0,03	0,32	0,31	0,15	0,46	0,23	0,69	0,40	71,43	1,16
34	10,87	0,33	0,03	0,32	0,37	0,16	0,46	0,17	0,64	0,39	68,32	1,26
35	9,99	0,40	0,03	0,36	0,44	0,16	0,46	0,16	0,64	0,35	64,84	1,14
36	9,09	0,44	0,03	0,46	0,55	0,19	0,37	0,18	0,69	0,39	59,84	1,16
37	8,21	0,43	0,04	0,56	0,71	0,21	0,37	0,20	0,66	0,34	51,89	0,93
38	7,28	0,57	0,05	1,23	0,84	0,22	0,33	0,21	0,70	0,26	44,30	0,77
39	7,05	0,42	0,04	2,16	0,90	0,22	0,38	0,14	0,71	0,20	36,97	0,67
40	5,95	0,44	0,05	3,64	0,96	0,22	0,43	0,14	0,78	0,30	31,97	0,84
41	5,80	0,84	0,05	5,01	0,92	0,21	0,43	0,11	0,74	0,25	31,10	0,77
42	5,14	0,85	0,04	4,07	0,98	0,22	0,48	0,21	0,77	0,28	31,00	0,73
43	4,66	0,94	0,04	3,13	0,89	0,23	0,63	0,12	0,68	0,26	31,86	0,78
44	4,21	0,57	0,04	3,31	1,00	0,25	1,08	0,16	0,58	0,29	32,55	0,78
45	5,11	0,64	0,03	6,91	1,16	0,25	2,57	0,17	0,69	0,28	33,84	0,74
46	6,55	0,72	0,04	12,13	1,29	0,26	5,48	0,16	0,58	0,22	34,49	0,71
47	7,29	0,95	0,05	16,78	1,41	0,31	11,01	0,17	0,47	0,16	36,09	0,63
48	7,75	1,05	0,07	18,31	1,46	0,42	15,36	0,10	0,51	0,07	36,72	0,71
49	7,38	1,28	0,09	18,44	1,52	0,48	16,31	0,06	0,42	0,08	36,99	0,75

Tabelle 7(Fortsetzung): Konzentration ausgewählter Elemente in Massen-% als Step-Scan im Bereich des ausgelegten Brennstoffs senkrecht zur Oberfläche (AL 23/6); die Schrittweite der Punktanalyse beträgt 0,2 µm.

Pos. Nr.	O	Na	Mg	Al	S	Cl	Zr	Rh	Pd	Cs	U	Pu
50	7,89	1,56	0,10	18,10	1,50	0,54	15,38	0,03	0,42	0,09	33,74	0,70
51	8,00	1,88	0,11	18,59	1,62	0,60	13,83	0,06	0,34	0,08	28,76	0,70
52	9,58	2,09	0,10	17,67	1,64	0,56	11,23	0,09	0,37	0,08	23,90	0,63
53	10,85	2,32	0,12	16,16	1,72	0,42	8,57	0,03	0,32	0,07	18,71	0,50
54	11,91	2,72	0,17	11,85	1,80	0,51	5,85	0,03	0,19	0,08	12,66	0,47
55	13,47	2,81	0,16	7,71	1,59	0,56	2,96	0,14	0,24	0,07	5,97	0,20
56	11,10	2,12	0,12	3,02	1,17	0,56	0,84	0,07	0,27	0,01	0,24	0,05
57	5,27	1,52	0,08	0,54	0,96	0,32	0,13	0,07	0,27	0,01	0,00	0,00
58	3,33	0,40	0,02	0,27	0,83	0,25	0,13	0,00	0,40	0,00	0,00	0,00
59	1,56	0,24	0,01	0,12	0,71	0,26	0,09	0,00	0,18	0,00	0,00	0,00
60	0,01	0,02	0,00	0,00	0,41	0,16	0,03	0,00	0,19	0,00	0,00	0,00
61	0,01	0,00	0,00	0,00	0,22	0,08	0,00	0,00	0,15	0,00	0,00	0,00
62	0,01	0,00	0,00	0,00	0,16	0,00	0,00	0,00	0,11	0,00	0,00	0,00
63	0,01	0,00	0,00	0,1	0,11	0,00	0,00	0,00	0,07	0,00	0,00	0,00

Quantitative Konzentrationsprofile in Massen % für O, U, Pu, Al, S, Zr, Rh, Pd, Cs, Na, Mg, Cl, sind als Step-Scan mit einer Schrittweite von 0,2 µm senkrecht zur einer ausgewählten Oberfläche der Probe AL 23/6 in Abbildung 20 dargestellt bzw. in Tab. 7 aufgelistet. Ebenso wie bei Probe AL 14/13 liegt hier die Summe der Massenkonzentration der Elemente im randnahen Bereich weit unter 100% wegen deren hoher Porosität und Durchsetzung mit Aralditeinbettungsmasse. Im Innenbereich dieser Probe findet man dagegen Werte um 97% als Summe aller analysierten Elemente. Die Konzentrationen von U, Pu, Rh, Pd und O fallen in Richtung zum Kontakt mit der Lauge über einen Bereich von 4 - 5 µm von ihren jeweiligen Maximalkonzentrationen kontinuierlich auf Null ab. Deckungsgleiche Konzentrationsverläufe mit jeweils einem ausgeprägten Maximum im Bereich des Kontakts zwischen Brennstoff und Lösung findet man für Al, S, Zr, Na, Mg und Cl. Im Vergleich zu Probe AL 14/13 ist in dieser analysierten Randzone der Probe AL 23/6 die Konzentration von Al am höchsten, gefolgt von Zr, Na, S, Cl und Mg.

Zu den **Unterscheidungsmerkmalen** zwischen den Schichten auf beiden untersuchten Proben gehören generell deren unterschiedliche Homogenität (AL 14/13: durchgängig, gleichförmig ausgebildete Ablagerungen aus Laugenbestandteilen; AL 23/ 6: vereinzelte Nester mit Ablagerungen aus Laugenbestandteilen), die unterschiedlichen Konzentrationen von Mg (AL 14/13: 5 %; AL 23/ 6: 0,2 % ). Die Zr-Konzentration in der Schicht beträgt in Probe AL 14/13 laut Konzentrationsprofil 1 % und in Probe AL 23/6 bis zu maximal 16 %. Außer der Ru-Pd-Sn-Chlorid-Ausscheidung in Probe AL 14/13 haben sich keine weiteren Hinweise auf die Bildung von Korrosionsprodukten aus Brennstoff- und Laugenbestandteilen ergeben. Bisher ungeklärt ist auch die Ursache für die hohen Anteile von von Na (2,5%) und Al (18 %) in der Schicht der Probe AL 23/6.

#### IV. Schlußbemerkung

In den im Rahmen dieses Berichts vorgestellten Ergebnissen konnten einige Teilaspekte zu den komplexen Vorgängen der Brennstoffkorrosion in Salzlösungen geklärt werden. Gegenstand dieser Arbeiten waren Untersuchungen zur Abhängigkeit der Brennstoffauslaugung von der Laugenart und -temperatur, dem pH-Wert und der Auslaugzeit unter Stickstoffatmosphäre. Von den genannten Zustandsgrößen beeinflusst eine Änderung des pH-Werts die Brennstoffkorrosion am stärksten. Es konnte nachgewiesen werden, daß eine Verschiebung des pH-Werts aus dem sauren in den neutralen Bereich eine Verringerung der Freisetzung von Radionukliden aus dem Brennstoff in die Korrosionslösung um eine bis zwei Größenordnungen zur Folge hat. Durch Röntgenmikroanalyse konnte gezeigt werden, daß es unter neutralen Bedingungen auf der Brennstoffoberfläche nicht zur Bildung einer sekundären Phase, die Radionuklide zurückhalten könnte, gekommen ist. Dagegen konnte unter sauren

Bedingungen, die eine verstärkte Auslaugung zur Folge haben, als sekundäre Phase eine Ru-Rh-Pd-Sn-Cl-Verbindung aus Brennstoff- und Laugenkomponenten nachgewiesen werden, welche die Konzentration dieser Komponenten in der Lösung kontrolliert.

Da sich keine Voraussage darüber machen läßt, mit welchen Laugenvolumina endgelagerter abgebrannter Brennstoff in Wechselwirkung treten könnte, muß bei Durchführung und Auswertung der Experimente die Sättigung der Auslauglösung berücksichtigt werden. Wegen der Verpackung des Brennstoffs im Polluxbehälter wird es im Falle eines Laugeneinbruchs nicht zur direkten Wechselwirkung im System Lauge-Brennstoff selbst kommen, sondern die Anwesenheit von Eisen und dessen Korrosionsprodukten wird eine erhebliche Rolle spielen. Deren Einfluß auf das Redoxpotential der Lösung sowie deren Sorptionsfähigkeit müssen mit in Betracht gezogen werden. Darüber hinaus muß beachtet werden, daß der pH-Wert der Auslauglösung durch die gewählten experimentellen Randbedingungen (Reaktionsgefäße, Stickstoffatmosphäre, Zugabe von sauren Eicllösungen) sich von der Endlagersituation deutlich unterscheidet. Ferner müssen die Experimente unter inerter (Edelgas)-Atmosphäre stattfinden, um eine Oxidation des Brennstoffs durch Zutritt von Luftsauerstoff, aber auch eine Aufnahme von CO<sub>2</sub> durch die Lösung zu verhindern.

Diese genannten experimentellen Anforderungen werden berücksichtigt in einem neu konzipierten experimentellen Programm zum Korrosionsverhalten von abgebranntem Kernbrennstoff, welches im INE begonnen wurde [12].

## V. Danksagung

Die Autoren möchten sich an dieser Stelle bedanken bei den Herren R. Reger und B. Schweigel (HVT/HZ) für die Betreuung der Brennstoffprobenpräparation und -auslaugexperimente, bei Herrn N. Müller (INE) für die Ausführung von vielfältigen umfangreichen Laborarbeiten im Zusammenhang mit diesem Programm, bei Herrn Dr. R. Pejsa (HVT/HZ) für die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen an Brennstoffproben und bei den Herren R. Bossert, Dr. O. Romer und F. Weiser (HVT/HZ) für die metallographisch-keramographischen Arbeiten.

## VI. Literaturverzeichnis

- [1] Johnson, L.H., Shoesmith, D. in Radioactive Waste Forms for the Future, Herausgeber Lutze, W. und Ewing, R.C (Elsevier Science, 1988 )
- [2] Johnson, L.H., Werme, L.O., MRS-Bulletin, Vol. XIX, No. 12 ( Dec. 1994) 24 - 27
- [3] Loida, A., Grambow, B., Dressler, P., Friese, K., Geckeis, H., MRS-Symp Proceedings, Vol. 333, 1994, 417 - 424
- [4] Würtz, R. und Ellinger, M., Fördervorhaben BMFT KWA 5212/4, Kraftwerk Union R 914/83/001 (1983)
- [5] Karsten, G., Tagungsberichte Jahrestagung Kerntechnik, Nürnberg (1990) 317-320
- [6] Karsten, G., Tagungsberichte Jahrestagung Kerntechnik, Stuttgart (1994) 290-293
- [7] Kleykamp, H., Nuclear Technology, 80 (1988) 412 - 422
- [8] Fischer, U., Wiese, H.W., KfK 3014, Kernforschungszentrum Karlsruhe (1983)
- [9] Matzke, H., J. Nucl. Mater. 208 (1994) 18-24
- [10] Forsyth, R.S., Werme, L.O., J. Nucl. Mater. 190 (1992) 3 - 19
- [11] Kleykamp, H., J. Nucl. Mater. 171 (1990), 181-188
- [12] Grambow, B., Loida, A., Dressler, P., Geckeis, H., Diaz, P., Gago, J., Casas, I., de Pablo, J., Gimenes, J., Torrero, M.E., KfK 5377, Kernforschungszentrum Karlsruhe (1994)