



Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 5825

**Langzeitsicherheit der
Endlagerung radioaktiver
Abfälle: Entwicklung und
Charakterisierung eines
Glasprodukts für den
HAWC der WAK**

B. Luckscheiter, M. Nesovic
Institut für Nukleare Entsorgungstechnik

September 1996

Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 5825

Langzeitsicherheit der Endlagerung radioaktiver Abfälle:

**Entwicklung und Charakterisierung eines Glasprodukts für
den HAWC der WAK**

B. Luckscheiter, M. Nesovic

Institut für Nukleare Entsorgungstechnik

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

1996

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

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

ISSN 0947-8620

Zusammenfassung

Zur Verglasung der ca. 80 m³ HAWC aus der Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe (WAK) in der PAMELA-Anlage in Mol / Belgien war eine Glasrezeptur zu entwickeln, die sowohl den betrieblichen Anforderungen des beim Institut für Nukleare Entsorgung (INE) entwickelten keramischen Schmelzofens als auch den Anforderungen für die Endlagerung in einer Salzformation bezüglich des chemischen und thermischen Langzeitverhaltens genügt. Zur Sicherstellung der Eignung des Glasprodukts sowohl für den Verglasungsbetrieb als auch für die gesicherte Rücknahme, Zwischenlagerung und spätere Endlagerung in einer Salzformation war ein Satz physikalisch-chemischer Basisdaten zu ermitteln, anhand derer Unterlagen über die Spezifikation des Glasprodukts und die qualitätssichernden Maßnahmen des Verglasungsbetriebs erstellt werden können.

Die Glasrezeptur für den HAWC der WAK sollte insbesondere die betrieblichen Anforderungen des beim INE entwickelten direkt beheizten keramischen Schmelzofens erfüllen. Folgende Anforderung wurden gestellt: Viskosität der Glasschmelze bei 1150°C von 50 dPa·s, bei 950°C von 500 dPa·s und ein spezifischer elektrischer Widerstand bei 1150°C von $\geq 6.5 \Omega \cdot \text{cm}$. Weitere Anforderungen sind, eine geringe Kristallisationsneigung des Glasprodukts, eine HAWC-Oxidbeladung von $\geq 15 \text{ Gew.-%}$ und eine mit anderen HAW-Gläsern, z.B. dem COGEMA-Glas R7T7, vergleichbare Korrosionsbeständigkeit in Salzlaugen.

Ein Untersuchungsprogramm wurde durchgeführt mit dem Ziel, die Abhängigkeit vor allem der Viskosität, der Neigung der Viskositätskurve und des spezifischen elektrischen Widerstandes von der chemischen Zusammensetzung der Borosilikatgläser zu ermitteln und die Viskositäts- und elektrischen Widerstandsdaten der Schmelze an die geforderten Daten anzupassen. Neben dem SiO₂, B₂O₃, Al₂O₃, Erdalkali und Alkaligehalt wurde insbesondere die Wirkung von Mischalkalien Li und Na auf die Glaseigenschaften untersucht. Die Ergebnisse des Untersuchungsprogramms zeigten, daß Li-Na-Mischalkaligläser einen höheren spezifischen elektrischen Widerstand, niedrigere Viskosität, eine geringere Neigung der Viskositätskurve und eine höhere Auslaugbeständigkeit aufweisen als Gläser mit nur einem Alkalioxid und daß der elektrische Widerstand der Mischalkaligläser linear mit dem Gesamtalkaligehalt abnimmt. Aus den Ergebnissen geht ferner hervor, daß durch Erniedrigung sowohl des Alkali- als auch des SiO₂-Gehalts und durch Erhöhung des B₂O₃-Gehalts der elektrische Widerstand der Gläser erhöht und dabei deren Viskosität konstant gehalten werden kann. Als Endergebnis des Untersuchungsprogramms wurde eine Glasrezeptur für den HAWC der WAK ermittelt, die bei 16 Gew.-% HAWC-Beladung die gestellten Anforderungen weitgehend erfüllt.

Im Rahmen des HAWC-Technologieprogramms, Glasproduktuntersuchungen, wurden die Eigenschaften der Glasfritte und des Glasprodukts mit 13, 16 und 19 Gew.-% HAWC-Oxiden untersucht und ein Satz physikalisch-chemischer Daten ermittelt. Untersuchungsergebnisse und Daten liegen vor zur Viskosität, spezifischen elektrischen Widerstand, Kristallisationsverhalten, Auslaugverhalten im Soxhlet, Transformations- und Erweichungstemperatur, thermischen Ausdehnungskoeffizient, Dichte bei RT und Dichte der Glasschmelze als Funktion der Temperatur, Verdampfungsverlust der Glasschmelze als Funktion der Zeit und Temperatur, Wärmeleitfähigkeit, spezifischen Wärme und vor allem Ergebnisse zum Langzeitkorrosionsverhalten des Glasprodukts in Salzlaugen.

Das Korrosionsverhalten des Glasprodukts wurde in der MgCl₂-reichen Lösung 1 und der NaCl-reichen Lösung 3 bei 110 und 190°C, Verhältnissen von Probenoberfläche zu

Lösungsvolumen (S/V) von 1000 und 10000 m⁻¹ und Reaktionszeiten von 15 Tagen bis zu 3 Jahren im Autoklaven untersucht. Aus den mit ICP-AES, ICP-MS und AAS bestimmten Elementkonzentrationen in den Lösungen wurden für verschiedene Glasfritten- und HAWC-Bestandteile die normalisierten Masseverluste (NL) berechnet. Die höchsten normierten Masseverluste unter allen Versuchsbedingungen zeigt das Li, darunter folgen die Masseverluste anderer leicht löslichen Elemente wie Cs, B, Sr, Ca und schließlich der schwerer löslichen Elemente wie U, Mo und SE. Den niedrigsten und mit der Zeit konstanten Masseverlust zeigt das Si, da es innerhalb weniger Tage die Sättigungskonzentration erreicht. Aus den unterschiedlichen Masseverlusten geht hervor, daß sich das Glas nicht kongruent auflöst, sondern einige Elemente in der Reaktionsschicht an der Glasoberfläche zurückgehalten werden oder ausfallen und Sekundärphasen bilden. In Lösung 1 bei 190 °C folgen die Masseverluste der leicht löslichen Elemente einem t^{1/2}-Gesetz und dies weist auf einen diffusionskontrollierten Glasauflösungsprozeß hin. Lösung 1 wird mit der Korrosionszeit zunehmend sauer; der pH-Wert sinkt bis auf pH=3.8.

Das Korrosionsverhalten in Lösung 3 bei 190°C unterscheidet sich von dem in Lösung 1. Die normalisierten Masseverluste der verschiedenen Elemente sind zwar vergleichbar, jedoch liegen die Zeitexponenten der Masseverluste weit niedriger, d. bed., die Glasauflösung erfolgt nicht diffusionskontrolliert. Die Konzentrationen der SE und Uran liegen unterhalb der Nachweisgrenze der Meßmethode. Nach 1 Jahr Korrosionszeit zeigt sich ein sprunghafter Anstieg der Masseverluste bei einigen Elementen, der durch die Auflösung der Korrosionsschicht bei den relativ hohen pH-Bedingungen erklärt werden kann. Die Interpretation des Korrosionsverlaufs in Lösung 3 ist schwierig, da der pH sich ändert, von schwach sauer zu Beginn der Korrosion bis pH=8.5 nach 1 Jahr Korrosionszeit.

Bei 110°C ergibt sich sowohl in Lösung 1 als auch in Lösung 3 ein anderer Korrosionsverlauf. Mit Ausnahme von Lösung 3 bei S/V=1000 m⁻¹ sind die normalisierten Masseverluste der verschiedenen Elemente bis um eine Größenordnung niedriger als bei 190°C und bleiben mit der Korrosionszeit nahezu konstant. Demnach erfolgt im Gegensatz zu 190°C die Glasauflösung in Lösung 1 bei 110°C nicht diffusionskontrolliert. In Lösung 3 bei S/V=1000 m⁻¹ sind die Masseverluste vergleichbar mit denen bei 190°C. Der pH-Wert der Lösung 1 ändert sich bei 110°C nur wenig und bleibt im Bereich von pH=5. In Lösung 3 steigt der pH wie bei 190°C in den alkalischen Bereich bis pH=8.5.

Final Report about the Results of the WAK-HLW Technology Program Investigations of the HLW Glass Product

Summary

At the WAK reprocessing plant inside the Forschungszentrum Karlsruhe (FZK) about 80 m³ of HLLW are currently stored. To solidify HLLW as borosilicate glasses a vitrification process was developed at FZK/INE which relies on a liquid-fed, Joule-heated ceramic melter. For the vitrification of the WAK-HLW solutions with high specific activity, relatively high platinoid content and high sodium content a glass product was developed and the relevant properties of the glass were investigated. The purpose of these investigations was to establish a complete list of physical-chemical data, which show clearly that the glass product is well suited for the vitrification process as well as for the final storage in a salt formation.

Many vitrification test runs with simulated as well as real radioactive HLW solutions have shown that in order to improve and optimise melter operation the glass should meet the following requirements: At the melting temperature of 1150°C the viscosity should be about 50 dPa·s, at the glass draining temperature of 950°C about 500 dPa·s and the specific electrical resistance of the melt at 1150°C should be 6.5 Ω·cm or higher. Further requirements are: no liquid-liquid immiscibility and crystallization of the melt, waste loading ≥ 15 wt. % and, with a view to final storage of the HLW glass, a chemical durability comparable to that of other HLW glasses, e.g., the French glass R7T7. The required viscosity data result in a flat increase in the viscosity curve with decreasing temperature and the specific electrical resistance of ≥ 6.5 Ω·cm at 1150°C is a relatively high value for a melt with a viscosity of 50 dPa·s.

Experimental work was done with the main emphasis on finding out how the viscosity, the slope of the viscosity curve and the specific electrical resistance of borosilicate glass melts depend on the chemical composition and on adjusting the electrical resistance and viscosity data to the required values. Besides the SiO₂, B₂O₃, Al₂O₃, total alkali and alkaline earth contents especially the Li₂O/(Na₂O+Li₂O) ratio was varied and the effect on the viscosity, the specific electrical resistance and the chemical durability of the glasses was studied.

The results of the experimental work show that the Li and Na containing, mixed-alkali glasses have a higher electrical resistance, a lower viscosity, a higher leach resistance and show a slower increase in viscosity with decreasing temperature than glasses with only one alkali ion. The mixed-alkali effect is highest when the molar ratio of Li₂O/(Na₂O+Li₂O) is in the range of about 0.5. Further, the specific electrical resistance of the glasses decreases roughly linearly with increasing total alkali content. By decreasing the alkali content and the SiO₂ content as well and by increasing the B₂O₃ content, glasses can be prepared with a higher electrical resistance but nearly constant viscosity values. As a result of the glass development work a range of optimum glass compositions was determined. The composition of the final glass depends on the composition of the HLW and on the waste loading.

In the frame of a HLW technology program the glass frit and the glass product with 13, 16 and 19 wt. % HLW oxides were investigated and a list of relevant physical-chemical data established. Investigation results and data are available of the viscosity, the specific electrical resistance, crystallization behaviour, leaching behaviour in the Soxhlet, transformation and softening temperature, thermal expansion coefficient, density at RT and density of the glass melt as a function of temperature, evaporation loss of the melt as a function of temperature and time,

thermal conductivity, specific heat and especially results to the long-term corrosion behaviour of the glass product in brines.

The corrosion behaviour of the glass product was investigated in the MgCl_2 -rich solution 1 and the NaCl -rich solution 3 at 110° and 190°C in tantalum-lined autoclaves, at ratios of sample surface to solution volume (S/V) of 1000 and 10000 m^{-1} and reaction times of 15 days up to 3 years. ICP-AES was used to analyse the concentration of various glass frit and HLW components in the leachate. From the elemental concentrations the normalized release values (NL) were calculated. The highest release values under all corrosion conditions were found for Li whereas the releases of the other soluble elements like Cs, B, Ca and Sr and the less soluble elements U, Mo and REE are consistently lower. The lowest and with the reaction time constant release was found for Si as saturation concentrations are attained within 15 days. The different normalized releases of the elements indicate that the glass is not dissolved congruently and that even 'mobile' elements are retained in the corrosion layer or in other reaction products.

In the MgCl_2 -rich solution 1 at 190°C the NL values of the high soluble elements increases as a function of $t^{1/2}$. This may be an indication of diffusion controlled matrix dissolution. Solution 1 becomes increasingly acid with reaction time up to a final pH of 3.8 at the higher S/V ratio. The corrosion behaviour in the NaCl -rich solution 3 at 190°C is quite different. The normalized release values of the various elements are quite similar to those in solutions 1 but the time exponents of the release are much lower than 0.5. This means that the glass dissolution in solution 3 is not diffusion controlled. The concentrations of U and the REE in the leachates were below the detection limit of about 0.1 mg/l. The interpretation of the release pattern in solution 3 is complicated because of pH change, from initially slightly acid to alkaline conditions as the reaction proceeds.

The release patterns at 110°C in solution 1, as well as in solution 3, are quite different to those at 190°C . The normalized release values of the elements are by about a factor of 10 lower than at 190°C and the release remains nearly constant with reaction time. The pH value in solution 1 at 110°C changes only slightly, it remains above 5. In solution 3 the pH rises up to about 8.5 at both temperatures. The corrosion behaviour of the WAK glass is comparable to that of the French glass R7T7; both glasses show similar elemental releases and also the time exponents of the release agree quite well.

Inhaltsverzeichnis	Seite
1. Einleitung und Aufgabenstellung	1
2. Entwicklung der Glasrezeptur für den HAWC der WAK	2
2.1 Einleitung und Problemstellung	2
2.2 Glasentwicklungsprogramm	5
2.2.1 Untersuchungsprogramm	5
2.2.2 Experimentelles	6
2.2.3 Ergebnisse und Diskussion	6
2.2.3.1 Mischalkaliefekt	7
2.2.3.2 Gesamtalkali-, SiO ₂ - und B ₂ O ₃ -Gehalt	10
2.2.3.3 Al ₂ O ₃ -, CaO-, MgO- und TiO ₂ -Gehalt	10
2.2.3.4 Zusammensetzung von Glasfritte und HAWC-Glasprodukt	12
3. Glasproduktuntersuchungen	18
3.2 Viskosität der Glasfritte GG WAK1 und des Glasprodukts GP WAK1	19
3.1.1 Experimentelles	19
3.1.2 Ergebnisse der Viskositätsmessungen	20
3.2 Spezifischer elektrischer Widerstand der Glasfritte GG WAK1 und des Glasprodukts GP WAK1	20
3.2.1 Experimentelles	20
3.2.2 Ergebnisse der elektrischen Widerstandsmessungen	23
3.3 Kristallisationsverhalten des Laborglasprodukts	23
3.3.1 Experimentelles	23
3.3.2 Ergebnisse für GP WAK1 mit 16 Gew.-% HAWC-Oxiden	25
3.3.3 Ergebnisse für GP WAK1 mit 13 und 19 Gew.-% HAWC-Oxiden	25

	Seite
3.4 Auslauguntersuchungen im Soxhlet	30
3.4.1 Experimentelles	30
3.4.2 Ergebnisse	40
3.5 Transformations- und Erweichungstemperatur, thermischer Ausdehnungskoeffizient	42
3.5.1 Experimentelles	42
3.5.2 Ergebnisse	42
3.6 Dichte bei RT und Dichte der Glasschmelze	44
3.6.1 Experimentelles	44
3.6.2 Ergebnisse der Dichtemessungen bei RT	44
3.6.3 Ergebnisse der Dichtemessungen an Glasschmelzen	46
3.7 Verdampfungsverlust der Glasschmelze	46
3.7.1 Experimentelles	46
3.7.2 Ergebnisse	46
3.8 Wärmeleitfähigkeit	52
3.8.1 Experimentelles	52
3.8.2 Ergebnisse	52
3.9 Spezifische Wärme	53
3.9.1 Experimentelles	53
3.9.2 Ergebnisse	55
3.10 Korrosionsverhalten des Glasprodukts GP WAK1 in Salzlaugen	57
3.10.1 Einleitung	57
3.10.2 Experimentelles	57
3.10.3 Analytik	58

	Seite
3.10.4 Ergebnisse der Korrosionsuntersuchungen und Diskussion	59
3.10.4.1 pH-Wert	60
3.10.4.2 Korrosionsverhalten in Lösung 1 bei 190°C	60
3.10.4.3 Korrosionsverhalten in Lösung 3 bei 190°C	63
3.10.4.4 Scheinbare Dicke der Korrosionsschicht bei 190°C	77
3.10.4.5 Korrosionsverhalten in Lösung 1 bei 110°C	78
3.10.4.6 Korrosionsverhalten in Lösung 3 bei 110°C	78
3.10.4.7 Scheinbare Dicke der Korrosionsschicht bei 110°C	89
3.10.5 Oberflächenuntersuchungen an korrodierten Glasproben	89
3.10.5.1 Untersuchungen an Glasproben aus Korrosionsversuchen mit Lösung 1	89
3.10.5.2 Untersuchungen an Glasproben aus Korrosionsversuchen mit Lösung 3	90
3.10.6 Zusammenfassung der Korrosionsergebnisse	90
4. Untersuchungen an Glasproben aus WAK-HAWC-Verglasungskampagnen	106
4.1 Einleitung	106
4.2 Probenahme und Untersuchungen	106
4.3 Ergebnisse	108
4.3.1 Viskosität der Glasproben	108
4.3.2 Spezifischer elektrischer Widerstand	111
4.3.3 Kristallisationsverhalten	117
4.3.4 Verteilung und Morphologie der Edelmetalpartikel	117
4.4 Zusammenfassung	128
5. Literatur	129

Liste der Tabellen

- Tab. 1: Zusammensetzung von Glasfritte VG 98/12.2 und Glasprodukt GP 98/12.2 mit 15 Gew.-% HAWC-Oxiden und deren Viskosität und spezifischer elektrischer Widerstand
- Tab. 2: Zusammensetzung zweier Gläsern mit ähnlicher Viskosität jedoch unterschiedlichem elektrischen Widerstand
- Tab. 3: Zusammensetzung von LWR-HAWC-Lösung (WAW-Typ)
- Tab. 4: Zusammensetzung des WAK-HAWC-Simulats für die Herstellung und Untersuchung von Laborgläsern
- Tab. 5: Zusammensetzung von Glasfritte GG WAK1 und HAWC-haltigen Glasprodukt GP WAK1 und deren Viskositäts- und spezifische elektrische Widerstandswerte
- Tab. 6: Im HAWC-Technologieprogramm festgelegte Untersuchungen und Tätigkeiten beim INE zur Charakterisierung des WAK-HAWC-Glasprodukts GP WAK1.
- Tab. 7: Viskositätswerte der Glasfritte GG WAK1 und des Glasprodukts GP WAK1 bei verschiedenen HAWC-Beladungen.
- Tab. 8: Spezifischer elektrischer Widerstand der Glasfritte GG WAK1 und des Glasprodukts GP WAK1 bei verschiedenen HAWC-Beladungen.
- Tab. 9: Soxhlet-Korrosionsraten über 30 Tage von Glasfritte GG WAK1 und Glasprodukt GP WAK1 bei HAWC-Beladungen von 13, 16 und 19 Gew.-%. Zum Vergleich das COGEMA Glas R7T7.
- Tab. 10: Transformations-, Deformations- und Erweichungstemperatur (T_g , M_g , T_p) von Glasfritte GG WAK1 und Glasprodukt GP WAK1 sowie deren thermische Ausdehnungskoeffizienten (α) (Die Schwankungsbreiten liegen im Bereich $\pm 1,5$ °C bzw. $\pm 0,2 \cdot 10^{-6}/^\circ\text{C}$).
- Tab. 11: Dichte bei RT der Glasfritte GG WAK1 und des Glasprodukts GP WAK1.
- Tab. 12: Spezifische Wärme (C_p) der Glasfritte GG WAK1 und des Glasprodukts GP WAK1 mit 16 Gew.-% HAWC-Oxiden.
- Tab. 13: Chemische Zusammensetzung von Salzlösung 1 und 3.
- Tab. 14: Analysenergebnisse und pH-Werte der Salzlösungen 1 und 3 (a) und normalisierte Masseverluste (b) nach 15 Tagen Korrosion bei 190°C.
- Tab. 15: Analysenergebnisse, pH-Werte (a) und normalisierte Masseverluste (b) nach 28 Tagen Korrosion bei 190°C.

- Tab. 16: Analysenergebnisse, pH-Werte (a) und normalisierte Masseverluste (b) nach 56 Tagen Korrosion bei 190°C
- Tab. 17: Analysenergebnisse, pH-Werte (a) und normalisierte Masseverluste (b) nach 112 Tagen Korrosion bei 190°C.
- Tab. 18: Analysenergebnisse, pH-Werte (a) und normalisierte Masseverluste (b) nach 1 Jahr Korrosion bei 190°C.
- Tab. 19: Analysenergebnisse, pH-Werte (a) und normalisierte Masseverluste (b) nach 2 Jahren Korrosion bei 190°C.
- Tab. 20: Analysenergebnisse, pH-Werte (a) und normalisierte Masseverluste (b) nach 3 Jahren Korrosion bei 190°C.
- Tab. 21: Analysenergebnisse, pH-Werte der Salzlösungen 1 und 3 (a) und normalisierte Masseverluste (b) nach 112 Tagen Korrosion bei 110°C.
- Tab. 22: Analysenergebnisse, pH-Werte (a) und normalisierte Masseverluste (b) nach 1 Jahr Korrosion bei 110°C.
- Tab. 23: Analysenergebnisse, pH-Werte (a) und normalisierte Masseverluste (b) nach 2 Jahren Korrosion bei 110°C.
- Tab. 24: Analysenergebnisse, pH-Werte (a) und normalisierte Masseverluste (b) nach 3 Jahren Korrosion bei 110°C.
- Tab. 25: Zusammensetzung des WAK-HAWC-Simulats bei der Verglasungskampagne D5 und die Zusammensetzung des HAWC-haltigen Glasprodukts und der Glasfritte.
- Tab. 26: Viskosität von Glasproben aus der WAK-HAWC-Verglasungskampagne D5, die zu Beginn des Glasabstichs entnommen wurden (1. Probenserie).
- Tab. 27: Spezifischer elektrischer Widerstand von Glasproben aus der WAK-HAWC-Verglasungskampagne D5, die zu Beginn des Glasabstichs entnommen wurden (1. Probenserie).
- Tab. 28: Viskosität von Glasproben aus der WAK-HAWC-Verglasungskampagne D5, die gegen Ende des Glasabstichs entnommen wurden (2. Probenserie).
- Tab. 29: Spezifischer elektrischer Widerstand von Glasproben aus der WAK-HAWC-Verglasungskampagne D5, die gegen Ende des Glasabstichs entnommen wurden (2. Probenserie).

Liste der Abbildungen

- Abb. 1: Viskositätskurve des Glasprodukt GP 98/12.2 und der geforderte Viskositätsverlauf
- Abb. 2: Spezifischer elektrischer Widerstand bei 1150°C des Glases FRITTE WAW als Funktion des molaren Verhältnisses $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{Li}_2\text{O})$
- Abb. 3: Viskositäts-Temperatur-Kurven des Glases FRITTE WAW für verschiedene molare Verhältnisse $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{Li}_2\text{O})$
- Abb. 4: Viskositätswerte bei 950° und 1150°C des Glases FRITTE WAW als Funktion des molaren Verhältnisses $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{Li}_2\text{O})$
- Abb. 5: Soxhlet-Massenverlust des Glases FRITTE WAW über 30 d als Funktion des molaren Verhältnisses $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{Li}_2\text{O})$
- Abb. 6: Spezifischer elektrischer Widerstand verschiedener Mischalkaligläser als Funktion des Alkalioxidgehalts und der Bereich deren Viskositätswerte (jeweils bei 1150°C)
- Abb. 7: Soxhlet-Massenverlust über 30 d und Viskosität bei 1150°C des Glases FRITTE WAW bei Änderung des Al_2O_3 - und CaO-Gehalts
- Abb. 8: Phasendiagramm SiO_2 - B_2O_3 - Alkalioxid und die Lage verschiedener HAW-Gläser innerhalb des Diagramms
- Abb. 9: Röntgenbeugungsdiagramme der Glasfritte GG WAK1 bei 6, 7 und 8 Gew.-% Na_2O nach 1 Tag Temperzeit bei 750°C
- Abb. 10: Viskositäts-Temperatur-Kurven der Glasfritte GG WAK1 und des Glasprodukts GP WAK1 mit 13, 16 und 19 Gew.-% HAWC-Oxiden
- Abb. 11: Skizze der Keramikzelle mit Elektroden zur Messung des spezifischen elektrischen Widerstands von Glasschmelzen.
- Abb. 12: Verlauf des spezifischen elektrischen Widerstands der Glasfritte GG WAK1 und des Glasprodukts GP WAK1 mit 13, 16 und 19 Gew.-% HAWC-Oxiden als Funktion von a.) $1/T$ (°K) und b.) der Temperatur (°C).
- Abb. 13a: Röntgenbeugungsdiagramme von Glasproben GP WAK1 mit 16 Gew.-% HAWC-Oxiden, die 3 Tage bei Temperaturen von 650 bis 850°C getempert wurden.
- Abb. 13b: Röntgenbeugungsdiagramme von Glasproben GP WAK1 mit 16 Gew.-% HAWC-Oxiden, die 14 Tage getempert wurden.
- Abb. 13c: Röntgenbeugungsdiagramme von Glasproben GP WAK1 mit 16 Gew.-% HAWC-Oxiden, die 28 Tage getempert wurden.

- Abb. 14: Röntgenbeugungsdiagramme von Glasproben GP WAK1 mit 16 Gew.-% HAWC-Oxiden, die 3, 7, 14 und 28 Tage bei 750°C getempert wurden.
- Abb. 15a: Röntgenbeugungsdiagramme von Glasproben GP WAK1 mit 13 Gew.-% HAWC-Oxiden, die 3 Tage bei Temperaturen von 650 bis 850°C getempert wurden.
- Abb. 15b: Röntgenbeugungsdiagramme von Glasproben GP WAK1 mit 13 Gew.-% HAWC-Oxiden, die 14 Tage getempert wurden.
- Abb. 15c: Röntgenbeugungsdiagramme von Glasproben GP WAK1 mit 13 Gew.-% HAWC-Oxiden, die 28 Tage getempert wurden.
- Abb. 16: Röntgenbeugungsdiagramme von Glasproben GP WAK1 mit 13 Gew.-% HAWC-Oxiden, die 3, 14 und 28 Tage bei 700°C getempert wurden.
- Abb. 17a: Röntgenbeugungsdiagramme von Glasproben GP WAK1 mit 19 Gew.-% HAWC-Oxiden, die 3 Tage bei Temperaturen von 650 bis 850°C getempert wurden.
- Abb. 17b: Röntgenbeugungsdiagramme von Glasproben GP WAK1 mit 19 Gew.-% HAWC-Oxiden, die 14 Tage getempert wurden.
- Abb. 17c: Röntgenbeugungsdiagramme von Glasproben GP WAK1 mit 19 Gew.-% HAWC-Oxiden, die 28 Tage getempert wurden.
- Abb. 18: Röntgenbeugungsdiagramme von Glasproben GP WAK1 mit 19 Gew.-% HAWC-Oxiden, die 3, 14 und 28 Tage bei 700°C getempert wurden.
- Abb. 19: Röntgenbeugungsdiagramme von Glasproben GP WAK1 mit 13, 16 und 19 Gew.-% HAWC-Oxiden, die jeweils 28 Tage bei 700°C getempert wurden.
- Abb. 20: Verlauf der normierten Masseverluste NL der Glasfritte GG WAK1 und des Glasprodukts GP WAK1 mit 13, 16 und 19 Gew.-% HAWC-Oxiden und zum Vergleich das COGEMA-Glas R7T7.
- Abb. 21: Typischer Verlauf der Längenausdehnung bei Gläsern (Dilatometerkurve). Bestimmung der Transformations- (T_g), Deformations- (M_g) und Erweichungstemperatur (T_p).
- Abb. 22: Dilatometerkurve des Glasprodukts GP WAK1 mit 16 Gew.-% HAWC-Oxiden mit Angabe der T_g -, M_g - und T_p -Temperatur.
- Abb. 23: Dichte des Glasprodukts GP WAK1 als Funktion der HAWC-Beladung.
- Abb. 24: Verlauf der Dichte bei den Schmelzen von Glasfritte GG WAK1 und Glasprodukt GP WAK1 als Funktion der Temperatur. Zum Vergleich der Verlauf bei der Glasfritte VG 98/12.2 und Glasprodukt GP 98/12.2.
- Abb. 25: Normierter Verdampfungsverlust der Glasschmelze GP WAK1 als Funktion der Temperatur nach verschiedenen Schmelzzeiten (thermogravimetrische Messungen).

- Abb. 26: Normierter Verdampfungsverlust der Glasschmelze GP WAK1 als Funktion der Schmelzzeit bei verschiedenen Temperaturen (thermogravimetrische Messungen).
- Abb. 27: Normierter Verdampfungsverlust der Glasfritte VG 98/12.2 und des Glasprodukts GP 98/12.2 nach 6 h Schmelzzeit als Funktion der Temperatur.
- Abb. 28: Normierte Verdampfungsverluste der Glasschmelze GP WAK1 als Funktion der Schmelzzeit bei Temperaturen $< 1000^{\circ}\text{C}$.
- Abb. 29: Meßprinzip des Wärmeleitfähigkeitsmeßgeräts
- Abb. 30: Wärmeleitfähigkeit der Glasfritte GG WAK1 und des Glasprodukts GP WAK1 mit 16 Gew.-% HAWC-Oxiden als Funktion der Temperatur.
- Abb. 31: Wärmeleitfähigkeit der Glasfritte GG WAK1 und des Glasprodukts GP WAK1 als Funktion der Temperatur mit Angabe des Bereichs der Meßgenauigkeit.
- Abb. 32: Verlauf der spezifischen Wärme bei der Glasfritte GG WAK1 und dem Glasprodukt GP WAK1 als Funktion der Temperatur (DSC-Messungen).
- Abb. 33: Verlauf des pH in Salzlösung 1 und 3 bei Korrosion des Glasprodukts GP WAK1 bei 190°C als Funktion der Zeit.
- Abb. 34: Verlauf des pH in Salzlösung 1 und 3 bei Korrosion des Glasprodukts GP WAK1 bei 110°C als Funktion der Zeit.
- Abb. 35a: Normalisierte Masseverluste (NL) verschiedener Elemente bei Korrosion des Glasprodukts GP WAK1 in Lösung 1 bei 190°C und $S/V=1000\text{ m}^{-1}$ als Funktion der Zeit.
- Abb. 35b: Normalisierte Masseverluste (NL) in Lösung 1 bei 190°C und $S/V=10000\text{ m}^{-1}$.
- Abb. 35c: Normalisierte Masseverluste (NL) in Lösung 3 bei 190°C und $S/V=1000\text{ m}^{-1}$.
- Abb. 35d: Normalisierte Masseverluste (NL) in Lösung 3 bei 190°C und $S/V=10000\text{ m}^{-1}$.
- Abb. 36: Normalisierte Konzentrationen verschiedener Elemente in Lösung 1 bei 190°C als Funktion des Produkts $(S/V) \cdot t^{1/2}$.
- Abb. 37: Scheinbare Dicke der Korrosionsschicht bei 190°C in Lösung 1 und 3 als Funktion der Zeit für verschiedene Elemente ($S/V=1000\text{ m}^{-1}$).
- Abb. 38a: Normalisierte Masseverluste (NL) verschiedener Elemente bei Korrosion des Glasprodukts GP WAK1 in Lösung 1 bei 110°C und $S/V=1000\text{ m}^{-1}$ als Funktion der Zeit.
- Abb. 38b: Normalisierte Masseverluste (NL) in Lösung 1 bei 110°C und $S/V=10000\text{ m}^{-1}$.
- Abb. 38c: Normalisierte Masseverluste (NL) in Lösung 3 bei 110°C und $S/V=1000\text{ m}^{-1}$.

- Abb. 38d: Normalisierte Masseverluste (NL) in Lösung 3 bei 110°C und $S/V=10000\text{ m}^{-1}$.
- Abb. 39: Vergleich der NL-Werte von Li, B und Si bei 110° und 190°C in Lösung 1 bei $S/V=1000\text{ m}^{-1}$.
- Abb. 40: Vergleich der NL-Werte von Li, B und Si bei 110° in Lösung 1 und 3 bei $S/V=1000$ und 10000 m^{-1} .
- Abb. 41: Mg-Si-reiche Reaktionsschicht auf der Glasoberfläche mit hell erscheinenden Inseln, in denen Ti angereichert und Ca und Fe enthalten sind (REM-Aufnahme).
- Abb. 42: SE-Molybdat-Kristalle mit Powellit-Struktur auf der Glasoberfläche.
- Abb. 43: Ansammlung von BaSO_4 -Kristallen auf der Glasoberfläche.
- Abb. 44: Eiförmige BaSO_4 -Ausscheidungen auf der korrodierten Glasoberfläche.
- Abb. 45: Runder Einschluß in der Reaktionsschicht, in dem Fe stark angereichert ist.
- Abb. 46: Nadelige CaSO_4 -Kristalle auf der korrodierten Glasoberfläche.
- Abb. 47: Leistenförmige CaSO_4 -Kristalle auf der korrodierten Glasoberfläche.
- Abb. 48: Stengelige BaSO_4 -Kristalle auf der korrodierten Glasoberfläche.
- Abb. 49: Plättchenförmige Wollastonit-Kristalle auf der Glasoberfläche.
- Abb. 50: Zu einer Kugel verwachsene Analcim-Kristalle.
- Abb. 51: Aus sehr feinen Nadeln bestehendes, pelzartiges Gebilde, in dem P angereichert ist, umgeben von plättchenförmigen Wollastonit-Kristallen.
- Abb. 52: U- und Si-reiche Nadeln auf der korrodierten Glasoberfläche.
- Abb. 53: Powellit-Kristalle auf der korrodierten Glasoberfläche.
- Abb. 54: Calcit-Kristalle auf der Glasoberfläche.
- Abb. 55: REM-Bild der korrodierten Glasoberfläche mit hellen Inseln, aus denen CaMoO_4 -Kristalle hervorstechen.
- Abb. 56: Viskositäts-Temperatur-Kurven von Glasproben aus der WAK-HAWC-Verglasungskampagne D5, 1. Probenserie, die eine gegenüber dem Sollwert erhöhte Viskosität aufweisen.
- Abb. 57: Viskositäts-Temperatur-Kurven von Glasproben aus der WAK-HAWC-Verglasungskampagne D5, 1. Probenserie, die eine dem Sollwert entsprechende Viskosität aufweisen.

- Abb. 58: Viskositäts-Temperatur-Kurven von Glasproben aus der WAK-HAWC-Verglasungskampagne D5, 2. Probenserie.
- Abb. 59: Verlauf des spezifischen elektrischen Widerstandes bei Glasproben aus der WAK-HAWC-Verglasungskampagne D5, 1. Probenserie.
- Abb. 60: Verlauf des spezifischen elektrischen Widerstandes bei Glasproben aus der WAK-HAWC-Verglasungskampagne D5, 2. Probenserie.
- Abb. 61: Röntgenbeugungsdiagramme von Glasproben aus der WAK-HAWC-Verglasungskampagne D5, die 14 Tage bei 650, 700 und 750°C getempert wurden
- Abb. 62: Lichtmikroskopische Aufnahmen von Glasproben aus der WAK-HAWC-Verglasungskampagne D5, 1. Probenserie.
- Abb. 63: Lichtmikroskopische Aufnahmen von Glasproben aus der WAK-HAWC-Verglasungskampagne D5, 2. Probenserie.

Handwritten text, likely bleed-through from the reverse side of the page. The text is mostly illegible due to fading and bleed-through.

Handwritten text, likely bleed-through from the reverse side of the page. The text is mostly illegible due to fading and bleed-through.

Handwritten text, likely bleed-through from the reverse side of the page. The text is mostly illegible due to fading and bleed-through.

Handwritten text, likely bleed-through from the reverse side of the page. The text is mostly illegible due to fading and bleed-through.

Handwritten text, likely bleed-through from the reverse side of the page. The text is mostly illegible due to fading and bleed-through.

Handwritten text, likely bleed-through from the reverse side of the page. The text is mostly illegible due to fading and bleed-through.

Handwritten text, likely bleed-through from the reverse side of the page. The text is mostly illegible due to fading and bleed-through.

1. Einleitung und Aufgabenstellung

Zur Verglasung der ca. 80 m³ HAWC aus der Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe (WAK) in der PAMELA-Anlage in Mol / Belgien war eine Gasrezeptur zu entwickeln, die sowohl den betrieblichen Anforderungen des beim Institut für Nukleare Entsorgung (INE) entwickelten keramischen Schmelzofens als auch den Anforderungen für die Endlagerung in einer Salzformation bezüglich des chemischen und thermischen Langzeitverhaltens genügt. Zur Sicherstellung der Eignung des Glasprodukts, sowohl für den Verglasungsbetrieb als auch für die gesicherte Rücknahme, Zwischenlagerung und spätere Endlagerung in einer Salzformation, war ein Satz physikalisch-chemischer Basisdaten zu ermitteln, anhand derer Unterlagen über die Spezifikation des Glasprodukts und die qualitätssichernden Maßnahmen des Verglasungsbetriebs erstellt und dem Bundesamt für Strahlenschutz (BFS) zur Begutachtung und Stellungnahme vorgelegt werden können. Dazu war ferner durch fortlaufende Untersuchungen an Glasproben aus inaktiven technischen Verglasungskampagnen beim INE die Konstanz der Zusammensetzung und der Produkteigenschaften technisch hergestellter Gläser über längere Betriebskampagnen nachzuweisen.

Aus dieser Aufgabenstellung ergeben sich die folgenden 3 Untersuchungsschwerpunkte zur Entwicklung und Charakterisierung eines Glasprodukts für den HAWC der WAK:

- Entwicklung der Glasrezeptur
- Untersuchung der physikalisch-chemischen Eigenschaften von im Labor hergestellten Glasprodukten
- Untersuchung von technisch hergestellten Glasproben und Vergleich deren Eigenschaften mit Laborgläsern.

Die an Labor- und technischen Glasprodukten durchzuführenden Untersuchungen sind in dem von WAK und INE ausgearbeiteten HAWC-Technologieprogramm (HAWC-YG/uz/ 92/1556) zusammengestellt. Für die Herstellung der Laborglasprodukte und die Durchführung technischer Verglasungskampagnen waren die von der WAK festgelegten HAWC-Simulatuzusammensetzungen zu verwenden (Besprechungsprotokoll vom 10.04.1992, Doku.-Nr. HMA/1252/BP), die auf der HAWC-Zusammensetzung basieren, die sich bei Vermischung der Inhalte von WAK-Tank 210.02 und 210.03 ergibt.

Die Untersuchungen zur Entwicklung der Glasrezeptur beim INE waren bereits vor Beginn des HAWC-Technologieprogramms 1992 weitgehend abgeschlossen und waren daher nicht Gegenstand dieses Programms. Dennoch wurden während der Bearbeitung des Technologieprogramms einige weitere, ergänzende Untersuchungen durchgeführt, um für den Fall vorbereitet zu sein, daß sich infolge der Weiterentwicklung der Schmelzertechnologie oder durch neue Erkenntnisse und Erfahrungen beim Schmelzerbetrieb die Anforderungen an die Glasschmelze verändern sollten.

2. Entwicklung der Glasrezeptur

2.1 Einleitung und Problemstellung

Am INE war bereits bis 1982 ein Glasprodukt zur Verglasung von LWR-HAWC entwickelt und charakterisiert worden, das den damaligen Anforderungen insbesondere hinsichtlich Viskosität (55 dPa·s bei der Schmelztemperatur) und Auslaugbeständigkeit entsprach. Dieses Borosilikatglas mit der Bezeichnung GP 98/12.2 (Glasfritte VG 98/12.2), dessen Zusammensetzung in Tab. 1 angegeben ist, wurde erstmals 1985 bei technischen Verglasungsversuchen (Kampagne V 104 und V 105) mit Platinmetall-haltigem HAWC-Simulat (Wackersdorf-Typ) eingesetzt. Bei diesen Versuchen zeigte sich erstmals, daß die Platinmetalle im HAWC Ru, Rh und Pd, die in der Glasschmelze nahezu unlöslich sind, zum Schmelzerboden sedimentieren und sich dort akkumulieren. Es bildete sich ein Platinmetall-Schlamm mit hoher Viskosität und einem spezifischen elektrischen Widerstand, der um bis zu zwei Größenordnungen niedriger liegen kann als der der Glasschmelze /1/. Infolge der hohen elektrischen Leitfähigkeit des Schlammes sank die elektrische Spannung an den Elektroden und damit der Energieeintrag in das Schmelzbad so stark ab, daß der Versuch schließlich abgebrochen werden mußte.

Die Erkenntnisse und Erfahrungen aus dieser ersten und weiteren Verglasungskampagnen (Kampagnen W4, W5) mit Platinmetall-haltigem HAWC-Simulat führten zu der Entwicklung einer neuen Generation von direkt beheizten, keramischen Schmelzöfen beim INE, deren charakteristische Merkmale sind: ein zum Bodenauslaufkanal stark geneigter Schmelzerboden von bis zu 75°, modifizierte Elektrodenanordnung (z. B. Bodenelektrode) und eine strömungsgünstige Gestaltung des Bodenauslaufkanals. Mit diesem neuen Schmelzofendesign konnte schließlich auch bei längeren Versuchskampagnen die Akkumulation der Platinmetalle verhindert bzw. deren vollständiger Austrag erreicht werden.

Zur Sicherstellung und weiteren Optimierung des Schmelzofenbetriebs erwies es sich ferner als notwendig, die Eigenschaften der Glasschmelze besser an die betrieblichen Erfordernisse anzupassen. Folgende Anforderungen an das Glas wurden gestellt (im Vergleich dazu die entsprechenden Werte beim Glasprodukt GP 98/12.2):

- Viskosität (dPa·s):	Anforderung	GP 98/12.2
bei 1150°C	50 ± 5	55
bei 950°C	500 ± 50	850
- Spezif. elektrischer Widerstand (Ω·cm):		
bei 1150°C	≥ 6.5	4.5

Weiter bestehen bleiben die folgenden Anforderungen:

- Keine Entmischung und Kristallisation der Glasschmelze (max. kristalliner Anteil < 5 Gew.-%)

Tab. 1: Zusammensetzung von Glasfritte VG 98/12.2 und Glasprodukt GP 98/12.2 mit 15 Gew.-% HAWC-Oxiden und deren Viskosität und spezifischer elektrischer Widerstand

Oxide	VG 98/12.2	GP 98/12.2
	(Gew.-%)	
SiO ₂	53,2	45,2
B ₂ O ₃	14,8	12,6
Al ₂ O ₃	2,4	2,1
Li ₂ O	-	-
Na ₂ O	18,6	15,8
MgO	2,2	1,9
CaO	4,5	3,8
TiO ₂	4,3	3,7
HAWC-Oxide		15,0
Viskosität (dPa·s)		
1150 °C	52	55
950 °C	770	850
Elektr. Widerstand(Ohm-cm)		
1150 °C	5,0	4,5

- Keine Bildung von Alkalimolybdat-reichen Salzschnmelzen durch Phasenseparation (sog. "gelbe Phase")
- HAWC-Oxidbeladung ≥ 15 Gew.-%
- Korrosionsbeständigkeit vergleichbar mit der anderer HAW-Gläser (z.B. COGEMA-Glas R7T7)

Diese Anforderungen lassen sich folgendermaßen begründen:

Die **Viskosität** der Glasschmelze bei der Schmelztemperatur von 1150°C sollte 50 dPa·s nicht wesentlich überschreiten, um eine ausreichende Durchmischung und Homogenisierung der Glasschmelze zu gewährleisten. Eine deutlich niedrigere Viskosität als 50 dPa·s würde dagegen zu einer starken Erhöhung der Korrosionsrate der Schmelzbadkeramik durch verstärkte Konvektion führen und damit die Standzeit des Schmelzofens verkürzen. Bei 950°C, der Auslauftemperatur der Glasschmelze, sollte zur optimalen Steuerung und Kontrolle der Auslaufrate und der Abfüllgenauigkeit die Viskosität bei 500 dPa·s liegen. Durch die im Vergleich zum Glasprodukt GP 98/12.2 deutlich niedrigere Viskosität bei 950°C resultiert nämlich, wie Abb. 1 zeigt, ein flacher Anstieg der Viskositäts-Temperatur-Kurve, durch den eine genauere Steuerung der Glasauslaufrate durch Temperaturänderungen im Auslaufkanal erreicht wird.

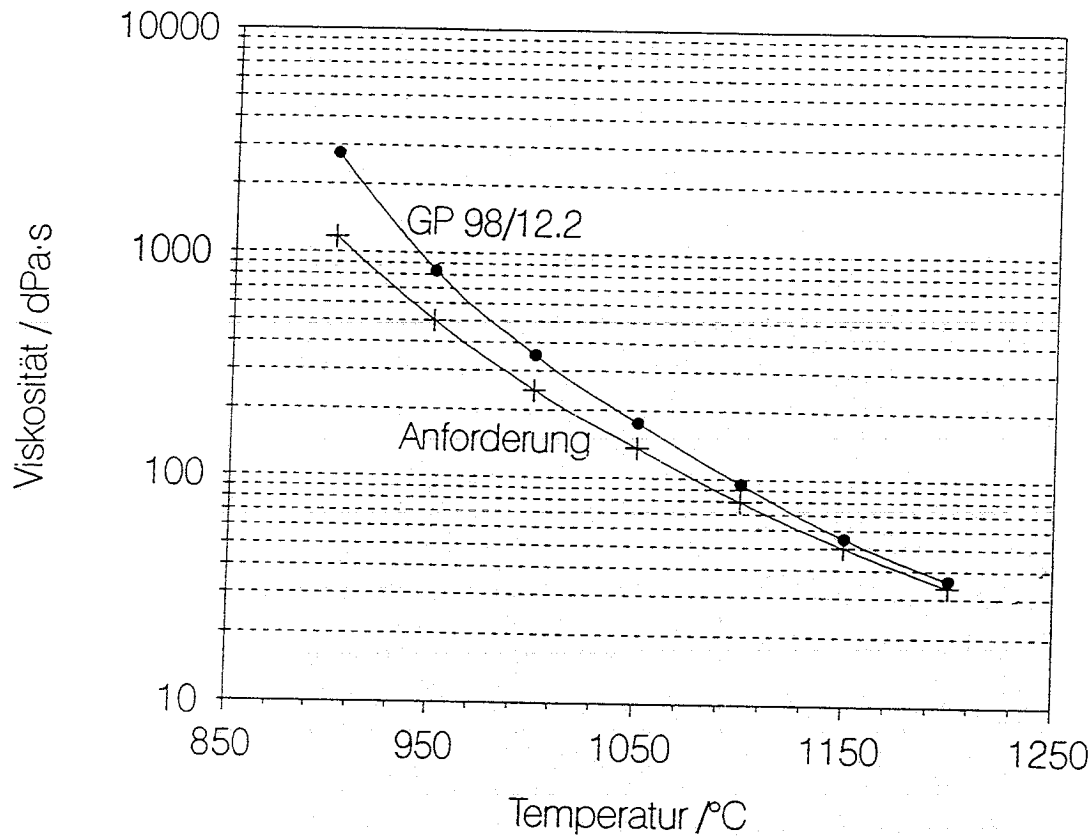


Abb. 1: Viskositätskurve des Glasprodukt GP 98/12.2 und der geforderte Viskositätsverlauf

Der **spezifische elektrische Widerstand** der Glasschmelze sollte bei $1150^{\circ}\text{C} \geq 6.5 \Omega\cdot\text{cm}$ betragen, um bei der spezifischen Schmelzbadkonfiguration und Elektrodenanordnung des Schmelzers den erforderlichen elektrischen Energieeintrag in das Schmelzbad bei der Verglasung hoch Platinmetall-haltiger HAWC-Lösungen sicherzustellen. Der geforderte Widerstand von $\geq 6.5 \Omega\cdot\text{cm}$ ist ein relativ hoher Wert für eine Glasschmelze mit einer Viskosität von nur $50 \text{ dPa}\cdot\text{s}$.

Kristallisationsverhalten. In der Glasschmelze sollte keine Kristallisation stattfinden, die den Schmelzerbetrieb und die Glasproduktqualität beeinträchtigt. U.a. könnte bei längeren Stillstandszeiten, während der die Schmelzbadtemperatur abgesenkt wird, die Schmelze in den Auslaufkanälen kristallisieren und dadurch die Wiederinbetriebnahme des Schmelzers erschweren. Die Kristalle müssten bei evtl. hohen Temperaturen erst aufgelöst werden, um wieder eine fließfähige Schmelze zu erhalten. Ferner könnte bei der Abkühlung der Glasblöcke nach der Abfüllung das Glas kristallisieren und dadurch die Eigenschaften des Glases stark verändern. Wenn z.B. SiO_2 -reiche oder reine SiO_2 -Phasen (Quarz, Cristobalit) kristallisieren, kann sich die Auslaugbeständigkeit des Glases drastisch verschlechtern, da der SiO_2 -Gehalt der Glasmatrix sich erniedrigt und der B_2O_3 -Gehalt sich entsprechend erhöht. Nach Kristallisation von 10 bis 15 % Cristobalit wurden Erhöhungen der Soxhlet-Auslaugrate bis um den Faktor 10 beobachtet. Bei kristallinen Anteilen im Bereich $< 5\%$ und/oder bei Bildung oxidischer Phasen wie CaTiO_3 oder CaMoO_4 wurden bisher keine Auswirkungen auf die Glaseigenschaften festgestellt.

Bildung Alkali-Molybdat-reicher Salzschnmelzen. Die Löslichkeit von MoO_3 in Glasschnmelzen ist begrenzt und liegt bei den HAW-Borosilikatgläsern bei ca. 1,8 Gew.-%. Diese Grenzkonzentration ist bei LWR-HAWC bereits bei ca. 15 Gew.-% HAWC-Oxidbeladung der Gläser erreicht. Bei höheren MoO_3 -Gehalten kommt es in der Glasschnmelze zur Ausscheidung einer zweiten Flüssigkeit, der sog. "gelben Phase", die überwiegend aus Alkalimolybdaten, Ca- und Ba-molybdaten besteht. Ein großer Teil des Cs würde nicht im Glas sondern in dieser Phase, die zum größten Teil wasserlöslich ist, gebunden sein. Beim WAK-HAWC erreicht jedoch der MoO_3 -Gehalt im Glasprodukt bei 16 Gew.-% HAWC-Beladung nur ca. 0,9 Gew.-%, sodaß die Bildung dieser Salzschnmelze durch Phasenseparation selbst bei höheren HAWC-Beladungen ausgeschlossen werden kann.

HAWC-Beladung. Eine hohe HAWC-Beladung des Glasprodukts wäre vorteilhaft, da die Anzahl der herzustellenden Glasblöcke dadurch reduziert werden könnte. Im Falle von LWR-HAWC ergab sich die Begrenzung auf 15 Gew.-% HAWC-Oxide aufgrund der hohen Wärmeleistung des HAWC und der begrenzten Löslichkeit des MoO_3 in der Glasschnmelze, wie oben ausgeführt.

Beim WAK-HAWC ist weder die Wärmeleistung noch die begrenzte MoO_3 -Löslichkeit von Bedeutung für die HAWC-Beladung. Eine Begrenzung auf nominal 16 Gew.-% und maximal 19 Gew.-% HAWC-Oxide ergab sich hier, wie später noch ausführlicher dargelegt, aufgrund des hohen Na-Gehalts in der WAK-HAWC-Lösung von ca. 19 g/l. Um diesen Na-Anteil muß der Na_2O -Gehalt der Glasfritte entsprechend reduziert werden. Mit sinkendem Na_2O -Gehalt steigt jedoch die Kristallisationsneigung der Gläser stark an, mit der Folge, daß die Glasfritten nicht mehr in Form von Glasperlen hergestellt werden können.

Korrosionsbeständigkeit. Für die Korrosionsbeständigkeit von HAWC-haltigen Gläsern unter Endlagerbedingungen in einer Salzformation gibt es bisher keine spezifischen Anforderungen. Allerdings wird vorausgesetzt, daß die Gläser eine mit anderen in- und ausländischen HAW-Gläsern, z.B. dem COGEMA-Glas R7T7, vergleichbare Korrosionsbeständigkeit aufweisen. Es ist jedoch auch ein Ziel der Glasentwicklung, das Glas unter den gegebenen Randbedingungen so korrosionsbeständig wie möglich zu machen.

2.2 Glasentwicklungsprogramm

2.2.1 Untersuchungsprogramm

Am INE wurde ein Glasuntersuchungsprogramm durchgeführt, mit dem vorrangigen Ziel, die Abhängigkeit der Viskosität, des Verlaufs der Viskositätskurve und des spezifischen elektrischen Widerstandes von der Glaszusammensetzung zu ermitteln, um die Viskositäts- und Widerstandsdaten der HAWC-haltigen Glasschnmelze an die geforderten Werte anpassen zu können.

Zur Untersuchung des Zusammenhangs zwischen chemischer Zusammensetzung und den genannten Glaseigenschaften, wurden die Gehalte vor allem an SiO_2 , B_2O_3 , Al_2O_3 , Erdalkalien und Alkalien sowie das Verhältnis $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{Li}_2\text{O})$ der Gläser variiert und jeweils die Viskosität, der elektrische Widerstand und vereinzelt auch die Soxhlet-Auslaugrate der Gläser gemessen. Ausgangsbasis für die Herstellung einer Serie von Gläsern war die Glasfritte VG 98/12.2 (s. Tab.1). Li_2O - Na_2O -haltige Mischalkaligläser wurden mit einbezogen, da aus der Literatur bekannt war, daß konventionelle Mischalkaligläser einen höheren Widerstand auf-

weisen als Gläser mit nur einem Alkalioxid. Ferner ist aus der Literatur zu entnehmen, daß bei den Mischalkaligläsern die Viskosität bei einer bestimmten Temperatur meist niedriger liegt, als aufgrund des additiven Anteils der Alkalien zu erwarten ist /2/.

Zur Reduzierung des experimentellen Aufwandes und um die Auswirkungen der Variationen einzelner Metalloxide auf die Glaseigenschaften besser erkennen zu können, wurden die Untersuchungen zunächst auf Gläser ohne HAWC-Oxidgehalt beschränkt.

2.2.2 Experimentelles

Die Glasproben à 300 g wurden im Labor in Platin-Tiegeln bei 1150 bis 1200°C erschmolzen. Nach 2 Stunden Schmelzzeit wurde die Schmelze ausgegossen, fein zerkleinert und anschließend nochmals 2 Stunden geschmolzen.

Die Viskositätsmessungen wurden mit einem Rotationsviskosimeter der Fa. HAAKE im Temperaturbereich durchgeführt. Ein mit konstanter Geschwindigkeit rotierender Zylinder, der an einem Drehmoment-Meßkopf befestigt ist, taucht in die Schmelze und das dabei erzeugte viskositätsabhängige Drehmoment, das dem Widerstand der gescherten Glasschmelze proportional ist, wird gemessen.

Für die elektrischen Widerstandsmessungen wurden am HMI entwickelte Meßzellen aus Korund von 10-10-25 mm verwendet, in die 2 Platin-Elektroden an gegenüberliegenden Seiten eingesetzt sind. Der Widerstand der Schmelze zwischen den Elektroden wurde mit einer Leitfähigkeitsbrücke bei 50 kHz gemessen. (Näheres zu den Widerstands- und Viskositätsmessungen s. Teil 2 "Glasproduktuntersuchungen").

2.2.3 Ergebnisse und Diskussion

Die für die Entwicklung einer Glasrezeptur wesentlichen Ergebnisse des Untersuchungsprogramm lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Li_2O - Na_2O -haltige Mischalkaligläser zeigen einen höheren elektrischen Widerstand, einen flacheren Anstieg der Viskositäts-Temperatur-Kurve und eine höhere Auslaugbeständigkeit als Gläser mit nur einem Alkalioxid.
- Der Mischkalieffekt ist am stärksten, wenn das molare Verhältnis $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O})$ im Bereich von 0,4 bis 0,6 liegt.
- Der spezifische elektrische Widerstand der Mischkali-Borosilikatgläser steigt mit abnehmendem Gesamtalkaligehalt linear an.
- In dem sowohl der Gesamtalkali- als auch der SiO_2 -Gehalt der Gläser gesenkt und der B_2O_3 -Gehalt erhöht wird, lassen sich Gläser mit konstanter Viskosität jedoch höherem elektrischen Widerstand herstellen.

- MgO- und insbesondere Al₂O₃-Gehalte von ca. 3 Gew.-% führen zu einer deutlichen Verbesserung der chemischen Stabilität der Gläser .

Im Folgenden werden die einzelnen Ergebnisse zur Wirkungen des Mischalkaliefekts und der Gehalte einzelner Glaskomponenten auf Viskosität, spezifischen elektrischen Widerstand und Auslaugbeständigkeit der Gläser näher beschrieben.

2.2.3.1 Mischalkaliefekt

Elektrischer Widerstand. Den Einfluß des molaren Verhältnisses $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{Li}_2\text{O})$ auf den spezifischen elektrischen Widerstand bei 1150°C bei konstantem Gesamtalkaligehalt von 18 Mol.-% zeigt Abb. 2 am Beispiel der Glasfritte FRITTE WAW. Die beiden Gläser, die nur ein Alkalioxid Na₂O bzw. Li₂O (Verhältnis 0 bzw. 1) enthalten, haben die niedrigsten Widerstandswerte (um 5,3 Ω·cm). Bei Verhältnissen zwischen 0,35 und 0,57 zeigt der elektrische Widerstand ein Maximum von 7,8 Ω·cm. Der Effekt der Mischalkalien auf den elektrischen Widerstand der Schmelze bei 1150°C ist relativ klein im Vergleich zur Wirkung der Mischalkalien auf den Widerstand im festen Glaszustand bei tiefen Temperaturen. Bei konventionellen Alumosilikat-Mischalkaligläsern wurden bei 100°C Widerstandserhöhungen bis um den Faktor 100 beobachtet bei molaren Verhältnissen um 0,5 /3/. Bei hohen Temperaturen zwischen 900 und 1500°C wurden auch an Na₂O-K₂O-haltigen Silikatgläsern ein relativ geringer Mischalkaliefekt beobachtet /4/. Während bei 900°C die maximale Erhöhung des Widerstandes durch den Mischalkaliefekt noch bei einem Faktor von 5 lag, betrug der Faktor bei 1500°C nur noch 1,5.

Viskosität. Mit zunehmendem Molverhältnis $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}-\text{Li}_2\text{O})$ werden, wie aus Abb. 3 zu erkennen ist, die Viskositäts-Temperatur-Kurven des Glases FRITTE WAW zu niedrigeren Viskositätswerten verschoben und die Steigung der Viskositätskurven nimmt ebenfalls ab. Zur Verdeutlichung sind in Abb. 4 die Viskositätsdaten bei 950° und 1150°C als Funktion des Molverhältnisses aufgetragen. Mit steigendem Verhältnis nimmt die Viskosität bei beiden Temperaturen kontinuierlich ab, von 82 auf 36 dPa·s bei 1150°C und von 1310 auf 320 dPa·s bei 950°C. Ein Viskositätsminimum, wie in der Literatur berichtet /5/, ist bei beiden Kurven nicht zu erkennen. Da bei 950°C die Viskosität stärker abnimmt als bei 1150°C, ergibt sich mit zunehmendem Molverhältnis ein flacherer Verlauf der Viskositätskurve.

Auslaugbeständigkeit. Den Einfluß der Mischalkalien Li und Na auf den Soxhlet-Auslaugverlust des Glases FRITTE WAW über 30 Tage zeigt Abb. 5. Der Gewichtsverlust der Glasprobe weist bei einem Molverhältnis $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{Li}_2\text{O})$ von 0,45 ein Minimum auf. Der minimale Verlust liegt etwa um den Faktor 2 niedriger als der Gewichtverlust beim reinen Na₂O-Glas. Eine ähnliche Zunahme der Auslaugbeständigkeit wurde auch bei Na₂O-K₂O-CaO-SiO₂-Gläsern beobachtet /6/. Bei einem Molverhältnis $\text{K}/(\text{K}+\text{Na})$ von 0,65 erreichte die ausgelaugte Alkalimenge in Wasser bei 100°C ein Minimum.

Die beschriebenen Ergebnisse zur Wirkung von Mischalkalien auf die Glaseigenschaften zeigen, daß Li₂O-Na₂O-Borosilikatgläser von großer Bedeutung für die Entwicklung von Gläsern zur Verglasung von HAWC sind. Bei konstantem Gesamtalkaligehalt können durch Verwendung von Mischalkalien die Eigenschaften der Gläser in verschiedenen Richtungen (z.B. Senkung der Viskosität und Erhöhung des elektrischer Widerstands) verändert werden können. Die Ergeb-

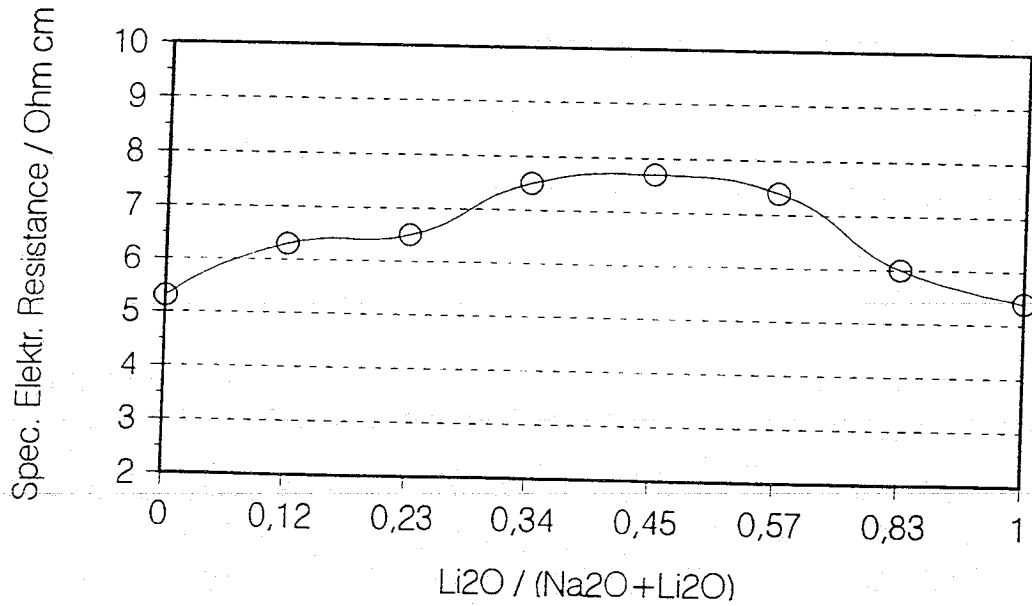


Abb. 2: Spezifischer elektrischer Widerstand bei 1150°C des Glases FRITTE WAW als Funktion des molaren Verhältnisses $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{Li}_2\text{O})$

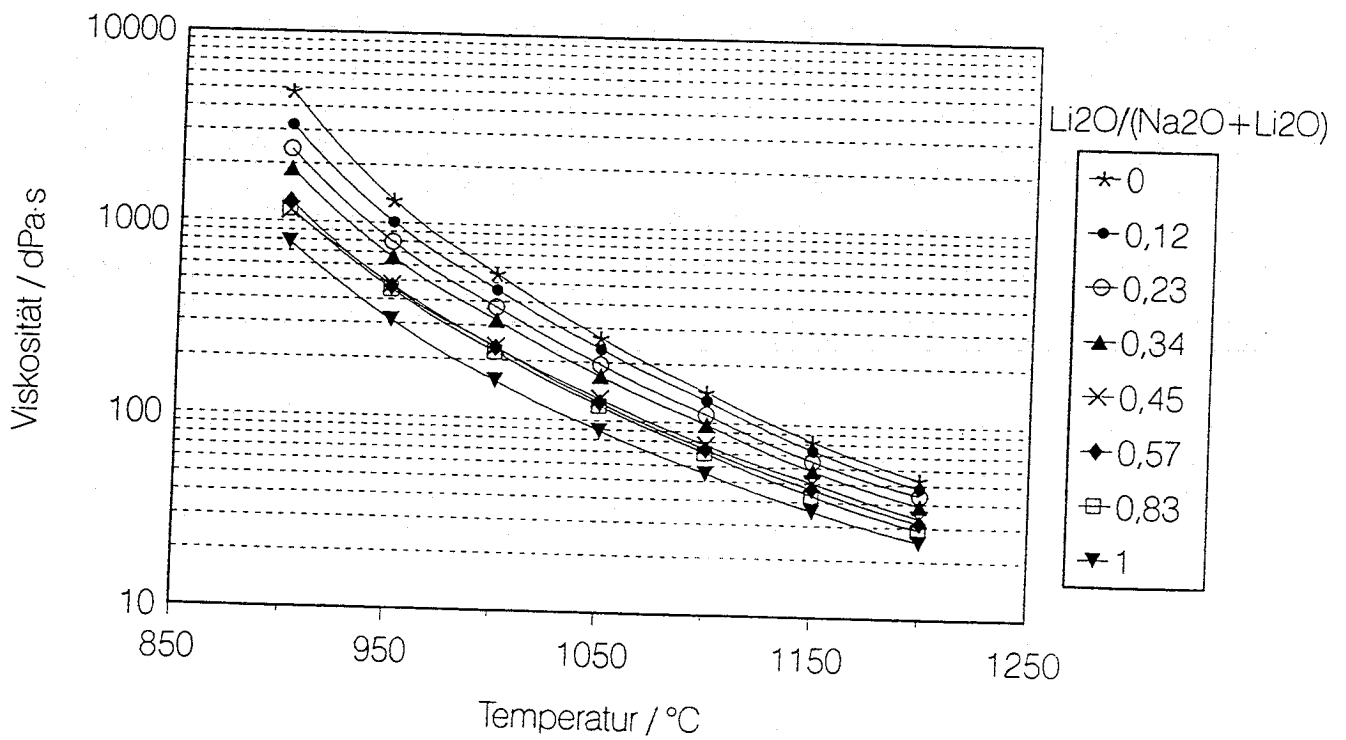


Abb. 3: Viskositäts-Temperatur-Kurven des Glases FRITTE WAW für verschiedene molare Verhältnisse $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{Li}_2\text{O})$

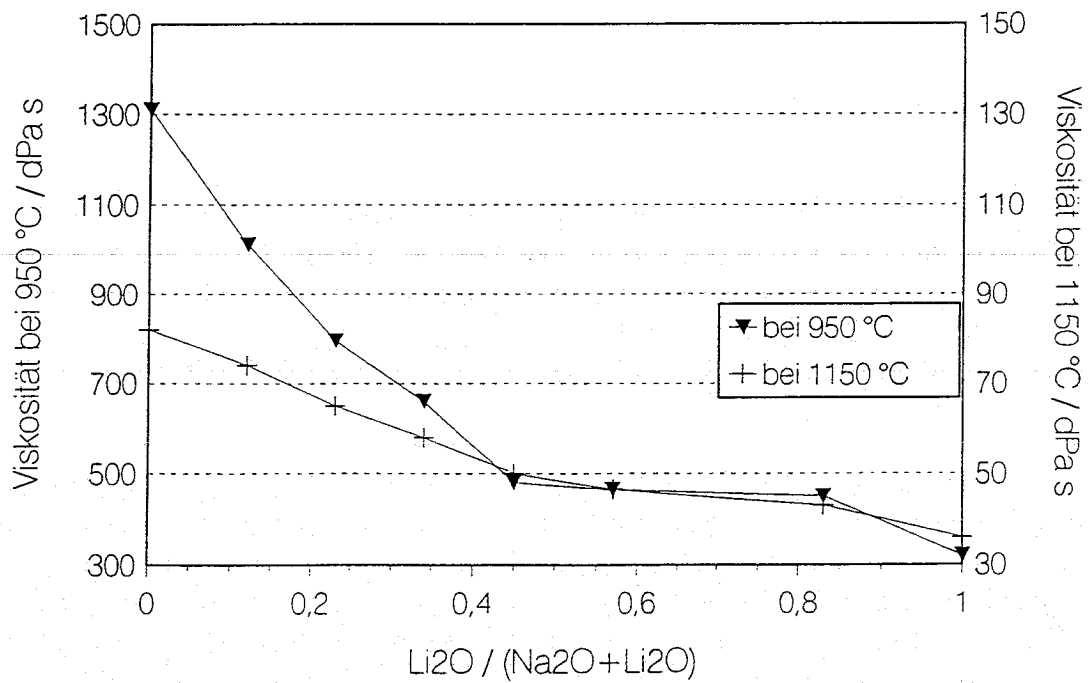


Abb. 4: Viskositätswerte bei 950° und 1150°C des Glases FRITTE WAW als Funktion des molaren Verhältnisses $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{Li}_2\text{O})$

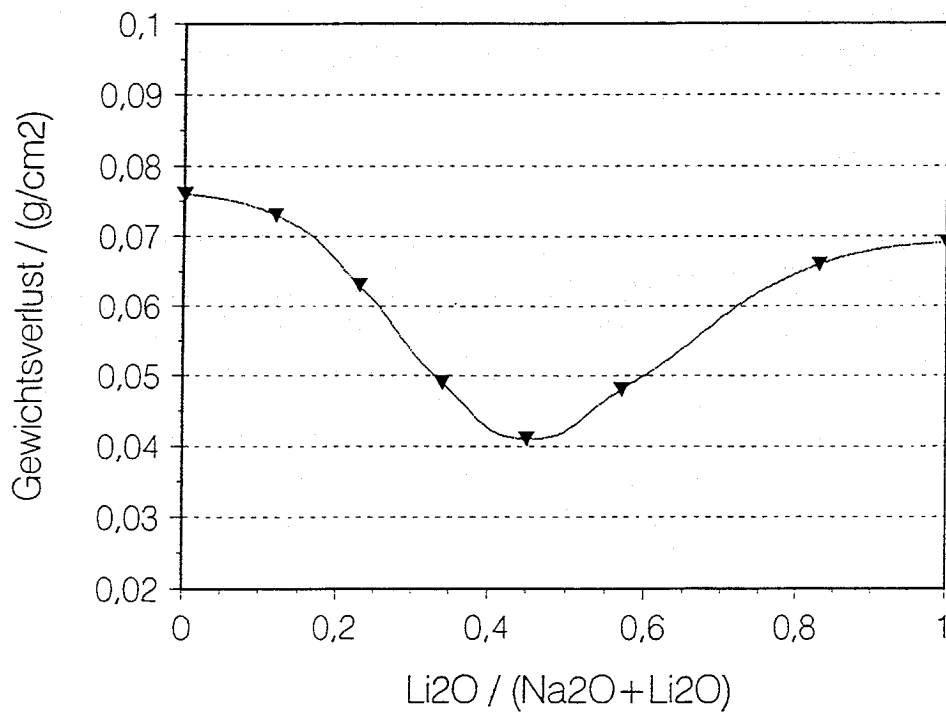


Abb. 5: Soxhlet-Massenverlust des Glases FRITTE WAW über 30 d als Funktion des molaren Verhältnisses $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{Li}_2\text{O})$

nisse zeigen ferner, daß der Mischalkaliefekt am größten ist, wenn das Molverhältnis $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O})$ im Bereich von 0,4 bis 0,6 liegt.

2.2.3.2 Gesamtalkali-, SiO_2 - und B_2O_3 -Gehalt

Den Verlauf des spezifischen elektrischen Widerstandes bei 1150°C als Funktion des Gesamtalkaligehalts (in Mol.-%) verschiedener Mischalkali-Borosilikatgläser zeigt Abb. 6. Der Widerstand der Schmelze steigt mit sinkendem Alkaligehalt linear an. Demnach muß der Alkaligehalt der Gläser gesenkt werden, um, wie gefordert, eine Glasschmelze mit höherem elektrischen Widerstand zu erhalten. Mit sinkendem Alkaligehalt steigt jedoch auch die Viskosität der Schmelze, und so stellte sich das Problem, wie kann der Widerstand erhöht und dabei die Viskosität konstant gehalten werden.

Die Lösung des Problems ist in Abb. 6 (unten) angegeben. In dem mit dem Gesamtalkaligehalt auch der SiO_2 -Gehalt gesenkt und gleichzeitig der B_2O_3 -Gehalt des Glases erhöht wird, kann der elektrische Widerstand in größerem Ausmaß erhöht und dennoch die Viskosität der Schmelze konstant gehalten werden. Durch diese Vorgehensweise war es möglich, die Viskositätswerte sämtlicher Gläser, deren spezifische elektrische Widerstände in Abb. 6 eingetragen sind, innerhalb des eingezeichneten Viskositätsbereichs zwischen 42 bis 60 dPa·s bei 1150°C zu halten.

Zur besseren Erklärung und Verdeutlichung dieser Vorgehensweise sind in Tab. 2 die Zusammensetzungen zweier Gläser angegeben, die sich im elektrischen Widerstand erheblich unterscheiden, jedoch eine ähnliche Viskosität aufweisen. Das Glas WAK 11 mit niedrigem spezifischen elektrischen Widerstand von $3,4 \Omega\cdot\text{cm}$ bei 1150°C weist einen hohen Alkali- und SiO_2 - und einen niedrigen B_2O_3 -Gehalt auf. Beim zweiten Glas WAK 15 wird durch einen niedrigen Alkaligehalt ein hoher Widerstand von $9,4 \Omega\cdot\text{cm}$ erreicht und durch Reduzierung des SiO_2 - und Erhöhung des B_2O_3 -Gehalts ein Ansteigen der Viskosität verhindert.

2.2.3.3 Al_2O_3 -, CaO -, MgO - und TiO_2 -Gehalt.

Den Einfluß des Al_2O_3 - und CaO -Gehalts auf die Viskosität (bei 1150°C) und die Auslaugbeständigkeit bei dem Glas FRITTE WAW zeigt Abb. 7. Ohne Al_2O_3 liegt der Gewichtsverlust im Soxhlet nach 30 Tagen bei $0,11 \text{ g/cm}^2$. Mit zunehmendem Gehalt an Al_2O_3 sinkt der Verlust bis auf $0,021 \text{ g/cm}^2$ bei 6 Gew.-% Al_2O_3 . Die Viskosität steigt mit dem Al_2O_3 -Gehalt jedoch deutlich an, von 32 dPa·s ohne Al_2O_3 auf 75 dPa·s bei 6 Gew.-% Al_2O_3 , und daher muß der Al_2O_3 -Gehalt der Gläser auf wenige Gew.-% begrenzt werden. Bei Erhöhung des CaO -Gehalts von 1,5 auf 7 Gew.-% sinkt die Viskosität des Glases deutlich ab, während sich die Änderungen im Auslaugverhalten innerhalb der Meßgenauigkeit bewegen. Ferner kann durch 2 - 3 Gew.-% MgO die Auslaugbeständigkeit weiter verbessert werden (um ca. den Faktor 2) ohne dadurch die Viskosität zu verändern.

TiO_2 sollte ursprünglich in der Glasrezeptur nicht enthalten sein, da bei der Verglasung von LEWC in der PAMELA-Anlage mit einer TiO_2 -haltigen Glasfritte (4,5 Gew.-% TiO_2) TiO_2 -reiche Teilschmelzen im Schmelzbad auftraten, die aufgrund hoher Viskosität und der Neigung zu starker Kristallisation zu Schwierigkeiten bei der Inbetriebnahme des Bodenauslaufs führten. Der Verzicht auf TiO_2 erschien auch deswegen gerechtfertigt, da, entgegen Literaturangaben,

Tab. 2: Zusammensetzung zweier Gläsern mit ähnlicher Viskosität jedoch unterschiedlichem elektrischen Widerstand

Oxide	Grundgläser (Gew.-%)	
	WAK 11	WAK 15
SiO ₂	61.6	55
B ₂ O ₃	11.1	19
Al ₂ O ₃	3.3	3
Li ₂ O	6.1	4
Na ₂ O	11.4	8
MgO	1.4	3.5
CaO	2.1	6
TiO ₂	3	1.5
Viskosität (dPa s)		
1150 °C	59	42
950 °C	580	410
Elektr. Wider. (Ω cm)		
1150 °C	3.4	9.4

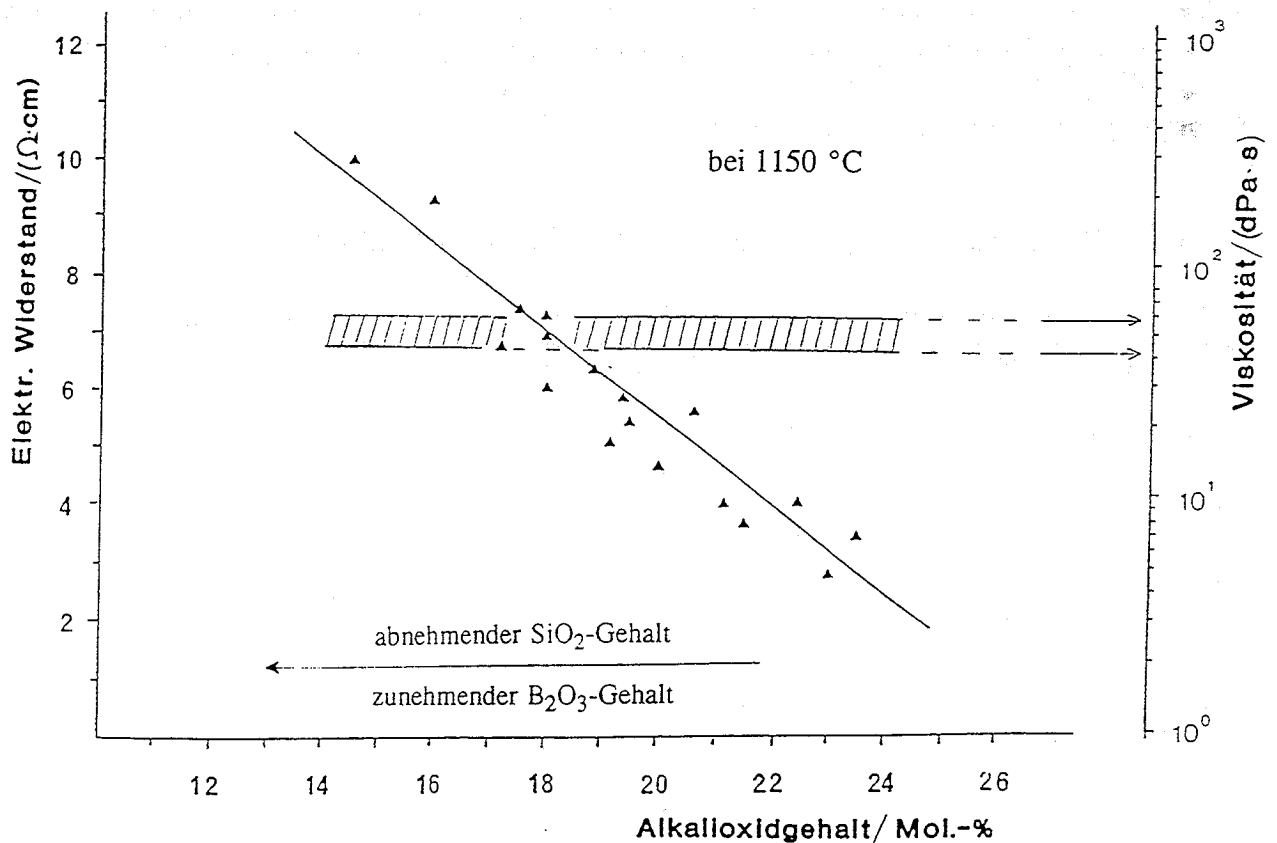


Abb. 6: Spezifischer elektrischer Widerstand verschiedener Mischalkaligläser als Funktion des Alkalioxidgehalts und der Bereich deren Viskositätswerte (jeweils bei 1150 °C)

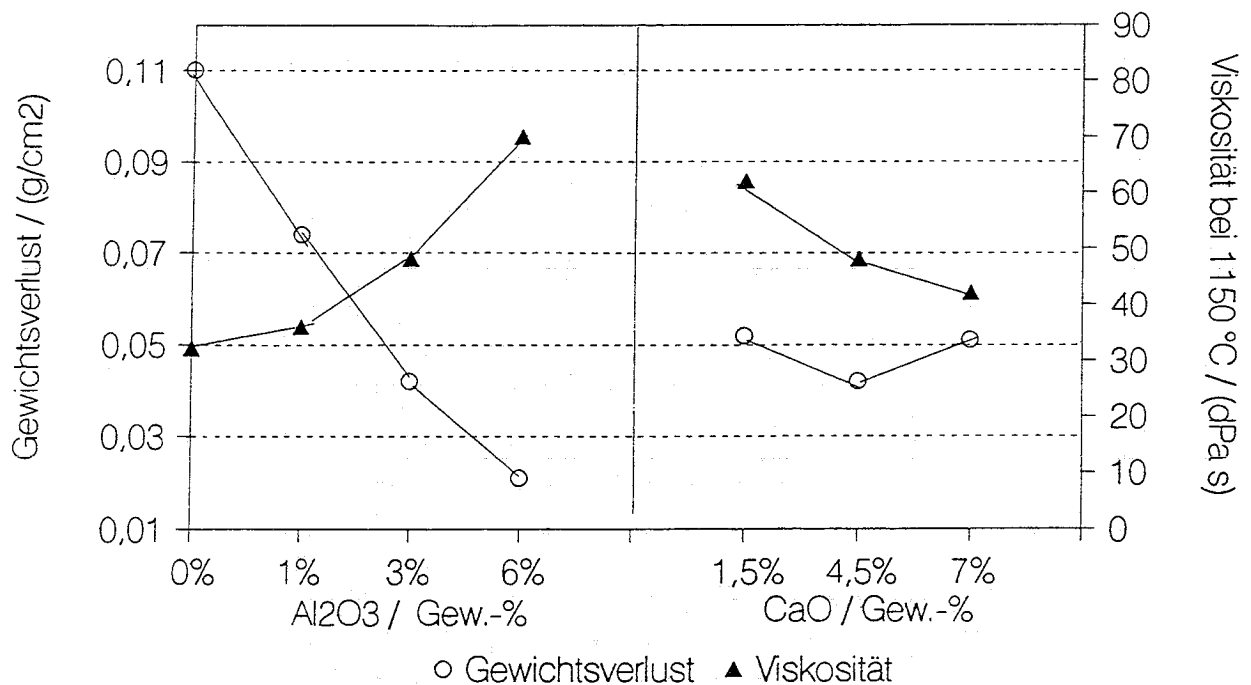


Abb. 7: Soxhlet-Massenverlust über 30 d und Viskosität bei 1150°C des Glases FRITTE WAW bei Änderung des Al₂O₃- und CaO-Gehalts

weder die Viskosität der Glasschmelze gesenkt noch die Auslaugbeständigkeit durch Zugabe von TiO₂ merklich erhöht werden konnte. Bei Untersuchungen zum Kristallisationsverhalten Na₂O- armer Glasfritten zeigte sich jedoch, daß durch Zugabe von 1 bis 2 Gew.-% TiO₂ die Kristallisationsneigung der Glasfritten wider erwarten deutlich abnimmt.

2.2.3.4 Zusammensetzung von Glasfritte und HAWC-Glasprodukt

Aus den einzelnen Ergebnissen des Untersuchungsprogramms ergibt sich der folgende Zusammensetzungsbereich für die Glasrezeptur (in Gew.-%):

SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Li ₂ O	Na ₂ O	MgO	CaO	TiO ₂
56-58	~3	14-18	~4	9-11	~3	~5	1-2

Die endgültige Zusammensetzung der Glasrezeptur ist von der Zusammensetzung des HAWC und von der HAWC-Beladung des Glasprodukts abhängig.

LWR-HAWC. Durch weitere Optimierungsversuche wurde für die Verglasung von LWR-HAWC, der aus Spaltprodukten, Aktiniden und wenigen Korrosionsprodukten besteht (Tab. 3), bei einer HAWC-Oxidbeladung von 15 Gew.-% die in Tab. 5 angegebene Zusammensetzungen der Glasfritte (FRITTE WAW) und des HAWC-haltigen Glasprodukts (GP WAW) bestimmt. Die Viskosität der Glasfritte bei 1150° und 950°C beträgt 50 bzw. 480 dPa·s und der spezifische

Tab. 3: Zusammensetzung von LWR-HAWC-Lösung (WAW-Typ)

Datenblatt: HAWC-Konzentrationslösung WAW-KORIGEN

Stand	: 23.11.1987	Spez. α -Aktivität	: 7,3E11 Bq/l
aufgearbeitete Menge Uran	: 500 t/a	Spez. β -Aktivität	: 2,3E13 Bq/l
mittlerer Abbrand	: 40.000 MWd/t	Spez. γ -Aktivität	: 1,0E13 Bq/l
Volumen	: 380 m ³ a (780 l/t)	davon Cs-137	: 1,7E12 Bq/l
Suspendierter Feststoff	: 10 g/l	Cs-134	: 5,9E12 Bq/l
Gesamt-Elementkonzentration	: 51 g/l	Ce-144	: 1,4E11 Bq/l
Gesamt-Oxidkonzentration	: 64 g/l	Ru-106	: 3,0E11 Bq/l
Salzfracht (Abdampfückstand)	: 131 g/l	Spez. Wärmeleistung	: 2,4 W/l
Freie Säure (HNO ₃)	: 5 mol/l		
Dichte	: 1,2 g/ml		

Element/ Ion	KORIGEN g/t	FKS g/t	Δ g/l	Annahmen g/l	Referenz g/l	Bemerkungen
34 Se	66	-	0,08	-	0,08	Basis: KORIGEN, KfK 1986, Daten für 7a Kühlzeit, 40 Ghd/t Abbrand und 3,6 % U-235. FKS-Daten gemäß DWK-Ausarbeitung TC/31/J/BDB/0551/BK vom 26.02.1986 Mengennormierung: 4 kg/t Uran, Angaben hier ohne Schneidespäne und Sauerstoff bzw. Nitratgehalt der chemischen Verbindungen
37 Rb	417	-	0,52	-	0,5	
38 Sr	973	-	1,21	-	1,2	
39 Y	554	-	0,69	-	0,7	
40 Zr	4360	158	5,25	-	5,2	
41 Nb	-	-	-	-	-	
42 Mo	4080	407	4,59	-	4,6	
43 Tc	916	72	1,06	-	1,1	
44 Ru	2690	983	2,14	-	2,2	
45 Rh	533	157	0,47	-	0,5	
46 Pd	1680	185	1,87	-	1,9	
47 Ag	76	49	0,03	-	0,03	
48 Cd	95	24	0,09	-	0,1	
49 In	-	-	-	-	-	
50 Sn	58	26	0,04	-	0,04	
51 Sb	12	8	-	-	-	
52 Te	555	123	0,54	-	0,5	
53 I	(268)	-	-	-	-	
55 Cs	2930	4	3,66	-	3,7	
56 Ba	2040	-	2,55	-	2,6	
57 La	1470	-	1,83	-	1,8	
58 Ce	2910	-	3,64	-	3,6	
59 Pr	1350	-	1,69	-	1,7	
60 Nd	4920	-	6,15	-	6,2	
61 Pm	29	-	0,04	-	0,04	
62 Sm	989	-	1,24	-	1,3	
63 Eu	156	-	0,20	-	0,2	
64 Gd	183	-	0,23	-	0,2	
65 Tb	2	-	-	-	-	
66 Dy	1	-	-	-	-	
92 U	(947000)	170	./.	3,01	3,0	$\Delta = \frac{\text{Korigen} - \text{FKS}}{800 \text{ l/t}} \quad [\text{g/l}]$
93 Np	568	-	0,71	-	0,7	
94 Pu	(10200)	19	./.	0,04	0,04	
95 Am	563	-	0,05	-	0,7	
96 Cm	38	-	-	-	0,05	
14 Si	-	-	-	0,06	0,06	Übertragung analytischer Untersuchungen des WAW-HAWC gemäß DWK-Ausarbeitung TC/22/J/H/0551/SA/014 vom 23.08.1984
24 Cr	-	-	-	1,06	1,1	
25 Mn	-	-	-	0,12	0,1	
26 Fe	-	-	-	3,74	3,7	
27 Co	-	-	-	-	-	
28 Ni	-	-	-	0,37	0,4	
29 Cu	-	-	-	-	-	
30 Zn	-	-	-	-	-	
82 Pb	-	-	-	-	-	
83 Bi	-	-	-	-	-	
11 Na	-	-	-	< 0,14	-	s.o.
12 Mg	-	-	-	< 0,14	-	
13 Al	-	-	-	< 0,14	-	
19 K	-	-	-	< 0,14	-	
20 Ca	-	-	-	< 0,14	-	
80 Hg	-	-	-	-	-	
81 Tl	-	-	-	-	-	
82 Pb	-	-	-	-	-	
83 Bi	-	-	-	-	-	
84 Po	-	-	-	-	-	

Tab. 4: Zusammensetzung des WAK-HAWC-Simulats für die Herstellung und Untersuchung von Laborgläsern

HAWC-Simulat für Laboruntersuchungen	HAWC-Simulat (g/l)	Oxyd (g/l)	Oxyd (Gew.-%)
34 Se	0,070	0,099	0,107
37 Rb	0,290	0,317	0,344
38 Sr	0,480	0,568	0,616
39 Y	0,588	0,747	0,810
40 Zr	2,782	3,758	4,074
42 Mo	3,452	5,179	5,613
44 Ru	2,282	3,005	3,257
45 Rh	0,592	0,730	0,791
46 Pd	1,324	1,524	1,651
47 Ag	0,116	0,124	0,135
48 Cd	0,080	0,092	0,100
50 Sn	0,059	0,075	0,082
51 Sb	0,011	0,013	0,014
52 Te	0,585	0,731	0,793
55 Cs	3,208	3,401	3,687
56 Ba	2,380	2,657	2,880
57 La	2,097	2,459	2,666
58 Ce	1,633	2,006	2,175
59 Pr	1,449	1,695	1,838
60 Nd	6,391	7,454	8,079
61 Pm	0,004	0,005	0,005
62 Sm	1,241	1,439	1,560
63 Eu	0,131	0,152	0,165
64 Gd	0,323	0,372	0,403
92 U	6,194	7,304	7,917
24 Cr	1,947	2,845	3,083
25 Mn	1,257	1,990	2,157
26 Fe	7,549	10,794	11,699
28 Ni	1,335	1,699	1,841
29 Cu	0,015	0,019	0,020
30 Zn	0,009	0,011	0,012
82 Pb	0,003	0,003	0,003
11 Na	18,726	25,242	27,359
12 Mg	0,419	0,695	0,754
13 Al	0,058	0,110	0,119
19 K	0,222	0,267	0,290
20 Ca	0,361	0,505	0,547
P	0,948	2,172	2,354
Ges.	70,614	92,261	100,000

Tab. 5: Zusammensetzung von Glasfritten und HAWC-haltigen Glasprodukten und deren Viskositäts- und spezifische elektrische Widerstandswerte

Oxide	FRITTE WAW	GP WAW	GG WAK1 (Gew.-%)	GP WAK1	R7 T7
SiO ₂	57.3	49.0	60.0	50.4	45.0
B ₂ O ₃	17.5	15.0	17.6	14.8	14.0
Al ₂ O ₃	2.9	2.5	3.1	2.6	5.0
Li ₂ O	4.0	3.4	3.5	2.9	2.0
Na ₂ O	10.0	8.5	7.1	6 (+4,3*)	10.0 **)
MgO	2.2	1.9	2.2	1.8	-
CaO	4.6	4.0	5.3	4.5	4.0
TiO ₂	1.5	1.3	1.2	1.0	-
ZnO	-	-	-	-	2.5
HAWC-Oxide	-	15.0	-	16.0	17.5
Viskosität (dPa·s)					
1150 °C	50	48	101	47	70
950 °C	480	505	1387	530	950
Electr. Widerstand (Ohm·cm)					
1150 °C	7.4	7.2	9.4	7.0	-
*) Na ₂ O-Anteil aus HAWC		**) einschließlich Na ₂ O aus HAWC			

elektrische Widerstand bei 1150°C 7,4 Ω·cm. Durch Zugabe von 15 Gew.-% HAWC-Simulatioxiden ändert sich die Viskosität nur wenig auf 48 bzw. 505 dPa·s und der elektrische Widerstand bleibt nahezu unverändert. Die für den Verglasungsprozeß gestellten Anforderung an das Glasprodukt werden demnach erfüllt.

Die durchschnittlichen Soxhlet-Auslaugraten des Glasprodukts und zum Vergleich des COGEMA Glases R7T7 über 30 Tage betragen:

$$\text{GP WAW} \quad R_L = 4,5 \text{ g/(m}^2\cdot\text{d)}$$

$$\text{R7 T7} \quad R_L = 2,5 \text{ g/(m}^2\cdot\text{d)}$$

Die um ca. den Faktor 2 größere (Kurzzeit-) Auslaugrate des GP WAW Glases hat keine Bedeutung hinsichtlich der Langzeit-Korrosionsrate unter Si-gesättigten Bedingungen in Salzlauge. Typische Langzeitraten von HAW-Gläsern nach 1 Jahr Korrosion sind bis zu einem Faktor 1000 niedriger als die Kurzzeitraten.

WAK-HAWC. Der WAK-HAWC enthält bezogen auf die oxidische Zusammensetzung 27,4 Gew.-% Na₂O (s. Tab. 4). Bei einer nominalen Beladung des Glasprodukts mit 16 Gew.-% HAWC-Oxiden beträgt der Na₂O-Anteil aus dem WAK-HAWC 4,38 Gew.-%. Würde dieser Anteil beim Glas FRITTE WAW einfach abgezogen und die Zusammensetzung wieder auf 100% normiert werden, ergäbe sich ein Na₂O-Gehalt der Glasfritte von nur ca. 5 Gew.-%.

Na₂O-arme Glasfritten zeigen jedoch eine starke Kristallisationsneigung, die zu Problemen bei der Herstellung der Glasfritte in Form von Perlen (Durchmesser 1,5 - 2 mm) führt. Von dem damaligen Hersteller der Glasfritte (Fa. Conterie Veneziana/Murano, Venedig) war eine Mindestkonzentration für den Na₂O-Gehalt von 6 Gew.-% angegeben worden.

Die Erklärung für die zunehmende Kristallisation mit abnehmendem Na₂O-Gehalt gibt das in Abb. 8 dargestellte Phasendiagramm SiO₂ (TiO₂) - B₂O₃ (Al₂O₃) - Na₂O (Li₂O). Bei abnehmendem Alkaligehalt verschiebt sich die Glaszusammensetzung in Richtung des Entmischungsbereichs und die Neigung zur flüssig-flüssig Entmischung in eine SiO₂- und eine B₂O₃-reiche Glasphase nimmt zu. Beim Abkühlen der Schmelze kristallisiert in der SiO₂-reichen Glasphase Cristobalit und Quarz. Den starken Einfluß des Na₂O-Gehalts auf das Kristallisationsverhalten der Borosilikatgläser zeigen Untersuchungen an der unten beschriebenen Glasfritte GG WAK1, deren Na₂O-Gehalt zwischen 6 und 8 Gew.-% variiert wurde. Bei 8% sind nach 24 Stunden Temperzeit keine Röntgenreflexe zu erkennen (s. Abb. 9), bei 7% zeigen sich erste Reflexe des Cristobalits und bei 6 Gew.-% treten neben starken Reflexen des Cristobalit auch Reflexe von Quarz auf.

Um Probleme bei der Perlenherstellung auszuschließen, wurde der Na₂O-Gehalt der Glasfritte auf mindestens 7 Gew.-% festgelegt, mit der Konsequenz, daß sich beim WAK-Glasprodukts insgesamt ein höherer Na₂O-Gehalt ergibt als beim GP WAW. Um den Gesamtalkaligehalt, der vor allem den elektrischen Widerstand der Schmelze bestimmt, in etwa konstant zu halten, muß der Li₂O-Gehalt entsprechend reduziert werden. Dadurch änderte sich auch das Verhältnis Li₂O/(Na₂O+Li₂O). Durch weitere Untersuchungen an WAK-HAWC-haltigen Gläsern wurden schließlich die in Tab. 5 angegebenen Zusammensetzungen des Glasprodukt GP WAK1 mit 16 Gew.-% HAWC-Oxiden und der Glasfritte GG WAK1, die sich nach Abzug des HAWC-Anteils ergibt, ermittelt. Die Viskositätswerte (47 dPa·s bei 1150°C und 530 dPa·s bei 950°C) und der spezifische elektrische Widerstand (7,0 Ω·cm bei 1150°C) des WAK-Glasprodukts liegen innerhalb der geforderten Bandbreite und unterscheiden sich nur wenig vom LWR-Glasprodukt. Dagegen bestehen zwischen den Eigenschaften des WAK-Glasprodukts und der Glasfritte erhebliche Unterschiede. Der um 4 Gew.-% niedrigere Na₂O-Gehalt der Glasfritte GG WAK1 führt zu einer um mehr als den Faktor 2 höheren Viskosität und zu einem höheren spezifischen elektrischen Widerstand von 9,4 Ω·cm.

Die weiteren Untersuchungen der Eigenschaften des Glasprodukts und der Glasfritte erfolgten im Rahmen des HAWC-Technologieprogramms, Glasproduktuntersuchungen. Im folgenden Kapitel 3 dieses Abschlußberichts werden die durchgeführten Untersuchungen, die angewandten Meßmethoden und die ermittelten physikalisch-chemischen Daten und deren Bewertung beschrieben.

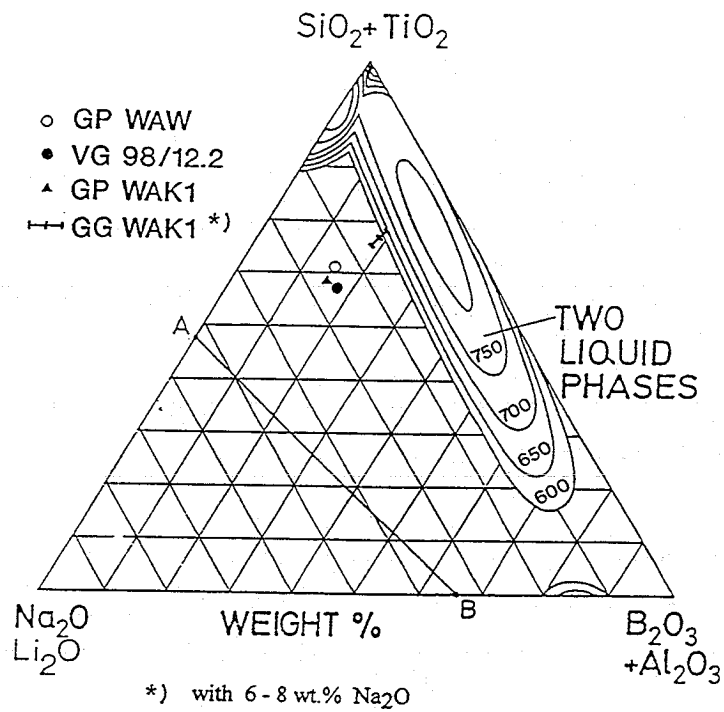


Abb. 8: Phasendiagramm $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$ - Alkalioxid und die Lage verschiedener HAW-Gläser innerhalb des Diagramms

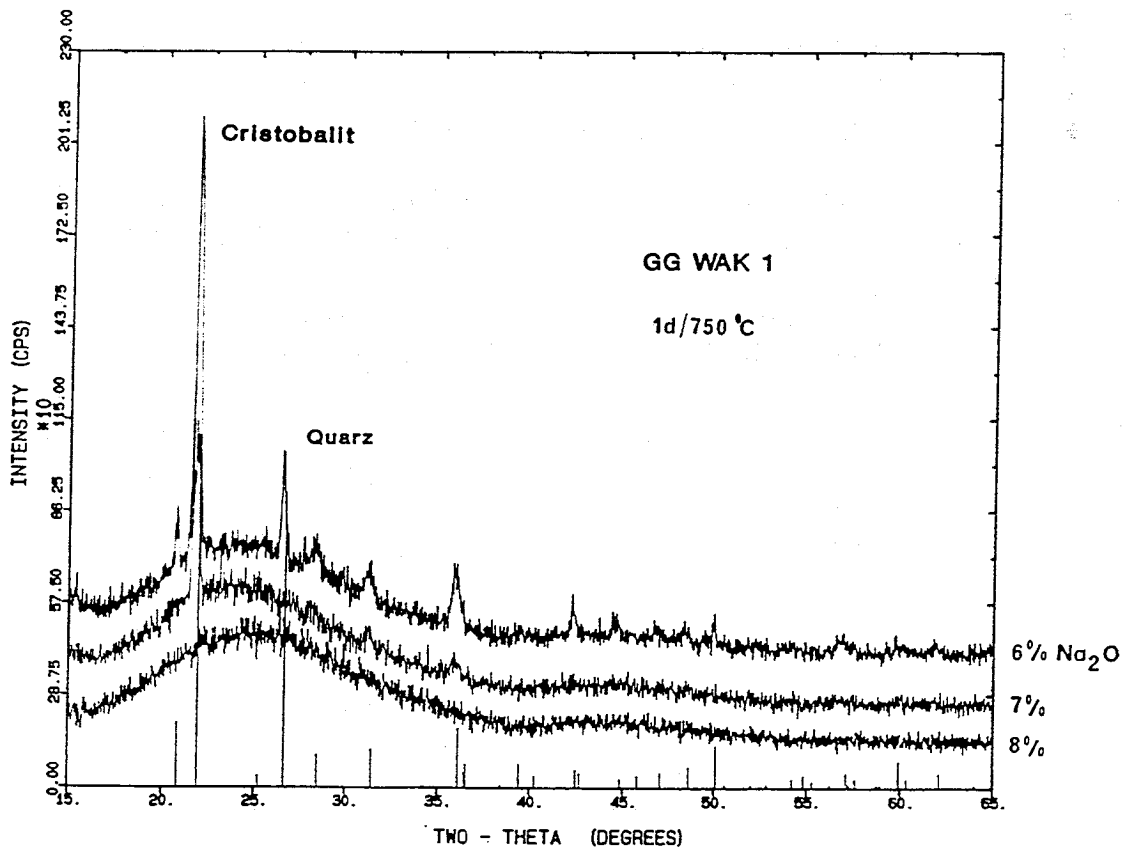


Abb. 9: Röntgenbeugungsdiagramm der Glasfritte GG WAK1 bei 6, 7 und 8 Gew.-% Na_2O nach 1 d Temperzeit bei 750°C

3. Glasproduktuntersuchungen

Im HAWC-Technologieprogramm "Glasproduktuntersuchungen" sind die am INE durchzuführenden Untersuchungen zur Qualifikation des Glasprodukt in den Programmpunkten A.1 bis A.5 und B.6 und B.7 beschrieben (s. Tab. 6). Neben dem Glasprodukt mit der nominalen HAWC-Oxidbeladung von 16 Gew.-%, wurden auch Glasprodukte mit der für technisch hergestellte Gläser festgelegten minimalen und maximalen Beladungen von 13 bzw. 19 Gew.-% HAWC-Oxide in das Untersuchungsprogramm mit einbezogen, sofern nach den Erfahrungen signifikante Änderungen der Glaseigenschaften durch die niedrigere oder höhere Abfallbeladung zu erwarten sind. Ferner wurde vielfach auch die Glasfritte mit einbezogen, da deren physikalische Daten aufgrund der starken Abweichung in der Zusammensetzung (geringer Na₂O-Gehalt) die möglichen Extremwerte darstellen und den Einfluß der HAWC-Oxidbeladung auf die Glaseigenschaften aufzeigen.

Tab. 6: Im HAWC-Technologieprogramm festgelegte Untersuchungen und Tätigkeiten bei INE zur Charakterisierung des WAK-HAWC-Glasprodukt GP WAK1

Programmpkt.	Tätigkeit
A.1	Viskosität von Labor-GP WAK1 zwischen 900° und 1200°C
A.2	Spez. elektrischer Widerstand von Labor-GP WAK1 Zwischen 950° und 1200°C
A.3	Kristallisationsverhalten von Labor-GP WAK1 zwischen 600° und 900°C in Schritten von 50°C nach 3, 7, 14 und 28 Tagen (Kristallphasen, kristalliner Anteil)
A.4	Orientierende Auslauguntersuchungen nach Soxhlet über 1, 3, 6, 10, 17 und 30 Tage in Wasser für Labor-GP WAK1
A.5	Relevante Temperaturen von Labor-GP WAK1: Transformations- und Erweichungstemperatur
B.6	Korrosionsuntersuchungen an Labor-GP WAK1 in Störfallaugen: - Lösung 1: NaCl-KCl-MgCl ₂ -Na ₂ SO ₄ -H ₂ O (sog. Q-Lauge) - Lösung 3: NaCl-CaSO ₄ -K ₂ SO ₄ -MgSO ₄ -H ₂ O bei 110° und 190°C und S/V = 1000 und 10000 m ⁻¹ (je 2 Proben) Versuchszeiten bei 110°C: 112 d, 1 a, 2 a, 3 a " bei 190°C: 14 d, 28 d, 56 d, 112 d, 1 a, 2 a, 3 a
B.7	Physikalische Daten für Labor-GP WAK1 - Dichte - Ausdehnungskoeffizient - Verdampfungsverlust - Wärmeleitfähigkeit - Spezifische Wärme

Die Zusammensetzung der Glasfritte GG WAK1 und des Glasprodukts mit 13, 16 und 19 Gew.-% HAWC-Oxiden zeigt Tab. 7. Die Zusammensetzung des verwendeten HAWC-Simulats entspricht dem in Tab. 4 angegebenen Simulat.

Die Herstellung der Glasprodukte im Labor wurde folgendermaßen durchgeführt: Zunächst wurde die Glasfritte im Pt-Tiegel bei 1150° bis 1200°C erschmolzen, anschließend fein zerkleinert und die entsprechende Menge HAWC-Kalzinat zugemischt. Das Gemenge für ca. 300 g Glasprodukt wurde dann bei 1150°C 3 Stunden geschmolzen, davon 1 Stunde unter Rühren mit einem Pt-Rührer. Das HAWC-Kalzinat wurde durch Eindampfen von salpetersauren HAWC-Simulatlösungen bei Temperaturen bis 400°C hergestellt. Durch Glühen von Kalzinatproben bei 800 - 1000°C wurde der Oxidgehalt des Kalzinats bestimmt. (Spätere Versuche zeigten, daß auch bei Zugabe des HAWC-Simulats in Form von Gemengen der einzelnen Spaltprodukt-Oxide entsprechende Glasprodukte hergestellt werden können.)

3.1 Viskosität der Glasfritte GG WAK1 und des Glasprodukts GP WAK1

3.1.1 Experimentelles

Homogene Glasschmelzen zeigen das Fließverhalten idealer Flüssigkeiten, das von dem Gesetz von Newton beschrieben wird:

$$\tau = \eta \, dv/dy$$

mit der Schubspannung τ , dem Geschwindigkeitsgefälle dv/dy und der Viskosität η . Bei einer Newton'schen Flüssigkeit ist die Viskosität konstant und unabhängig von dem Geschwindigkeitsgefälle bzw. der Rotationsgeschwindigkeit des Drehkörpers bei einem Rotationsviskosimeter.

Die Viskositätsmessung mit dem Rotationsviskosimeter der Fa. HAAKE wurden im Temperaturbereich zwischen 900° und 1200°C in Temperaturschritten von ca. 50°C durchgeführt (s. auch Pkt.2.2.2). Als Eichsubstanz diente ein von der Fa. SCHOTT geliefertes Glas mit bekannter Viskositäts-Temperatur-Kurve (V-T-Kurve). Zur Beschreibung der V-T-Kurven der Glasschmelzen eignet sich am besten die vierkonstantige Gleichung [7]:

$$\ln \eta = A + B \cdot \ln \left(1 - \frac{\left(\bar{T}_E - D \cdot e^{-\frac{-(T - \bar{T}_E)}{D}} \right)}{T} \right)$$

Durch multiple Regression werden die vier Konstanten T_E , B, A, und D optimiert und der Regressionskoeffizient r^2 ermittelt. Mit der angegebenen Gleichung wurden die in den verschiedenen Tabellen dieses Berichts angegebenen Viskositätswerte berechnet.

3.1.2 Ergebnisse der Viskositätsmessungen

Die Viskositätswerte der Glasfritte GG WAK1 und des Glasprodukts GP WAK1 mit 13, 16 und 19 Gew.-% HAWC-Oxiden sind in Tab. 7 für den Temperaturbereich von 900 bis 1200°C angegeben; den Viskositätsverlauf als Funktion der Temperatur zeigt Abb. 10. Mit zunehmender HAWC-Beladung ist eine deutliche Abnahme der Viskosität festzustellen. Dies ist darauf zurückzuführen, daß mit zunehmendem HAWC-Oxidgehalt vor allem der Na₂O-Gehalt im Glasprodukt zunimmt. Bei der Glasfritte liegen wegen des geringen Na₂O-Gehalts die Viskositätswerte um ca. den Faktor 2 höher als beim Glasprodukt mit 16 % HAWC-Oxiden.

Bei der Glasschmelze mit der nominalen HAWC-Beladung liegen die gemessenen Viskositätswerte im geforderten Bereich von 500 ± 50 und 50 ± 5 dPa·s bei 950° bzw. 1150°C. Bei 13 und 19 Gew.-% HAWC-Beladung liegen die Viskositätswerte bei 950°C bzw. 1150°C etwas außerhalb dem geforderten Viskositätsbereich. Diese relativ geringen Abweichungen vom Sollbereich dürften jedoch den Verglasungsbetrieb nicht beeinträchtigen. Ferner können nach den bisherigen Betriebserfahrungen solch große Schwankungen in der HAWC-Beladungen des Schmelzbades ausgeschlossen werden.

3.2. Spezifischer elektrischer Widerstand der Glasfritte GG WAK1 und des Glasprodukts GP WAK1

3.2.1 Experimentelles

Die Messungen des spezifischen elektrischen Widerstandes der Glasschmelzen wurde mit einer am HMI entwickelten keramischen Meßzelle aus Al₂O₃ durchgeführt (s. Abb. 11). In einer der zwei Kammern der Meßzelle befinden sich im Abstand von ca. 15 mm zwei Pt-Elektroden von 10·10·2 mm, mit denen der elektrische Widerstand der Schmelze zwischen den Elektroden mit einer Leitfähigkeitsbrücke bei 50 kHz gemessen wird. Die andere Kammer dient zur Aufnahme des Thermoelements und überfließender Glasschmelze. Als Eichsubstanz diente wiederum ein Glas der Fa. SCHOTT mit bekannter Widerstands-Temperatur-Kurve. Die Meßgenauigkeit der Einzelmessungen liegt im Bereich von $\pm 5\%$.

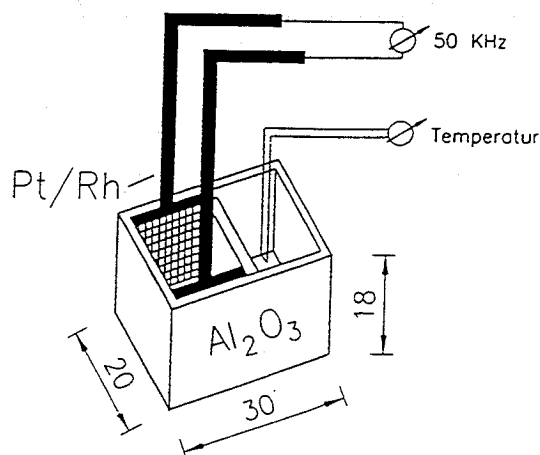


Abb. 11: Skizze der Keramikzelle mit Elektroden zur Messung des spezifischen elektrischen Widerstands von Glasschmelzen.

Tab. 7: Viskositätswerte der Glasfritte GG WAK1 und des Glasprodukts GP WAK1 bei verschiedenen HAWC-Beladungen.

Glasprobe	Viskosität (dPa·s)						
	Temperatur (°C)						
	1200	1150	1100	1050	1000	950	900
GG WAK 1	65	101	170	311	616	1387	4134
GP WAK 1							
mit 13% HAWC	35.5	54	88	154	295	630	1790
16% HAWC	31.5	47	76	130	248	530	1520
19% HAWC	26.5	39.5	63	110	208	435	1220

Tab. 8: Spezifischer elektrischer Widerstand der Glasfritte GG WAK1 und des Glasprodukts GP WAK1 bei verschiedenen HAWC-Beladungen.

Glasprobe	Elektrischer Widerstand (Ωcm)					
	Temperatur (°C)					
	1200	1150	1100	1050	1000	950
GG WAK 1	7.1	9.4	11.1	14.3	19.2	27.1
GP WAK 1						
mit 13% HAWC	6.7	8.2	10.7	13.8	18.3	25.0
16% HAWC	5.7	7.0	9.0	11.7	15.4	21.0
19% HAWC	5.3	6.6	8.3	10.8	14.2	19.3

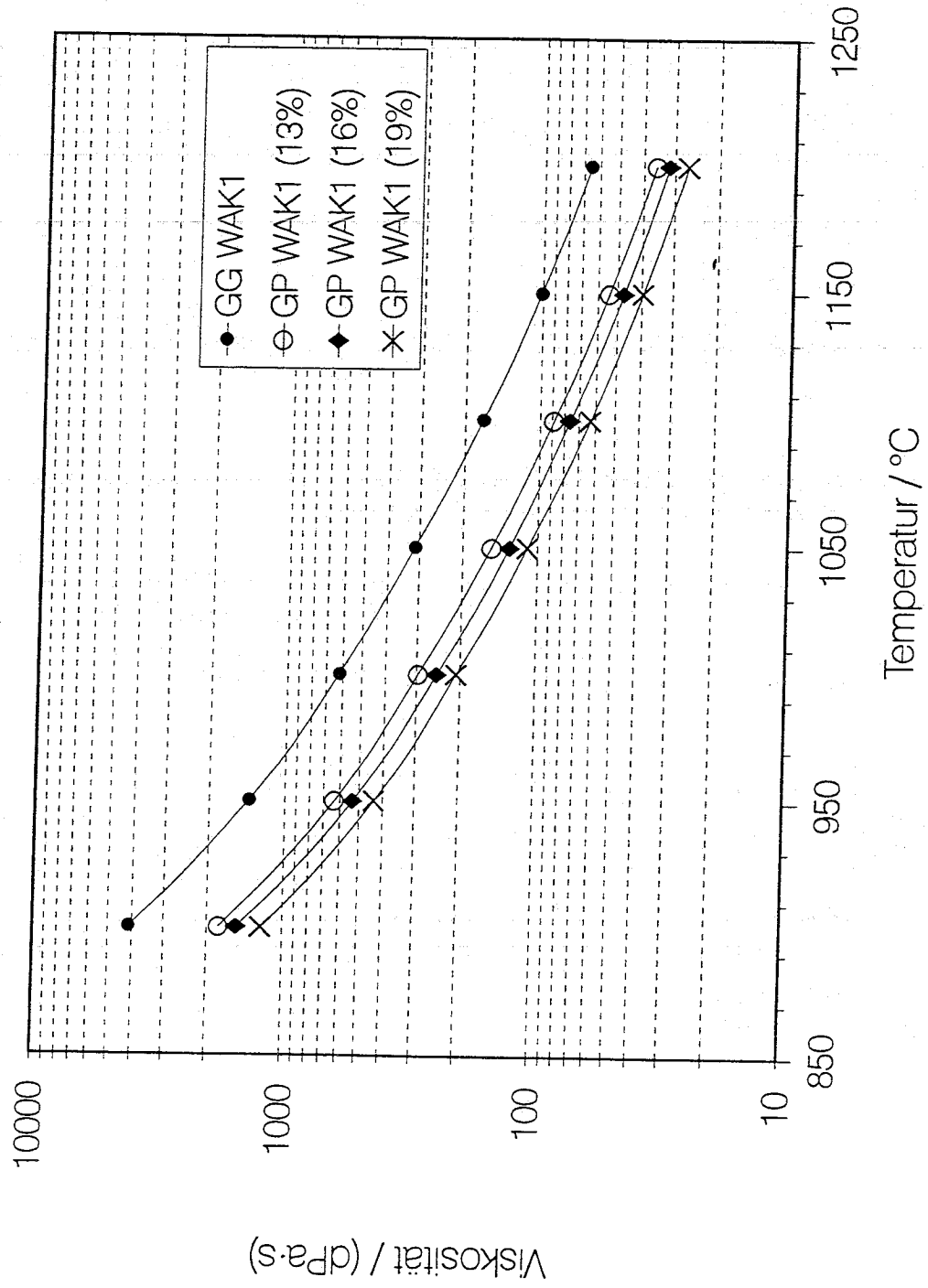


Abb. 10: Viskositäts-Temperatur-Kurven der Glasfritte GG WAK1 und des Glasprodukts GP WAK1 mit 13, 16 und 19 Gew.-% HAWC-Oxiden

3.2.2 Ergebnisse der elektrischen Widerstandsmessungen

Die spezifischen elektrischen Widerstandswerte der Glasfritte GG WAK1 und des Glasprodukts GP WAK1 mit 13, 16 und 19 Gew.-% HAWC-Oxiden sind in Tab. 8 für den Temperaturbereich von 950 bis 1200°C angegeben. Den Verlauf des spezifischen elektrischen Widerstandes als Funktion von $1/T$ (°K), der durch die Funktion:

$$\log \rho = A + B/T = \log \rho_0 + E_a/\ln 10 \cdot R \cdot T$$

E_a = Aktivierungsenergie (Kcal/mol)

T = Temperatur (°K)

R = universelle Gaskonstante ($1,9858 \cdot 10^{-3}$ Kcal/°K mol)

beschrieben wird, zeigt Abb. 12 a und b. Den höchsten elektrischen Widerstand erreicht die Glasfritte aufgrund des geringen Na_2O -Gehalts. Mit der HAWC-Beladung sinkt der spezifische elektrische Widerstand infolge des zunehmenden Na_2O -Gehalts des Glasprodukts. Der geforderte Widerstandsbereich von $\geq 6,5 \Omega \cdot \text{cm}$ bei 1150°C wird jedoch von allen Glasprodukten erreicht.

3.3 Kristallisationsverhalten des Laborglasprodukts GP WAK1

3.3.1 Experimentelles

Zur Untersuchung des Kristallisationsverhaltens von im Labor hergestellten Glasprodukt GP WAK1 mit 16 Gew.-% HAWC-Oxiden wurden Glasproben (ca. 5 g) im Temperaturbereich zwischen 600 und 900°C in Schritten von 50°C über 3, 7, 14 und 28 Tagen in Al_2O_3 -Tiegeln getempert. Das Probenmaterial wurde zunächst grob zerkleinert und solche Bruchstücke aussortiert, deren Oberfläche in Kontakt mit dem Al_2O_3 -Tiegel standen. Auf diese Weise sollte ein Einfluß des Al_2O_3 auf die Kristallisation der Gläser ausgeschlossen werden. Der Rest der Probe wurde weiter zerkleinert und von der Kornfraktion $< 50 \mu\text{m}$ ein Röntgenbeugungsdiagramm angefertigt.

Die Röntgenpulverdiagramme wurden mit einem "Theta-Theta" -Diffraktometer der Fa. SEIFERT (XRD 3000) mit $\text{Cu K}\alpha$ -Strahlung bei rotierender Probe und Sekundär-Graphitmonochromator durchgeführt. Die Intensitäten wurden bei 40 kV und 30 mA im "step scan" von $\Delta(2\theta) = 0,02^\circ$ je 2 s im 2θ - Winkelbereich von 15 bis 65° aufgenommen. Die Auswertung der Beugungsdiagramme erfolgt mit dem Software-Paket "Diffrac" der Fa. SIEMENS.

Zur quantitativen Bestimmung des kristallinen Anteil wurde einigen Proben 5 - 10% Korund beigemischt und das Verhältnis der Intensitäten des stärksten Reflexes von Korund und der zu bestimmenden kristallinen Phase gebildet. Da aus der JCPDS-Datei die Verhältnisse der stärksten Peaks bei 1/1-Gemengen von Korund und zahlreichen Kristallphasen bekannt sind, kann aus den gemessenen Intensitätsverhältnissen der Anteil der gesuchten Phase berechnet werden. Zur Erhöhung der Genauigkeit bei der Bestimmung der Phasenanteile wurden auch weitere, schwächere Reflexe der Kristallphasen, deren relative Intensitäten (in Relation zum stärksten Reflex einer Kristallphase) ebenfalls aus der JCPDS-Datei entnommen werden können, in die Auswertung mit einbezogen.

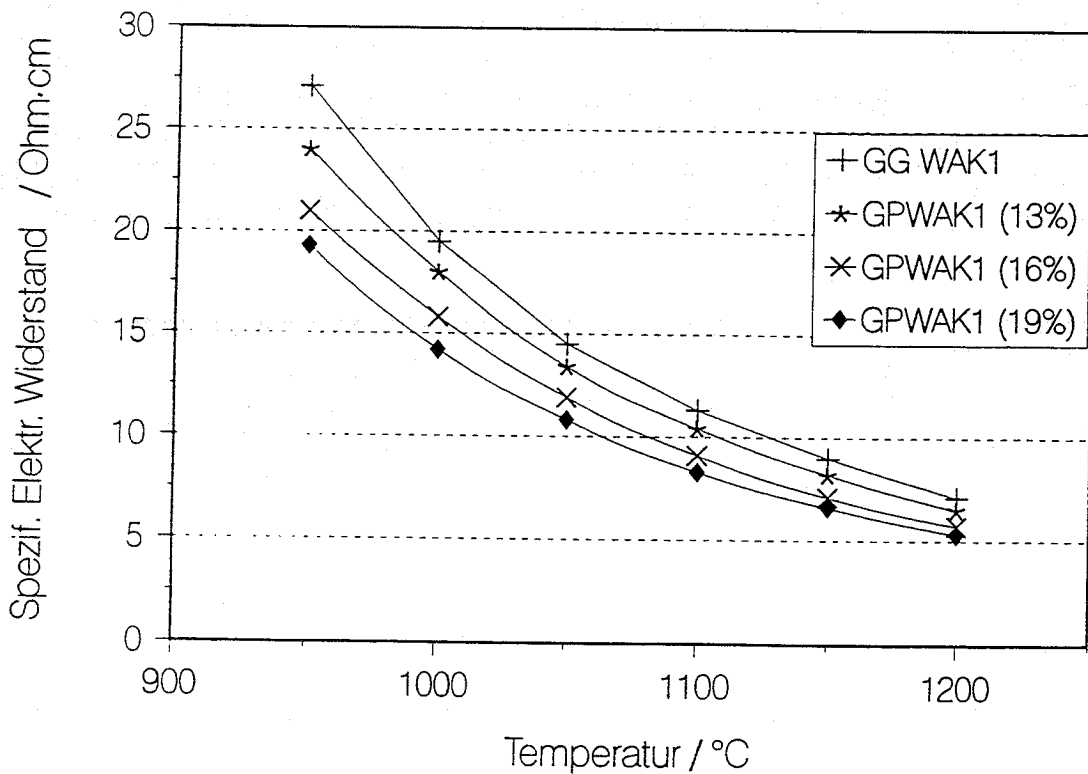
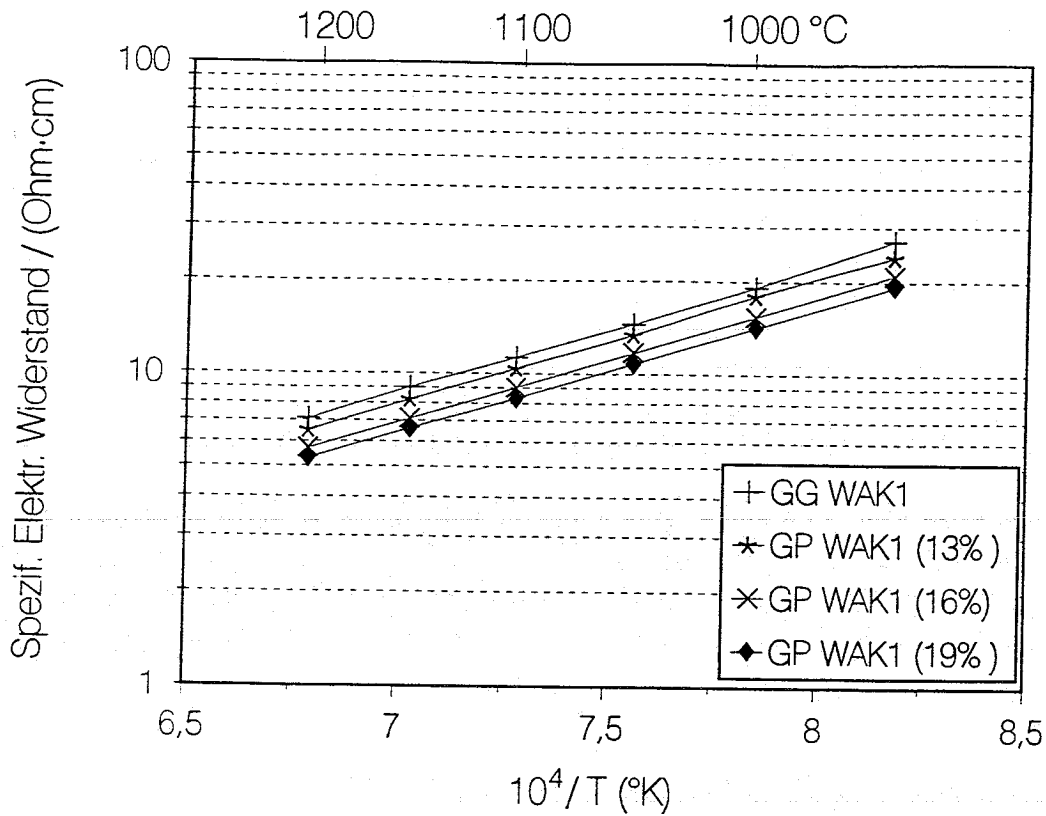


Abb. 12: Verlauf des spezifischen elektrischen Widerstands der Glasfritte GG WAK1 und des Glasprodukts GP WAK1 mit 13, 16 und 19 Gew.-% HAWC-Oxiden als Funktion von a.) 1/T (°K) und b.) der Temperatur (°C).

3.3.2 Ergebnisse für GP WAK1 mit 16 Gew.-% HAWC-Oxiden

Die Abb. 13a - c zeigen die Röntgenbeugungsdiagramme der Glasproben GP WAK1 mit 16 Gew.-% HAWC-Oxiden, die 3, 14 und 28 Tage jeweils bei Temperaturen von 650, 700, 750, 800 und 850°C getempert wurden. Die Diagramme der bei 600 und 900 °C getemperten Proben sind in den Abbildungen weggelassen, da deren Diagramme mit denen bei 650 bzw. 900°C nahezu identisch sind.

Neben Reflexen des in der Glasschmelze unlöslichen RuO₂ sind nach 3 Tagen bei 750 und 800°C erste schwache Reflexe eines Pyroxens zu erkennen, denen der in der JCPDS-Datei angegebenen Al-Diopsid [Ca(Mg,Al,Fe) (Si,Al)₂ O₆] in etwa zu geordnet werden kann. Die unterschiedlichen Reflex-Intensitäten des RuO₂ in den dargestellten Diagrammen sind nicht auf die Wirkung der Temperaturbehandlung zurückzuführen, sondern auf inhomogene Verteilung der RuO₂-Partikel im Glasprodukt, die zu unterschiedlichen RuO₂-Gehalten in den Einzelproben führt. Nach 14 Tagen treten die Pyroxen-Reflexe bei 750°C (Abb. 13b) und nach 28 Tagen auch bei 700 und 800°C deutlich hervor (Abb. 13c). Der kristalline Anteil des Pyroxens in den Glasproben dürfte nach 28 Tagen bei 750°C maximal etwa 3 % betragen. Eine exakte Bestimmung des kristallinen Anteils ist wegen der schwachen Reflex-Intensitäten, des hohen Untergrundes und der daraus sich ergebenden ungünstigen Peak/Untergrund-Verhältnisse nicht möglich. Neben RuO₂ und Pyroxen konnten keine weiteren Kristallphasen identifiziert werden. Der Anteil der nicht identifizierten Phasen, die sich durch wenige sehr schwache Reflexe bemerkbar machen, dürfte im Bereich < 1 % liegen. Der häufig in HAW-Gläsern als kristalline Phase auftretende Powellit (CaMoO₄) konnte nicht nachgewiesen werden. Ursache dafür ist wahrscheinlich der geringe MoO₃-Gehalt von ca. 0,9 Gew.-% im Vergleich zu 1,7 bis 1,9 Gew.-% in anderen HAW-Gläsern (z.B. LWR-Glasprodukte).

Die Röntgendiagramme in Abb. 14 zeigen den Einfluß der Temperzeit auf die Kristallisation des GP WAK1 bei konstanter Kristallisationstemperatur von 750°C. Nach 7 Tagen Temperzeit sind neben Reflexen des RuO₂ erstmals sehr schwache Reflexe des Al-Diopsids zu erkennen. Nach 14 Tagen treten diese Reflexe deutlich hervor und nach 28 Tagen ist eine weitere geringe Intensitätszunahme zu beobachten.

Die kristalline Anteil von maximal etwa 4 % dürfte die Qualität des Glasprodukts nicht beeinträchtigen. Die Soxhlet-Auslaugraten des Glasprodukts erhöhen sich durch die Kristallisation nur um etwa den Faktor 1,3 und liegen damit noch innerhalb des Bereichs der Meßgenauigkeit. Deutliche Auswirkungen der Kristallisation auf die chemische Stabilität eines HAW-Glases, wurden bisher nur dann beobachtet, wenn der kristalline Anteil oberhalb 5 % lag und durch Bildung von Cristobalit oder Quarz der Glasmatrix SiO₂ entzogen wurde.

3.3.3 Ergebnisse für GP WAK1 mit 13 und 19 Gew.-% HAWC-Oxiden

Schwankungen in der HAWC-Beladung werden sich wegen des hohen Na-Gehalts des WAK-HAWC von ca. 19 g/l vor allem auf den Na₂O-Gehalt des Glasprodukts auswirken. Das ternäre Phasendiagramm SiO₂ - B₂O₃ - Alkalioxid in Abb. 8 zeigt die Lage verschiedener Glasfritten und Glasprodukte in dem Diagramm. Bei abnehmenden Na₂O-Gehalt verschieben sich die Glaszusammensetzung in Richtung des eingezeichneten Entmischungsbereichs und die Neigung der Glasschmelze zur flüssig-flüssig Entmischung und, in deren Folge, zur Kristallisation könnte zunehmen. Bei der Glasfritte GG WAK1, die in dem Phasendiagramm dicht an

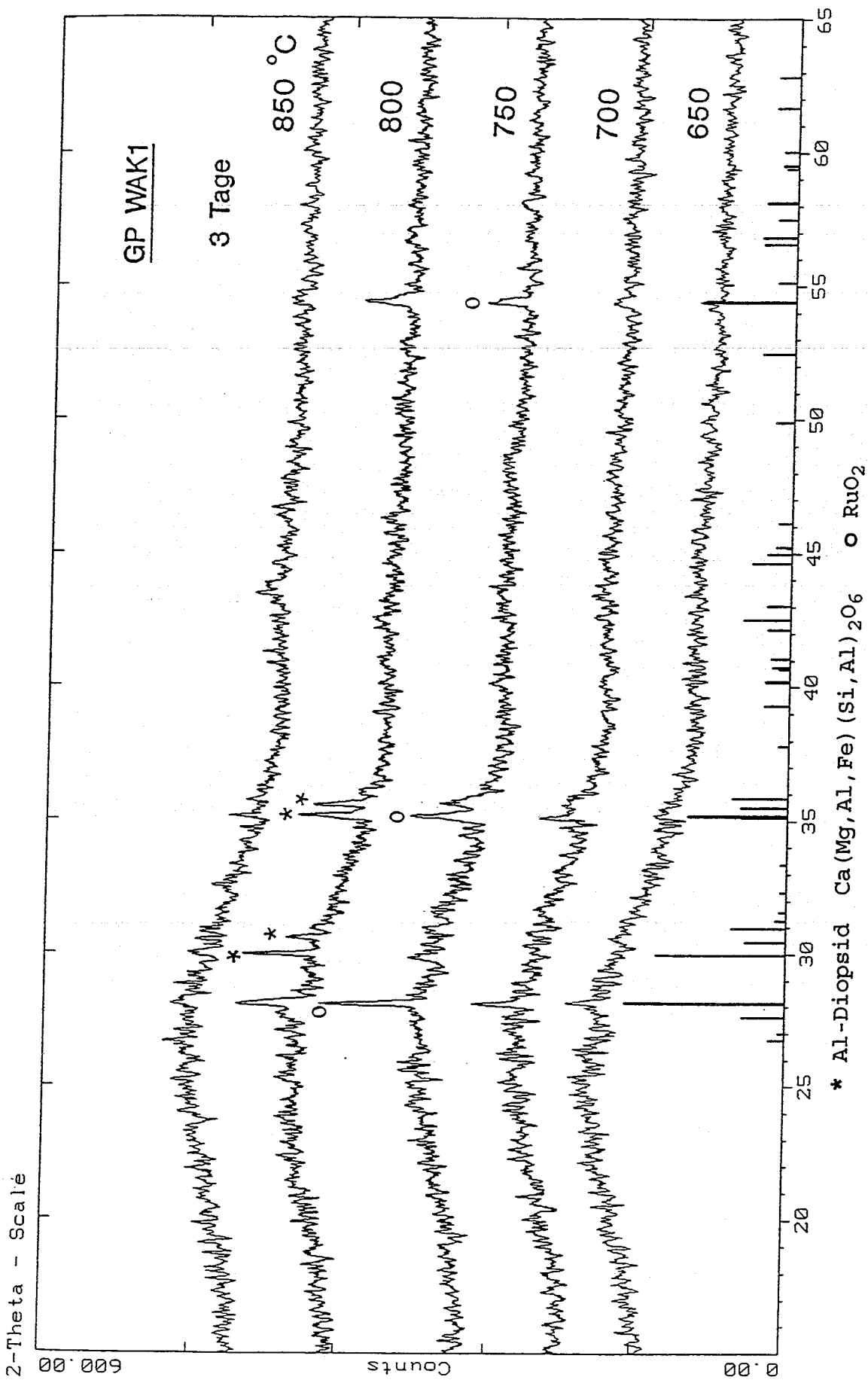


Abb. 13a: Röntgenbeugungsdiagramme von Glasproben GP WAK1 mit 16 Gew.-% HAWC-Oxiden, die 3 Tage bei Temperaturen von 650 bis 850 °C getempert wurden.

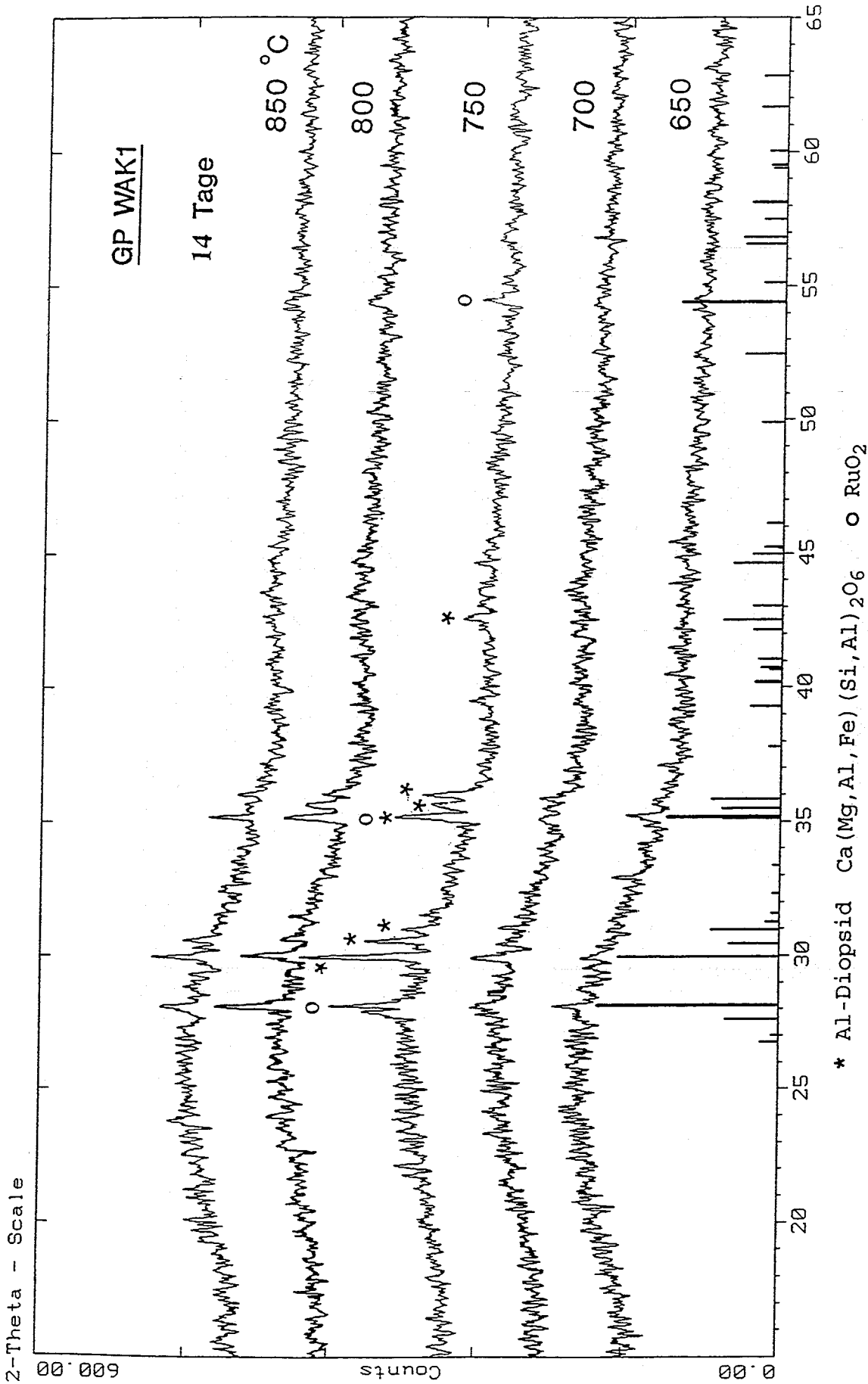


Abb. 13b: Röntgenbeugungsdiagramme von Glasproben GP WAK1 mit 16 Gew.-% HAWC-Oxiden, die 14 Tage getempert wurden.

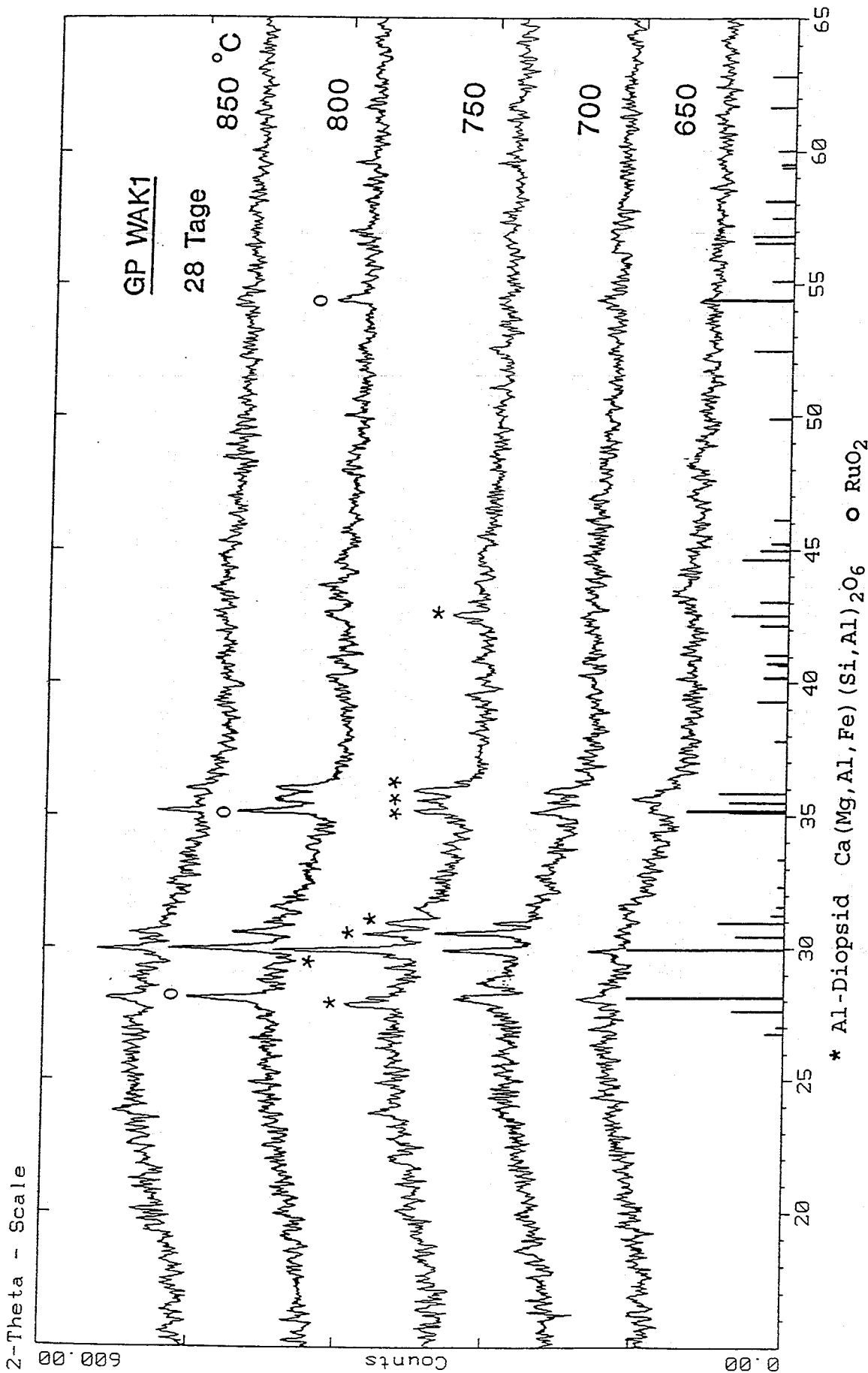


Abb. 13c: Röntgenbeugungsdiagramme von Glasproben GP WAK1 mit 16 Gew.-% HAWC-Oxiden, die 28 Tage getempert wurden.

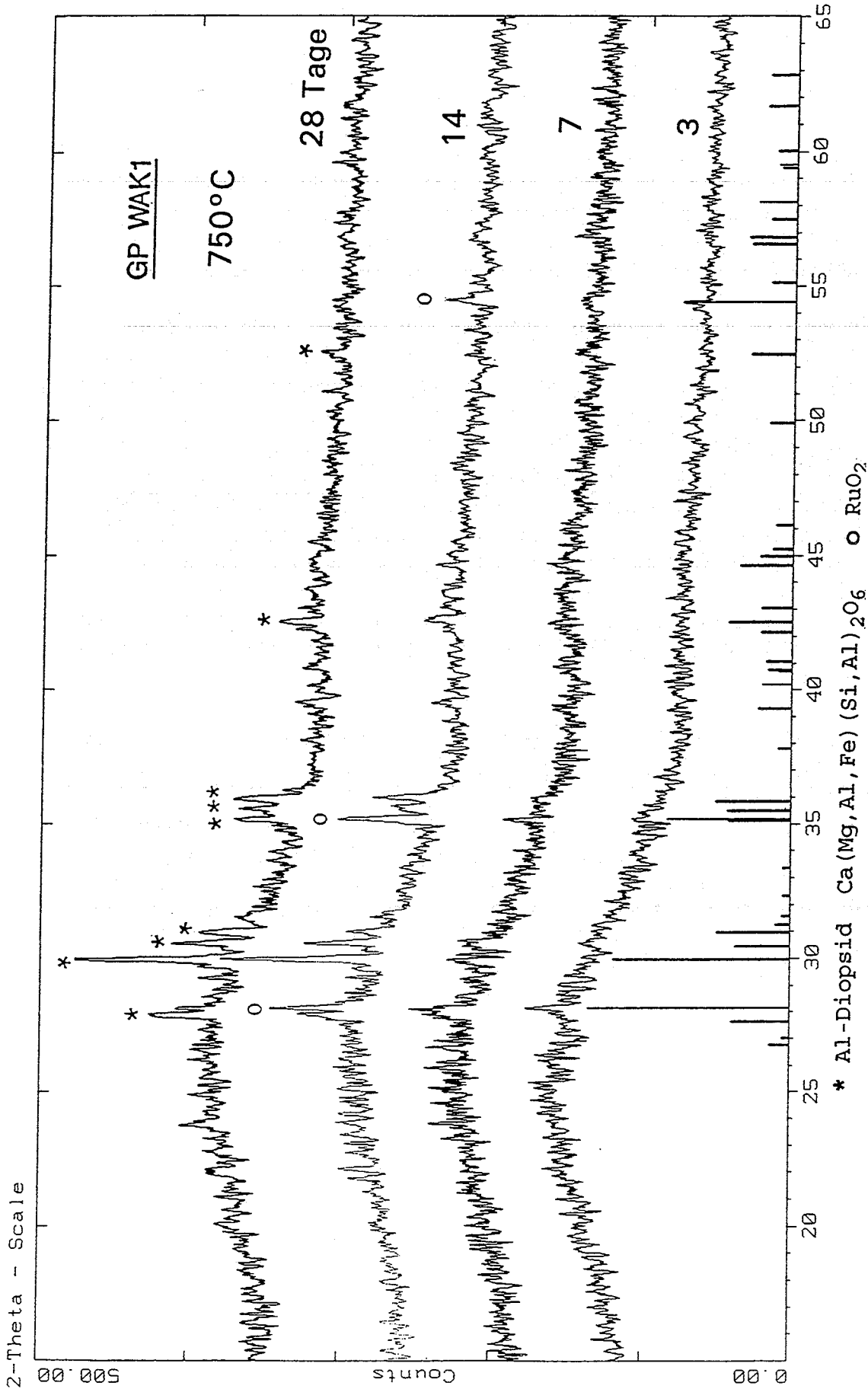


Abb. 14: Röntgenbeugungsdiagramme von Glasproben GP WAK1 mit 16 Gew.-% HAWC-Oxiden, die 3, 7, 14 und 28 Tage bei 750°C getempert wurden.

der Grenze des Entmischungsbereichs liegt, führte die Reduzierung des Na_2O -Gehalts um 1 % bereits zu einer starken Zunahme der Kristallisation (s. Pkt. 2.2.3.4, Abb. 9). Berechnungen des Na_2O -Gehalts bei 13 und 19 Gew.-% HAWC-Oxiden ergaben, daß sich gegenüber dem Glasprodukt mit 16 % der Na_2O -Gehalt um $\pm 0,6$ Gew.-% ändert. Größere Auswirkungen auf die Kristallisation sind dadurch nicht zu erwarten, da sich das Glasprodukt GP WAK1 weit außerhalb, in sicherer Entfernung des Entmischungsbereichs befindet (s. Abb. 8).

Die Abb. 15a - c zeigen die Röntgendiagramme von Glasproben GP WAK1 mit 13 Gew.-% HAWC-Oxiden, die 3, 14 und 28 Tage jeweils bei 650, 700, 750 und 800 °C getempert wurden und Abb. 16 zeigt einen Vergleich der Röntgendiagramme von 3 Proben, die bei konstanter Temperatur von 700 °C 3, 14 und 28 Tage getempert wurden. Die entsprechenden Diagramme für das Glasprodukt mit 19 Gew.-% HAWC-Oxiden zeigen die Abb. 17a - c und Abb. 18.

Bei allen Röntgendiagrammen sind wiederum, unabhängig von Temperzeit und Temperatur, schwache Reflexe des RuO_2 zu erkennen. Nach 3 Tagen treten bei 750 und 800 °C sowohl bei den Glasproben mit 13 als auch 19 Gew.-% HAWC-Beladung erste schwache Reflexe des oben beschriebenen Pyroxens Al-Diopsid $[\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Al}, \text{Fe}) (\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6]$ auf. Nach 14 Tagen treten die Reflexe des Pyroxens bei 700 und 750 °C deutlich hervor (Abb. 15b), insbesondere bei der Probe mit 19 Gew.-% HAWC (Abb. 17b). Die Verlängerung der Temperzeit auf 28 Tage führt zu ca. einer Verdoppelung der Reflex-Intensitäten und bei der 19% HAWC-Probe zur Kristallisation des Pyroxens bereits bei 650 °C. Die Intensitäten und damit die kristallinen Anteile des Pyroxens liegen bei 19 % HAWC-Oxiden durchschnittlich um den Faktor 2 höher als bei 13 %. Neben RuO_2 und Pyroxen ist beim Glasprodukt mit 19 % HAWC-Oxiden nach 14 und 28 Tagen Temperzeit bei 700 °C ein geringer Anteil ($< 1\%$) Powellit (CaMoO_4) nachweisbar. Der schwache Reflex der stärksten Linie des Powellits verschwindet jedoch wieder bei Erhöhung der Kristallisationstemperatur.

Ein Vergleich der in Abb. 19 dargestellten Röntgendiagramme von bei 700 °C jeweils 28 Tage getemperten Glasproben mit 13, 16 und 19 Gew.-% HAWC-Oxiden zeigt eine mit der HAWC-Beladung zunehmende Kristallisation. Der maximale Kristallisationsgrad bezüglich des Pyroxens steigt von ca. 2 % bei 13 Gew.-% HAWC-Beladung auf 3 % bei der nominalen Beladung von 16 Gew.-% und bis auf etwa 4 % bei 19% HAWC-Beladung. Demnach haben auch größere Schwankungen im HAWC-Gehalt nur geringe Auswirkungen auf das Kristallisationsverhalten des Glasprodukts. Die mit der HAWC-Beladung geringfügig zunehmende Kristallisation ist sicherlich darauf zurückzuführen, daß sich der Fe-Gehalt des Glasprodukts von 1,52 Gew.-% bei 13 % HAWC-Beladung auf 2,22 Gew.-% bei 19 % Beladung erhöht und dadurch mehr Fe-haltiger Pyroxen gebildet wird.

3.4 Auslauguntersuchungen im Soxhlet

3.4.1 Experimentelles

Die Auslauguntersuchungen im Soxhlet-Test wurden an jeweils zwei monolithischen, quaderförmigen Glasproben der Größe 5·5·10 mm durchgeführt. Das Volumen an destilliertem Wasser im beheizten Kolben der Apparatur betrug 150 ml. Die Wassertemperatur im Überlaufgefäß mit darin befindlichen Probe betrug 98 °C und die Flußrate des destillierten Wasser ca. 200 ml/h. Zur Bestimmung des Masseverlusts der Proben mit der Versuchszeit wurde nach 1, 3, 6, 10, 17 und 30 Tagen die Glasproben aus der Soxhlet-Apparatur entnommen, getrocknet und der

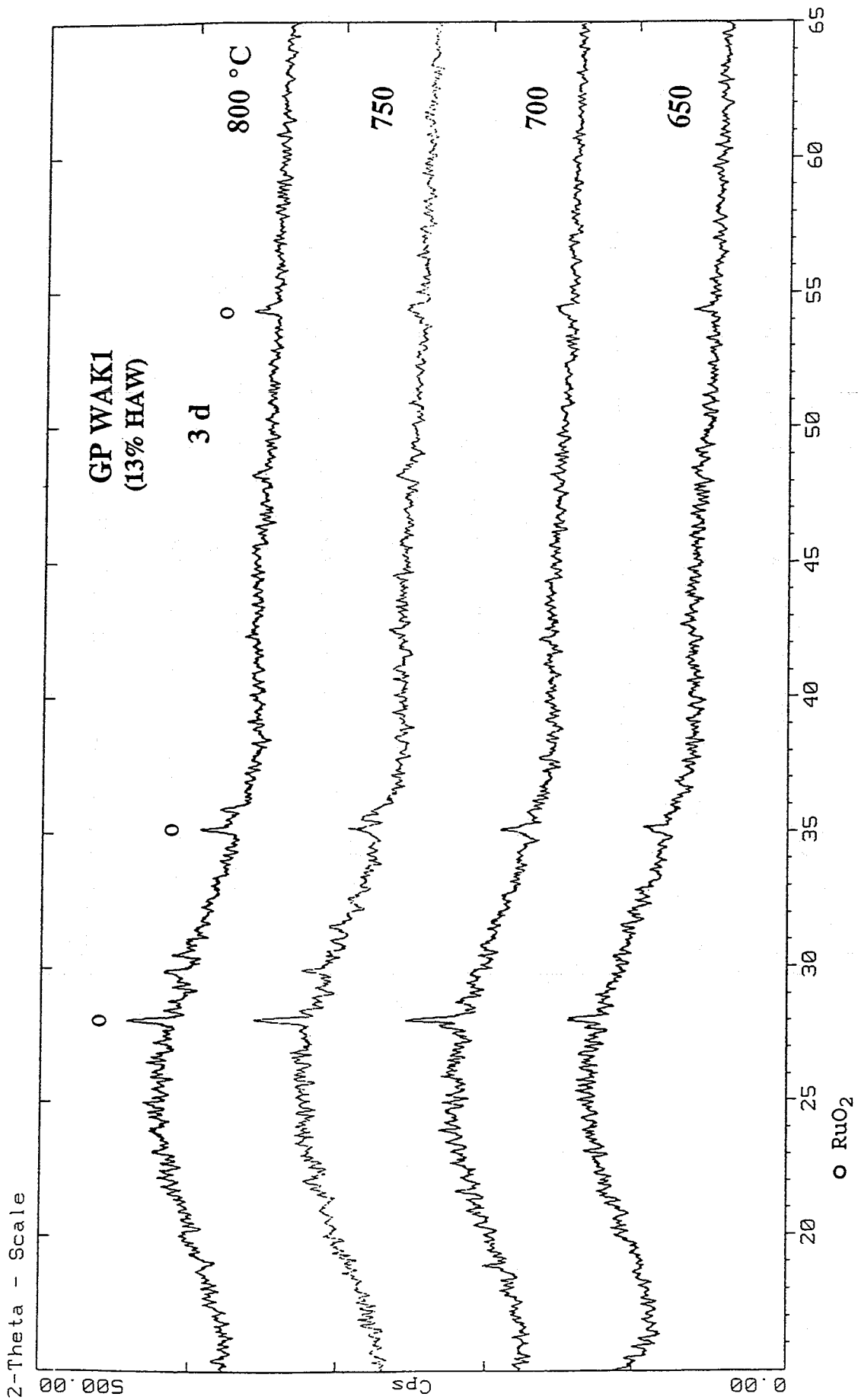


Abb. 15a: Röntgenbeugungsdiagramme von Glasproben GP WAK1 mit 13 Gew.-% HAWC-Oxiden, die 3 Tage bei Temperaturen von 650 bis 850 °C getempert wurden.

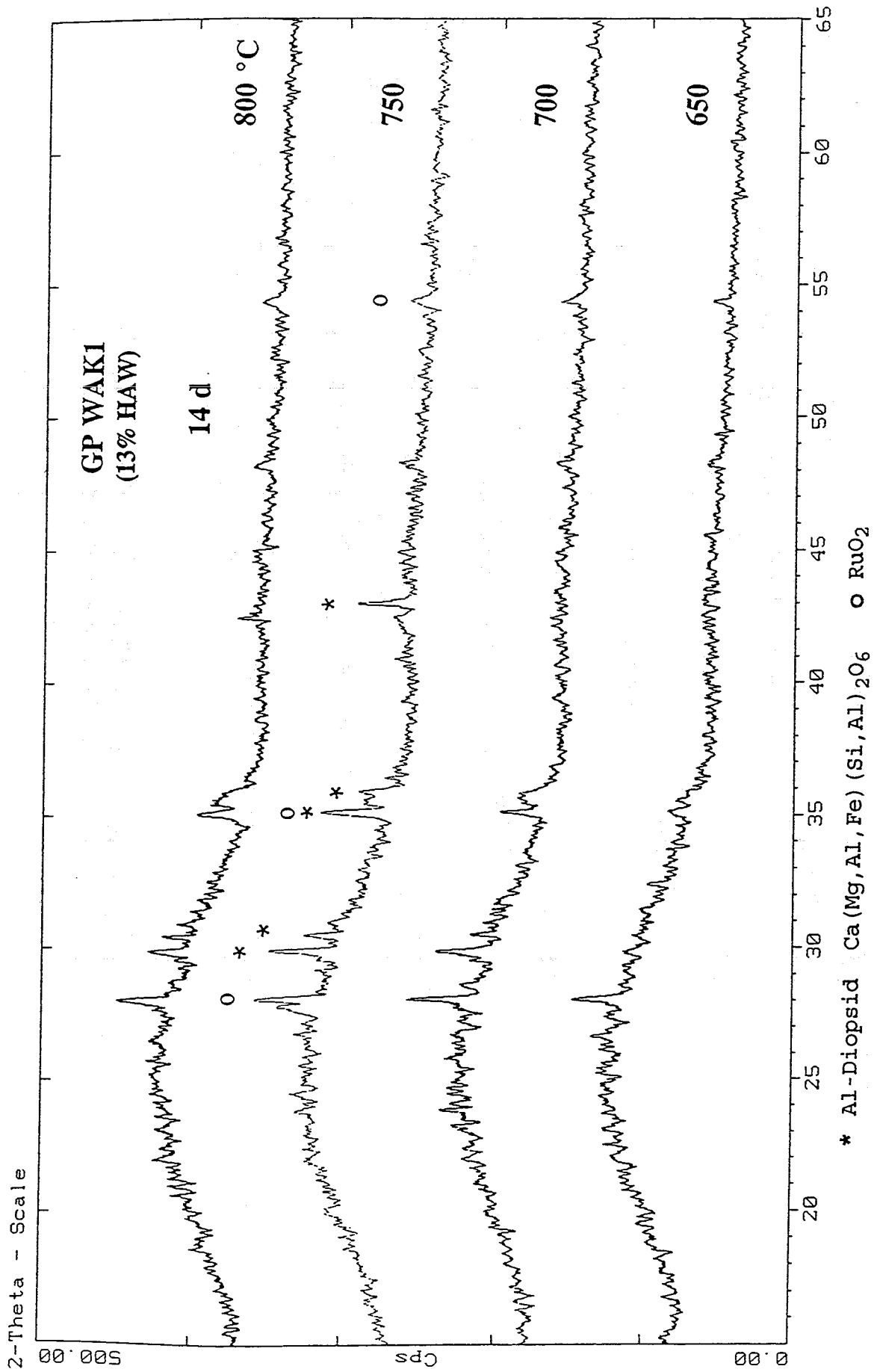


Abb. 15b: Röntgenbeugungsdiagramme von Glasproben GP WAKI mit 13 Gew.-% HAWC-Oxiden, die 14 Tage getempert wurden.

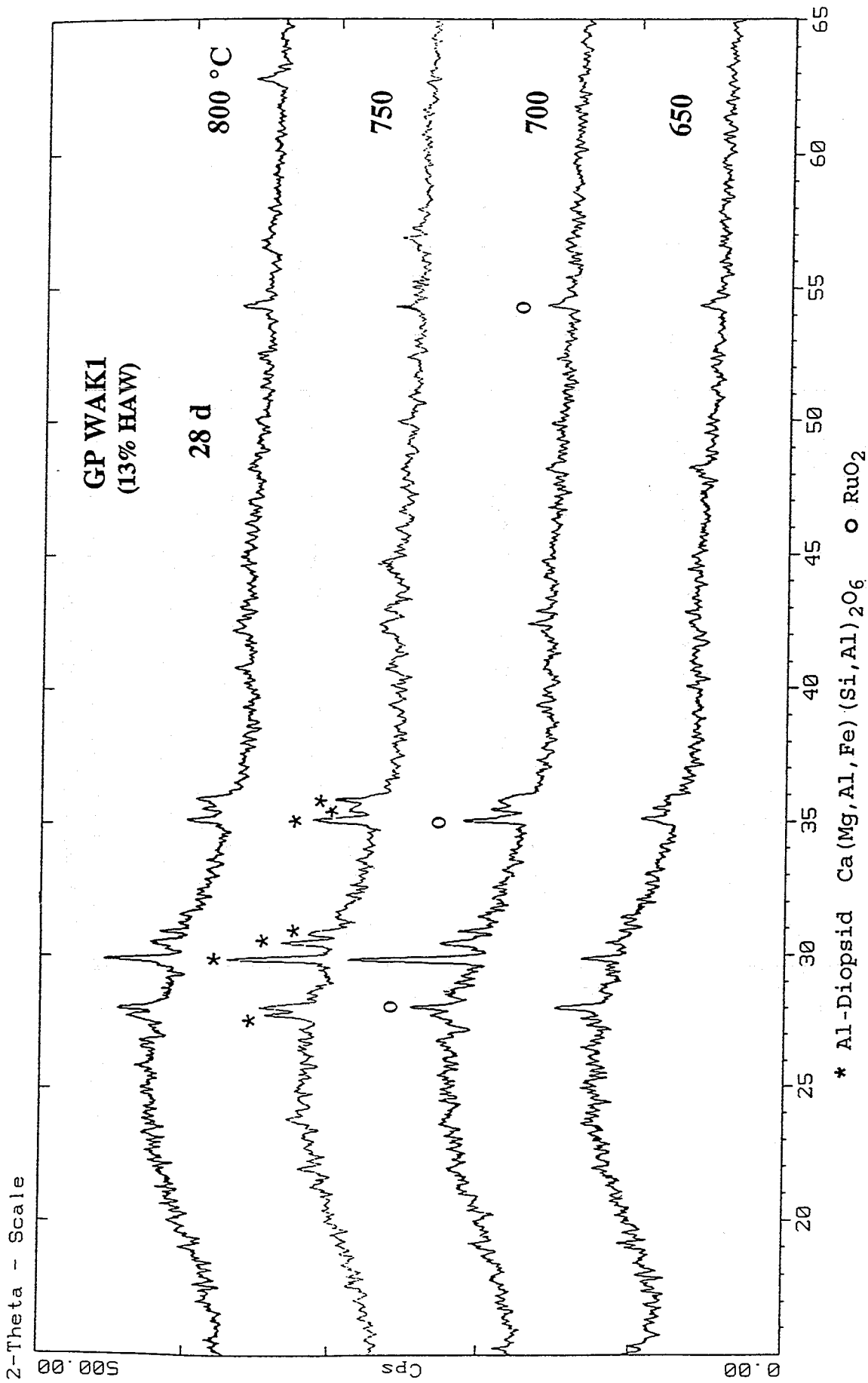


Abb. 15c: Röntgenbeugungsdiagramme von Glasproben GP WAK1 mit 13 Gew.-% HAWC-Oxiden, die 28 Tage getempert wurden.

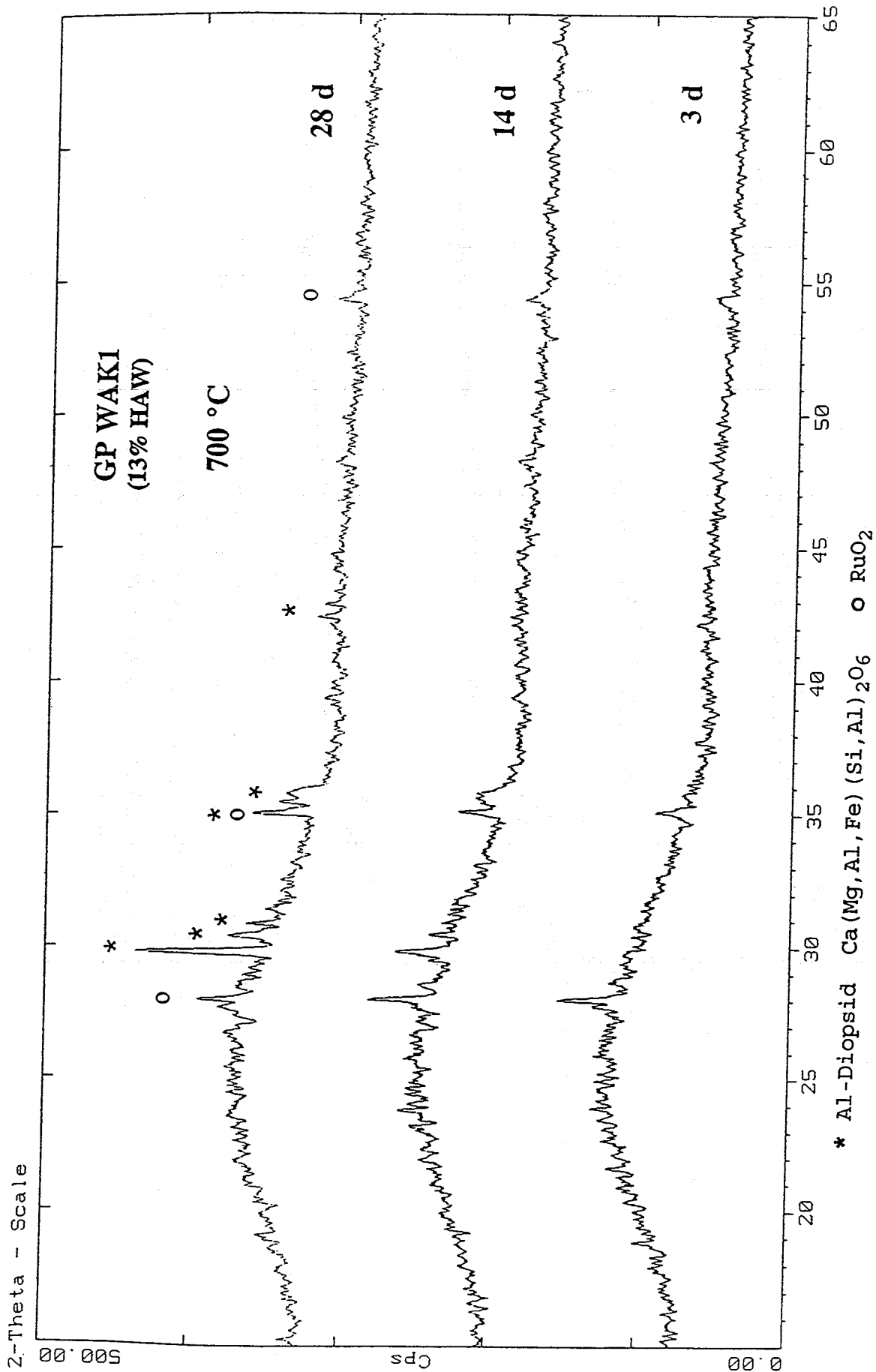


Abb. 16: Röntgenbeugungsdiagramme von Glasproben GP WAK1 mit 13 Gew.-% HAWC-Oxiden, die 3, 14 und 28 Tage bei 700 °C getempert wurden.

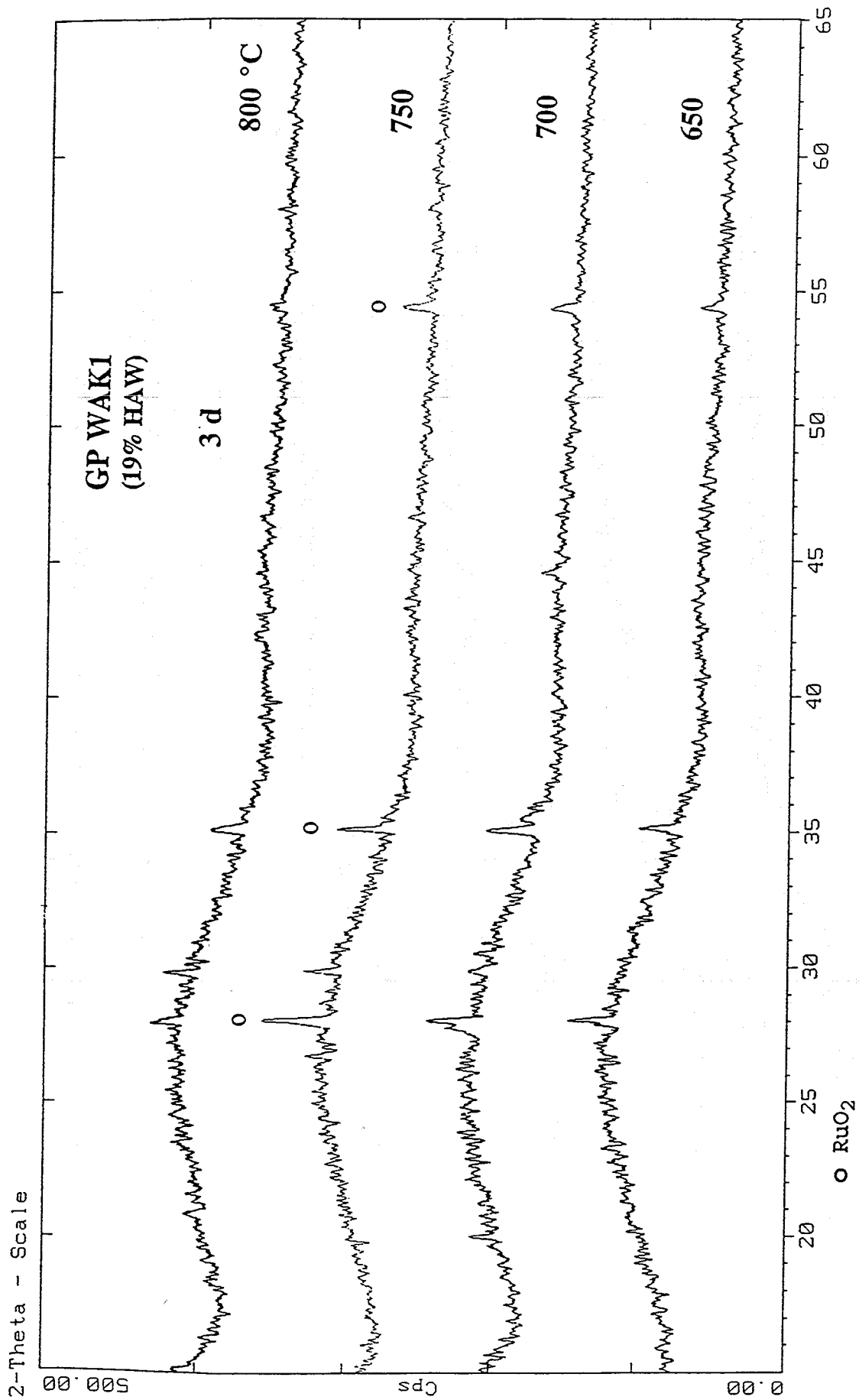


Abb. 17a: Röntgenbeugungsdiagramme von Glasproben GP WAK1 mit 19 Gew.-% HAWC-Oxiden, die 3 Tage bei Temperaturen von 650 bis 850 °C getempert wurden.

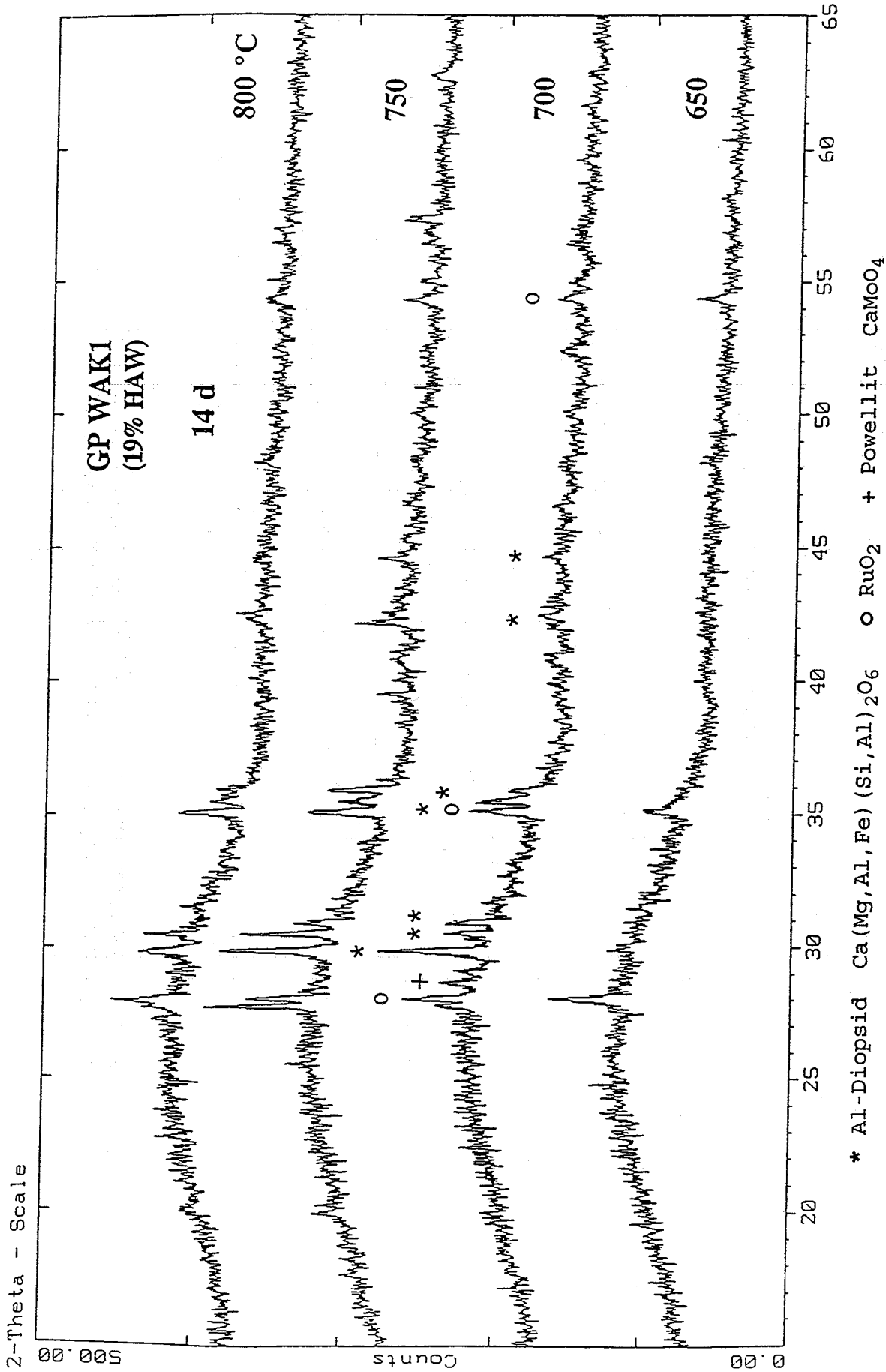


Abb. 17b: Röntgenbeugungsdiagramme von Glasproben GP WAK1 mit 19 Gew.-% HAWC-Oxiden, die 14 Tage getempert wurden.

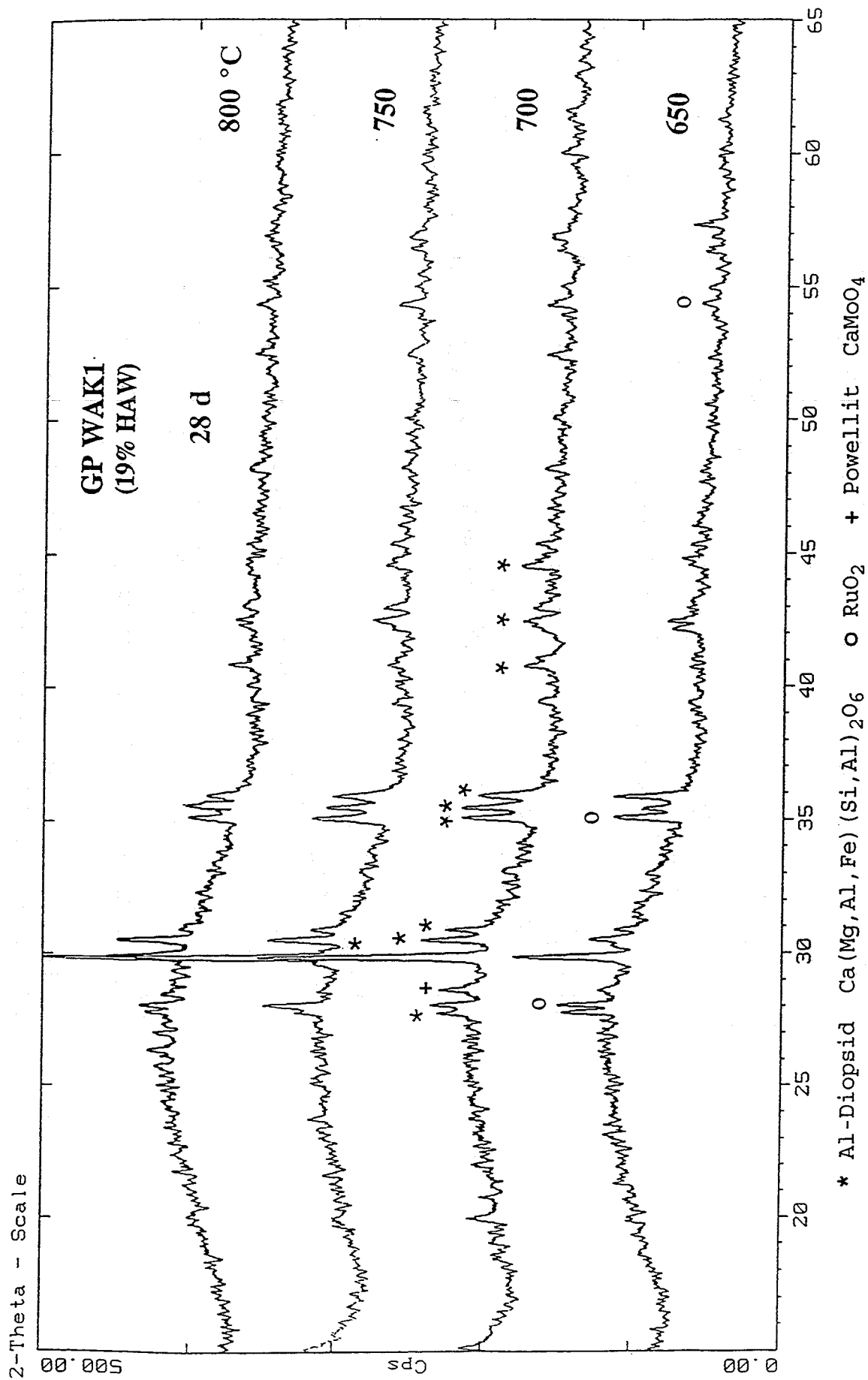


Abb. 17c: Röntgenbeugungsdiagramme von Glasproben GP WAK1 mit 19 Gew.-% HAWC-Oxiden, die 28 Tage getempert wurden.

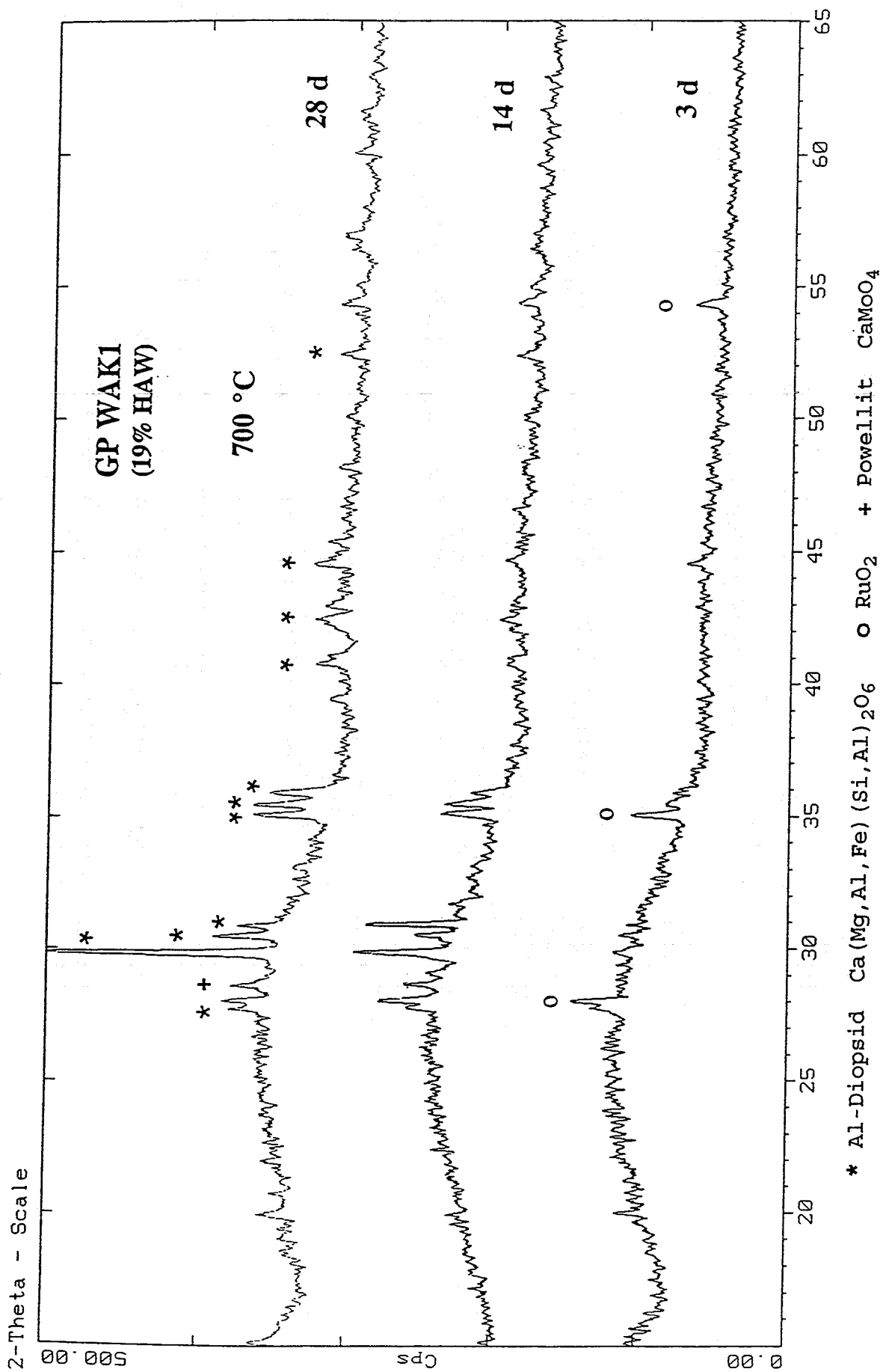


Abb. 18: Röntgenbeugungsdiagramme von Glasproben GP WAK1 mit 19 Gew.-% HAWC-Oxiden, die 3, 14 und 28 Tage bei 700 °C getempert wurden.

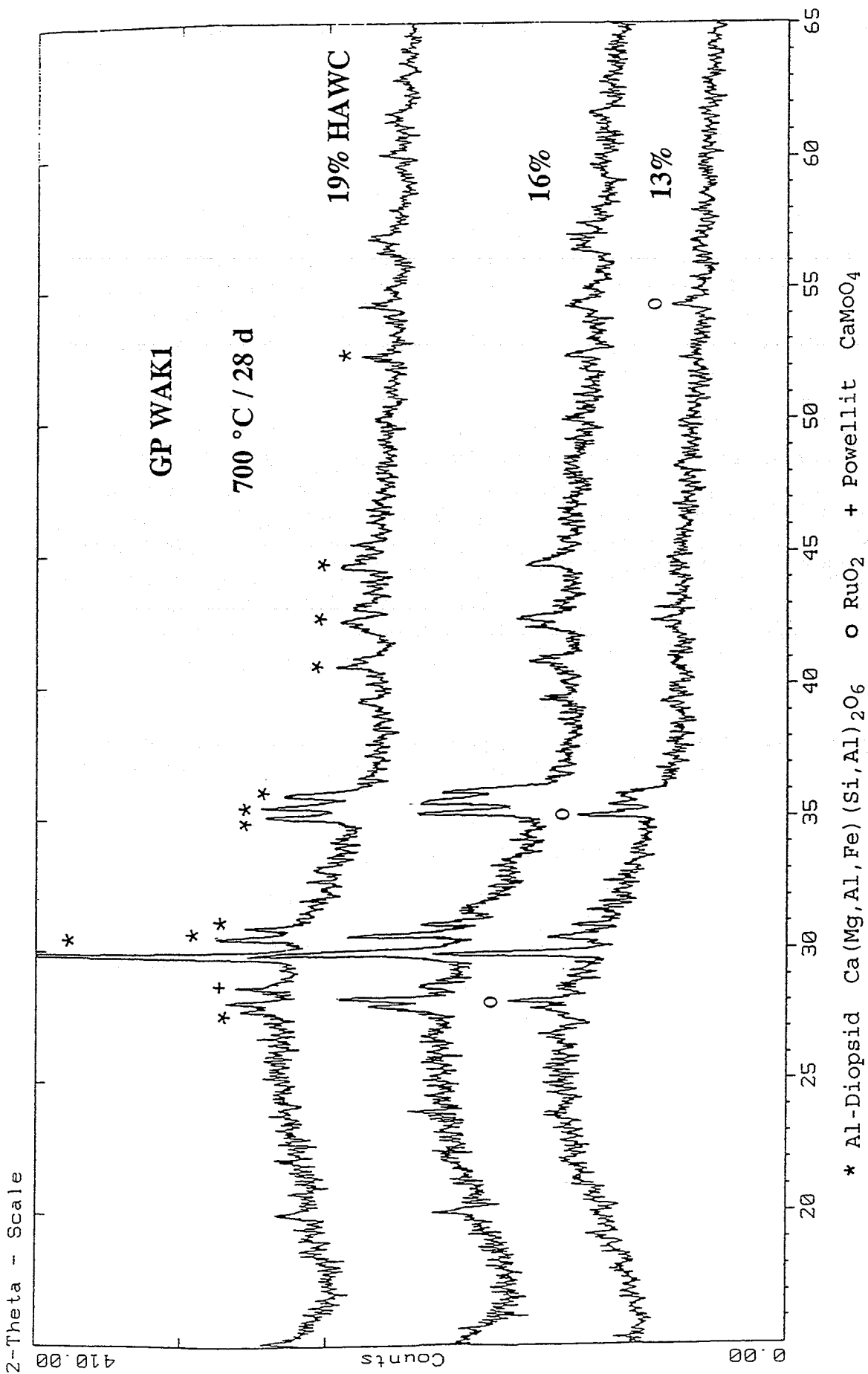


Abb. 19: Röntgenbeugungsdiagramme von Glasproben GP WAKI mit 13, 16 und 19 Gew.-% HAWC-Oxiden, die jeweils 28 Tage bei 700 °C getempert wurden.

Gewichtverlust bestimmt. Der Soxhlet-Test gewährleistet den ständigen Abtransport der in Lösung gegangenen Glasbestandteile und verhindert die Einstellung von Sättigungsbedingungen.

3.4.2 Ergebnisse der Auslauguntersuchungen

Den Verlauf der normierten Masseverluste N_L mit der Versuchszeit zeigt Abb. 20 für die Glasfritte GG WAK1, das Glasprodukt GP WAK1 mit 13, 16 und 19 Gew.-% HAWC-Oxiden und zum Vergleich mit dem COGEMA-Glas für das Glas R7T7. In den ersten 6 Tagen der Auslaugung steigt der Masseverlust bei allen Gläsern stark an, was auf die zu Beginn der Auslaugung starke Alkaliabgabe der Gläser zurückzuführen ist. Nach etwa dem 10. Tag erfolgt nur noch ein sehr langsamer, nahezu linearer Anstieg des Masseverlusts. In Tab. 9 sind die Mittelwerte der Korrosionsraten über 30 Tage angegeben.

Die Korrosionsrate der Glasfritte ist um ca. den Faktor 3 höher als bei den HAWC-haltigen Glasprodukten, obwohl die Fritte einen um etwa 4 Gew.-% niedrigeren Na_2O -Gehalt aufweist. Demnach bewirkt die Zugabe der HAWC-Oxide eine erhebliche Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit des Glases. Die unterschiedliche HAWC-Beladung hat dagegen keine Auswirkung auf das Korrosionsverhalten des Glasprodukts; die gemessenen Unterschiede der Korrosionsraten liegen noch innerhalb der Meßgenauigkeit. Die um ca. den Faktor 2 geringere Korrosionsrate des COGEMA-Glases R7T7 ist sicherlich auf den gegenüber dem GP WAK1 geringeren Alkaligehalt zurückzuführen. (Durch den geringeren Alkaligehalt ergibt sich allerdings auch eine deutlich höhere Viskosität der R7T7-Glasschmelze von 70 dPa·s bei 1150°C).

Tab. 9: Soxhlet-Korrosionsraten über 30 Tage von Glasfritte GG WAK1 und Glasprodukt GP WAK1 bei HAWC-Beladungen von 13, 16 und 19 Gew.-%. Zum Vergleich das COGEMA-Glas R7T7.

Glasprobe	Korrosionsrate R_L (g/m ² ·d)
GG WAK1	$1,6 \cdot 10^1$
GP WAK1 mit 13% HAWC-Ox.	4,2
" 16% "	5,0
" 19% "	5,9
R7 T7	2,6

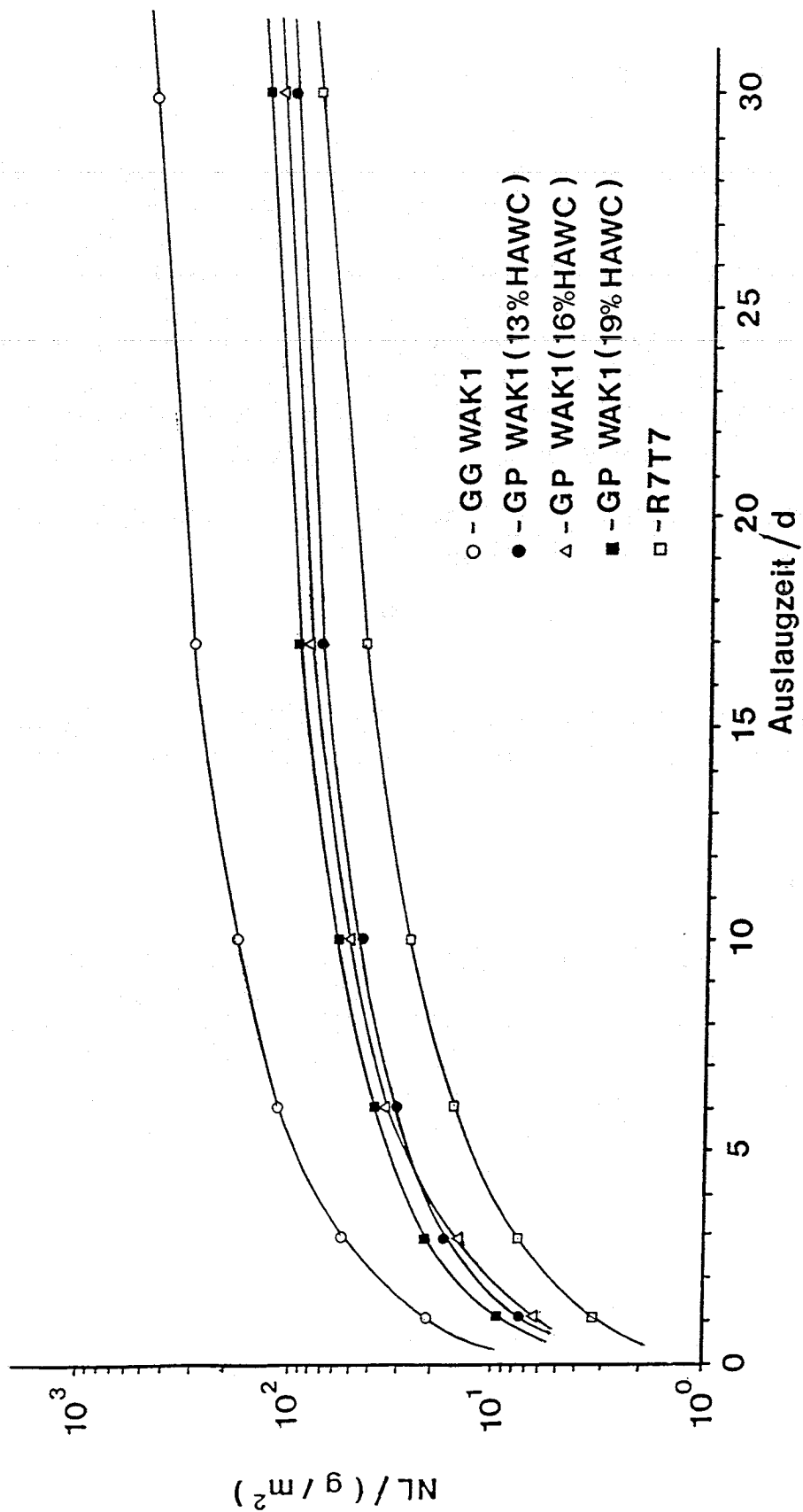


Abb. 20: Verlauf der normierten Masseverluste NL der Glasfritte GG WAK1 und des Glasprodukts GP WAK1 mit 13, 16 und 19 Gew.-% HAWC-Oxiden und zum Vergleich das COGEMA-Glas R7T7.

3.5. Transformations- und Erweichungstemperatur, thermischer Ausdehnungskoeffizient

3.5.1 Experimentelles

Die Bestimmung der Transformations- und Erweichungstemperatur sowie des thermischen Ausdehnungskoeffizienten erfolgte durch dilatometrische Messungen, bei denen die Längenänderung dL eines Glasstabes mit steigender Temperatur gemessen wird. Eine typische Ausdehnungskurve für Gläser zeigt Abb. 21. Aufgetragen ist das Verhältnis Längenänderung zu Anfangsprobengänge (dL/L_0) gegen die Temperatur ($^{\circ}C$). Bis zum Bereich des Transformationspunktes (T_g) dehnen sich die Gläser linear mit der Temperatur aus. Nach dem T_g -Punkt nimmt die Ausdehnung stark zu bis das Glas zu erweichen beginnt und die Messung beendet werden muß. Während der T_g -Punkt durch den Schnittpunkt der beiden angepaßten Geraden eindeutig definiert ist, ist die Festlegung des Erweichungspunktes T_p nicht eindeutig. In der Literatur ist der T_p -Punkt meist definiert als die Temperatur, bei der die Glasprobe die höchste Ausdehnung erreicht. Daneben wird bei Gläsern verschiedentlich auch die Deformationstemperatur M_g angegeben, die sich aus dem Schnittpunkt der beiden angepaßten Geraden in Abb. 21 ergibt.

Der mittlere lineare Ausdehnungskoeffizient α wird aus der Längenänderung der Gläser zwischen 100 und 400 $^{\circ}C$ nach der Gleichung berechnet:

$$\alpha_{dT} = 1/L_0 \cdot dL/dT$$

Für die Messungen mit einem Dilatometer der Fa. NETZSCH wurden Glasstäbe von 30 bis 50 mm Länge und etwa 4 mm Durchmesser verwendet. Die Aufheizrate der Glasproben betrug 5 $^{\circ}C/min$.

3.5.2 Ergebnisse

Den Verlauf der Längenänderung als Funktion der Temperatur zeigt beispielhaft Abb. 22 für das Glasprodukt GP WAK1 mit 16 Gew.-% HAWC-Oxiden. Aus den Dilatometerkurven wurden die in Tab. 10 angegebenen Transformations-, Deformations- und Erweichungstemperaturen (T_g , M_g , T_p) sowie die thermischen Ausdehnungskoeffizienten (α) aus jeweils 3 Messungen ermittelt. Mit steigender HAWC-Beladung sinken die charakteristischen Temperaturen infolge der Zunahme des Na_2O -Gehalts der Gläser. Die Erweichungstemperaturen T_p liegen um ca. 50 $^{\circ}C$ oberhalb der Transformationstemperaturen T_g .

Aus den Dilatometerkurven wurden die in Tab. 10 ebenfalls angegebenen thermischen Ausdehnungskoeffizienten α für den Temperaturbereich von 100 bis 400 $^{\circ}C$ berechnet. Die mit der HAWC-Beladung von 13 auf 19 Gew.-% etwas zunehmenden α -Koeffizienten und der vergleichsweise niedrige Koeffizient der Glasfritte bestätigen Angaben aus der Literatur, daß mit steigendem Alkaligehalt die Ausdehnung der Gläser zunimmt, da sich die Glasstruktur durch den Einbau der Alkalioxide auflockert.

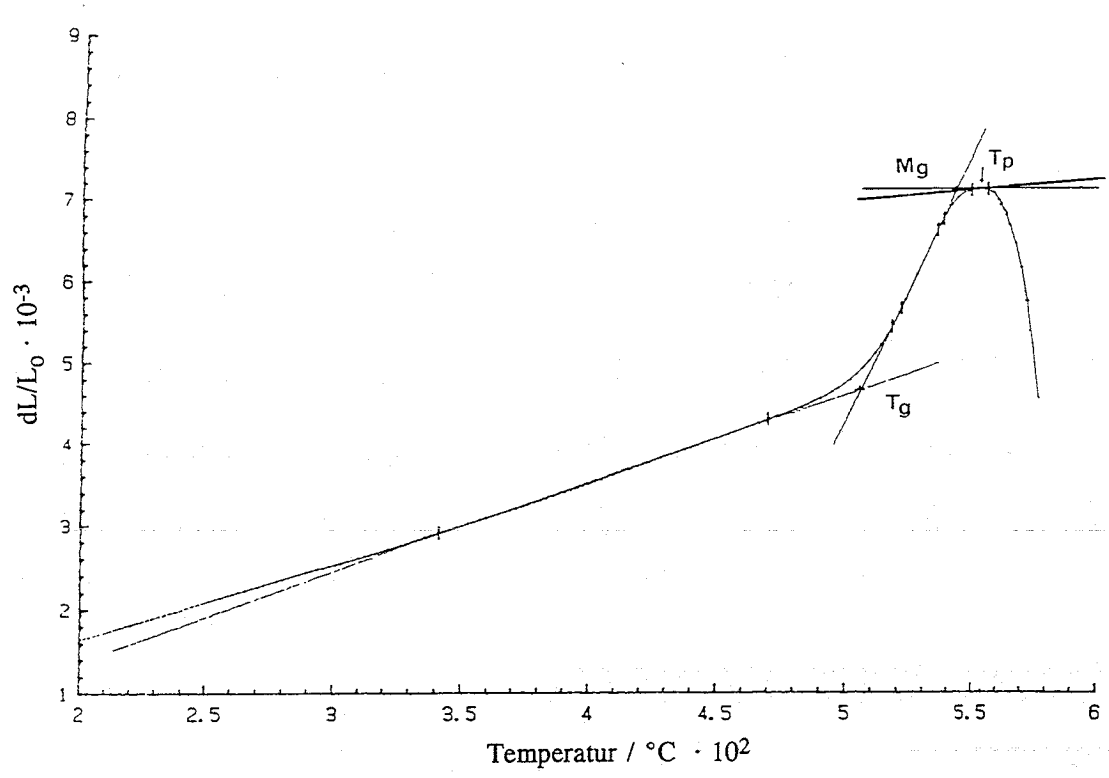


Abb. 21: Typischer Verlauf der Längenausdehnung bei Gläsern (Dilatometerkurve). Bestimmung der Transformations- (T_g), Deformations- (M_g) und Erweichungstemperatur (T_p).

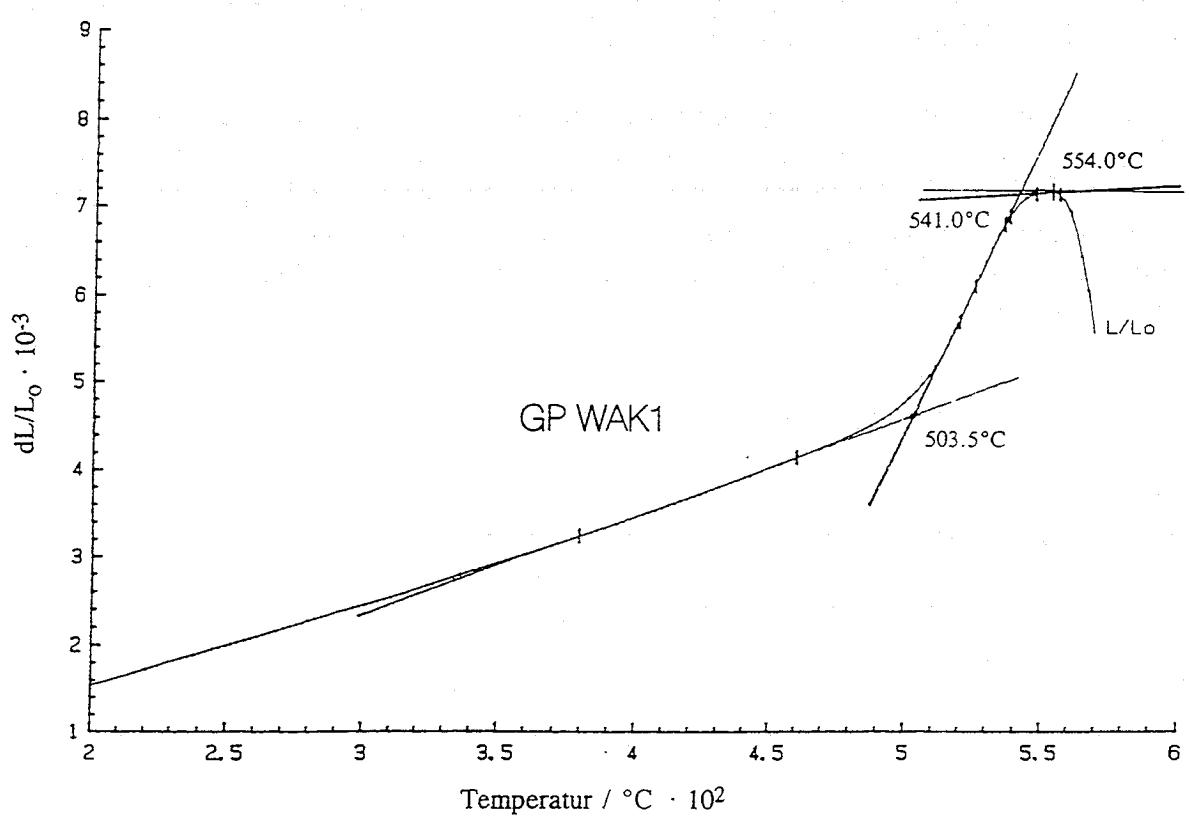


Abb. 22: Dilatometerkurve des Glasprodukts GP WAK1 mit 16 Gew.-% HAWC-Oxiden mit Angabe der T_g -, M_g - und T_p -Temperatur.

Tab. 10: Transformations-, Deformations- und Erweichungstemperatur (T_g , M_g , T_p) von Glasfritte GG WAK1 und Glasprodukt GP WAK1 sowie deren thermische Ausdehnungskoeffizienten (α) (Die Schwankungsbreiten liegen im Bereich $\pm 1,5$ °C bzw. $\pm 0,2 \cdot 10^{-6}/^\circ\text{C}$)

	T_g	M_g	T_p	α
GG WAK1	510,0	551,0	563,0 °C	$7,7 \cdot 10^{-6} / ^\circ\text{C}$
GP WAK1 (13 % HAWC)	506,0	543,5	555,0 °C	$9,4 \cdot 10^{-6} / ^\circ\text{C}$
GP WAK1 (16 % HAWC)	503,0	541,5	553,0 °C	$9,6 \cdot 10^{-6} / ^\circ\text{C}$
GP WAK1 (19 % HAWC)	498,5	529,5	545,0 °C	$10,0 \cdot 10^{-6} / ^\circ\text{C}$

3.6 Dichte bei RT und Dichte der Glasschmelze

3.6.1 Experimentelles

Die Dichte bei RT der Gläser wurde mit der Mohr'schen Waage bestimmt. Bei dieser Methode wird mit einer Analysenwaage das Gewicht von mehreren blasenfreien und spannungsfrei getemperten Probestücken zunächst an Luft und anschließend in destilliertem Wasser bestimmt. Aus dem Gewicht an Luft, der Gewichts Differenz Luft - Wasser und der Dichte des Wassers kann die Dichte der Probenstücke berechnet werden.

Für die Dichtemessungen an Glasschmelzen wurde die Kugeleintauchmethode verwendet. Dabei wird eine Platinkugel, die mit einem Platinfaden an einer Analysenwaage hängt, in der zu untersuchenden Glasschmelze vollständig eingetaucht und das Gewicht der Kugel als Funktion der Temperatur gemessen. Aus dem bekannten Kugelvolumen, das für die jeweilige Temperatur zu korrigieren ist, und der Gewichts Differenz Luft - Schmelze kann die Dichte der Glasschmelze berechnet werden.

3.6.2 Ergebnisse der Dichtemessungen bei RT

In Tab. 11 sind die Dichtewerte bei RT (23°C) für die Glasfritte und das Glasprodukt mit 13, 16 und 19 Gew.-% HAWC-Oxiden zusammengestellt (Mittelwerte von jeweils 5 Proben). Wie die angegebenen Dichtewerte zeigen, führt der HAWC-Oxidgehalt zu einem Anstieg der Dichte von nahezu $0,2 \text{ g/cm}^3$. Der relativ große Dichteunterschied zwischen Glasfritte und Glasprodukt kann dazu genutzt werden, die HAWC-Beladung der Gläser durch Dichtemessungen zu bestimmen. In Abb. 23 sind die Dichten bei RT von Glasfritte und Glasprodukten mit 5, 10, 13, 16 und 19 Gew.-% HAWC-Oxiden aufgetragen. Der lineare Anstieg der Dichte mit der Oxidbeladung bietet die Möglichkeit, den HAWC-Oxidgehalt von Glasproben z.B. aus technischen Verglasungskampagnen, aus deren Dichtewerten relativ genau ($\pm 0,5\%$) zu ermitteln.

Tab. 11: Dichte bei RT der Glasfritte GG WAK1 und des Glasprodukts GP WAK1

GG WAK1	$d = 2,480 \text{ g/cm}^3$	
GP WAK1 (13% HAWC)	$d = 2,621 \text{ g/cm}^3$	$\pm 0,003 \text{ g/cm}^3$
GP WAK1 (16% HAWC)	$d = 2,645 \text{ g/cm}^3$	
GP WAK1 (19% HAWC)	$d = 2,680 \text{ g/cm}^3$	

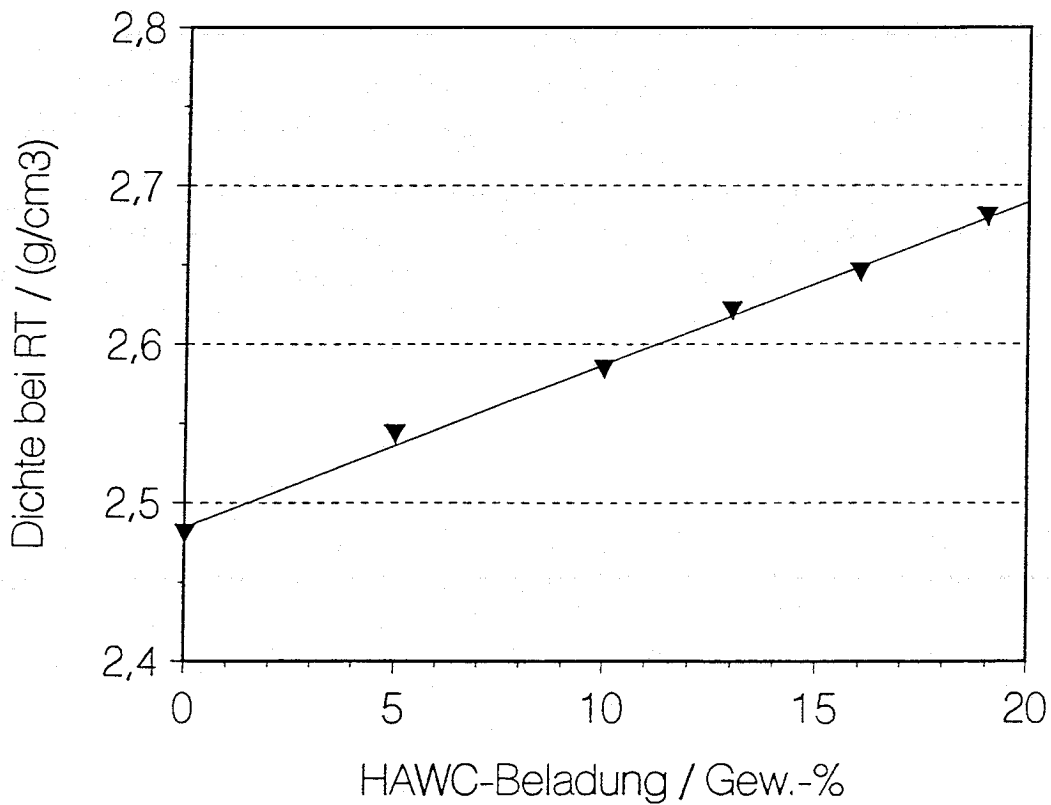


Abb. 23: Dichte des Glasprodukts GP WAK1 als Funktion der HAWC-Beladung.

3.6.3 Ergebnisse der Dichtemessung an Glasschmelzen

Den Verlauf der Dichte der Glasschmelzen von Glasfritte GG WAK1 und Glasprodukt GP WAK1 mit 16 Gew.-% HAWC-Oxiden als Funktion der Temperatur von ca. 900 bis 1200°C zeigt Abb. 24. Zum Vergleich ist auch der Verlauf bei der Glasfritte VG 98/12.2 und dem Glasprodukt GP 98/12.2, die kein Li₂O enthalten und daher eine höhere Dichte aufweisen, eingezeichnet. In dem gemessenen Temperaturbereich steigt die Dichte der Schmelzen linear an. Wie bei RT führt auch im Bereich der Schmelztemperaturen die HAWC-Beladung zu einem deutlichen Anstieg der Dichte von ca. 0,11 g/cm³. Bei der Schmelztemperatur von 1150°C weisen die Glasschmelzen eine um ca. 11 % geringere Dichte auf als das Glas bei RT. Demnach verlaufen die Dichtekurven für die Glasprodukte mit 13 und 19 Gew.-% HAWC-Oxiden um 0,02 bzw. 0,03 g/cm³ parallel verschoben unterhalb bzw. oberhalb der Dichtekurve für Glasprodukt mit 16% HAWC-Oxiden, bei einer Meßgenauigkeit von ± 0,01 g/cm³.

3.7 Verdampfungsverlust der Glasschmelze

3.7.1 Experimentelles

Der Gewichtsverlust der Glasschmelze wurde thermogravimetrisch mit der DTA/TG-Apparatur (STA 429, Fa. NETSCH) als Funktion der Schmelzzeit (bis zu 5 h) und der Schmelztemperatur (1000 bis 1250°C) untersucht. Die Probenmenge in den DTA-Tiegeln aus Al₂O₃ mit 6 mm Innendurchmesser betrug ca. 100 mg. Unterhalb 1000°C konnte wegen der geringen Gewichtsänderung der Verdampfungsverlust thermogravimetrisch nicht bestimmt werden. Zur Bestimmung der Verdampfungsverluste bei Temperaturen < 1000°C wurden Al₂O₃-Tiegel mit 15 mm Innendurchmesser, die ca. 5 g Glasprodukt enthielten, in auf 800, 900 und 1000°C vorgeheizte Öfen gestellt und nach 5 bis 45 Tagen der Verdampfungsverlust durch Wiegen ermittelt.

3.7.2 Ergebnisse

Den Verlauf des normierten Verdampfungsverlusts (mg/cm²) zeigt Abb. 25. als Funktion der Temperatur nach Schmelzzeiten von 2, 4 und 5 Stunden und Abb. 26 als Funktion der Zeit bei Schmelztemperaturen von 950, 1050, 1150 und 1250°C. Oberhalb 1050°C steigen die Verdampfungsverluste stark an, während unterhalb 1000°C die Verluste im Bereich der Nachweisgrenze liegen (Abb. 25). Wie aus der zeitabhängigen Darstellung in Abb. 26 zu erkennen ist, sind die Verdampfungsverluste nahezu linear von der Schmelzzeit abhängig.

Die gemessenen Verdampfungsverluste sind in guter Übereinstimmung mit denen anderer HAWC-Gläser; z.B. dem GP 98/12.2 (s. Abb. 27) und dem USA-Glas PNL 72-68 /8/, dessen zeitabhängiger Verdampfungsverlust bei 1100°C sich an passenden Stelle in die Kurvenschar des GP WAK1 in Abb. 26 einfügt, obwohl das Glas PNL 72-68 eine stark abweichende Zusammensetzung aufweist (hoher ZnO-Gehalt).

Messungen der Verdampfungsverluste am GP WAK1 mit 13 und 19 Gew.-% HAWC-Beladung wurden nicht durchgeführt, da aus früheren Messungen hervorgeht, daß die Verluste nahezu unabhängig vom HAWC-Gehalt sind und, wie das Glas PNL 72-68 zeigt, auch von der Glaszusammensetzung wenig beeinflusst werden. Zum Nachweis der geringen Wirkung des HAWC-

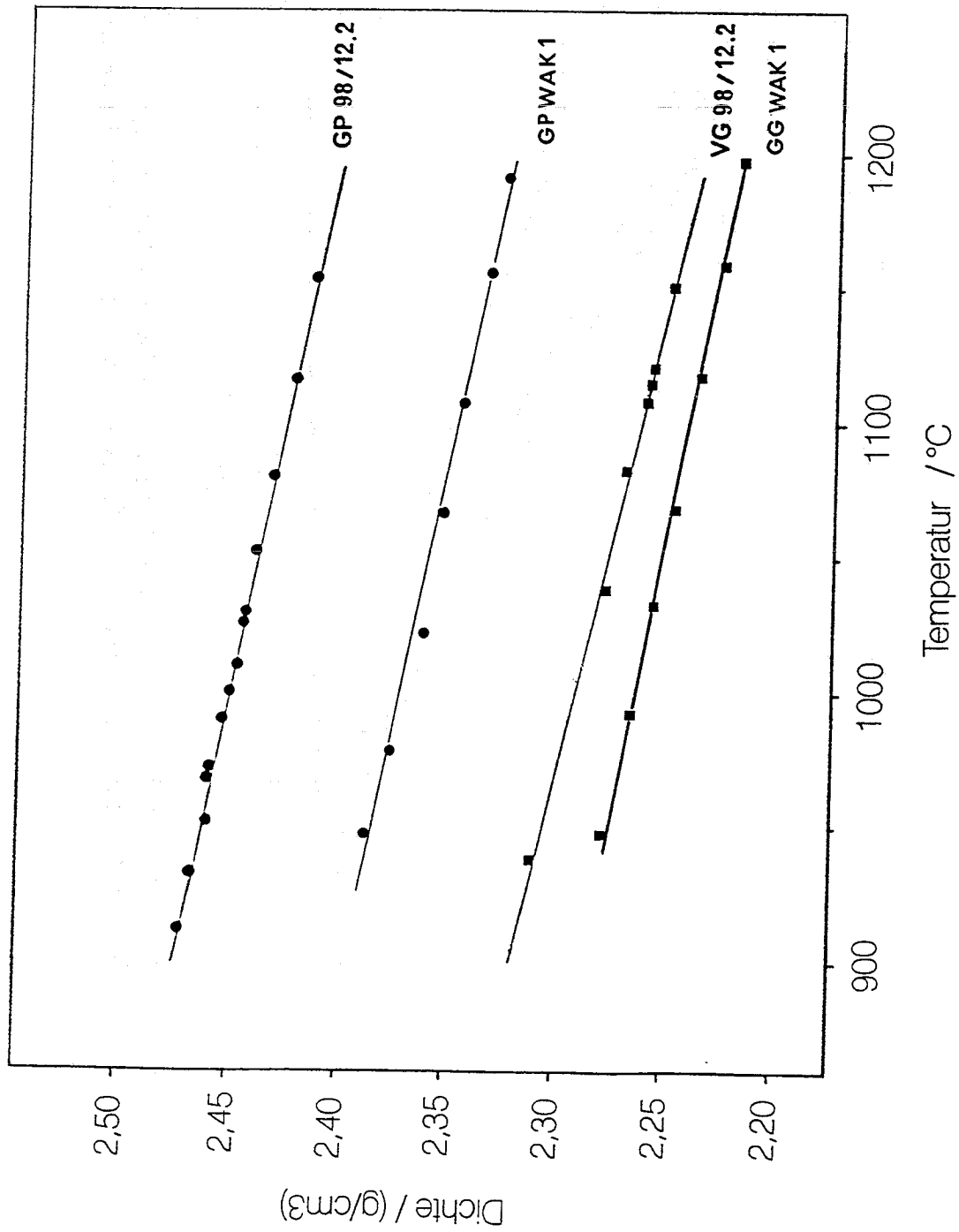


Abb. 24: Verlauf der Dichte bei den Schmelzen von Glasfritte GG WAK 1 und Glasprodukt GP WAK 1 als Funktion der Temperatur. Zum Vergleich der Verlauf bei der Glasfritte VG 98/12.2 und Glasprodukt GP 98/12.2.

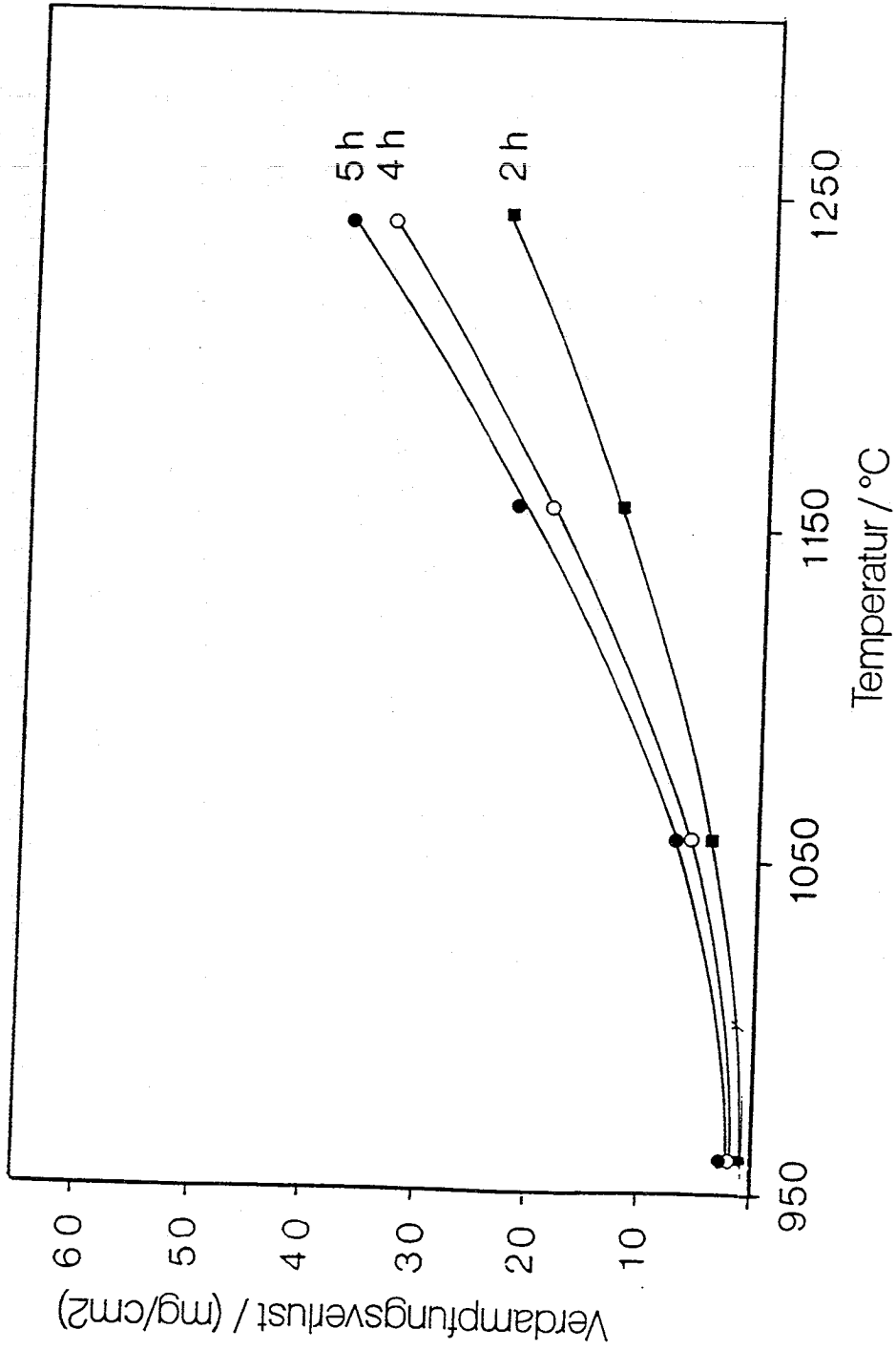


Abb. 25: Normierter Verdampfungsverlust der Glasschmelze GP WAK1 als Funktion der Temperatur nach verschiedenen Schmelzzeiten (thermogravimetrische Messungen).

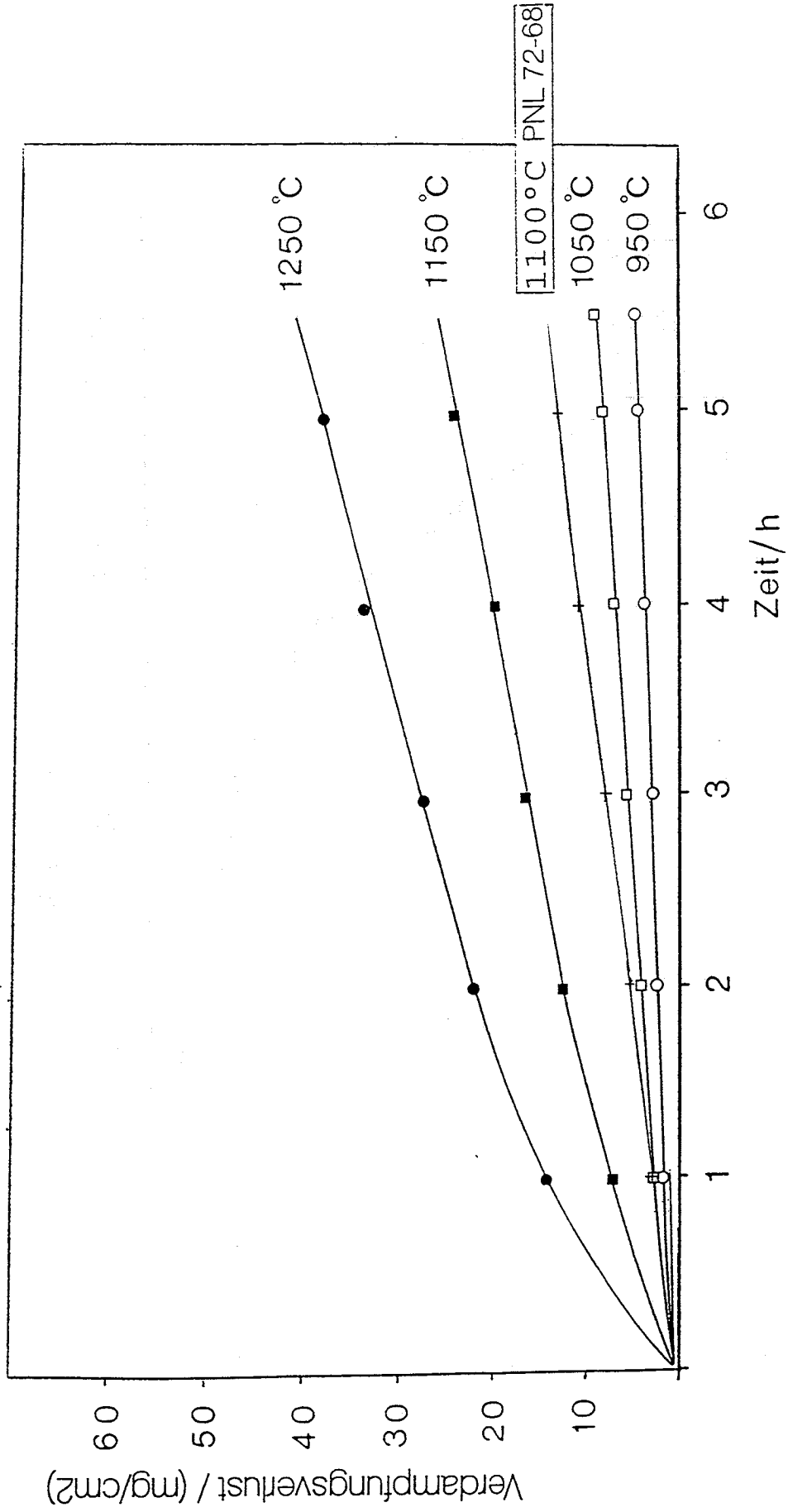


Abb. 26: Normierter Verdampfungsverlust der Glasschmelze GP WAK1 als Funktion der Schmelzzeit bei verschiedenen Temperaturen (thermogravimetrische Messungen).

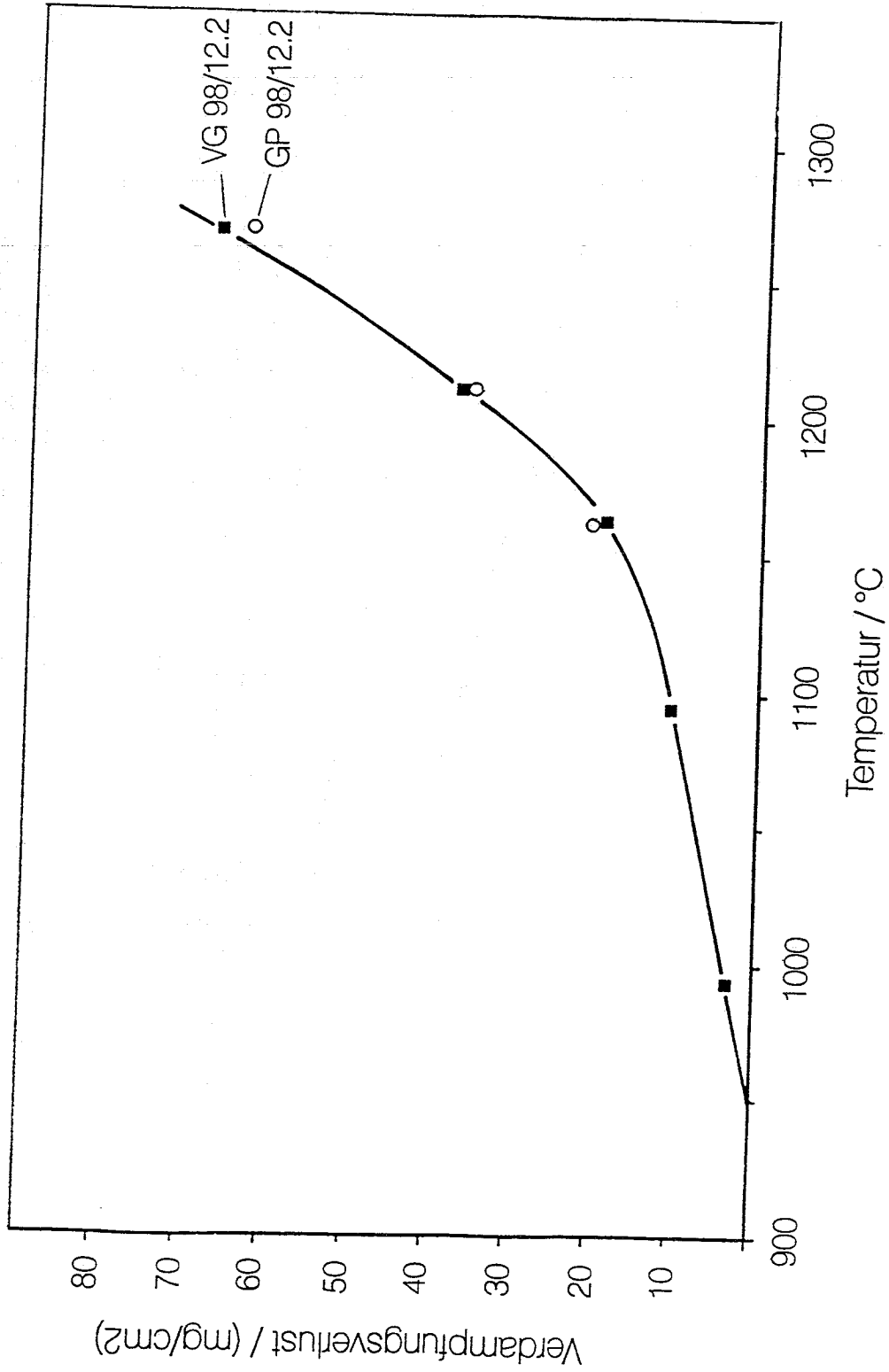


Abb. 27. Normierter Verdampfungsverlust der Glasfritte VG 98/12.2 und des Glasprodukts GP 98/12.2 nach 6 h Schmelzeit als Funktion der Temperatur.

Gehalts sind in Abb. 27 sind die normierten Verdampfungsverluste der Glasfritte VG 98/12.2 und des Glasprodukts GP 98/12.2 mit 15 Gew.-% HAWC-Oxiden als Funktion der Temperatur nach 6 Stunden Schmelzzeit aufgetragen. Trotz des Unterschieds im HAWC-Gehalt sind bis 1200°C die Verluste bei der Glasfritte und dem Glasprodukt nahezu gleich. Erst oberhalb 1200°C sind geringe Abweichungen zu erkennen.

In Abb. 28 sind die normierten Verdampfungsverluste für den Temperaturbereich zwischen 800 und 1000°C als Funktion der Zeit aufgetragen. Die Verluste steigen mit der Schmelzzeit linear an. Bei Erhöhung der Temperatur von 800 auf 900°C nehmen die Verluste um ca. den Faktor 4 und bei Erhöhung von 900 auf 1000°C um ca. den Faktor 7 zu. Die im Temperaturbereich < 1000°C gemessenen Verdampfungsverluste sind um etwa eine Größenordnung niedriger als die Verluste, die sich durch Extrapolation der thermogravimetrischen Werte bei 950 und 1050°C ergeben. Ursache dafür ist, daß sich bei sehr kleinen Gewichtsänderungen thermische Auftriebseffekte bei der Thermogravimetrie bemerkbar machen, was zu scheinbar höheren Verlusten im Bereich niedriger Temperaturen führt.

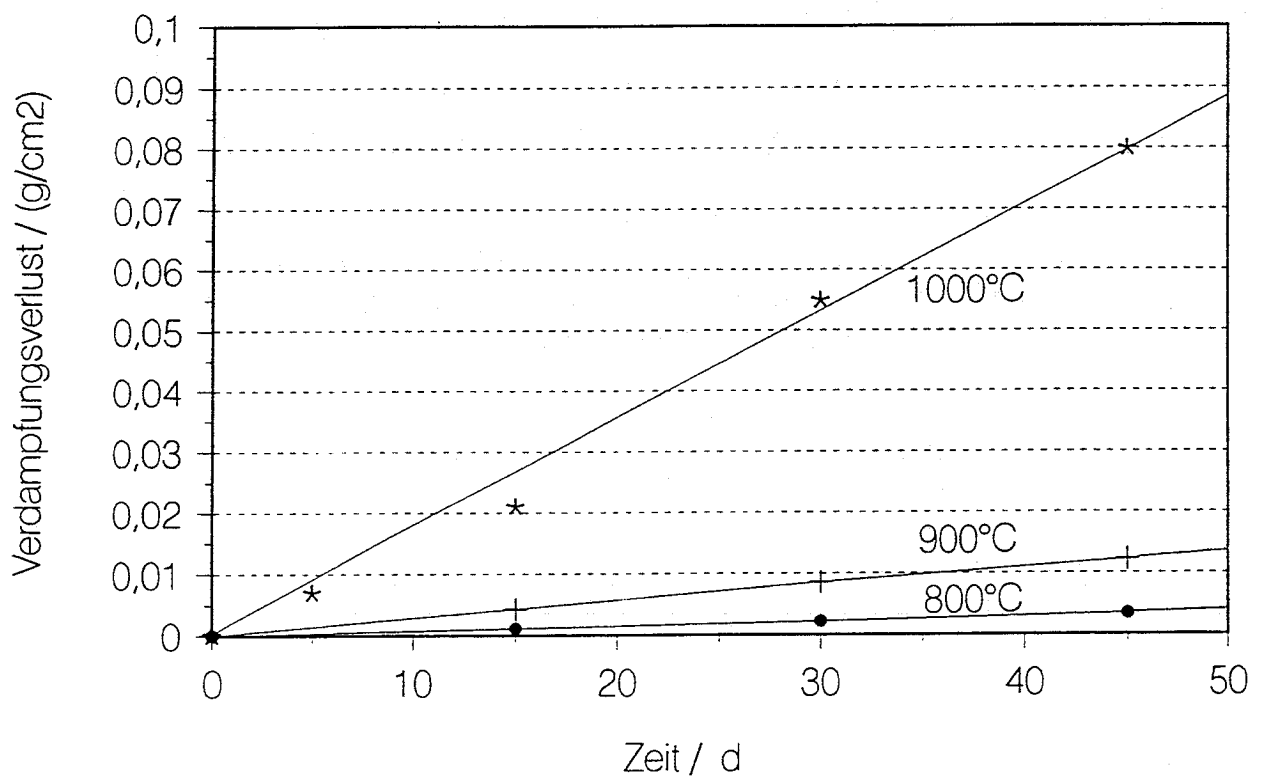


Abb. 28: Normierte Verdampfungsverluste der Glasschmelze GP WAK1 als Funktion der Schmelzzeit bei Temperaturen < 1000°C.

3.8 Wärmeleitfähigkeit

3.8.1 Experimentelles

Die Wärmeleitfähigkeit der Gläser wurde mit dem sog. Referenzkörperverfahren ermittelt. Die experimentelle Anordnung bei der verwendeten Meßapparatur der Fa. DYNATECH zeigt die Prinzipskizze in Abb. 29. Die zylindrische Glasprobe von ca. 25 mm Durchmesser und Länge befindet sich zwischen zwei identischen Referenzkörpern aus Pyrex 7740 mit bekannter Wärmeleitfähigkeit. Oben und unten an der Probe-Referenzkörpersäule befindet sich jeweils ein heizbarer Kupferblock, wobei der obere als Wärmequelle, der untere als Hilfsheizer dient, mit denen lineare Temperaturprofile eingestellt werden können. Die untere Wärmesenke besteht aus einer gekühlten Metallplatte. Referenz- und Probekörper enthalten je 2 Bohrungen zur Aufnahme von Thermoelementen. Der gesamte Aufbau ist von einem Mantelofen umgeben, in dem, zur Vermeidung von radialen Wärmefluß, ein lineares Temperaturprofil entsprechend der Probensäule eingestellt werden kann. Zur Messung der Wärmeleitfähigkeit bei der Temperatur T wird am oberen Kupferblock eine Temperatur T +40°C und am unteren Block T -40°C eingestellt und nach Erreichen eines stationären Zustands die Temperaturdifferenz in der Probe und den Referenzkörpern mit den Thermoelementen gemessen. Die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit der Probe erfolgt nach der Gleichung:

$$\lambda_{Pr} = 1/2 (\Delta x / \Delta T)_{Pr} [(\lambda \cdot \Delta T / \Delta x)_{R1} + (\lambda \cdot \Delta T / \Delta x)_{R2}]$$

λ_{Pr} = Wärmeleitfähigkeit der Probe

λ_{R1} = Wärmeleitfähigkeit des oberen Referenzkörpers

λ_{R2} = Wärmeleitfähigkeit des unteren Referenzkörpers
(bei identischen Referenzkörpern: $\lambda_{R1} = \lambda_{R2}$)

Δx_{Pr} = Abstand der Thermoelemente in der Probe

Δx_{R1} = Abstand der Thermoelemente im oberen Referenzkörper

Δx_{R2} = Abstand der Thermoelemente im unteren Referenzkörper

ΔT_{Pr} = Temperaturdifferenz in der Probe

ΔT_{R1} = Temperaturdifferenz im oberen Referenzkörper

ΔT_{R2} = Temperaturdifferenz im unteren Referenzkörper

Bei Glasproben ist der Meßbereich auf Temperaturen unterhalb der Erweichungstemperatur begrenzt. Da in der Aufheizphase starke Überschwingungen der eingestellten Temperatur stattfinden, wurden die Messungen an den WAK-Gläsern auf den Temperaturbereich bis 400°C beschränkt, um einen sicheren Abstand zur Erweichungstemperatur zu halten.

3.8.2 Ergebnisse

Den Verlauf der Wärmeleitfähigkeit (Mittelwerte aus 3 Messungen) für die Glasfritte GG WAK1 und das Glasprodukt GP WAK1 mit 16 Gew.-% HAWC-Oxid zwischen 125° und 400°C zeigt Abb. 30. Die Wärmeleitfähigkeit der Glasfritte liegt etwas niedriger als die des Glasprodukts. Dieser Unterschied kann dadurch erklärt werden, daß beim Glasprodukt durch

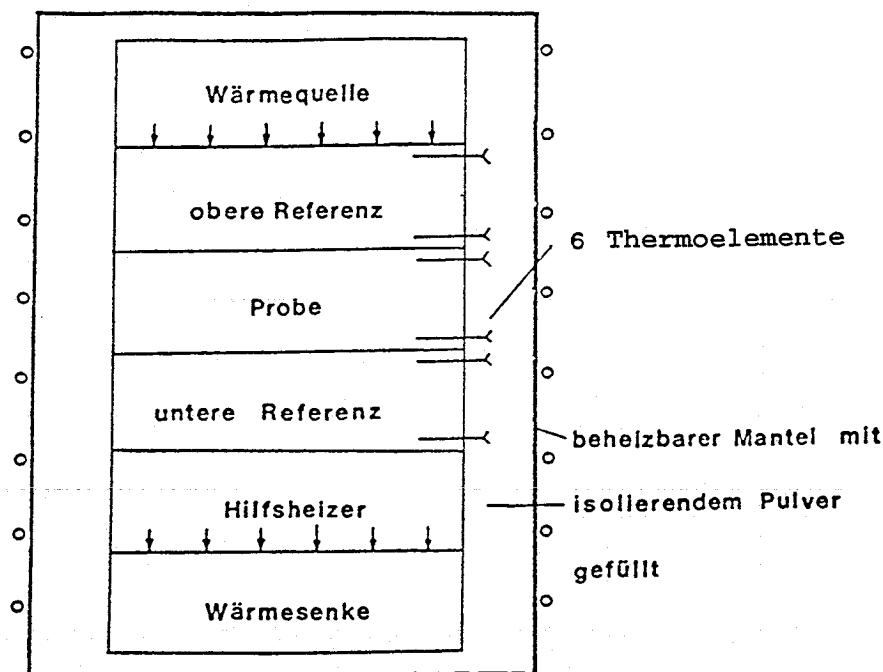


Abb. 29: Meßprinzip des Wärmeleitfähigkeitsmeßgeräts

die Zugabe der im HAWC enthaltenen Kationen eine Aufspaltung des Si-O- und B-O-Glasnetzwerkes stattfindet bzw. die Ungeordnetheit des Netzwerkes verstärkt wird /2/. Dadurch verschlechtert sich die Ausbreitung der Wärme, die in Form von "Gitterwellen" übertragen wird. Die ermittelten Wärmeleitfähigkeitswerte im Bereich von 1,1 bis 1,35 W/m°C zwischen 125 und 400°C sind in Übereinstimmung bzw. vergleichbar mit der Wärmeleitfähigkeit anderer HAWC- und auch konventioneller Gläser.

Untersuchungen der Wärmeleitfähigkeit von GP WAK1 mit 13 und 19 Gew.-% HAWC-Oxiden wurden wegen der geringen Unterschiede in der Wärmeleitfähigkeit zwischen Glasfritte und Glasprodukt, die teilweise innerhalb des Bereichs der Meßgenauigkeit der Meßmethode von $\pm 2-3\%$ liegen, nicht durchgeführt. In Abb. 31 ist der Bereich der Meßgenauigkeit für 2,5%, innerhalb dessen sich die Werte bei den Glasprodukten 13 und 19 % HAWC bewegen, mit eingezeichnet.

3.9. Spezifische Wärme

3.9.1 Experimentelles

Die Bestimmung der spezifischen Wärme (C_p) der Gläser wurde mit der DTA/DSC-Apparatur (Fa. NETZSCH) durchgeführt. Für kalorimetrische Messungen ist die Apparatur mit einem Platin-Ofen ausgerüstet, der ein besonders homogenes Temperaturfeld erzeugt. Die Eichung des Geräts erfolgte mit einem Saphir-Glasscheibe von 1 mm Dicke. Eine entsprechend Probenform wiesen auch die für Messungen verwendeten Glasproben von ca. 0,1 g Gewicht auf. Die Aufheizrate betrug 5°C/min. Die Meßgenauigkeit der C_p -Werte bei dieser dynamischen Methode liegt im Bereich von $\pm 3\%$.

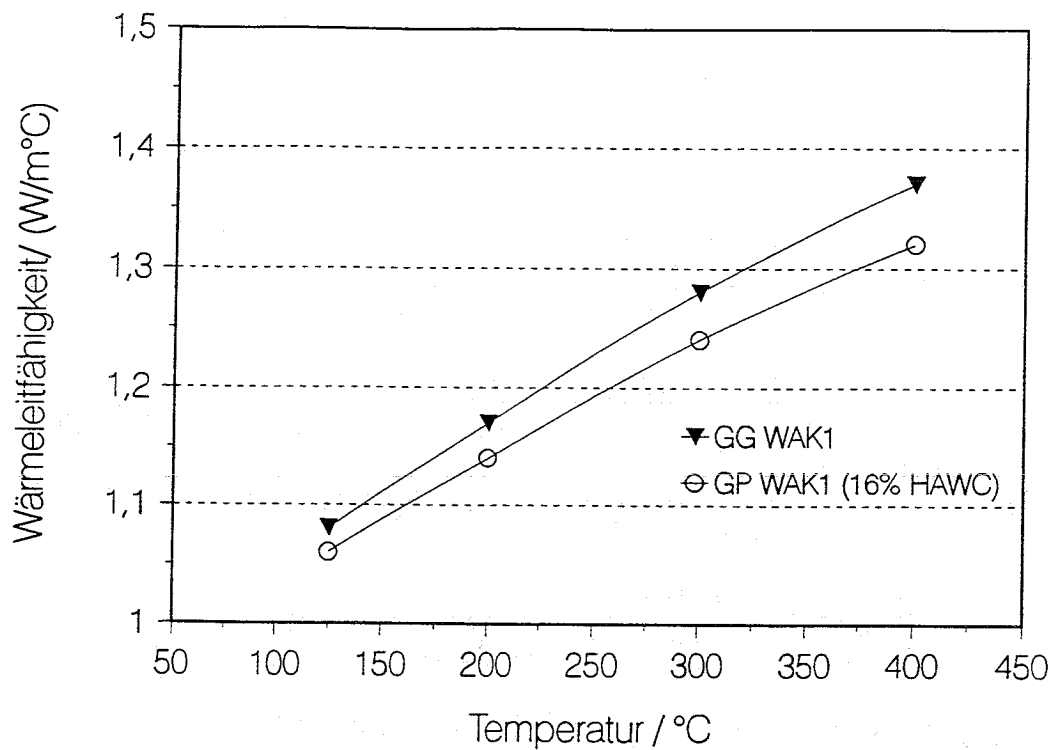


Abb. 30: Wärmeleitfähigkeit der Glasfritte GG WAK1 und des Glasprodukts GP WAK1 mit 16 Gew.-% HAWC-Oxiden als Funktion der Temperatur.

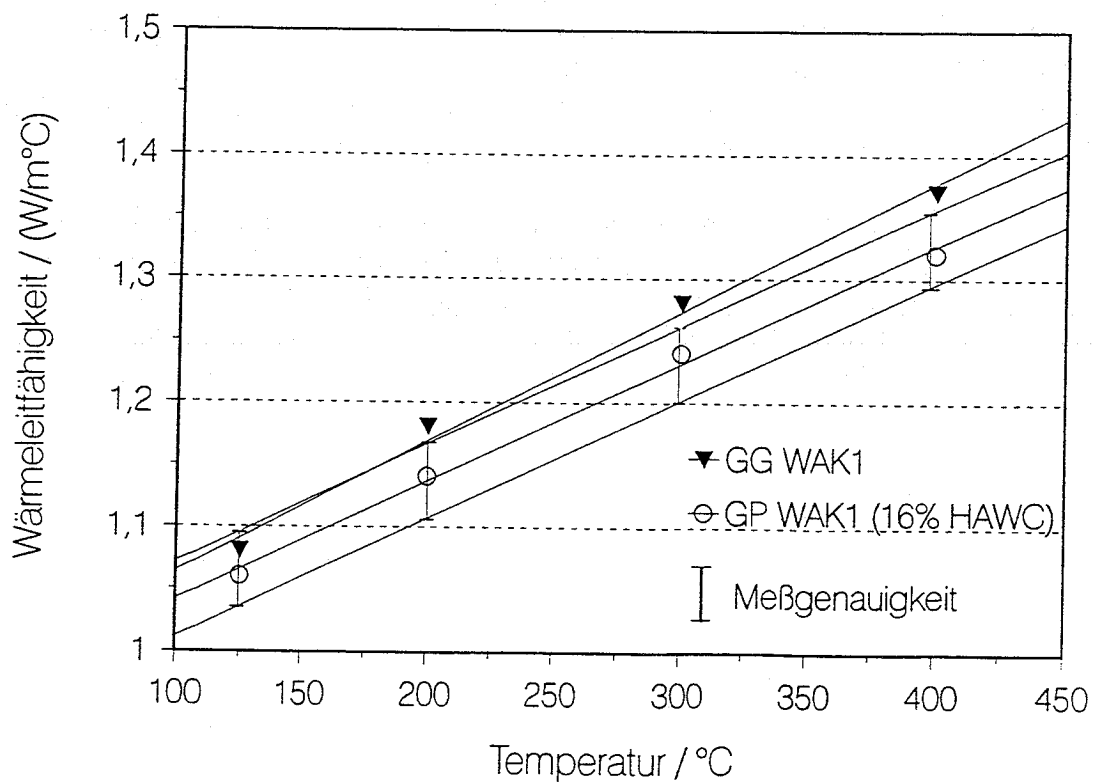


Abb. 31: Wärmeleitfähigkeit der Glasfritte GG WAK1 und des Glasprodukts GP WAK1 als Funktion der Temperatur mit Angabe des Bereichs der Meßgenauigkeit.

3.9.2 Ergebnisse

Den Verlauf der spezifischen Wärme von Glasfritte GG WAK1 und Glasprodukt GP WAK1 mit 16 GEW.-% HAWC als Funktion der Temperatur bis 850°C zeigt Abb. 32. Einzelne Cp-Werte für den Temperaturbereich bis 600°C sind in Tab. 12 angegeben. Oberhalb etwa 550°C, der Erweichungstemperatur, ist eine Bestimmung der spezifischen Wärme nicht mehr sinnvoll, da sich andere Effekte, insbesondere die beginnende Erweichung und anschließende Kristallisation der Gläser bemerkbar machen und überlagern. Am Tg-Punkt von ca. 500°C erfolgt ein steiler Anstieg der spezifischen Wärme bis zum Erreichen des Erweichungspunktes. Die geringen Unterschiede der Cp-Werte von Glasfritte und Glasprodukt liegen noch innerhalb des Bereichs der Meßgenauigkeit von $\pm 3\%$. Die ermittelten Werte von ca. 0,95 J/(g°K) bei 100°C und von ca. 1,35 J/(g°K) bei 500°C sind in Übereinstimmung mit den Werten anderer HAW- und kommerzieller Gläser /2/. Größere Unterschiede bei den Cp-Werten von Borosilikatgläsern sind nur dann zu erwarten, wenn deren Gehalt an schweren oder leichten Atomen (z.B. Pb, Li) stark erhöht wird.

Tab. 12: Spezifische Wärme (Cp) der Glasfritte GG WAK1 und des Glasprodukts GP WAK1 mit 16 Gew.-% HAWC-Oxiden

Temperatur (°C)	Spezifische Wärme Cp (J/g °K)	
	GG WAK1	GP WAK1
100	0,96	0,92
200	1,09	1,03
300	1,17	1,12
400	1,23	1,21
500	1,34	1,38
600	1,85	2,03

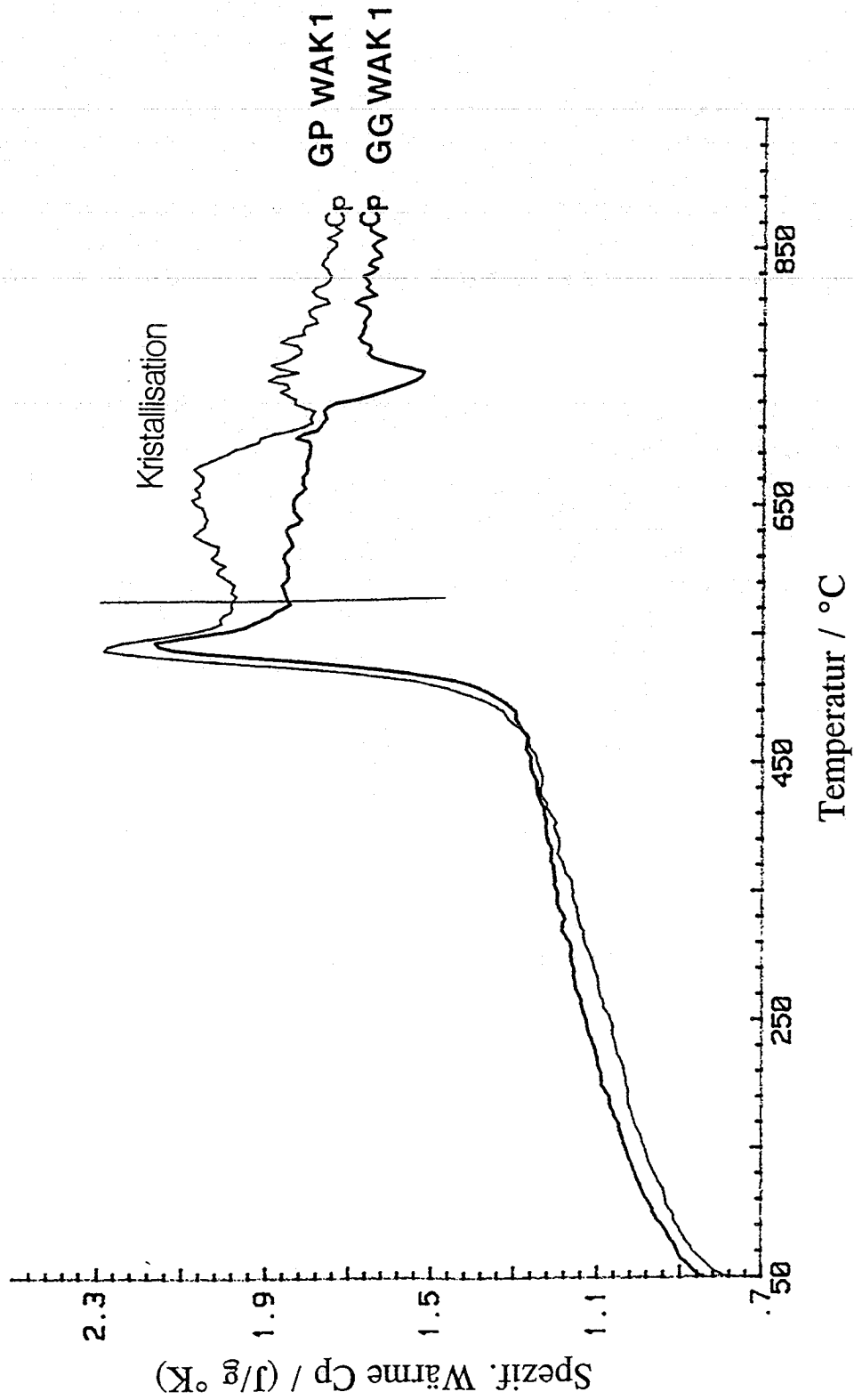


Abb. 32: Verlauf der spezifischen Wärme bei der Glasfritte GG WAK1 und dem Glasprodukt GP WAK1 als Funktion der Temperatur (DSC-Messungen).

3.10 Korrosionsverhalten des Glasprodukts GP WAK1 in Salzlagen

3.10.1 Einleitung

Am Glasprodukt GP WAK1 mit 16 Gew.-% simulierten WAK-HAWC-Oxiden wurden Korrosionsexperimente durchgeführt, mit dem Ziel, Voraussagen zur Langzeitbeständigkeit des Borsilikatglases in einem Endlager (Salzformation) zu machen und Einblick in den Mechanismus der Glaskorrosion und der Freisetzung einzelner Glasbestandteile in die Salzlösungen zu erhalten. Die Experimente wurden entsprechend den am HMI durchgeführten Korrosionsexperimenten mit dem COGEMA-Glas R7T7 durchgeführt, um das Korrosionsverhalten des GP WAK1 mit dem des COGEMA-Glases vergleichen zu können. Zur Reduzierung des experimentellen Aufwandes wurde jedoch die Anzahl der zu variierenden Versuchsparameter gegenüber dem HMI-Programm etwas reduziert; dies betrifft insbesondere die Anzahl der verschiedenen Salzlösungen, der Verhältnisse Probenoberfläche zu Lösungsvolumen (S/V) und die Anzahl der Versuchstemperaturen.

3.10.2 Experimentelles

Folgende Versuchsbedingungen wurden festgelegt:

- Salzlösungen: Lösung 1 (hohe $MgCl_2$ -Konzentration)
 Lösung 3 (hohe NaCl-Konzentration)
- Versuchstemperatur: 110° und 190°C
- Verhältnis Probenoberfläche / Lösungsvolumen (S/V): 1000 und 10000 m^{-1}
- Versuchszeiten: bei T= 190°C: 15 d, 28 d, 56 d, 112 d, 1 a, 2 a, 3 a
 bei T= 110°C: 112 d, 1 a, 2 a, 3 a

Die chemischen Zusammensetzungen der Salzlösungen sind in Tab.13 angegeben. Das Glasprodukt GP WAK1 wurde durch Aufschmelzen eines Gemenges aus Laborglasfritte und 16 % HAWC-Oxiden (mit Uran) bei 1150°C über 3 Stunden hergestellt. Für die Korrosionsversuche wurden am HMI entwickelte Autoklaven aus V4A-Stahl verwendet. Diese Autoklaven enthielten, im Gegensatz zu früheren Experimenten mit dem COGEMA-Glas, anstelle eines Innenbehälters aus Teflon einen Behälter aus Tantal mit Graphit-Dichtungsring. Durch die Verwendung von Tantal sollte ausgeschlossen werden, daß im Teflon enthaltenes Fluor in Lösung geht und den pH-Wert der Salzlösungen beeinflusst.

Wegen der großen S/V-Verhältnisse müssen Glaspulver als Probenmaterial eingesetzt werden. Für das Verhältnis $S/V=1000 m^{-1}$ wurde die Kornfraktion 200 - 280 μm gewählt und für das Verhältnis $S/V=10000 m^{-1}$ die Fraktion 71 - 100 μm . Die Pulver wurden in Alkohol und destilliertem Wasser gewaschen. Die spezifische Oberfläche dieser Glaspulver ist aus BET-Messungen und stereologischen Analysen bekannt. Bei Lösungsvolumina von 25 ml in den Autoklaven betrug die eingesetzte Glaspulvermenge 1,26 g bei $S/V=1000 m^{-1}$ und 4,79 g bei $S/V=10000 m^{-1}$. Zusätzlich wurden in jeden zweiten Autoklaven (Doppelversuche) ein Glaschip von $10 \cdot 10 \cdot 2$ mm zugegeben, der sich in einem Probenhalter über dem am Boden des Autoklaven

Tab. 13: Chemische Zusammensetzung von Salzlösung 1 und 3

Chemische Zusammensetzung in Mol / 1000 Mol H ₂ O						
	NaCl	MgCl ₂	MgSO ₄	CaSO ₄	KCl	K ₂ SO ₄
Lösung 1	6,8	77,3	3,2	-	17,4	-
Lösung 3	108,7	-	0,33	0,38	-	0,33

liegenden Glaspulvers befindet. Dieser Glaschip dient zur Untersuchung der Korrosionsschichten auf der Glasoberfläche vor allem mit elektronenoptischen Methoden. Die Herstellung der Salzlösungen 1 und 3 erfolgte nach den Vorgaben des "Arbeitskreises HAW-Produkte des BMFT", Stellungnahme Nr.3, Februar 1986. Die mit Glaspulver, Glaschip, Salzlösung und festen Salzen zur Nachsättigung beschickten Autoklaven wurden für die vorgesehene Versuchszeit in Trockenschränken mit der vorgegebenen Temperatur gestellt. Die Dichtheit der Autoklaven wurde in regelmäßigen Abständen durch Wägung des Autoklaven ermittelt. Wenn der Flüssigkeitsverlust etwa 2 g erreichte, wurde der Autoklav geöffnet, mit Wasser das Anfangsgewicht wieder eingestellt und der Versuch fortgesetzt. Bei den über 3 Jahre durchgeführten Versuchen hatten nur 8 Autoklaven Wasserverluste im Bereich von 1,5 bis 2 g. Nach Erreichen der gewünschten Versuchszeit wird der Autoklav auf ca. 70 bis 80°C abgekühlt, dann geöffnet und die Salzlösung durch eine Spritze mit 0,45 µm Filter entnommen. Eine zunächst durchgeführte 2. Filtration durch ein 18 Å-Filter wurde aufgegeben, da sich keine Unterschiede in den Element-Konzentrationen zwischen ein- und zweimal filtrierte Lösungen ergaben.

3.10.3 Analytik

Die Konzentrationen folgender Elemente wurden in den Salzlösungen mittels ICP-AES, ICP-MS und AAS bestimmt:

- Glasfrittenbestandteile: Si, B, Li und Ca (Ca nur bei Lösung 1)
- Spaltprodukte: Mn, Mo, Sr, La, Pr, Nd, mit ICP-MS: U, mit AAS: Cs.

Zur Analyse mit der ICP-AES wurden die Lösungen um den Faktor 10 (bezogen auf das Gewicht der Lösung) verdünnt mit 0,1 molarer HNO₃. Die Si-Bestimmungen wurden an mit destilliertem Wasser verdünnten Lösungen durchgeführt. Für Analysen mit der ICP-MS müßten die Salzlösungen um den Faktor 100 bis 1000 verdünnt werden.

Die Meßgenauigkeit der Analytik wurde durch wiederholte Referenzmessungen an Salzlösungen, denen definierte Mengen der verschiedenen Elemente zugegeben werden, überprüft. Die relativen Standardabweichungen für die einzelnen Elemente lagen überwiegend im Bereich < 2,5%. Nur bei Pr wurden sehr hohe Standardabweichungen festgestellt und daher sollte dieses Element nicht in die Auswertung mit einbezogen werden.

Der pH-Wert der unverdünnten Auslauglösungen wurde mit einer ORION Glaselektrode gemessen. Da die Meßwerte durch ein am Stromschlüssel auftretendes Potential verfälscht werden,

müssen diese Meßwerte korrigiert werden. Aus den von Grambow und Müller /9/ gemessenen Potentialen kann für jede Lösung ein Δ pH bestimmt werden. Diese betragen bei

- Lösung 1: Δ pH = 1,5

- Lösung 3: Δ pH = 0,4

Die Δ pH-Werte müssen zu den mit der Glaselektrode gemessenen pH-Werten hinzuaddiert werden.

3.10.4 Ergebnisse der Korrosionsuntersuchungen und Diskussion

In den Tab. 14a bis 20a sind die Analysenergebnisse der 1/10 verdünnten Auslauglösungen und die pH-Werte der konzentrierten Lösungen bei 190°C Korrosionstemperatur für Versuchszeiten von 15 Tagen bis zu 3 Jahren und in den Tab. 21a bis 24a bei 110°C für Versuchszeiten von 112 Tagen bis 3 Jahre zusammengestellt. Die angegebenen Werte müssen mit dem Faktor 12,5 bei Lösung 1 und 11,8 bei Lösung 3 multipliziert werden, um die Elementkonzentrationen in den konzentrierten Auslauglösungen zu erhalten. Bei Lösung 3 fehlen bzw. sind nur teilweise vorhanden, die Daten für die Seltenen Erden, U, Mn und Ca, da deren Konzentrationen unterhalb oder im Bereich der Nachweisgrenze liegen, bzw. Ca durch Zugabe von CaSO_4 in der Lösung bereits enthalten ist.

Aus den gemessenen Elementkonzentrationen wurden die normalisierten Masseverluste NL (g/m^2) berechnet, um das Auslaugverhalten der verschiedenen Elemente vergleichen zu können:

$$NL_i = \frac{c_i \text{ (g/g Lösung)} \cdot V \text{ (m}^3) \cdot \rho \text{ (g/m}^3)}{n_i \text{ (g/g Glas)} \cdot S \text{ (m}^2)}$$

c_i = Konzentration des gemessenen Elements (i) in der Lösung

n_i = Anteil des Elements (i) im Glas

ρ = Dichte der Lösung

V = Lösungsvolumen

S = Probenoberfläche

In den Tab. 14b bis 24b sind die normalisierten Masseverluste (NL) bei 190°C und bei 110°C angegeben. Bei kongruenter Auflösung des Glases müßten die NL-Werte für alle Elemente gleich sein. Dies würde voraussetzen, daß alle Elemente nach der Freisetzung aus dem Glas nicht an der Bildung fester Korrosionsprodukte beteiligt und auch nicht in der Korrosion- oder Diffusionsschicht an der Glasoberfläche zurückgehalten werden.

In Abb. 35a - d und 38a - d sind in doppel-logarithmischer Darstellung die normierten Masseverluste NL (g/m^2) gegen die Zeit (Tage) bei 190° und 110°C für verschiedene Elemente aufgetragen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit der Darstellungen wurden in den Abbildungen einige Elemente weggelassen.

3.10.4.1 pH-Wert

Der pH-Wert der wäßrigen Phase ist eine wichtige Variable zur Beschreibung des chemischen Milieus im Nahfeld eines Endlagers. In Abb.33 und 34 ist der Verlauf der korrigierten pH-Werte bei Korrosion des Glasprodukts GP WAK1 in Lösung 1 und 3 bei 190° und 110°C für $S/V = 1000$ und 10000 m^{-1} als Funktion der Korrosionszeit aufgetragen.

Bei der Korrosion in **Lösung 1** werden die pH-Werte mit der Zeit kleiner, d.h. die Lösungen werden durch die Auflösung des Glases zunehmend sauer. Bei 190°C und einem S/V -Verhältnis von 10000 m^{-1} sinkt der pH-Wert nach 112 Tagen von $\text{pH}=6,2$ (pH-Wert der Lösung 1) auf 3,7 und bleibt dann bis 3 Jahre nahezu konstant. Beim niedrigeren S/V -Verhältnis von 1000 m^{-1} zeigt der pH einen ähnlichen Verlauf mit der Korrosionszeit, jedoch ist die Abnahme des pH deutlich geringer. Nach 112 Tagen erreicht der pH den niedrigsten Wert von $\text{pH}=4,8$. Bei der Korrosionstemperatur von 110°C, bei der die pH-Werte nur im Zeitraum zwischen 112 Tagen und 3 Jahren bestimmt wurden, sind die Änderungen des pH und die Unterschiede der pH-Werte für die beiden S/V -Verhältnisse wesentlich geringer als bei 190°C. Bei $S/V=10000 \text{ m}^{-1}$ sinkt der pH-Wert nach 112 Tagen auf ca. $\text{pH}=5$ und bei $S/V=1000 \text{ m}^{-1}$ auf $\text{pH}=5,3$ und bleibt dann jeweils konstant. Die Abnahme des pH in der MgCl_2 -reichen Lösung 1 wird durch die Bildung von Mg-Silikaten, z.B. Saponite und Montmorillonite, erklärt und bei der Bildung dieser Korrosionsprodukte entsteht H_3O^+ und der pH der Lösung sinkt /10/.

Bei Korrosion des Glases in der NaCl-reichen **Lösung 3**, die nur wenig MgCl_2 enthält (0,02 molal) verändert sich der pH in entgegengesetzter Richtung, d.h. die Lösungen 3 werden mit der Zeit zunehmend alkalisch. Bei 190°C und $S/V=1000 \text{ m}^{-1}$ steigt der pH-Wert langsam an und nähert sich nach 3 Jahren dem pH von 7. Beim größeren S/V -Verhältnis von 10000 m^{-1} steigt der pH-Wert in den ersten 28 Tagen stark an bis in den alkalischen Bereich von $\text{pH} = 7,8$, bleibt dann zunächst konstant und erreicht nach 1 Jahr den höchsten Wert von $\text{pH}=8,5$. Bei der Korrosionstemperatur von 110°C zeigt dagegen der pH-Wert für beide S/V -Verhältnisse einen vergleichbaren Verlauf. Nach 3 Jahren erreicht der pH den höchsten Wert von $\text{pH}=8,5$ bei $S/V=10000 \text{ m}^{-1}$ bzw. von $\text{pH}=8,2$ bei $S/V=1000 \text{ m}^{-1}$. Bei der Korrosion in Lösung 3 wird das in der Lösung vorhandene Mg innerhalb weniger Tage verbraucht und anschließend steigt der pH infolge der Abgabe von Alkalien aus der Glasoberfläche /11/.

Wie nachfolgend beschrieben, haben die im Verlauf der Glaskorrosion sich einstellenden unterschiedlichen pH-Werte in den Lösungen 1 und 3 starke Auswirkung auf die Konzentrationen der verschiedenen Elemente in den Auslauglösungen bzw. auf den Verlauf deren normalisierte Masseverluste.

3.10.4.2 Korrosionsverhalten in Lösung 1 bei 190°C

Den Verlauf der normalisierten Masseverluste in Lösung 1 bei 190°C und $S/V=1000 \text{ m}^{-1}$ als Funktion der Reaktionszeit zeigt Abb. 35a. Mit Ausnahme von Si ergeben die für verschiedene Elemente aufgetragenen Masseverluste eine Schar paralleler Kurven mit einer Steigung von ca. 0,5. Den geringsten und nahezu konstanten Masseverlust zeigt das Si, da es aufgrund seiner geringen Löslichkeit und dem großen S/V -Verhältnis in wenigen Tagen die Sättigungskonzentration von ca. 40 mg/l erreicht hat. Die höchsten Verluste weist das Li auf, während die NL-Werte von Cs, Sr, B, Ca, Mo und den übrigen Elementen (U, Nd) deutlich niedriger liegen. Diese Unterschiede in den normalisierten Masseverlusten zeigen, daß sich das Glas nicht kon-

pH in Lösung 1 und 3 bei 190°C

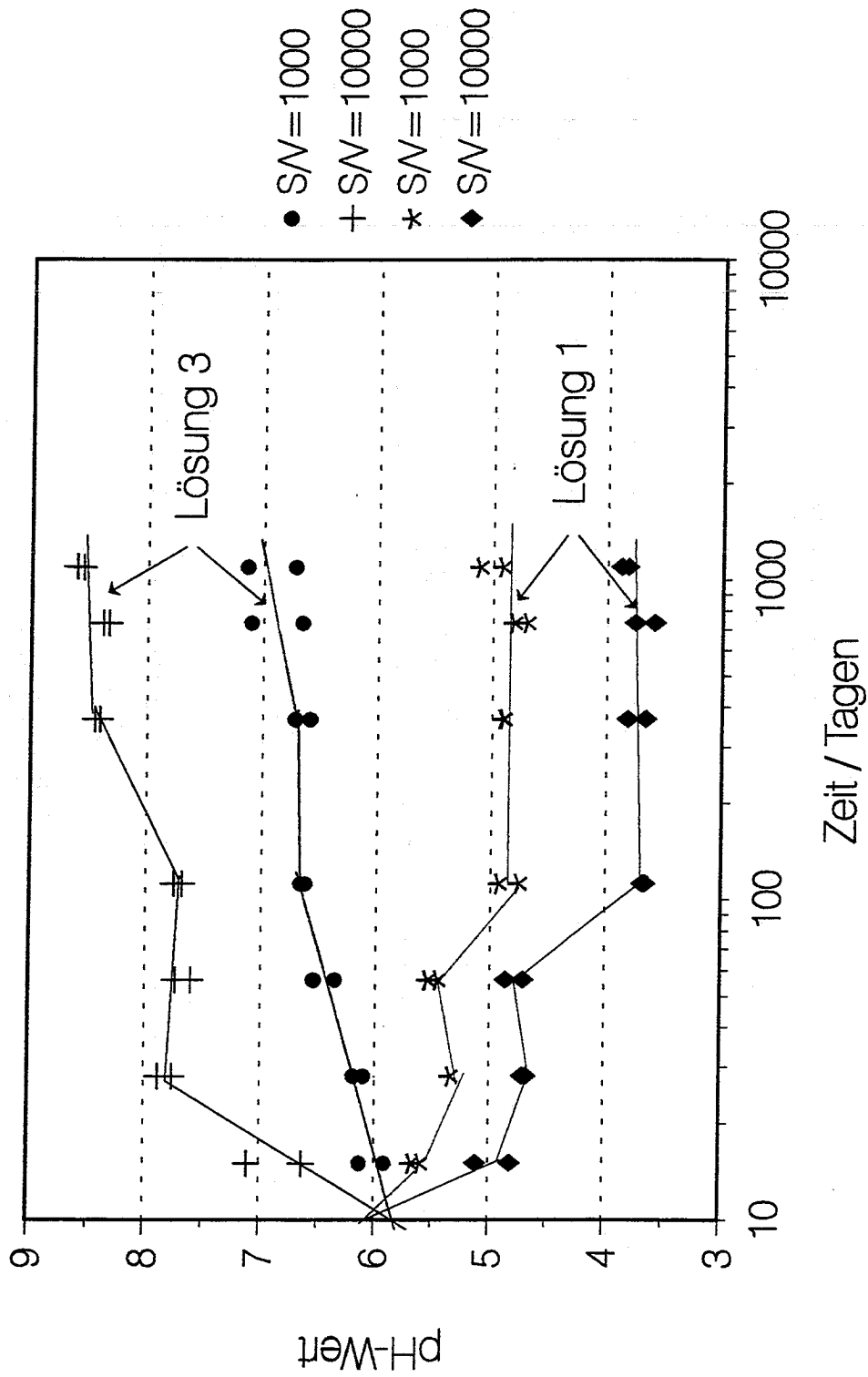


Abb. 33: Verlauf des pH in Salzlösung 1 und 3 bei Korrosion des Glasprodukts GP WAK1 bei 190°C als Funktion der Zeit.

pH in Lösung 1 und 3 bei 110°C

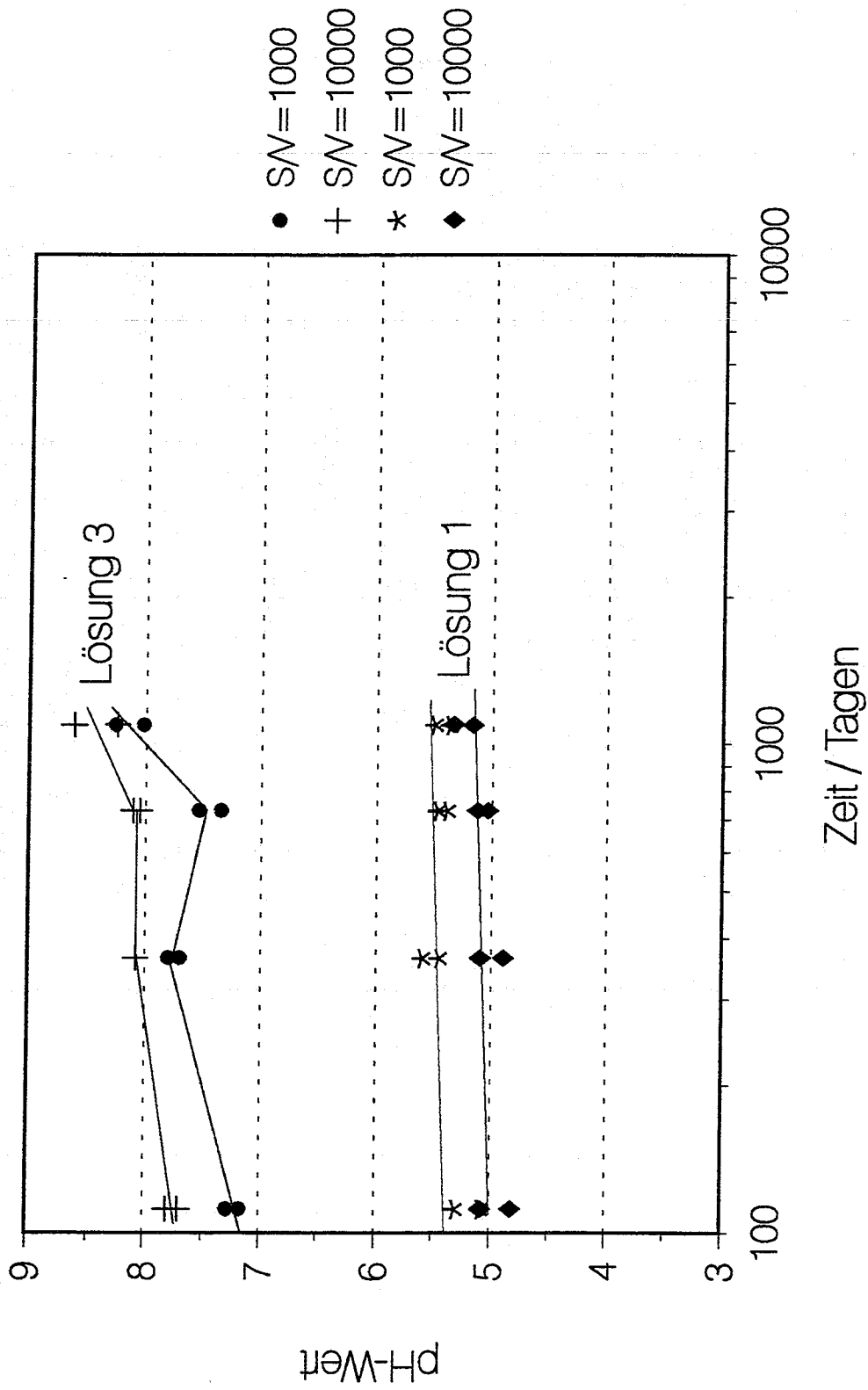


Abb. 34: Verlauf des pH in Salzlösung 1 und 3 bei Korrosion des Glasprodukts GP WAK1 bei 110°C als Funktion der Zeit.

gruent auflöst, sondern einige Elemente in der Oberflächenschicht des korrodierten Glases zurückgehalten werden. Bei der log-log Darstellung der NL-Werte ergeben sich Zeitexponenten von ca. 0,5, wie die in Abb. 35a für Li und den Netzwerkbildner B angegebenen Exponenten zeigen, d. bed., daß die Glaskorrosion nach einem $t^{1/2}$ -Zeitgesetz fortschreitet. Dies ist ein Hinweis auf einen diffusionskontrollierten Glasauflösungsprozeß /12/. Zum Vergleich des Korrosionsverhaltens von Glas GP WAK1 mit dem des COGEMA-Glases sind in Abb. 35a die entsprechenden Li- und B-Daten von Glas R7T7 ebenfalls angegeben. (Die Daten wurden aus dem COGEMA-Abschlußbericht des HMI von 1990 entnommen). Die Zeitexponenten für die Li- und B-Freisetzung beider Gläser stimmen gut überein, jedoch sind die Li- und B-Masseverluste des COGEMA-Glases im Vergleich zum WAK-Glas um ca. den Faktor 2 höher. Eine eindeutige Erklärung für den höheren Masseverlust des Glases R7T7 kann nicht gegeben werden. Aufgrund der chemischen Zusammensetzung und des Korrosionsverhaltens im Soxhlet der beiden Gläser wären für das WAK-Glas eher höhere Masseverluste zu erwarten. Möglicherweise waren bei den Experimenten mit dem Glas R7T7 die S/V-Verhältnisse tatsächlich höher als angegeben.

Bei dem höheren S/V-Verhältnis von 10000 m^{-1} in Lösung 1 sind sowohl die NL-Werte als auch die Zeitexponenten der löslichen Elemente (Li, B, Cs, Sr) sehr ähnlich dem Verlauf bei $S/V = 1000 \text{ m}^{-1}$ (s. Abb. 35b). Dies bedeutet, daß die Freisetzung der löslichen Elemente in Lösung 1 proportional zur Oberfläche der Glasprobe erfolgt; je größer die Probenoberfläche um so höher die Freisetzung. Wenn daher die normalisierten Konzentrationen der Elemente von beiden S/V-Verhältnissen gegen das Produkt $(S/V) \cdot t^{1/2}$ aufgetragen werden, wie in Abb. 36 dargestellt, so ergeben sich Geraden mit der Steigung 1 für die löslichen Elemente Li, Cs, B und Sr. Ein gleichmäßiger Anstieg ist dann zu erwarten, wenn die Reaktionsraten von der Länge des Diffusionsweges abhängen. Die Freisetzungsmuster der löslichen Glaskomponenten in Lösung 1 können mit dem Wachstum einer Reaktionsschicht oder Diffusionszone auf der Glasoberfläche erklärt werden /12, 13/.

Die Freisetzung der Elemente mit geringerer Löslichkeit, wie Nd und Mo, verläuft, wie Abb. 36 zeigt, beim niedrigeren S/V-Verhältnis von 1000 m^{-1} parallel zu den löslichen Elementen. Nd und Mo sind bis zu normalisierten Konzentrationen von ca. 3000 bzw. 10000 g/m^3 löslich und ihre Konzentration in Lösung 1 wird durch die Auflösungskinetik der Glasmatrix bestimmt. Beim höheren S/V-Verhältnis von 10000 m^{-1} ($S/V \cdot t^{1/2} > 30000 \text{ d}^{1/2}/\text{m}$) bleiben die normalisierten Konzentrationen nahezu konstant, da die Sättigungskonzentrationen erreicht sind und SE-Molybdate als Sekundärphasen sich bilden.

3.10.4.3 Korrosionsverhalten in Lösung 3 bei 190°C

Das Korrosionsverhalten des Glasprodukts GP WAK1 in Lösung 3 bei 190°C unterscheidet sich deutlich von dem in Lösung 1. Wie die log-log-Darstellung der normalisierten Masseverluste in Abb. 35c für $S/V = 1000 \text{ m}^{-1}$ zeigt, sind zwar die NL-Werte der verschiedenen Elemente vergleichbar mit denen in Lösung 1, deren Zeitexponenten liegen jedoch weit unterhalb 0,5. Während die Li-Masseverluste noch mit einem Exponenten von 0,24 zunehmen, bleiben die Masseverluste der übrigen Elemente (Cs, B, Sr) nahezu konstant (Zeitexponenten $< 0,1$). Der Mo-Verlust verringert sich sogar mit der Zeit, da die Löslichkeitsgrenze von CaMoO_4 erreicht wird und Powellit auskristallisiert. Die Konzentrationen der Seltenen Erden (SE) und U liegen im Bereich bzw. unterhalb der Nachweisgrenze der Meßmethode (ICP-AES). In den schwach sauren bis alkalischen Lösungen 3 werden keine SE-Molybdate gebildet, sondern wahrscheinlich schwer

Tab. 14: Analyseergebnisse und pH-Werte der Salzlösungen 1 und 3 (a) und normalisierte Masseverluste (b) nach 15 Tagen Korrosion bei 190°C.

ICP-Analyseergebnisse														
Korrosion von GP WAK1 in Salzlösung 1 und 3 nach 15 Tagen bei 190°C														
Prob. Nr.	Element (mg/l)													
	Si	B	Li	Mo	Sr	Ca	Nd	Pr	La	Cs**	U*	Mn	S/V	pH
Lösung 1														
73	30,01	56,69	42,31	6,76	1,09	56,35	8,15	3,45	2,74	10,38	6,73	1,26	1000	4,10
74	31,23	58,20	45,66	6,61	1,11	47,50	8,94	3,40	2,94	10,13	10,24	1,29	"	4,18
76	34,26	539,11	388,25	58,16	10,41	426,38	40,31	17,46	17,19	93,00	88,16	17,89	10000	3,31
77	34,85	512,86	367,28	55,95	9,83	410,00	37,56	15,08	15,85	99,25	88,16	17,04	"	3,61
Lösung 3														
80	72,96	186,44	84,13	10,90	2,15	-	-	-	-	20,65	0,11	-	1000	5,73
84	90,21	194,49	90,10	12,92	2,16	-	-	-	-	24,19	0,18	-	"	5,51
86	63,21	341,41	331,47	9,09	3,43	-	-	-	-	41,30	0,13	-	10000	6,23
89	54,59	294,73	296,55	10,20	3,23	-	-	-	-	38,35	0,41	-	"	6,80
* ICP-MS														
** AAS														

a

Normalisierte Masseverluste NL (g/m ²) bei 190°C nach 15 Tagen														
Prob. Nr.	Element													
	Si	B	Li	Mo	Sr	Ca	Nd	Pr	La	Cs	U	Mn	S/V	pH
Lösung 1														
73	0,131	1,262	3,209	1,154	1,342	1,793	0,752	1,413	0,772	1,797	0,608	0,752	1000	4,10
74	0,136	1,296	3,464	1,129	1,373	1,512	0,824	1,393	0,829	1,755	0,920	0,767	"	4,18
76	0,015	1,200	2,945	0,993	1,285	1,356	0,372	0,715	0,485	1,612	0,796	1,065	10000	3,31
77	0,015	1,142	2,786	0,955	1,212	1,304	0,347	0,617	0,447	1,719	0,796	1,014	"	3,61
Lösung 3														
80	0,316	4,122	6,338	1,848	2,631	-	-	-	-	3,553	0,010	-	1000	5,73
84	0,390	4,300	6,788	2,190	2,646	-	-	-	-	4,162	0,021	-	"	5,51
86	0,027	0,755	2,497	0,154	0,421	-	-	-	-	0,711	0,001	-	10000	6,23
89	0,024	0,652	2,234	0,173	0,396	-	-	-	-	0,660	0,004	-	"	6,80

b

Tab. 15: Analyseergebnisse, pH-Werte (a) und normalisierte Masseverluste (b) nach 28 Tagen Korrosion bei 190°C.

ICP-Analyseergebnisse		Korrosion von GP WAK1 in Salzlösung 1 und 3 nach 28 Tagen bei 190°C													
Prob.-Nr.	Lösung	Element (mg/l)										S/V	pH		
		Si	B	Li	Mo	Sr	Ca	Nd	Pr	La	Cs**			U*	Mn
233	Lösung 1	31,59	89,00	57,38	10,34	1,65	72,13	13,28	8,88	4,40	13,4	18,56	2,08	1000	3,84
239		29,25	85,63	59,00	10,95	1,69	80,83	15,53	13,88	4,95	14,1	18,08	2,06	"	3,84
271		42,38	827,13	555,25	79,65	14,46	450,38	46,70	23,61	20,28	142	193,44	29,24	10000	3,18
272		42,13	658,38	568,38	80,99	14,58	499,63	46,98	22,43	19,20	154	203,84	29,16	"	3,21
273	Lösung 3	111,39	210,28	107,85	13,40	2,38	-	-	-	-	30,1	-	2,34	1000	5,70
274		109,27	203,67	95,82	12,92	2,15	-	-	-	-	25,8	-	3,02	"	5,79
275		56,17	428,22	527,81	12,18	3,75	-	-	-	-	65,1	-	-	10000	7,48
276		66,67	441,20	561,21	15,21	3,94	-	-	-	-	64,8	-	-	"	7,36
* ICP-MS															
** AAS															

a

Normalisierte Masseverluste NL (g/m ²) bei 190 °C nach 28 Tagen															
Prob.-Nr.	Lösung	Element										S/V	pH		
		Si	B	Li	Mo	Sr	Ca	Nd	Pr	La	Cs			U	Mn
233	Lösung 1	0,138	1,982	4,353	1,764	2,036	1,999	1,224	3,635	1,234	2,254	1,674	1,268	1000	3,84
239		0,128	1,906	4,478	1,868	2,082	2,278	1,432	5,684	1,410	2,383	1,631	1,228	"	3,84
271		0,019	1,842	4,212	1,359	1,784	1,403	0,431	0,967	0,572	2,455	1,745	1,741	10000	3,18
272		0,018	1,911	4,311	1,382	1,798	1,559	0,434	0,919	0,543	2,670	1,838	1,734	"	3,21
273	Lösung 3	0,482	4,649	8,125	2,272	2,920	-	-	-	-	5,160	-	0,139	1000	5,70
274		0,473	4,503	7,215	2,190	2,631	-	-	-	-	4,428	-	0,181	"	5,79
275		0,024	0,947	3,976	0,206	0,460	-	-	-	-	1,120	-	-	10000	7,48
276		0,029	0,975	4,228	0,258	0,483	-	-	-	-	1,114	-	-	"	7,36

b

Tab. 16: Analyseergebnisse, pH-Werte (a) und normalisierte Masseverluste (b) nach 56 Tagen Korrosion bei 190°C

ICP-Analyseergebnisse		Korrosion von GP WAK1 in Salzlösung 1 und 3 nach 56 Tagen bei 190°C															
Prob. Nr.	Lösung	Element (mg/l)										S/V	pH				
		Si	B	Li	Mo	Sr	Ca	Nd	Pr	La	Cs**			U*	Mn		
	Lösung 1																
233		32,00	112,38	76,75	14,13	2,25	95,38	18,38	1,88	4,13	17,63	21,13	3,13	1000	3,96		
239		28,75	99,75	76,38	13,19	2,25	95,50	17,75	1,88	4,00	19,13	0,16	2,63	"	4,06		
271		25,63	1127,50	676,88	61,00	14,75	661,93	30,25	6,75	10,00	188,55	129,25	41,75	10000	3,21		
272		26,50	1032,88	656,00	51,50	14,50	703,13	34,13	8,75	12,75	194,75	158,71	37,50	"	3,36		
	Lösung 3																
273		74,22	222,19	120,71	7,43	2,71	-	-	-	-	32,69	-	1,30	1000	6,14		
274		99,83	204,02	104,43	6,73	2,36	-	-	-	-	31,98	-	0,94	"	5,96		
275		38,23	425,63	485,33	14,99	4,13	-	-	-	-	68,68	-	0,12	10000	7,34		
276		58,65	463,98	614,19	11,56	4,48	-	-	-	-	72,33	-	0,12	"	7,20		
*ICP-MS		* AAS															

a

Normalisierte Masseverluste NL (g/m ²) bei 190°C nach 56 Tagen		Element															
Prob. Nr.	Lösung	Element										S/V	pH				
		Si	B	Li	Mo	Sr	Ca	Nd	Pr	La	Cs			U	Mn		
	Lösung 1																
233		0,140	2,501	5,821	2,410	2,776	2,739	1,895	0,768	1,164	3,054	1,900	1,860	1000	3,96		
239		0,125	2,221	5,793	2,250	2,776	2,743	1,637	0,768	1,128	3,249	0,008	1,563	"	4,06		
271		0,012	2,510	5,134	1,041	1,820	2,105	0,279	0,276	0,282	3,267	1,166	2,486	10000	3,21		
272		0,012	2,299	4,975	0,879	1,786	2,236	0,315	0,358	0,360	3,368	1,431	2,232	"	3,36		
	Lösung 3																
273		0,322	4,912	9,094	1,350	3,325	-	-	-	-	5,624	-	0,768	1000	6,14		
274		0,432	4,511	7,867	1,140	2,892	-	-	-	-	5,502	-	0,558	"	5,96		
275		0,017	0,941	3,656	0,254	0,506	-	-	-	-	1,180	-	0,007	10000	7,34		
276		0,025	1,026	4,627	0,197	0,550	-	-	-	-	1,243	-	0,007	"	7,20		

b

Tab. 17: Analyseergebnisse, pH-Werte (a) und normalisierte Masseverluste (b) nach 112 Tagen Korrosion bei 190 °C.

ICP-Analyseergebnisse														
Korrosion von GP WAK1 in Salzlösung 1 und 3 nach 112 Tagen bei 190 °C														
Prob. Nr.	Element (mg/l)													
	Si	B	Li	Mo	Sr	Ca	Nd	Pr	La	Cs**	U*	Mn	S/V	pH
Lösung 1														
233	40,00	158,75	103,13	19,38	3,13	125,55	21,38	9,375	7,88	16,01	32,31	4,50	1000	3,43
239	35,63	162,13	111,00	19,63	3,25	123,54	22,25	9,125	7,88	18,18	26,88	4,38	"	3,26
271	47,38	2008,25	1181,25	68,75	18,20	895,59	33,50	6,63	5,63	188,13	362,75	70,50	10000	2,18
272	45,63	1853,50	1104,00	80,50	20,88	1119,50	39,25	16,50	18,50	178,34	336,16	65,00	"	2,16
Lösung 3														
273	85,55	217,00	128,74	7,38	4,01	-	-	-	-	32,12	-	0,59	1000	6,22
274	76,82	210,63	124,61	8,50	3,66	-	-	-	-	31,03	-	0,24	"	6,26
275	99,83	561,33	901,05	17,52	8,26	-	-	-	-	87,79	-	-	10000	7,36
276	71,39	456,90	730,89	16,40	7,08	-	-	-	-	76,94	-	-	"	7,29
* ICP-MS * AAS														

a

Normalisierte Masseverluste NL (g/m ²) bei 190 °C nach 112 Tagen														
Prob. Nr.	Element													
	Si	B	Li	Mo	Sr	Ca	Nd	Pr	La	Cs	U	Mn	S/V	pH
Lösung 1														
233	0,174	3,534	7,822	3,306	3,853	3,697	1,972	3,840	2,222	2,774	2,916	2,679	1000	3,43
239	0,155	3,610	8,420	3,350	4,010	3,634	2,053	3,738	2,222	3,150	2,424	2,605	"	3,26
271	0,020	4,468	8,960	1,174	2,245	2,819	0,309	0,271	0,230	3,261	3,277	4,197	10000	2,18
272	0,020	4,125	8,374	1,373	2,573	3,560	0,362	0,676	0,758	3,090	3,031	3,869	"	2,16
Lösung 3														
273	0,371	4,798	9,697	1,250	4,915	-	-	-	-	5,526	-	0,349	1000	6,22
274	0,332	4,656	9,386	1,440	4,482	-	-	-	-	5,342	-	0,139	"	6,26
275	0,043	1,241	6,787	0,297	1,010	-	-	-	-	1,510	-	-	10000	7,36
276	0,031	1,010	5,506	0,278	0,868	-	-	-	-	1,325	-	-	"	7,29

b

Tab. 18: Analyseergebnisse, pH-Werte (a) und normalisierte Masseverluste (b) nach 1 Jahr Korrosion bei 190°C.

ICP-Analyseergebnisse														
Korrosion von GP WAK1 in Salzlösung 1 und 3 nach 1 Jahr bei 190°C														
Prob. Nr.	Element (mg/l)													
	Si	B	Li	Mo	Sr	Ca	Nd	Pr	La	Cs**	U*	Mn	S/V	pH
Lösung 1														
73	53,69	332,65	209,05	36,63	5,76	255,58	29,48	12,25	10,89	46,63	69,76	3,64	1000	3,41
74	47,50	334,60	207,61	35,23	5,84	246,33	32,91	13,95	12,65	45,00	65,60	4,04	"	3,40
76	65,80	2862,63	1685,65	27,85	35,79	960,25	41,21	20,93	29,36	376,25	643,63	96,08	10000	2,42
77	65,38	2695,75	1573,75	32,50	37,35	1066,38	38,09	20,25	27,63	343,38	733,75	109,36	"	2,16
Lösung 3														
80	87,23	219,59	149,32	4,24	2,77	-	-	-	-	29,74	23,51	1,32	1000	6,19
84	89,43	164,19	130,86	4,09	1,82	-	-	-	-	23,48	10,82	0,06	"	6,32
86	141,20	3000,15	1272,63	174,05	4,61	-	-	-	-	256,06	25,84	-	10000	7,99
89	153,82	3246,65	1346,14	197,06	4,81	-	-	-	-	289,10	10,42	-	"	8,05
* ICP-MS	**AAS													

a

Normalisierte Masseverluste NL (g/m ²) bei 190°C nach 1 Jahr														
Prob. Nr.	Element													
	Si	B	Li	Mo	Sr	Ca	Nd	Pr	La	Cs	U	Mn	S/V	pH
Lösung 1														
73	0,234	7,405	15,852	6,251	7,094	8,129	2,721	5,018	3,068	8,079	6,294	2,158	1000	3,41
74	0,207	7,450	15,748	6,016	7,248	7,835	3,033	5,734	3,561	7,800	5,919	2,381	"	3,40
76	0,029	6,373	12,788	0,476	4,411	3,054	0,381	0,855	0,829	6,519	5,807	5,723	10000	2,42
77	0,029	6,002	11,940	0,555	4,611	3,391	0,352	0,829	0,779	5,950	6,620	6,512	"	2,16
Lösung 3														
80	0,377	4,855	11,243	0,720	3,470	-	-	-	-	5,117	2,106	-	1000	6,19
84	0,413	3,629	9,856	0,750	2,170	-	-	-	-	4,310	0,970	-	"	6,32
86	0,065	6,632	9,586	2,950	0,564	-	-	-	-	4,406	2,240	-	10000	7,99
89	0,071	7,177	10,140	3,340	0,593	-	-	-	-	4,975	0,933	-	"	8,05

b

Tab. 19: Analyseergebnisse, pH-Werte (a) und normalisierte Masseverluste (b) nach 2 Jahren Korrosion bei 190°C.

ICP-Analyseergebnisse														
Korrosion von GP WAK1 in Salzlösung 1 und 3 nach 2 Jahren bei 190°C														
Prob. Nr.	Element (mg/l)											pH		
	Si	B	Li	Mo	Sr	Ca	Nd	Pr	La	Cs**	U*		Mn	S/V
Lösung 1														
218	23,60	457,28	285,28	43,99	8,14	365,70	45,16	18,83	14,35	48,13	61,86	28,80	1000	3,20
220	35,46	455,86	280,34	43,49	8,33	354,41	47,23	19,83	15,85	49,75	83,53	30,06	"	3,32
221	66,96	4662,00	2242,50	47,84	39,98	1110,53	77,46	36,61	38,88	595,88	1101,75	349,50	10000	2,09
222	74,64	4174,25	2191,25	31,99	43,46	966,18	58,18	28,80	35,95	750,00	969,20	326,00	"	2,26
Lösung 3														
223	64,53	268,60	227,80	6,61	3,08	-	-	-	-	35,87	0,45	0,72	1000	6,26
224	45,39	298,03	248,53	4,13	3,21	-	-	-	-	34,69	-	0,17	"	6,70
229	142,61	3951,27	1529,75	220,42	3,84	-	-	-	-	470,47	2,56	-	10000	7,98
231	157,09	4187,12	1516,54	166,38	4,34	-	-	-	-	503,27	1,66	-	"	7,93
* ICP-MS														
** AAS														

a

Normalisierte Masseverluste NL (g/m ²) bei 190°C nach 2 Jahren														
Prob. Nr.	Element											pH		
	Si	B	Li	Mo	Sr	Ca	Nd	Pr	La	Cs	U		Mn	S/V
Lösung 1														
218	0,103	10,178	21,637	7,509	10,030	11,631	4,163	7,731	4,055	8,338	5,582	17,116	1000	3,20
220	0,155	10,148	21,267	7,424	10,333	11,270	4,359	8,141	4,478	8,620	7,535	17,935	"	3,32
221	0,029	10,378	17,010	0,817	4,935	3,532	0,715	1,500	1,097	10,324	9,940	20,810	10000	2,09
222	0,033	9,292	16,620	0,547	5,367	3,073	0,536	1,180	1,016	12,950	8,778	19,410	"	2,26
Lösung 3														
223	0,279	5,937	17,154	1,120	3,760	-	-	-	-	6,173	0,045	0,419	1000	6,26
224	0,197	6,590	18,720	0,700	3,904	-	-	-	-	5,970	-	0,070	"	6,70
229	0,062	8,734	11,524	3,736	0,477	-	-	-	-	8,095	0,025	-	10000	7,98
231	0,068	9,257	11,424	2,820	0,535	-	-	-	-	8,660	0,016	-	"	7,93

b

Tab. 20: Analysenergebnisse, pH-Werte (a) und normalisierte Masseverluste (b) nach 3 Jahren Korrosion bei 190°C.

ICP-Analysenergebnisse														
Korrosion von GP WAK1 in Salzlösung 1 und 3 nach 3 Jahren bei 190°C														
Prob. Nr.	Element (mg/l)			Element (mg/l)			Element (mg/l)			U*	Mn	S/V	pH	
	Si	B	Li	Mo	Sr	Ca	Nd	Pr	La					Cs**
Lösung 1														
257	49,04	501,41	287,63	40,63	8,59	382,33	30,23	13,19	11,84	66,50	152,63	33,14	1000	3,62
258	31,29	827,38	351,10	38,85	10,63	391,34	33,19	17,40	16,01	110,88	163,11	31,50	"	3,42
265	68,04	4239,50	2174,41	32,63	45,73	869,44	37,06	16,44	16,40	616,88	1000,13	352,36	10000	2,38
266	70,50	4252,09	2181,60	24,98	43,36	894,61	41,49	21,69	23,94	737,50	1051,25	334,34	"	2,32
Lösung 3														
261	47,34	249,94	248,74	4,31	2,23	-	-	-	-	38,00	-	0,91	1000	6,74
262	38,33	268,31	261,79	4,54	2,63	-	-	-	-	39,29	-	1,26	"	6,32
269	118,59	4092,87	1247,97	478,89	3,19	-	-	-	-	437,19	1,82	-	10000	8,16
270	115,58	3285,24	1115,22	394,01	3,16	-	-	-	-	409,46	2,57	-	"	8,21
* ICP-MS														
**AAS														

a

Normalisierte Masseverluste NL (g/m ²) bei 190°C nach 3 Jahren														
Prob. Nr.	Element			Element			Element			U	Mn	S/V	pH	
	Si	B	Li	Mo	Sr	Ca	Nd	Pr	La					Cs
Lösung 1														
257	0,213	11,161	21,816	6,933	10,641	12,160	2,791	5,427	3,350	11,520	13,770	19,721	1000	3,62
258	0,136	11,393	26,632	6,631	13,110	12,445	3,062	7,117	4,513	19,210	15,210	18,746	"	3,42
265	0,030	9,437	16,493	0,557	5,641	2,765	0,342	0,676	0,462	10,688	9,023	20,980	10000	2,38
266	0,031	9,466	16,548	0,427	5,350	2,945	0,383	0,891	0,677	12,778	9,484	19,910	"	2,32
Lösung 3														
261	0,205	5,525	18,738	0,740	2,747	-	-	-	-	6,538	-	0,538	1000	6,74
262	0,166	5,932	19,724	0,780	3,181	-	-	-	-	6,761	-	0,767	"	6,32
269	0,051	9,048	9,401	8,116	0,391	-	-	-	-	7,523	0,017	-	10000	8,16
270	0,050	7,265	8,401	6,690	0,388	-	-	-	-	7,046	0,025	-	"	8,21

b

Lösung 1 bei 190 °C und S/V = 1000/m

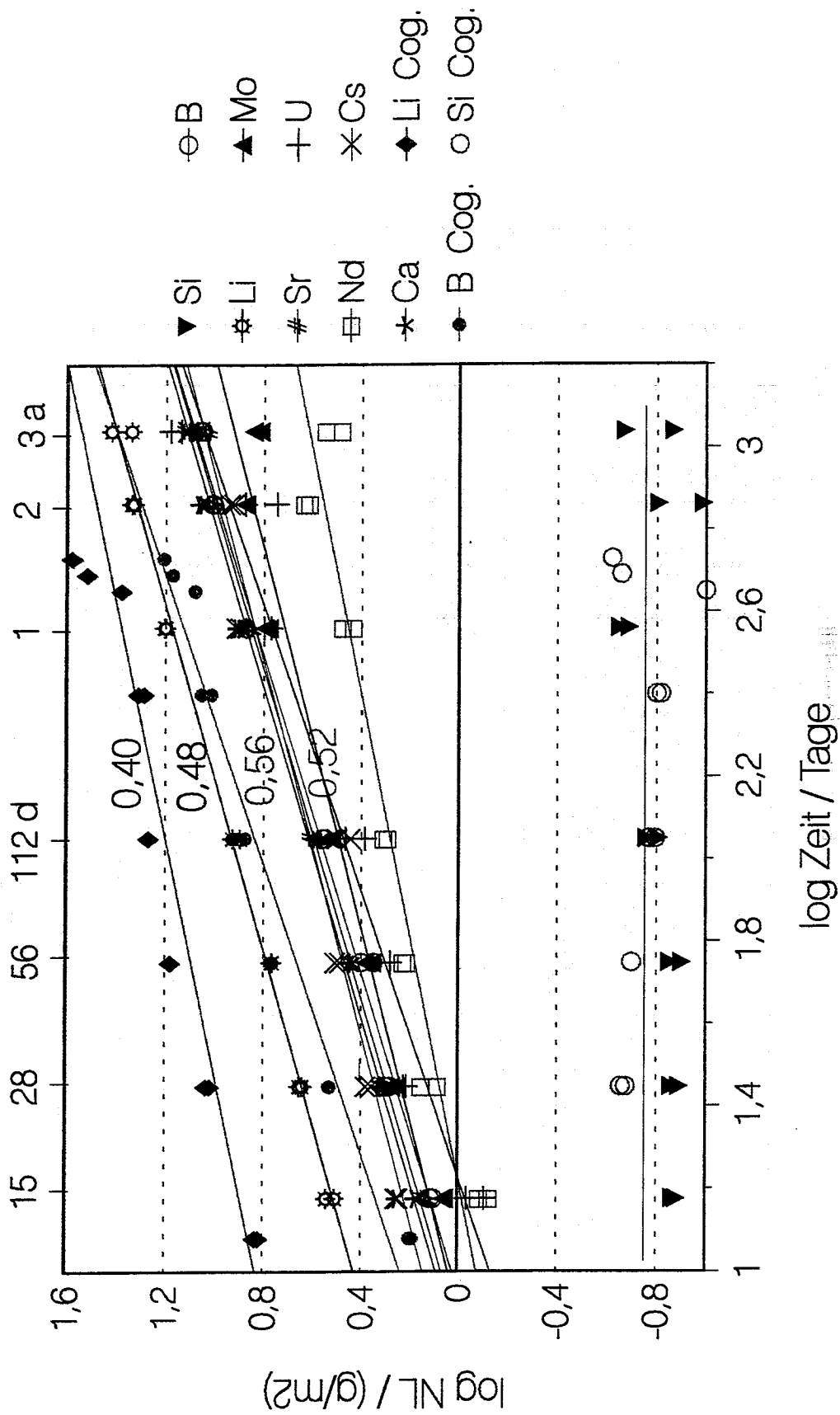
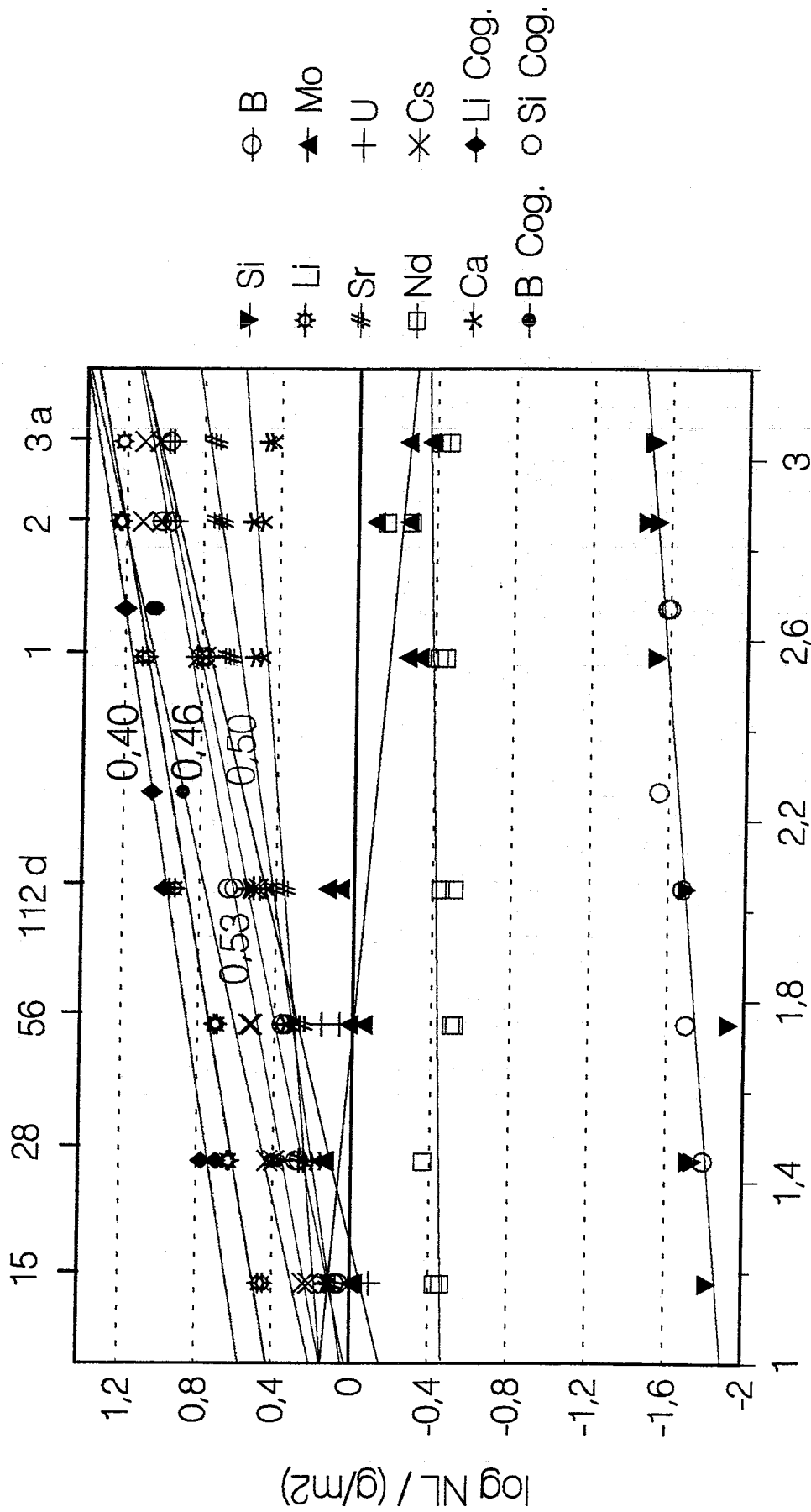


Abb. 35a: Normalisierte Masseverluste (NL) verschiedener Elemente bei Korrosion des Glasprodukts GP WAK1 in Lösung 1 bei 190 °C und S/V = 1000 m⁻¹ als Funktion der Zeit.

Lösung 1 bei 190 °C und S/V = 10000/m



log Zeit / Tage

Abb. 35b: Normalisierte Masseverluste (NL) in Lösung 1 bei 190 °C und S/V = 10000 m⁻¹.

Lösung 3 bei 190 °C und S/V = 1000/m

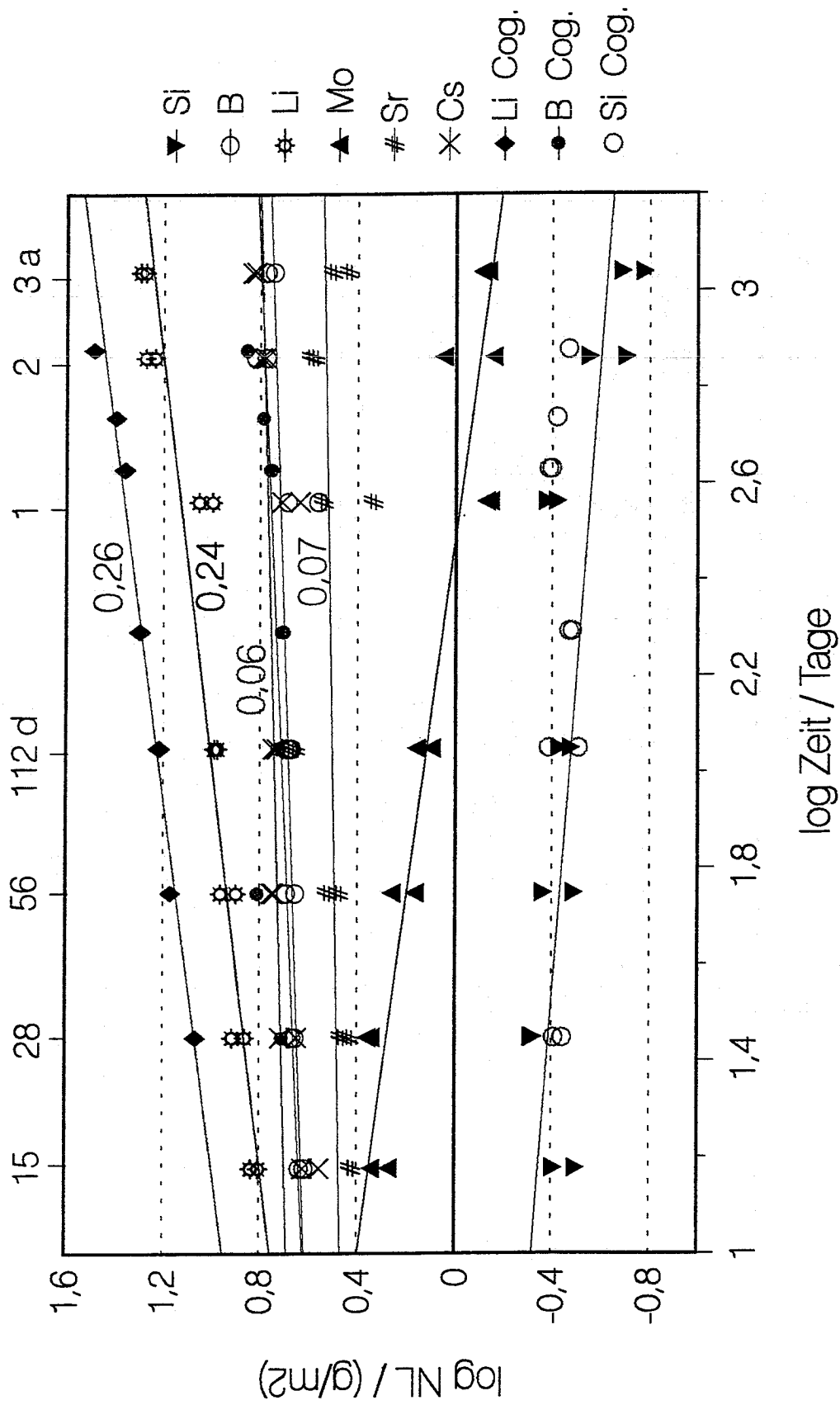


Abb. 35c: Normalisierte Masseverluste (NL) in Lösung 3 bei 190 °C und S/V = 1000 m⁻¹.

Lösung 3 bei 190 °C und S/V = 10000/m

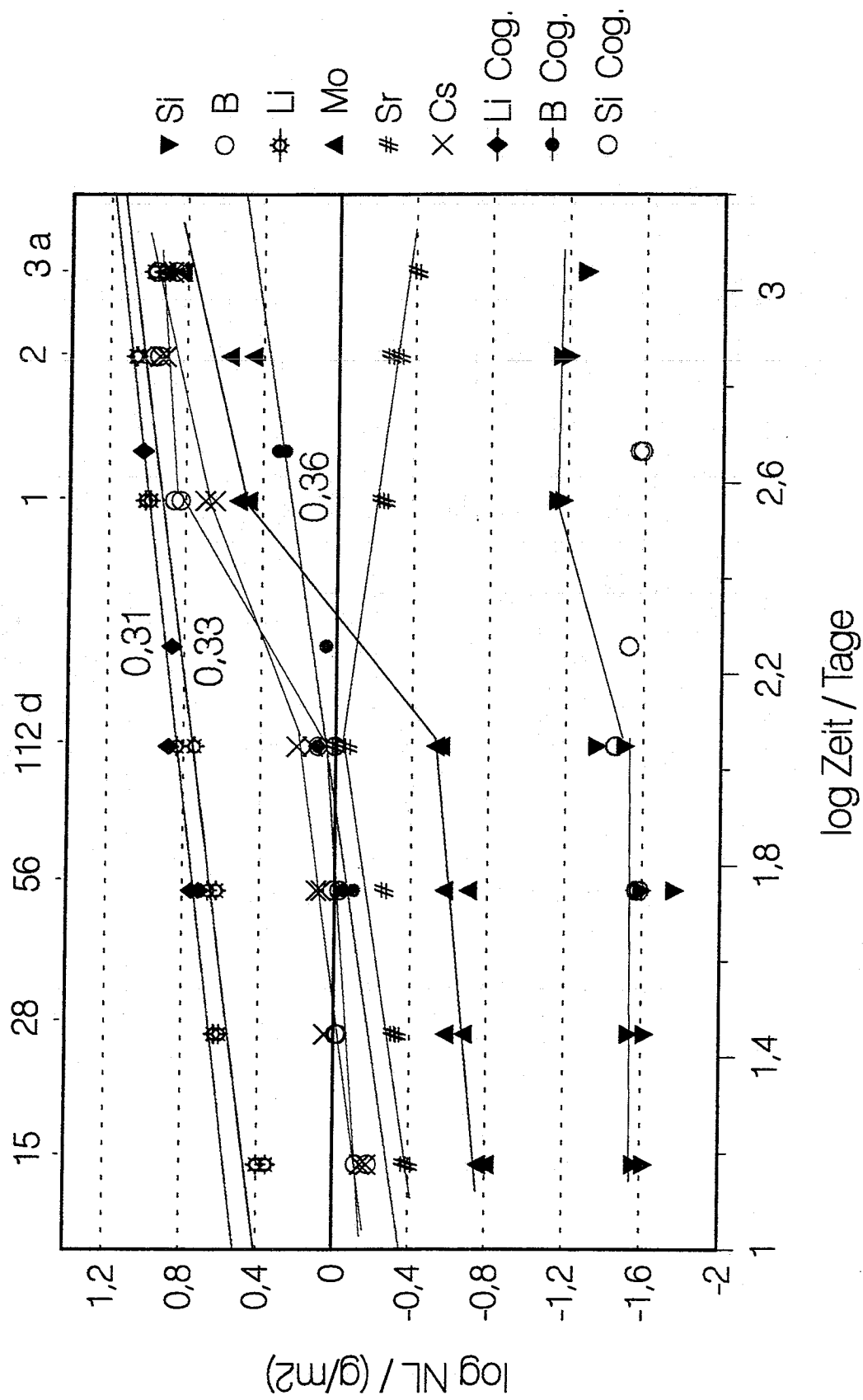


Abb. 35d: Normalisierte Masseverluste (NL) in Lösung 3 bei 190 °C und S/V = 10000 m⁻¹.

GP WAK 1, Lösung 1 bei 190°C

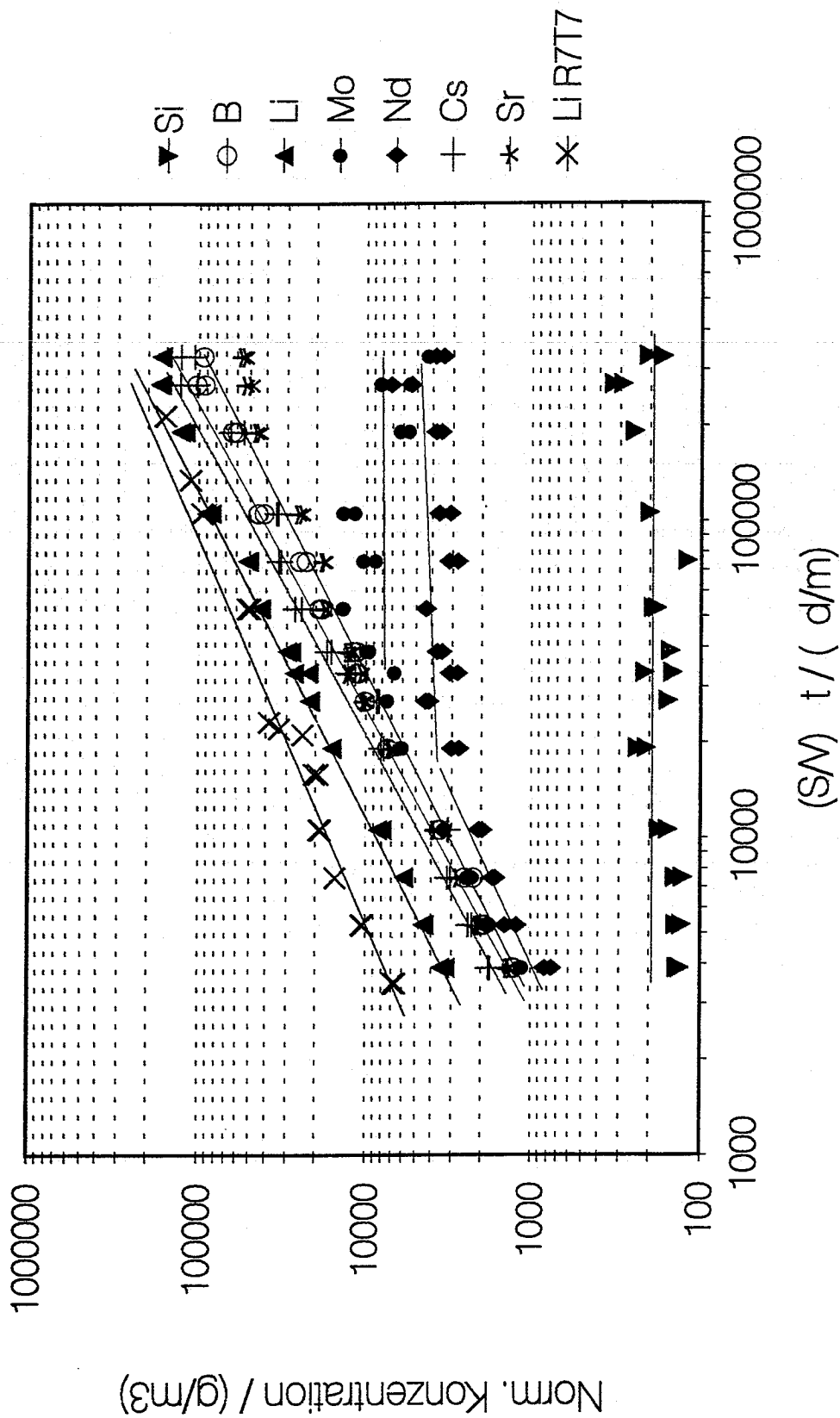


Abb. 36: Normalisierte Konzentrationen verschiedener Elemente in Lösung 1 bei 190°C als Funktion des Produkts $(S/V) \cdot t^{1/2}$.

schwer lösliche SE-Hydroxide. Der Si-Verlust bleibt bis zu einem Jahr Reaktionszeit nahezu konstant, da wie in Lösung 1 innerhalb weniger Tage die Si-Sättigungskonzentration erreicht wird, die bei Lösung 3 im Bereich von 85 mg/l liegt. Nach 2 und 3 Jahren stellen sich jedoch niedrigere Si-Konzentrationen im Bereich von 50 mg/l ein und entsprechend sinken die Masseverluste (s. Abb. 35c) Ursache dafür könnte der weitere Anstieg des pH-Wertes bis $\text{pH}=7$ sein. Zum Vergleich mit dem COGEMA-Glas sind wiederum die entsprechenden Masseverluste für Li und B des Glases R7T7 in das Diagramm eingetragen. Auch in Lösung 3 sind die Verluste des Li beim Glas R7T7 um etwa den Faktor 2 höher, dagegen stimmen die Zeitexponenten gut überein. Bezüglich B sind sowohl die Masseverluste als auch die Zeitexponenten der beiden Gläsern nahezu identisch.

Beim höheren S/V-Verhältnis von 10000 m^{-1} in Lösung 3 ergibt sich ein etwas anderer Korrosionsverlauf (Abb. 35d). Die NL-Werte sind bei allen Elementen deutlich niedriger als bei $\text{S/V}=1000 \text{ m}^{-1}$ (zumindest in den ersten 112 Tagen), was bedeutet, daß die Freisetzung der Elemente in Lösung 3 nicht proportional zur Probenoberfläche erfolgt. Im Vergleich zu $\text{S/V}=1000 \text{ m}^{-1}$ ist ferner eine stärkere Zunahme der Masseverluste der löslichen Elemente sowie von Mo mit der Reaktionszeit zu beobachten (Zeitexponenten von 0,33 für Li und 0,35 für B) und eine sprunghafte Zunahme der NL-Werte von Si, Cs und vor allem Mo und B nach 1 Jahr Versuchszeit, die bei B den Faktor 5 erreicht, während dagegen die Sr-Verluste leicht abnehmen. Abgesehen von dem sprunghaften Anstieg einiger Masseverluste nach 1 Jahr stimmen bei $\text{S/V}=10000 \text{ m}^{-1}$ die Korrosionsdaten des GP WAK1 und den Daten des COGEMA-Glas weitgehend überein, wie die Abb. 35d eingetragenen Li- und B-Werte des Glases R7T7 zeigen.

Die Interpretation der Korrosionsergebnisse in Lösung 3 ist schwierig, da der pH sich ändert und zwar von schwach sauer zu Beginn der Korrosion bis zu $\text{pH}=7$ bei $\text{S/V}=1000 \text{ m}^{-1}$ und bis in den alkalischen Bereich von $\text{pH}=8,5$ bei $\text{S/V}=10000 \text{ m}^{-1}$. Die Zeitexponenten von kleiner 0,5 (bei der log-log Darstellung) weisen darauf hin, daß selbst mobile Elemente wie Li und B in der Korrosionsschicht oder anderen Reaktionsprodukten zurückgehalten werden. Die sprunghafte Zunahme der NL-Werte einiger Element nach 1 Jahr Korrosionszeit ist wahrscheinlich dadurch zu erklären, daß sich nach Erreichen des relativ hohen pH von 8,5 die Reaktionsschicht an der Glasoberfläche teilweise auflöst und die in der Oberflächenschicht zurückgehaltenen Elemente freisetzt werden. Anschließend schreitet die Korrosion mit ähnlichen Zeitexponenten fort wie in den ersten 112 Tagen.

3.10.4.4 Scheinbare Dicke der Korrosionsschicht bei 190°C

Durch Division der normalisierten Masseverluste mit der Dichte des Glases kann die scheinbare Dicke der Korrosionsschicht oder Eindringtiefe auf der Glasoberfläche berechnet werden. In Abb. 37 ist die scheinbare Dicke der Schicht als Funktion der Zeit in Lösung 1 in 3 bei $\text{S/V}=1000 \text{ m}^{-1}$ für verschiedene Elemente aufgetragen. Nach 3 Jahren Korrosionszeit ergibt sich aus den Li-Werten in Lösung 1 eine Schichtdicke von ca. $9 \mu\text{m}$ und aus den B-Werten eine Schichtdicke von $4,5 \mu\text{m}$ und entsprechend in Lösung 3 Schichtdicken von 7 bzw. $2 \mu\text{m}$. Zu Beginn der Korrosion nehmen die scheinbaren Schichtdicken in Lösung 3 stärker zu als in Lösung 1. Nach 1 Jahr Reaktionszeit ist jedoch nur noch eine geringe Zunahme in Lösung 3 zu beobachten bzw. die Schichtdicken bleiben -nach den B-Werten- nahezu konstant.

GP WAK1 bei 190°C und $S/V = 1000/m$

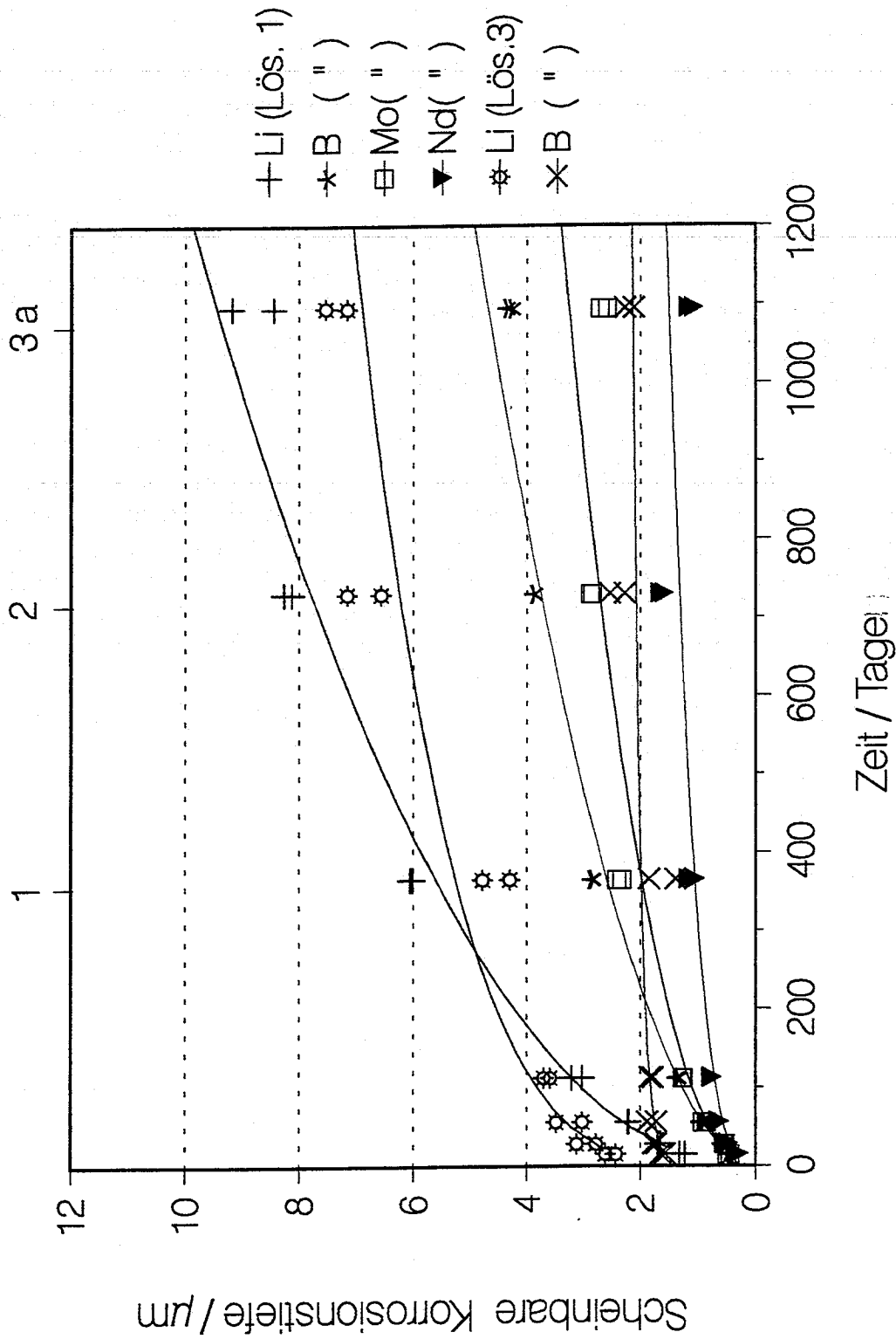


Abb. 37: Scheinbare Dicke der Korrosionsschicht bei 190°C in Lösung 1 und 3 als Funktion der Zeit für verschiedene Elemente ($S/V = 1000 m^{-1}$).

3.10.4.5 Korrosionsverhalten in Lösung 1 bei 110°C

Die normalisierten Masseverluste in Lösung 1 bei 110°C und $S/V=1000 \text{ m}^{-1}$ als Funktion der Korrosionszeit zwischen 112 Tagen und 3 Jahren zeigt Abb. 38a. Die für verschiedenen Elemente aufgetragenen NL-Werte ergeben eine relativ dicht beieinander liegende Schar von Geraden mit geringer Steigung. Den höchsten Masseverlust zeigt wiederum das Li, den niedrigsten das Si, dessen Sättigungskonzentration bei ca. 12 mg/l liegt. Wie aus dem Vergleich der Korrosionsergebnisse bei 110 und 190°C in Abb. 39 hervorgeht, sind bei 110°C die Masseverluste für Li und B um ca. den Faktor 10 bzw. 7 niedriger und deren Zeitexponenten liegen deutlich unterhalb 0,5 bei 0,24 (Li) bzw. 0,32 (B). Demnach verläuft der Korrosionsprozeß in Lösung 1 unter den bei 110°C herrschenden Bedingungen, bei pH-Werten > 5 , nicht diffusionskontrolliert.

Eine Erklärung für die gegenüber Glas GP WAK1 starke Abweichung des Verlaufs der Li-Masseverluste beim Glas R7T7 (und ebenso der B-Masseverluste), insbesondere den großen Zeitexponenten von 0,9 (s. Abb. 38a), kann gegenwärtig nicht gegeben werden. Aufgrund der weiteren, bei beiden Gläsern nahezu übereinstimmenden Ergebnissen in Lösung 1 und 3 bei 110°C, erscheinen jedoch die beim Glas GP WAK1 erhaltenen, wesentlich kleineren Zeitexponenten eher plausibel, wie die folgenden Ergebnisse zeigen.

Die normalisierten Masseverluste beim größeren S/V -Verhältnis von 10000 m^{-1} in Lösung 1 sind in Abb. 38b aufgetragen. Die NL-Werte der leicht löslichen Elemente sind vergleichbar mit denen bei $S/V=1000 \text{ m}^{-1}$, zeigen jedoch einen nahezu horizontalen Verlauf. Die Zeitexponenten im Bereich von 0 bestätigen, daß in Lösung 1 bei 110°C die Auflösung des Glases nicht diffusionskontrolliert erfolgt. Im Gegensatz zu den Ergebnissen bei $S/V=1000 \text{ m}^{-1}$ stimmen Li- und B-Masseverluste des WAK-Glases mit denen des COGEMA-Glases gut überein. Der etwas größere Zeitexponent für die Li-Verluste von 0,20 beim Glas R7T7 beruht möglicherweise darauf, daß in dem berücksichtigten Zeitraum nur 3 Meßpunkte vorhanden sind. Die bei 110°C von der Reaktionszeit nahezu unabhängigen Masseverluste sind sicherlich darauf zurückzuführen, daß der pH der Lösung 1 bei 110°C im schwach sauren Bereich von $\text{pH}=5$ bleibt und nicht wie bei 190°C bis unterhalb $\text{pH}=4$ absinkt.

3.10.4.6 Korrosionsverhalten in Lösung 3 bei 110°C

In Lösung 3 bei 110°C und $S/V=1000 \text{ m}^{-1}$ sind die normalisierten Masseverluste der leicht löslichen Elemente Li, B, Cs und Sr vergleichbar mit denen bei 190°C und liegen damit wesentlich höher (Li, B, Cs um ca den Faktor 5, Sr um den Faktor 3) als in Lösung 1 bei 110°C. Die in den Abb. 38c und 40 aufgetragenen Masseverluste liegen wie in Lösung 1 eng beieinander, bleiben jedoch mit der Zeit nahezu konstant (Zeitexponenten um 0). Deutlich niedriger, und mit der Zeit weiter abnehmend, sind die NL-Werte des Mo, da wie bei 190°C die Löslichkeitsgrenze des CaMoO_4 erreicht wird und Powellit auskristallisiert. Die Sättigungskonzentration des Si von ca 45 mg/l ist in Lösung 3 um etwa den Faktor 4 höher als in Lösung 1. Die zum Vergleich mit dem COGEMA-Glas in Abb. 38c eingetragenen Li und B-Masseverluste von Glas R7T7 sind, abgesehen von dem etwas höheren Zeitexponenten von 0,10, nahezu identisch mit denen des GP WAK 1.

Bei Erhöhung des S/V -Verhältnisses auf 10000 m^{-1} verändern sich die Elementkonzentrationen in Lösung 3 nur wenig, was bedeutet, daß die Freisetzung der Elemente bei 110°C nicht proportional zur Probenoberfläche erfolgt. Dadurch reduzieren sich, wie die Abb. 38d und 40

Tab. 21: Analyseergebnisse, pH-Werte der Salzlösungen 1 und 3 (a) und normalisierte Masseverluste (b) dnach 112 Tagen Korrosion bei 110°C.

ICP-Analyseergebnisse														
Korrosion von GP WAK1 in Salzlösung 1 und 3 nach 112 Tagen bei 110 °C														
Prob. Nr.	Element (mg/l)													
	Si	B	Li	Mo	Sr	Ca	Nd	Pr	La	Cs**	U*	Mn	S/V	pH
Lösung 1														
218	11,63	38,88	15,88	3,38	0,75	34,63	2,25	1,75	1,00	5,50	3,20	1,00	1000	3,58
220	11,75	36,00	16,13	2,88	0,75	34,04	1,63	0,63	0,88	5,38	3,20	0,75	"	3,80
221	14,00	647,25	274,38	48,50	3,00	126,38	0,70	0,25	0,38	89,88	0,63	16,13	10000	3,57
222	13,88	637,50	274,13	47,75	3,00	127,73	1,00	1,38	0,50	107,13	2,73	18,38	"	3,31
Lösung 3														
223	37,52	319,07	148,56	5,07	4,37	-	-	-	-	40,12	-	-	1000	6,88
224	38,59	320,96	145,14	4,72	4,48	-	-	-	-	37,64	-	-	"	6,77
229	39,53	423,03	233,40	9,68	4,84	-	-	-	-	71,39	-	-	10000	7,32
231	41,18	436,84	241,66	11,92	4,96	-	-	-	-	75,87	-	-	"	7,36

a

Normalisierte Masseverluste NL (g/m ²) bei 110°C nach 112 Tagen														
Prob. Nr.	Element													
	Si	B	Li	Mo	Sr	Ca	Nd	Pr	La	Cs	U	Mn	S/V	pH
Lösung 1														
218	0,051	0,865	1,204	0,576	0,925	1,074	0,207	0,717	0,282	0,888	0,289	0,595	1000	3,58
220	0,051	0,801	1,224	0,490	0,925	1,073	0,150	0,256	0,247	0,867	0,289	0,447	"	3,80
221	0,006	1,441	2,081	0,828	0,370	0,372	0,007	0,010	0,010	1,551	0,064	0,960	10000	3,57
222	0,006	1,420	2,079	0,815	0,370	0,377	0,009	0,056	0,014	1,851	0,246	1,094	"	3,31
Lösung 3														
223	0,162	7,054	11,191	0,860	5,350	-	-	-	-	6,907	-	-	1000	6,88
224	0,167	7,096	10,933	0,800	5,494	-	-	-	-	6,480	-	-	"	6,77
229	0,017	0,935	1,758	0,164	0,593	-	-	-	-	1,229	-	-	10000	7,32
231	0,018	0,966	1,820	0,202	0,607	-	-	-	-	1,307	-	-	"	7,36

b

Tab. 22: Analysenergebnisse, pH-Werte (a) und und normalisierte Masseverluste (b) nach 1 Jahr Korrosion bei 110°C.

ICP-Analyseergebnisse		Korrosion von Gp WAK1 in Salzlösung 1 und 3 nach 1 Jahr bei 110 °C													
Prob. Nr.	Lösung 1	Element (mg/l)										S/V	pH		
		Si	B	Li	Mo	Sr	Ca	Nd	Pr	La	Cs**			U*	Mn
	91	5,28	40,19	17,49	3,96	0,80	33,80	1,28	-	0,69	6,75	5,76	0,90	1000	3,95
	93	7,20	43,23	19,64	5,25	0,86	34,96	1,58	-	0,80	4,75	4,96	0,78	"	4,10
	96	5,41	550,00	232,85	46,36	2,44	139,18	0,63	-	0,10	82,00	40,96	12,74	10000	3,39
	98	5,29	566,69	236,23	48,06	2,29	128,41	0,75	-	0,11	84,63	42,88	12,83	"	3,59
	Lösung 3														
	100	39,46	316,42	101,46	4,77	3,52	-	-	-	-	44,49	1,30	-	1000	7,50
	103	42,49	353,32	113,65	7,32	3,84	-	-	-	-	57,82	1,77	-	"	7,30
	105	45,24	452,74	238,57	10,77	3,66	-	-	-	-	70,68	1,53	-	10000	7,68
	108	41,56	421,59	193,28	8,17	3,61	-	-	-	-	61,95	0,85	-	"	7,68
	* ICP-MS	**AAS													

a

Normalisierte Masseverluste NL (g/m ²) bei 110°C nach 1 Jahr		Element													
Prob. Nr.	Lösung 3	Element										S/V	pH		
		Si	B	Li	Mo	Sr	Ca	Nd	Pr	La	Cs			U	Mn
	91	0,023	0,896	1,327	0,683	0,925	1,073	0,115	-	0,212	1,170	0,520	0,521	1000	3,95
	93	0,032	0,963	1,489	0,896	1,080	1,113	0,149	-	0,212	0,823	0,420	0,447	"	4,10
	96	0,002	1,224	1,766	0,791	0,308	0,442	0,006	-	0,035	1,421	0,370	0,759	10000	3,39
	98	0,002	1,262	1,792	0,821	0,278	0,408	0,007	-	0,035	1,466	0,387	0,767	"	3,59
	Lösung 3														
	100	0,171	6,997	7,644	0,800	4,337	-	-	-	-	7,655	0,139	-	1000	7,50
	103	0,184	7,810	8,560	1,240	4,771	-	-	-	-	9,949	0,191	-	"	7,30
	105	0,020	1,000	1,797	0,182	0,448	-	-	-	-	1,216	0,017	-	10000	7,68
	108	0,018	0,932	1,456	0,138	0,448	-	-	-	-	1,066	0,010	-	"	7,68

b

Tab. 23: Analyseergebnisse, pH-Werte (a) und normalisierte Masseverluste (b) nach 2 Jahren Korrosion bei 110°C.

ICP-Analyseergebnisse														
Korrosion von GP WAK1 in Salzlösung 1 und 3 nach 2 Jahren bei 110°C														
Prob. Nr.	Element (mg/l)													
	Si	B	Li	Mo	Sr	Ca	Nd	Pr	La	Cs**	U*	Mn	S/V	pH
Lösung 1														
233	10,66	73,60	22,70	4,40	40,31	0,85	2,46	1,86	1,01	6,75	28,75	2,03	1000	3,97
239	10,48	68,65	22,21	4,49	39,68	0,86	2,36	1,83	0,96	7,00	35,08	2,06	"	3,89
271	10,40	406,75	193,75	34,25	124,39	2,41	0,75	1,18	0,34	59,75	30,93	20,64	10000	3,62
272	10,88	383,84	181,88	32,91	123,53	2,33	0,81	1,35	0,35	55,75	24,90	21,08	"	3,53
Lösung 3														
273	36,92	332,36	125,73	4,27	-	3,40	-	-	-	43,90	-	-	1000	7,14
274	39,22	340,03	128,49	3,71	-	3,22	-	-	-	43,66	-	-	"	6,90
275	41,83	422,24	267,60	9,88	-	3,68	-	-	-	59,12	-	-	10000	7,71
276	41,91	422,77	274,07	7,21	-	3,66	-	-	-	60,06	-	-	"	7,65
* ICP-MS ** AAS														

a

Normalisierte Masseverluste NL (g/m ²) bei 110°C nach 2 Jahren														
Prob. Nr.	Element													
	Si	B	Li	Mo	Sr	Ca	Nd	Pr	La	Cs	U	Mn	S/V	pH
Lösung 1														
233	0,046	1,639	1,726	0,747	1,080	1,284	0,231	0,768	0,282	1,170	2,598	1,191	1000	3,97
239	0,046	1,528	1,688	0,768	1,080	1,260	0,220	0,768	0,282	1,213	3,169	1,265	"	3,89
271	0,005	0,906	1,470	0,585	0,293	0,396	0,007	0,046	0,011	1,035	0,279	1,228	10000	3,62
272	0,005	0,855	1,380	0,561	0,294	0,393	0,008	0,056	0,011	0,966	0,227	1,258	"	3,53
Lösung 3														
273	0,160	7,349	9,476	0,720	4,192	-	-	-	-	7,553	-	-	1000	7,14
274	0,170	7,518	9,680	0,620	3,904	-	-	-	-	7,513	-	-	"	6,90
275	0,018	0,933	2,016	0,168	0,448	-	-	-	-	1,017	-	-	10000	7,71
276	0,018	0,935	2,065	0,122	0,448	-	-	-	-	1,034	-	-	"	7,65

b

Tab. 24: Analysenergebnisse, pH-Werte (a) und normalisierte Masseverluste (b) nach 3 Jahren Korrosion bei 110°C.

ICP-Analysenergebnisse		Korrosion von GP WAK1 in Salzlösung 1 und 3 nach 3 Jahren bei 110°C															
Prob. Nr.	Lösung	Element (mg/l)										S/V	pH				
		Si	B	Li	Mo	Ca	Sr	Nd	Pr	La	Cs**			U*	Mn		
	Lösung 1																
253		10,88	66,29	26,81	5,25	40,93	0,93	2,06	1,74	0,99	7,88	17,64	2,58	1000	3,87		
254		10,55	79,34	30,63	6,55		1,15	2,78	2,00	1,28	7,00	26,13	3,45	"	4,02		
263		10,55	667,16	339,53	60,70	113,00	2,18	1,11	1,21	0,63	###	50,51	44,26	10000	3,66		
264		11,85	590,01	273,30	52,33	126,90	2,09	1,63	3,21	0,63	89,00	36,95	36,65	"	3,83		
	Lösung 3																
259		41,12	308,98	124,03	1,98	-	2,90	-	-	-	41,65	-	-	1000	7,87		
260		36,77	303,12	134,02	2,10	-	2,84	-	-	-	45,90	-	-	"	7,62		
267		46,81	452,18	355,40	8,00	-	4,26	-	-	-	79,30	-	-	10000	8,22		
268		49,08	565,05	429,24	7,95	-	4,66	-	-	-	90,03	-	-	"	7,85		
* ICP-MS **AAS																	

a

Normalisierte Masseverluste NL (g/m ²) bei 110°C nach 3 Jahren		Element															
Prob. Nr.	Lösung	Element										S/V	pH				
		Si	B	Li	Mo	Sr	Ca	Nd	Pr	La	Cs			U	Mn		
	Lösung 1																
253		0,047	1,475	2,039	0,896	1,080	1,300	0,196	0,717	0,282	1,364	1,590	1,563	1000	3,87		
254		0,046	1,767	2,323	1,109	1,388		0,254	0,819	0,353	1,213	2,356	2,084	"	4,02		
263		0,005	1,485	2,575	1,037	0,262	0,360	0,010	0,051	0,018	1,772	0,456	2,634	10000	3,66		
264		0,005	1,313	2,073	0,894	0,262	0,403	0,015	0,133	0,018	1,542	0,334	2,180	"	3,83		
	Lösung 3																
259		0,178	6,832	9,342	0,340	3,614	-	-	-	-	7,167	-	-	1000	7,87		
260		0,159	6,704	10,097	0,360	3,470	-	-	-	-	7,890	-	-	"	7,62		
267		0,020	1,000	2,677	0,136	0,520	-	-	-	-	1,364	-	-	10000	8,22		
268		0,021	1,249	3,233	0,134	0,578	-	-	-	-	1,549	-	-	"	7,85		

b

Lösung 1 bei 110 °C und S/V = 1000/m

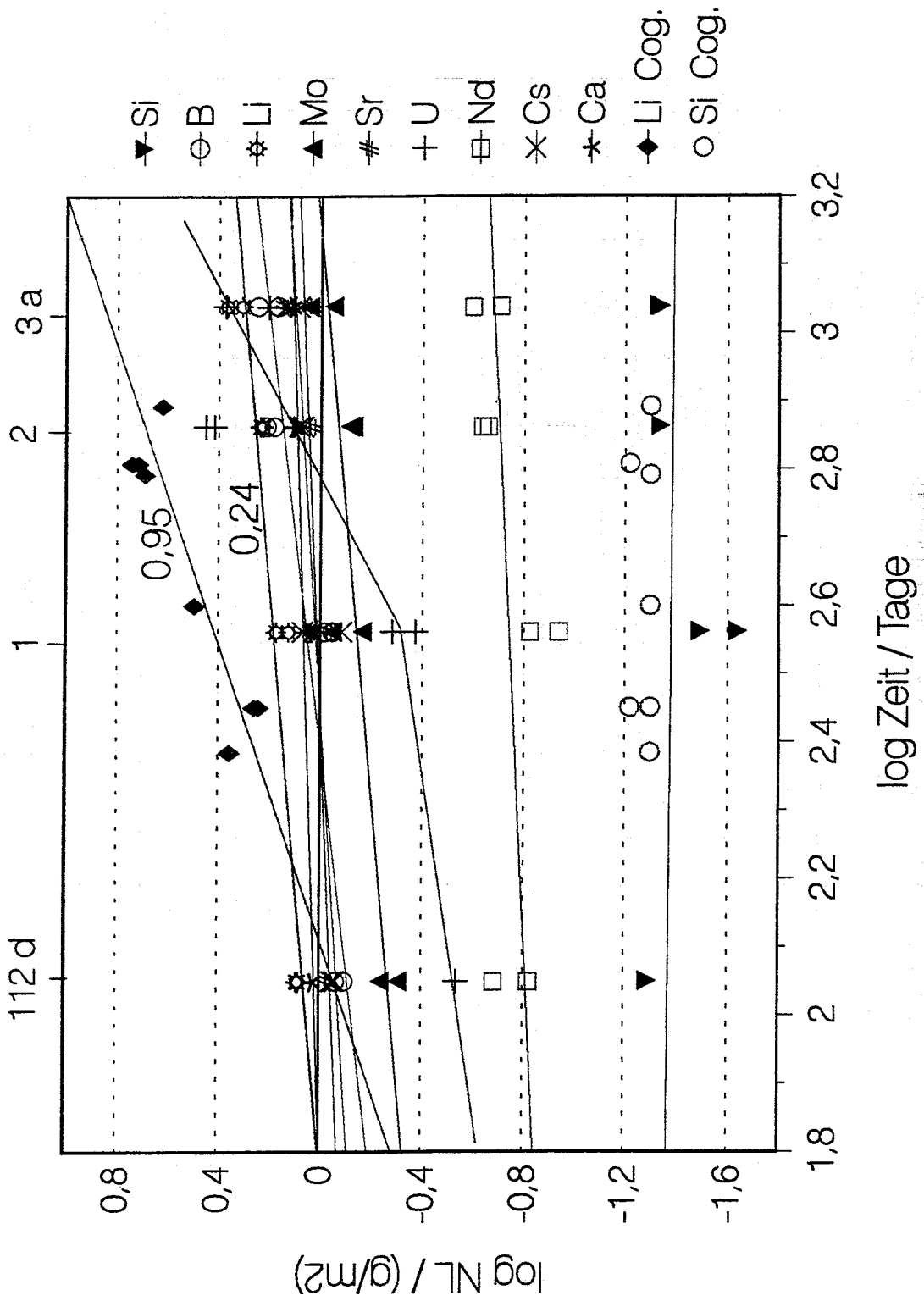


Abb. 38a: Normalisierte Masseverluste (NL) verschiedener Elemente bei Korrosion des Glasprodukts GP WAK1 in Lösung 1 bei 110°C und S/V = 1000 m⁻¹ als Funktion der Zeit.

Lösung 1 bei 110 °C und $SV = 10000/m$

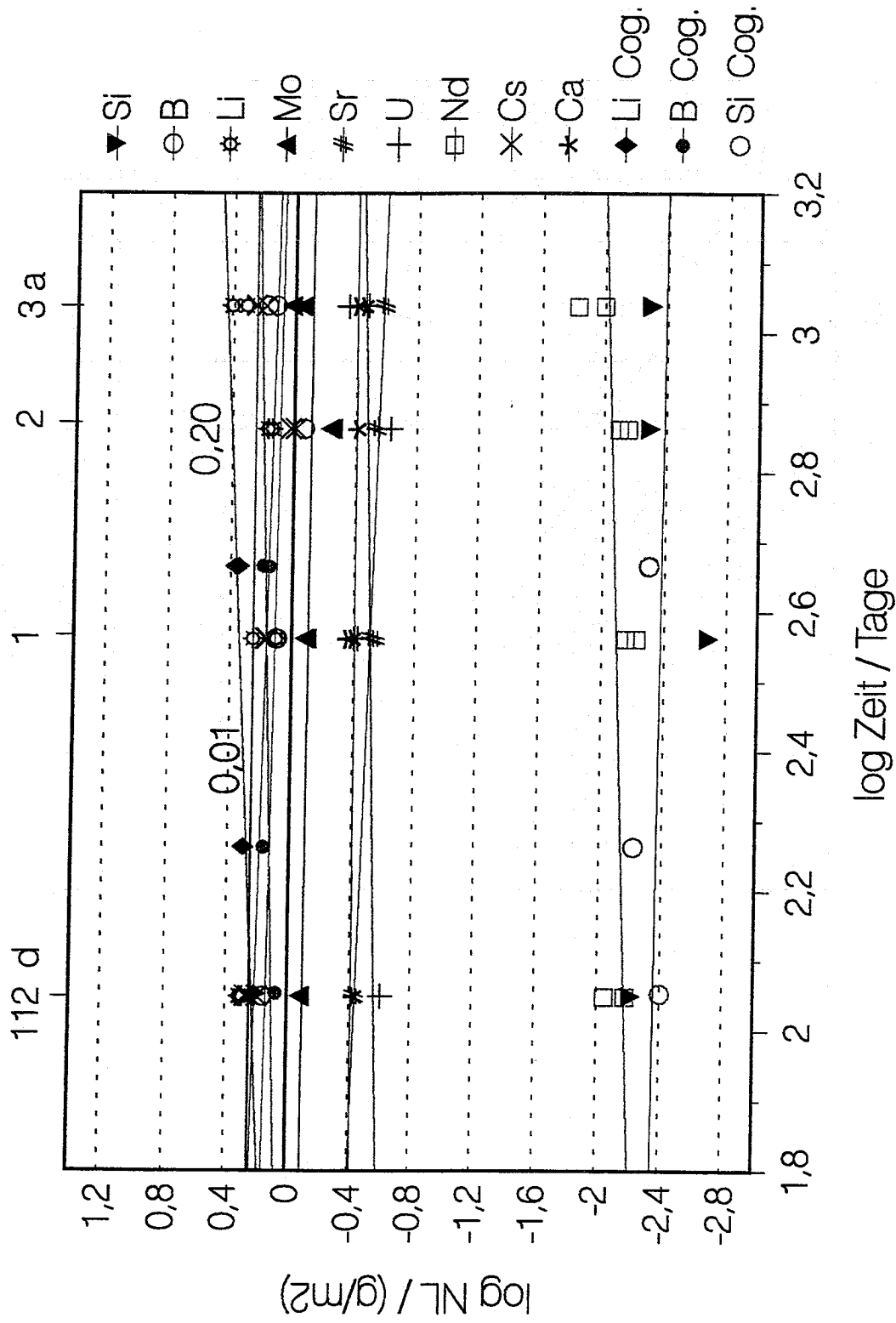


Abb. 38b: Normalisierte Masseverluste (NL) in Lösung 1 bei 110°C und $SV = 10000 m^{-1}$.

Lösung 3 bei 110°C und $SV=1000/m$

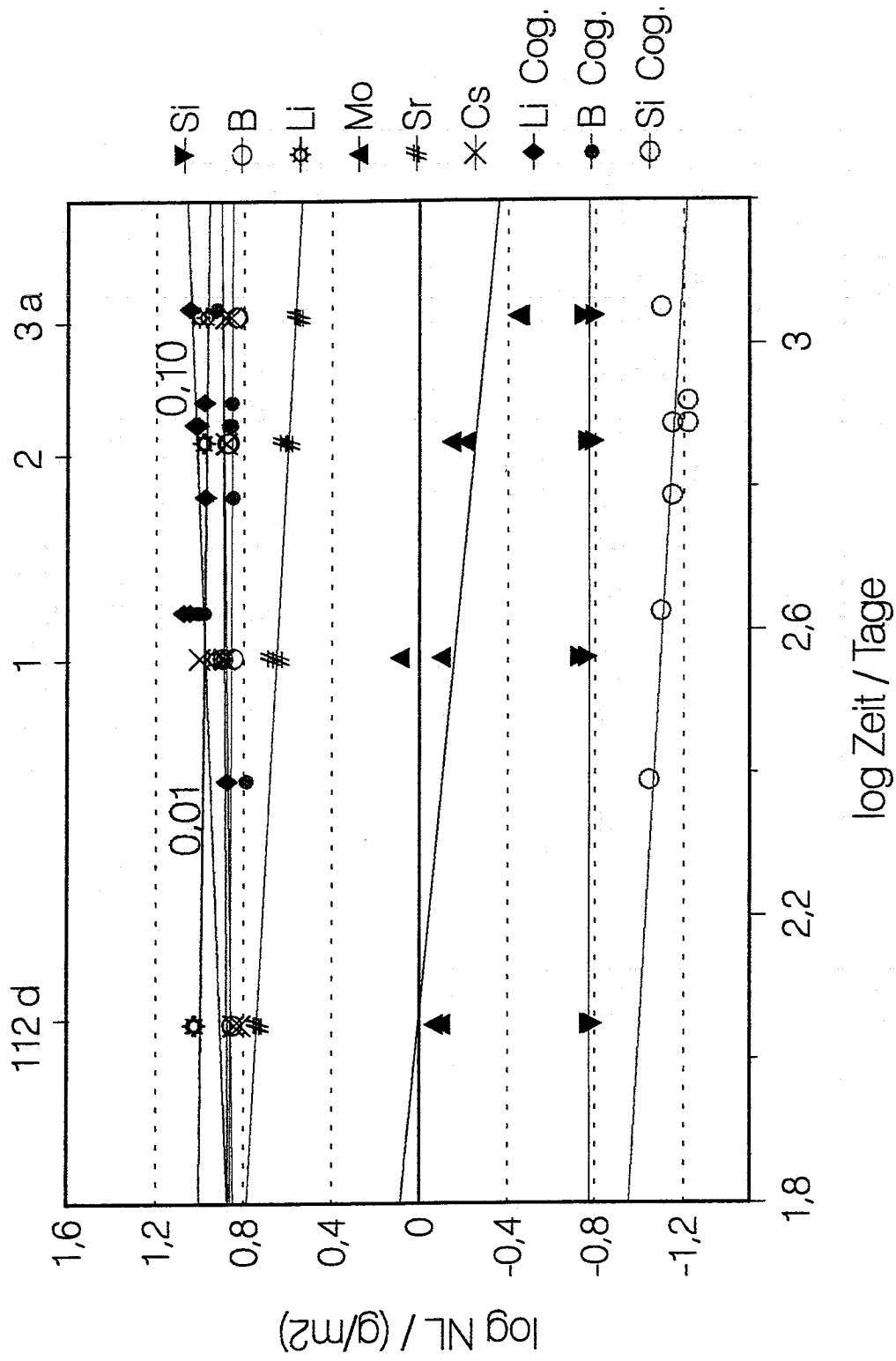


Abb. 38c: Normalisierte Masseverluste (NL) in Lösung 3 bei 110°C und $SV=1000 m^{-1}$.

Lösung 3 bei 110 °C und S/V = 10000/m

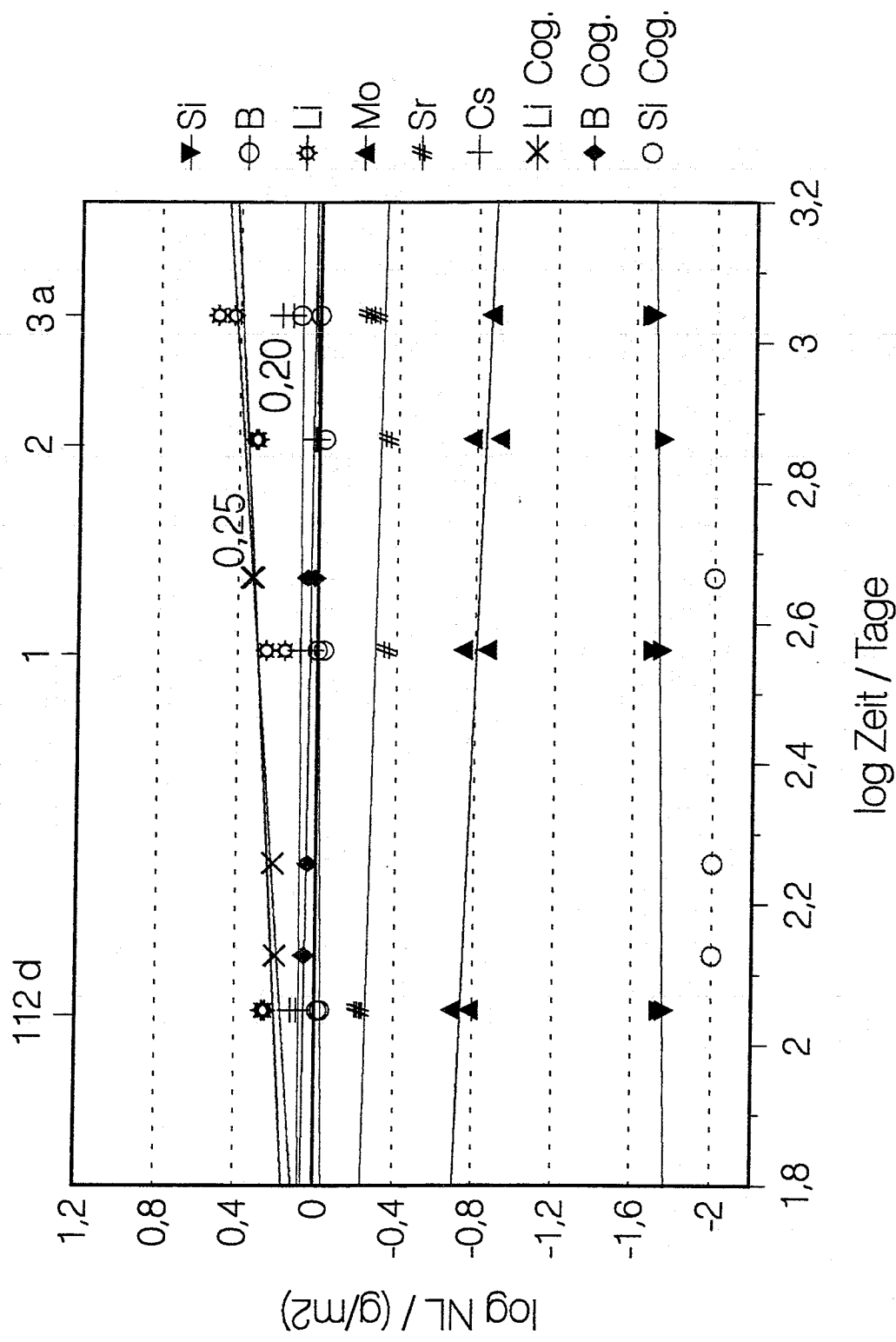


Abb. 38d: Normalisierte Masseverluste (NL) in Lösung 3 bei 110°C und S/V = 10000 m⁻¹.

Lösung 1 bei 110 ° und 190°C, S/V = 1000/m

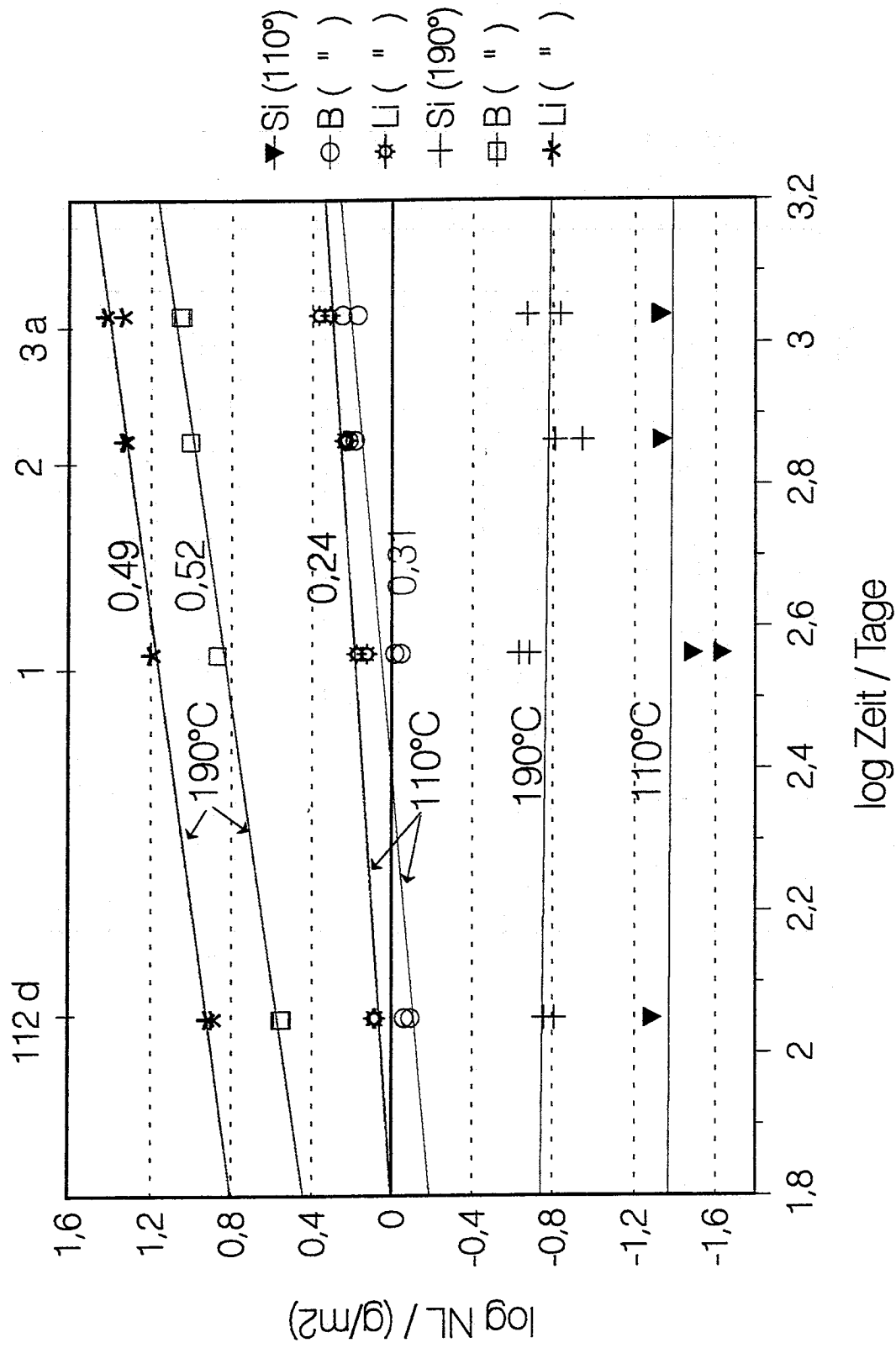


Abb. 39: Vergleich der NL-Werte von Li, B und Si bei 110° und 190°C in Lösung 1 bei S/V = 1000 m⁻¹.

Lösung 1 und 3 bei 110°C

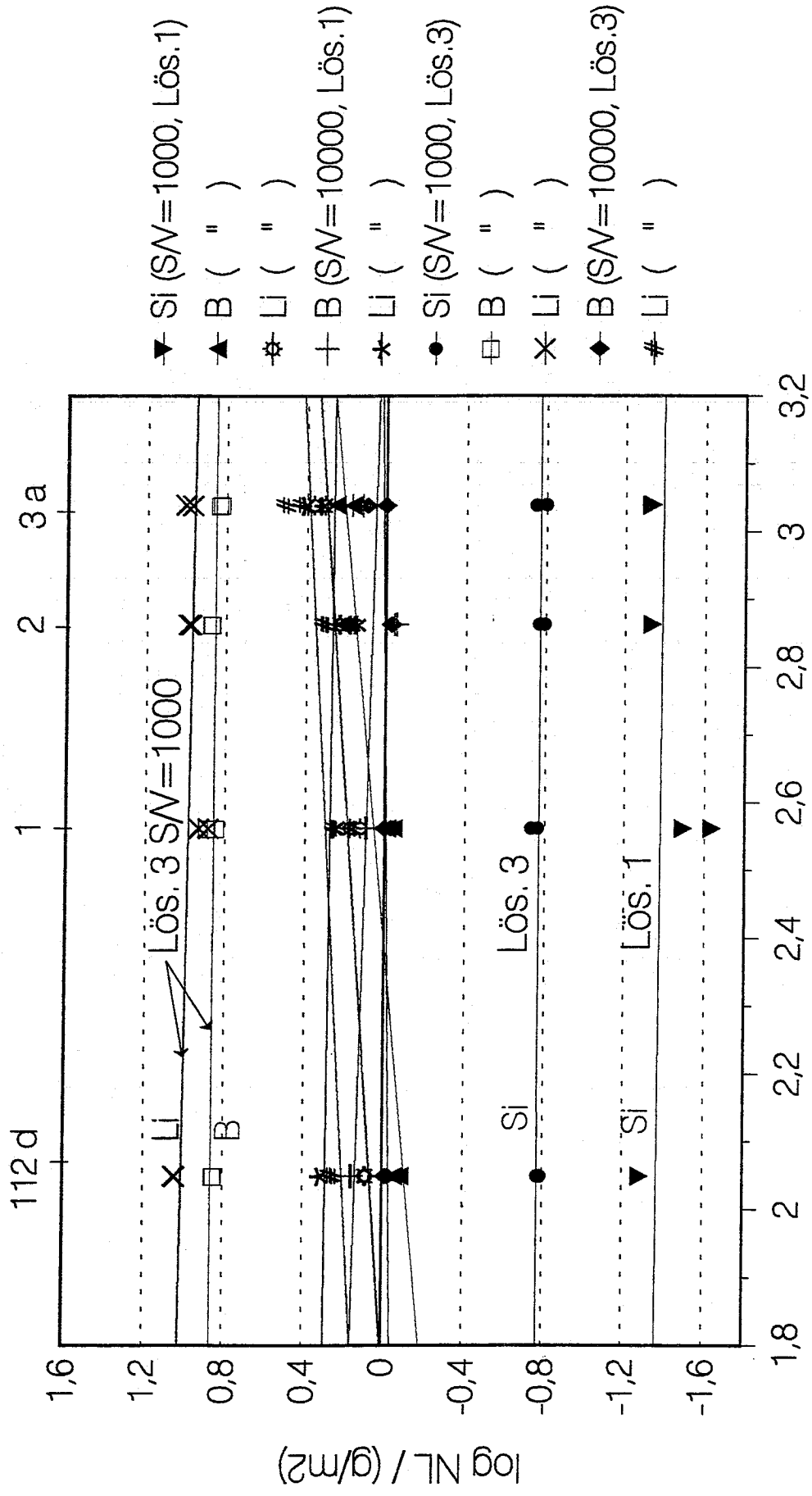


Abb. 40: Vergleich der NL-Werte von Li, B und Si bei 110° in Lösung 1 und 3 bei S/V=1000 und 10000 m⁻¹.

verluste bleiben wiederum mit der Reaktionszeit nahezu konstant (Zeitexponenten um 0), mit Ausnahme der Li-Verluste, die mit einem Zeitexponenten von 0,20 zunehmen. Zwischen dem Cogema-Glas und dem WAK-Glas bestehen keine Unterschiede im Korrosionsverhalten; sowohl die Li- als auch die B-Verluste der beiden Gläser sowie deren Zeitexponenten stimmen exakt überein.

Die Korrosionsergebnisse bei 110°C insbesondere die mit der Zeit konstanten NL-Werte deuten darauf hin, daß es sowohl in Lösung 1 als auch in Lösung 3 zur Einstellung eines Gleichgewichts auch bei leicht löslichen Elementen kommt zwischen den Elementkonzentrationen in den Lösungen und denen in der Korrosionsschicht an der Glasoberfläche.

3.10.4.7 Scheinbare Dicke der Korrosionsschicht bei 110°C

Die aus den Li- und B-Werten bei 110°C berechneten scheinbaren Dicken der Korrosionsschicht in Lösung 1 von maximal 0,9 (Li) und 0,6 µm (B) nach 3 Jahren sind um ca. den Faktor 10 geringer als bei 190°C. Bei Lösung 3 erreichen die entsprechenden Schichtdicken bei $S/V=1000 \text{ m}^{-1}$ mit 3,7 bzw. 2,8 µm ähnliche Werte wie bei 190°C, beim höheren S/V -Verhältnis von 10000 m^{-1} jedoch nur noch 1,1 bzw. 0,45 µm.

3.10.5 Oberflächenuntersuchungen an korrodierten Glasproben

Feste Reaktionsprodukte auf den in den Autoklaven enthaltenen scheibchenförmigen Glaschips wurden mit Hilfe von REM-Aufnahmen und mittels EDX-Spektren untersucht bzw. identifiziert.

3.10.5.1 Untersuchungen an Glasproben aus Korrosionsversuchen mit Lösung 1

Abb. 41 zeigt einen Oberflächenausschnitt des Glaschips nach 28 Tagen Reaktionszeit bei 190°C. Die die Probe überziehende rauhe Schicht enthält vor allem Mg-Silikat mit wenig Al, wobei in den in der Abbildung hell erscheinenden runden Inseln Ti und etwas Fe und Ca angereichert sind, wie das EDX-Spektrum zeigt. Diese Mg-Si-reiche Reaktionsschicht ist typisch für alle Experimente in Lösung 1. Bei längeren Reaktionszeiten treten auch an der Oberfläche anhaftende Mg- und Si-reiche Ausscheidungen auf.

In Abb. 42 ist eine Ansammlung von tetragonalen, dipyramidalen Kristallen zu erkennen, die erstmals nach 56 Tagen Reaktionszeit bei $S/V=10000 \text{ m}^{-1}$ beobachtet wurden. Das EDX-Spektrum zeigt neben hohen Gehalten an Mo und Nd auch geringe Gehalte an La und Ca. Es handelt sich demnach bei diesen Kristallen um SE-Molybdate mit Powellit-Struktur, die in der Literatur über die Korrosion HAW-haltiger Gläser in Salzlaugen vielfach beschrieben wurden (z.B./15/). Neben SE-Molybdaten bilden sich in Lösung 1 an kristallinen Phasen vor allem BaSO_4 , das erstmals nach 2 Jahren zu beobachtet werden war. Eine Ansammlung körniger BaSO_4 -Kristalle, wahrscheinlich in Form von Baryt, zeigt Abb. 43 und als kleine eiförmige Ausscheidungen Abb. 44 nach 3 Jahren Korrosionszeit, die, wie das EDX-Spektrum zeigt, einen hohen Sr-Gehalt aufweisen. In letzterer Probe treten auch weiß erscheinende, runde Einschlüsse auf (Abb. 45), in denen Fe angereichert ist. Bei 110°C bilden sich zusätzlich nadelige Ca-S-reiche Kristalle (Abb. 46), wahrscheinlich Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), dagegen wurden keine SE-Molybdate beobachtet. Nach den Analysen der MgCl_2 -reichen Lösung 1 sind als feste Reaktionsprodukte die Elemente zu erwarten, die nicht

kongruent in Lösung gehen und daher deren normalisierte Masseverluste NL mit fortschreitender Reaktionszeit unterhalb der NL-Werte von Li und B liegen bzw. einen konstanten Wert erreichen, da die Sättigungskonzentrationen sich einstellen.

Nahezu alle EDX-Spektren zeigen in unterschiedlicher Stärke Mg und Si; dies ist darauf zurückzuführen, daß auch bei Analysen von Kristallphasen, die kein Mg und Si enthalten, die darunter liegende Mg-Silikat-Schicht wegen der meist geringen Dicke der Kristallite mit angeregt wird.

3.10.5.2 Untersuchungen an Glasproben aus Korrosionsversuchen mit Lösung 3

Bei der Korrosion in der NaCl-reichen Lösung 3 werden eine Vielzahl fester Reaktionsprodukte gebildet. Nahezu auf allen Glaschips aus den Versuchen bei 190°C befinden sich leistenförmige CaSO₄-Kristalle (Gips), wie z.B. die Probe in Abb. 47 zeigt, während bei 110°C BaSO₄-Kristalle vorherrschen (Abb. 48). Bei 190°C wurden erstmals nach 112 Tagen plättchenförmige Ca-Si-reiche und schnurartige Na-Al-Si-reiche Kristalle gefunden, die in wenigen Fällen zu größeren, kugelförmigen Gebilden verwachsen sind (Abb. 49 und 50). Diese kristallinen Phasen bestehen wahrscheinlich aus Wollastonit (CaSiO₃) bzw. aus Analcim (NaAl₂SiO₆·H₂O). Der Wollastonit ist nach 3 Jahren Reaktionszeit über die gesamte Probenoberfläche verteilt (Abb. 49b). In dem in Abb. 51 zu erkennenden, aus sehr feinen Nadeln bestehenden, pelzartigen Gebilde, zwischen den plättchenförmigen Wollastonit-Kristallen, ist neben Ca und Si auch P (evtl. Apatit) angereichert. In Lösung 3 und 190°C bilden sich ferner nach 1 Jahr U-Si-reiche, fein-nadelige Kristallite, wahrscheinlich aus USiO₄ (Abb. 52). Die Reaktionsschicht an der Glasoberfläche besteht wie bei der Korrosion in Lösung 1 aus Mg-Silikat mit teilweise geringen Gehalten an Al und Fe.

In Lösung 3 wurden ausschließlich bei 110°C die in Abb. 53 abgebildeten dipyramidalen, Kristalle aus Powellit (CaMoO₄) mit tetragonaler Struktur gefunden. Diese Powellit-Kristalle enthalten neben Ca und Mo keine nachweisbaren Mengen an weiteren Elemente, wie z.B. SE. Die im EDX-Spektrum neben Ca und Mo sonst noch angegebenen Elemente mit geringer Konzentration sind nämlich, wie oben ausgeführt, Bestandteile der darunter liegenden Reaktionsschicht. Nach 2 Jahren Reaktionszeit bei 110°C zeigen sich zahlreiche, über die Probenoberfläche verteilte, dipyramidale Calcit-Kristalle (CaCO₃), die sich durch ihre trigonale Struktur von den Powellit-Kristallen unterscheiden (Abb. 54). Abb. 54b zeigt zu einer größeren Kugel verwachsene Calcit-Kristalle. Nach 3 Jahren sind auf der Mg-Si-reichen Oberflächenschicht einige hell erscheinende Inseln zu erkennen (Abb. 55), in denen Ca, Al, Fe, Ti und Pd vorhanden sind und aus denen pyramidale CaMoO₄-Kristalle hervordachsen. Offensichtlich dienen diese Inseln als Keime für das Wachstum von Powellit.

3.10.6 Zusammenfassung der Korrosionsergebnisse

Nach den vorliegenden Ergebnissen aus den Korrosionsexperimenten zeigt das Glasprodukt GP WAK1 einen zumindest qualitativ mit dem COGEMA-Glas vergleichbares Korrosionsverhalten. In guter Übereinstimmung sind die Steigungen der Masseverlustkurven für die verschiedenen Elemente, die die Zeitabhängigkeit der Glasauflösung anzeigen. In der MgCl₂-reichen Lösung 1 erfolgt die Glasauflösung bei 190°C nach einem $t^{1/2}$ -Gesetz und dies weist auf einen diffusionskontrollierten Auflösungsprozeß hin. Der Freisetzung der leicht löslichen Elemente, wie Li, B, Cs, ist proportional zur Glasoberfläche und der Freisetzungverlauf kann mit dem Wachstum einer Reaktions- oder Diffusionsschicht auf der Glasoberfläche erklärt werden. Die höchsten Masseverluste zeigt das Li, dann folgen die leicht löslichen Elemente Cs, B, Ca und Sr

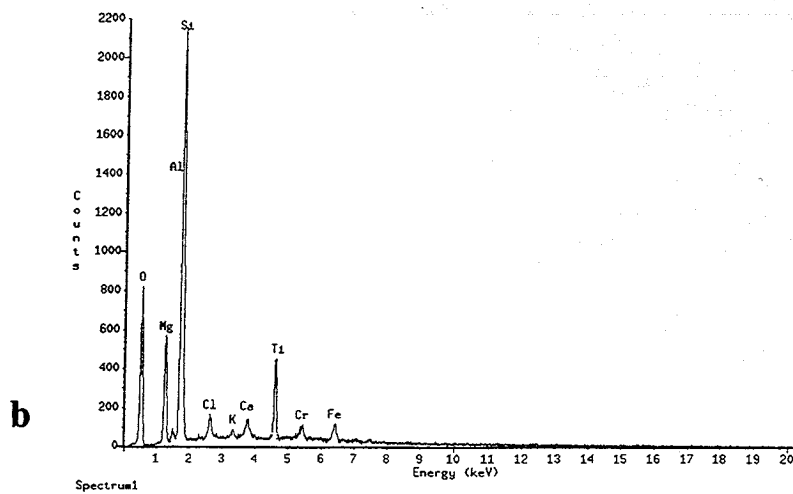
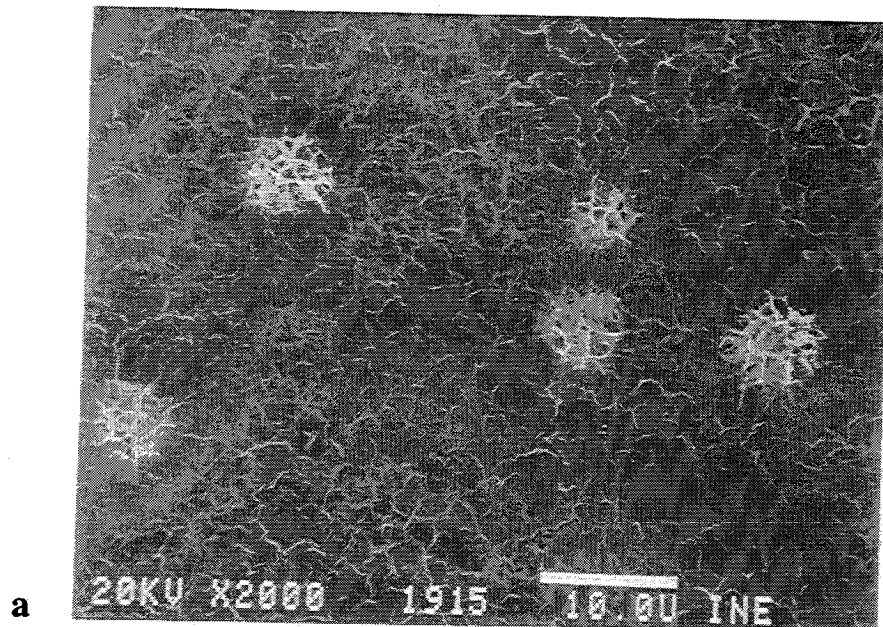


Abb. 41 a: Mg-Si-reiche Reaktionsschicht auf der Glasoberfläche mit hell erscheinenden Inseln, in denen Ti angereichert und Ca und Fe enthalten sind (REM-Aufnahme). Lösung 1, 190°C, 28 Tage, S/V = 1000/m

b: EDX-Spektrum der hellen Inseln

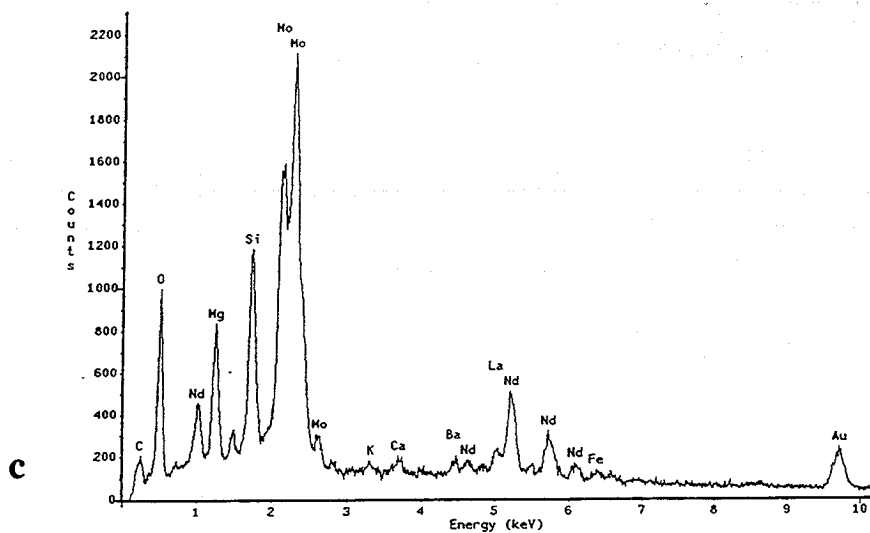
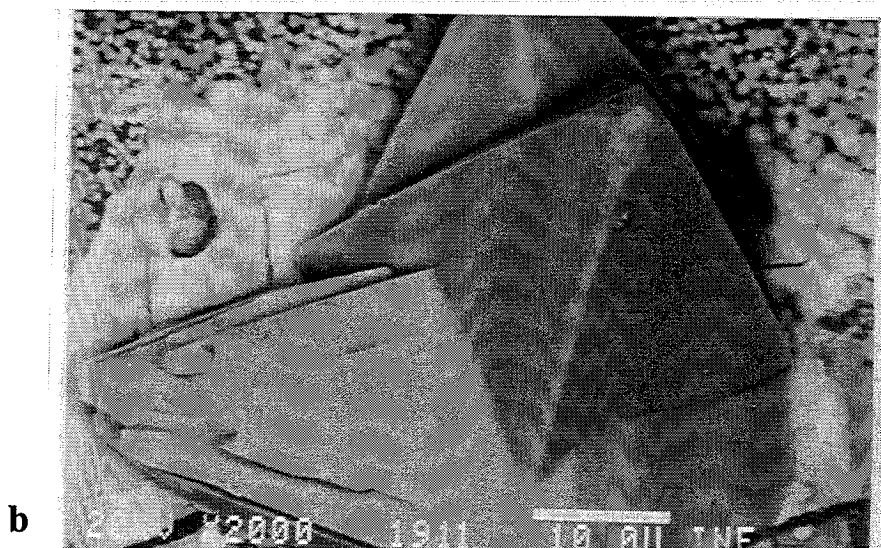
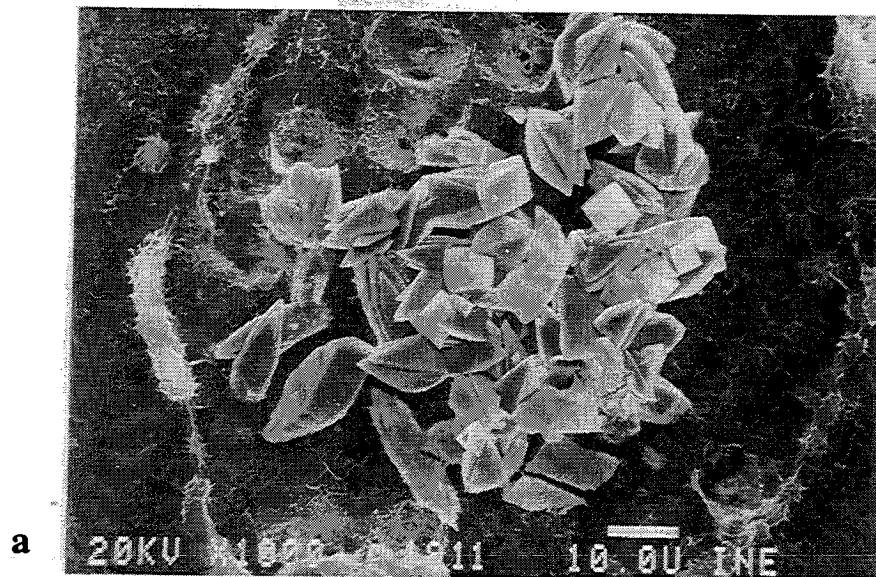
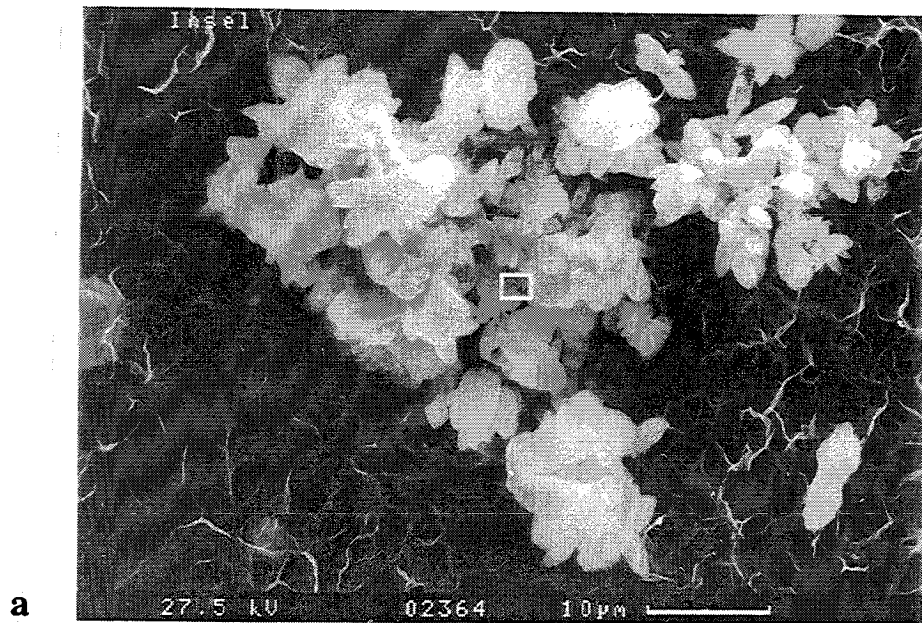
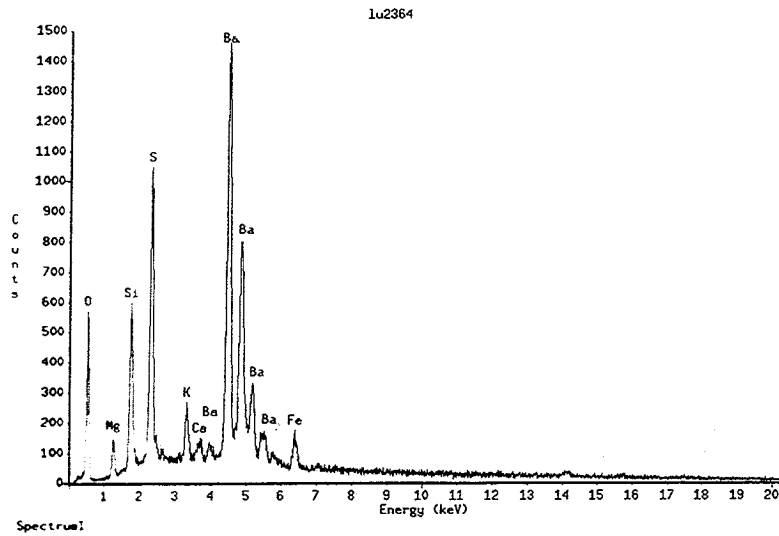


Abb. 42 a+b: SE-Molybdat-Kristalle mit Powellit-Struktur auf der Glasoberfläche.
Lösung 1, 190°C, 56 Tage, S/V = 10000/m

c: EDX-Spektrum der Molybdat-Kristalle



a



b

Abb. 43 a: Ansammlung von BaSO₄-Kristallen auf der Glasoberfläche (REM-Aufnahme).
Lösung 1, 190°C, 2 Jahre, S/V = 1000/m

b: EDX-Spektrum der Kristalle

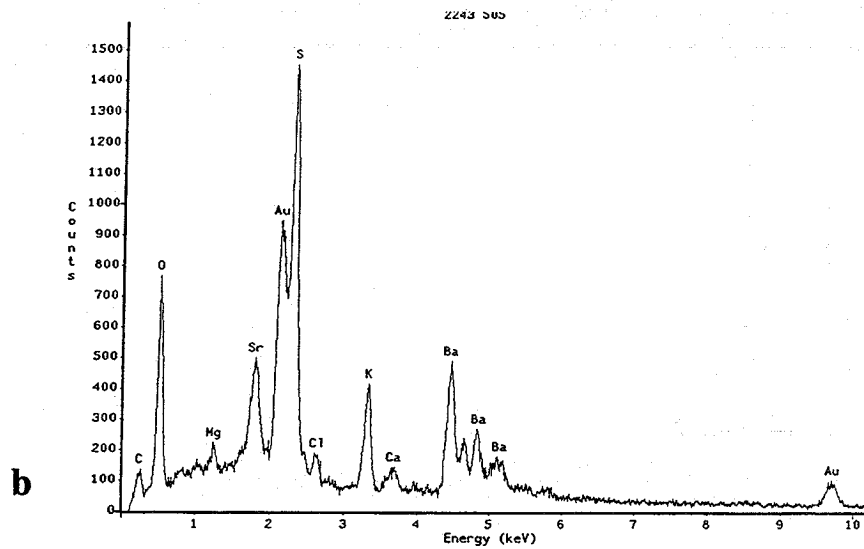
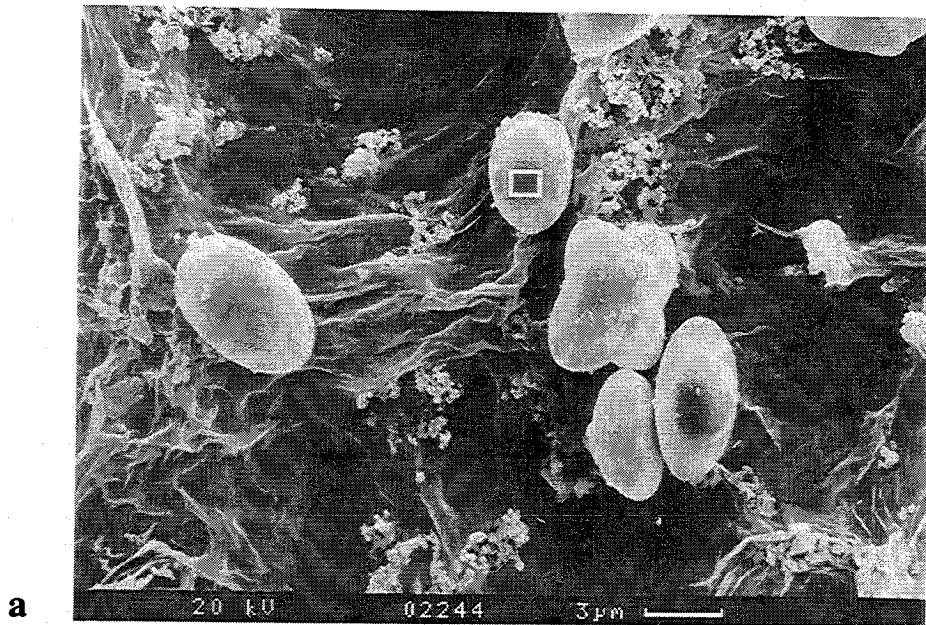
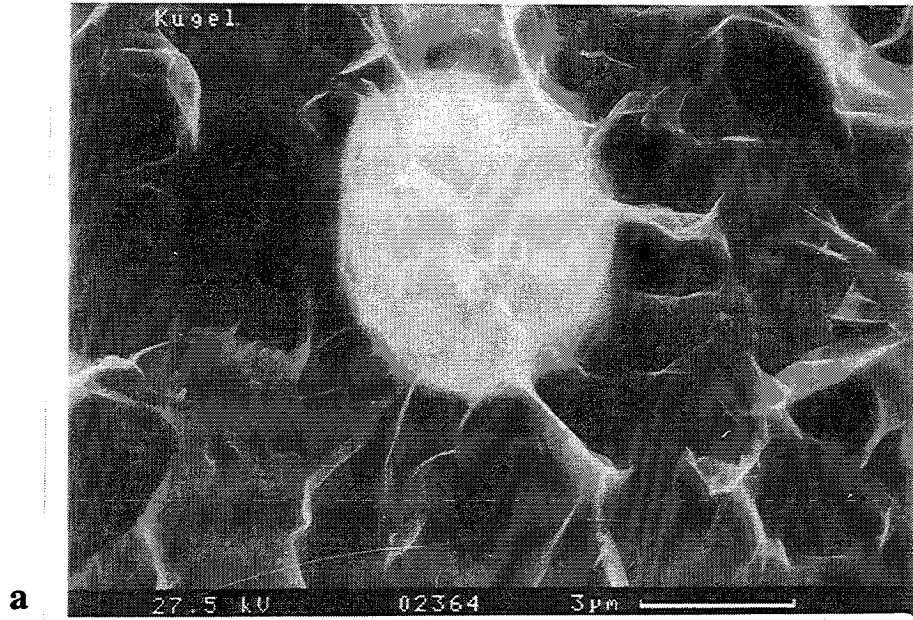
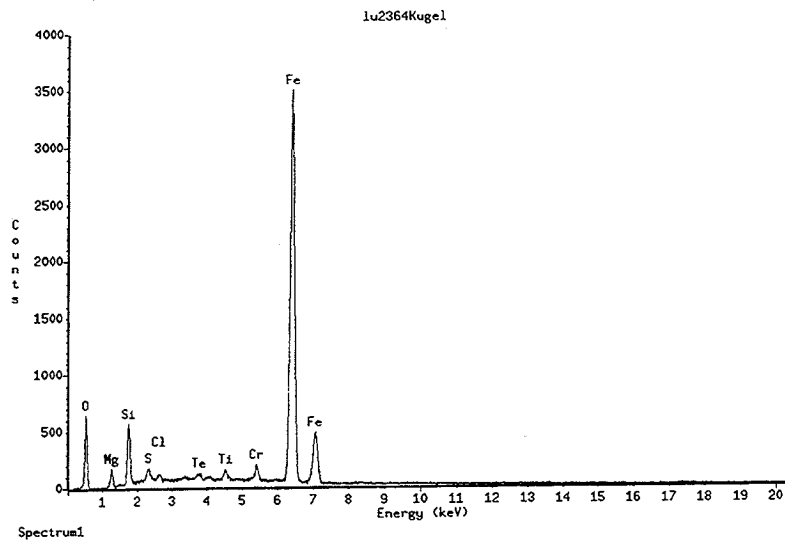


Abb. 44 a: Eiförmige BaSO₄-Ausscheidungen auf der korrodierten Glasoberfläche.
Lösung 1, 190°C, 3 Jahre, S/V = 1000/m

b: EDX-Spektrum der BaSO₄-Ausscheidungen



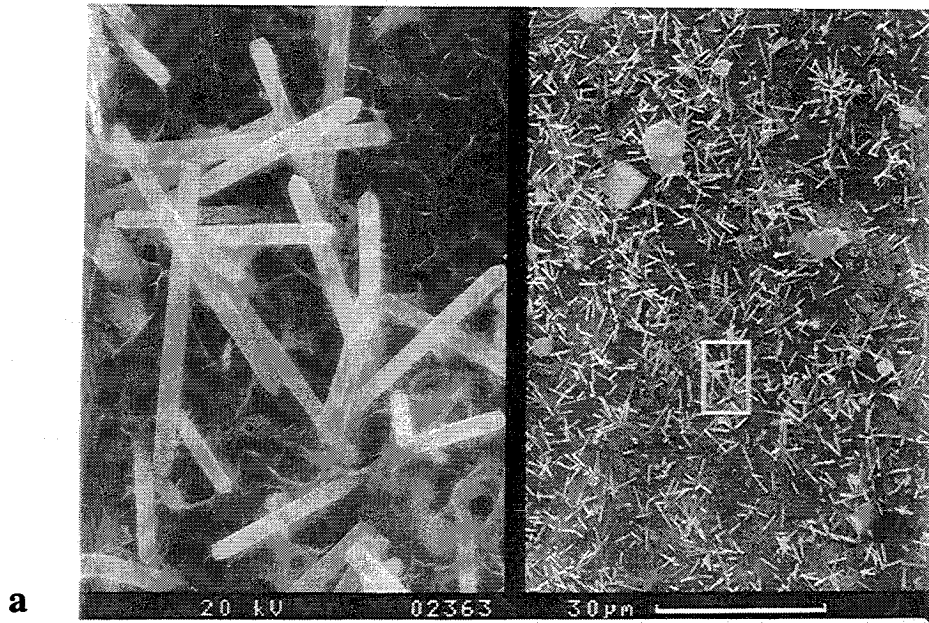
a



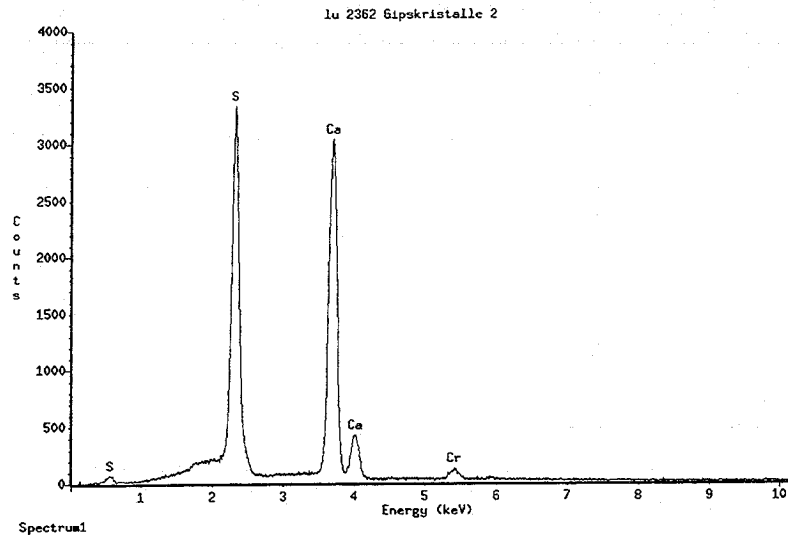
b

Abb. 45 a: Runder Einschuß in der Reaktionsschicht, in dem Fe stark angereichert ist.
Lösung 1, 190°C, 3 Jahre, S/V = 10000/m

b: EDX-Spektrum des Einschlusses



a



b

Abb. 46 a: Nadelige CaSO_4 -Kristalle auf der korrodierten Glasoberfläche. Lösung 1, 110°C , 2 Jahre, $\text{S/V} = 10000/\text{m}$

b: EDX-Spektrum der Kristalle

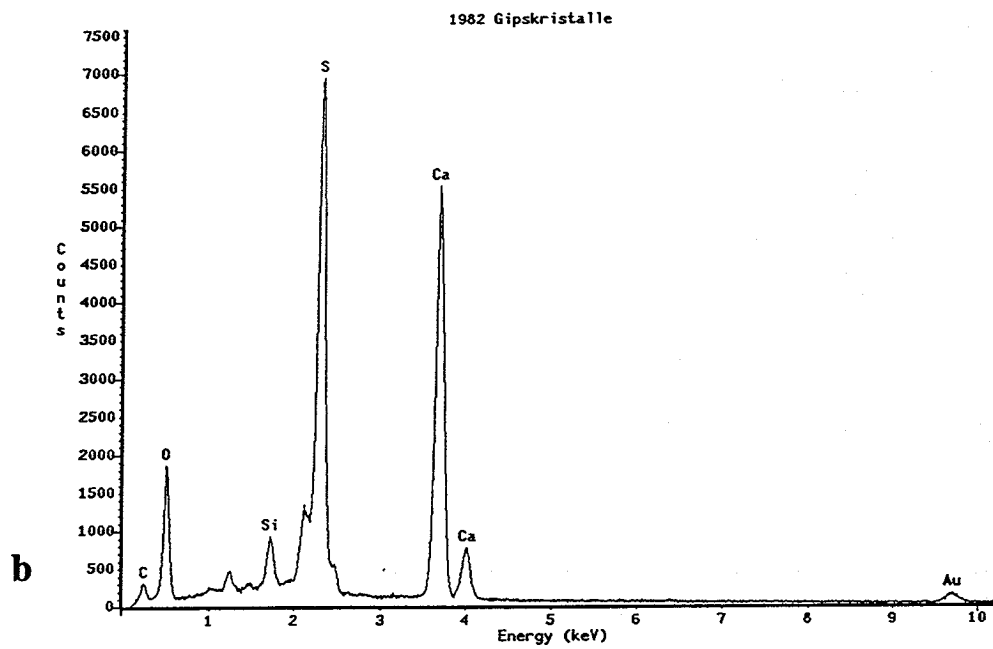
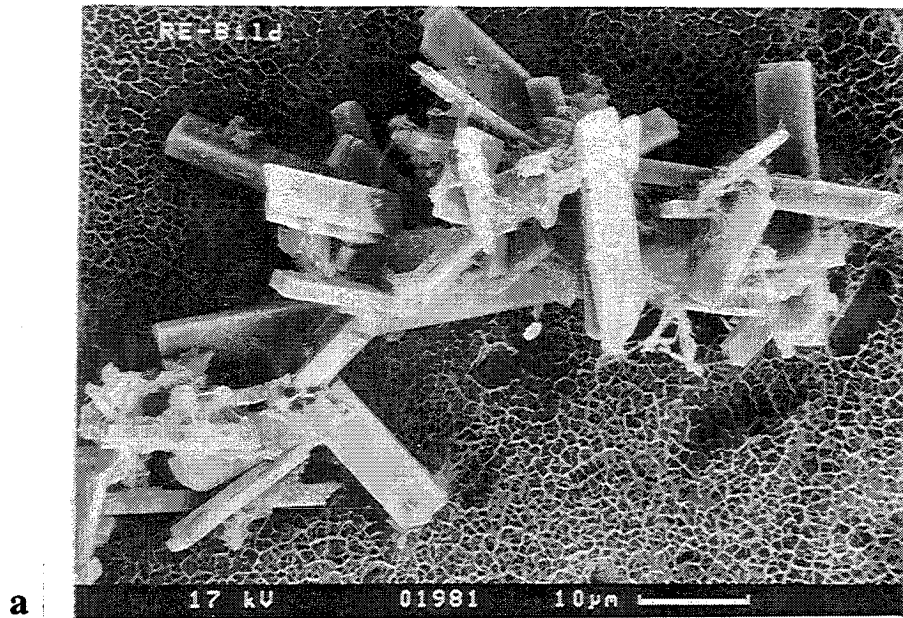


Abb. 47 a: Leistenförmige CaSO_4 -Kristalle auf der Glasoberfläche.
Lösung 3, 190°C , 112 Tage, $\text{S/V} = 1000/\text{m}$

b: EDX-Spektrum der Kristalle

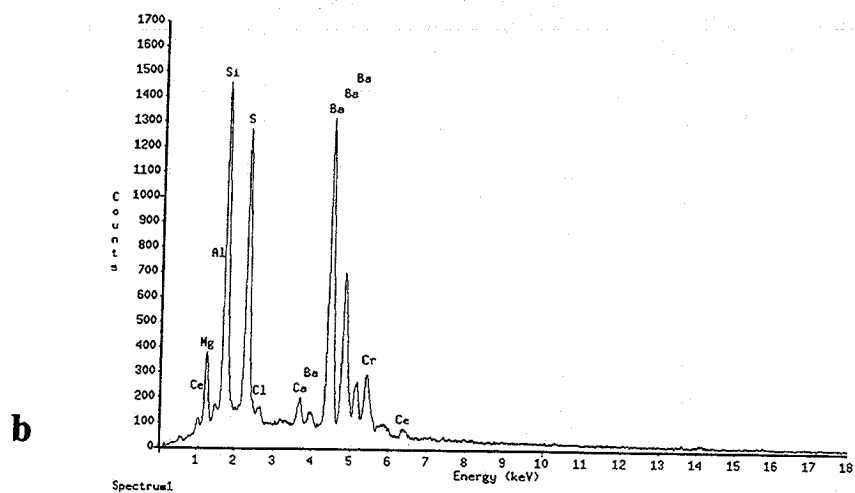
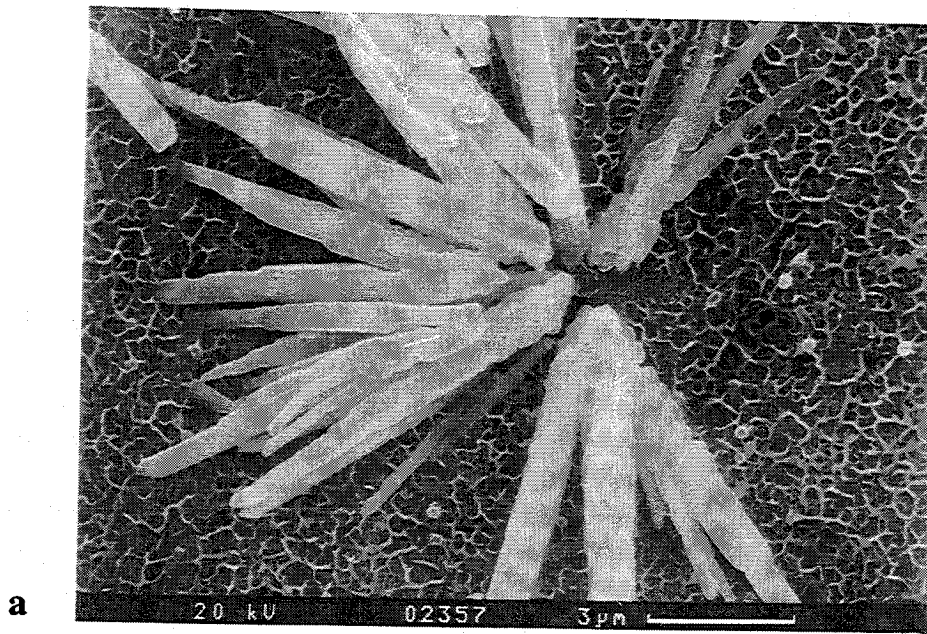


Abb.48 a: Stengelige BaSO_4 -Kristalle auf der korrodierten Glasoberfläche.
Lösung 3, 110°C , 2 Jahre, $S/V = 1000/\text{m}$

b: EDX-Spektrum der Kristalle

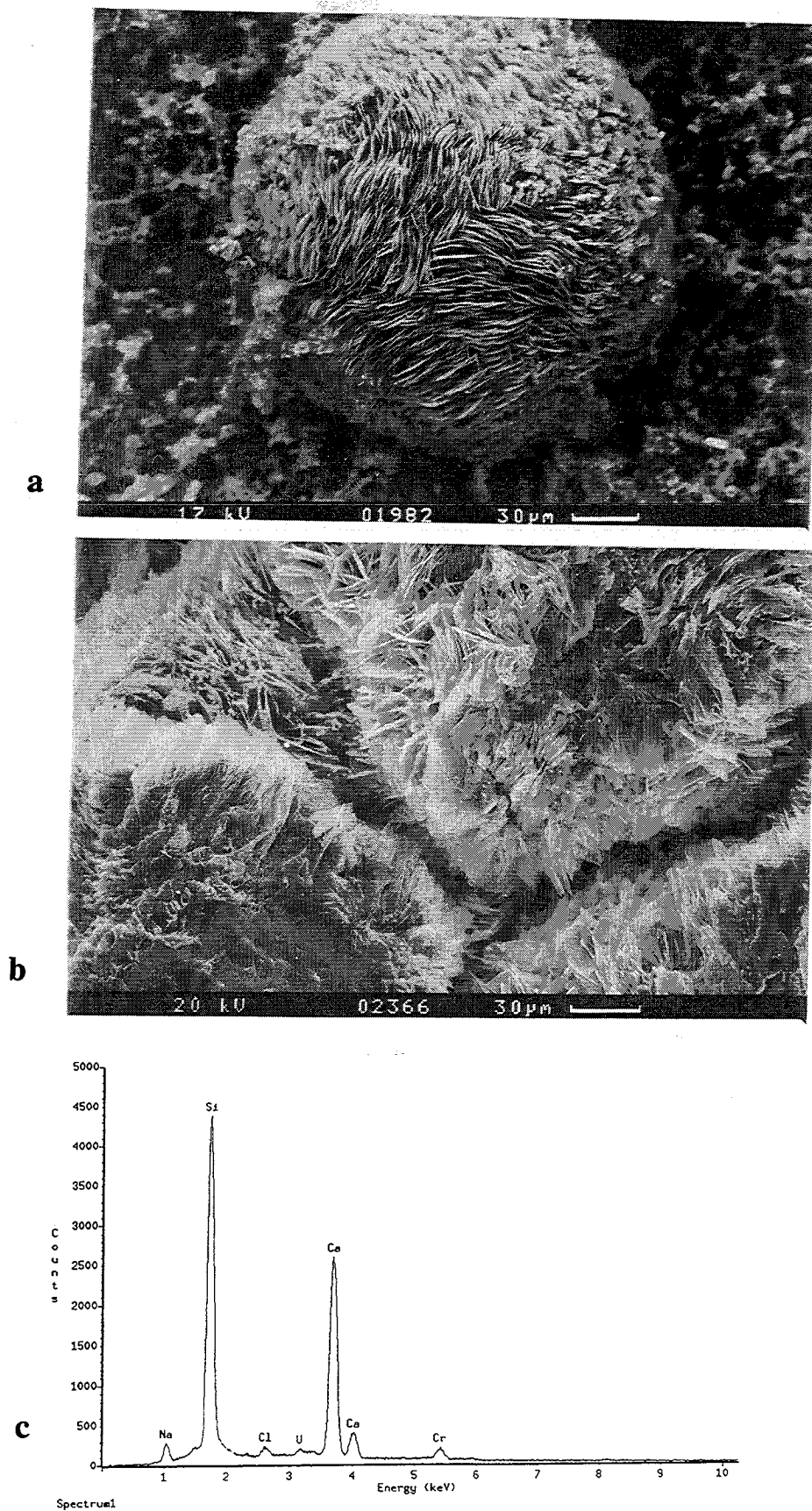


Abb. 49: Plättchenförmige Wollastonit-Kristalle auf der Glasoberfläche.
Lösung 3, 190°C, S/V = 10000/m

- a: Wollastonit-Kugel nach 112 Tagen
- b: Über die Probenoberfläche verteilter Wollastonit nach 3 Jahren
- c: EDX-Spektrum der Wollastonit-Kugel

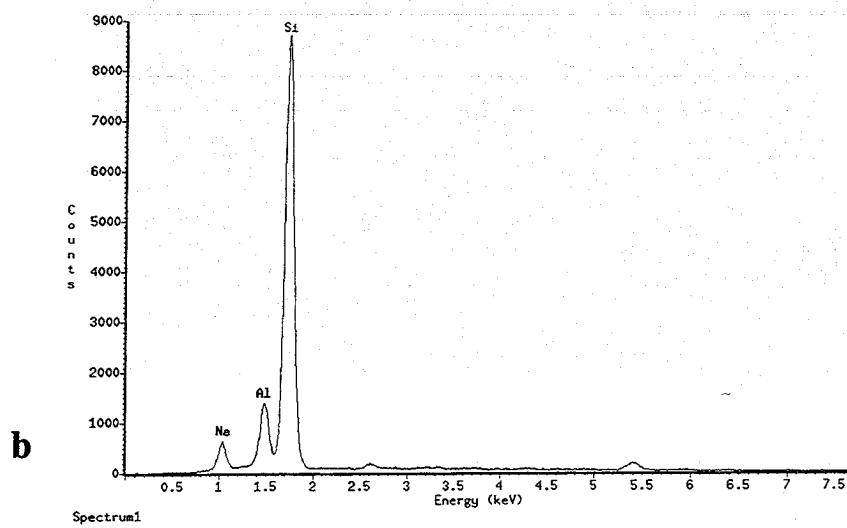
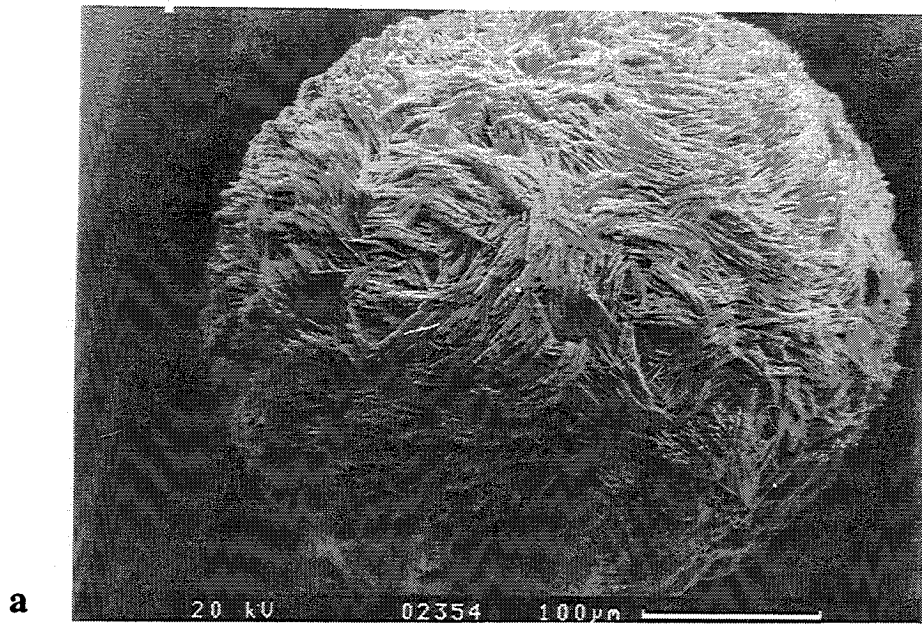


Abb. 50 a: Zu einer Kugel verwachsene Analcim-Kristalle.
Lösung 3, 190°C, 2 Jahre, S/V = 10000/m

b: EDX-Spektrum der Analcim-Kugel

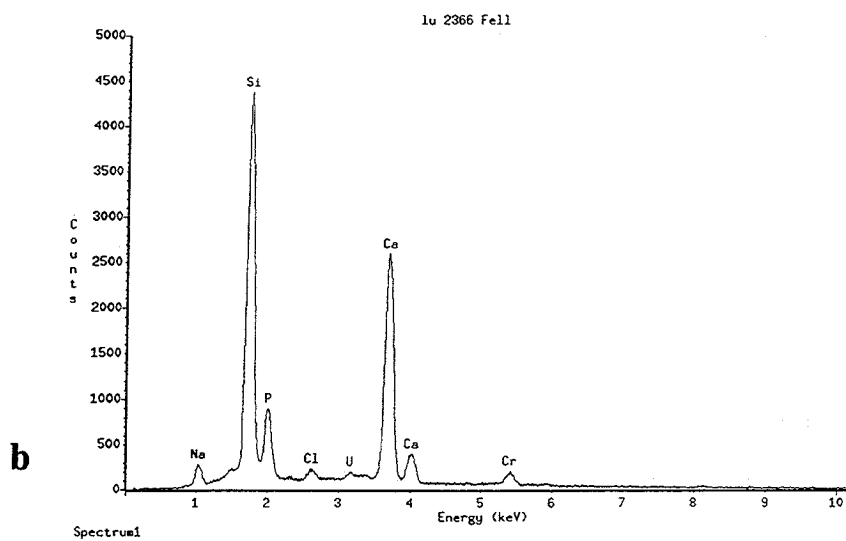


Abb. 51 a: Aus sehr feinen Nadeln bestehendes, pelzartiges Gebilde, in dem P angereichert ist, umgeben von plättchen-förmigen Wollastonit-Kristallen.
Lösung 3, 190°C, 3Jahre, S/V = 10000/m

b: EDX-Spektrum der feinen Nadeln

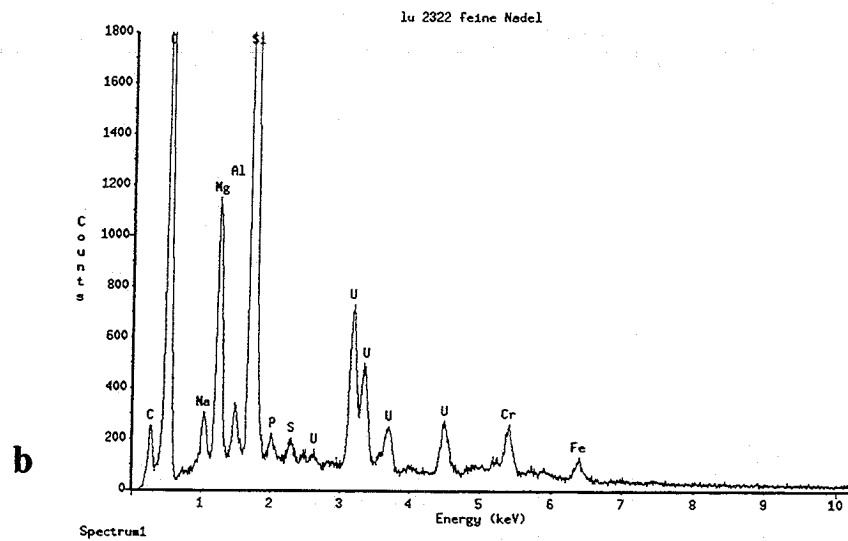
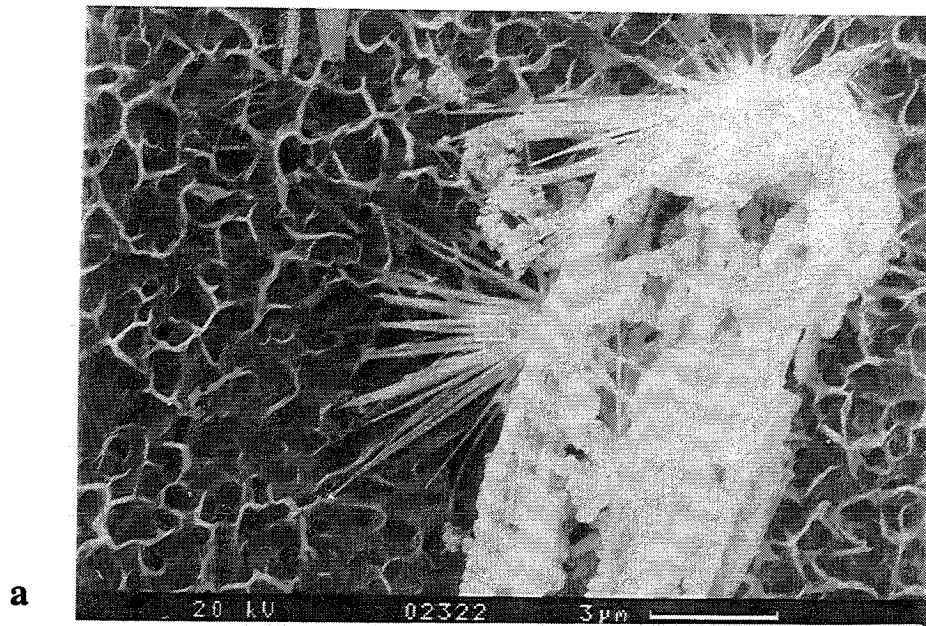


Abb. 52 a: U- und Si-reiche Nadeln auf der korrodierten Glasoberfläche.
Lösung 3, 190°C, 1 Jahr, S/V = 1000/m

b: EDX-Spektrum der Nadeln

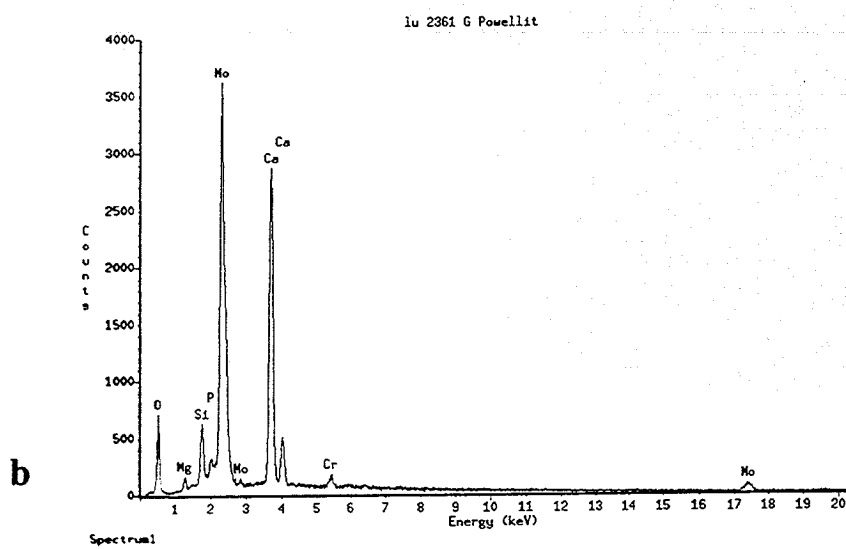
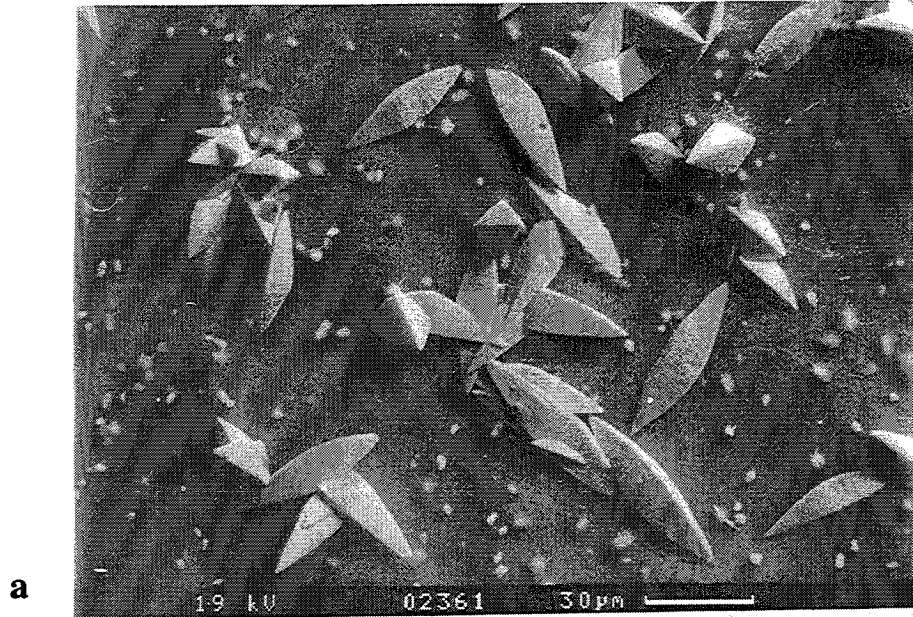


Abb. 53 a: Powellit-Kristalle auf der Glasoberfläche
Lösung 3, 110°C, 3 Jahre, S/V = 1000/m

b: EDX-Spektrum der Kristalle

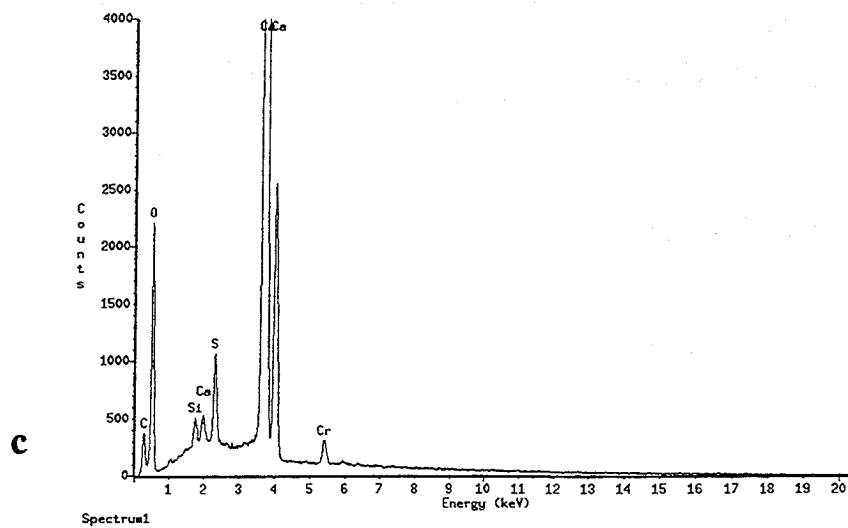
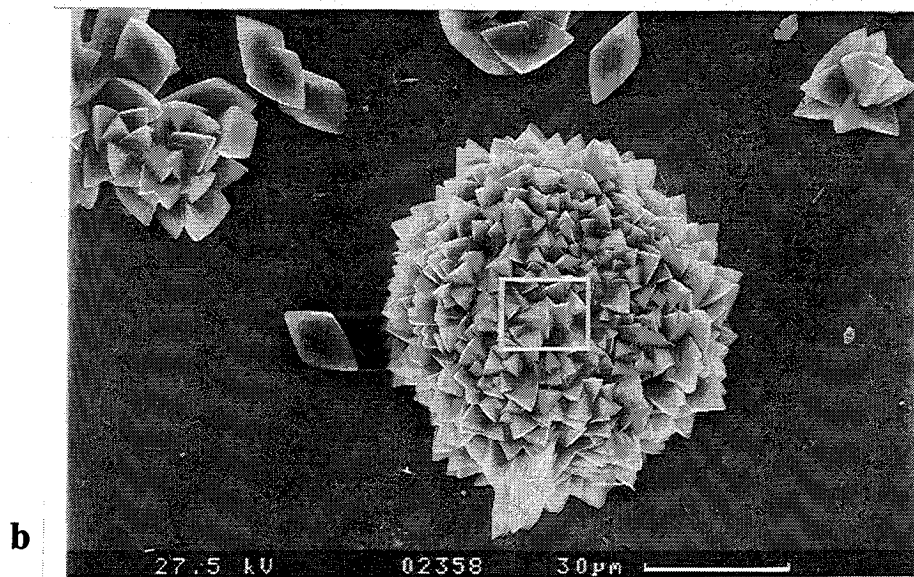
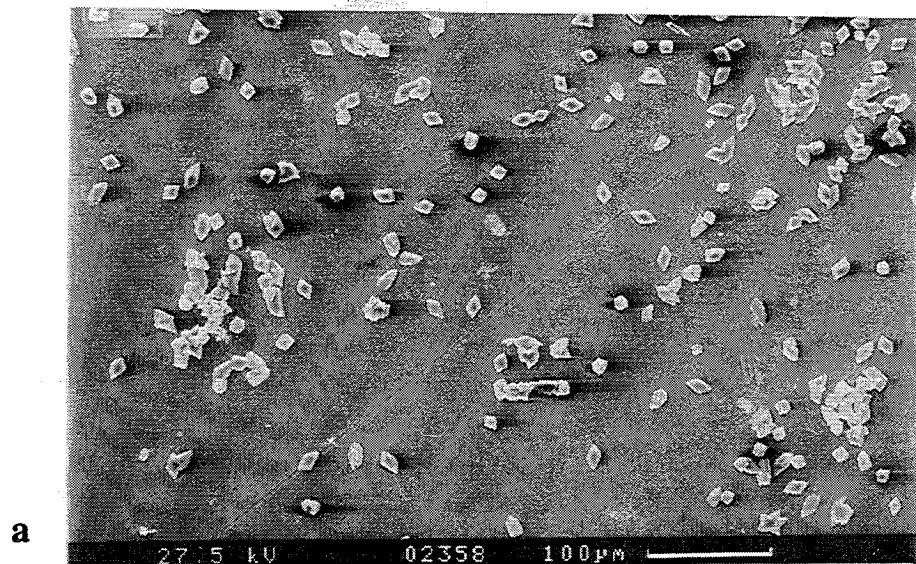


Abb. 54 a+b: Calcit-Kristalle auf der Glasoberfläche.
Lösung 3, 110°C, 2 Jahre, S/V = 10000/m

c: EDX-Spektrum der Calcit-Kugel

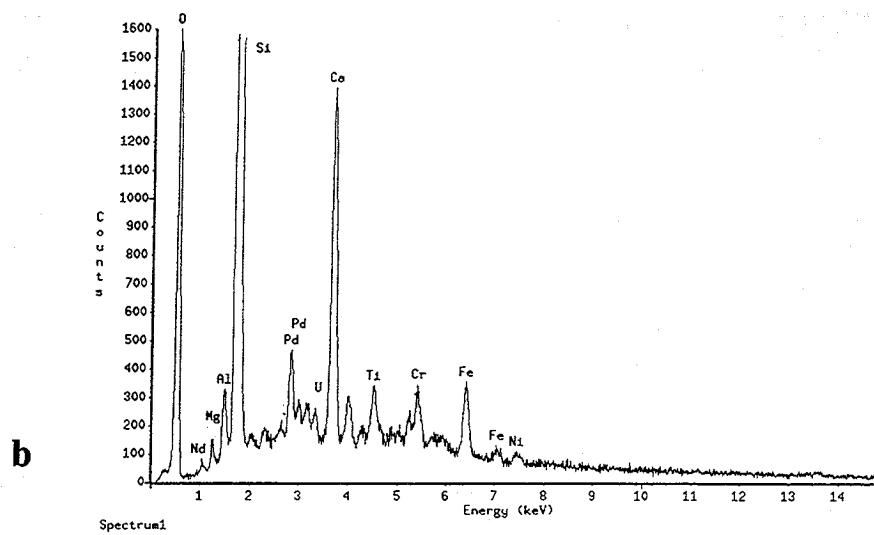
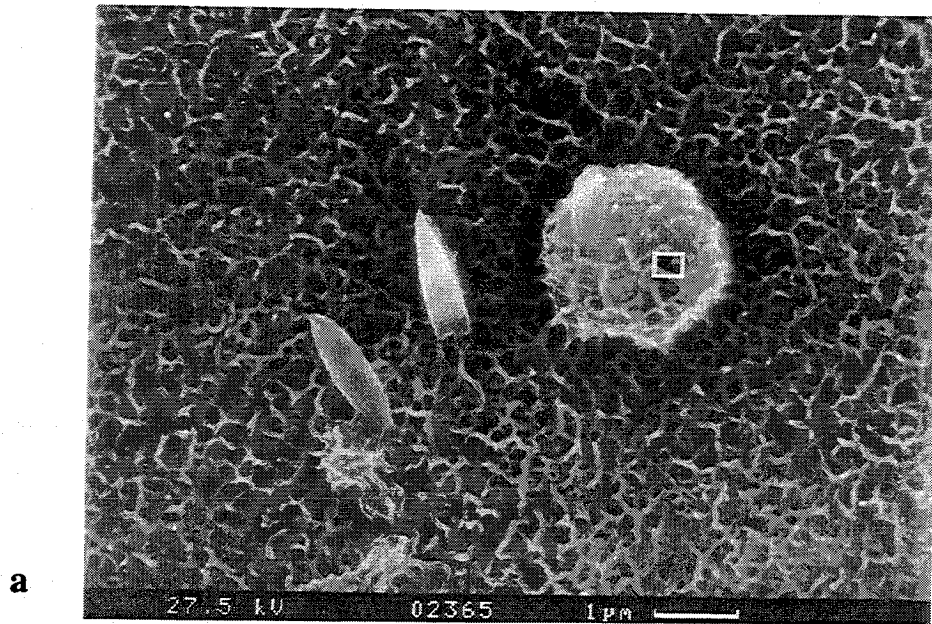


Abb. 55 a: REM-Bild der korrodierten Glasoberfläche mit hellen Inseln, aus denen CaMoO_4 -Kristalle hervorwachsen.
Lösung 3, 110°C , 3 Jahre, $S/V = 10000/\text{m}$

b: EDX-Spektrum der hellen Inseln

und schließlich die schwer löslichen Elemente wie Mo, U und SE, die nach längeren Versuchszeiten die Sättigungskonzentrationen erreichen und Sekundärphasen, z.B. Powellit bilden. Si erreicht bereits innerhalb weniger Tage die Sättigungskonzentration, die bei 40 mg/l liegt. Die unterschiedlichen normalisierten Masseverluste der verschiedenen Glasbestandteile zeigen, daß sich das Glas nicht kongruent auflöst, sondern einige Elemente in der Glasoberfläche zurückgehalten werden oder ausfallen und Sekundärphasen bilden. Lösung 1 wird durch die Glasauflösung zunehmend sauer; der pH-Wert sinkt mit der Versuchszeit bis zu einem pH von ca. 3,8 bei $S/V = 10000 \text{ m}^{-1}$.

Bei 110°C in Lösung 1 ergibt sich ein anderer Korrosionsverlauf. Die normalisierten Masseverluste der verschiedenen Elemente sind bei beiden S/V-Verhältnissen bis um eine Größenordnung niedriger als bei 190°C und folgen nicht mehr einem $t^{1/2}$ -Gesetz (Zeitexponenten von 0,3 bis 0). Wahrscheinliche Ursache für den veränderten, nicht diffusionskontrollierten Korrosionsprozeß ist der bei 110°C sich einstellende höhere pH-Wert.

Das Korrosionsverhalten des Glases GP WAK1 in der NaCl-reichen Lösung 3 unterscheidet sich bei 190°C von dem in Lösung 1. Die normalisierten Masseverluste der verschiedenen Elemente sind zwar vergleichbar, jedoch liegen die Zeitexponenten der Masseverluste weit niedriger ($< 0,3$). Demnach erfolgt die Glasauflösung in Lösung 3 nicht diffusionskontrolliert. Die Konzentrationen der SE und U liegen unterhalb der Nachweisgrenze der Meßmethode (ICP-AES), da sich in der neutralen bis alkalischen Lösung 3 (bis $\text{pH} = 8,5$) schwerlösliche Hydroxide bilden. Für Si ergibt sich eine Sättigungskonzentration, die mit 85 mg/l etwa doppelt so hoch ist wie in Lösung 1. Nach 1 Jahr Korrosionszeit wurde ein sprunghafter Anstieg der Masseverluste von B, Cs und Mo beobachtet, der durch die Auflösung der Korrosionsschicht an der Glasoberfläche unter den relativ hohen pH-Bedingungen erklärt werden kann. Die Interpretation des Korrosionsverlaufs in Lösung 3 ist schwierig, da der pH sich ändert, von schwach sauer zu Beginn der Korrosion bis in den alkalischen Bereich von $\text{pH} = 8$ mit fortschreitender Reaktion. Die Zeitexponenten der Masseverluste von $< 0,5$ weisen darauf, daß selbst mobile Elemente wie Li und B in der Korrosionsschicht zurückgehalten werden.

Bei 110°C und $S/V = 1000 \text{ m}^{-1}$ sind die Masseverluste der löslichen Elemente in Lösung 3 vergleichbar mit denen bei 190°C und damit wesentlich höher als in Lösung 1 bei 110°C. Die Masseverluste der löslichen Elemente liegen wieder in einem engen Bereich und bleiben mit der Zeit nahezu konstant (Zeitexponenten um 0). Beim höheren S/V-Verhältnis von 10000 m^{-1} nehmen die Masseverluste stark ab und erreichen ähnlich niedrige Werte wie in Lösung 1. Die bei $S/V = 1000$ und 10000 m^{-1} ähnlichen Elementkonzentrationen in Lösung 3, aus denen sich die sehr unterschiedlichen normalisierten Masseverluste ergeben, könnten dadurch erklärt werden, daß es zwischen den Konzentrationen in der Lösung und denen in der Korrosionsschicht zur Einstellung eines Gleichgewichts kommt.

Aus den normalisierten Masseverlusten der Elemente kann die scheinbare Dicke der Korrosionsschicht auf der Glasoberfläche berechnet werden. Bei 190°C ergeben sich aus den Li- und B-Werten Schichtdicken oder Eindringtiefen von ca. 9 bzw. 4,5 μm nach 3 Jahren Korrosion in Lösung 1 und von ca. 7 bzw. 2 μm in Lösung 3.

4. Untersuchungen an Glasproben aus WAK-HAWC-Verglasungskampagnen

4.1 Einleitung

Zur Verglasung des HAWC der WAK in der PAMELA-Anlage Mol wurde am KfK/INE 1992 und 1993 je eine Verglasungskampagne mit dem Schmelzofen K-6' mit der Bezeichnung D5 und D6 durchgeführt und die bei diesen Kampagnen entnommenen Glasproben im Rahmen des HAWC-Technologieprogramms untersucht. Bei Kampagne D5 wurden ca. 15 m³ und bei Kampagne D6 ca. 16 m³ HAWC-Simulat mit 81 g/l Oxidgehalt in 8,8 t bzw. 9,29 t Glas, entsprechend 22 bzw. 23,5 Glasblöcke à 395 kg, verfestigt. Das HAWC-Simulat enthielt die Edelmetalle Ru und Pd, weggelassen wurde Rh und U. Durch andere Elemente ersetzt wurden: Rb durch K, Tc durch Mn und Pm, Sm, Eu durch Nd. Die HAWC-Oxidbeladung des Glasprodukts soll nach den Planungsdaten 14,21 Gew.-% betragen, das entspricht 16 Gew.-% aktiven HAWC-Oxiden, daraus ergibt sich rechnerisch die in Tab. 25 angegebene Zusammensetzung des Glasprodukts.

Bei jedem Glasabstich, jeweils zwei à ca. 195 kg zur Befüllung einer Stahlkokille, wurden Glasproben verteilt über den gesamten Abfüllzyklus entnommen. Da am Schmelzerboden akkumulierte Edelmetallablagerungen vor allem zu Beginn eines Glasabstichs mit der Glasschmelze ausgetragen werden, wurden anfangs in kürzeren Zeitabständen und später, nach dem Austrag von ca. 50 kg Schmelze, in größeren Abständen Proben entnommen. Von allen Glasproben wurde der Edelmetallgehalt analysiert und aus den Gehalten der Einzelproben die in den Glasblöcken enthaltenen Edelmetallmengen berechnet. Über die Edelmetallgehalte und die Edelmetallbilanzierung wurde in den Berichten der Abteilung Verfahrenstechnik zu den beiden Kampagnen detailliert berichtet.

Neben den Edelmetallgehalten wurden stichprobenartig die Viskosität und der spezifische elektrische Widerstand der Glasproben gemessen und die Verteilung und Morphologie der Edelmetallpartikel sowie das Kristallisationsverhalten der Glasproben untersucht. Die Untersuchungsergebnisse sollen Aufschluß darüber geben, ob sich die Eigenschaften des technisch hergestellten Glasprodukts von denen des Laborglases (mit 16 Gew.-% HAWC-Oxiden) unterscheiden. Z.B. ist zu erwarten, daß bei Proben mit stark erhöhtem Edelmetallgehalt die Viskosität ansteigt, der elektrische Widerstand dagegen deutlich abnimmt. Ferner könnten sich durch Schwankungen der HAWC-Dosiertrate in den Schmelzofen unterschiedliche HAWC-Beladungen der Glasproben ergeben, die sich, wie unter Pkt. 3 geschildert, ebenfalls auf die Glaseigenschaften auswirken.

Der folgende Bericht über die Untersuchungen an Glasproben aus WAK-HAWC-Verglasungskampagnen beschränkt sich auf die Kampagne D5, da die Ergebnisse aus dieser Kampagne weitgehend identisch sind mit denen der Kampagne D6. (Ein interner Bericht zu Kampagne D6 liegt vor; B. Luckscheiter, M. Nesovic, 1994. Nr. 19.03.01 04A)

4.2 Probenahme und Untersuchungen

Bei Kampagne D5 wurden bei jedem Glasabstich 14 Glasproben entnommen. Davon wurden stichprobenartig zwei Probenserien untersucht; die 1. Probenserie bestand aus 6 Proben, die bei 6 verschiedenen Glasabstichen jeweils in der Anfangsphase nach dem Ausfließen von ca. 5 bis 20 kg Glasschmelze entnommen wurden und die 2. Probenserie aus 5 Proben, die bei denselben Glasabstichen wie Serie 1, jeweils in der Endphase nach dem Ausfließen von ca. 150 kg Glas-

Tab. 25: Zusammensetzung des WAK-HAWC-Simulats bei der Verglasungskampagne D5 und die Zusammensetzung des HAWC-haltigen Glasprodukts und der Glasfritte.

WAK-HAWC-Simulat D5

Oxid	g/l	Gew.-%	
SeO2	0,096	0,017	
SrO	0,551	0,097	
Y2O3	0,725	0,127	
ZrO2	3,648	0,639	
MoO3	5,028	0,881	
RuO2	3,005	0,526	
Pd *)	1,324	0,232	*) Pd als Element gerechnet
SnO2	0,073	0,013	
TeO2	0,710	0,124	
Cs2O	3,302	0,578	
BaO	2,580	0,452	
La2O3	2,388	0,418	
CeO2	1,948	0,341	
Pr2O3	1,646	0,288	
Nd2O3	7,394	1,295	
Sm2O3	0,960	0,168	
Gd2O3	0,361	0,063	
Cr2O3	2,763	0,484	
MnO2	1,931	0,338	
Fe2O3	10,479	1,836	
NiO	1,649	0,289	
CuO	0,018	0,003	
ZnO	0,011	0,002	
Na2O	24,504	4,293	
MgO	0,675	0,118	
Al2O3	0,106	0,019	
K2O	0,599	0,105	
CaO	0,490	0,086	
F-	0,019	0,003	
Cl-	0,015	0,003	
P2O5	2,109	0,369	
Summe	81,108	14,209	

Glasfritte GG WAK 1

Oxid	Gew. %	
SiO2	60,000	51,474
B2O3	17,600	15,099
Al2O3	3,100	2,660
Li2O	3,500	3,003
Na2O	7,100	6,091
CaO	5,300	4,547
MgO	2,200	1,887
TiO2	1,200	1,029
Summe	100,000	85,791
Summe gesamt		100

schmelze entnommen wurden. Ausgewählt wurden Proben aus der Befüllung der 1., 5., 10., 15. und 20. Kokille.

Die Bezeichnung der Proben ist wie folgt:

D5	- Bezeichnung der Verglasungskampagne
/5	- bezeichnet die Nr. der Kokille bei der Probenahme erfolgte
A	- bezeichnet die 1. Hälfte der Befüllung einer Kokille bis ca. 195 kg Glas
B	- bezeichnet die 2. Hälfte der Befüllung bis ca. 395 kg Glas
Pr.5	- laufende Nr. der Probenahme, z.B. 5. Probe von 14

Bei den Proben der 1. Serie, insbesondere bei den Proben Nr. 3, wurde erwartet, daß diese erhöhte Edelmetallgehalte aufweisen. Übersteigt der Edelmetallgehalt in den Glasproben etwa 1 % (Nominalgehalt Ru + Pd = 0,40 + 0,23 = 0,63 Gew.-%), so müßte sich dies durch deutlich erniedrigte Widerstandswerte und ab etwa 1,5 % Edelmetalle zusätzlich durch erhöhte Viskositätswerte der Glasschmelze bemerkbar machen. Bei den Proben der 2. Serie wurde erwartet, daß die Edelmetallgehalte im Bereich des Nominalwertes oder darunter liegen und daher deren Viskositäts- und Widerstandswerte mit den an Laborgläsern ermittelten Sollwerten des GP WAK1 übereinstimmen. Kleinere Abweichungen können sich jedoch auch daraus ergeben, daß das D5-Glasprodukt kein Uran enthält und, dadurch vor allem bedingt, die HAWC-Beladung nur 14,21 Gew.-% beträgt, wodurch der Anteil der Glasfrittenkomponenten gegenüber dem Laborglas mit 16 Gew.-% HAWC-Oxiden geringfügig ansteigt.

Die Durchführung der Viskositäts- und elektrische Widerstandsmessungen der Glasproben erfolgte wie unter Pkt. 3.1 und 3.2 bereits beschrieben. Das Kristallisationsverhalten des technischen Glasprodukts wurde an 4 verschiedenen Glasproben untersucht, die bei Temperaturen von 650, 700 und 750 °C jeweils 14 Tage getempert wurden. Zur Untersuchung der Verteilung und Morphologie der Edelmetallpartikel wurden von den Glasproben Dünnschliffe hergestellt und die Bereiche photographiert, die für die gesamte Glasprobe typische Formen und Agglomerationen der Edelmetallpartikel aufwiesen. Eine statistische Auswertung der Partikelgröße und Partikelformen wurde nicht durchgeführt.

4.3 Ergebnisse

4.3.1 Viskosität der Glasproben

Die Viskositätswerte der Glasproben der 1. Serie sowie die Sollwerte sind in Tab. 26 angegeben. Den Verlauf der Viskositäts-Temperatur-Kurven zeigen die Abb. 41 und 42. Drei Proben, die bei der Befüllung der Kokillen D5/1A, D5/15A und vor allem D5/20A entnommen wurden, weisen gegenüber den Sollwerten deutlich erhöhte Viskositätswerte auf (Abb. 41), während die Viskositätsskurven der übrigen Proben geringfügig unterhalb der Soll-Kurve liegen (Abb. 42). Bei den Sollwerten für die Viskosität ist zu berücksichtigen, daß diese an Laborgläsern mit 16 Gew.-% HAWC-Oxiden, einschließlich U_3O_8 , ermittelt wurden. Die Zugabe von U_3O_8 bewirkt eine geringe Erhöhung der Viskosität im Bereich von 1 - 2 dPa·s bei 1150 °C.

Für die höhere Viskosität von 3 der Glasproben gibt es die beiden folgenden Erklärungen, entweder die Glasproben weisen höhere Edelmetallgehalte auf oder die HAWC-Oxidbeladung

Tab. 26: Viskosität von Glasproben aus der WAK-HAWC-Verglasungskampagne D5, die zu Beginn des Glasabstichs entnommen wurden (1. Probenserie).

Glasprobe		Viskosität (dPa·s)						
		Temperatur (°C)						
		1200	1150	1100	1050	1000	950	900
Sollwert		31,5	47	76	130	248	530	1520
D5/1A	Pr. 3	38	55	89	154	292	629	1944
D5/1B	Pr. 4	29	43	71	125	241	516	1529
D5/5B	Pr. 3	29	43	68	118	223	470	1375
D5/10A	Pr. 3	30	46	74	129	244	511	1443
D5/15A	Pr. 5	35	52	84	145	273	577	1700
D5/20A	Pr. 5	40	59	97	170	324	695	2077

Tab. 27: Spezifischer elektrischer Widerstand von Glasproben aus der WAK-HAWC-Verglasungskampagne D5, die zu Beginn des Glasabstichs entnommen wurden (1. Probenserie).

Glasprobe		Elektrischer Widerstand (Ωcm)						
		Temperatur (°C)						
		1200	1150	1100	1050	1000	950	900
Sollwert		5,3	7,1	9,0	11,7	15,4	21,0	29,0
D5/1A	Pr. 3	2,4	2,7	3,1	3,6	4,2	5,1	6,9
D5/1B	Pr. 4	6,5	8,0	10,1	12,7	16,5	22,0	30,0
D5/5B	Pr. 3	4,8	5,8	7,1	8,8	11,0	14,1	20,0
D5/10A	Pr. 3	4,6	5,4	6,5	8,0	9,9	12,5	17,0
D5/15A	Pr. 5	4,3	5,2	6,7	8,2	10,6	13,9	19,2
D5/20A	Pr. 5	3,9	4,8	5,9	7,5	9,4	12,7	18,1

Tab. 28: Viskosität von Glasproben aus der WAK-HAWC-Verglasungskampagne D5, die gegen Ende des Glasabstichs entnommen wurden (2. Probenserie).

Glasprobe	Viskosität (dPa·s)						
	Temperatur (°C)						
	1200	1150	1100	1050	1000	950	900
Sollwert *)	31.5	47	76	130	248	530	1520
D 5/1 B Pr. 11	29.0	43	69	120	231	525	1510
D 5/5 B Pr. 12	27.0	40	65	113	218	485	1350
D 5/10 A Pr. 12	40.0	59	96	165	315	687	1812
D 5/15 A Pr. 12	35.0	51	81	139	267	605	1785
D 5/20 A Pr. 12	30.0	45	71	120	223	485	1325

*) Sollwert wurde an einer Laborglasprobe mit 16% HAWC- Simulat (einschließlich U_3O_8) bestimmt

Tab. 29: Spezifischer elektrischer Widerstand von Glasproben aus der WAK-HAWC-Verglasungskampagne D5, die gegen Ende des Glasabstichs entnommen wurden (2. Probenserie).

Glasprobe	Elektrischer Widerstand (Ωcm)						
	Temperatur (°C)						
	1200	1150	1100	1050	1000	950	900
Sollwert	5.3	7.1	9.0	11.7	15.4	21.0	29.0
D 5/5 B Pr. 12	5.5	6.8	8.6	10.8	14.0	18.6	26.5
D 5/10 A Pr. 12	3.6	4.3	5.3	6.6	8.3	10.8	15.0
D 5/15 B Pr. 12	4.0	4.8	5.8	7.2	9.0	12.2	17.0

*) siehe oben

dieser Glasproben liegt deutlich unterhalb der Sollbelastung von 14,21 Gew.-%, was vor allem zu einer Abnahme des Na_2O -Gehaltes im Glasprodukt führt. Sowohl ein höherer Edelmetallgehalt als auch ein niedrigerer Na_2O -Gehalt führen zu einem Anstieg der Viskosität. Aufschluß darüber, welche der beiden Erklärungen zutrifft, können die gemessenen elektrischen Widerstandskurven der Glasproben geben. Erhöhte Edelmetallgehalte führen nämlich zu einer starken Abnahme des elektrischen Widerstandes, während bei abnehmendem Na_2O -Gehalt der Widerstand der Glasschmelze ansteigt. Wie die anschließend beschriebenen Ergebnisse zum elektrischen Widerstand der Glasproben eindeutig zeigen, sind erhöhte Edelmetallgehalte für die Viskositäts erhöhungen verantwortlich.

Die bei den übrigen Glasproben etwas unter dem Sollwert liegenden Viskositätswerte sind, außer auf dem oben erwähnten Unterschied zwischen Labor- und technischem Glasprodukt, auch auf die gegenüber den Vorgaben etwas geringere Viskosität der verwendeten Glasfritte zurückzuführen. Bei 1150 °C wurde eine Viskosität von 93 dPa·s ermittelt statt 102 dPa·s nach der Vorgabe.

Bei den Glasproben aus der 2. Serie war erwartet worden, daß deren Viskosität und elektrischer Widerstand nicht oder nur wenig von den Sollwerten abweichen. Nach den bisherigen Erfahrungen enthalten nämlich Glasproben, die gegen Ende eines Glasabstichs entnommen wurden, geringe Edelmetallgehalte unterhalb dem Sollgehalt von 0,63 Gew.-%. Wie aus Tab. 28 und Abb. 43 hervorgeht, liegen jedoch bei 2 der 5 Proben, D5/10A Pr.12 und D5/15A Pr.12, die Viskositätswerte deutlich über dem Sollwert, was ebenfalls, wie unten diskutiert, auf erhöhte Edelmetallgehalte zurückzuführen ist.

4.3.2 Spezifischer Elektrischer Widerstand

Die spezifischen elektrischen Widerstände der Glasproben der 1. Serie und die Sollwerte sind in Tab. 27 für den Temperaturbereich zwischen 900 und 1200°C angegeben, den Verlauf der Widerstands-Temperatur-Kurven zeigt Abb. 44. Bis auf die Probe D5/1B Pr.4 liegen alle elektrischen Widerstandswerte unterhalb dem Sollwert. Den geringsten Widerstand weist die zu Beginn der Verglasungskampagne beim Befüllen der 1. Kokille entnommene Probe D5/1A Pr.3 auf, da deren Edelmetallgehalt von 3,1 Gew.-% (Ru + Pd) deutlich über dem Nominalwert liegt. Bei den übrigen Glasproben sind die analysierten Edelmetallgehalte alle im Bereich des Nominalgehalts, zwischen 0,62 und 0,93 Gew.-% und dennoch wurden bei 4 dieser Proben Widerstandswerte gemessen, die deutlich unterhalb der Sollwerte liegen. Nach den Erfahrungen sind solch niedrige Widerstandswerte nur durch höhere (um ca. den Faktor 2) Edelmetallgehalte zu erklären. Die geringen analysierten Edelmetallgehalte erklären sich möglicherweise daraus, daß das analysierte Probenmaterial mit dem hier untersuchten nicht identisch war. Die Glasproben (ca. 500 g) sind nämlich hinsichtlich ihrer Edelmetallverteilung sehr inhomogen und daher kann der Edelmetallgehalt größere Unterschiede aufweisen, je nachdem von wo die untersuchte Teilprobe entnommen wurde.

Die bei der Probe D5/1B Pr.4 etwas über dem Sollwert liegenden Widerstandswerte sind z.e. auf den von allen Glasproben geringsten Edelmetallgehalt (0,62%) und z.a. auf einen geringeren Na_2O -Gehalt der Glasschmelze zurückzuführen, bedingt durch die zu Beginn der Verglasungskampagne noch niedrige HAWC-Beladung des Glasprodukts. Wie bereits erwähnt, steigt der elektrische Widerstand einer Glasschmelze mit sinkendem Alkaligehalt.

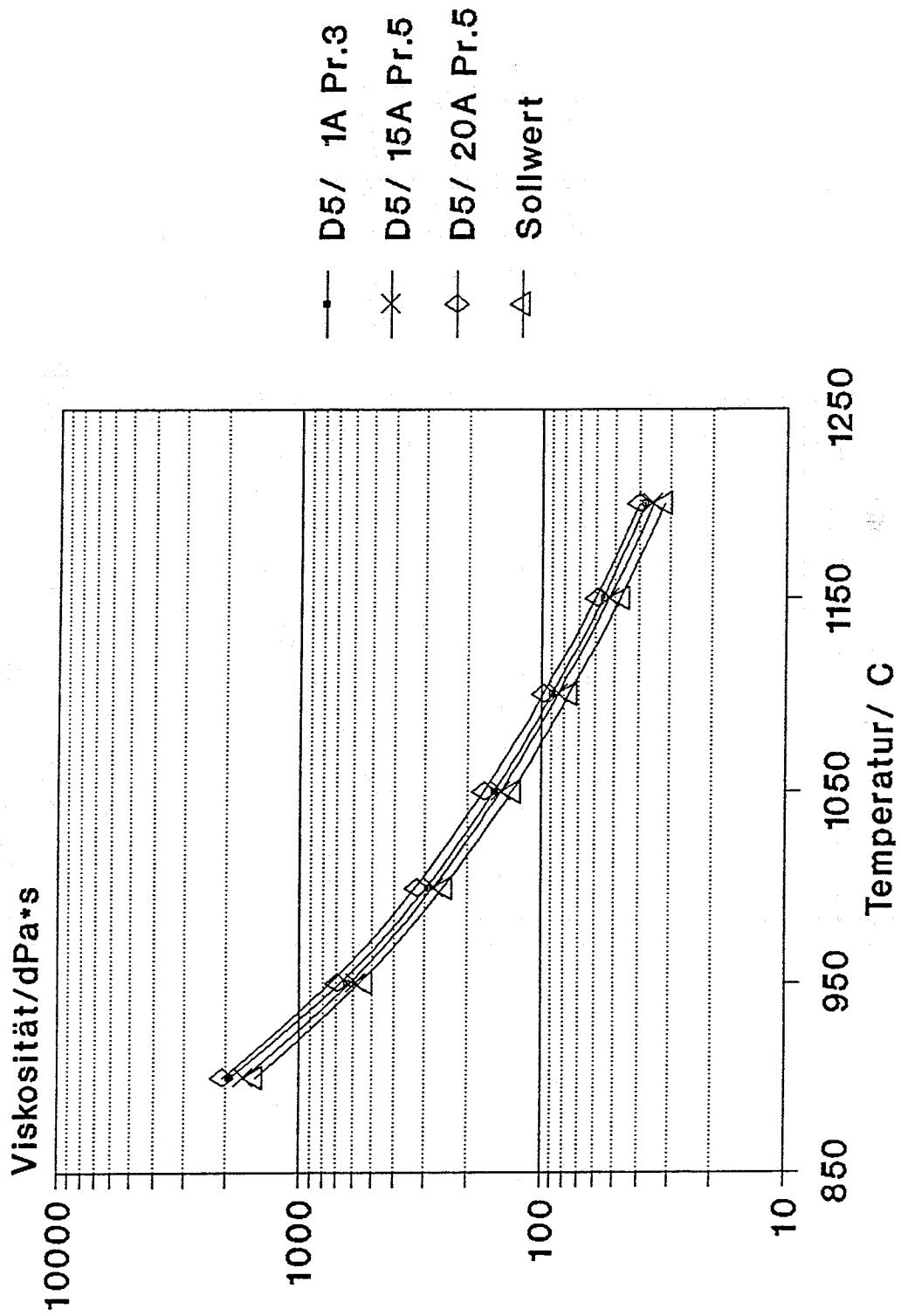


Abb. 56: Viskositäts-Temperatur-Kurven von Glasproben aus der WAK-HAWC-Verglasungskampagne D5, 1. Probenserie, die eine gegenüber dem Sollwert erhöhte Viskosität aufweisen.

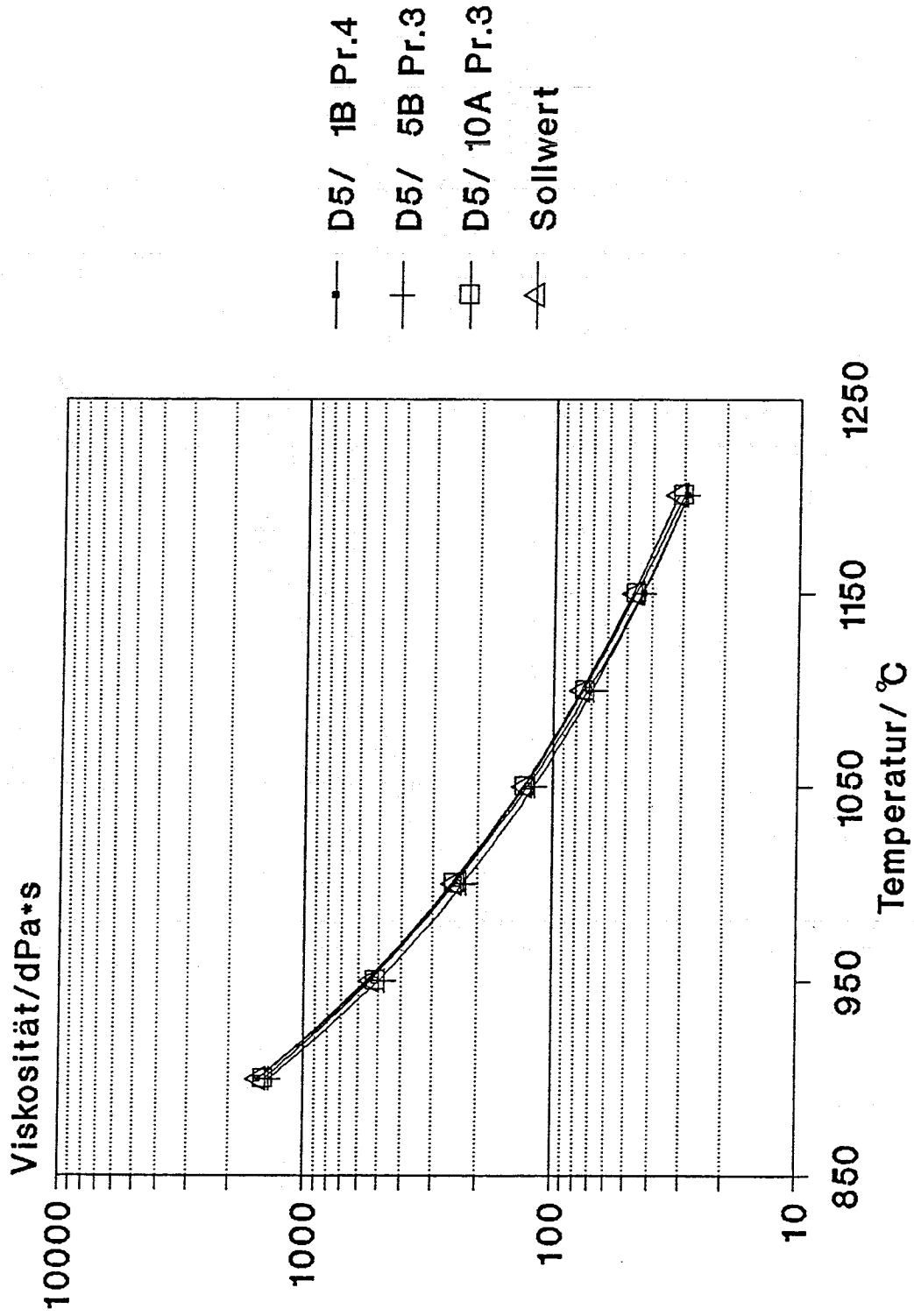


Abb. 57: Viskositäts-Temperatur-Kurven von Glasproben aus der WAK-HAWC-Verglasungskampagne D5, 1. Probenserie, die eine dem Sollwert entsprechende Viskosität aufweisen.

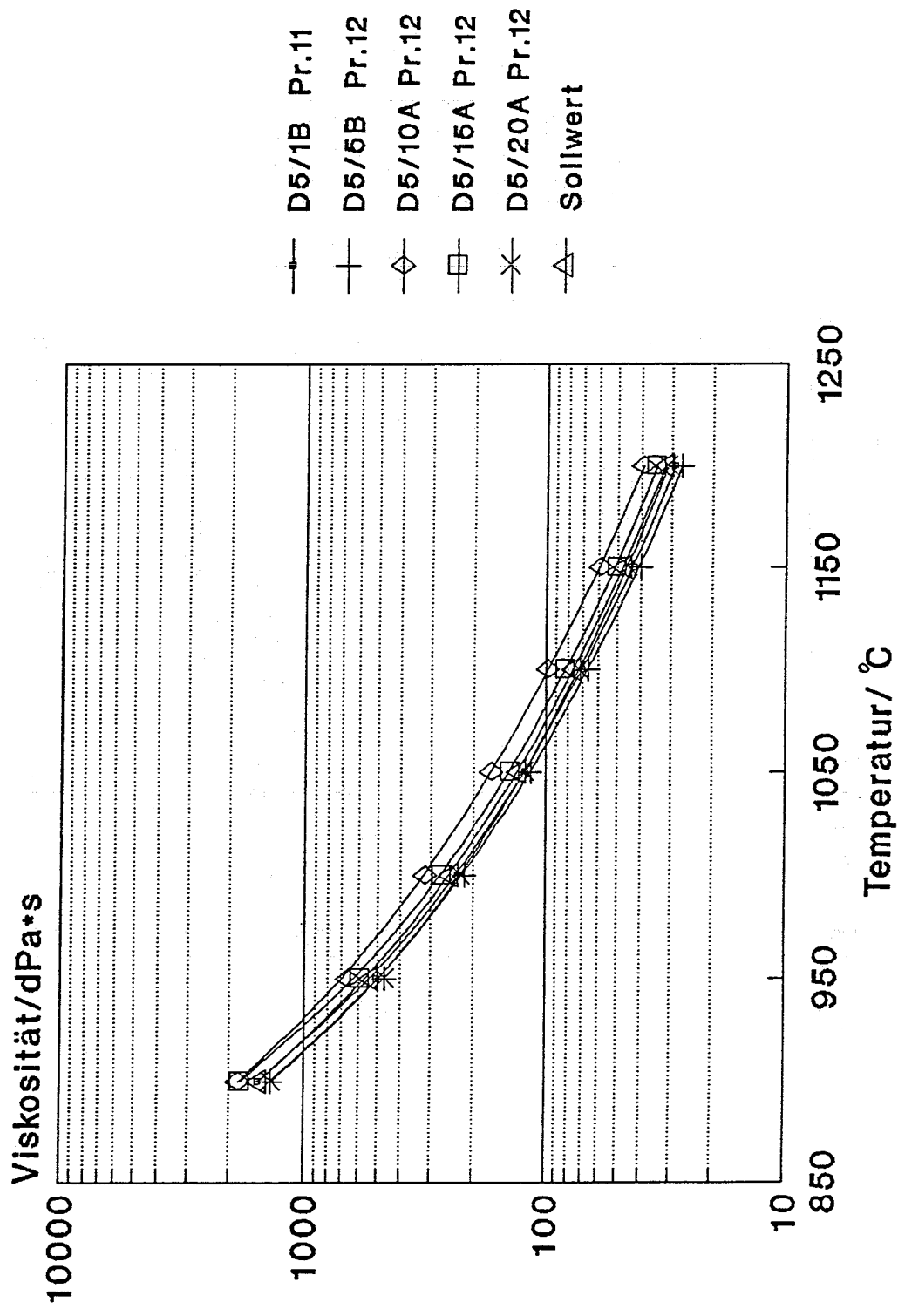


Abb. 58: Viskositäts-Temperatur-Kurven von Glasproben aus der WAK-HAWC-Verglasungskampagne D5, 2. Probenserie.

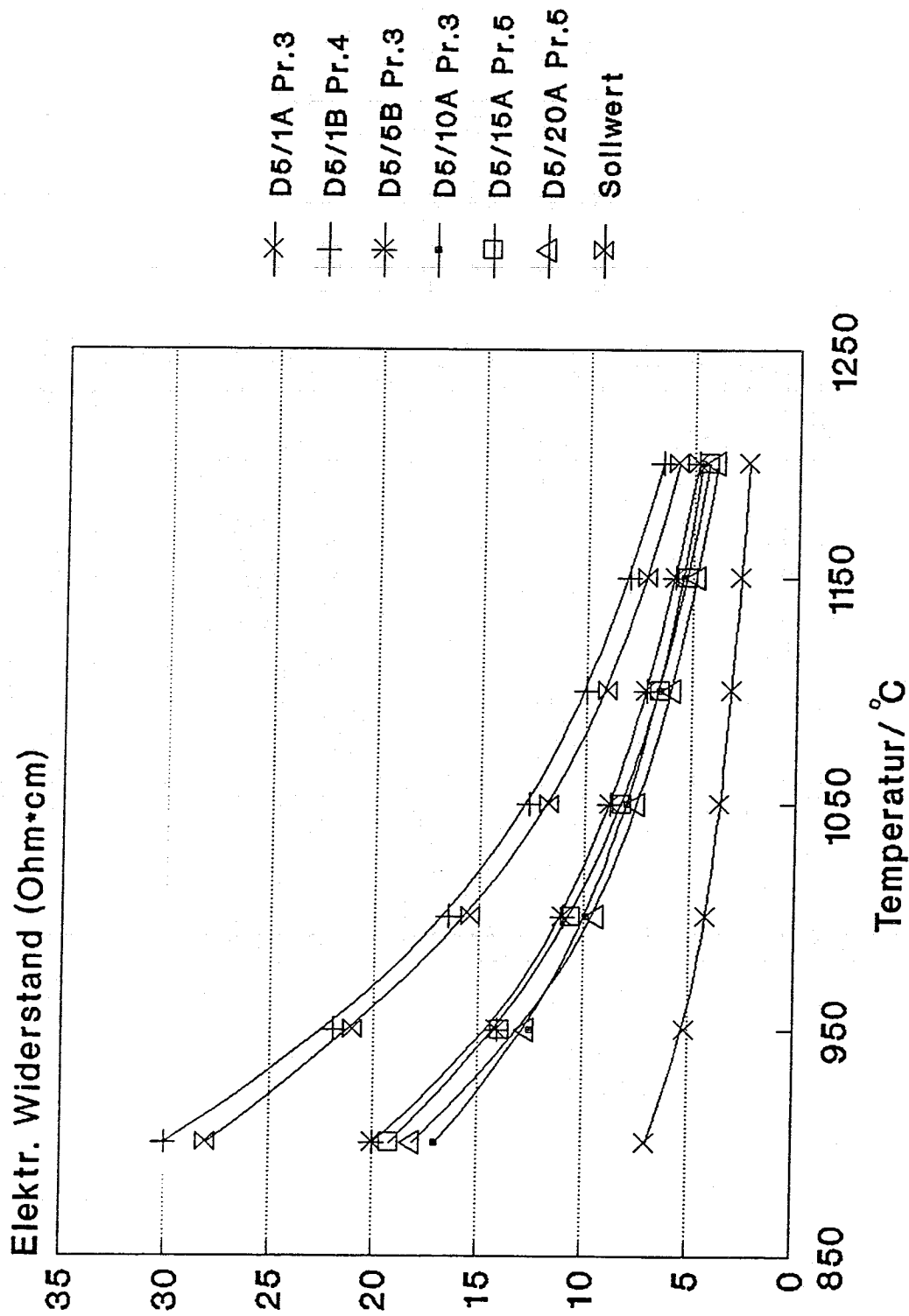


Abb. 59: Verlauf des spezifischen elektrischen Widerstandes bei Glasproben aus der WAK-HAWC-Verglasungskampagne D5, 1. Probenserie.

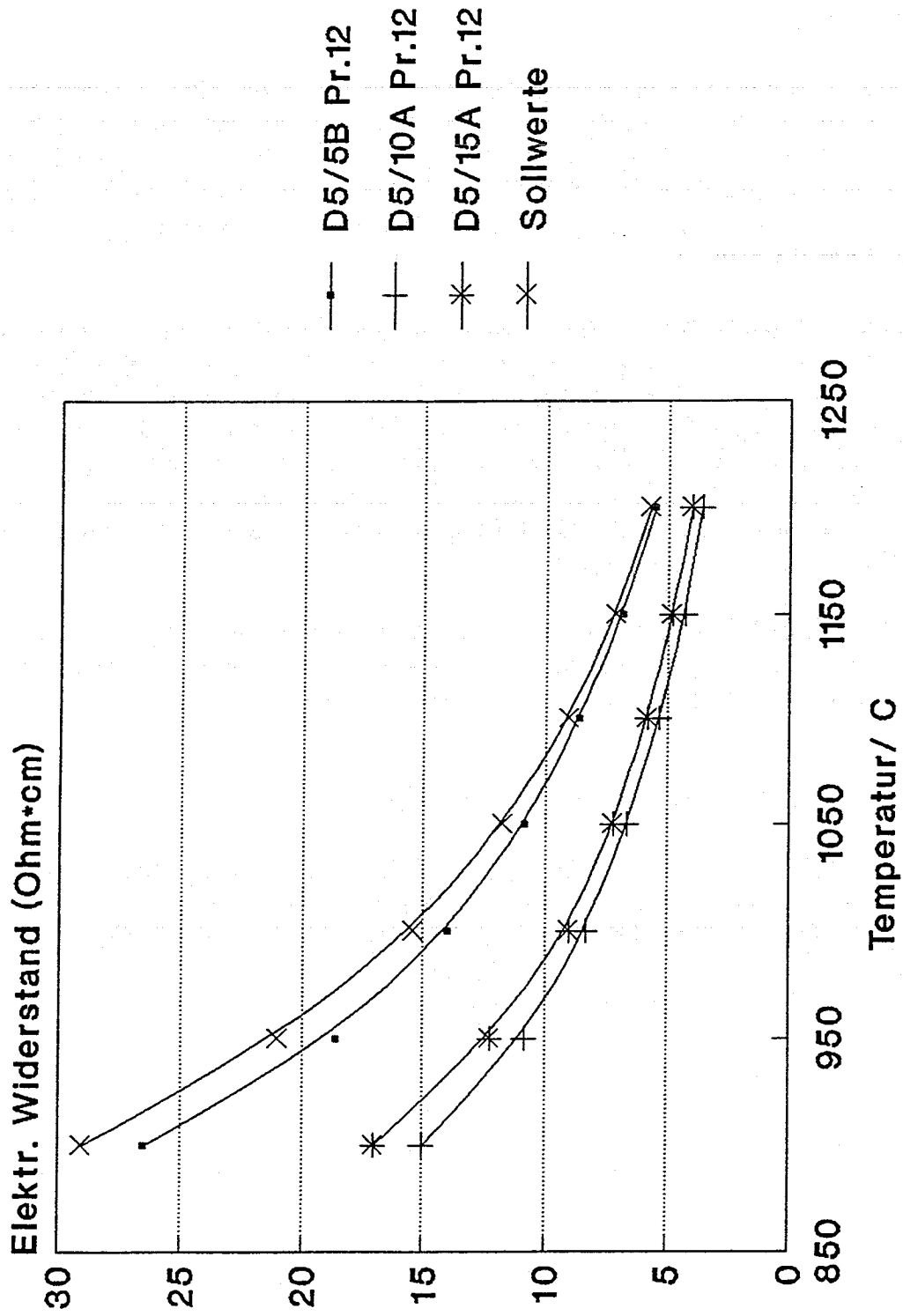


Abb. 60: Verlauf des spezifischen elektrischen Widerstandes bei Glasproben aus der WAK-HAWC-Verglasungskampagne D5, 2. Probenserie.

Bei den Proben aus der 2. Serie zeigen die Proben mit erhöhter Viskosität deutlich geringere Widerstandswerte, was auf über dem Nominalwert liegende Edelmetallgehalte hinweist. Bei den übrigen Proben, von denen in Tab. 29 und Abb. 45 nur die Probe D5/5B Pr.12 als repräsentatives Beispiel angegeben ist, ist der spezifische elektrische Widerstand im Bereich des Sollwerts.

4.3.3 Kristallisationsverhalten

Die Abb. 46a - d zeigen die Röntgenbeugungsdiagramme der 4 untersuchten Glasproben jeweils nach dem Tempern bei 650, 700 und 750°C über 14 Tage. Ausgewählt wurden die Proben 3 und 12 aus der Befüllung der 5. Kokille (D5/5B Pr. 3 und D5/5B Pr. 12) und die Proben 5 und 12, die während der Befüllung der 15. Kokille entnommen wurden (D5/15A Pr. 5 und D5/15A Pr. 12). Die analysierten Edelmetallgehalte dieser Proben liegen alle im Bereich des Sollwerts zwischen 0,4 und 0,6 Gew.-%.

Alle Diagramme zeigen schwache Reflexe des in der Glasschmelze unlöslichen RuO₂. Bei 700 und 750°C treten wie bei den Laborgläsern deutliche Reflexe des Al-Diopsids Ca(Mg,Al,Fe)(Si,Al)₂O₆ auf, dessen Anteil in den getemperten Proben maximal etwa 2% erreicht. Ferner ist bei den Diagrammen bei 700°C ein sehr schwacher Reflex der stärksten Linie des CaMoO₄ (Powellit) zu erkennen. Der Powellit, dessen Anteil bei den Proben der Kampagne D5 im Bereich < 1% liegt, konnte auch in den Proben der nachfolgenden Kampagne D6 nachgewiesen werden, jedoch nicht bei den Laborgläsern. Möglicherweise behindert das in den Laborgläsern enthaltene Uran die Kristallisation des Powellits.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß aufgrund der besseren Homogenität die technischen Glasprodukte eine deutlich geringere Kristallisationsneigung aufweisen und insbesondere weniger Al-Diopsid bilden als die im Labor hergestellten Gläser.

4.3.4 Verteilung und Morphologie der Edelmetallpartikel

Mit dem Lichtmikroskop wurden die Bereiche der Dünnschliffe photographiert, die für die jeweilige Glasprobe typischen Formen und Agglomerationen der Edelmetallpartikel aufwiesen. Zwei Arten von Edelmetalleinschlüssen lassen sich unterscheiden, nadelförmige, bis mehrere 100 µm lange RuO₂-Partikel, die größere, filzartige Agglomerate bilden und kleine PdTe-Tröpfchen mit 5 - 15 µm Durchmesser (in Ausnahmen bis 50 µm).

Bei den Glasproben der 1. Serie zeigt die beim 1. Glasabstich entnommene Probe D5/1A Pr.3 eine relativ hohe Anreicherung von Edelmetallpartikeln, die überwiegend aus langen, dicht miteinander verwachsenen RuO₂-Nadeln (Abb. 47a) und wenigen großen PdTe-Tröpfchen bestehen (Abb.47b). Dieses Gefüge sowie Größe und Form der Edelmetallpartikel sind typisch für Edelmetallsedimente, wie sie im keramischen Schmelzer nach Betriebszeiten von ca. 1 Woche auftreten. Da zum Zeitpunkt der Probenahme die Versuchsdauer erst 1 Tag betrug, dürfte dieses Edelmetallsediment noch aus der vorausgegangenen Versuchskampagne D4 stammen. Bei der Probe D5/1B Pr.4 tritt das RuO₂ fast ausschließlich in Form kleiner Partikel auf, mit nur wenigen kurzen RuO₂-Nadeln (Abb. 47c). Diese Verteilung und Morphologie der Edelmetallpartikel war vor allem bei den Glasproben aus früheren Verglasungskampagnen das typische Erscheinungsbild (Kampagnen D2, D4). Die Anzahl der Partikel ist aufgrund des niedrigen Edelmetallgehalts dieser Probe relativ gering.

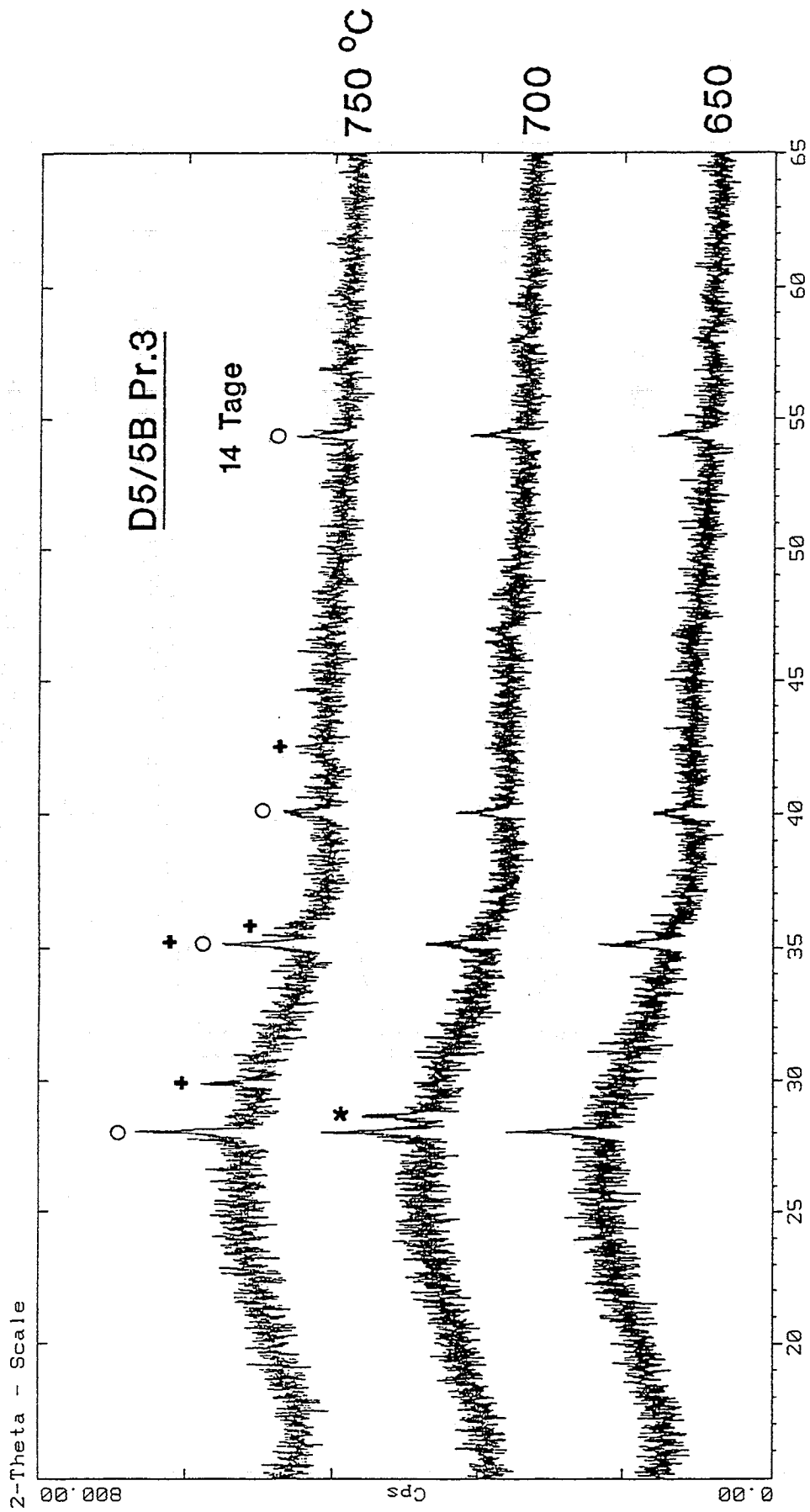


Abb. 61a

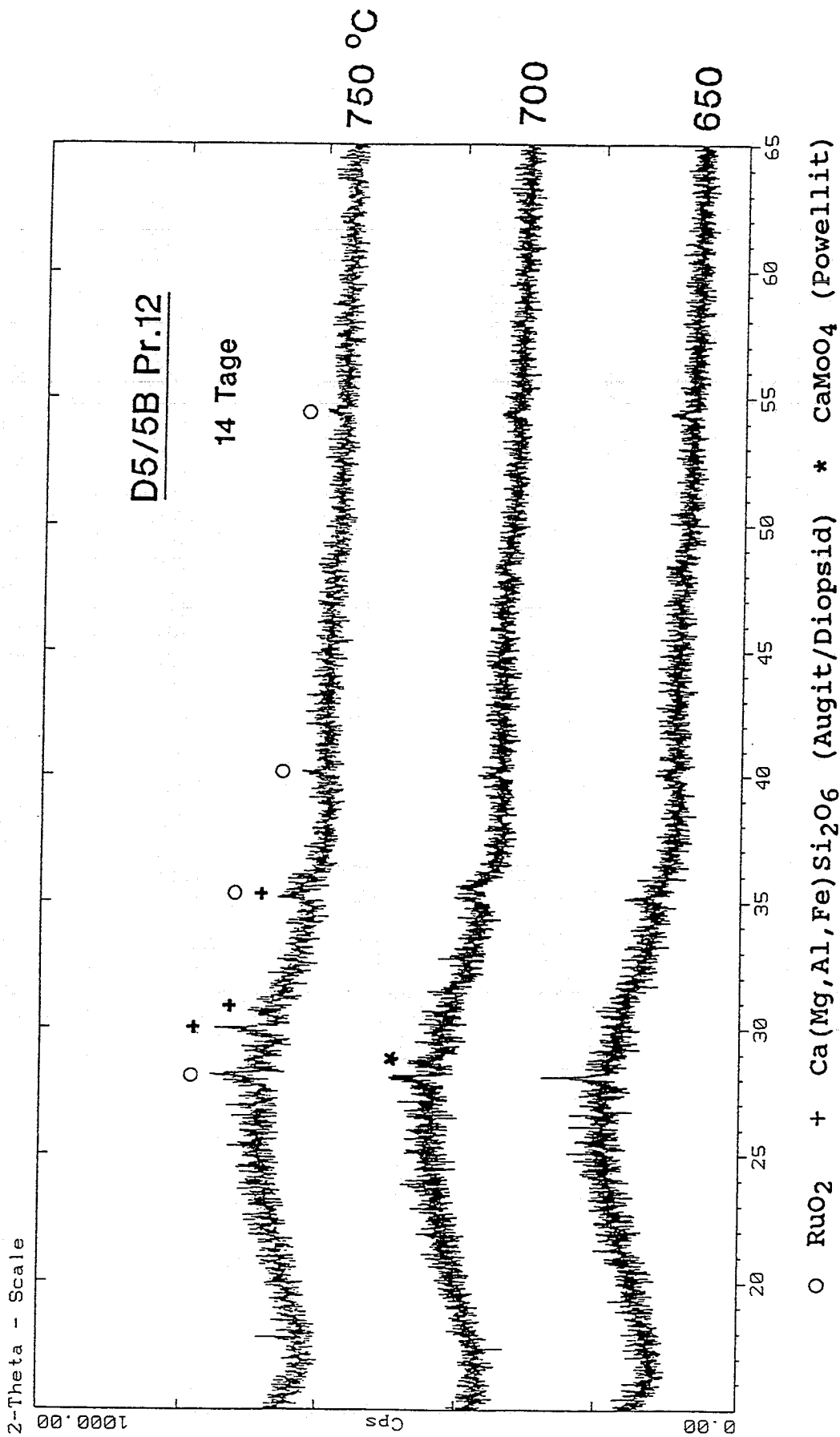
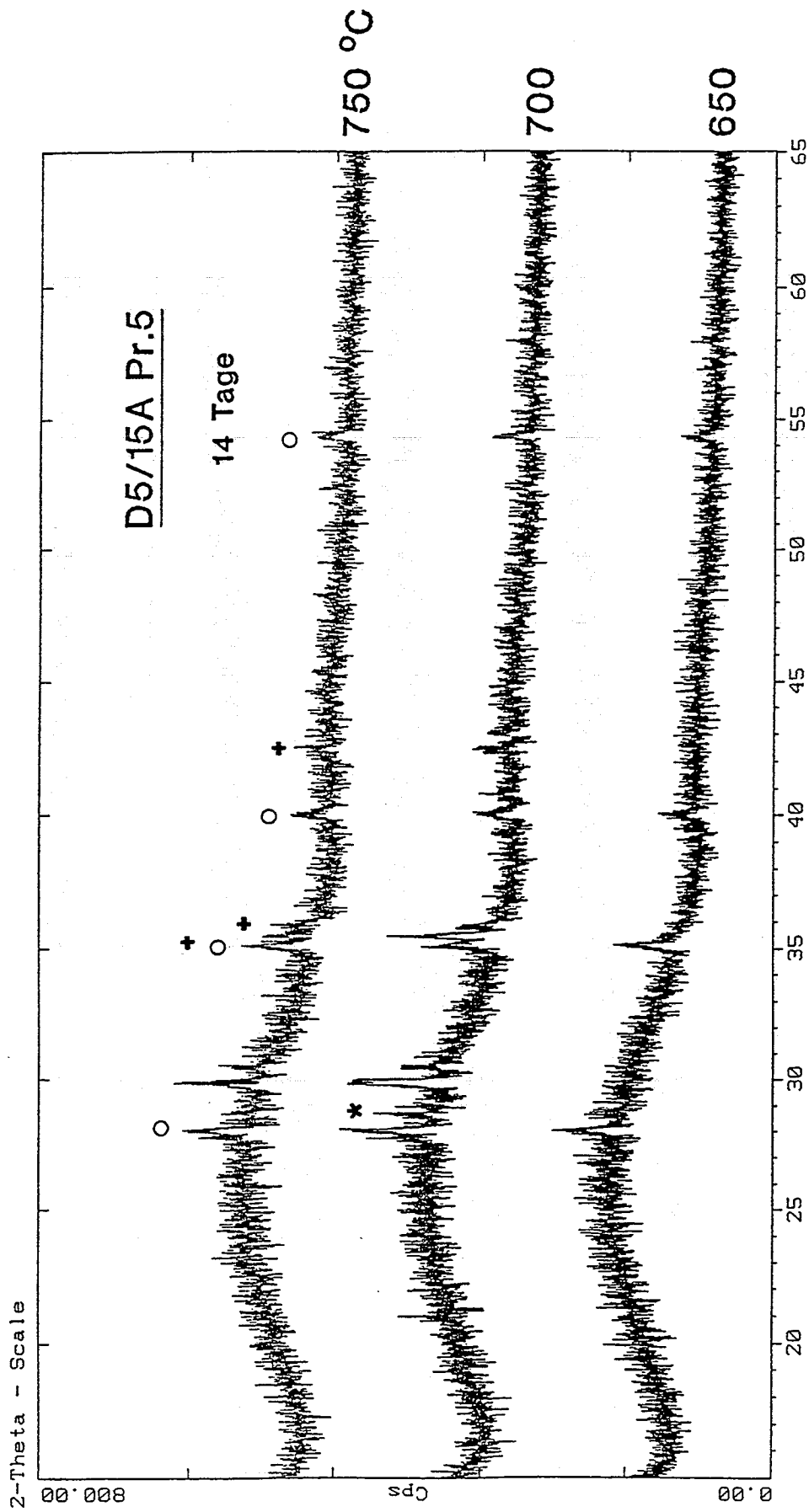


Abb. 61b



○ RuO₂ + Ca(Mg,Al,Fe)Si₂O₆ (Augit) * CaMoO₄ (Powellit)

Abb. 61c

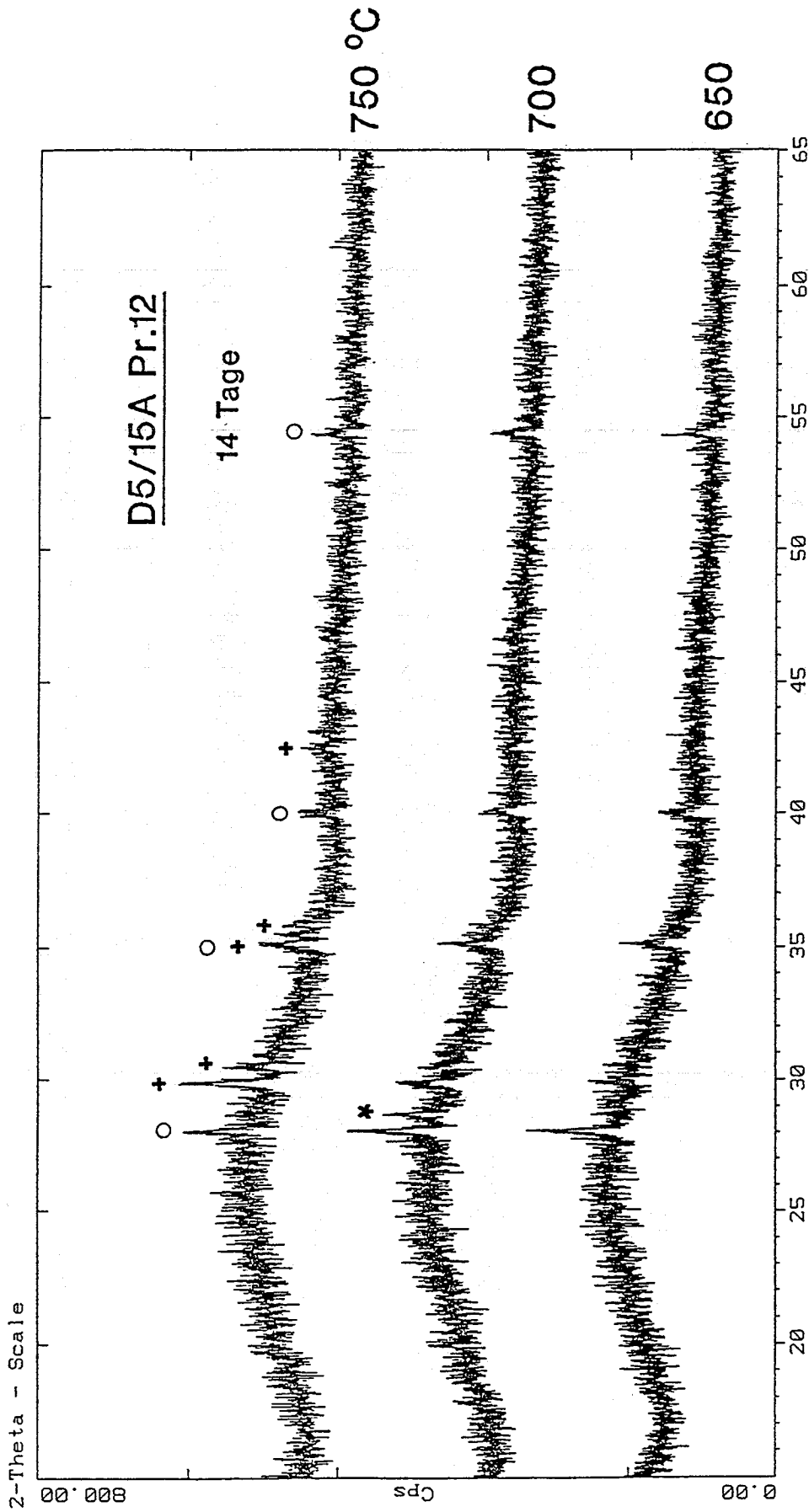


Abb. 61d ○ RuO₂ + Ca(Mg,Al,Fe)Si₂O₆ (Augit/Diopsid) * CaMoO₄ (Powellit)

Abb. 61a - d: Röntgenbeugungsdiagramme von Glasproben aus der WAK-HAWC-Verglasungskampagne D5, die 14 Tage bei 650, 700 und 750 °C getempert wurden

Abb. 62a

D5/1A Pr.3

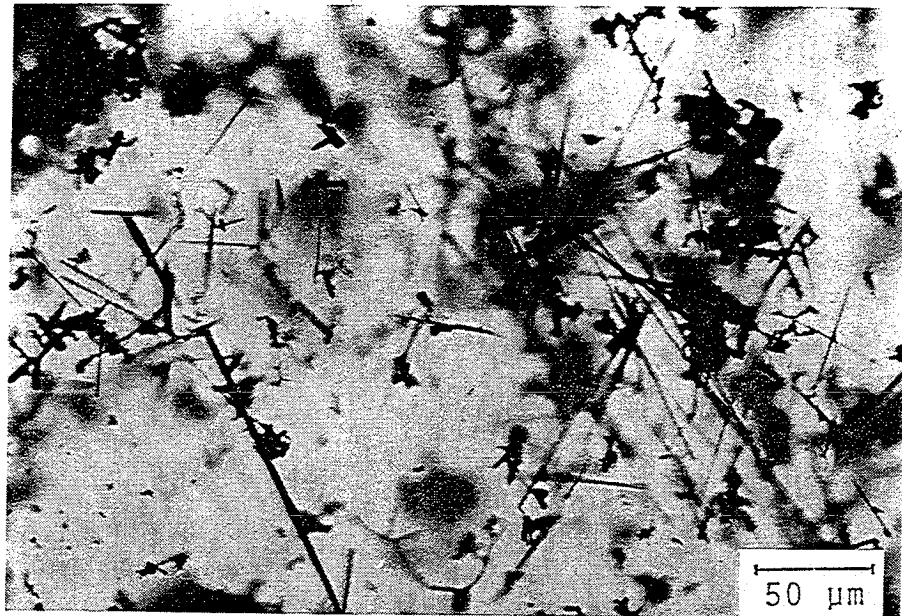


Abb. 62b

D5/1A Pr.3

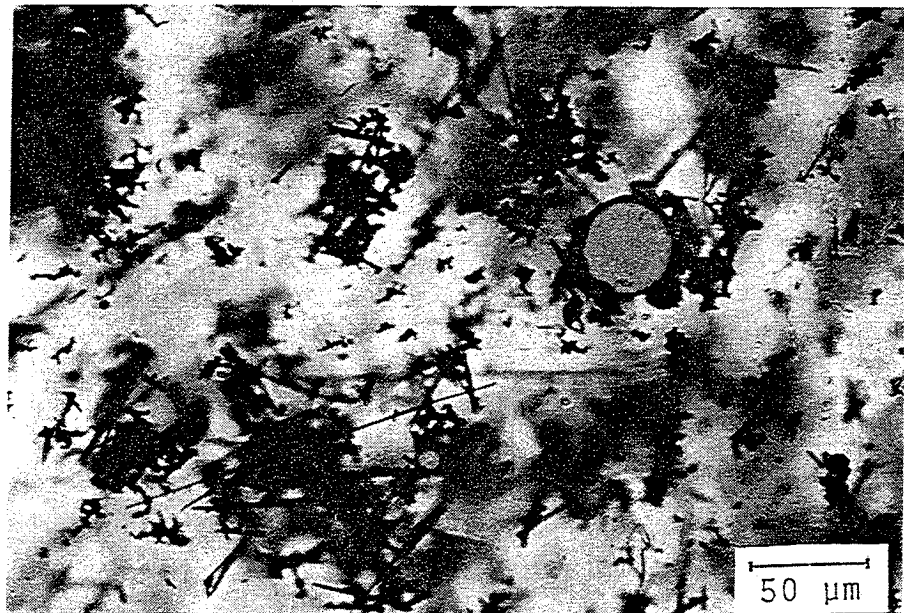


Abb. 62c

D5/1B Pr.4

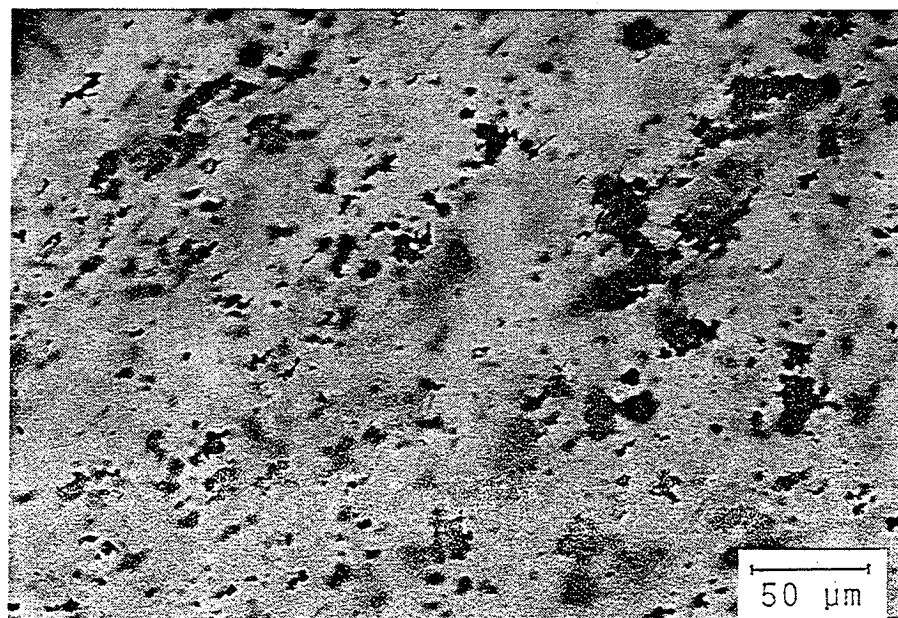


Abb. 62d

D5/5B Pr.3

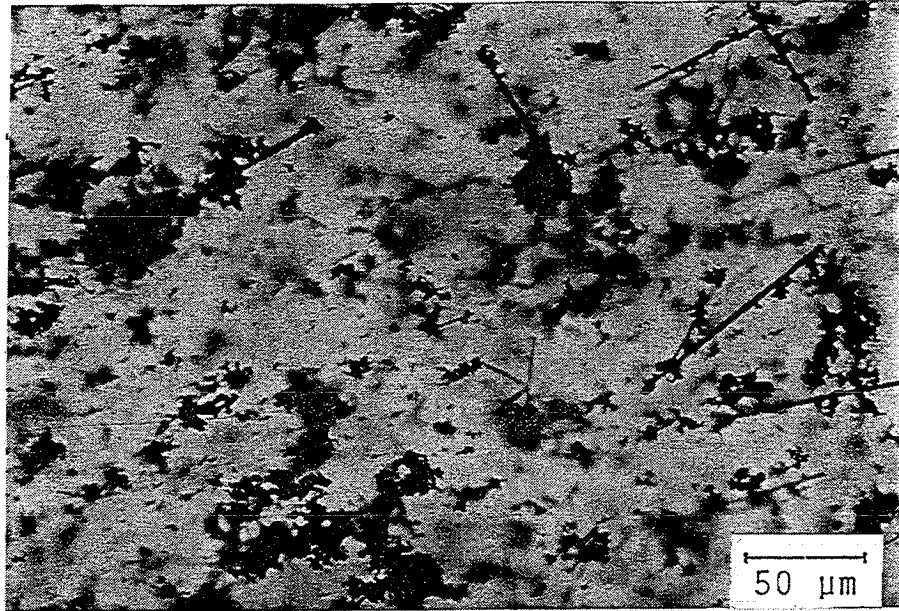


Abb. 62e

D5/10A Pr.3

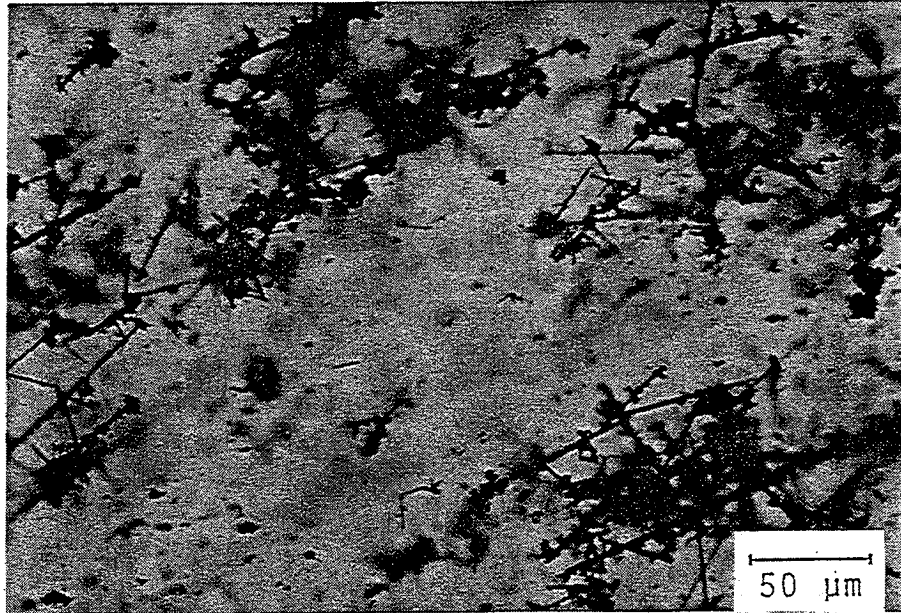


Abb. 62f

D5/15A Pr.5

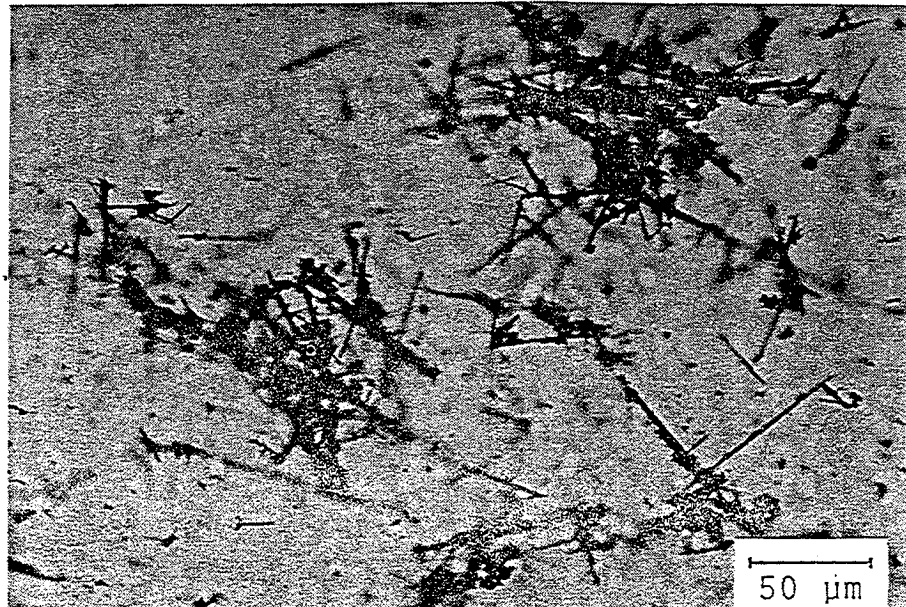


Abb. 62g
D5/20A Pr.5

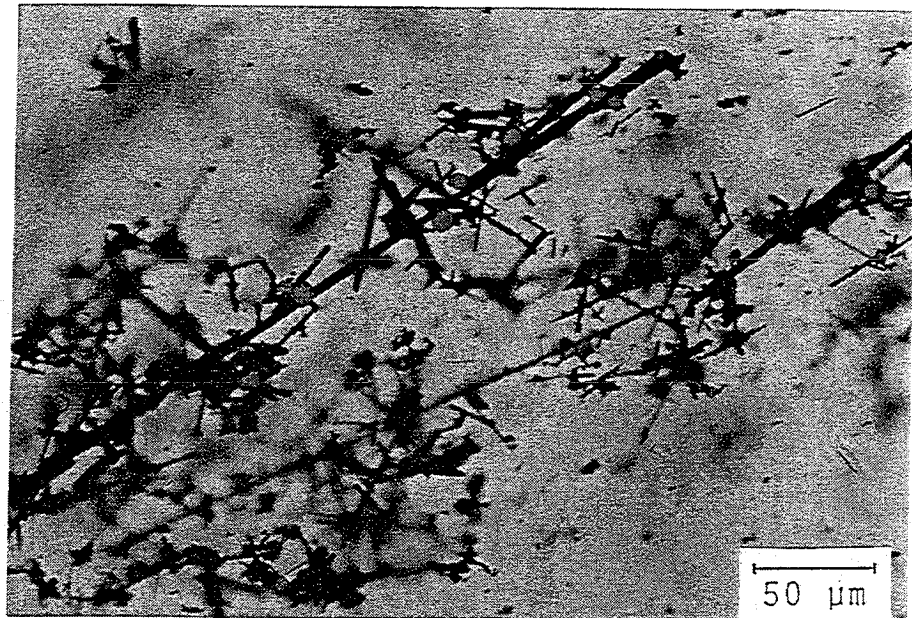


Abb. 62a - g: Lichtmikroskopische Aufnahmen von Glasproben aus der WAK-HAWC-Verglasungskampagne D5, 1. Probenserie.

Abb. 63a

D5/1B Pr.11

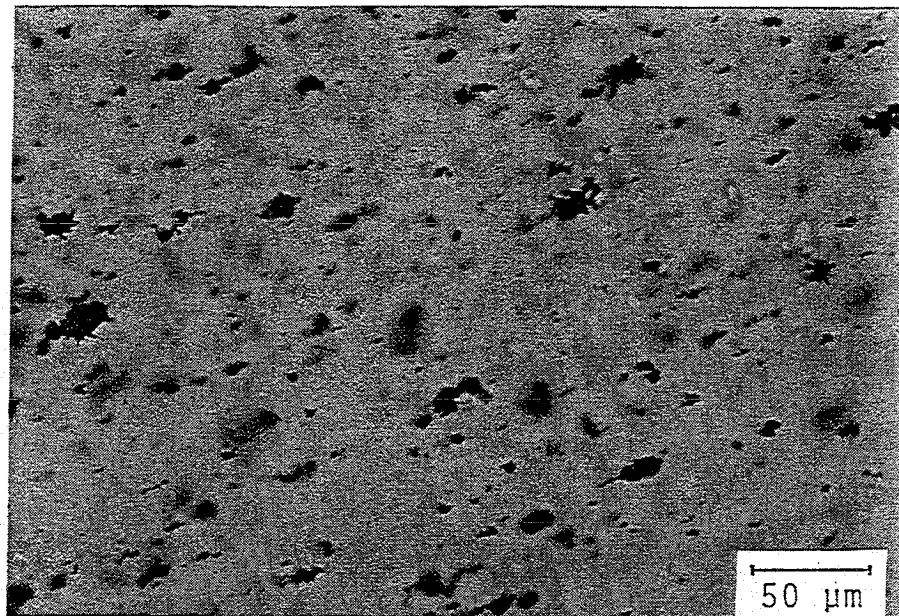


Abb. 63b

D5/5B Pr.12

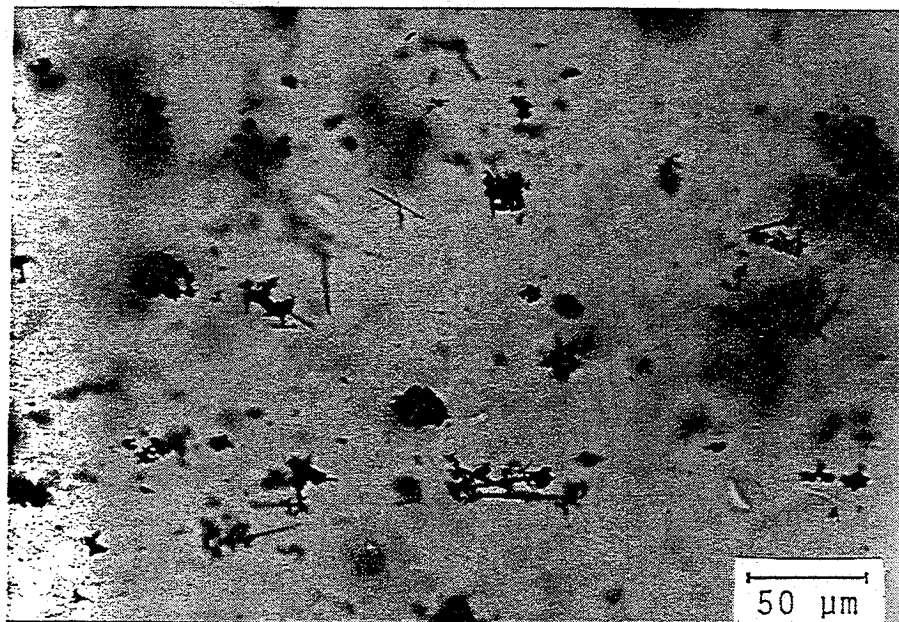


Abb. 63c

D5/10A Pr.12

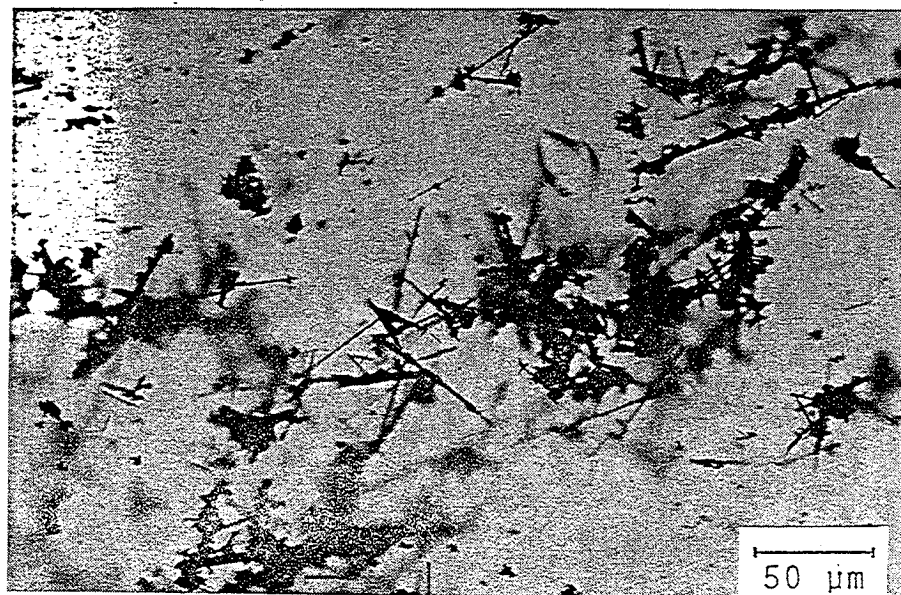


Abb. 63d

D5/15A Pr.12

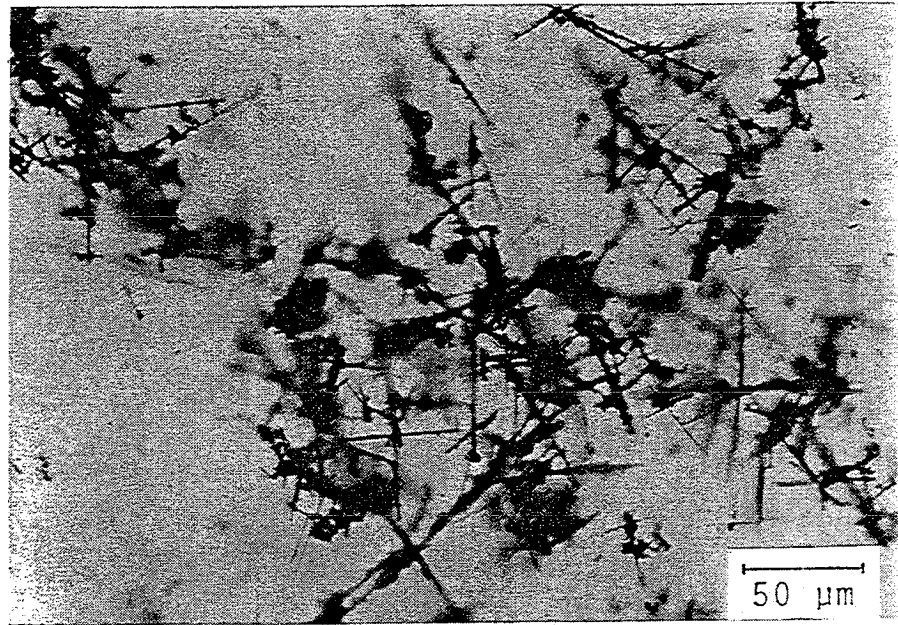


Abb. 63e

D5/20A Pr.12

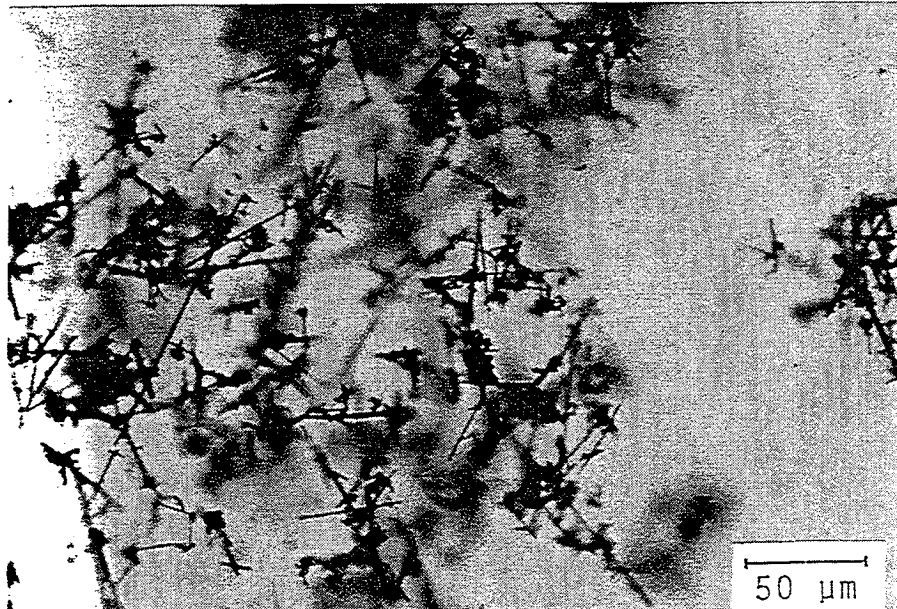


Abb. 63f

D5/20A Pr.12

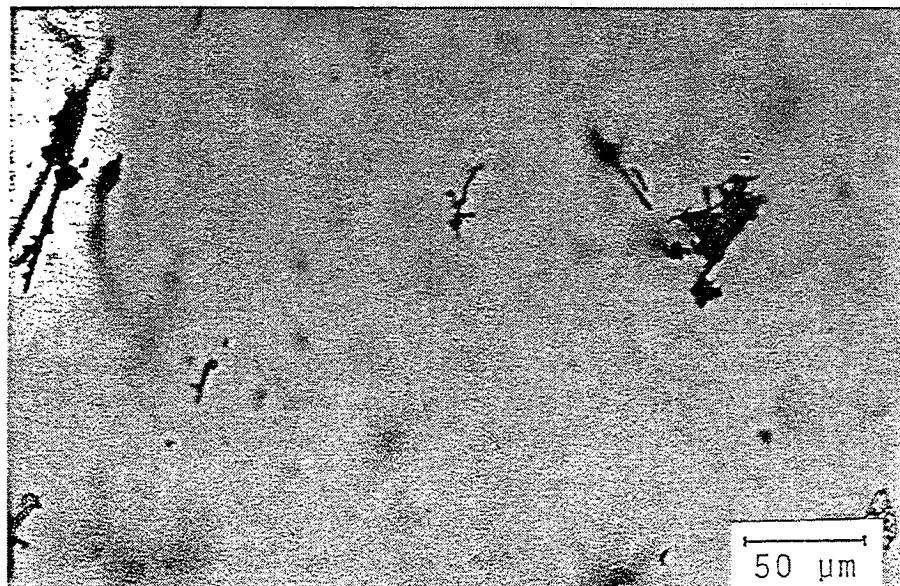


Abb. 63a - f: Lichtmikroskopische Aufnahmen von Glasproben aus der WAK-HAWC-Verglasungskampagne D5, 2. Probenserie.

Bei der Kampagne D5 überwiegen jedoch mit fortschreitender Versuchsdauer lange RuO₂-Nadeln. So sind bei der folgenden Probe D5/5B Pr.3 bereits mehrere lange RuO₂-Nadeln zu erkennen (Abb. 47d) und bei den weiteren Proben insbesondere der letzten Probe D5/20A Pr.5 überwiegen die langen RuO₂-Nadeln (Abb. 47e bis 47g).

Die Edelmetallpartikel in der 2. Probenserie, die gegen Ende des Glasabstichs genommen wurden, gleichen nahezu denen der 1.Serie. So dominieren bei der Probe D5/1B Pr.11 ebenfalls kleine RuO₂-Partikel (Abb. 48a) und bei den folgenden Proben nimmt, entsprechend der 1. Serie, der Anteil langer, dicht miteinander verwachsener RuO₂-Nadeln zu (Abb. 48b bis 48e). Nur die Häufigkeit der Partikel in den Proben der 2. Serie ist geringer, was daran erkennbar ist, daß neben Bereichen mit dichteren Edelmetall-Agglomerationen auch größere Bereiche in den Dünnschliffen auftreten, die keine bzw. nur sehr wenige Edelmetallpartikel enthalten (Abb. 48f)

Über die Ursache für die im Vergleich zu früheren Verglasungskampagnen und auch zu Kampagne D6 verstärkte Bildung langnadeliger RuO₂-Kriställchen kann nur spekuliert werden. Hauptunterschied zu den übrigen Kampagnen ist der hohe Feed-Durchsatz bei Kampagne D5 von ca. 36 l/h, der sich vor allem auf die Temperatur und Temperaturverteilung im Bereich der Kalzinatschicht an der Schmelzbadoberfläche auswirkt. Aufgrund des hohen Feed-Durchsatzes lagen bei Kampagne D5 die Temperaturen an der Schmelzbadoberfläche erheblich niedriger und dies könnte zusammen mit der hohen Dosierrate der salpetersauren HAWC-Lösung zu stärker oxidierenden Einschmelzbedingungen geführt haben, durch die der Anteil langer RuO₂-Nadeln ansteigt /13/.

Durch Laboruntersuchungen zur Bildung der nadelförmigen RuO₂-Partikel bei der Verglasung von HAWC konnte gezeigt werden, daß sich zu Beginn des Einschmelzprozesses oberhalb etwa 900°C in dem Gemenge aus HAWC-Kalzinat und Glasfritte höhere Rutheniumoxide, wahrscheinlich Alkaliruthenate (Na_xRuO₄) bilden, die jedoch in der Glasschmelze instabil sind und rasch wieder zu RuO₂ zerfallen. Das auf diese Weise gebildete RuO₂ kristallisiert in Form langer Nadeln, wobei deren Länge bei zunehmend oxidierenden Einschmelzbedingungen ansteigt. Beeinflusst werden die Oxidationsbedingungen vor allem durch die Temperatur und Temperaturverteilung in der Kalzinatschicht, die wiederum von der Betriebsweise des Schmelzofens, z.B. Feed-Dosierrate, Schmelzbadbedeckung und -temperatur, Dicke der Kalzinatschicht, abhängen.

4.4 Zusammenfassung

Zur Verglasung des HAWC der WAK wurden bei KfK/INE zwei Verglasungskampagnen D5 und D6 durchgeführt, bei denen jeweils ca. 15 m³ HAWC-Simulatlösung in ca. 9 t Glas verfestigt wurden. Bei jedem Glasabstich wurden Proben entnommen, an denen, neben der Bestimmung des Edelmetallgehalts, stichprobenartig die Viskosität, der spezifische elektrische Widerstand, das Kristallisationsverhalten und die Verteilung und Morphologie der darin enthaltenen Edelmetallpartikel untersucht wurden. Zwei Probenserien wurden untersucht. Die Proben der 1.Serie wurden jeweils zu Beginn eines Glasabstichs, die Proben der 2. Serie jeweils gegen Ende eines Abstichs, verteilt über die gesamte Versuchszeit entnommen.

Die Viskosität eines Teils der Glasproben, sowohl von der 1. als auch der 2.Serie, liegt deutlich über den am Laborglas mit 16 Gew.-% HAWC-Oxiden ermittelten Sollwert, während der elektrische Widerstand erheblich unterhalb des Sollwertes liegt. Die Abweichungen sind darauf

zurückzuführen, daß diese Glasproben erhöhte Edelmetallgehalte aufweisen. Bei der überwiegenden Zahl der untersuchten Glasproben sind jedoch die Viskositäts- und Widerstandswerte im Bereich der Sollwerte.

Die Kristallisationsneigung der technisch hergestellten Glasprodukte ist deutlich geringer als bei den Laborgläsern, was durch die bessere Homogenität der technischen Gläser erklärt werden kann. Der Anteil des Al-Diopsids erreicht max. etwa 2% gegenüber ca. 3% beim Laborglasprodukt.

Die Edelmetalleinschlüsse in den Glasproben bestehen aus langen, nadelförmigen, filzartig miteinander verwachsenen RuO₂-Partikeln und kleinen PdTe-Tröpfchen. Im Gegensatz zu früheren Verglasungskampagnen und zu Kampagne D6 mit WAK-HAWC-Simulat überwiegt bei Kampagne D5 mit zunehmender Versuchsdauer der Anteil langer RuO₂-Nadeln mit bis zu mehreren 100 µm Länge. Ursache dafür sind möglicherweise stärker oxidierende Einschmelzbedingungen.

Danksagung

Für die Durchführung der zahlreichen Analysen der Korrosionslösungen mit ICP-AES und ICP-MS bedanken wir uns vor allem bei Frau S. Fetzner und den Herren A. Seither und Dr. D. Henschel und für die umfangreichen rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen der korrodierten Glasoberflächen bei den Herren K. Spieler und Dr. R. Römer.

5. Literatur

1. LUCKSCHEITER, B., "Glass Products for the Vitrification of HLLW in a Joule-Heated Ceramic Melter and the Effects of Platinoids on the Glass Properties," Proceedings 1993 International Conference on Nuclear Waste Management and Environmental Remediation, Prague, Vol. 1, pp. 427-433 (1993).
2. SCHOLZE, H., "Glas - Natur, Struktur und Eigenschaften," Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York. (1977).
3. De MARCHI, G., MAZZOLDI, P. and MIOTELLO, A., "Analyses of Ionic Conductivity in Alkali and Mixed-Alkali Aluminosilicate Glasses," Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 105, No.3, pp. 307-312 (1988).
4. BAUCKE, F. and WERNER, R. D., "Mixed Alkali Effect of Electrical Conductivity in Glass-Forming Silicate Melts," Glastechnische Berichte, Vol.62, No. 5, pp. 182-186 (1989).
5. KADOGAWA, Y., NAKAMURA, K., KAWAI, K. and YAMATE, T., "Viscosity of Mixed-Alkali Borosilicate Glasses in the Ranges of 10^{1.5}-10³ and 10⁶-10¹⁰ Poises," Technol. Rep. Kansai Univ., Vol. 14, pp. 51-55 (1973).
6. WU, Z., ZHOU, N., MAO, B. and SHEN, Z., "Study of the Mixed Alkali Effect on Chemical Durability of Alkali Silicate Glasses," Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 84, pp. 468-476 (1986).
7. STURM, K. G., "Zur Temperaturabhängigkeit der Viskosität von Flüssigkeiten," Glastechnische Berichte, Vol. 53, pp. 63-76 (1980).
8. GRAY, W. J., "Volatility of some Potential High-Level Radioactive Waste Forms," Radioactive Waste Management, Vol. 1(2), pp. 147-169 (1980)

9. GRAMBOW, B. and MÜLLER, R., "Chemistry of Glass Corrosion in High Saline Brines," in Scientific Basis for Nuclear Waste Management XIII, eds. V.M. Oversby and P.W. Brown, MRS Symposium Proceedings, Vol. 176, Material Research Society, Pittsburgh PA, pp.229-240 (1989).
10. LUTZE, W. and GRAMBOW, B., "The Effect of Glass Corrosion on Near Field Chemistry," *Radiochimica Acta* 58/59, pp. 3-7 (1992).
11. LUTZE, W., MÜLLER, R. and MONTSERRAT, W., "Chemical Corrosion of COGEMA Glass R7T7 in High Saline Brines," Part II, in Scientific Basis for Nuclear Waste Management XII, eds. W. Lutze and R. C. Ewing, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 127, Pittsburgh PA, 1989.
12. GRAMBOW, B., LUTZE, W. and MÜLLER, R., "Empirical Dissolution Rate Law for the Glass R7T7 Contacting Halite- and Silica-Saturated Brines," in Scientific Basis for Nuclear Waste Management XV, ed. C.G. Sombret, MRS Symposium Proceedings, Vol. 257, Material Research Society, Pittsburgh PA, pp. 143-150 (1992).
13. TEOFILO, A., ABRAJANO, JR. and BATES, J.K., "Transport and Reaction Kinetics at the Glass: Solution Interface Region: Results of Repository-Oriented Leaching Experiments," in Scientific Basis for Nuclear Waste Management X, eds. J.K. Bates and W.B. Seefeldt, MRS Symposium Proceedings, Vol. 84, Material Research Society, Pittsburgh PA, pp. 533-546 (1987).
14. KRAUSE, Ch. and LUCKSCHEITER, B., "Properties and Behaviour of the Platinum Group Metals in the Glass Resulting from the Vitrification of Simulated Nuclear Fuel Reprocessing Waste," *Journal of Material Research*, Vol. 6, pp. 2535-2546 (1991).
15. ROTHER, A., LUTZE, W. and SCHUBERT-BISCHOFF, P., "Characterization of Lantanoid Phases formed upon Glass Dissolution in Salt Solutions," in Scientific Basis for Nuclear Waste Management XV, ed. C.G. Sombret, MRS Symposium Proceedings, Vol. 257, Material Research Society, Pittsburgh PA, pp. 143-150 (1992).