



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 22 535 T2** 2006.06.29

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 228 514 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 22 535.6**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/FR00/02841**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 968 020.8**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 01/027934**

(86) PCT-Anmeldetag: **12.10.2000**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **19.04.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **07.08.2002**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **07.09.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **29.06.2006**

(51) Int Cl.⁸: **G21F 9/30** (2006.01)

C04B 35/58 (2006.01)

C04B 35/563 (2006.01)

C04B 35/01 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

9912766 **13.10.1999** **FR**

(73) Patentinhaber:

Commissariat à l'Energie Atomique, Paris, FR

(74) Vertreter:

**Grünecker, Kinkeldey, Stockmair &
Schwanhäusser, 80538 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:

**DEUTSCH, Sylvain, F-60270 Gouvieux, FR; BRY,
Philippe, F-91120 Palaiseau, FR; GOSSET,
Dominique, F-92340 Bourg la Reine, FR;
SIMEONE, David, F-92160 Antony, FR**

(54) Bezeichnung: **BEGRENZUNGSMATRIX AUF DER BASIS VON BOR ZUR LAGERUNG ODER TRANSMUTATION
VON LANGLEBIGENRADIOAKTIVEN ELEMENTEN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Technisches Gebiet

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Einschlussmatrix zur Lagerung radioaktiver Abfälle, die durch langlebige radioaktive Elemente gebildet werden, zum Beispiel die langlebigen Spaltprodukte und die Actiniden. Sie betrifft auch die Verbrennung bzw. Veraschung von solchen Elementen, vor allem von Actiniden.

[0002] In den Wiederaufbereitungsanlagen von abgebrannten Brennstoffen bleiben am Ende der Aufbereitung einige langlebige Aktinidenelemente und langlebige Spaltprodukte übrig, die hinsichtlich einer Langzeitlagerung in sehr widerstandsfähigen Matrizen konditioniert werden müssen.

[0003] Die als Matrix verwendbaren Materialien müssen als Eigenschaften chemische Stabilität, Strahlungsstabilität und Stabilität gegenüber sehr hohen Temperaturen aufweisen, um die radioaktiven Elemente gegen die Umgebung zu isolieren und diesen isolierten Zustand wegen ihrer Halbwertszeit während eines sehr langen Zeitraums aufrechtzuhalten.

[0004] Im Falle der Actiniden kann die Aufbereitung dieser radioaktiven Abfälle auch mittels Transmutation in Kernreaktoren stattfinden, was hier mit "Veraschung" bezeichnet wird. Es genügt dann, sie in Matrizen einzuschließen, die der Strahlung ausgesetzt werden.

Stand der Technik

[0005] Gegenwärtig ist die Matrix zur Langzeitlagerung von langlebigen radioaktiven Abfällen das Glas, aber man sucht ständig nach neuen Materialien, die noch bessere Eigenschaften für diese Konditionierung haben.

[0006] Aufgrund jüngerer Forschungen wurde vorgeschlagen, diese Abfälle in apatitischen Matrizen zu konditionieren, wie beschrieben in WO95/02886 [1]. Auch wurden Untersuchungen durchgeführt, um andere Matrizen für die Einschließung oder Veraschung der langlebigen radioaktiven Elemente zu finden, zum Beispiel aus Cs, Sr, Tc, ... und die Actiniden.

[0007] Unter den möglichen Materialien könnten die Materialien auf Bor-Basis interessant sein, den Bor ist ein Neutronen-absorbierendes oder -bremsendes Element. Bisher wurde nur ein einziges Borid verwendet, wie das Borcarbid als Absorptionsmaterial in den Steuerstäben von schnellen Reaktoren und von Druckwasserreaktoren, und als Bremsmaterial für Veraschungstargets (cibles d'incineration). Derart konnte man feststellen, dass dieses Material aufgrund seiner besonderen kristallinen Struktur unter

Bestrahlung eine große Stabilität aufweist. Jedoch ist es im wässrigen Milieu einer beschleunigten Korrosion ausgesetzt, was es ungeeignet macht für eine Verwendung als Einschlussmatrix im Falle einer Langzeitlagerung in einer geologischen Formation, wegen der möglichen Präsenz von Wasser.

Darstellung der Erfindung

[0008] Die vorliegende Erfindung hat genau die Verwendung von B_4C und von anderen Borverbindungen als Matrix für die Langzeitlagerung oder Veraschung von langlebigen radioaktiven Elementen zum Gegenstand.

[0009] Nach der Erfindung umfasst die Einschlussmatrix zur Lagerung oder Veraschung von wenigstens einem langlebigen radioaktiven Element wenigstens eine kristalline Borverbindung von rhomboedrischer Struktur, die das (die) langlebige(n) radioaktive(n) Element(e) einschließt.

[0010] Die verwendete Borverbindung hat also eine Kristallstruktur, die der des Borcarbids entspricht. Sie ist gekennzeichnet durch ein rhomboedrisches Gitter, einerseits gebildet durch ein starres Gitter aus 12-atomigen Polyedern, Zwanzigflächner genannt, die diesen Verbindungen einen großen Teil ihrer Eigenschaften verleihen, und andererseits durch eine Gruppierung von 2 oder 3 Atomen in den leeren Räumen, das heißt im Zentrum des Rhomboeders. Diese Struktur ist besonders vorteilhaft, denn die in den leeren Räumen befindlichen Atome können ausgetauscht werden gegen Atome von radioaktiven Elementen bei gleichzeitiger Aufrechterhaltung der Stabilitätseigenschaften des Borcarbids B_4C unter Bestrahlung.

[0011] Nach einer ersten Realisierungsart der erfindungsgemäßen Einschlussmatrix ist (sind) das (die) langlebige(n) radioaktive(n) Element(e) in das Kristallgitter der Borverbindung eingebaut. Sie können also in die leeren Räume im Zentrum des Rhomboeders eingebaut sein.

[0012] Nach einer zweiten Realisierungsart der erfindungsgemäßen Einschlussmatrix ist diese aus Verbundmaterial, in welchem das (die) langlebige(n) radioaktive(n) Element(e) in Oxidform, in Form eines Standardvorläufers, dispergiert ist (sind).

[0013] In diesem Fall kann die Borverbindung zum Beispiel B_4C , B_3Si oder B_6O sein.

[0014] Bei dieser zweiten Realisierungsart entspricht die verwendete Borverbindung dem Borcarbid, bei dem das Carbid gegen andere Elemente ausgetauscht worden ist.

[0015] Dieser Austausch ermöglicht, die erwünsch-

te Korrosionsfestigkeit im wässrigen Milieu zu erhalten. Das Borcarbid ist nämlich korrosionsanfällig wegen der Bildung von Borsäureanhydrid an seiner Oberfläche, das unter der Einwirkung von Wasser und von Strahlung löslich ist. Indem man den Kohlenstoff durch Sauerstoff oder Silicium ersetzt, kann man die Bildung dieses Borsäureanhydrids vermeiden.

[0016] Im Falle von B_3Si bildet sich nämlich ein SiO_2 -Passivierungsfilm, und im Falle von B_6O kann es keine zusätzliche B_2O_3 -Oxidation geben.

[0017] Diese erfindungsgemäßen Matrizen umfassen zudem eine sehr hohe Warmfestigkeit mit Schmelzpunkten von mindestens $1800^\circ C$, eine gute Strahlungsstabilität, eine gute Trägheit im wässrigen Milieu und die Möglichkeit des Einbaus eines breiten Spektrums von Elementen in diese Struktur.

[0018] Man hat auch festgestellt, dass die Borverbindung B_3Si sich unter Bestrahlung durch Helium-Ionen weniger schnell zersetzt als die Verbindung B_4C .

[0019] Nach der Erfindung kann man die Zusammensetzung der Borverbindung anpassen an die vorgesehene Verwendung der Einschlussmatrix. So ist es vorteilhaft, wenn die Matrix zur Veraschung von wenigstens einem radioaktiven Element bestimmt ist, eine Borverbindung zu verwenden, bei der das Bor mit ^{11}B angereichert ist, um von den Bremseigenschaften der Neutronen von ^{11}B zu profitieren.

[0020] Die Einschlussmatrizen der Erfindung können durch Verfahren realisiert werden, die auf die Techniken der Pulvermetallurgie zurückgreifen.

[0021] Die Erfindung hat auch ein Verfahren zur Herstellung einer Einschlussmatrix für ein oder mehrere langlebige radioaktive Elemente zum Gegenstand, die wenigstens eine kristalline Borverbindung von rhomboedrischer Struktur umfasst, in deren Kristallgitter das (die) langlebige(n) radioaktive(n) Element(e) eingebaut ist (sind), wobei dieses Verfahren darin besteht, ein Pulver des das langlebige radioaktive Element bzw. langlebige radioaktive Elemente mit einem Pulver aus Bor oder einem Bor-Vorläufer zu mischen, dann die Pulvermischung heiß bei einer Temperatur von 804 bis $1500^\circ C$ reagieren zu lassen und die erhaltenen Pulver zu sintern.

[0022] Bei diesem Verfahren können die Operationen der Pulvermischungs-Wärmereaktion und der Pulversinterung simultan durchgeführt werden, durch reaktive Sinterung bei einer Temperatur von 1000 bis $1800^\circ C$ unter einem Druck von 30 bis 200 MPa.

[0023] Bei diesem Verfahren kann die Pulvermischung zudem ein oder mehrere Additive umfassen, ausgewählt unter Metallen, Katalysatoren und Metalloxiden und den Hilfsstoffen, die zur Bildung der Ma-

trix oder zur Verbesserung ihrer Eigenschaften notwendig sind.

[0024] Die Metalle können insbesondere Mg, Ca und Zn sein. Sie dienen entweder als Katalysator (zum Beispiel Magnesiumthermie oder Calciumthermie) oder als Sauerstofflieferant (zum Beispiel ZnO).

[0025] Wenn die Pulvermischung einen Katalysator umfasst, kann dieser benutzt werden, um die Bildung der Borverbindung mit der erwünschten rhomboedrischen Struktur zu begünstigen.

[0026] Die verwendeten Metalloxide werden generell ebenfalls beigegeben, um die Bildung der erwünschten Borverbindung zu begünstigen. Als Beispiele für Oxide kann man das Zinkoxid und das Magnesiumoxid nennen.

[0027] Der Bor-Vorläufer kann ausgewählt werden unter den Boroxiden wie B_2O_3 , dem Borsäureanhydrid H_3BO_3 , den Bor- und Siliciumverbindungen wie B_3Si , den Sauerstoff- und Borverbindungen wie B_6O und dem Borcarbid B_4C .

[0028] Bei diesem Verfahren kann es sich bei dem radioaktiven Element um eine Verbindung wie etwa ein Oxid handeln.

[0029] Mit diesem Verfahren kann man eine Borverbindung des Typs B_3Si herstellen, deren Kristallgitter wenigstens ein radioaktives Element enthält, indem man als Pulvermischung eine Mischung von Pulvern von Bor, Silicium und wenigstens einem radioaktiven Element verwendet. In diesem Fall kann man simultan die Wärmereaktion und die Sinterung realisieren, indem man eine reaktive Sinterung bei einer Temperatur von 1300 bis $1400^\circ C$ und unter einem Druck von 30 bis 200 MPa durchführt.

[0030] In dem Fall, wo die hergestellte Borverbindung, in deren Gitter das oder die radioaktiven Elemente eingebaut sind, vom Typ B_6O ist, kann man ausgehen von einer Pulvermischung, die gebildet wird durch die Pulver von Bor, einem Metalloxid wie ZnO und wenigstens einem radioaktiven Element. In diesem Fall lässt man zunächst die Pulver unter einem Edelgasstrom bei einer Temperatur von 1000 bis $1500^\circ C$ und einem Druck von 30 bis 200 MPa reagieren.

[0031] Nach der Erfindung kann man auch eine Einschlussmatrix in Form eines Verbundmaterials herstellen, mit einer kristallinen Borverbindung von rhomboedrischer Struktur, in der das langlebige radioaktive Element dispergiert ist, wobei dieses Verfahren umfasst:

- das Mischen eines Pulvers der rhomboedrisch strukturierten kristallinen Borverbindung mit einem Pulver des radioaktiven Elements oder einer

Verbindung dieses Elements, ausgewählt unter den Oxiden, und
 – die Druck-Sinterung der erhaltenen Mischung bei einer Temperatur von 1000 bis 1800 °C und einem Druck von 30 bis 200 MPa.

[0032] In diesem letztem Fall ist die Borverbindung vorzugsweise B_3Si , B_6O , oder B_4C .

[0033] Bei der Einschlußmatrix nach der Erfindung können die eingebauten radioaktiven Elemente 5 bis 20 Massenprozent des Materials ausmachen.

[0034] Weitere Merkmale und Vorteile der Erfindung gehen besser aus dem nachfolgenden Beispiel hervor, das selbstverständlich nicht einschränkend ist, sondern nur der Erläuterung dient.

Detaillierte Darstellung einer Realisierungsart

[0035] Das folgende Beispiel erläutert die Herstellung einer Einschlußmatrix in Form eines Verbundmaterials auf B_4C -Basis.

[0036] In diesem Beispiel wird CeO_2 benutzt, um im Hinblick auf Veraschungsmatrizen PuO_2 zu simulieren.

[0037] Man mischt 12 g B_4C -Pulver mit 1,2 g CeO_2 -Pulver, wobei beide Pulver eine Korngröße unter 50 µm haben. Anschließend unterzieht man die homogene Pulvermischung einer Sinterung unter einachsiger Belastung bei einer Temperatur von 1800 °C und einem Druck von 30 MPa.

[0038] Auf diese Weise erhält man ein Verbundmaterial, in dem 8 Massenprozent Zerium in B_4C dispergiert sind.

Genannte Fundstelle

[1] : WO95/02886

Patentansprüche

1. Begrenzungsmatrix zur Lagerung oder Verbrennung wenigstens eines langlebigen radioaktiven Elements, das wenigstens eine kristalline Borverbindung von rhomboedrischer Struktur umfasst, welche das (die) langlebige(n) radioaktive(n) Element(e) einschließt.

2. Matrix nach Anspruch 1, bei welcher das (die) langlebige(n) radioaktive(n) Element(e) in das Kristallgitter der Borverbindung eingebaut ist (sind).

3. Matrix nach Anspruch 1, in Form von Verbundmaterial, in dem das (die) langlebige(n) radioaktive(n) Element(e) in Oxidform in der Borverbindung von rhomboedrischer Struktur dispergiert ist (sind).

4. Matrix nach Anspruch 3, bei der die Borverbindung B_3Si ist.

5. Matrix nach Anspruch 3, bei der die Borverbindung B_6O ist.

6. Matrix nach Anspruch 3, bei der die Borverbindung B_4C ist.

7. Begrenzungsmatrix nach einem der Ansprüche 1 bis 6 zur Verbrennung wenigstens eines radioaktiven Elements, bei dem das Bor der Borverbindung mit ^{11}B angereichert ist.

8. Verfahren zur Herstellung einer Begrenzungsmatrix eines langlebigen radioaktiven Elements bzw. langlebiger radioaktiver Elemente, wenigstens eine kristalline Borverbindung von rhomboedrischer Struktur umfassend, in deren Kristallgitter das (die) langlebige(n) radioaktive(n) Element(e) eingebaut ist (sind), darin bestehend, ein Pulver des das langlebige radioaktive Element bzw. langlebige radioaktive Elemente mit einem Pulver aus Bor oder einem Bor-Vorläufer zu mischen, dann die Pulvermischung heiß bei einer Temperatur von 800 bis 1500 °C reagieren zu lassen und die erhaltenen Pulver zu sintern.

9. Verfahren nach Anspruch 8, bei dem die heiße Reaktion und die Sinterung der Pulvermischung simultan durchgeführt werden, durch reaktive Sinterung bei einer Temperatur von 1000 bis 1800 °C unter einem Druck von 30 bis 200 MPa.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 und 9, bei dem die Pulvermischung zudem ein oder mehrere Additive umfasst, ausgewählt unter Metallen, Katalysatoren und Metalloxiden und den Hilfsstoffen, die zur Bildung der Matrix oder zur Verbesserung ihrer Eigenschaften notwendig sind.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10, bei dem der Bor-Vorläufer ausgewählt wird unter B_2O_3 , N_3BO_3 , B_3Si , B_6O und B_4C .

12. Verfahren nach Anspruch 9, bei dem die Pulver der Mischung Pulver aus Bor, Silicium und wenigstens einem radioaktiven Element sind, und bei dem man die reaktive Sinterung bei einer Temperatur von 1300 bis 1400 °C durchführt, unter einem Druck von 30 bis 200 MPa.

13. Verfahren nach Anspruch 8, bei dem die Pulver der Mischung Pulver aus Bor, einem Metalloxid und wenigstens einem radioaktiven Element sind, und bei dem man die Pulver zuerst bei einer Temperatur von 1000 bis 1500 °C reagieren lässt, unter einem Edelgasstrom, und dann die Sinterung bei einer Temperatur von 1200 bis 1800 °C durchführt, unter einem Druck von 30 bis 200 MPa.

14. Verfahren zur Herstellung einer Begrenzungsmatrix in Form eines Verbundmaterials mit einer kristallinen Borverbindung von rhomboedrischer Struktur, in der das langlebige radioaktive Element dispergiert ist, das umfasst:

- das Mischen eines Pulvers der rhomboedrisch strukturierten kristallinen Borverbindung mit einem Pulver des radioaktiven Elements oder einer Verbindung dieses Elements, ausgewählt unter den Oxiden, und
- die Druck-Sinterung der erhaltenen Mischung bei einer Temperatur von 1000 bis 1800 °C, unter einem Druck von 30 bis 200 MPa.

15. Verfahren nach Anspruch 14, bei dem die Borverbindung B_4C , B_6O , oder B_3Si ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen