

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

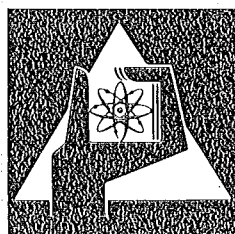
Oktober 1975

KFK 2213

Institut für Material- und Festkörperforschung

**Mikrosondenuntersuchungen zum Verhalten der Spaltprodukte
in hoch abgebrannten HTR-Brennstoffen**

H. Kleykamp



**GESELLSCHAFT
FÜR
KERNFORSCHUNG M.B.H.**

KARLSRUHE

Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

KFK 2213

Institut für Material- und Festkörperforschung

Mikrosondenuntersuchungen zum Verhalten der Spaltprodukte in
hoch abgebrannten HTR-Brennstoffen

von

H. Kleykamp

unter Mitarbeit von

H.D. Gottschalg und H. Späte

Gesellschaft für Kernforschung mbH., Karlsruhe

Zusammenfassung

Aus Nachuntersuchungen mit der Elektronenstrahl- Mikrosonde an bestrahlten Coated Particles mit Abbränden größer als 50 % fima ergeben sich eingehende Informationen über den chemischen Zustand und das Transportverhalten der Spaltprodukte in UO_2 - und UC_2 -Kernen und in deren Beschichtung. In Oxid-Kernen werden metallische Mo-Tc-Ru-Rh-Pd- und Pd-Te- Ausscheidungen sowie oxidische $(\text{Sr}, \text{Ba}) \cdot (\text{Zr}, \text{U}, \text{S.E.}) \text{O}_x$ -Phasen beobachtet. Die Untersuchung der Spaltprodukte in der Brennstoffmatrix führt zu Aussagen über ihre Löslichkeit. In Carbid-Kernen konnten Spaltproduktausscheidungen nicht identifiziert werden; jedoch werden in nachgeglühten UC_2 -Kernen Spaltprodukte in bestimmten Elementkombinationen festgestellt. Dem chemischen Zustand der Spaltprodukte im Kern entsprechend werden Cs, Sr, Ba, Pd, Te und die Metalle der Seltenen Erden teilweise aus dem Kern freigesetzt und in der Beschichtung nachgewiesen. Diese Elemente werden aber durch eine SiC-Schicht zurückgehalten. Es wird der Beginn eines Angriffs der SiC-Hülle durch die Spaltprodukte beobachtet.

The Behaviour of Fission Products in Highly Burnt HTR Fuels

by Microprobe Analysis

Abstract

Electron microprobe analysis of irradiated coated particles with high burnups (>50 % fima) gives detailed information on the chemical state and the transport behaviour of the fission products in UO_2 and UC_2 kernels and in the coatings. In oxide fuel kernels, metallic Mo-Tc-Ru-Rh-Pd and Pd-Te inclusions and ceramic $(\text{Sr}, \text{Ba}) \cdot (\text{Zr}, \text{U}, \text{R.E.}) \text{O}_x$ precipitations are observed. The solubility behaviour of the fission products in the fuel matrix has been investigated. Fission product inclusions could not be detected in carbide fuel kernels; post irradiation annealed UC_2 kernels, however, give information on the element combinations of some fission product phases. Corresponding to the chemical state in the kernel, Cs, Sr, Ba, Pd, Te and the rare earths are released easily

and diffuse through the entire pyrocarbon coating. These fission products can be retained by a silicon carbide layer. The initial stage of a corrosive attack of the SiC coating by the fission products is evidenced.

Inhaltsverzeichnis

Seite

1. Vorbemerkung	1
2. Einleitung	2
3. Brennstoff- und Bestrahlungsdaten der Coated Particles	3
4. Chemisches Verhalten der Spaltprodukte	4
a. UO_2 -Kern mit PyC-SiC-Beschichtung	4
b. UO_2 -Kern mit PyC-Beschichtung	8
c. UC_2 -Kern mit PyC-Beschichtung	10
5. Folgerungen	13
6. Literatur	15
7. Abbildungen	16

1. Vorbemerkung

Im Juni 1972 war das Institut für Material- und Festkörperforschung (IMF) der Gesellschaft für Kernforschung mbH., Karlsruhe an das Institut für Reaktorwerkstoffe (IRW) der Kernforschungsanlage Jülich GmbH. mit der Bitte herangetreten, dem Karlsruher Institut zur Erweiterung des Kenntnisstands über das Verhalten von Kernbrennstoffen bei sehr hohem Abbrand einige bestrahlte Coated Particles mit Abbränden über 50 % der schweren Atome zu überlassen. Die Untersuchungen sollten mit der abgeschirmten Elektronenstrahl-Mikrosonde erfolgen, die in Karlsruhe seit mehreren Jahren für Analysen an bestrahlten Brennstoffen eingesetzt wird. Seitens des IRW bestand der Wunsch, daß die geplanten Untersuchungen im Rahmen der Arbeitsgemeinschaft der Großforschungseinrichtungen des Bundes (AGF) zwischen dem IRW und dem IMF koordiniert werden sollten. Dieser Wunsch fand die Zustimmung des IMF. Anlässlich der dritten Sitzung des Koordinierungsausschusses Materialforschung der AGF am 19./20.2.1973 in Jülich erfolgte die Abstimmung über das Untersuchungsprogramm, die Termine und die Darstellungsform der Ergebnisse.

Die Arbeiten wurden in Jülich und Karlsruhe durchgeführt. Teilergebnisse wurden ausgetauscht und diskutiert. In den wesentlichen Punkten besteht eine qualitative Übereinstimmung.

Die Untersuchungen sind inzwischen abgeschlossen worden. Die Ergebnisse wurden als gemeinsamer Vortrag auf der Tagung "Thermodynamics of Nuclear Materials 1974" in Wien, 21.-25.10.1974, vorgetragen /1/. Die vollständigen Einzelergebnisse des Karlsruher Beitrags, die über den Rahmen des Vortrags hinausgingen, ferner die im Frühjahr 1975 durchgeführten Untersuchungen an nachgeglühten Coated Particles und einige weiterführende Diskussionen der Ergebnisse werden im vorliegenden Bericht dargestellt. Nach einer Übereinkunft zwischen den beiden Instituten sollen in diesem Bericht jedoch weder Wertungen der verschiedenen Abbrandpartikeltypen noch die Einsatzmöglichkeiten im HTR diskutiert werden.

2. Einleitung

Für Hochtemperaturreaktoren ist aus wirtschaftlichen Gründen, die sich u.a. aus der Wiederaufarbeitung des Brennstoffs ergeben, ein Zwei-Kugel-Zyklus vorteilhaft. Nach diesem Konzept werden der Brutstoff und der Brennstoff in verschiedenen Kugeln eingesetzt /2,3/. Die Brutpartikel haben einen ThO_2 -Kern, die Abbrandpartikel besitzen einen hochangereicherten UO_2 - oder UC_2 -Kern. Das während des Abbrands gebildete U-236 mit einem sehr hohen Einfangquerschnitt bleibt somit in den Abbrandpartikeln lokalisiert und beeinflusst nicht den Wiederaufarbeitungsprozeß der Brutpartikel.

An die Abbrandpartikel des Zwei-Kugel-Zyklus werden bei einer schnellen Dosis von $6 \cdot 10^{21} \text{ n/cm}^2$ ($E > 0,1 \text{ MeV}$), einem Abbrand von 72 % fima und einer Brennstofftemperatur von 1200°C sehr hohe Anforderungen gestellt /4/. Durch Bestrahlungsexperimente sollte geprüft werden, ob diese Zielwerte erreicht werden können. Deshalb wurde parallel zu den Kugelbestrahlungen in Studsvik bei hohem Anteil schneller Neutronen als Ergänzung in den Jahren 1971/72 der Bestrahlungsversuch FRJ-2-P14 durchgeführt, der als die erste Abbrand-Partikel-Bestrahlung im DIDO-Reaktor Jülich gilt. Es sollte das Bestrahlungsverhalten in Abhängigkeit vom Beschichtungstyp und von der Kernart untersucht werden.

Im Rahmen der Nachuntersuchungen sollten neben dem Ausscheidungs- und Löslichkeitsverhalten der Spaltprodukte im Brennstoff schwerpunktmäßig das Rückhaltevermögen der verschiedenen Beschichtungszonen für die flüchtigen Spaltprodukte in den Coated Particles untersucht werden, die bei hohen Temperaturen ($\leq 1300^\circ\text{C}$) bis zu einem Abbrand von über 50 % fima bestrahlt worden waren.

3. Brennstoff- und Bestrahlungsdaten der Coated Particles

Die Bestrahlung der Abbrand-Partikel erfolgte im thermischen Fluß des DIDO-Reaktors in Jülich. Wegen eines geplanten Reaktorumbaus wurde der Bestrahlungsversuch bei einem Abbrand von etwa 50 % fima mit einer Dosis von $1,7 \cdot 10^{21}$ n/cm² nach 186 Vollasttagen vorzeitig beendet. Die Brennstoff- und Bestrahlungsdaten der in Karlsruhe untersuchten Coated Particles sind in Tabelle 1 zusammengestellt /4/.

Tabelle 1: Brennstoff- und Bestrahlungsdaten der Abbrandpartikel

Brennstoffdaten

Partikelart	DO 576t/578t	DO 577t/579t	PAUC 774
Kernmaterial	UO ₂	UO ₂	UC ₂
U-235-Anreicherung	89 %	89 %	90 %
mittl. Kerndurchmesser (µm)	234	219	240
Dichte (g/cm ³)	10,8	10,8	11
Beschichtung	PyC-SiC-PyC	PyC	PyC
Dichte: PyC	1,0	-	1,1
PyC (HDI)	1,86	1,92	≈2
SiC	3,20		
PyC (HDI)	1,96		
Dicke der Beschichtung (µm)	203	185	161

Bestrahlungsdaten

Abbrand (% fima)	50,2	52,5	53,0
max. Brennstofftemp. (°C)	1300	1300	1250
min. Brennstofftemp. (°C)	1050(1120)*	1050(1120)*	950(1050)*

*vorletzter Zyklus; letzter Zyklus ohne Temperaturregelung

Die in Karlsruhe zur Untersuchung vorgesehenen Proben waren durch das IRW in 1-Zoll-Schliffe leitend eingebettet und angeschliffen worden. Für die Analyse mit der abgeschirmten Mikrosonde Cameca MS 46 mußten die Proben in den Heißen Zellen der GfK jedoch in 5/4-Zoll-Schliffe umgebettet werden. Die Proben wurden zwischen-impregniert, wasserfrei poliert und dekontaminiert. Die Dosisleistung eines Partikels betrug etwa 6 mrem/h γ -Strahlung in 30 cm Abstand.

4. Chemisches Verhalten der Spaltprodukte

a. UO₂-Kern mit PyC-SiC-Beschichtung

Das Gefügebild und negative Probenstrombild des UO₂-Kerns mit einer PyC-SiC-Beschichtung ergeben sich aus Abb. 1. Die innere HDI-Schicht sowie die Schichtstruktur der porösen PyC-Schicht sind im Probenstrombild durch unterschiedliche Grauwerte erkennbar; die hellen Bereiche stellen Spaltproduktausscheidungen auf der kälteren Seite des Coated Particles dar, die im wesentlichen aus Te bestehen (Abb. 2). Das Löslichkeits- und Ausscheidungsverhalten der Spaltprodukte im Kern entspricht qualitativ den Beobachtungen, die an Schnellbrüter-Brennstäben mit einem Abbrand bis zu 10 % gewonnen wurden /5/. Darüber hinaus konnte das Bild durch die Identifizierung der Spaltprodukte mit geringerer Ausbeute abgerundet werden. Das Verhalten ergibt sich qualitativ aus Abb. 3: Danach treten im Kern auch bei sehr hohem Abbrand nur zwei Typen von metallischen Phasen und eine keramische Phase auf, ferner geht eine Reihe von Spaltprodukten in der Brennstoffmatrix in Lösung; die Elemente Sr, Zr Mo und die Seltenen Erden werden in der Matrix und in Ausscheidungen beobachtet. Es ergibt sich folgende Verteilung (Abb. 3):

In der Brennstoffmatrix gelöst:	Kr*, Sr, Y, Zr, Mo*, Xe*, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm
Metallische Phase I:	Mo, Tc, Ru, Rh, Pd*
Metallische Phase II:	Pd, Te
Keramische Phase:	Rb, Sr, Zr, Mo, Cs, Ba, Seltene Erden, U
gasförmige Spaltprodukte:	Kr, J, Xe

*in geringer Konzentration

Silber wurde weder im Kern noch in der Beschichtung festgestellt. Die quantitative Analyse von zwei verschiedenen Ausscheidungstypen und der Brennstoffmatrix mit einer Korrektur nach Büchner und Pitsch ist in Abb. 6 angegeben.

Die Zusammensetzung der metallischen Mo-Tc-Ru-Rh-Phasen ist in engen Bereichen variabel, sie schwankt zwischen 31 und 39 % Mo, 14 und 19 % Tc, 38 und 41 % Ru sowie 9 und 11 % Rh (Abb. 6). Ein Konzentrationsgradient innerhalb einer Ausscheidung und Unterschiede über dem Kerndurchmesser wurden nicht beobachtet. Dieser Typ von Ausscheidungen ist einphasig.

Die Pd-Te-Phasen werden im Kern seltener angetroffen. Sie haben sich an den Oberflächen großer Poren offensichtlich aus der Gasphase abgeschieden und liegen in einer Konzentration weit unterhalb der Spaltproduktausbeute vor. Diese Phasen waren für eine quantitative Analyse zu klein.

Die keramischen Ausscheidungen bilden sich bevorzugt am Rand von Poren, aber auch im Inneren der Brennstoffmatrix und bestehen hauptsächlich aus Sr, Ba und Zr sowie aus U (Abb. 4). Ferner treten in diesen Phasen Cs, Mo und Seltene Erden auf. Mo liegt in der keramischen Ausscheidung jedoch nur in geringer Konzentration vor, es wird hauptsächlich in den metallischen Phasen des Typs I, aber auch mit $<1\%$ in der Brennstoffmatrix gelöst gefunden. Sr ist zum überwiegenden Teil in der Matrix gelöst. U ist ein wesentlicher Bestandteil dieser Phasen. Eine genügend große keramische Ausscheidung wurde quantitativ analysiert. Für die Komponenten ergeben sich die korrigierten Konzentrationen (Abb. 5 und 6):

Komponente	Ba	Sr	Cs	Ce	Nd	Zr	Mo	U
c (Gew.%)	23	7	2	4	5	18	4	13
c (At.%)	11	5	1	2	2	13	3	4

Sauerstoff und andere Seltene Erden als Ce und Nd wurden nicht gemessen. Die Korrekturrechnung wurde unter der Annahme weiterer 5 % Seltener Erden in der Matrix und einer Sauerstoff-Konzentration von 19 Gew.% durchgeführt. Dieser Wert entspricht der Konzentration

in $(\text{Ba,Sr})\text{ZrO}_3$. Die korrigierte Metall-Konzentration von 76 Gew.% wird durch die Unsicherheit in der Sauerstoff-Konzentration nur geringfügig beeinflusst. Wenn man berücksichtigt, daß in der keramischen Ausscheidung weitere, nicht bestimmte Metalle (z.B. andere Seltene Erden) existieren, dann liegt die Sauerstoff-Konzentration zwischen 19 und 24 Gew.% oder 64 und 69 At.%, so daß eine Phase ABO_3 der Art $(\text{Ba,Sr,Cs}) \cdot (\text{Zr,Mo,U,S.E.})\text{O}_3$ als möglich erscheint.

In der Brennstoffmatrix sind vorwiegend Zr, Sr und die Seltenen Erden gelöst. Dieses Verhalten wird besonders gut in Abb. 3 verdeutlicht. Während SrO bis zu 12 Mol% in UO_2 löslich ist /6/, liegt die Löslichkeit von BaO in UO_2 nach den gemessenen Werten niedriger als 2 Mol%. Die Löslichkeitsgrenze von ZrO_2 in UO_2 ist nicht geklärt. Sie erstreckt sich bei 1200°C von 0,4 bis 13 Mol% /7,8/. In der Brennstoffmatrix wurden 7 Gew.% Zr gemessen. Das Verteilungsgleichgewicht von Ce und Nd zwischen der Brennstoffmatrix und den keramischen Ausscheidungen ist unterschiedlich. Obwohl die Ausbeute für beide Spaltprodukte etwa gleich ist, ist die in der Matrix gemessene Ce-Konzentration mit 5 % etwa halb so groß wie die Nd-Konzentration mit 8 %. Ein hoher Ce-Anteil befindet sich in der HDI-Schicht. Offenbar ist der Dampfdruck der Oxide des Ce höher als der des Nd. In der keramischen Ausscheidung sind die Ce- und Nd-Konzentration ähnlich, aber geringer als in der Matrix. Die Konzentration der in der Brennstoffmatrix gelösten Spaltprodukte wurde durch Punktanalysen gemessen; die korrigierten Mittelwerte betragen (Abb. 5 und 6):

Komponente	U	Sr	Y	Zr	Mo	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm
c (Gew.%)	60	2	2	7	<1	<1	3	5	3	8	1	1

Die Summe der Metallkonzentration von 92 Gew.% ist zu hoch, der Wert kann aber auf lokale Inhomogenitäten zurückgeführt werden.

Um den Brennstoffkern hat sich konzentrisch eine etwa 20 μm dicke Recoil-Zone ausgebildet, deren Konzentrationsmaximum etwa 12 μm tief in der porösen PyC-Schicht liegt. Diese Zone ist durch das Brennstoffschwellen verdichtet und im Probenstrombild (Abb. 1 und 3) als heller Saum um den Kern erkennbar. Pd fehlt offensichtlich

aufgrund seines hohen Dampfdrucks und seiner geringen Affinität zum Kohlenstoff.

Die Dichte der PyC-Schicht und die Anwesenheit von Spaltprodukten sind im Probenstrombild durch die unterschiedliche Helligkeit (Abb. 1 rechts und Abb. 3 oben) charakterisiert. Der weitaus größere Teil der Elemente Cs, Ba, Xe, J, Te und Pd befindet sich in dieser Schicht. In Abb. 2 sind in einer Montage die Te- und Pd-Röntgenrasterbilder dargestellt. Diese Elemente sind über dem Umfang nicht gleichmäßig verteilt, was auf einen Temperaturgradienten im Coated Particle mit der niedrigeren Temperatur auf der Te-haltigen Seite hindeutet. Während im Kern Pd-Telluride beobachtet wurden, treten in der PyC-Schicht Te und Pd an örtlich verschiedenen Stellen auf. Pd wird bis unmittelbar an die SiC-Schicht transportiert, während Te in der porösen PyC-Schicht als Ausscheidungen, die im Probenstrombild hell erscheinen, zurückbleibt (Abb. 1). Ob Te mit dem als Restkontamination vorliegenden U in der PyC-Schicht zu einem ternären Carbid U_2TeC_2 reagiert hat, ist nicht geprüft worden, aber möglich. Am Übergang von der porösen zur dichten PyC-Schicht werden Sr, J und Xe zum größten Teil zurückgehalten, während die Elemente der Seltenen Erden (Ce, Nd, Pr) und Zr, Ba, Cs und Pd bis zur SiC-Schicht vorgedrungen sind (Abb. 7a und b). Die Ordinaten auf der linken Seite der beiden Bilder sind relative Intensitätswerte, die einen angenäherten Überblick über die Konzentration der Spaltprodukte in der PyC-Schicht vermitteln. Die Ordinaten auf der rechten Seite der Abb. 7 stellen korrigierte Konzentrationswerte in der Brennstoffmatrix dar. Die Xe-Konzentration am äußeren Rand der porösen PyC-Schicht beträgt etwa 1,5 %, ist also höher als in der Recoil-Zone und liegt auch in der HDI-Schicht deutlich über dem Untergrund. Die Konzentrationswerte wurden aus Intensitätsmessungen und durch Interpolation zwischen J und Cs gewonnen, die dem Xe im Periodensystem benachbart sind.

Die innere Oberfläche der SiC-Schicht ist in einer Dicke von etwa 5 μm aufgelockert; vor allem die Spaltprodukte Cs und Pd konnten in dieser Zone nachgewiesen werden und scheinen zusammen mit den Elementen der Seltenen Erden für den beginnenden Hüllangriff verantwortlich zu sein (Abb. 7). Etwaige Spaltprodukte in der unver-

sehrten SiC-Schicht liegen unterhalb der Nachweisgrenze. Die Reaktion zwischen den Seltenen Erden und der SiC-Schicht wurde bereits an hoch abgebrannten UC_2 -Partikeln bei $1300^\circ C$ in wesentlich stärkerem Maße beobachtet /9/.

Die Profile des Xe und C in der Beschichtung sind in Abb. 8 dargestellt, aus denen eine Zuordnung von Xe-Gehalt und Schichtstruktur des PyC und das komplementäre Konzentrationsverhalten von Xe und C erkennbar sind. Offensichtlich besteht ein Zusammenhang zwischen den weniger dichten Bereichen der porösen PyC-Schicht und einer höheren Xe-Konzentration wegen der höheren Dichte an Xe enthaltenden Mikroporen.

b. UO_2 -Kern mit PyC-Beschichtung

Die im PyC-SiC- beschichteten Kern gemachten Beobachtungen treffen i.a. auch für den PyC- beschichteten Kern zu. Es treten jedoch graduelle Unterschiede in der Zusammensetzung der metallischen Ausscheidungen im Kern und im Verlauf der Konzentrationsprofile in der Beschichtung auf; ferner werden im Kern C-Ausscheidungen beobachtet, die flüchtige Spaltprodukte enthalten.

Das Gefüge des PyC- beschichteten UO_2 -Kerns ist in Abb. 9 dargestellt. Es enthält zahlreiche Poren mit einem Durchmesser von etwa $50 \mu m$ und mittelgraue, etwa $25 \mu m$ große Ausscheidungen, die aus C mit geringen Mengen flüchtiger Spaltprodukte bestehen. Diese Ausscheidungen sind im C-Röntgenrasterbild in Abb. 9 links unten (Pos. 1) dargestellt. Die Frage bleibt offen, ob der Kohlenstoff während der Bestrahlung in die Poren, die sich schwerpunktmäßig nur auf der einen Seite des Kerns befinden, transportiert oder während der metallographischen Bearbeitung in die Poren hineingeschmiert wurde. Ein Spektrogramm der flüchtigen Spaltprodukte Te, J, Xe, Cs und Ba in diesen C-Ausscheidungen ergibt sich aus Abb. 13; die Konzentration des Cs liegt bei etwa 5 %, die der übrigen Spaltprodukte unter 1 %. Aus dem Sekundärelektronenbild in Abb. 9 rechts unten (Pos. 2) erkennt man die verdichtete Zone, die Recoil-Zone sowie die Schichtstruktur und die Spaltproduktverteilung in der porösen PyC-Schicht. Die qualitative Verteilung

der häufigsten Spaltprodukte in der porösen PyC-Schicht ist in einer Reihe von Röntgenrasterbildern in Abb. 10 wiedergegeben; der Bildausschnitt entspricht Pos. 3 in Abb. 9.

Während die metallischen Mo-Tc-Ru-Rh-Ausscheidungen im PyC-SiC-beschichteten UO_2 -Kern einphasig sind, werden sie im PyC-beschichteten UO_2 -Kern als mindestens zweiphasig beobachtet (Abb. 11 und 12). Der in Abb. 11 dargestellte Bereich metallischer Ausscheidungen an der Oberfläche von Poren entspricht Pos. 4 in Abb. 9. Die quantitative Analyse an zwei verschiedenen Stellen a und b führt zu den korrigierten Werten:

		Mo	Tc	Ru	Rh
Phase 1 (Gew.%)	a	16	14	60	10
	b	19	16	55	10
Phase 2 (Gew.%)	a	48	10	35	7
	b	48	11	34	7

Es konnte nicht sichergestellt werden, ob Phasen mit einer anderen Zusammensetzung im PyC-beschichteten UO_2 -Kern existieren, ferner bleibt die Frage offen, in welchem Phasenfeld des Vierstoffsystems Mo-Tc-Ru-Rh die Ausscheidungen liegen. Sicher ist jedoch, daß im PyC-beschichteten UO_2 -Kern die Gesamtkonzentration an Mo in den metallischen Ausscheidungen größer ist als im PyC-SiC-beschichteten UO_2 -Kern. Aus diesem Verhalten lassen sich qualitative Unterschiede im Sauerstoff-Potential in den PyC- und PyC-SiC-beschichteten UO_2 -Kernen ableiten.

Die geringe BaO-Löslichkeit in der Brennstoffmatrix wird noch einmal in Abb. 12 illustriert. Die für eine Gleichgewichtseinstellung zu geringe Bestrahlungstemperatur von etwa $1200^{\circ}C$ ist die Ursache dafür, daß die Ausscheidung des Ba aus der Brennstoffmatrix noch nicht abgeschlossen ist. Der Bildungsprozeß der keramischen Phase ist in den Röntgenrasterbildern angedeutet.

Die Verteilung der Spaltprodukte Nd, Zr, Cs, Sr, Ba, Xe, J und Te wurde in der PyC-Beschichtung des UO_2 -Kerns durch Punktanalysen bestimmt (Abb. 14). Die quantitativen Angaben an der rechten Ordinate stellen

unkorrigierte Konzentrationen (Intensitätsverhältnisse) dar. Die Verteilung in der PyC-Schicht läßt sich am besten durch Vergleich mit der entsprechenden Verteilung in der PyC-SiC-Schicht in Abb. 7 diskutieren. Nd, Zr und Sr konnten in der HDI-Schicht des PyC-beschichteten Kerns nicht nachgewiesen werden, die Konzentrationen liegen unterhalb der Nachweisgrenze von 0,025 %. Da die Elemente sich aber an der SiC-Schicht infolge des Temperaturgradienten oder durch Reaktion mit dieser Schicht gestaut haben, ist anzunehmen, daß sie infolge eines hohen Diffusionskoeffizienten durch die PyC-Schicht hindurch transportiert wurden. Cs und Ba sind für die HDI-Schicht ebenfalls durchlässig. In der HDI-Schicht beider Beschichtungstypen PyC und PyC-SiC wird eine mittlere Konzentration des Cs von 1 % und des Ba von 0,2 % beobachtet, die vor der SiC-Schicht für beide Elemente allerdings wieder stark ansteigt. Die Verteilung von Xe, J und Te ist in beiden Beschichtungstypen vergleichbar; die zahlreichen Te-haltigen Ausscheidungen wurden allerdings nur im PyC-SiC-beschichteten Teilchen beobachtet.

Die Xe-Verteilung ist noch einmal als Linienprofil in Abb. 15 dargestellt. Eine eindeutige Zuordnung zwischen Xe-Konzentration und der C-Dichte in der porösen PyC-Schicht ist in diesem Fall nicht gegeben. In der HDI-Schicht treten ebenfalls C-Dichteunterschiede auf; das Xe wird in der HDI-Schicht erst von der Zone mit der höchsten Dichte zurückgehalten.

c. UC₂-Kern mit PyC-Beschichtung

Nachuntersuchungen an bestrahlten Carbid-Brennstoffen liegen mit Hinblick auf das Spaltproduktverhalten nur in geringer Zahl vor. Die relativ niedrige Bestrahlungstemperatur läßt eine Gleichgewichtseinstellung in diesem Brennstoff-Spaltprodukt-System nicht zu. Nur bei hohen spezifischen Leistungen und entsprechend hohen Brennstofftemperaturen oberhalb 1600°C werden gut charakterisierte Ausscheidungen beobachtet /10/.

Das Gefüge von zwei Coated Particles I und II ist in Abb. 16 und 17 dargestellt. Trotz des hohen Abbrands von 53 % fima konnten im UC₂-Kern keine spaltprodukthaltigen Ausscheidungen beobachtet werden.

Die Spaltprodukte sind in der Matrix teils homogen verteilt und verhalten sich wie eine übersättigte Lösung, teils sind die Ausscheidungen für eine Analyse mit der Mikrosonde zu klein (Abb. 16 rechts, Pos. 6). Ein qualitativer Eindruck über die gleichmäßige Verteilung der Spaltprodukte im UC_2 -Kern wird durch die Röntgenrasterbilder vermittelt (Abb. 18, entspricht Pos. 5 in Abb. 16). An der Innenseite der porösen PyC-Schicht wird ähnlich wie im UO_2 -Kern eine etwa 15 μm dicke Recoil-Zone beobachtet.

Während des Abbrands werden pro einer U-Spaltung von den entstehenden Spaltprodukten im Mittel weniger als zwei C-Atome abgebunden, so daß ein Teil des Kohlenstoffs frei **bleibt** und sich in den großen Spaltgasporen des UC_2 -Kerns ausscheidet. Diese Ausscheidungen dienen als Senken für die flüchtigen Spaltprodukte Te, J, Xe und Cs sowie die Seltenen Erden (Abb. 18). Die nachfolgende Tabelle gibt einen Anhaltspunkt über die Konzentration der Spaltprodukte in der UC_2 -Matrix und in den C-Ausscheidungen im Kern und an der Kernoberfläche. Die angegebenen Werte sind unkorrigierte Konzentrationen (Intensitätsverhältnisse) Die Positionen 1, 2 und 3 sind aus Abb. 17 zu entnehmen:

Element	Position 1	Position 2	Position 3
	UC_2 -Matrix	C-Aussch.im Kern	C-Aussch.an der Oberfl.
U	66	14	13
Pu*	0,8	0,3	0,3
Th ⁺	1,5	0,6	0,7
Zr	2,4	1,7	0,6
Mo	2,2	2,2	1,4
Tc	0,6	0,6	0,6
Ru	0,9	0,8	0,8
Rh	0,2	0,1	0,1
Xe	0,2	3,5	0,9
Cs	0,3 ⁺ 0,05 ^x	10	8
La	0,2	0,6	0,6
Ce	0,4	0,8	0,6
Pr	0,4	0,6	0,5
Nd	1,0	1,5	0,9

*konvertiertes U; ⁺Verunreinigung im UC_2 ; ^x5 Meßpunkte

Die Spaltproduktverteilungen in der Beschichtung und im Overcoating des UC_2 -Kerns sind als Profile in Abb. 19 und als Punktanalysen in Abb. 20 angegeben. Das Rückhaltevermögen für Cs, Xe und Zr ist im PyC-beschichteten UC_2 -Kern ähnlich wie im entsprechenden UO_2 -Kern. Das Rückhaltevermögen für Te ist im UC_2 -Kern sogar etwas besser, wahrscheinlich durch die Bildung der ternären Phase U_2TeC_2 /11/. Die Seltenen Erden liegen dagegen in der PyC-Beschichtung des UC_2 -Kerns in wesentlich höherer Konzentration als in der Beschichtung des UO_2 -Kerns vor. Die Gesamtmenge der Seltenen Erden im UC_2 -Kern beträgt etwa nur ein Zehntel der Menge im UO_2 -Kern bei annähernd gleichem Abbrand. Diese Spaltprodukte bilden mit der Beschichtung Dicarbide und werden somit in ihr fixiert; dabei ist deren Affinität zum Kohlenstoff bei tieferen Temperaturen größer, wie aus dem Konzentrationsverlauf am Außenrand der Beschichtung erkennbar ist. Für die Seltenen Erden sowie Cs, Sr und Ba bildet die HDI-Schicht also keine Barriere; die Elemente wurden in ähnlich hoher Konzentration auch im Overcoating nachgewiesen. Für die SiC-Schicht in triso-beschichteten Teilchen stellen sie bezüglich der Verträglichkeit bei hohen Temperaturen eine Gefahr dar, wie bereits in /9,12/ gezeigt wurde.

Ein abgebrannter UC_2 -Kern (III) wurde in Erwartung einer ausgeprägteren Phasenbildung im Hochvakuum 24 Stunden bei $1700^\circ C$ nachgeglüht. Das Gefüge dieses Coated Particles ist in Abb. 21, der Kern und ein Ausschnitt sind als Probenstrombild in Abb. 22 dargestellt. Wie sich aus den Konzentrationsprofilen in Abb. 23 und aus Röntgenrasterbildern ergibt, haben sich an der Oberfläche zwei voneinander getrennte Phasen gebildet. Die oberflächennahe, etwa 2 bis 5 μm dicke Zone enthält U, Zr, Mo und C; die sich im Inneren anschließende Zone U, Ru, Rh, Tc und C. Diese Anreicherungen sind als Ausscheidungen weder im Gefügebild noch im Probenstrombild sichtbar. Es ist zu vermuten, daß sich an der Oberfläche der UC_2 -Brennstoffmatrix eine (U,Zr)C-Mischphase gebildet hat, wie sie nach dem Phasendiagramm U-Zr-C zu erwarten ist /13/. Im Kerninneren ergab sich anhand der Konzentrationsprofile (Abb. 23) jedoch kein Hinweis auf eine derartige Phasenbildung.

5. Folgerungen

Vergleicht man die in den Beschichtungen der niedrig abgebrannten Coated Particles (5 bis 11 % fima) beobachteten Spaltproduktverteilungen /14,15,16/ mit den Ergebnissen dieser Arbeit, so muß man feststellen, daß zwischen der Menge der in die Schichten transportierten Spaltprodukte und dem Abbrand eine auch nur annähernd lineare Beziehung nicht besteht. Bei höheren Abbränden scheint die Spaltproduktkonzentration insbesondere an der Phasengrenze HDI/SiC bei gleicher Bestrahlungstemperatur überproportional anzuwachsen. Offensichtlich macht sich hier der Einfluß des Löslichkeitsverhaltens der Spaltprodukte im Kern bemerkbar. Wenn die Löslichkeitsgrenze für ein Spaltprodukt in der Brennstoffmatrix überschritten ist, erfolgt eine sprunghafte Zunahme der Spaltproduktfreisetzungsrates.

Die Tatsache, daß in der HDI-Schicht eines PyC-beschichteten Kerns bestimmte Spaltprodukte nicht nachweisbar waren, läßt nicht den Schluß zu, daß für diese die HDI-Schicht undurchlässig ist. So konnten in der dichten PyC-Schicht des UO_2 -Kerns keine Seltenen Erden und kein Sr nachgewiesen werden. In /15/ wurde gezeigt, daß bei $1120^\circ C$ der Diffusionskoeffizient von Ba in PyC um eine Größenordnung höher als der von Cs in PyC ist. Sr sollte sich in PyC ähnlich wie Ba verhalten. Die hohe Diffusionsgeschwindigkeit von Sr und Ba in PyC wäre die Erklärung dafür, daß Sr-90 und Ba-140 in einer etwa sechsmal höheren Konzentration als Cs-137 in der Graphitmatrix nachgewiesen wurden /17/. Sr liegt in der PyC-Schicht des UO_2 -Kerns unter der Nachweisgrenze von etwa 250 ppm vor.

Die PyC-Beschichtung des UC_2 -Kerns dient als Senke für die während des Abbrands entstehenden Spaltprodukte, insbesondere für die Alkalien, Erdalkalien und Seltenen Erden. Während ein großer Teil dieser Spaltprodukte im UO_2 -Kern in Lösung geht oder eine keramische Ausscheidung bildet, wird im UC_2 -Kern nur der geringere, in dessen Beschichtung aber der größere Anteil dieser Spaltprodukte angetroffen. Offenbar ist unterhalb der Zersetzungstemperatur des reinen UC_2 von etwa $1500^\circ C$ eine UC_2 -S.E.C₂-Mischphasenbildung thermodynamisch nicht möglich oder findet aus kinetischen Gründen nicht statt. Wahrscheinlich ist eine Carbiddbildung der genannten Spaltprodukte mit freiem C der Beschichtung thermodynamisch günstiger als eine Reaktion

mit dem UC_2 des Kerns.

Ein wichtiges Ergebnis stellt die höhere Mo-Konzentration in den metallischen Ausscheidungen des PyC- beschichteten UO_2 -Kerns im Vergleich zur Konzentration im PyC-SiC- beschichteten Kern dar. Da Gleichgewicht zwischen dem in der UO_2 -Matrix gelösten MoO_2 und dem als Legierung ausgeschiedenen Mo besteht, also $[MoO_2]_{Matrix} = (O_2) + [Mo]_{Leg}$ ist, gilt nach dem Massenwirkungsgesetz für den Sauerstoff-Partialdruck im UO_2 -Kern

$$\ln p_{O_2} = {}^f\Delta G^\circ \langle MoO_2 \rangle / RT + \ln x_{MoO_2} - \ln x_{Mo} + \ln \gamma_{MoO_2} / \gamma_{Mo}$$

Dabei sind ${}^f\Delta G^\circ$ die freie Bildungsenthalpie des MoO_2 , x_{MoO_2} und x_{Mo} der Molenbruch des MoO_2 und Mo in der Matrix und in der intermetallischen Phase und γ_{MoO_2} und γ_{Mo} der entsprechende Aktivitätskoeffizient. Die MoO_2 -Konzentration ist in beiden Kernen nahezu gleich. Ohne hier auf quantitative Aussagen einzugehen, kann man aus diesem Gleichgewicht folgern, daß der Sauerstoff-Partialdruck im PyC-SiC-beschichteten UO_2 -Kern höher ist als im PyC- beschichteten UO_2 -Kern. Der PyC-beschichtete UO_2 -Kern stellt demnach für den Sauerstoff oder das durch Reaktion des Sauerstoffs mit der PyC-Schicht gebildete CO/CO_2 ein offenes System dar. Der Amöbeneffekt, das einseitige Herauswandern des Kerns aus der Beschichtung, steht mit dem höheren Sauerstoff-Partialdruck im triso-beschichteten UO_2 -Kern offenbar im Zusammenhang. Es wurde beobachtet, daß ein triso-beschichteter UO_2 -Kern einen stärkeren Amöbeneffekt zeigt als ein biso-beschichteter UO_2 -Kern in diesem ist der Effekt wiederum größer als im UC_2 -Kern /9/. Es ist daher naheliegend anzunehmen, daß durch einen niedrigeren Sauerstoff- bzw. CO_2 -Partialdruck der Amöbeneffekt verringert wird.

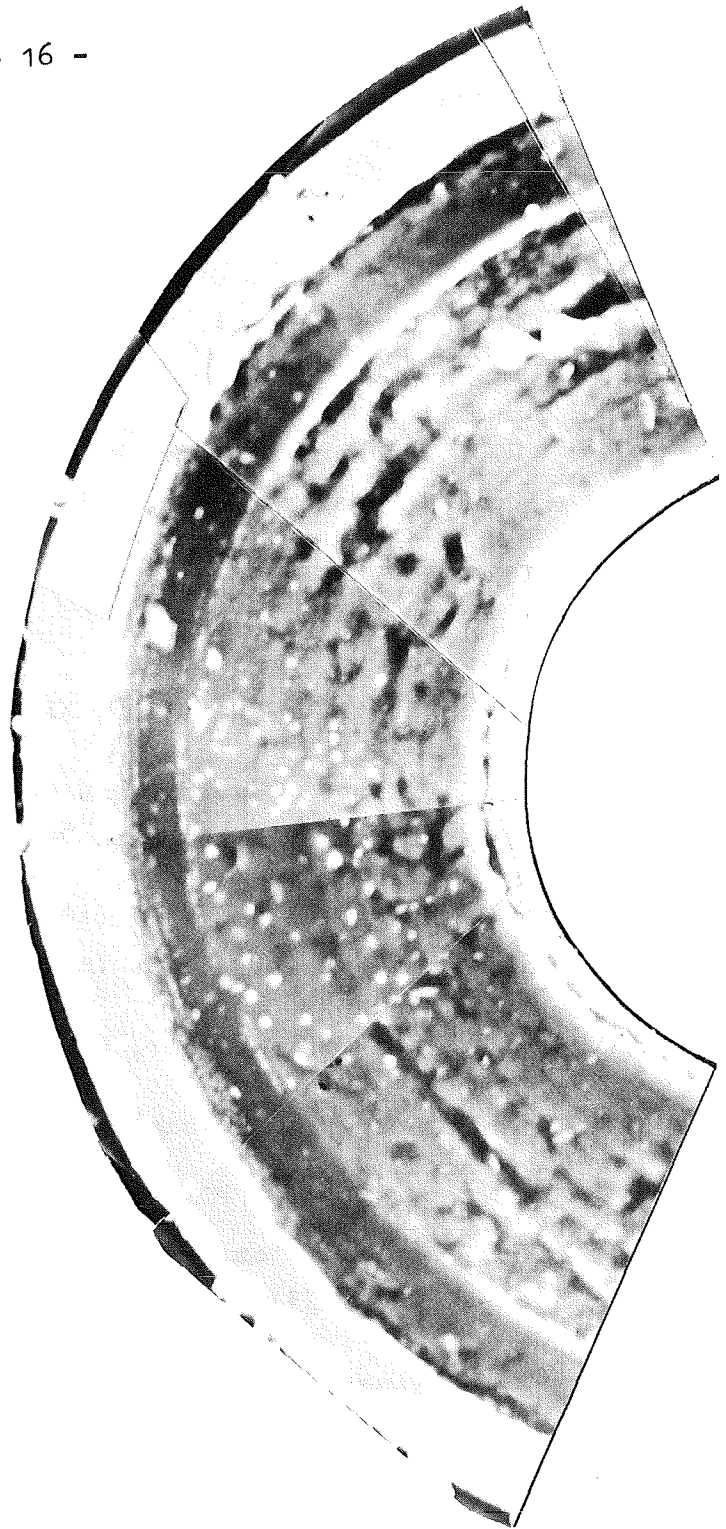
6. Literatur

- /1/ R. Förthmann, H. Grübmeier, H. Kleykamp, A. Naoumidis, Thermodyn.Nucl.Mat. 1974, Proc. IAEA Symp. 190, Wien 1974, S. 147
- /2/ P.U. Fischer, S. Jaye, H.B. Stewart, Adv. High Temp. Gas Cooled Reactors, Proc. IAEA Symp. 111, Jülich 1968, S. 745
- /3/ E. Balthesen, K. Ehlers, H. Huschka, H. Nickel, Trans. ANS 20(1975)268
- /4/ H. Euringer, B. Hürttlen, KFA-interner Bericht (1972)
- /5/ H. Kleykamp, Behaviour and Chemical State of Irradiated Ceramic Fuels, Proc. IAEA Panel 463, Wien 1972, S. 157
- /6/ E.J. McIver, AERE M-1612(1966), zitiert in P.E. Potter, Euratom Rept. EUR 5013e (1973)
- /7/ I. Cohen, B.E. Schaner, J.Nucl.Mat. 9(1963)18
- /8/ K. Romberger, C.F. Baes, H.H. Stone, J.Inorg.Nucl.Chem. 29(1967)1619
- /9/ Gulf General Atomic, USAEC Rept. GA-A12599(1973), GA-A12725(1973), GA-A12877(1974)
- /10/ H. Kleykamp, J.Nucl.Mat.47(1973)271
- /11/ E.W. Breeze, N.H. Brett, J. White, J.Nucl.Mat.39(1971)157
- /12/ C.L. Smith, USAEC Rept. GA-A12971(1974)
- /13/ H. Nickel, Ö. Inanc, K. Lücke, J.Nucl.Mat.28(1968)79
- /14/ J.P. Morlevat, J.Nucl.Mat.50(1974)119
- /15/ C.A. Friskney, K.A. Simpson, J.Nucl.Mat.57(1975) im Druck
- /16/ J.R. Schulz, Dissertation, Aachen, 1973
- /17/ R. Förthmann, E. Groos, H. Grübmeier, Reaktortagung Nürnberg 1975, Tagungsber. S. 366



Gefüge

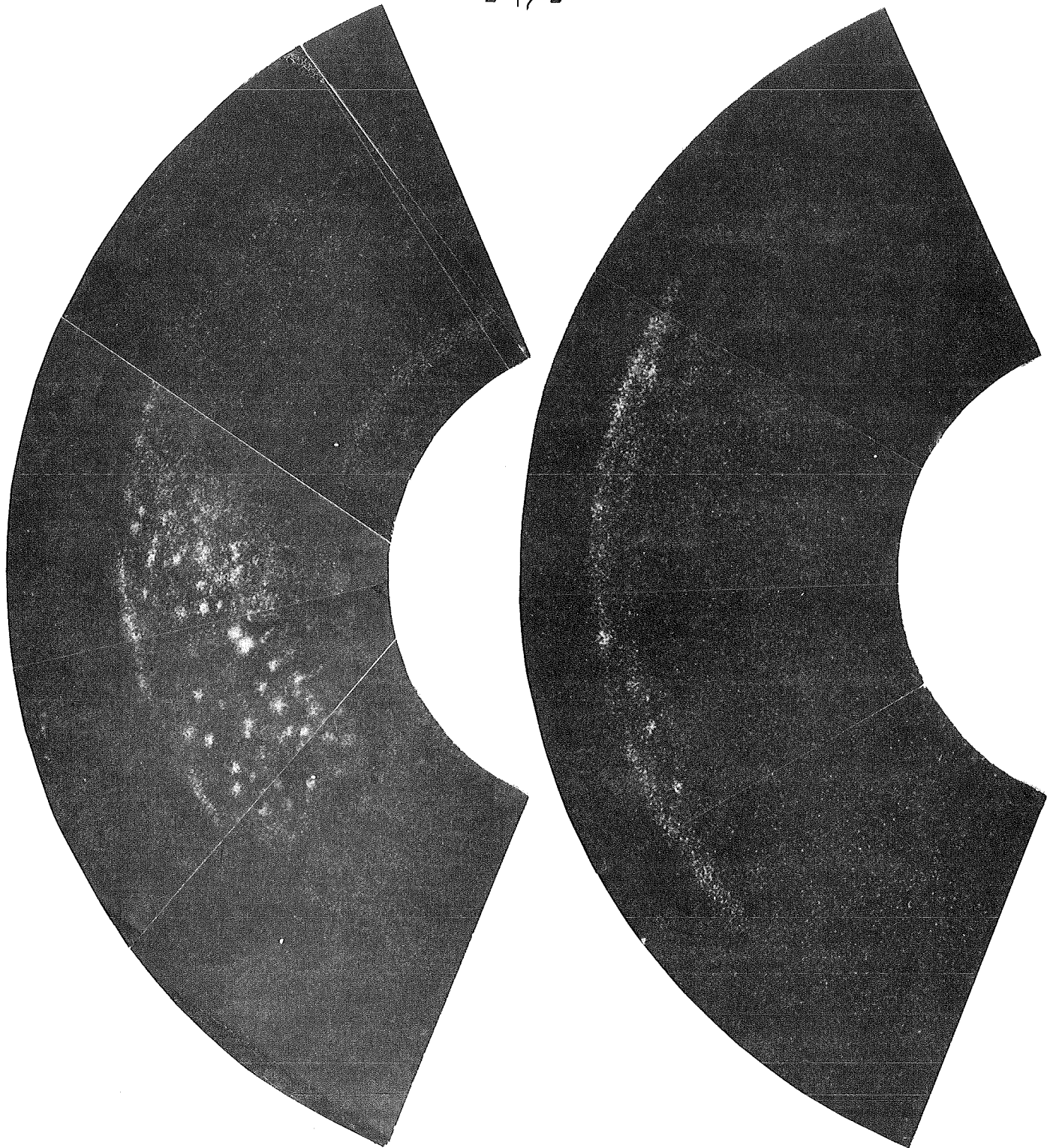
0,1 mm



Probenstrom

0,1 mm

Abb.1: Gefügebild und negatives Probenstrombild des PyC-SiC-beschichteten UO_2 -Kerns. Schichtenfolge von außen nach innen: PyC dicht - SiC - PyC dicht - PyC porös - Kern. Die hellen Bereiche im Probenstrombild der PyC-Schicht bestehen aus nicht deckungsgleichen Te- und Pd-Ausscheidungen (s.Abb.2)



Te

Pd

0,1 mm

Abb.2: Te- und Pd-Röntgenrasterbilder aus dem in Abb.1 gezeigten Sektor. Te und Pd sind nicht deckungsgleich und über dem Umfang nicht gleichmäßig verteilt (azimutaler Temperaturgradient). Pd ist für die dichte PyC-Schicht durchlässig

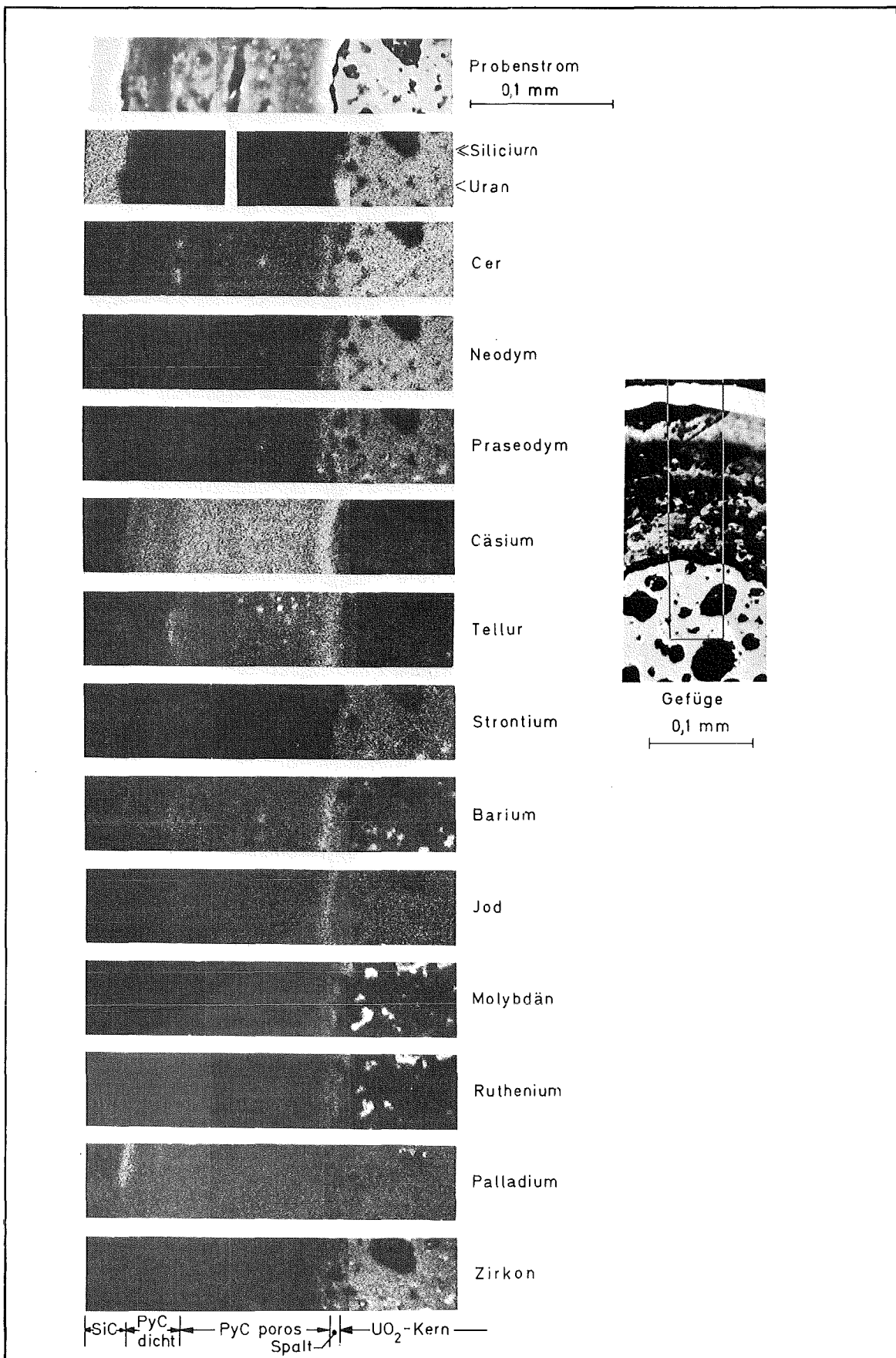
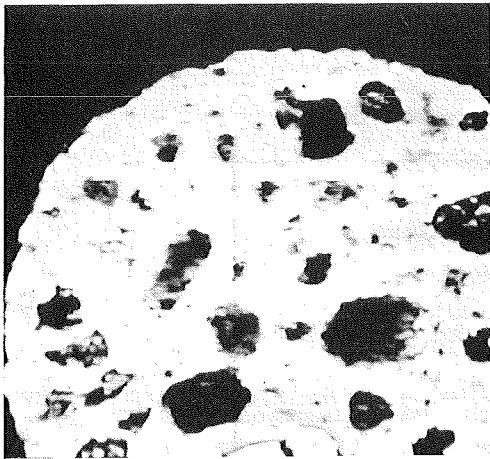
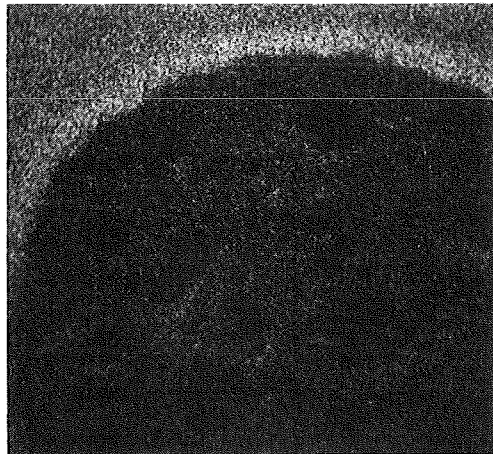


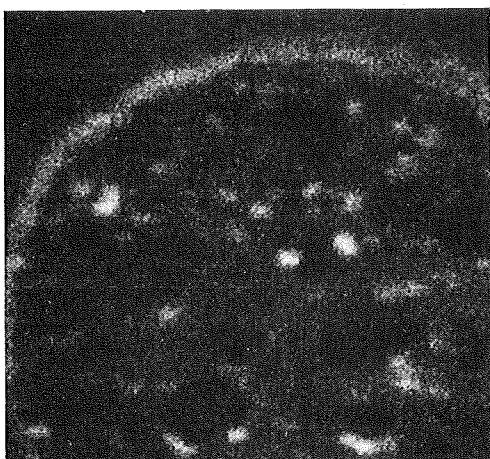
Abb.3: Röntgenrasterbilder zur Verteilung der Spaltprodukte im Kern und in der Beschichtung. Die Recoil-Zone außerhalb des Kerns ist deutlich erkennbar. PyC-SiC-beschichteter UO₂-Kern



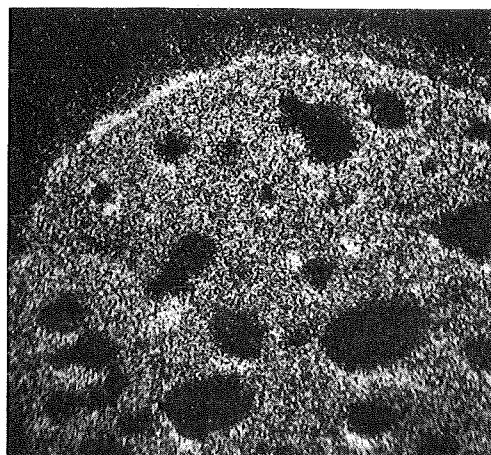
Probenstrom -



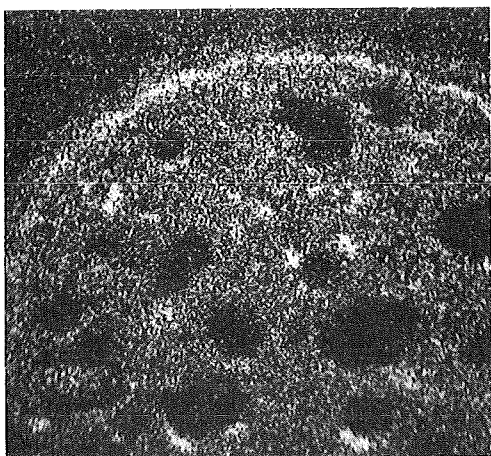
Cs



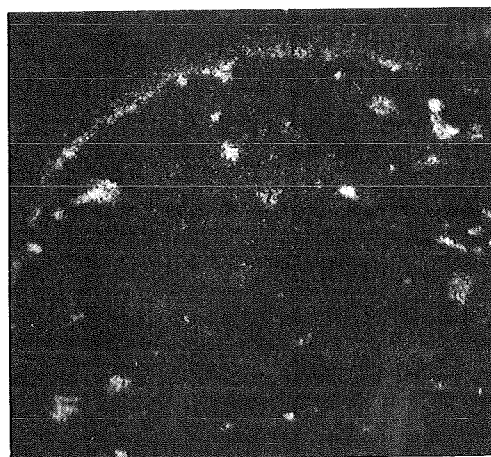
Ba



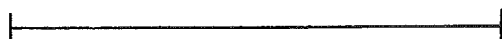
Zr



Sr



Mo



200 μm

Abb.4: Röntgenrasterbilder der Hauptkomponenten der Phase (Ba, Sr)-Zirkonat. Es bildet sich nur eine keramische Phase im Kern. Mo scheidet sich vorwiegend metallisch aus. PyC-SiC-beschichteter UO_2 -Kern

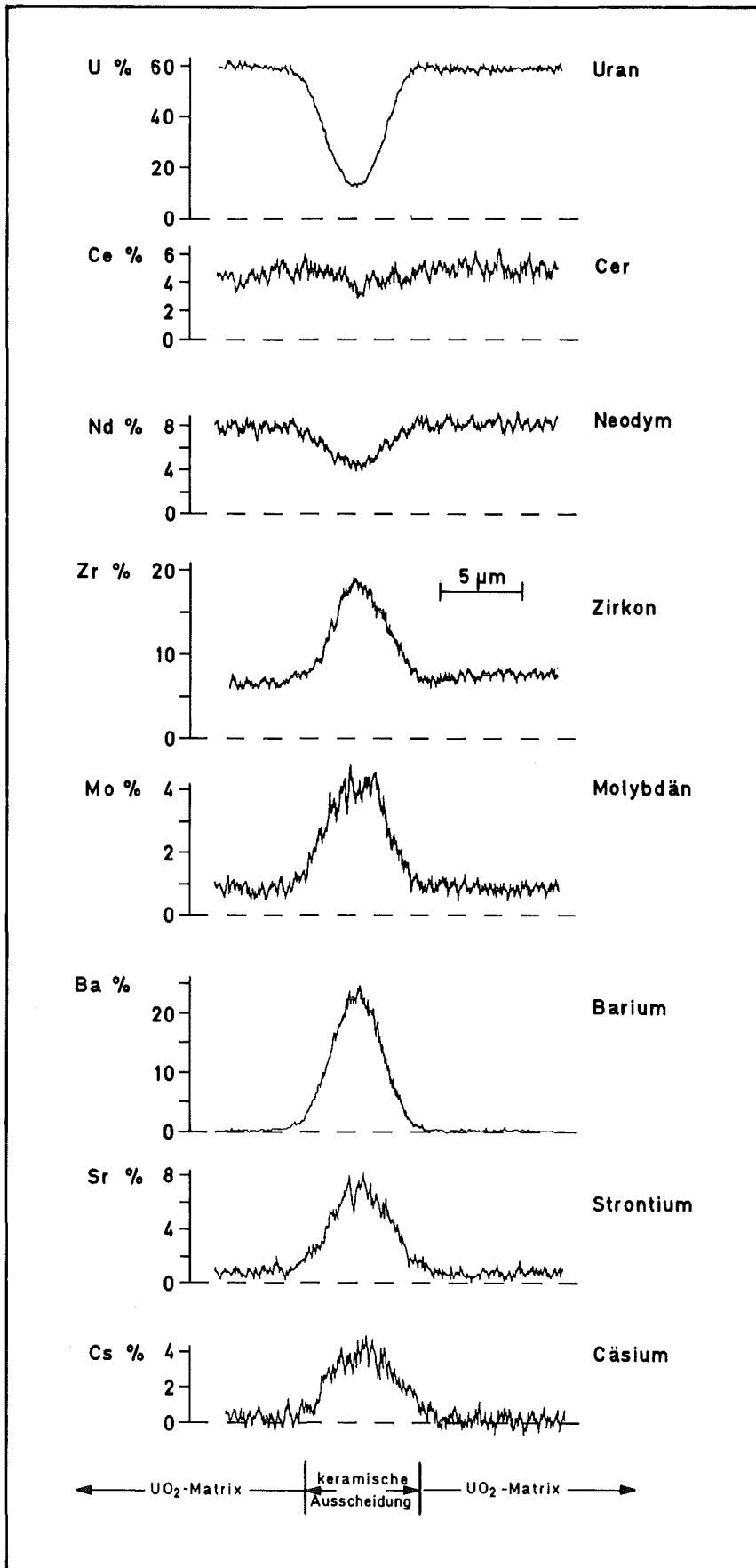


Abb.5: Konzentrationsprofile des Urans und der Spaltprodukte in der Brennstoffmatrix und der keramischen Ausscheidung (Ba, Sr)-Zirkonat-Uranat-Molybdat. PyC-SiC-beschichteter UO₂-Kern

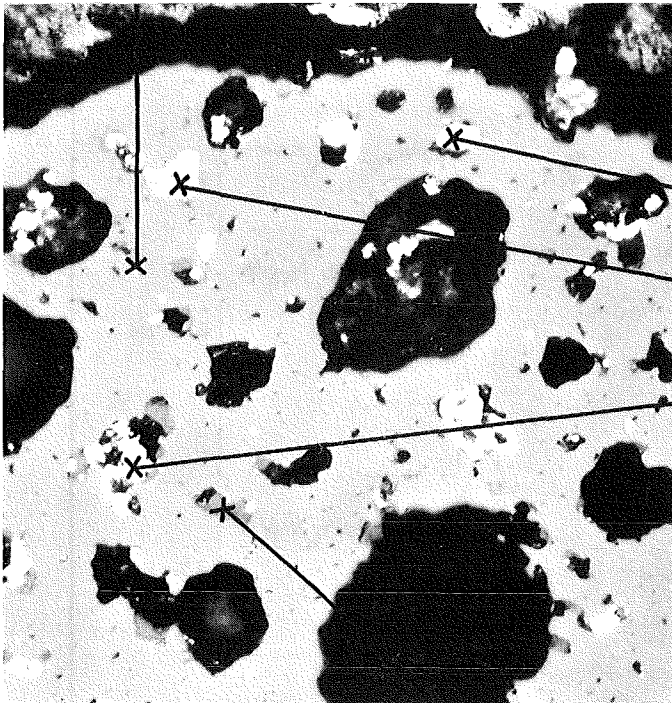
Analyse der Matrix in Gew. %

U	Zr	Sr	Ba	Mo	Y	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm
60	7	>1	<1	<1	2	3	5	3	8	1	1

Analyse metallischer Ausscheidungen

in Gew. %

Mo	Tc	Ru	Rh
31	17	41	11
39	14	38	9
35	14	40	11



Gefüge

0,05 mm

Analyse einer keramischen Ausscheidung in Gew. %

Ba	Sr	Zr	Mo	Cs	U	Nd	Ce
23	7	18	4	2	13	5	4

Abb.6: Quantitative Zusammensetzung der Brennstoffmatrix sowie der keramischen und metallischen Ausscheidungen (korrigierte Werte).
PyC-SiC-beschichteter UO₂-Kern

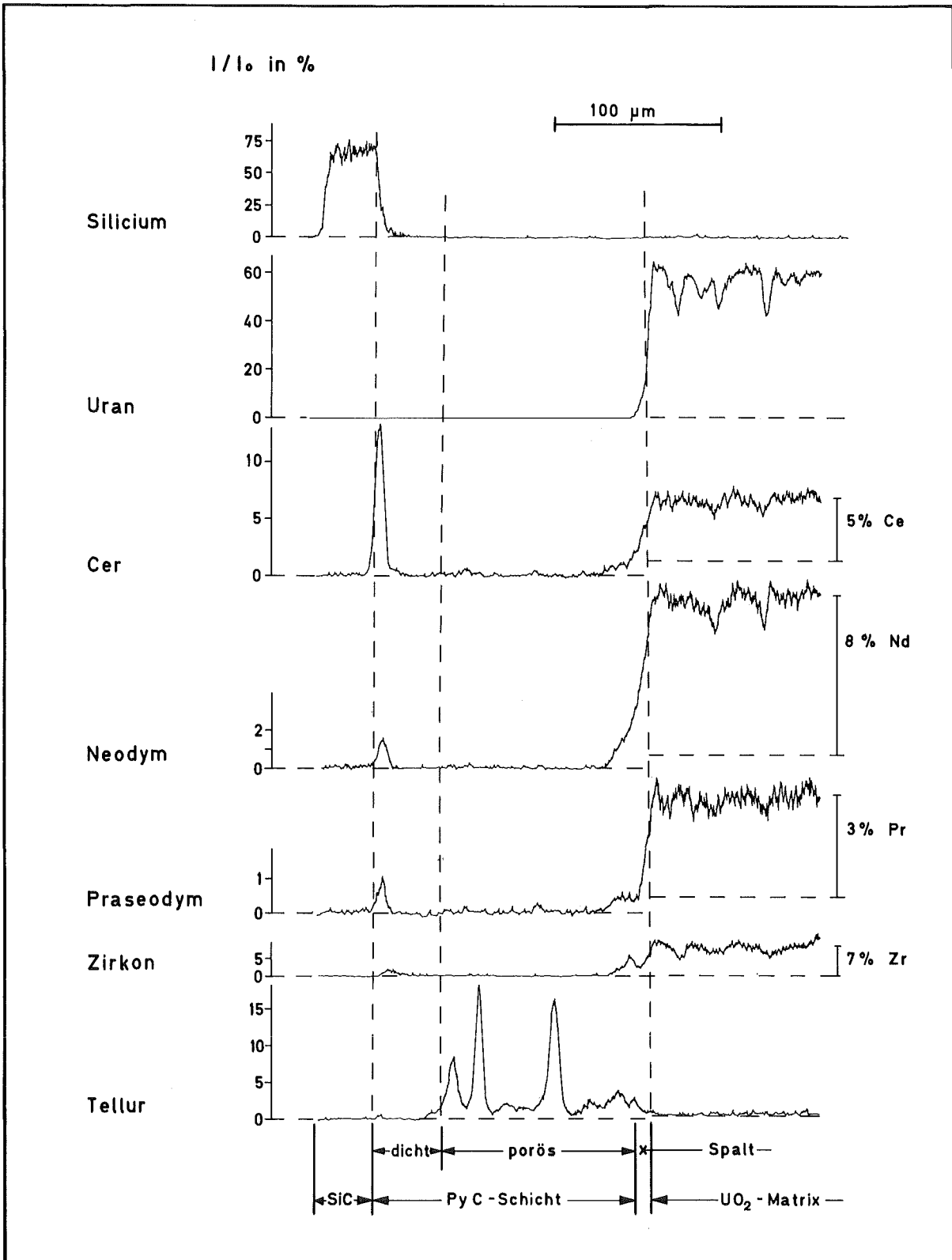
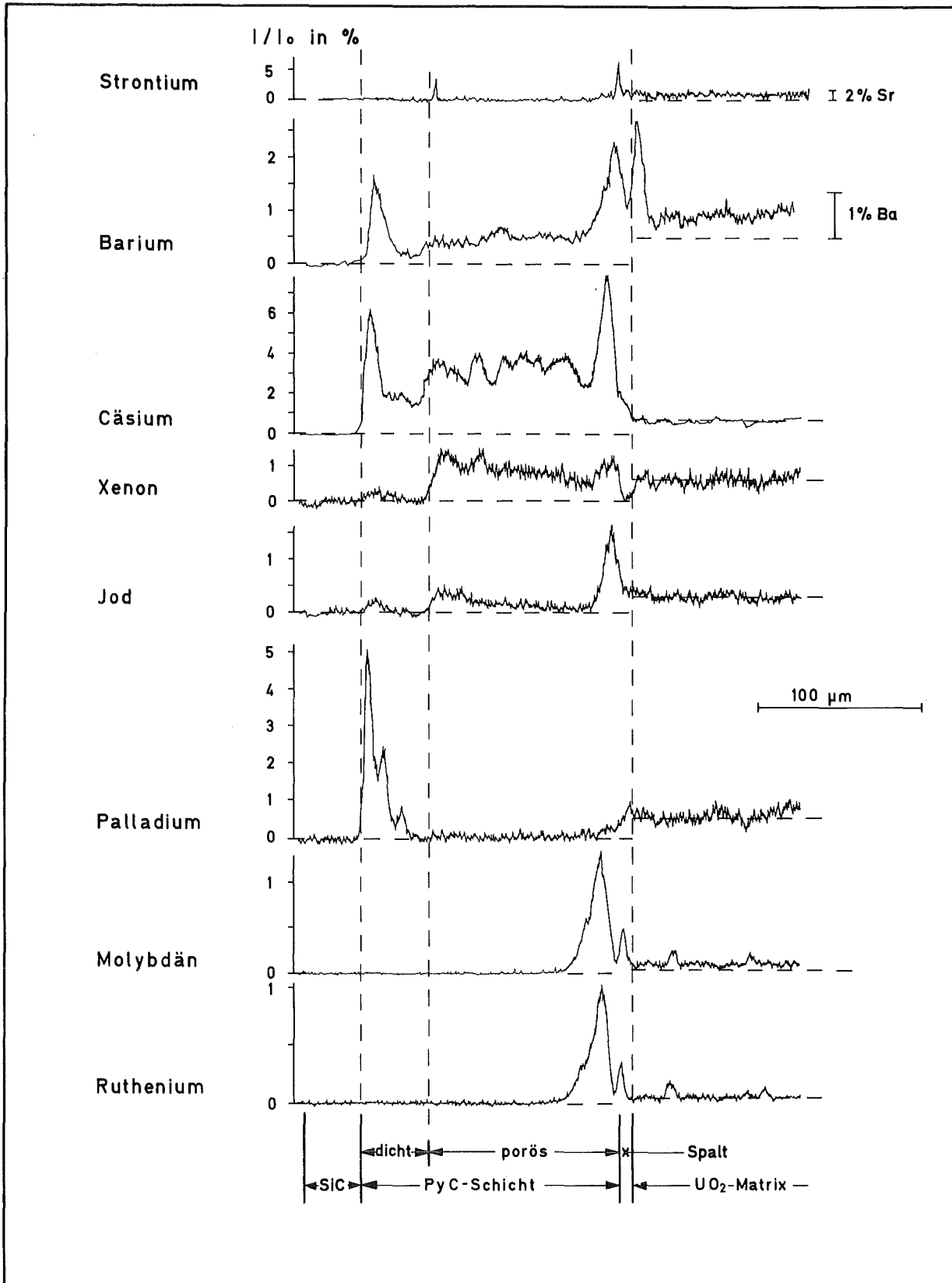


Abb.7: Linke und rechte Seite: Konzentrationsprofile des Siliciums, Urans und der Spaltprodukte im Kern und in der Beschichtung. Die Werte an der rechten Ordinate sind korrigierte Konzentrationen in der Brennstoffmatrix, die Werte an der linken Ordinate sind I/I_0 -Werte in der Beschichtung. PyC-SiC-beschichteter UO_2 -Kern



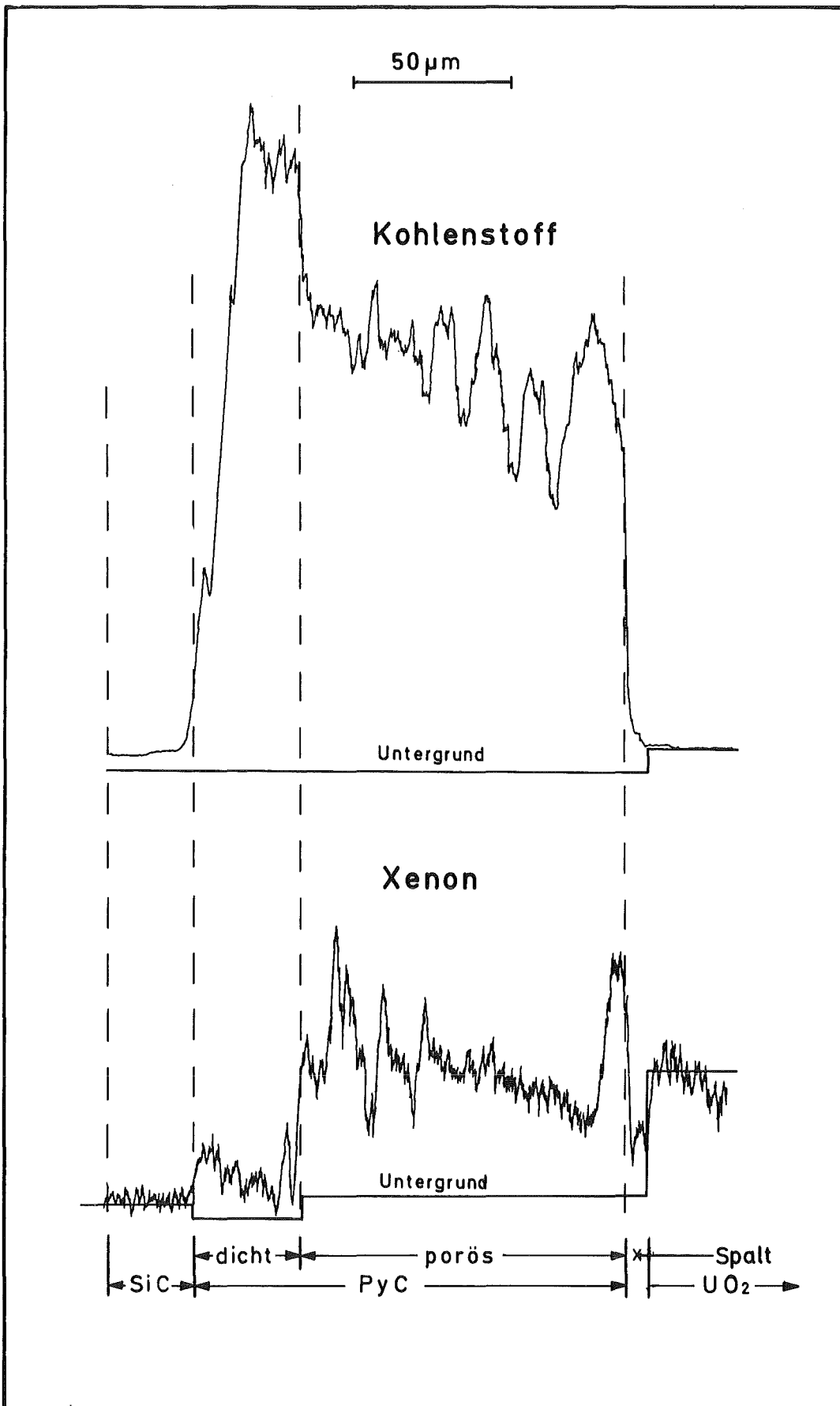
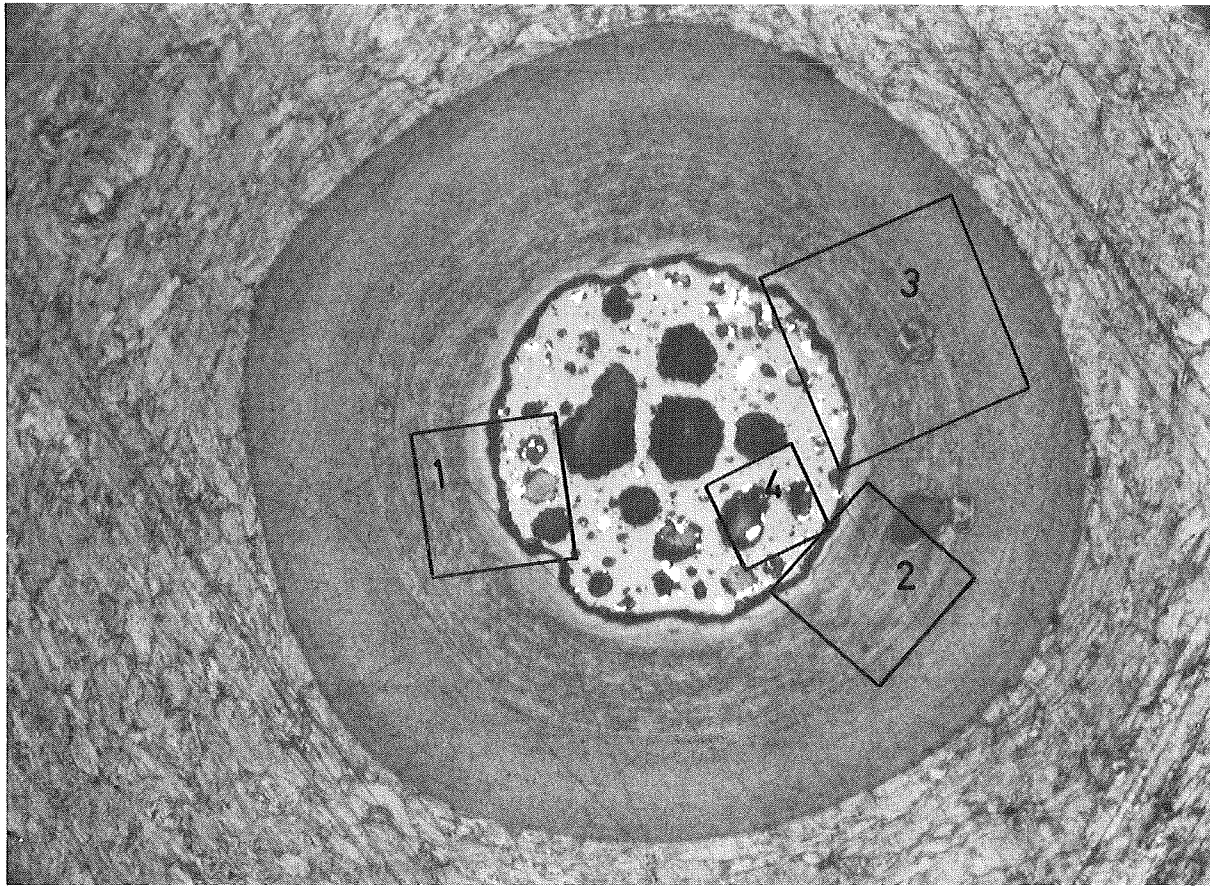
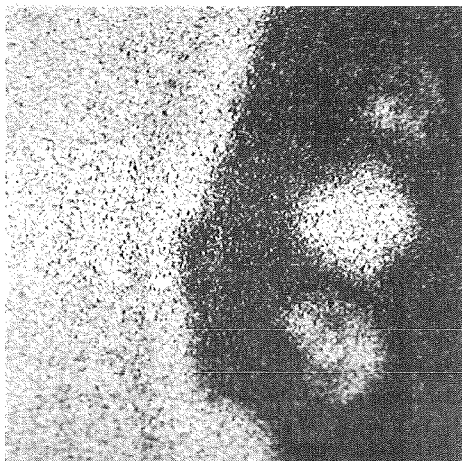


Abb.8: Relative C- und Xe-Konzentration in der Beschichtung; die Konzentrationen verlaufen komplementär zueinander. In der porösen PyC-Schicht sind die Zonen verschiedener C-Dichte erkennbar. PyC-SiC-beschichteter UO₂-Kern



Gefüge

0,1mm
|-----|



C - Röntgenrasterbild

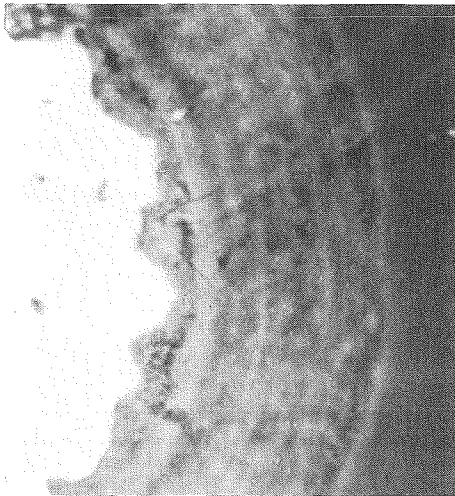


Sekundärelektronenbild

Pos. 1

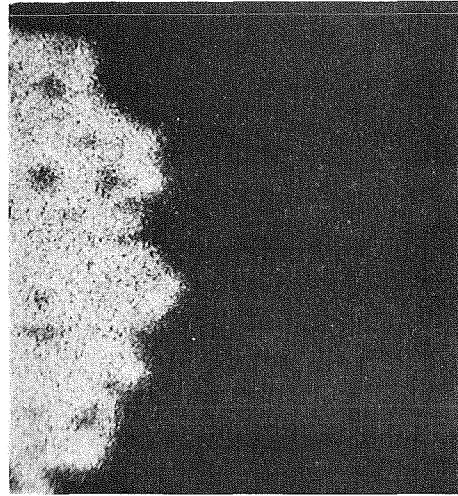
Pos. 2

Abb.9: Gefügebild des PyC-beschichteten UO_2 -Kerns. Schichtenfolge von außen nach innen: PyC dicht - PyC porös - Kern. Im C-Röntgenrasterbild der Pos.1 erkennt man die C-Ausscheidungen in den Poren des Kerns, im Sekundärelektronenbild der Pos.2 die Schichtstruktur, die Recoil-Zone und die Spaltproduktverteilung in der porösen PyC-Schicht

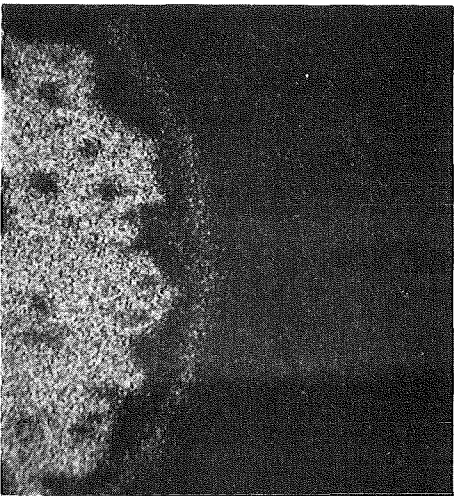


P

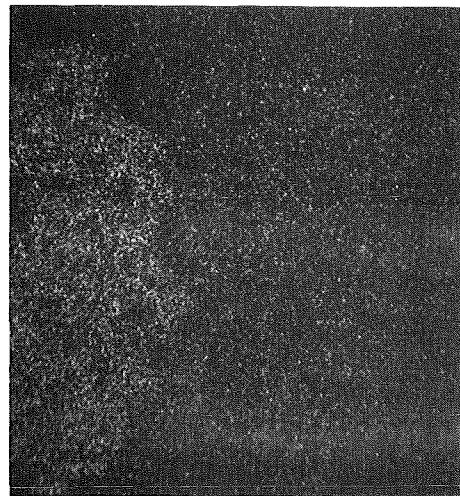
100 μm



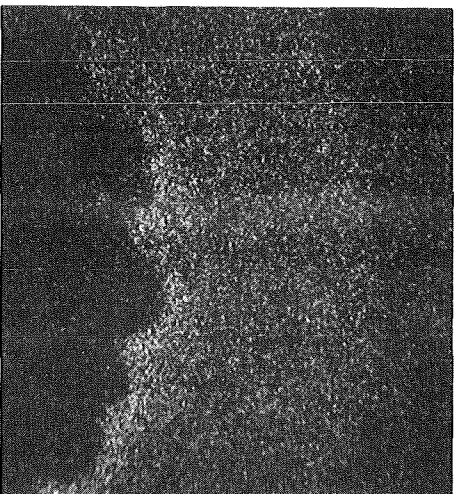
U



Nd

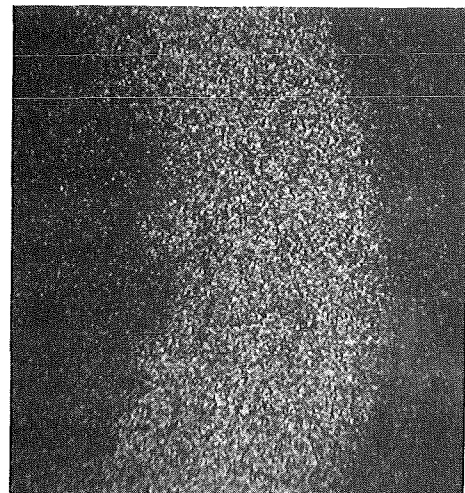


Ba



Cs

Pos. 3

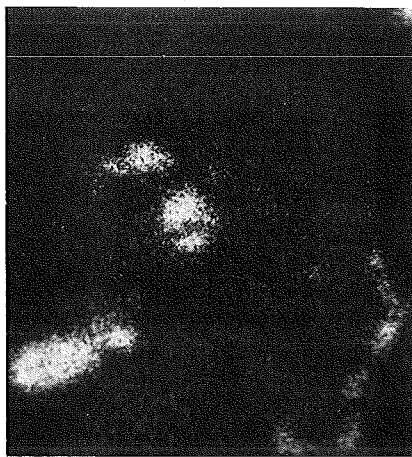


Xe

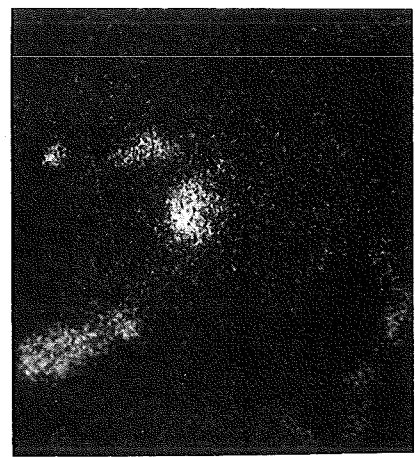
Abb.10: Röntgenrasterbilder der häufigsten Spaltprodukte im Kern und in der porösen PyC-Schicht (Pos.3 in Abb.9). PyC-beschichteter UO_2 -Kern



Mo



Ru



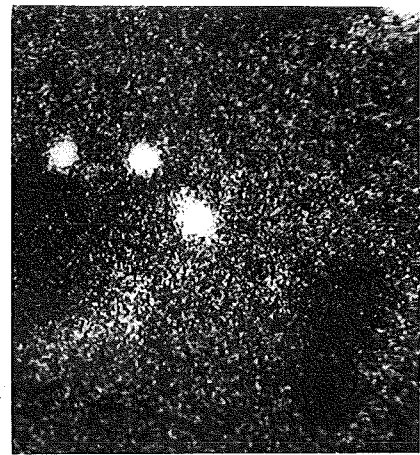
Rh



Tc

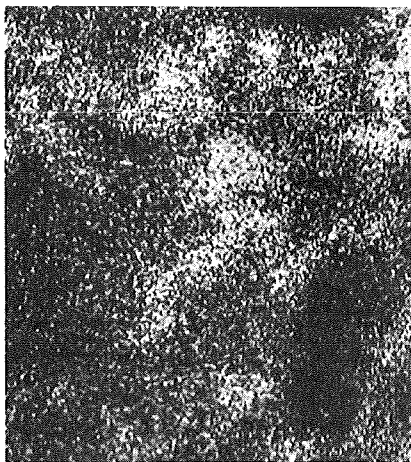


Te

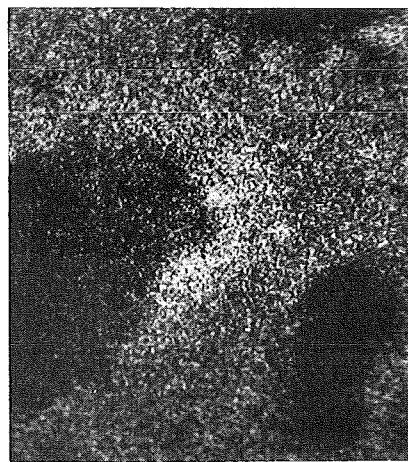


Pd

50 μm



Ba



Sr

Pos. 4

Abb.11: Röntgenrasterbilder der zweiphasigen metallischen Mo-Tc-Ru-Rh-Ausscheidungen und der Pd-Telluride. Sr löst sich vorwiegend in der Matrix, während Ba sich als oxidische Phase auszuscheiden beginnt (Pos.4 in Abb.9). PyC-beschichteter UO_2 -Kern

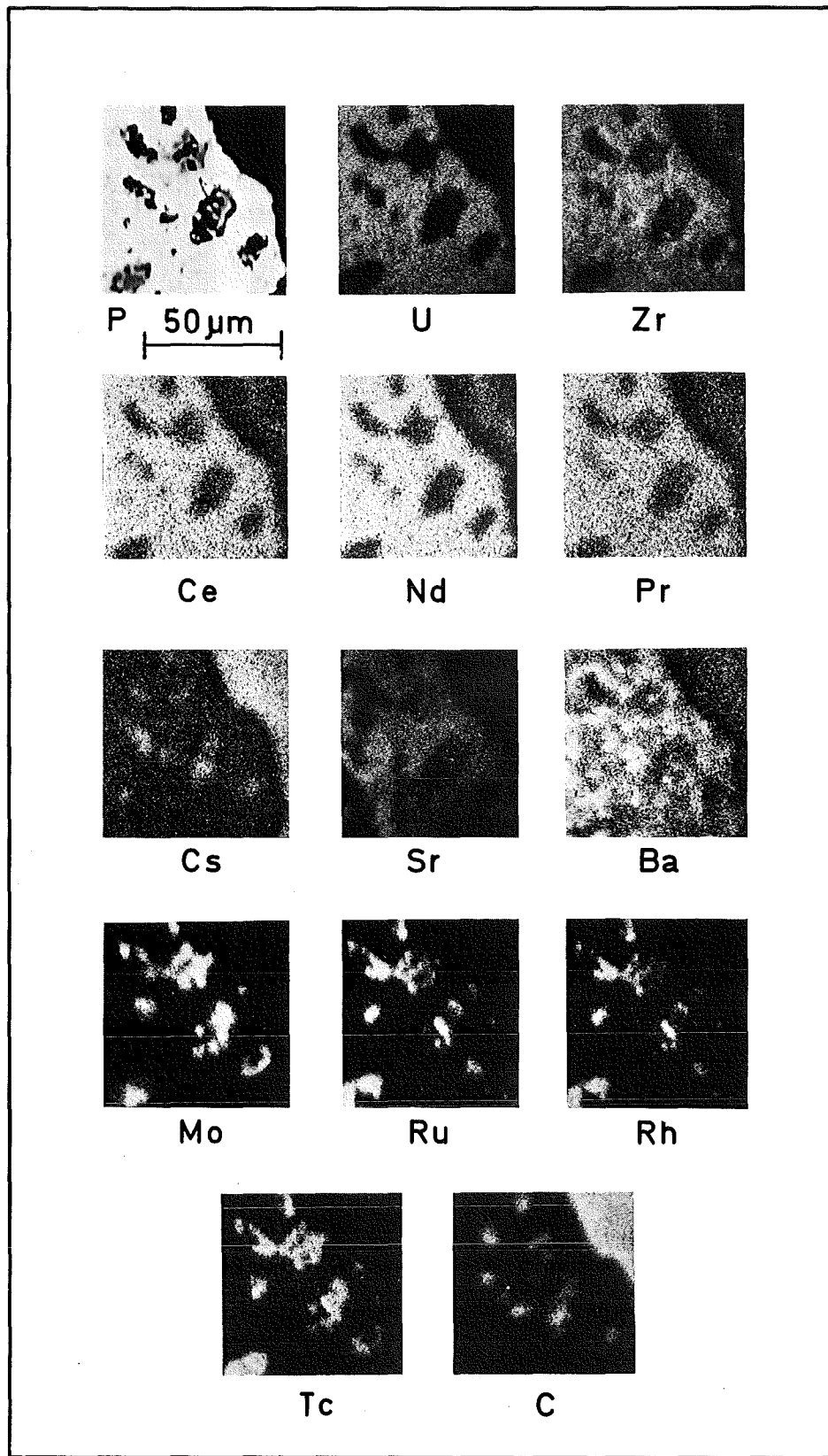


Abb.12: Röntgenrasterbilder zur Verteilung der Spaltprodukte im PyC-beschichteten UO_2 -Kern. Die metallischen Mo-Tc-Ru-Rh-Spaltprodukt-ausscheidungen sind zweiphasig, die Ba-Zirkonat-Phase ist angedeutet

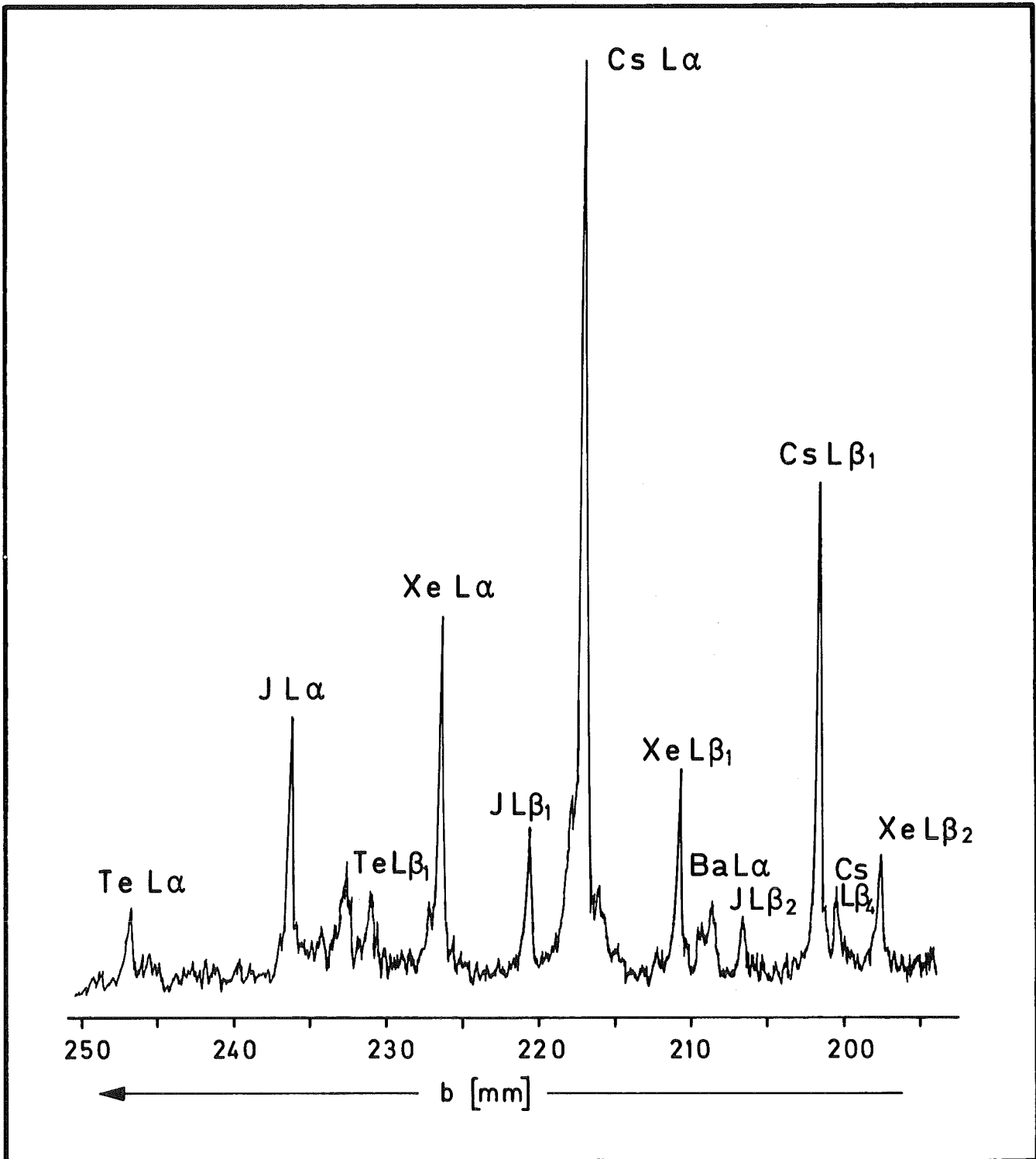


Abb.13: Spektrogramm der flüchtigen Spaltprodukte Te, J, Xe, Cs und Ba in den etwa 25 μm großen C-Ausscheidungen im PyC-beschichteten UO_2 -Kern (Abb.9). Meßbereich 300 Imp./s. Die Cs-Konzentration liegt bei etwa 5%, die der übrigen Spaltprodukte unter 1%

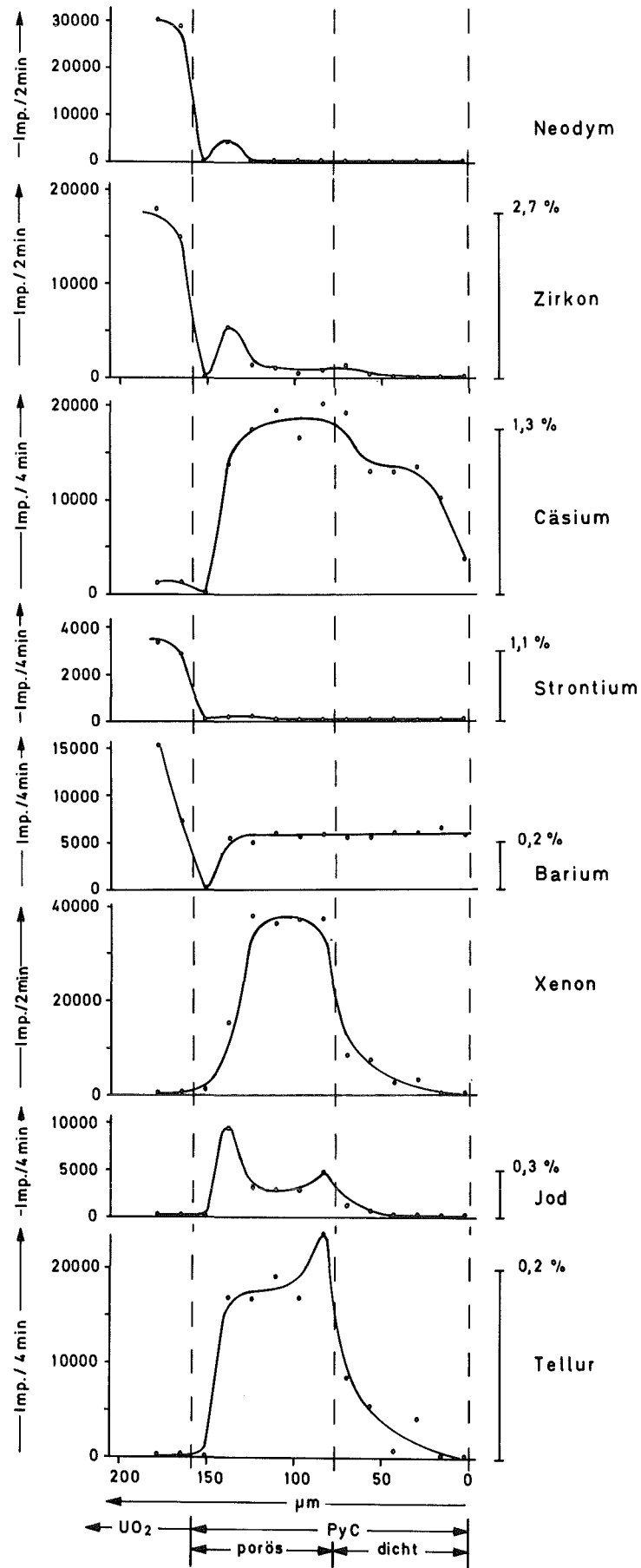


Abb.14: Punktanalysen der Spaltprodukte in der porösen und dichten PyC-Schicht des UO₂-Kerns. Ba und Cs werden durch die dichte PyC-Schicht nicht zurückgehalten

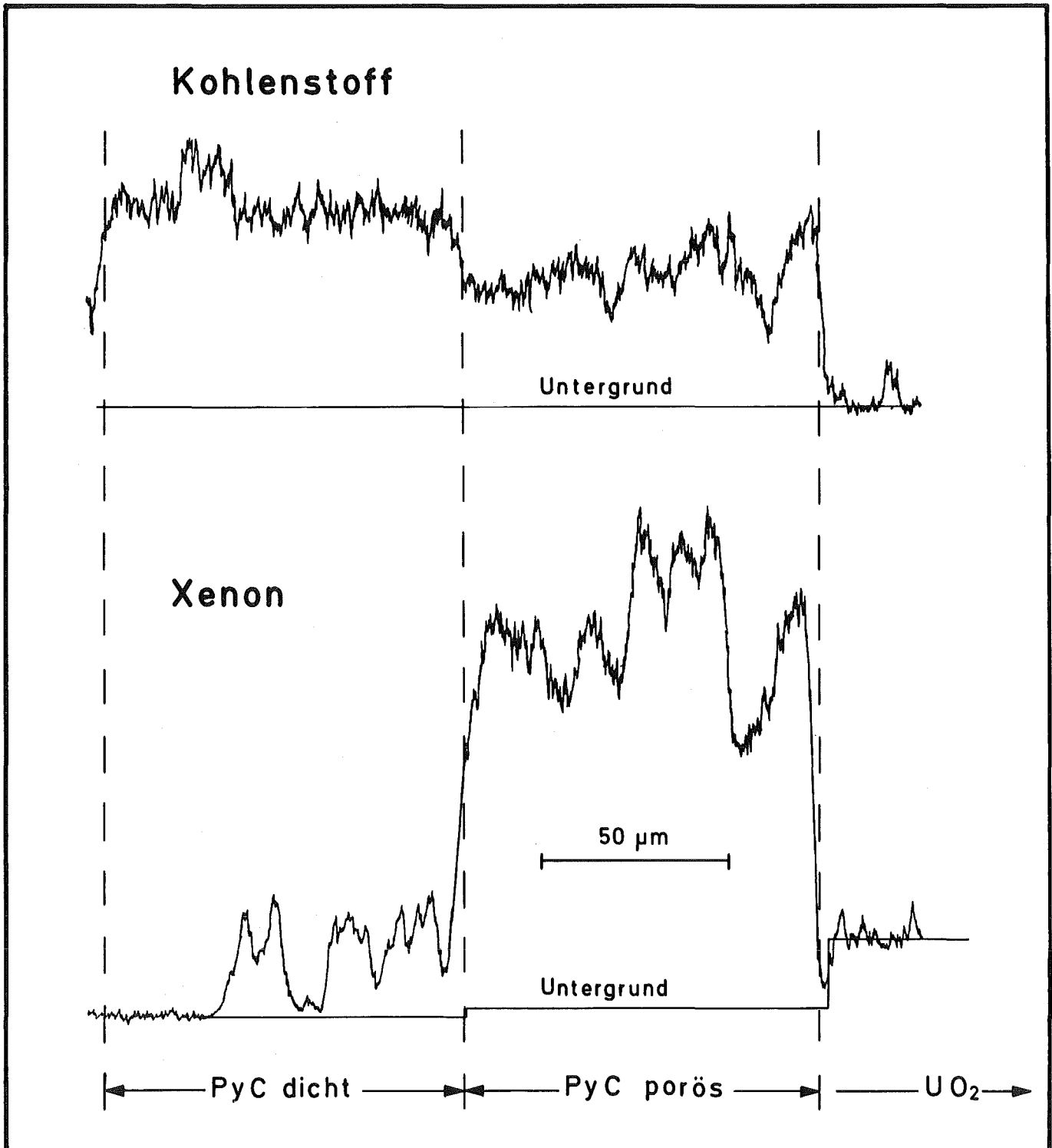
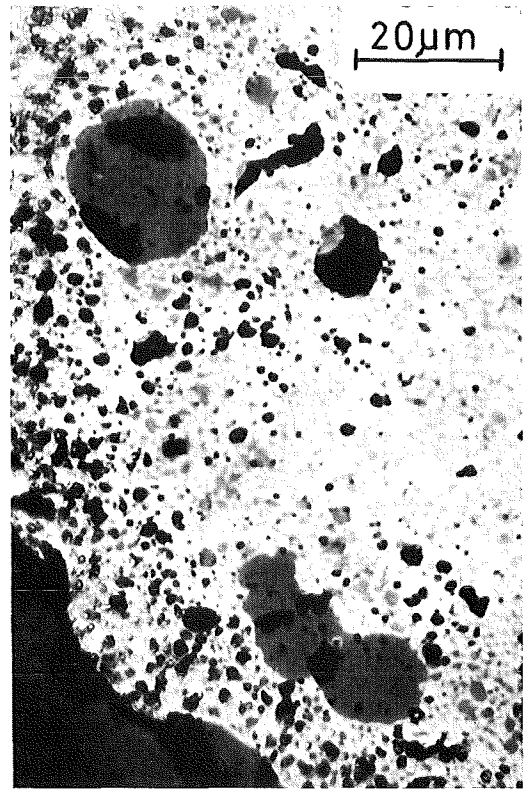
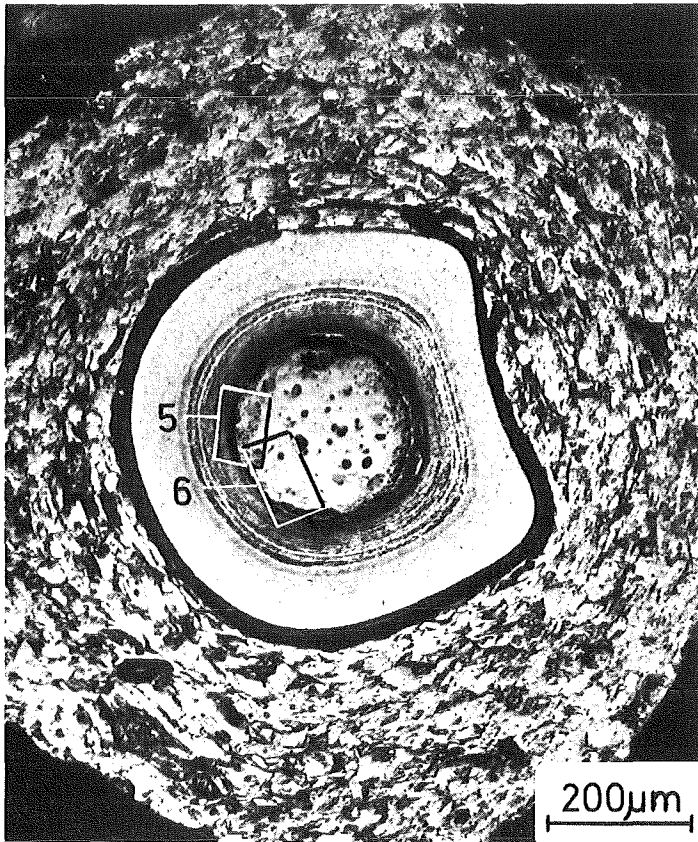


Abb.15: Relative C- und Xe-Konzentration in der Beschichtung. In der porösen PyC-Schicht sind die Zonen verschiedener C-Dichte erkennbar. PyC-beschichteter UO₂-Kern



Pos. 6

Abb.16: Gefügebild und Ausschnitt (Pos.6) des PyC-beschichteten UC₂-Kerns (I). Schichtenfolge von außen nach innen: Overcoating - Spalt - PyC dicht - PyC porös - Kern

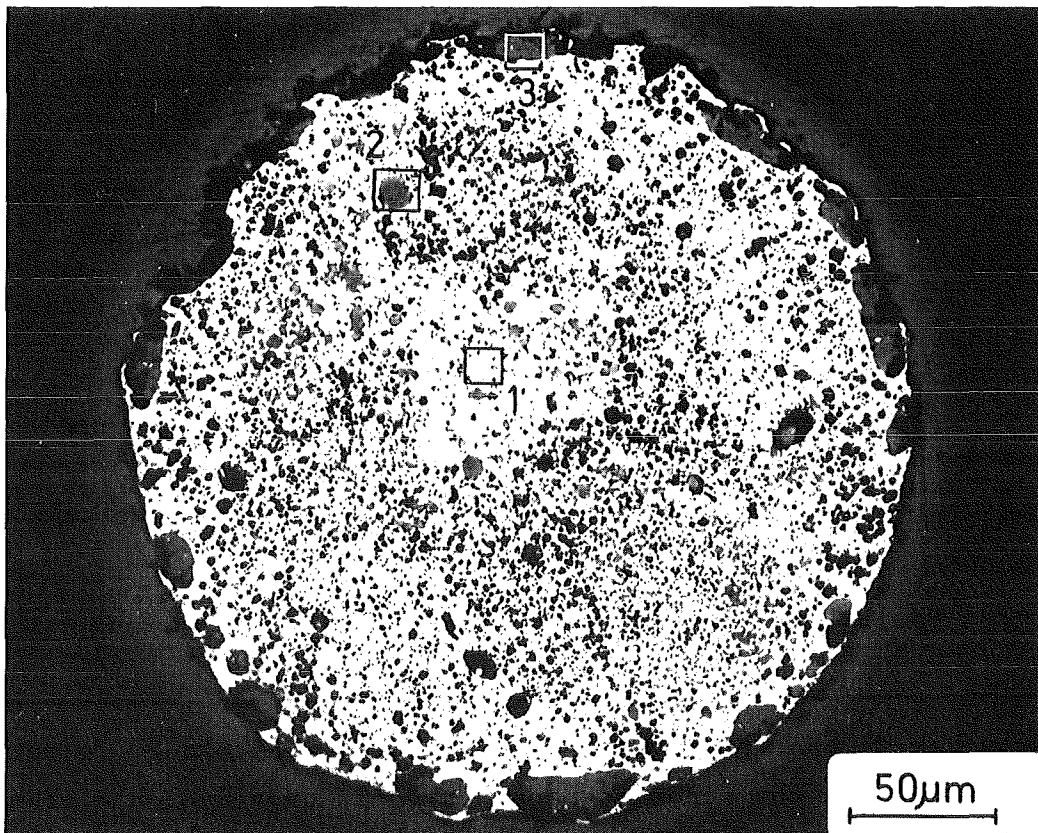
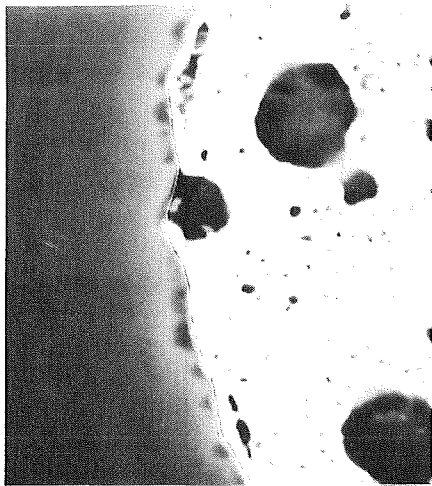
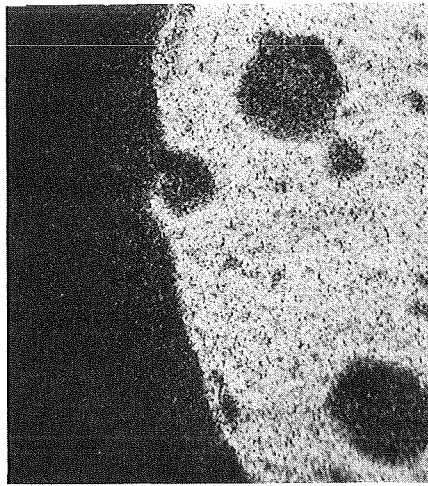


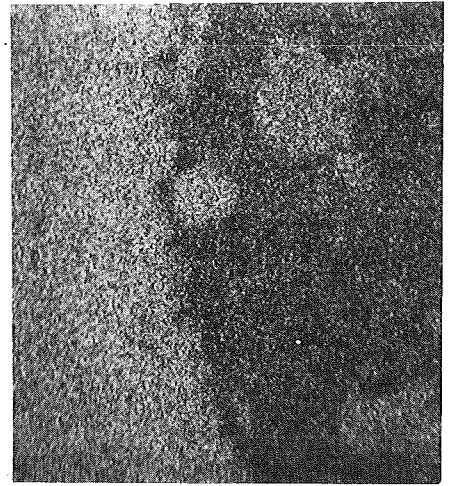
Abb.17: Gefügebild des PyC-beschichteten UC₂-Kerns (II), Die Bereiche 1, 2 und 3 beziehen sich auf Punktanalysen in der UC₂-Matrix (1) und in den C-Ausscheidungen im Kern (2) und an der Oberfläche (3)



neg. Probenstrombild



U



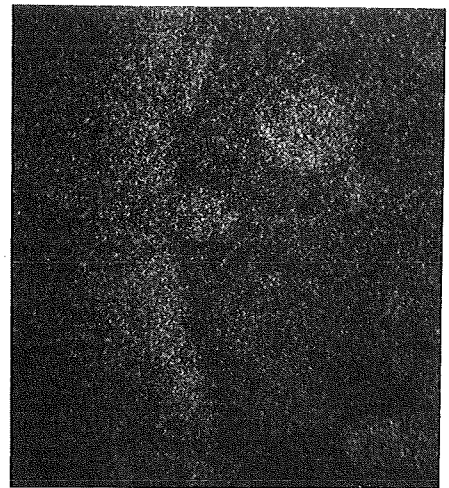
C



Zr



Ce



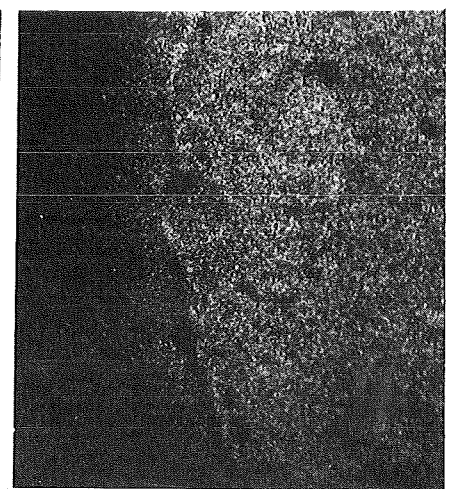
Nd



Xe



Cs



Mo

Pos. 5

50 μ m

Abb.18: Röntgenrasterbilder zur Verteilung der häufigsten Spaltprodukte im Kern und in der Beschichtung (Pos.5 in Abb.16). Die Recoil-Zone ausserhalb ist deutlich erkennbar. PyC-beschichteter UC_2 -Kern (I)

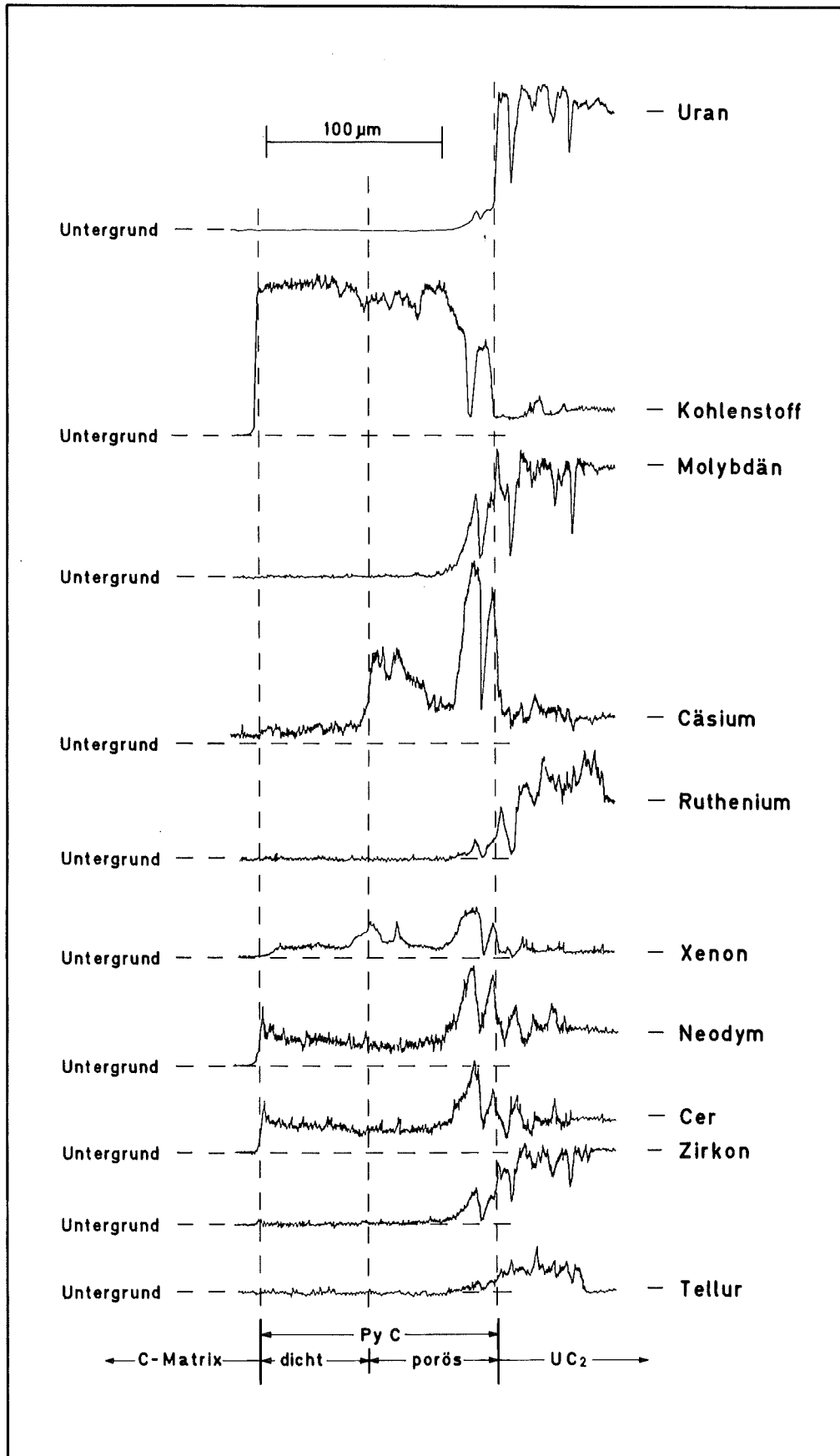


Abb.19: Konzentrationsprofile des Urans, Kohlenstoffs und der Spaltprodukte im Kern und in der Beschichtung. PyC-beschichteter UC_2 -Kern (I)

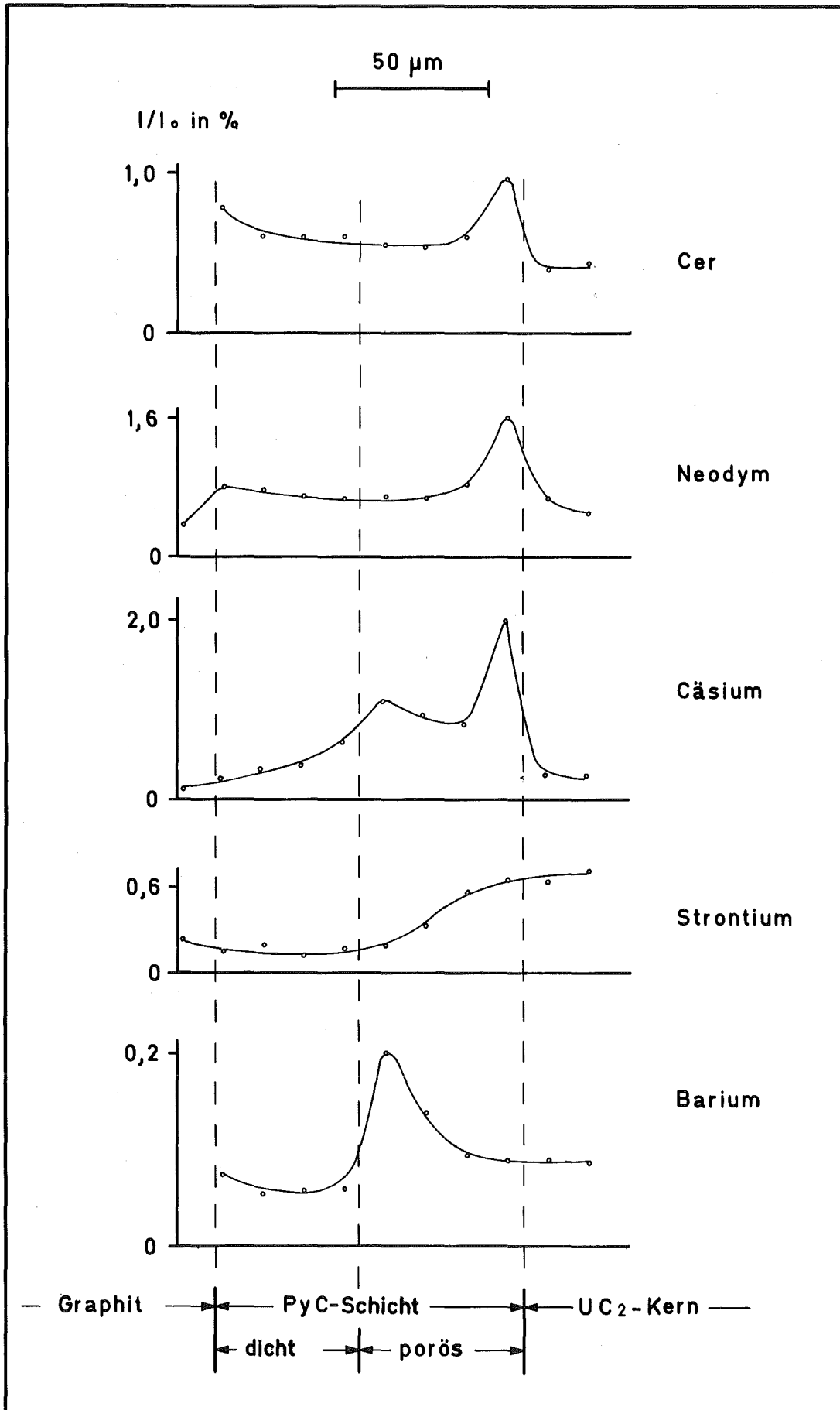


Abb.20: Konzentrationsprofile der Spaltprodukte im Kern, in der Beschichtung und im Overcoating. Die Spaltprodukte wurden von der Beschichtung nicht zurückgehalten. PyC-beschichteter UC₂-Kern (I)

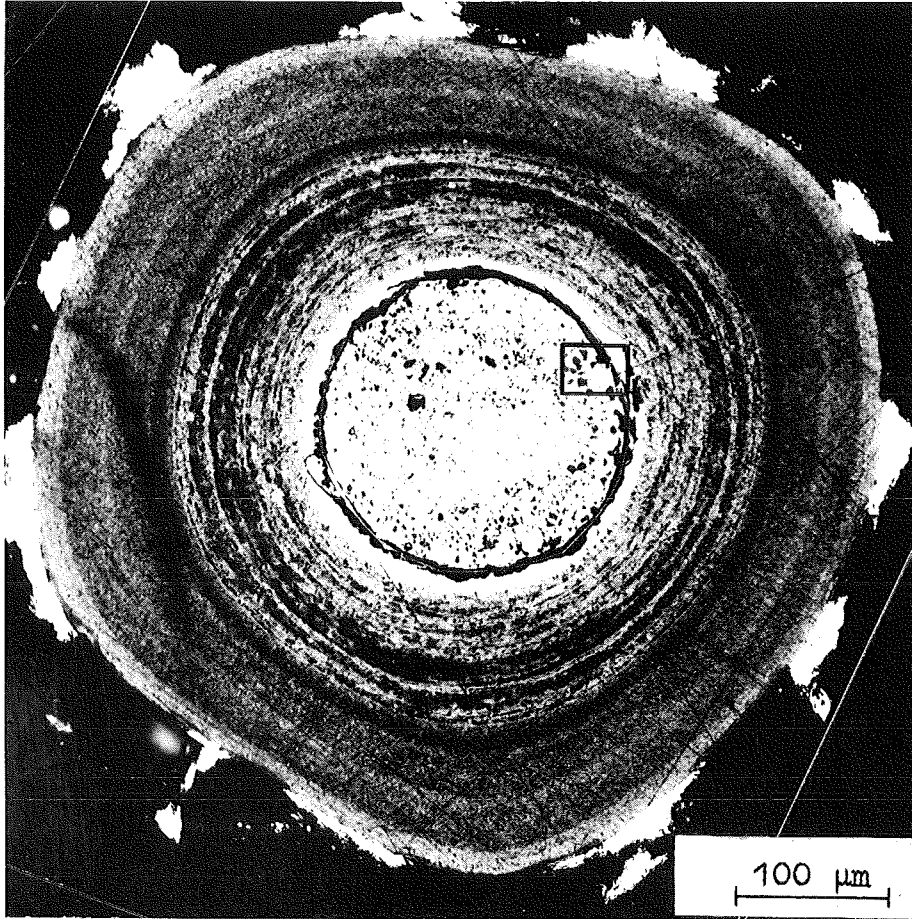


Abb. 21: Gefügebild des nachgeglühten PyC-beschichteten UC₂-Kerns (III).
Nachglühung: 24 h bei 1700°C im Hochvakuum. Ausschnitt in Abb. 22

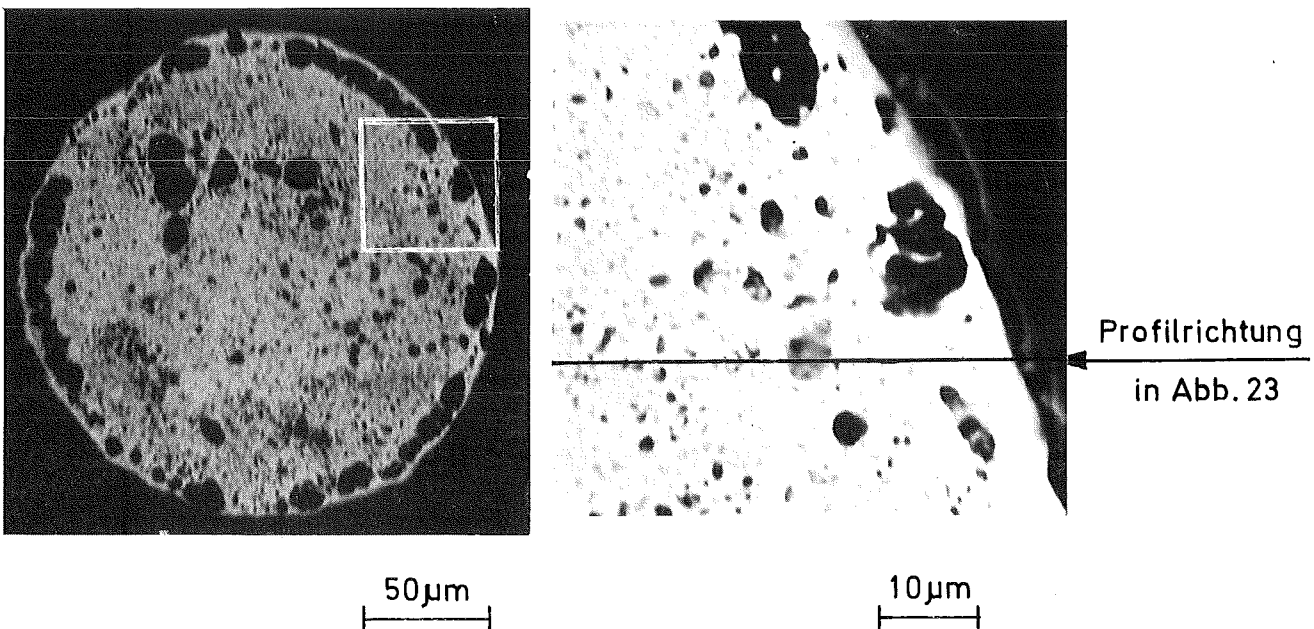


Abb. 22: Übersicht und Ausschnitt (negative Probenstrombilder) aus dem UC₂-Kern des Coated Particles (III) in Abb. 21

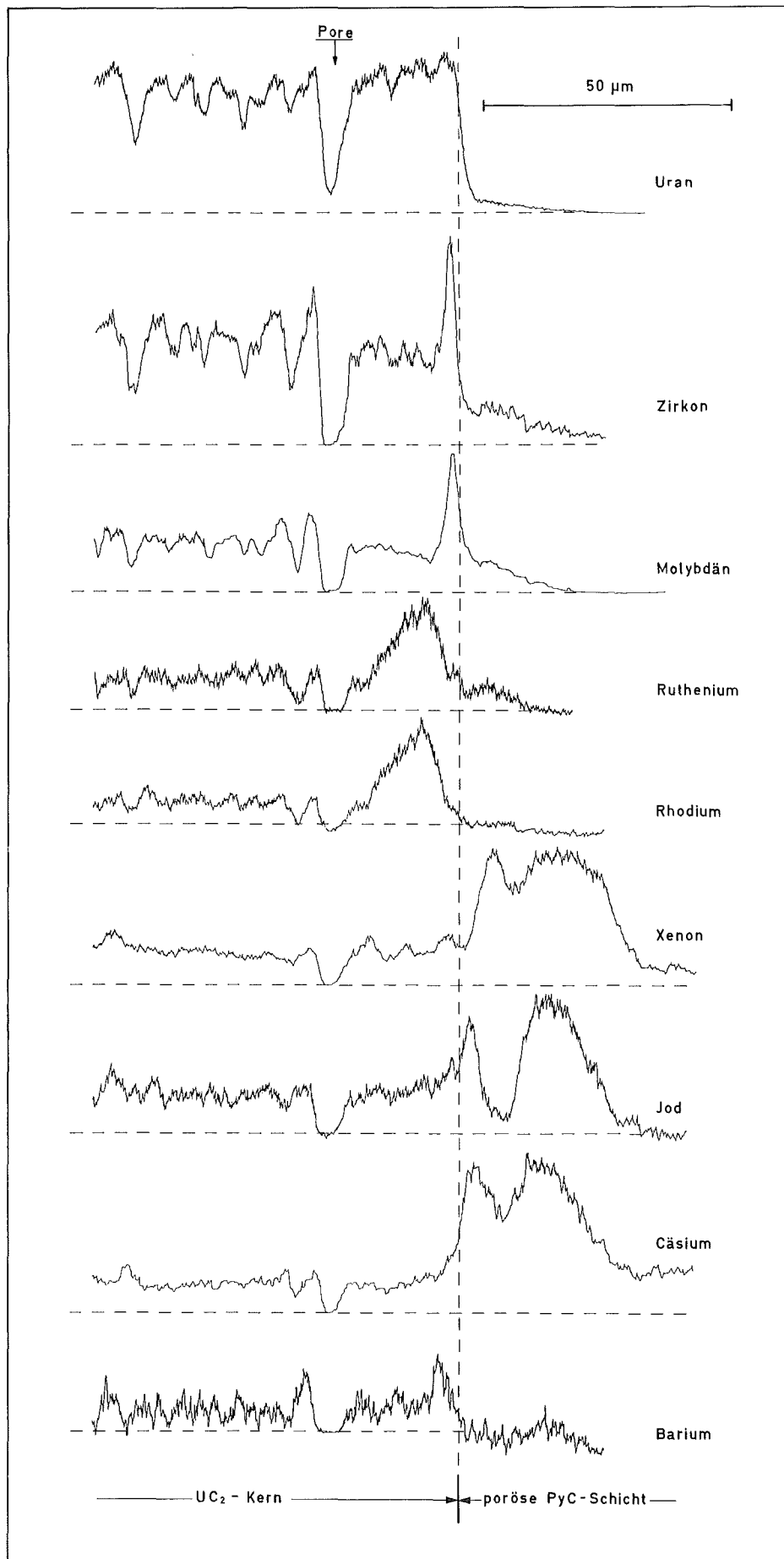


Abb. 23: Konzentrationsprofile des Urans und einiger Spaltprodukte im UC₂-Kern (III) und in der porösen PyC-Schicht. Profilrichtung in Abb. 22. Der UC₂-Kern ist an seiner Oberfläche mit Ru, Rh und Tc sowie mit Zr und Mo in Form separater Phasen angereichert.