

Diss. ETH No. 17527

Development of a Method for Xenon Determination in the Microstructure of High Burn-up Nuclear Fuel

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY
ZURICH

for the degree of
Dr. sc. ETH

presented by
MATTHIAS ISTVAN HORVATH
Dipl. Phys. ETH
born 24 August 1974
citizen of Châtillon (FR), Männedorf (ZH) - Switzerland
citizen of Hungary

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. D. Günther, examiner
Prof. Dr. A. Wokaun, co-examiner
Prof. Dr. Ch. Heinrich, co-examiner
Dr. Ch. Hellwig, co-examiner

2008

Abstract

In nuclear fuel, in approximately one quarter of the fissions, one of the two formed fission products is gaseous. These are mainly the noble gases xenon and krypton with isotopes of xenon contributing up to 90% of the product gases. These noble fission gases do not combine with other species, and have a low solubility in the normally used uranium oxide matrix. They can be dissolved in the fuel matrix or precipitate in nanometer-sized bubbles within the fuel grain, in micrometer-sized bubbles at the grain boundaries, and a fraction also precipitates in fuel pores, coming from fuel fabrication. A fraction of the gas can also be released into the plenum of the fuel rod. With increasing fission, and therefore burn-up, the ceramic fuel material experiences a transformation of its structure in the "cooler" rim region of the fuel. A subdivision occurs of the original fuel grains of few microns size into thousands of small grains of sub-micron sizes. Additionally, larger pores are formed, which also leads into an increasing porosity in the fuel rim, called high burn-up structure. In this structure, only a small fraction of the fission gas remain in the matrix, the major quantity is said to accumulate in these pores. Because of this accumulation, the knowledge of the quantities of gas within these pores is of major interest in consideration to burn-up, fuel performance and especially for safety issues. In case of design based accidents, i.e. rapidly increasing temperature transients, the behavior of the fuel has to be estimated.

Various analytical techniques have been used to determine the Xe concentration in nuclear fuel samples. The capabilities of EPMA and SIMS have been studied and provided some qualitative information, which has been used for determining Xe-matrix concentrations. First approaches combining these two techniques to estimate pore pressures have been recently reported. However, relevant Xe isotope concentrations in fission gas inclusions have not been reported yet. The aim of this work was focused on quantitative analysis of Xe isotope concentrations in inclusions of high burn-up samples to determine gas pressures within fuel pores. Therefore, various calibration strategies were studied in great detail. The investigation of Xe-implantation showed that the uncertainties in Xe ion implantation are too high to produce suitable Xe-implanted standard materials. The generation of Xe-bubbles in Plexiglass was also investigated and Xe inclusions of different bubble sizes were generated. However, the size determinations of the inclusions, the opening and possible gas losses through the Plexiglass were factors preventing accurate Xe quantification.

The use of direct Xe gas injection was considered as a suitable strategy for establishing calibration curves. The Xe response was studied in dependence on gas concentration, gas volume and presence or absence of matrix in the ICP. To investigate the ionization behavior of Xe in the ICP, the ablation behavior of ZrO_2 and UO_2 was determined in dependence on different wavelengths (266 nm, 193 nm), crater diameters, repetition rates and carrier gases (Ar, He).

The mass ablated per laser pulse was very similar for the two matrices. The simultaneous introduction of matrix and gas into the ICP showed insignificant matrix effects. Even the absence of matrix effects was shown, filtering of the matrix before entering the plasma was evaluated to be crucial. Applying a filter leads to a complete gas/solid separation and opens access to the matrix interfering ^{134}Xe and ^{136}Xe isotopes. Thus, calibration gas addition in combination with an aerosol filter was the key strategy for quantification of Xe fission gas production in high burn-up fuel samples. Gas addition in volumes of 1 to 100 μl and at a concentration of 20 and 200 $\frac{\mu\text{g}}{\text{g}}$ provided linear calibration curves with a regression coefficient of 0.9996 (ZrO_2) and 0.9883 (UO_2), respectively. The sensitivity-based calculation of limits of detection indicates that Xe concentrations as low as 200 $\frac{\text{ng}}{\text{g}}$ are detectable by LA-ICP-MS.

The fundamental calibration studies were furthermore applied to "real" high burn-up samples and detailed studies using SEM, OM, EPMA, SIMS, HPLC-MC-ICP-MS and LA-ICP-MS were used to characterize selected fuel samples. Matrix Xe concentrations, sizes of locally formed pores in fuel pellet cross sections, qualitative Xe-distribution within different sized pores and quantitative Xe isotope concentrations were determined. It was shown that a thorough investigation of such complex materials requires various analytical techniques. However, LA-ICP-MS was the only technique providing quantitative information of the Xe-isotope concentrations. Finally, the experimentally determined Xe data were used to estimate the gas pressures in pores formed at different fuel positions. The uncertainty of the pressure determined from experimental data indicate the necessity of further analysis on fuel samples to distinguish between effects of local fuel heterogeneity and measurement uncertainties.

The introduction of LA-ICP-MS for the determination of Xe isotope concentrations in high burn-up fuel samples allowed measuring all relevant isotopes and furthermore the calculation of pore pressures, which is an important contribution to significantly improved understanding of fission gas production and distribution within fuels.

Zusammenfassung

In nuklearem Brennstoff entstehen bei rund einem Viertel der Kernspaltungen als eines der beiden Spaltprodukte gasförmige Komponenten. Dies sind vorwiegend die Edelgase Xenon und Krypton, wobei Xenon bis zu 90% des Spaltgasinventars ausmacht. Diese Spaltgase gehen keine chemischen Verbindungen ein und sind in der Uranoxidmatrix nur schwer löslich. Sie werden in nanometerkleinen Bläschen in den Brennstoffkörnern, in mikrometeregrossen Blasen an den Korngrenzen oder in Poren eingelagert, die sich während der Brennstoffproduktion gebildet haben. Zudem kann auch ein Teil der Gase ins Plenum des Brennstabs entweichen. Bei steigender Anzahl von Spaltungen und somit bei höherem Abbrand, erfährt die Brennstoffkeramik eine strukturelle Veränderung in der "kühleren" Randregion des Brennstoffs. Es findet ein Zerfall der ursprünglich mikrometeregrossen Körner in tausende submikrometerkleine Körner statt. Zusätzlich werden vergrößerte Poren gebildet, was zu einer erhöhten Porosität und somit der Bildung einer speziellen Brennstoffstruktur, der Hochabbrandstruktur, führt. In dieser Hochabbrandstruktur verbleibt nur ein Bruchteil der Spaltgase in der Matrix, der Hauptanteil wird vermutlich in den Poren angereichert. Aufgrund dieses Anreicherungsprozesses sind die Gasmengen in diesen Poren von höchstem Interesse in Hinblick auf Brennstoffabbrand, -Leistung und -Sicherheit. Aus dem Blickwinkel verschiedener auslegungsrelevanter Störfall-szenarien, z.B. rasche unkontrollierte Temperaturanstiege, muss das Verhalten des Brennstoffs zuverlässig abgeschätzt werden können.

Aus der Literatur sind verschiedene Analysetechniken zur Bestimmung von Xe-Isotopenkonzentrationen bekannt, mit denen auch Kernbrennstoffe untersucht wurden. Die analytischen Möglichkeiten der EPMA und SIMS als direkte Festkörpermethoden sind ausführlich studiert worden. Quantitative Informationen über die Xe-Verteilung in der Matrix sind bereits publiziert worden. Die Kombination der beiden Techniken wurde kürzlich eingesetzt, um Spaltgasdrücke zu berechnen. Aufgrund der beschränkten Anzahl an gemessenen Xenonisotopen stellen diese Resultate allerdings nur Näherungswerte dar. Konzentrationsbestimmungen für alle Xe-Isotope in einzelnen Einschlüssen von hoch abgebrannten Brennstoffen konnten bisher noch nicht durchgeführt werden.

Das Ziel dieser Arbeit bestand in der Entwicklung, Testung und Anwendung einer Kalibrationsstrategie für Xe-Isotope, auf deren Basis quantitative Analysen von Xe-Isotopen in Poren von hoch abgebrannten Brennstoffen durchgeführt werden können. Die experimentellen Daten sollten dazu verwendet werden, die Gasdrücke innerhalb der Kernbrennstoffporen zu berechnen. Zur Umsetzung dieses Ziels wurden verschiedene Kalibrationsstrategien näher untersucht. Die Tests der Ionenimplantationstechnik zur Herstellung von Standardkalibrationsproben hat jedoch gezeigt, dass nicht reproduzierbare Verluste beim Ionenbeschuss von UO_2 und ZrO_2 auftreten, die keine zuverlässige Xe-Quantifizierung erlauben. Weiterhin wurden mittels Ex-

truder Xe-Einschlüsse in Plexiglas erzeugt und für Kalibrationszwecke eingesetzt. Hierbei wurde nachgewiesen, dass auch dieses Verfahren durch Gasverluste noch nicht für die Kalibration von Xe geeignet ist.

Die direkte Injektion von Gasgemischen wurde ebenfalls als mögliches Kalibrationsverfahren evaluiert und grundlegend untersucht. Die Xe-Signalintensitäten wurden in Abhängigkeit vom Gasvolumen, der Gaskonzentration und der An- und Abwesenheit eines Filters zur Abtrennung der Matrixbestandteile aus dem Laseraerosol untersucht. Um das Ionisationsverhalten von Xe zu bestimmen, wurde das Ablationsverhalten von ZrO_2 und UO_2 in Abhängigkeit von der Laserwellenlänge (266 nm, 193 nm), vom Kraterdurchmesser, der Laserfrequenz und des Trägergases (Ar, He) untersucht. Die pro Laserpuls ablatierten Massen sind für beide Matrices sehr ähnlich. Bei gleichzeitiger Einführung von Matrix und Gas konnten keine signifikanten Matrix-effekte beobachtet werden. Dennoch ist die Abtrennung der Matrix über Filter wesentlich im Hinblick auf die präzise Xe-Isotopenverhältnismessung. Durch das Filtern erfolgt eine vollständige Matrix-Gas-Separation, so dass auch die durch die Matrix interferierten Isotope ^{134}Xe und ^{136}Xe gemessen werden können. Dadurch konnte gezeigt werden, dass die externe Zumi-schung von Kalibrationsgas in Kombination mit einem Aerosolfilter eine geeignete Möglichkeit für die direkte Analyse von Xe-Isotopenkonzentrationen in hoch abgebrannten Kernbrennstoffen ist. Mit Gaszusätzen zum Trägergas in Bereichen von 1 bis 100 μl , mit Konzentrationen von 20 und 200 $\frac{\mu g}{g}$ konnten Kalibrationsgeraden mit linearen Regressionskoeffizienten von 0.9996 (ZrO_2) und 0.9883 (UO_2) erzeugt werden. Anhand der Empfindlichkeiten der Kalibrationkurven wurde eine mittlere Nachweisgrenze von 200 $\frac{ng}{g}$ bestimmt.

Aufbauend auf den Grundlagenstudien wurden hoch abgebrannte Kernbrennstoffe mit SEM, OM, EPMA, SIMS, HPLC-MC-ICP-MS und LA-MC-ICP-MS detailliert untersucht und charakterisiert. Die Xe-Konzentration in der Brennstoffmatrix, die Grössenverteilung von lokal geformten Poren in unterschiedlichen Bereichen des Kernbrennstoffes, die qualitative Xe-Verteilung in verschiedenen Poren sowie die Xe-Isotopenkonzentration wurden experimentell bestimmt. Anhand dieser Arbeiten konnte gezeigt werden, dass die Charakterisierung von komplexen Kernbrennstoffen nur durch Kombination von verschiedenen analytischen Techniken möglich ist. Die erstmals beschriebene experimentelle Bestimmung von Xe-Isotopenkonzentrationen in Gaseinschlüssen ist nur mittels LA-ICP-MS möglich. Basierend auf der Quantifizierung der Xe-Isotope in Poren aus verschiedenen Bereichen des Kernbrennstoffes wurden unter Verwendung der Porositätsdaten Gasdrücke in den entsprechenden Poren berechnet. Die experimentell ermittelten Messunsicherheiten, die sich direkt auf die Berechnung der Drücke auswirken, zeigen, dass weitere Studien an abgebrannten Brennstoffproben notwendig sind, um die Streuung der Resultate durch die heterogenen Mikrostruktur des Kernbrennstoffes von den Messunsicherheiten des Analysenverfahrens unterscheiden zu können.

Die Einführung der LA-ICP-MS zur Bestimmung von Xe-Isotopenkonzentrationen an hoch

abgebrannten Kernbrennstoffen erlaubte erstmals die Messung aller relevanten Xe-Isotope und ermöglicht somit Porendruckkalkulationen, die zu einem wesentlich verbesserten Verständnis der Spaltgasproduktion und -verteilung in Kernbrennstoffen beiträgt.