

Distribución del carácter de límite de grano en SiC y su efecto sobre la difusión de los productos de fisión en las partículas de combustible TRISO

Félix Cancino Trejo, Eddie López Honorato*

Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Unidad Saltillo. Av. Industria Metalúrgica 1062, Parque Industrial Ramos Arizpe, Ramos Arizpe, Coahuila, 25900, México.

Resumen

Ahora es bien aceptado que la plata difunde a través del SiC por difusión en los límites de grano, aunque poco es conocido sobre las características de los límites de grano en el SiC, y como estos cambian dependiendo del tipo de muestra. En este trabajo, se observó que existen diferencias pequeñas pero importantes entre el SiC en las partículas TRISO y el de los monolitos, lo que podría explicar algunas de las diferencias observadas en experimentos sobre difusión en la literatura. En este trabajo cinco diferentes tipos (recubrimientos y monolitos) de SiC producidos por deposición química de vapor, CVD (chemical vapor deposition por sus siglas en inglés) fueron caracterizados por difracción de electrones retrodispersados, EBSD (electron backscatter diffraction por sus siglas en inglés).

En todas las muestras, el carburo de silicio principalmente estuvo compuesto de límites de grano de ángulo-alto (~65 %), con una pequeña fracción de límites de grano de ángulo-bajo (cerca del 15 %), y 20 % de los de sitios de coincidencia de red, CSL (coincidence site lattice por sus siglas en inglés o de bajo- Σ). La morfología de los monolitos está constituida por granos grandes, rodeados por granos más pequeños; en las partículas del combustible TRISO se observaron tanto granos columnares como equiaxiales, con una distribución más uniforme sobre la superficie del recubrimiento.

1. INTRODUCCIÓN

Las partículas microencapsuladas TRISO (tristructural isotropic por sus siglas en inglés) se diseñaron como un prototipo de combustible nuclear seguro, para los reactores de alta temperatura refrigerados por gas, HTGR (high temperature gas-cooled reactor por sus siglas en inglés), fueron principalmente desarrolladas en los Estados Unidos y Europa en la década de 1960 [1]. La estructura típica de una partícula TRISO comprende un núcleo de combustible nuclear cerámico producido por la técnica sol-gel. El núcleo de combustible es comúnmente óxido de uranio (UO_2), o una mezcla de carburo y óxido de uranio (UCO), el cual es recubierto por cuatro capas de materiales cerámicos isotrópicos creados por CVD; tres de carbón pirolítico y una de carburo de silicio [2, 3] que en conjunto trabajan como un sistema de contención en miniatura para impedir la migración de los productos de fisión [4, 5].

Sin embargo, aun después de más de 40 años en el desarrollo de combustibles nucleares microencapsulados, un reto que ha perdurado es la difusión y liberación de la plata (^{110m}Ag). La

* Autor de correspondencia. E-mail: Eddie.lopez@cinvestav.edu.mx

plata es un fuerte emisor de radiación gamma (γ), por lo tanto el estudio del mecanismo de su liberación es de vital importancia. Se ha reportado que la plata es capaz de difundir a través de SiC (principal barrera de retención de los productos de fisión metálicos) y ser liberada en una concentración más alta que otros elementos [6, 7], incluso a temperaturas que se encuentran por debajo de los 1600 °C, y en combustibles sin ningún daño aparente [8].

A la fecha, varios estudios han sido llevados a cabo tratando de resolver este problema sin llegar a conclusiones convincentes sobre el mecanismo mediante el cual la plata escapa de la partícula. Algunos han atribuido este fenómeno al exceso de silicio, a la existencia de granos columnares grandes, a la formación de nanogrietas, y a la difusión a través de los límites de grano [6-9]. El paladio también ha sido identificado como un producto de fisión primario que es capaz de causar el deterioro de la capa de SiC reaccionando con esta formando siliciuros de paladio [10, 11], además algunos autores han reportado liberación de la plata de la partícula TRISO en presencia del elemento paladio [11, 12] por lo que es un mecanismo que no puede ser ignorado, además que actualmente también se ha sugerido que controlando la microestructura se puede reducir el ataque de la capa de SiC por el paladio y de igual forma la liberación de la plata de la partícula TRISO [13-15].

Sin embargo, a pesar de saber que la plata difunde a través de los límites de grano, poco se sabe sobre las características de los límites de grano y como estos cambian dependiendo de las condiciones de deposición. Por ejemplo, los monolitos de SiC son comúnmente usados para estudiar la difusión de la plata a través de este material, sin embargo, se desconoce si las características de estos monolitos son similares a aquellas encontradas en las partículas TRISO. Por lo tanto, en este estudio nosotros presentamos una comparación entre monolitos de SiC, y SiC de las partículas TRISO, ambas muestras fueron caracterizadas por MEB y EBSD con el fin de analizar sus diferencias en microestructura, morfología de grano, orientación, y distribución de límite de grano.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Para esta etapa de la investigación se utilizaron dos partículas TRISO (depositadas a 1500 °C y 1550 °C), y cuatro monolitos de SiC de un área aproximada de 3 mm². Las muestras se pulieron mecánicamente hasta sección media, con papel abrasivo de SiC de hasta 2400 grit, seguido de pastas de diamante de diferente tamaño (6 μm , 3 μm , 1 μm y $\frac{1}{4}$ μm), para terminar con una solución de sílica coloidal de 0.025 μm . En algunos casos se realizó el ataque químico de algunas muestras con una solución Murakami, esto con el fin de lograr una mejor definición de la microestructura. Las muestras fueron removidas de la resina y limpiadas con jabón, agua, y etanol en un baño ultrasónico antes de su caracterización: esto es necesario porque para el análisis mediante EBSD se requiere una superficie limpia y totalmente libre de contaminación y capas de óxido para que ocurra la difracción.

Después de la limpieza, la microestructura fue caracterizada mediante MEB, con esta técnica se pudo obtener información morfológica de gran utilidad, sin embargo, dicha información no es suficiente para relacionar detalladamente la estructura de grano con su rol en la retención de los productos de fisión. Por tal motivo, para hacer un mejor análisis de la microestructura de SiC, el método de EBSD fue empleado. Ésta técnica da información más exacta sobre la morfología de grano, además ofrece datos estadísticos sobre la microestructura en tiempos relativamente cortos. Mediante EBSD también se puede determinar la orientación preferencial de los cristales presentes en el SiC (textura), y la distribución del carácter del límite de grano [9].

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El análisis de la microestructura se llevó a cabo sobre la superficie de los monolitos de SiC empleando MEB y EBSD. La Figura 1 muestra la microestructura de los diferentes materiales de SiC estudiados. Las Figura 1a y b corresponden a la capa de SiC de las partículas TRISO, mientras las Figura 1c, d, e, y f son para los 4 tipos de monolitos empleados en este trabajo. En las micrografías se puede observar que el SiC es denso, y que su microestructura está conformada de granos que son muy diferentes en su forma y tamaño. La Figura 1a corresponde a una microestructura formada por granos equiaxiales pequeños, de aproximadamente 5 μm a menos de 1 μm . En la Figura 1b la longitud es aparentemente similar, pero la morfología está constituida por granos columnares pequeños. En los monolitos se observan ambos granos: columnares y equiaxiales, que van desde más de 10 μm a menos de 1 μm en su longitud (Figura 1c, d, e, y f). Además, se pueden observar otras características microestructurales como las maclas (indicadas por la flecha negra en la Figura 1d). Para M1, M2, y M3 la microestructura fue similar (Figura 1c, d, y e). Sin embargo, la muestra M4 presentó una diferencia muy notable en su morfología. Como se observa en la micrografía (Figura 1f), la muestra está constituida de granos columnares grandes, alargados y en forma de punta, los cuales están rodeados de granos equiaxiales pequeños, además de que a diferencia de las otras muestras, los granos presentes en este monolito de SiC parecieran estar orientados en la misma dirección. En general, en base al análisis de MEB se observaron 4 diferentes microestructuras con variaciones en el tamaño de grano, morfología, defectos, etc. Por lo tanto estas muestras no se pueden utilizar de la misma manera en cualquier tipo de estudio, por ejemplo la difusión, ya que esto puede causar ligeras variaciones en los resultados reportados.

La MEB es una herramienta muy útil en la descripción de la microestructura de las muestras de SiC. Sin embargo, la técnica de EBSD nos ofrece una descripción más detallada porque se puede obtener la morfología del grano, las características y distribución de estos, sus patrones de orientación, así como la identificación de fases dentro del material [10, 11].

En la Tabla 1 se presenta el contenido de las fases polimórficas (α y β) caracterizadas en los recubrimientos de SiC. La fase β -SiC es la más abundante en todas las muestras. Solo en la partícula TRISO-T1 se encontró un 100 % de la fase β -SiC, mientras en el resto de las muestras se observó un contenido de dicha fase en el rango del 95 % hasta 99 %. El contenido más alto de la fase α -SiC se observó en la partícula TRISO-T2, la cual mostró un contenido del 5 %.

El SiC tiene más de 200 politipos, los cuales dependen del orden de apilamiento o empaquetamiento de los átomos en los planos. Los politipos del SiC más comunes son: 3C (marcado como β -SiC), 4H, 6H y 15H (todos marcados como α -SiC) [12]. En todas las muestras analizadas de SiC, la fase que se encontró en mayor proporción fue la β -SiC (Tabla 1), esta es la fase polimórfica predominante en el SiC fabricado para aplicaciones nucleares [2, 13], por lo que es muy probable que el politipo de SiC-3C sea el que se encuentre en mayor medida en todas las muestras; debido a que se le relaciona con los granos equiaxiales pequeños y a una orientación aleatoria, además de defectos como maclas y fallas de apilamiento [3]. El bajo porcentaje de la fase α -SiC no es muy significativo en las muestras, una probable explicación es que dicha fase está más relacionada con las fallas de apilamiento [14].

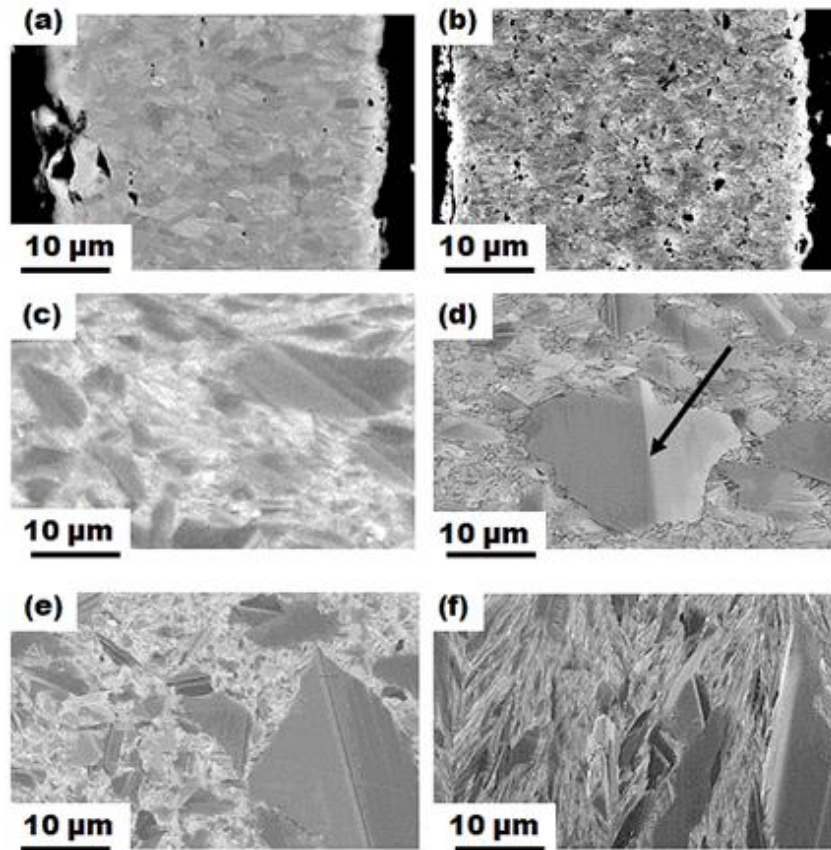


Figura 1. Micrografías de MEB (modo BSE) de la capa del SiC de dos partículas TRISO, T1 (a) y T2 (b), y los cuatro monolitos de SiC; M1 (c), M2 (d), M3 (e), y M4 (f). En las imágenes se puede ver que las muestras están constituidas por microestructuras diferentes. La flecha negra en (d) indica un defecto de macla.

Tabla 1. Cuantificación de las fases polimórficas obtenidas mediante EBSD para todos los recubrimientos de SiC.

Muestra	Fase polimórfica (%)	
	β -SiC	α -SiC
T1	100	0
T2	95	5
M1	97	3
M2	99	1
M3	99	1
M4	0.98	0.02

EBSD fue también empleada para obtener la distribución del carácter del límite de grano (DCLG), como se muestra en la Figura 2. En la DCLG se observa que los límites de grano de ángulo alto son el tipo de límite de grano dominante en todos los recubrimientos, con las fracciones más grandes observadas en las dos partículas TRISO (T1 y T2). Por ejemplo, mientras los monolitos M1-M4 tuvieron fracciones de límite de ángulo alto de 0.35 a 0.6, las partículas TRISO T1 y T2 tuvieron valores de 0.73 y 0.7, respectivamente. Contrario al contenido de límites de grano de ángulo alto, ambas partículas TRISO (T1 y T2) exhibieron el contenido más bajo de límites de grano de ángulo bajo, manteniéndose por debajo de 0.075; mientras M4 mostró ~ 0.33 de límites de ángulo bajo, lo que equivale al total de límites de ángulo bajo de M1, M2, y M3. Nuevamente, la tendencia se invirtió cuando se comparó el contenido de los límites CSL, ya que ahora M1-M4 mostraron fracciones hasta por encima de 0.33, mientras que las muestras T1 y T2 tuvieron contenidos por debajo del 0.22.

De acuerdo con la Figura 3, en todas las muestras de SiC las fracciones más altas de límites de CSL ($3 \leq \Sigma \leq 17$) fueron los límites $\Sigma 3$. También fueron abundantes los $\Sigma 9$, y en menos proporción los $\Sigma 5$ y $\Sigma 17$. Los monolitos M1-M4 tuvieron un poco más del doble del contenido de $\Sigma 3$ y de $\Sigma 9$ (por encima de 0.20 y 0.05, respectivamente), que las partículas TRISO (T1 y T2), las cuales mostraron contenidos por debajo de 0.12 y 0.02 para $\Sigma 3$ y de $\Sigma 9$, respectivamente. Los límites $\Sigma 5$ están presentes en un contenido muy bajo, y solo se detectó su presencia en las muestras T1 y M1.

El análisis de EBSD permitió observar que existen diferencias microestructurales; entre la capa de SiC de la partícula TRISO y los monolitos de SiC. A pesar de que ambos tipos de materiales son dominados por los límites de grano de ángulo alto, la fracción más alta de este tipo de límite de grano en la capa de SiC de las partículas TRISO (T1 y T2), sugerirían velocidades de difusión más altas que las de los monolitos (M1, M2, M3, y M4). Esto podría explicar parcialmente las diferencias encontradas en los coeficientes de difusión, entre la Ag implantada en las obleas o monolitos de SiC (de $D_{Ag}=1.2 \times 10^{-19} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ a $D_{Ag}=4.7 \times 10^{-21} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$), y las partículas TRISO ($D_{Ag}=1.5 \times 10^{-17} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ a $D_{Ag}=7.7 \times 10^{-18} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) [12, 15]. Es importante mencionar, que en general los monolitos de SiC contienen una concentración más grande de límites de grano de CSL y de ángulo bajo que la capa de SiC de las partículas TRISO (Figura 2), sin embargo, para que estos sean eficaces en la reducción de la difusión de los elementos, necesitan reducir la conexión entre los límites de grano de ángulo alto [16]. Por lo tanto, no sólo es importante la concentración, sino también la distribución en toda la muestra.

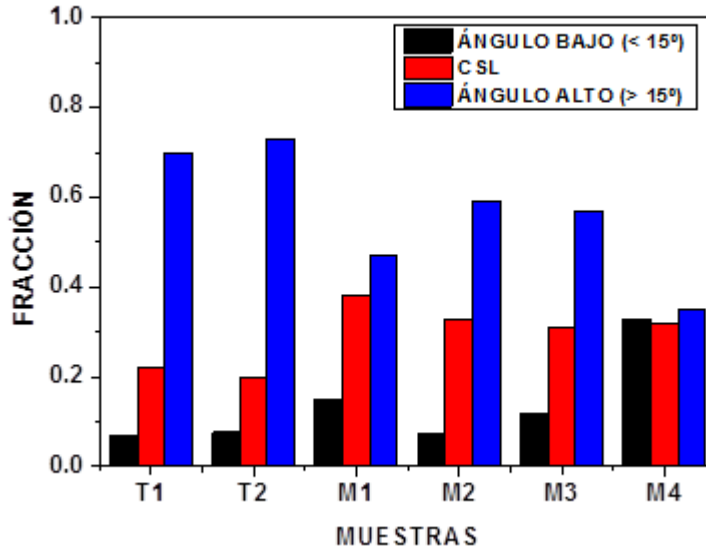


Figura 2. Distribución completa de las características de límite de grano (DCLG) obtenida mediante EBSD para todos los recubrimientos de SiC analizados.

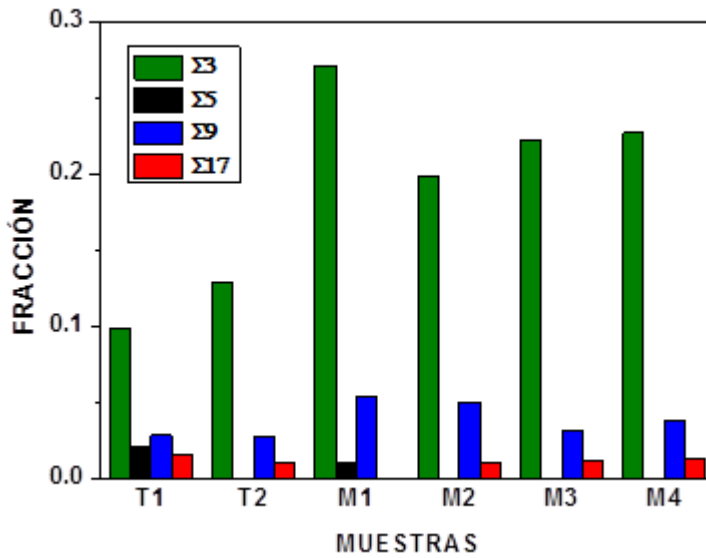


Figura 3. Histograma de la población de los límites CSL o bajo- Σ para las muestras de SiC analizadas. $\Sigma 3$, $\Sigma 5$, $\Sigma 9$, y $\Sigma 17$ son los límites CSL mas importantes obtenidos por EBSD para el SiC.

4. CONCLUSIONES

Del análisis EBSD llevado a cabo, se observó que las muestras de SiC estuvieron compuestas principalmente de límites de grano de ángulo alto (~ 65 %), con una pequeña fracción de límites de grano de ángulo bajo (alrededor de 15 %), y un 20 % de límites de grano CSL.

El SiC de las partículas TRISO contenía una concentración más grande de límites de grano de ángulo alto, y una concentración más baja de límites $\Sigma 3$, comparadas con los monolitos de SiC. Además, los límites de grano de ángulo alto en las partículas TRISO están interconectados más fuertemente, formando un camino continuo entre ellos. Por el contrario, en los monolitos de SiC los límites de grano de ángulo bajo y CSL continuamente se intersectan con los límites de grano de ángulo alto, limitando así su interconexión. Estas diferencias hacen hincapié, en que los experimentos de difusión sobre monolitos de SiC no deben ser comparados directamente a aquellos llevados a cabo sobre el SiC de las partículas TRISO, y que se necesitan experimentos de difusión de más de varias decenas de micrómetros con el fin de probar la verdadera naturaleza y comportamiento de la combinación de diferentes tipos de límites de grano.

REFERENCIAS

- [1] M.J. Kania, H. Nabielek, K. Verfondern, H.-J. Allelein, Testing of HTR UO₂ TRISO fuels in AVR and in material test reactors, *Journal of Nuclear Materials* 441 (2013) 545-562.
- [2] L. Tan, T.R. Allen, J.D. Hunn, J.H. Miller, EBSD for microstructure and property characterization of the SiC-coating in TRISO fuel particles, *Journal of Nuclear Materials* 372 (2008) 400-404.
- [3] R. Kirchhofer, J.D. Hunn, P.A. Demkowicz, J.I. Cole, B.P. Gorman, Microstructure of TRISO coated particles from the AGR-1 experiment: SiC grain size and grain boundary character, *Journal of Nuclear Materials* 432 (2013) 127-134.
- [4] K. Fukuda, K. Iwamoto, Diffusion behavior of fission product in pyrolytic silicon carbide, *Journal of Nuclear Materials* 75 (1978) 131-144.
- [5] H. Nickel, H. Nabielek, G. Pott, A. Mehner, Long time experience with the development of HTR fuel elements in Germany, *Nuclear Engineering and Design* 217 (2002) 141-151.
- [6] H. Nabielek, P.E. Brown, P. Offermann, Silver release from coated particle fuel, (1977).
- [7] K. Minato, T. Ogawa, K. Fukuda, H. Sekino, H. Miyanishi, S. Kado, I. Takahashi, Release behavior of metallic fission products from HTGR fuel particles at 1600 to 1900 C, *Journal of Nuclear Materials* 202 (1993) 47-53.
- [8] D.A. Petti, J. Buongiorno, J.T. Maki, R.R. Hobbins, G.K. Miller, Key differences in the fabrication, irradiation and high temperature accident testing of US and German TRISO-coated particle fuel, and their implications on fuel performance, *Nuclear Engineering and Design* 222 (2003) 281-297.

- [9] D. Helary, O. Dugne, X. Bourrat, P. Jouneau, F. Cellier, EBSD investigation of SiC for HTR fuel particles, *Journal of Nuclear Materials* 350 (2006) 332-335.
- [10] V. Ocelik, J. Vreeling, J.T.M. De Hosson, EBSP study of reaction zone in SiC/Al metal matrix composite prepared by laser melt injection, *Journal of Materials Science* 36 (2001) 4845-4849.
- [11] M.M. Nowell, R.A. Witt, B. True, EBSD sample preparation: Techniques, tips, and tricks, *Microscopy and Microanalysis* 11 (2005) 504-505.
- [12] J.B. Malherbe, Diffusion of fission products and radiation damage in SiC, *Journal of Physics D: Applied Physics* 46 (2013) 473001.
- [13] J. Rabone, E. López-Honorato, P. Van Uffelen, Silver and Cesium Diffusion Dynamics at the β -SiC $\Sigma 5$ Grain Boundary Investigated with Density Functional Theory Molecular Dynamics and Metadynamics, *The Journal of Physical Chemistry A* 118 (2014) 915-926.
- [14] E. López-Honorato, C. Brigden, R.A. Shatwell, H. Zhang, I. Farnan, P. Xiao, P. Guillermier, J. Somers, Silicon carbide polytype characterisation in coated fuel particles by Raman spectroscopy and ^{29}Si magic angle spinning NMR, *Journal of Nuclear Materials* 433 (2013) 199-205.
- [15] E. López-Honorato, D. Yang, J. Tan, P.J. Meadows, P. Xiao, Silver Diffusion in Coated Fuel Particles, *Journal of the American Ceramic Society* 93 (2010) 3076-3079.
- [16] Y. Chen, C.A. Schuh, Diffusion on grain boundary networks: Percolation theory and effective medium approximations, *Acta Materialia* 54 (2006) 4709-4720.