



**INSTITUTO DE
TECNOLOGIA**

PROF. JORGE A. SABATO

**UNIVERSIDAD NACIONAL
DE GENERAL SAN MARTIN**

**COMISION NACIONAL
DE ENERGIA ATOMICA**

**MAESTRIA EN
CIENCIA Y
TECNOLOGIA
DE MATERIALES**

**ESTUDIO ANALÍTICO Y NUMÉRICO
DE LOS EFECTOS DE LA
IRRADIACIÓN HASTA ALTO
QUEMADO EN COMBUSTIBLES DE
REACTORES DE POTENCIA**

Martín R. Lemes Lapasta

UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTIN
COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
"Prof. Jorge A. Sabato"

**Estudio analítico y numérico de los efectos de la
irradiación hasta alto quemado en combustibles de
reactores de potencia (*)**

Por Lic. Martín Lemes.

Directores

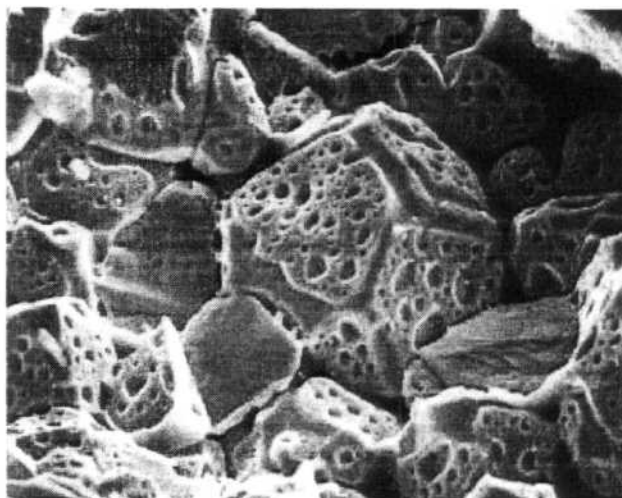
**Dra. Alicia Denis
Dr. Alejandro Soba**

(*) Tesis para optar al título de *Magister en Ciencia y Tecnología de Materiales*

República Argentina

2013





AGRADECIMIENTOS Y DEDICATORIAS

Este trabajo no hubiera podido realizarse sin la participación de un gran número de personas que directa o indirectamente acompañaron este largo proceso de formación, haciéndolo rico tanto en satisfacción, como en logros.

Quisiera dedicar este trabajo a todas las personas que siempre confiaron en mí, familiares y seres queridos que brindaron siempre su apoyo, ayuda y comprensión dándome fuerza y confianza en las metas a alcanzar y en la elección del camino elegido.

Deseo agradecer especialmente a mis directores de trabajo Alicia Denis y Alejandro Soba por su gran paciencia en las muchísimas horas dedicadas a este trabajo, por hacerme sentir siempre parte del grupo, brindándome su incondicional ayuda y vastos conocimientos, teniendo siempre una admirable labor profesional y calidez humana. También deseo agradecer a todas las personas que componen el Instituto de Tecnología “Jorge Sábato”, en especial a sus directivos y docentes, por darme la posibilidad de formarme en un área tan interesante y apasionante como es la ciencia y tecnología de materiales.

A todos muchísimas gracias!!

ABSTRACT

In the present work the behavior of fuel pellets for power reactors in the high burnup range (average burnup higher than 50 MWd/kgHM) is analyzed. For extended irradiation periods, a considerable Pu concentration is reached in the pellet periphery (rim zone), that contributes to local burnup, as long as a new microstructure develops, characterized by small grains and large pores as compared with those of the original material. In this region Xe is absent from the solid lattice (although it continues to be dissolved in the rest of the pellet). The porous microstructure in the pellet edge causes local changes in the mechanical and thermal properties, thus affecting the overall fuel behaviour.

The evolution of porosity in the high burnup structure (HBS) is assumed to be determinant of the retention capacity of the fission gases released by the matrix. This is the reason why, during the latest years a considerable effort has been devoted to characterizing the parameters that influence porosity.

Starting from several works published in the open literature, a model was developed to describe the behaviour and development of porosity at local burnup values ranging from 60 to 300 MWd/KgHM. The model is mathematically expressed by a system of non-linear differential equations that take into account the open and closed porosity, the interactions between pores and the free surface and phenomena like coalescence and migration of pores and gas venting. Interactions of different orders between open and closed pores, growth of pores radius by vacancies trapping, the evolution of the pores number density, the internal pressure and over pressure within the closed pores, the fission gas retained in the matrix and released to the closed pores and to the free volume of the rod are analyzed.

The results of the simulations performed in the present work are in very good agreement with experimental data available in the open literature and with results calculated by other authors.

RESUMEN

En este trabajo se analiza el comportamiento de las pastillas de combustible para reactores de potencia en el rango de alto quemado (quemado medio en la pastilla superior a 50 MWd/kgHM). Para irradiaciones prolongadas, en la periferia de la pastilla (zona rim) se alcanza una concentración considerable de Pu, que contribuye localmente al quemado, a la vez que se desarrolla una microestructura caracterizada por granos muy pequeños y poros muy grandes comparados con los tamaños típicos del material original. Asimismo, se comprueba la ausencia en esta zona de xenón disuelto en la matriz sólida (aunque continúa estando presente en el resto de la pastilla). La existencia de una microestructura porosa en el borde de la pastilla modifica localmente las propiedades mecánicas y térmicas y afecta el comportamiento del combustible en su conjunto.

La evolución de la porosidad en la estructura de alto quemado (HBS) es considerada un punto importante en la capacidad de retención de los gases de fisión liberados por la matriz. Por esto, en los últimos años se ha dedicado un gran esfuerzo a caracterizar los parámetros que influyen en el fenómeno de porosidad.

A partir de diferentes trabajos publicados en la literatura, se desarrolló un modelo que permite describir el comportamiento y desarrollo de la porosidad en el rango de quemado local que abarca desde 60 hasta 300 MWd/KgHM. El modelo se expresa por medio de un sistema de ecuaciones diferenciales no lineales acopladas que tienen en cuenta los poros cerrados y abiertos, las interacciones entre los poros y la superficie libre, y fenómenos como los de coalescencia, migración de poros y venteo de gas. Se analizan interacciones de diversos órdenes entre poros abiertos y cerrados, el crecimiento del radio de los poros por captura de vacancias, la evolución de las densidades de los mismos, la presión y sobre presión en el interior de los poros cerrados, la cantidad de gas de fisión retenido en la matriz del combustible y la de gas liberado a los poros cerrados y al volumen libre.

Los resultados de las simulaciones realizadas en este trabajo están en muy buen acuerdo con datos experimentales disponibles en la literatura y con resultados calculados por otros autores.

ÍNDICE.

I. INTRODUCCION.....	8
II. FENÓMENOS LIGADOS AL ALTO QUEMADO.....	12
II.1. Introducción.....	12
II.2. Producción de plutonio y quemado local.....	13
II.3. Estructura de alto quemado (HBS).....	15
II.4. Comportamiento del xenón.....	19
II.5. Comportamiento de la porosidad.....	25
II.6. Conclusiones.....	34
III. MODELO DE POROSIDAD Y LIBERACIÓN DE GAS.....	36
III.1. Introducción.....	36
III.2. Crecimiento de un poro en equilibrio térmico.....	37
III.3. Crecimiento de una población de poros.....	40
III.4. Parámetros y fórmulas de ajuste en todo el rango de alto quemado.....	41
III.5. Parámetros y fórmulas de ajuste del primer modelo.....	42
III.6. Parámetros y consideraciones del segundo modelo.....	42
III.7. Población de defectos puntuales inducidos por irradiación.....	50
III.8. Aspectos computacionales del modelo.....	53
IV. RESULTADOS DEL MODELO.....	54
IV.1. Parámetros de salida.....	54
IV.2. Resultados del modelo al variar parámetros.....	59
IV.3. Comparación de resultados con datos experimentales.....	66
V. CONCLUSIONES.....	77
APÉNDICE 1.....	77
APÉNDICE 2.....	81
APÉNDICE 3.....	83
APÉNDICE 4.....	84
APÉNDICE 5.....	85
BIBLIOGRAFIA.....	86

ÍNDICE DE GRÁFICOS.

<i>Figura II.1. Rendimiento de los productos de fisión para el ^{235}U.....</i>	<i>13</i>
<i>Figura II.2. Distribución radial de los isótopos de Pu.....</i>	<i>15</i>
<i>Figura II.3. Imagen SEM de dos superficies de una pastilla.....</i>	<i>16</i>
<i>Figura II.4. Imagen SEM posiciones radiales de una pastilla de UO_2.....</i>	<i>17</i>
<i>Figura II.5. Ancho del rim en función el quemado medio.....</i>	<i>18</i>

<i>Figura II.6. Imagen SEM de burbujas en un grano de UO_2</i>	19
<i>Figura II.7. Esquema de los mecanismos de formación de burbujas</i>	20
<i>Figura II.8. Concentración de xenón retenido en la matriz de UO_2</i>	23
<i>Figura II.9. Burbujas con gas en zona HBS</i>	24
<i>Figura II.10. Perfil radial de concentración de Xenón</i>	24
<i>Figura II.11. Perfil de porosidad y densidad de poros</i>	25
<i>Figura II.12. Densidad y diámetro medio de poros</i>	26
<i>Figura II.13. Evolución de la porosidad y la densidad de poros</i>	28
<i>Figura II.14. Tamaño de poros y fracciones de porosidad</i>	29
<i>Figura II.15. Imagen SEM de la región periférica de una pastilla de UO_2</i>	30
<i>Figura II.16. Evolución de la sobre presión en el interior del poro</i>	31
<i>Figura II.17. Comparación de datos experimentales y simulados</i>	33
<i>Figura II.18. Fracción de poros abiertos en función de la distancia</i>	34
<i>Figura III.1. Interacciones de primer orden consideradas</i>	44
<i>Figura III.2. Relaciones entre las distintas interacciones</i>	46
<i>Figura IV. 1. Parámetros predichos por el modelo en función del quemado</i>	56
<i>Figura IV. 2. Concentración relativa de defectos puntuales</i>	58
<i>Figura IV. 3. Porosidad local en función de la posición relativa</i>	60
<i>Figura IV. 4. Parámetros del modelo en función del tiempo</i>	61
<i>Figura IV.5. Resultados del modelo en función del quemado local</i>	63
<i>Figura IV.6. Parámetros del modelo en función del quemado local</i>	64
<i>Figura IV.7. Resultados del modelo para las concentraciones de Xe</i>	66
<i>Figura IV.8. Comparación de resultados del modelo de porosidad</i>	67
<i>Figura IV.9. Parámetros del modelo en función del quemado local</i>	69
<i>Figura IV.10. Concentración de Xe en matriz en función del quemado</i>	69
<i>Figura IV.11. Comparación de la porosidad total en función del radio</i>	70
<i>Figura IV.12. Comparación de la porosidad total en función de la distancia</i>	71
<i>Figura IV.13. Comparación de la porosidad total en función del quemado</i>	71
<i>Figura IV.14. Comparación de la fracción de poros abiertos</i>	72
<i>Figura IV.15. Fracción de poros abiertos en función de la distancia</i>	72
<i>Figura IV.16. Comparación de los valores de concentración de Xe</i>	73
<i>Figura IV.17. Comparación de los valores de pérdida de Xe</i>	73
<i>Figura IV.18. Comparación de los valores obtenidos de liberación de Xe</i>	74
<i>Figura IV.19. Comparación de concentraciones de Xe retenido en la porosidad</i>	75

ÍNDICE DE TABLAS.

<i>Tabla III.1. Interacciones y sus efectos en las variables</i>	48
<i>Tabla IV.1. Valores de los parámetros usados en los cálculos</i>	54
<i>Tabla IV.2. Valores iniciales de las variables usadas en los cálculos</i>	55

I. INTRODUCCIÓN.

Debido al interés de extender la vida útil de los combustibles dentro de los reactores nucleares comerciales, en los últimos años se ha intensificado el estudio de los procesos fisicoquímicos que tienen lugar debido a su irradiación prolongada.

El diseño de reactor comercial más comúnmente usado consiste de manojos de barras metálicas en cuyo interior se apilan pastillas cilíndricas (*pellets*) de óxido de uranio (UO_2). El revestimiento metálico o vaina (*cladding*) es generalmente de una aleación de base Zr conocida comercialmente como Zircaloy (Zry). Los del tipo PWR (Pressurized Water Reactor) emplean pastillas combustibles elaboradas con U enriquecido al 3-5 en porcentaje en peso (wt%) en el isótopo ^{235}U . Existen reactores que consumen combustibles de óxidos mixtos (MOX), formados por una mezcla de óxidos de uranio y plutonio.

Sometido a irradiación, el ^{235}U sufre el fenómeno de fisión y produce una gran cantidad de energía que se traduce finalmente en calor. Debido a la baja conductividad térmica del material cerámico de la pastilla, se origina en ella un fuerte gradiente de temperatura entre el centro y la periferia. Además, la fragmentación del ^{235}U genera una gran variedad de productos de fisión (sólidos y gaseosos), que permanecen encerrados en la barra combustible y dan lugar a diversos fenómenos, muchos de ellos no deseados, que modifican la respuesta termo-mecánica de los materiales. Los productos de fisión que son retenidos por la matriz del combustible, al ocupar un volumen mayor que el átomo original, causan el hinchado (o *swelling*) de la pastilla [1]. Por otra parte, el *creep* que sufre la vaina por la elevada presión exterior, conjuntamente con el hinchado de la pastilla, tienden a disminuir el espacio o la distancia (*gap*) entre pastilla y vaina, que pueden ponerse en contacto mecánico (PCMI), favoreciendo la evacuación del calor que se genera en la pastilla. Si bien este efecto contrarresta al deterioro de la conductividad, puede dar origen a situaciones de accidente ya que las fuertes tensiones en los puntos de contacto pueden provocar la propagación de fisuras, con el riesgo potencial de rotura de la vaina, particularmente durante transitorios de potencia y en presencia de una atmósfera corrosiva.

En particular, los elementos gaseosos Xe y Kr, que representan una fracción significativa de los productos de fisión, por ser insolubles en la matriz sólida, tienden a precipitar formando burbujas. No obstante, se establece una concentración de gas disuelto en la matriz en una condición de equilibrio dinámico entre el que se genera por fisión y el que precipita en las burbujas. En el interior de los granos de UO_2 , típicamente de unos 10 μm de diámetro, se forman pequeñas burbujas aproximadamente esféricas de algunos nanómetros, en tanto que las que se forman en los bordes de grano tienen forma de lentejas y alcanzan un tamaño de unos pocos micrones. En particular, estas últimas crecen hasta que, al cabo de un tiempo de incubación, se interconectan y logran establecer una vía de escape del gas hacia el volumen libre en el interior de la barra (formado por el espacio anular o *gap* entre la columna de pastillas y la vaina, el sector conocido como *plenum*, donde se alojan elementos de sujeción mecánica, y las cavidades denominadas *dishing*, destinadas a contrarrestar los efectos de la dilatación térmica inhomogénea de las pastillas). Las burbujas de ambos tipos reducen la conductividad térmica de la pastilla que, como consecuencia, tiende a aumentar su temperatura. El gas liberado, además, se mezcla con el gas de llenado de la barra (normalmente He). Se forma así una mezcla gaseosa con proporciones que van variando en el tiempo. La conductividad térmica de la mezcla es más baja que la del He puro, y afecta al perfil de temperatura en la pastilla. Por otra parte, la acumulación de gas en el volumen libre incrementa la presión interna en la barra y constituye uno de los factores que limitan la vida del combustible en operación [2].

Los neutrones generados por fisión poseen una energía de algunos MeV, necesitan ser moderados y llevados a una energía del orden de las centésimas de eV (neutrones térmicos) para que pueda ocurrir la fisión de un nuevo núcleo de ^{235}U y establecerse así la reacción en cadena. El isótopo ^{238}U , que es el más abundante en el combustible, no sufre fisión (en realidad, tiene una probabilidad considerable de sufrir fisión al interactuar con neutrones rápidos, de energía superior a 2 MeV). En cambio, su sección eficaz de absorción presenta picos de resonancia muy intensos en el rango que va de 6 a 1500 eV aproximadamente. Como consecuencia de la captura neutrónica por parte del ^{238}U , y de la cadena de reacciones nucleares subsiguientes, se producen diversos isótopos de Pu. De ellos, el ^{239}Pu y en ^{241}Pu son fisiles, es decir, sufren fisión al interactuar con los neutrones térmicos, generando energía en el combustible, de manera similar al ^{235}U [3].

En los reactores denominados *térmicos*, a medida que progresa la irradiación, se consume ^{235}U por fisión con neutrones térmicos, a la vez que se producen las especies ^{239}Pu y ^{241}Pu , de modo que, para tiempos de permanencia en el reactor no muy prolongados, el número de fisiones por unidad de tiempo y de volumen se mantiene en valores similares al del combustible fresco [4].

Las reacciones nucleares de generación de Pu ocurren con mayor probabilidad en la zona de la pastilla próxima a su superficie, y es por esto que, a medida que crece el tiempo de permanencia del combustible en el reactor, la pastilla adquiere una distribución no uniforme de especies físis. En la terminología habitualmente empleada en el campo de los combustibles nucleares, se designa *quemado* a la cantidad de energía producida por unidad de masa de material combustible; suele medirse en MWd/kgHM (mega watt día / kilogramo de metal pesado; $1\text{MWd}=8,64 \times 10^{10}\text{J}$). Lo dicho precedentemente indica que el quemado no es uniforme en toda la pastilla sino que crece desde el centro hacia la periferia.

En rigor, la no uniformidad del quemado se manifiesta en un anillo superficial muy delgado de la pastilla, cuyo espesor crece suavemente a medida que progresa la irradiación. Para tiempos grandes, esta zona puede llegar a acumular un quemado local muy superior al valor promedio dentro de la pastilla. Para fijar ideas, para un quemado medio del orden de 60-70 MWd/KgHM, la corona externa, de unos 100 μm , puede alcanzar entre el doble y el triple de quemado. En esa región se producen modificaciones de la microestructura del material de la pastilla, generando lo que se conoce como *estructura de alto quemado* (high burnup structure (HBS)), según lo propuesto por Lassmann [5]. A diferencia del material fresco, el del anillo externo se caracteriza por poseer granos muy pequeños (0.15 a 0.3 μm) y poros de gran tamaño (1 a 2 μm) que ocupan una importante fracción de volumen (hasta un 20 %). En estos poros se acumula la mayor parte del gas de fisión que no escapó al volumen libre, con la consiguiente disminución de la fracción de gases disuelto en la matriz del combustible.

Estos cambios estructurales afectan tanto al comportamiento mecánico como térmico de la pastilla. El poder predecir, cuantificar y analizar la evolución de los distintos parámetros que intervienen en este proceso justifican e impulsan el desarrollo continuo de programas que se abocan a la simulación de los complejos fenómenos involucrados en la vida de un elemento combustible.

En el quemado del combustible intervienen numerosos fenómenos, tanto físicos como químicos, interconectados. Su modelización necesita de ecuaciones diferenciales que aún en forma matemáticamente simplificada, deben resolverse numéricamente. Las predicciones obtenidas mediante simulaciones proveen los primeros ajustes y mejoras en diseños básicos de combustibles y vainas, reduciendo significativamente la cantidad de ensayos experimentales necesarios para optimizar un producto sin necesidad de una costosa (en tiempo y recursos) implementación en planta.

El grupo Códigos y Modelos de la Gerencia Ciclo del Combustible Nuclear se encuentra, desde hace 10 años, desarrollando el código DIONISIO [6,7,8,9] destinado a la simulación del comportamiento de una barra combustible en condiciones normales de operación. Este trabajo es parte del proyecto de ampliación de las predicciones del código DIONISIO a condiciones de alto quemado.

El siguiente trabajo está dividido en tres capítulos y una conclusión final. En el primer capítulo denominado *Fenómenos ligados al alto quemado* se realiza una descripción de los fenómenos físicos que intervienen en la formación de la nueva microestructura HBS en la región periférica del combustible, su evolución con el aumento del quemado y sus características más importantes, como son el comportamiento del tamaño de grano, de la porosidad y del gas de fisión. Luego de la comprensión de los fenómenos ligados al alto quemado, en el segundo capítulo denominado *Modelo de porosidad y liberación de gas* se realiza una descripción del modelo matemático involucrado y parámetros o variables intervinientes en la cuantificación y análisis del comportamiento de la porosidad y liberación de gas de fisión en el combustible en altos quemados considerando un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias no lineales acopladas. En el tercer capítulo denominado *Resultados del modelo* se muestran los valores y evolución de los parámetros más importantes que pueden ser simulados con la ejecución del modelo, se realiza el análisis del comportamiento de estos resultados con la variación de ciertos parámetros iniciales para luego ser comparados con los datos de mediciones experimentales y modelos de la bibliografía. Por último se concluye el trabajo con las conclusiones finales.

II. FENÓMENOS LIGADOS AL ALTO QUEMADO

II.1. Introducción

En el proceso de fisión nuclear se forma, en primer lugar, un núcleo compuesto en estado excitado como consecuencia de la absorción de un neutrón; luego, ese núcleo se divide en dos más livianos llamados *fragmentos de fisión*. Cuando el neutrón incidente es de baja energía, los dos fragmentos suelen tener masas desiguales, una de ellas dos a tres veces superior a la otra. Entre los nucleidos fisiles, sólo el ^{233}U , el ^{235}U y el ^{239}Pu tienen estabilidad suficiente como para permitir su almacenamiento por largo tiempo. De ellos, sólo el ^{235}U existe en la naturaleza; los otros dos se producen en forma artificial a partir de ^{232}Th y de ^{238}U , respectivamente [3]. La proporción de eventos de fisión que dan lugar a productos de un número másico dado se denomina *rendimiento de fisión*. En la *Figura II.1* se observa que los productos de fisión producidos por neutrones térmicos sobre diferentes blancos, se distribuyen, en su mayoría, en dos grandes grupos, uno con números másicos en torno a 95 (por ejemplo Br, Kr, Zr) y el otro en torno a 139 (por ejemplo I, Xe, Ba) [10]. Al aumentar la energía del neutrón incidente, aumenta la probabilidad de fisión simétrica, como se observa en la curva trazada para 14 MeV.

Estos productos de fisión (Fp) pueden ser clasificados de la siguiente manera [11]:

- Gases de fisión (Fg) y otros elementos volátiles: Br, Kr, Rb, I, Xe, Cs, Te.
- *Productos sólidos* formando precipitados metálicos: Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Se, Te.
- *Productos sólidos* formando óxidos precipitados: Rb, Sr, Zr, Nb, Mo, Se, Te, Cs, Ba.
- *Productos sólidos* disueltos como óxidos en la matriz del combustible: Rb, Sr, Y, Zr, Nb, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu.

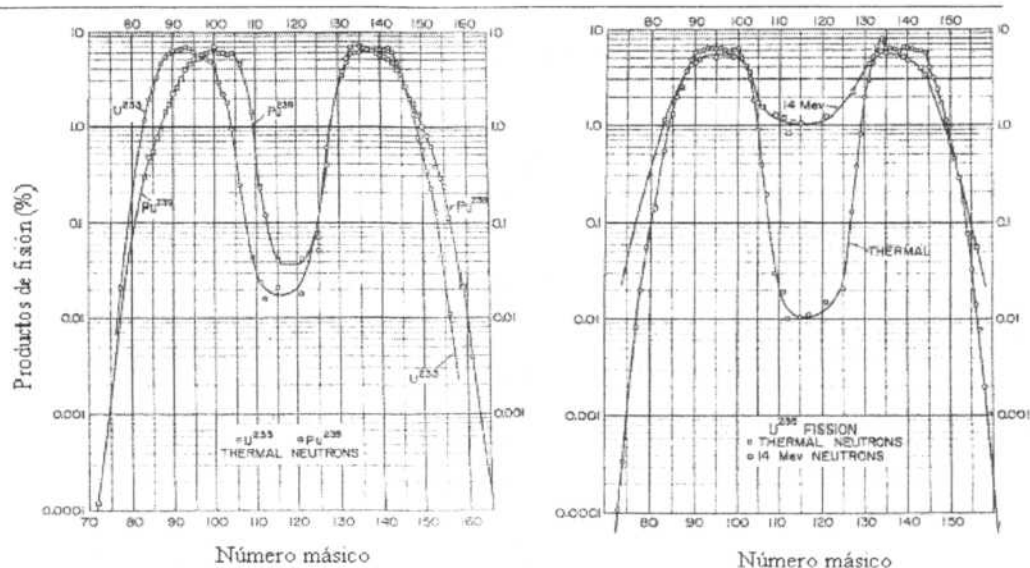


Figura 11.1. Rendimiento de los productos de fisión en función del número másico para el ^{235}U , ^{233}U y ^{239}Pu [12]

La energía total por evento de fisión de ^{235}U , de $\approx 200\text{MeV} = 3,2 \times 10^{-11}\text{J} = 3,7 \times 10^{-22}\text{ MWd}$, se distribuye aproximadamente como: energía cinética de los fragmentos de fisión (80%) y de los neutrones emitidos para mantener la reacción de fisión en cadena (3%), energía de los rayos gamma y neutrinos instantáneos (10%) y de la desintegración radiactiva de los productos de fisión (7%) [13]. 1 MWd corresponde a la fisión de aproximadamente 1,05 g de ^{235}U .

Los fragmentos de fisión, a lo largo de sus trayectorias ($\approx 8\text{ }\mu\text{m}$) en el interior del combustible producen excitación electrónica, ionización y desplazamientos de átomos por colisiones. La permanencia del combustible bajo irradiación durante periodos prolongados (del orden de uno a dos años en condiciones normales) genera una acumulación de defectos puntuales y microestructurales en la red cristalina del material.

11.2. Producción de plutonio y quemado local

El isótopo de uranio más abundante en el combustible, el ^{238}U , tiene una probabilidad relativamente alta de sufrir fisión al interactuar con neutrones rápidos, de energía superior a 1 MeV. Sin embargo, dado que la dispersión inelástica de los neutrones reduce rápidamente su energía por debajo de ese umbral, resulta imposible

mantener la reacción en cadena si sólo está presente este isótopo. Además, la absorción de neutrones por parte de los núcleos de ^{238}U desempeña un papel importante en la modificación de la composición química de la pastilla combustible, ya que de la cadena de reacciones nucleares subsiguientes, se producen diversos isótopos de Pu. Estos procesos tienen una probabilidad significativa de ocurrencia en el rango de energía neutrónica que va de 6 a 1500 eV aproximadamente, donde la sección eficaz de absorción del ^{238}U presenta picos de resonancia muy intensos.

La corona externa de la pastilla es la región donde la probabilidad de generación de Pu es más alta y, por lo tanto, la distribución de los diversos isótopos de este elemento es no uniforme, con valores que crecen del centro al borde de la pastilla. Asimismo, el contenido de Pu aumenta con el tiempo de permanencia del combustible en el reactor. Los isótopos ^{239}Pu y ^{241}Pu son físi les y reaccionan con los neutrones térmicos de manera similar al ^{235}U , contribuyendo localmente a la generación de energía en el combustible [3].

Cada evento de fisión, ya sea de U como de Pu, produce aproximadamente 200MeV. Para calcular el incremento de la energía liberada por unidad de masa del combustible, esto es, el quemado durante un intervalo de tiempo Δt a partir de la tasa de fisiones $\dot{F}$ ($\frac{\text{fisiones}}{\text{s} \cdot \text{m}^3}$), se emplea la fórmula siguiente

$$(1) \quad \Delta Bu = \frac{\Delta t \times \left(\frac{270}{238}\right) \times (3.70854 \times 10^{-22} \dot{F})}{(1 - \sigma) \times \rho_{\text{UO}_2} \times 1000}$$

donde $\rho_{\text{UO}_2} = 10.96 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ es la densidad teórica del combustible (sin poros); Bu se mide en MWd/kgHM y t en segundos.

El aumento local de la proporción de elementos físi les en la región periférica hace que el quemado adquiera progresivamente una distribución no uniforme en la pastilla [14,15]. En *Figura II.2.a* [16] se muestran los perfiles radiales de concentración de los diferentes isótopos del plutonio medidos por espectrometría de masas (SIMS) en una muestra que alcanzó un quemado medio de 65 MWd/kgHM; en la *Figura II.2.b* se presenta el quemado local para distintos quemados medios en función del radio normalizado. Resulta clara la similitud de los perfiles de ambas magnitudes, que presentan un fuerte incremento en la región próxima a la superficie de la pastilla ($r/r_0 > 0.95$).

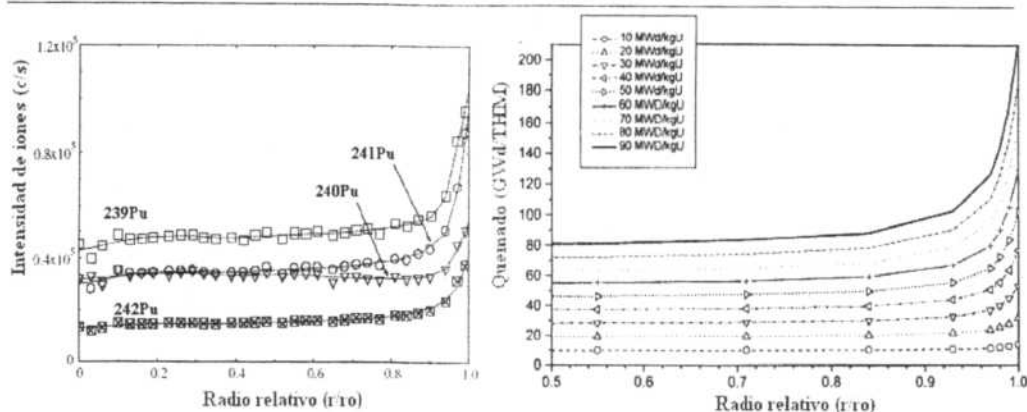


Figura 11.2. a) Distribución radial de los isótopos de Pu en la matriz del combustible, ref. [16], b) Quemados locales en función del radio relativo para distintos quemados medios, ref. [14,15]

Como se muestra en la Figura 11.b, el quemado Bu varía localmente en la pastilla, es decir, se puede expresar como una función del radio. Para algunas aplicaciones del modelo, resulta de utilidad contar con una expresión que dé la relación inversa. Para $\frac{r}{r_0}$ en función del quemado local Bu y del quemado medio Bu_{medio} en la pastilla, se ajustó la siguiente expresión empírica (ver Apéndice 1)

$$(2) \quad \frac{r}{r_0} = \left(\frac{1}{0.977} \ln \left(\frac{Bu}{Bu_{medio}} \right) \right)^{\frac{1}{19}} - (0.01 + 10^{-5} Bu_{medio})$$

11.3. Estructura de alto quemado (HBS)

Las investigaciones experimentales han puesto de manifiesto que, en la región cercana a la superficie exterior de las pastillas, cuando se alcanza un grado de quemado local de aproximadamente 60 a 70 MWd/kgHM, comienza a formarse una microestructura llamada *de alto quemado* (high burnup structure (HBS)) [5], cuya característica más saliente es la presencia de granos muy pequeños y de poros muy grandes. En condiciones típicas de un reactor PWR, las condiciones locales de alto quemado se alcanzan a partir de un valor umbral de quemado medio en la pastilla de alrededor de 45 MWd/kgHM.

En la Figura 11.3 se muestran dos superficies de fractura de UO_2 obtenidas mediante SEM. En la figura a), que corresponde al material sin irradiar, se observan los granos originales y los poros de fabricación. La figura b) muestra la microestructura

típica del alto quemado, marcadamente diferente a la original; corresponde a una zona del combustible que alcanzó un quemado local de 75 MWd/kgHM.

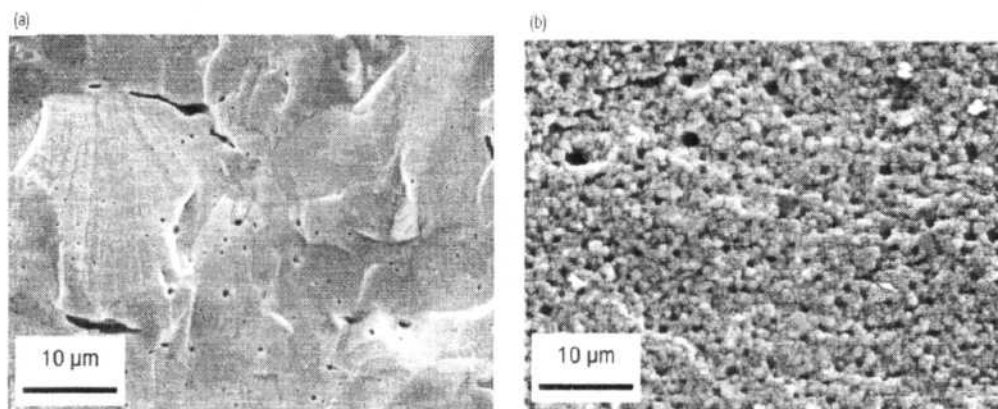


Figura 11.3. Imagen SEM de dos superficies de una pastilla de UO_2 , a) Combustible sin irradiar, b) con un quemado medio de 70 MWd/kgHM con morfología HBS [13]

Las características más importantes de la estructura de alto quemado pueden sintetizarse como sigue [17,18]:

- El grano original, de un tamaño típico de $\approx 10\ \mu\text{m}$, se subdivide en 10^4 - 10^5 nuevos granos, que luego de completar la recrystalización, tienen un tamaño típico de 200-300 nm.
- Los nuevos (pequeños) granos presentan escasas dislocaciones y poco gas disuelto.
- La nueva estructura afecta la integridad mecánica de la pastilla y deteriora la conductividad térmica.
- La porosidad aumenta en un orden de magnitud con respecto a la original, presentando poros de un tamaño que puede superar los $2\ \mu\text{m}$.
- La mayor parte del gas liberado por la matriz está alojado a alta presión (hasta 200 MPa) en los (grandes) poros generados.

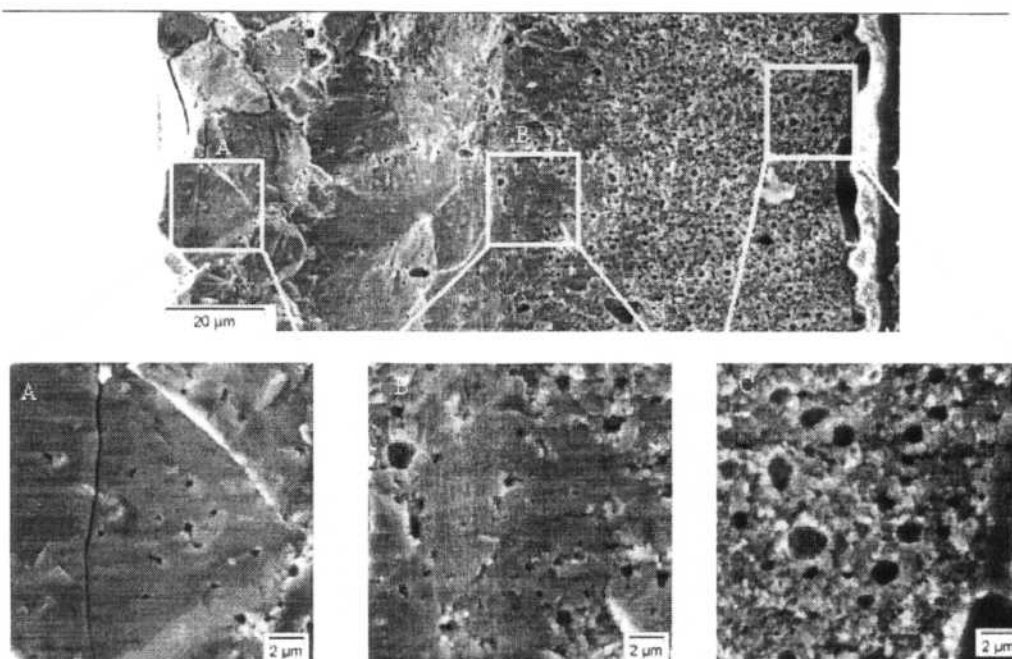


Figura 11.4. Imagen SEM de distintas posiciones radiales de una pastilla de UO_2 con un quemado medio de 73 MWd/kgHM. A- zona normal sin reestructurar, B- zona de transición, C- zona completamente reestructurada [17].

En las imágenes SEM de la *Figura 11.4* se observa la región completa del borde de una pastilla que alcanzó un quemado medio de 73 MWd/kgHM. Las tres magnificaciones, que fueron tomadas a distintas distancias de la superficie de la pastilla, ejemplifican tres etapas del proceso de reestructuración. Dado que el quemado local aumenta hacia el borde de la pastilla, estas micrografías permiten visualizar el proceso de formación de la estructura de alto quemado [19].

La zona C corresponde a la de reestructuración completa o HBS propiamente dicha. Se observan poros que pueden alcanzar unos 2 µm de diámetro, rodeados de granos muy pequeños, de un tamaño aproximado de 0,1 µm. Adyacente a esta zona se observa una región de transición, con pequeñas regiones recrystalizadas, caracterizadas por pequeños granos inmersos en la matriz original sin reestructurar. Situados en las superficies facetadas de los granos, se encuentran poros recién formados [20]. Esta región mixta, parcialmente recrystalizada, que se extiende hacia el interior de la pastilla, ha sido observada tanto en el interior como en los bordes de los granos originales de UO_2 , con una fracción de volumen recrystalizado que decrece a medida que aumenta la distancia al borde de la pastilla. Por último, en la zona A, más alejada de la superficie de la pastilla, el material no presenta reestructuración.

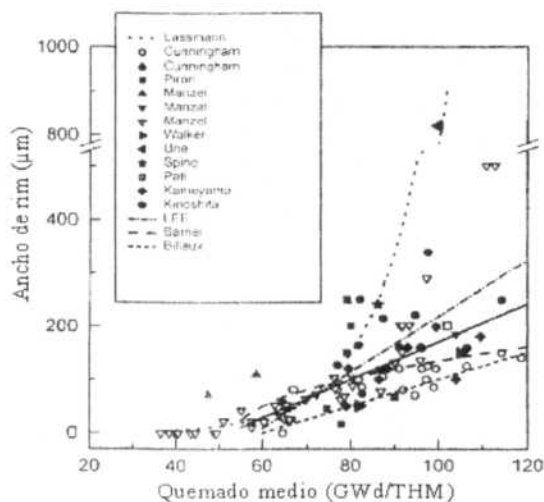


Figura II.5. Ancho del rim en función el quemado medio y modelos propuestos [21]

La extensión de la zona *rim*, medida desde el borde de la pastilla, puede comprender entre 50 y 350 μm dependiendo del grado de quemado del combustible [21]. En la Figura II.5 los puntos muestran las mediciones realizadas por varios autores del ancho de esta zona en función del quemado medio. Las curvas representan las predicciones de algunos modelos. Resulta evidente la marcada discrepancia entre los varios modelos, lo que revela que el tema aún requiere mayor refinamiento.

Diferentes autores actualmente interpretan que el proceso de recristalización comienza con la formación de poros que se encuentran rodeados por una fina capa de material recristalizado dentro de la matriz original. El espesor de esta capa aumenta con el quemado hasta alcanzar valores del orden de los micrones. Este crecimiento alcanza una distancia crítica para la cual la región que rodea a un poro toma contacto con la que rodea a otro poro vecino. En ese momento, la velocidad de crecimiento del poro se reduce y la región ocupada queda completamente recristalizada. La zona de transición se presenta para quemados locales que van desde 50-60 MWd/kgHM hasta 100-120 MWd/kgHM [22]. Para valores superiores a este umbral, la matriz se encuentra completamente reestructurada.

II.4. Comportamiento del XENÓN

Los productos gaseosos de fisión corresponden principalmente a átomos de Xe y, en menor medida, de Kr. Estos productos no resultan solubles en la matriz, por lo que tienden precipitar en forma de burbujas o a ser atrapados en la propia porosidad de fabricación de la pastilla. Los sitios más favorables para la nucleación de burbujas son los límites de grano o los defectos que se crean bajo irradiación, como clusters de vacancias o de dislocaciones o a lo largo de los caminos que forman los fragmentos de fisión [23,4]. La presencia de precipitados, especialmente metálicos (compuestos de Mo, Ru, Pd, Tc y Rh) [24], puede favorecer la nucleación de burbujas.

Las burbujas que se forman en el interior de los granos (burbujas intragranulares) tienen una forma aproximadamente esférica. El tamaño inicial de esas burbujas es uniforme (1-2 nm) de igual modo que su distribución dentro de la matriz. Pueden observarse mediante microscopía electrónica de barrido [25] TEM) y poseen una densidad superior a 10^{23} - 10^{24} burbujas/m³. Una vez formadas, las burbujas continúan atrapando los gases en solución. A medida que se incrementa el quemado, crecen hasta alcanzar, con un quemado de superior a 23 MWd/kgHM, un tamaño considerablemente mayor (10-20 nm).

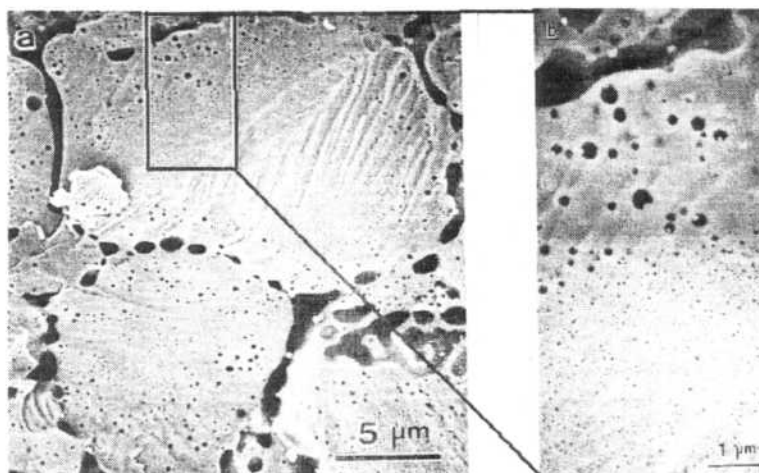


Figura II. 6. Imagen SEM de burbujas en un grano de UO_2 de un combustible con un quemado medio de 23 MWd/kgHM [25]

Los bordes de grano favorecen la formación de burbujas de mayor tamaño (burbujas intergranulares). Tienen una forma que asemeja a una lenteja, con un diámetro típico del orden de 1µm [26].

La cantidad de gas que puede almacenar el borde de grano crece hasta alcanzar un valor de saturación. Una vez superado este límite geométrico, las burbujas se interconectan. Llamamos a este fenómeno “coalescencia”. Se forma así una red de túneles, a través de la cual una fracción de los productos de fisión gaseosos puede escapar de la pastilla al volumen libre de la varilla combustible. En *Figura II.6* se pueden observar las burbujas intra e intergranulares en un grano de UO₂ y se aprecia la interconexión de las burbujas en los límites de grano.

Los productos de fisión, que al generarse poseen muy alta energía cinética, pueden provocar la destrucción, total o parcial, de ambos tipos de burbujas. De este modo, los átomos de gas contenidos en ellas pueden reingresar a la matriz sólida del combustible para volver a participar del proceso de difusión. Así, la dinámica del proceso hace que se establezca una concentración de átomos de gas en solución sólida muy superior a la que predice el diagrama de equilibrio.

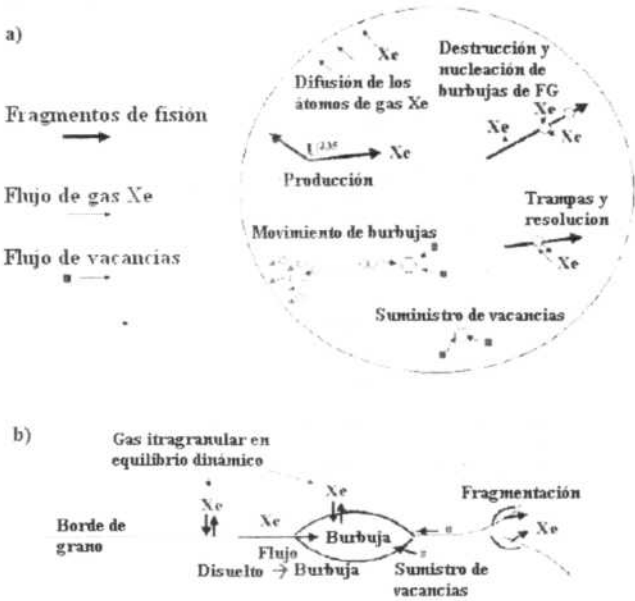


Figura II.7. a) Esquema de los mecanismos de formación de burbujas Inter. e intragranulares. b) Contribución de los mecanismos al crecimiento de las burbujas intergranulares [27]

La *Figura II.7.a* representa un esquema simplificado de los fenómenos que intervienen en la formación y crecimiento de las burbujas dentro del grano bajo irradiación, considerando los fragmentos de fisión, el flujo de gas Xe y el flujo de defectos puntuales en el material [27]. El fenómeno de movilidad de las burbujas no es considerado en las regiones cercanas a la periferia de la pastilla por no presentar las condiciones que favorezcan la migración como ser altas temperaturas y fuertes gradientes térmicos.

Las mediciones experimentales muestran que, a medida que nos acercamos a altos quemados, la densidad del gas contenido en las burbujas intragranulares es muy alta, lo que hace que las burbujas estén “sobre presurizadas” [17]. La tensión superficial en la burbuja y la presión hidrostática dentro del combustible no alcanza a contrarrestar la presión interna por lo que las burbujas en la zona de borde de grano llegan a crecer hasta 500-600 nm. Inversamente, las burbujas intragranulares más pequeñas no reciben gas en igual medida [28], alcanzando tamaños menores a 50 nm. En la *Figura II.7.b* se esquematiza la contribución de estos factores al crecimiento de las burbujas intergranulares, como si también la liberación de gas.

Antes del comienzo de la reestructuración, uno de los principales factores determinantes en el equilibrio entre la liberación y retención de los gases de fisión es la dinámica de las burbujas en los límites de grano. La mayoría de los modelos de que intentan describir el comportamiento del gas de fisión en esta región [27] consideran al límite de grano en dos sentidos: como un camino donde las burbujas intragranulares pueden difundir y por otro lado tienen en cuenta esta región como un sitio perfecto donde el gas de fisión es de inmediato atrapado en las burbujas intergranulares allí formadas.

Como resultado del gran número de estudios post-irradiación que han tenido lugar en los últimos 40 años, es posible obtener una descripción detallada de las etapas del desarrollo de las burbujas en el borde de grano, que abarcan desde el combustible fresco hasta que se alcanza un quemado intermedio. Estas pueden resumirse en:

- Se genera un gran número de pequeñas burbujas de forma lenticular en las caras de los granos de combustible.
- A medida que el grado de quemado aumenta, estas burbujas crecen, mientras que el número de ellas disminuye debido a la coalescencia.

- El proceso de coalescencia permite la presencia de burbujas alargadas que, a partir de un cierto umbral de quemado, se interconectan dando lugar a túneles a través de los cuales el gas de fisión puede ser liberado al volumen libre dentro de la varilla combustible.

Existe en la bibliografía cierta ambigüedad cuando se usa el término burbujas o poros para hacer referencia a las cavidades del combustible que poseen gas de fisión en altos valores de quemado. A bajos valores de quemado estos dos términos son bien claros, existe una diferencia marcada entre los dos conceptos, por un lado las burbujas son las cavidades que se llenan con gas de fisión, mientras que los poros (haciendo referencia a los poros de fabricación) contienen otros tipos de gases como por ejemplo He, CO, CO₂, además de los gases de fisión que han difundido hacia ellos. Otra diferencia es su tamaño y ubicación. Las burbujas que se crean en el interior de los granos (intragranulares) tienen un tamaño típico del orden de los nanómetros en tanto aquellas que se forman en los bordes de grano (intergranulares) alcanzan tamaños del orden del micrón. En cambio, los poros pueden alcanzar tamaños de varios micrones y su ubicación se remite solamente a posiciones intergranulares. Cuando el combustible alcanza altos valores de quemado, la cantidad de poros de fabricación que han quedado en el combustible es muy pequeña, gran cantidad de estos han sido densificados por la temperatura y la irradiación y los pocos que hayan quedado se encuentran repletos de Xe, al igual que las burbujas. Se hizo referencia a las burbujas para entender el proceso de formación y crecimiento de las cavidades en los borde de grano previo al proceso de reestructuración del material. En todo el trabajo usaremos el termino “poros” para indicar las cavidades repletas de Xe ubicadas en posiciones intergranulares cuyo tamaño supera el micrón.

En el rango de alto quemado algunas de las características mencionadas se modifican. Uno de los fenómenos que caracterizan la zona de alto quemado y que ha sido observado en numerosos experimentos es la disminución del porcentaje de xenón disuelto en la matriz del combustible [29]. En la *Figura II.8* se muestran determinaciones experimentales, obtenidas mediante microsonda, de la concentración de xenón retenido en la matriz del combustible en función del quemado [5]. Los datos provienen de combustibles de diseños y fabricantes diferentes, lo que explica la dispersión de los resultados. No obstante, la tendencia general pone en evidencia un

tramo inicial, con quemado inferior a ~ 60 MWd/kgHM, para el cual el Xe retenido por la matriz y alojado en los poros intragranulares crece en forma lineal con el quemado hasta llegar aproximadamente a 1% en peso (los disparos de la microsonda se efectuaron en los grandes granos originales). En el otro extremo del gráfico, para quemados superiores a ~ 120 MWd/kgHM, la concentración de Xe disuelto en la matriz tiende a un valor constante de $\approx 0.2-0.3$ w% (los disparos de la microsonda se localizaron fuera de los grandes poros, burbujas y fisuras). Este rango de quemado corresponde a la microestructura completamente transformada a HBS. Se infiere que, una vez formada la estructura de alto quemado, el gas de fisión, que sigue generándose en el interior de los pequeños granos, difunde y alcanza con facilidad el borde de grano, y termina alojándose en los grandes poros (cerrados) de la nueva estructura. El rango intermedio de quemado corresponde a la transición desde la estructura original del material y la de alto quemado completamente desarrollada. Se estima que la transición comienza para un quemado local de 60 MWd/kgHM, donde aparecen los primeros núcleos transformados, y se completa al alcanzar un quemado de alrededor de 75 MWd/kgHM [30,31].

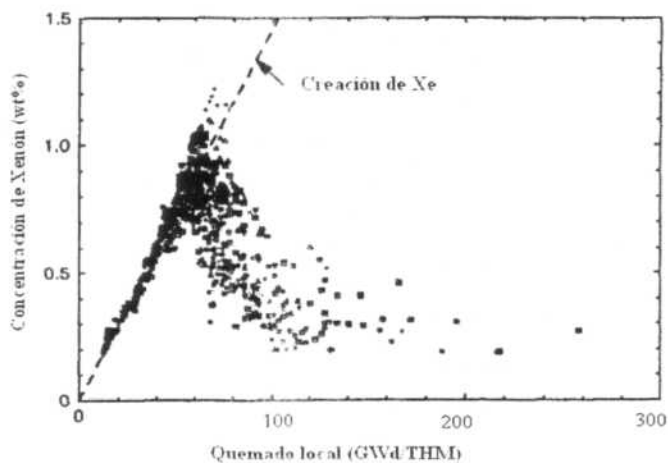


Figura II.8. Concentración de xenón retenido en la matriz de UO_2 en función del quemado local [5]

En la Figura II.9 se presenta la distribución de ^{133}Cs y de ^{85}Rb obtenida mediante SIMS en la región de alto quemado de una muestra irradiada hasta alcanzar un quemado medio de 65 MWd/kgHM. Estos elementos son los productos estables de decaimiento del ^{133}Xe y del ^{85}Kr , respectivamente. Los círculos señalan poros en los que

indudablemente ambos gases de fisión estuvieron presentes. El experimento confirma que el Xe y el Kr están juntos en los poros de la estructura de alto quemado [16]

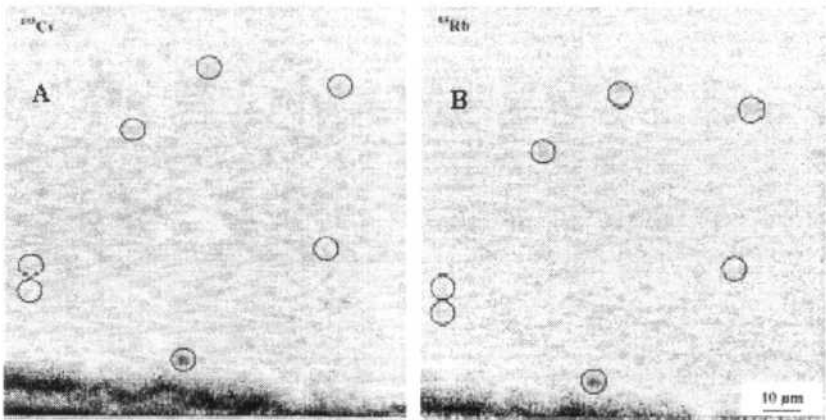


Figura II.9.A-B) Burbujas con gas en zona HBS reveladas por mapa de iones de ^{133}Cs y ^{85}Rb , productos en los que decae el ^{133}Xe y el ^{85}Kr , estos gases se encuentran juntos en las burbujas [16]

En la Figura II.10 se muestra el perfil radial de concentración de Xe medido por dos técnicas: la microsonda (EPMA) mide el Xe retenido en la matriz del combustible, pero no detecta el gas en los poros; por el contrario, mediante el espectrómetro de masas (SIMS) se registra todo el Xe presente, incluidos la matriz y los poros [16].

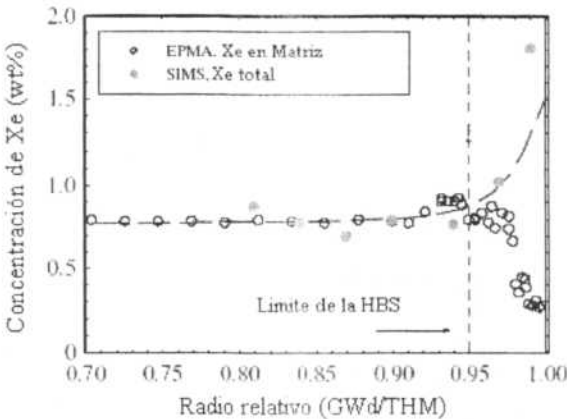


Figura II. 10. Perfil radial de concentración de Xenón en una pastilla combustible con quemado medio de 65 MWd/kgHM, por medio de técnicas EPMA y SIMS [16]

Las mediciones efectuadas por SIMS muestran un crecimiento rápido del contenido total de Xe en el intervalo comprendido entre $r/r_0 = 0.95$ y la superficie. La

figura incluye, en línea de trazos, el perfil radial de quemado para destacar que el crecimiento abrupto de ambas magnitudes ocurre en la misma región de la pastilla. Al mismo tiempo, las mediciones por EPMA revelan una caída muy rápida, en la misma región, del Xe retenido en la matriz. Esto confirma que una fracción importante (posiblemente todo) el gas que escapa de la matriz de UO_2 , queda alojado en los poros de la estructura de alto quemado.

II .5. Comportamiento de la porosidad

Cuando el quemado medio supera aproximadamente 40 MWd/kgHM, se crea una nueva población de poros en la zona transformada, de morfología diferente a la de los poros de fabricación, pero con diámetros similares [19].

La evolución de la porosidad es otra de las características consideradas como importante en la evaluación de la capacidad de retención de los gases de fisión dentro de la HBS, ya que los poros se comportan como sumideros para el gas que difunde en la matriz [32,33,34]. En la *Figura II.11* [20] se muestran los perfiles de porosidad y de densidad de poros (volumen y número de poros por unidad de volumen del combustible, respectivamente) medidos para quemados medios 40.3, 56.9 y 66.6 MWd/kgHM.

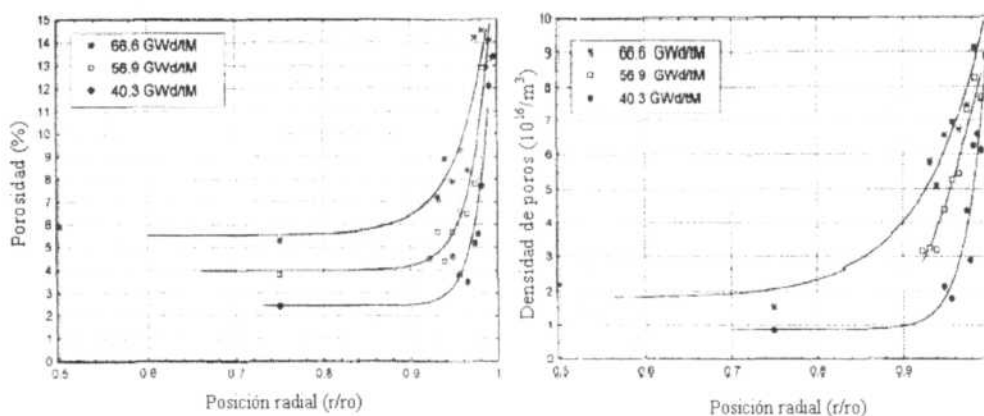


Figura II.11. Perfil de porosidad y densidad de poros para distintas posiciones radiales y distintos quemados medios [20]

Se observa que ambos parámetros no presentan variación radial en el interior de las pastillas (donde el quemado adopta un valor uniforme). En cambio, cerca del borde ($r/r_0 \approx 1$), los dos parámetros muestran un rápido crecimiento (que se asocia al fuerte

crecimiento del quemado local en esa misma zona). Asimismo, los valores máximos alcanzados aumentan con el quemado medio del combustible.

Se ha observado experimentalmente que este comportamiento se mantiene en tanto el quemado local no supere los 100 MWd/kgHM. Para quemados locales superiores, se registra un cambio en el comportamiento de los poros [19]: la densidad comienza a disminuir y la porosidad continúa creciendo pero a un ritmo más lento.

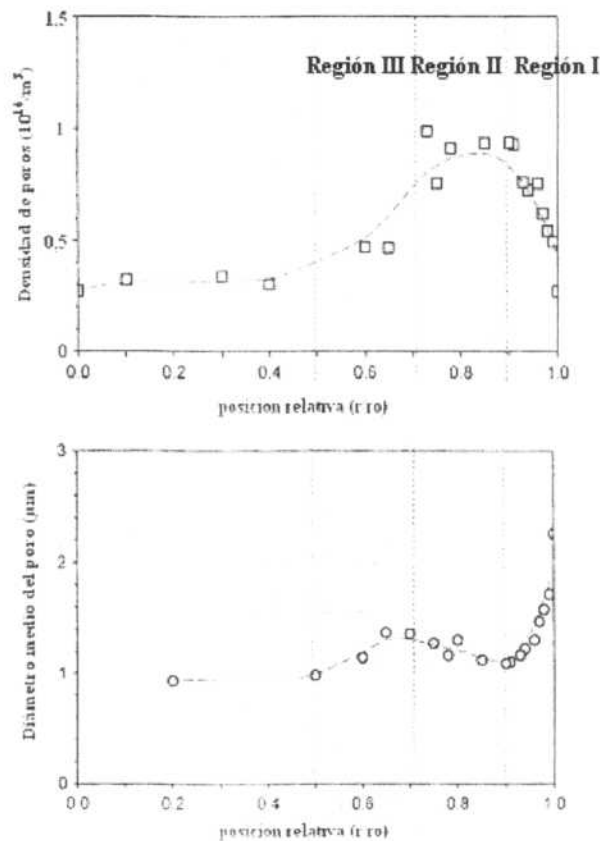


Figura II. 12. Datos experimentales de la densidad y diámetro medio de poros en función del radio de la pastilla [19].

En la Figura II.12 [19] se representan la densidad y el tamaño de poros en función del radio de la pastilla para un combustible con quemado medio de 98 MWd/kgHM. Los valores se obtuvieron a partir de micrografías ópticas (MO) con magnificación 500X y micrografías SEM con magnificación 1000X [19]. Ambos parámetros muestran cambios de comportamiento que ocurren en posiciones radiales coincidentes. Se reconocen tres regiones.

Para radios relativos mayores a $r/r_0 \approx 0.88$ (región I), la porosidad sigue, aún para los altos quemados locales de esta región, un comportamiento similar al que se exhibe en la *Figura II.10*, lo que permite atribuir en esta zona un proceso controlado completamente por el grado de quemado local. Los experimentos revelan además un mecanismo de crecimiento del tamaño de poro (*Figura II.12.b*), acompañado de una disminución en la densidad de los mismos (*Figura II.12.a*). No se ha encontrado hasta el momento una interpretación completamente satisfactoria de los mecanismos que controlan estos procesos, que se observan cuando los quemados locales superan un valor de 100 MWd/kgHM y la porosidad supera el 10%. En la región II, esto es en la zona comprendida en el rango $r/r_0 \approx 0.68-0.88$, donde la temperatura es marcadamente mayor que en la región I, se puede suponer que existe sobre el tamaño de los poros una influencia simultánea del alto quemado local y de mecanismos térmicamente activados. Dentro de la región III, para posiciones comprendidas entre $r/r_0 \approx 0.55-0.68$, la disminución gradual del número y tamaño de los poros denota la extinción progresiva de los efectos de alto quemado debido a los efectos de recuperación térmica del material. Por último, para posiciones $r/r_0 < 0.55$, donde las temperaturas locales exceden los 800° C, existe una completa desaparición de la nueva porosidad.

En la *Figura II.13* se pueden visualizar las condiciones de quemado local críticas asociadas con el proceso de crecimiento de los poros en la zona periférica, donde se muestra (como en la *Figura II.11*) el comportamiento de la porosidad y la densidad de poros, en este caso en función del quemado local, para distintos quemados medios. Estas observaciones experimentales señalan la presencia de un punto crítico para quemados locales de aproximadamente 100 MWd/kgHM, para el cual la densidad de poros alcanza un valor máximo de aproximadamente 1×10^8 poros/mm³, un orden mayor que el valor al comienzo del proceso, para luego decrecer llegando a valores de $4-5 \times 10^7$ poros/mm³ en altos valores de quemados correspondientes a la región completamente reestructurada. En cuanto a la porosidad, cuya tasa de crecimiento por hinchado es de 0,6% cada 10 MWd/kgHM [1], exhibe una tasa de crecimiento relativamente alta para quemados en el rango de 60 a 100 MWd/kgHM (aproximadamente 1,7 % por cada 10 MWd/kgHM).

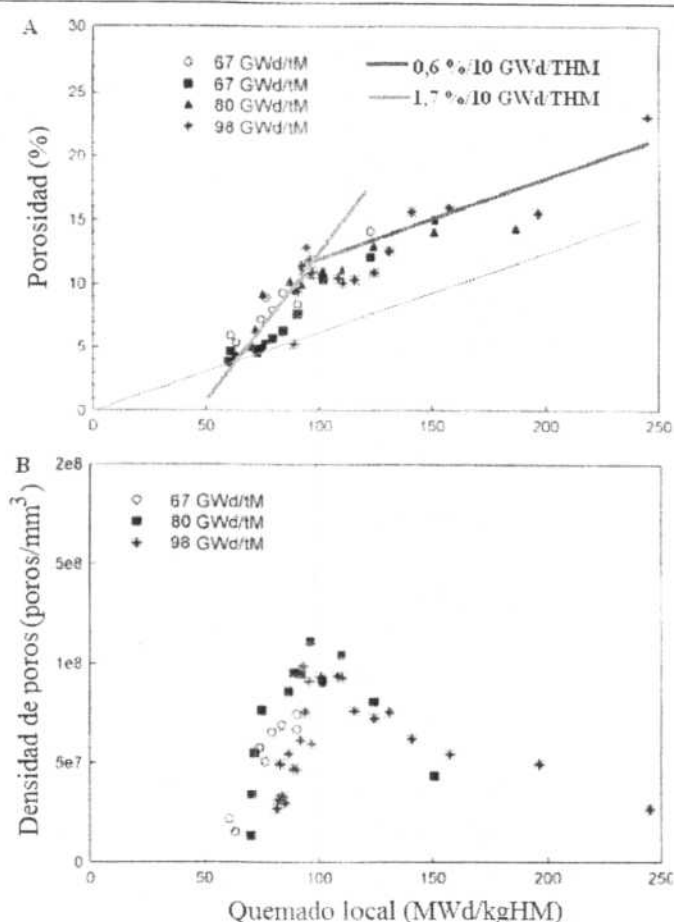


Figura 11.13. Datos experimentales de la evolución de A) la porosidad y B) la densidad de poros, en función del quemado local para distintos quemados medios del combustible [19].

Para valores de quemado por encima del valor crítico de 100 MWd/kgHM, la tasa de crecimiento de la porosidad disminuye y retoma el valor correspondiente al efecto del hinchado. Por otra parte, el máximo en la densidad de poros, alcanzado para el quemado que denominamos crítico, marca el inicio del proceso de aumento del tamaño del poro previamente visto para la región periférica I.

En efecto, los histogramas de frecuencia tienen, para quemados bajos y medios, una vez concluido el proceso de densificación, una forma de picos simétricos, relativamente estrechos, centrados en 1 μm . Al superar el valor crítico de quemado, la distribución adopta una forma asimétrica y más aplanada, que se extiende hacia tamaños de poros mayores. En la Figura 11.14 [1] se muestran los histogramas de frecuencia para el tamaño de poro y, superpuestas, curvas continuas de ajuste, para diferentes posiciones

radiales [19]. Para r/r_0 entre 0.9 y 0.98, la distribución es monomodal, con su pico en $\approx 1 \mu\text{m}$, pero con un valor medio superior. Más cerca de la periferia (r/r_0 más cercano a 1), donde el quemado es superior, la distribución se desdobra, haciéndose bi o trimodal.

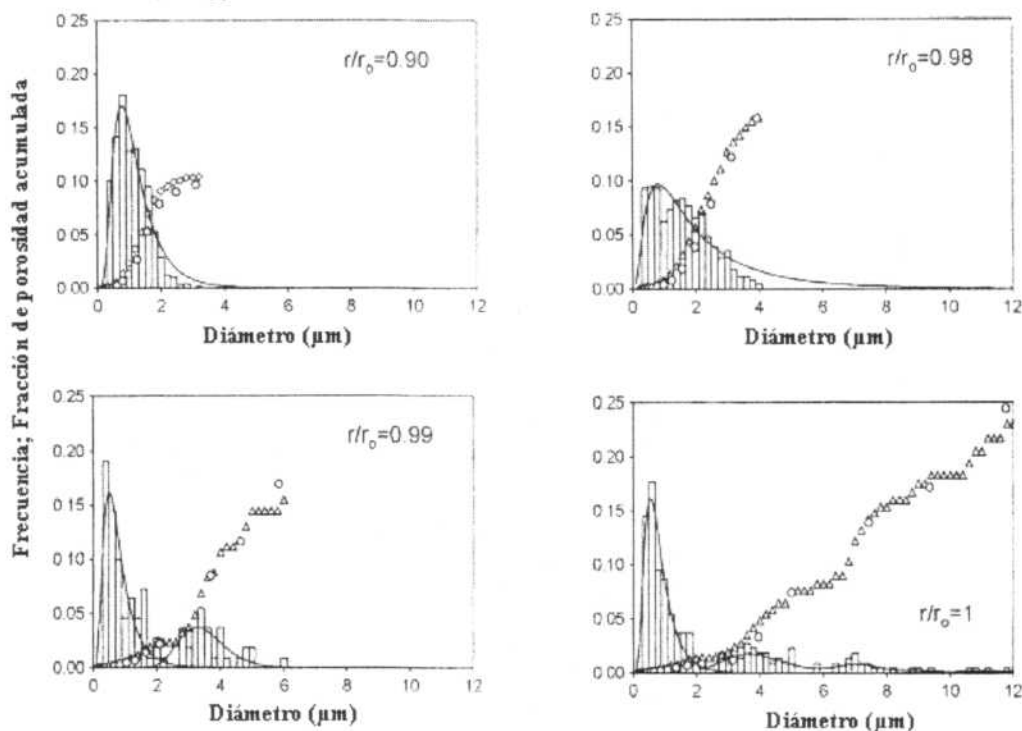


Figura 11.14. Distribución de tamaño de poros y porosidad acumulada para un combustible con quemado medio de 98 MWd/kgHM [1]

El pico principal se vuelve otra vez agudo y mantiene su centro en $\approx 1 \mu\text{m}$ en tanto que los otros picos se ubican en tamaños dos a tres veces superiores al anterior. La misma figura muestra también, mediante puntos, la porosidad acumulada. Se observa que, con un quemado tan alto como el del ejemplo mostrado, la porosidad puede alcanzar el 25% en la superficie misma de la pastilla.

En combustibles que han alcanzado un quemado muy intenso, del orden de 100 MWd/kgHM en valor medio, el quemado en la periferia alcanza valores del orden de 250 MWd/kgHM y aún superiores. En esta zona, denominada de *ultra alto quemado* (UHBS), los poros pueden agruparse en tres clases según sus tamaños [41]. Los denominados de *clase A*, que son los poros estándar, se encuentran distribuidos sobre toda la región reestructurada (HBS y UHBS), y tienen un tamaño típico de

aproximadamente $1\ \mu\text{m}$; los de *clase B*, menos abundantes que los anteriores, son los de tamaño intermedio, distribuido entre 2 y $6\ \mu\text{m}$, con el pico de la distribución en $\sim 3.5\ \mu\text{m}$; los de *clase C* son los poros extra grandes, mucho menos numerosos que las otras dos clases, presentan una distribución ancha, que puede extenderse hasta $\sim 15\ \mu\text{m}$, con su pico en $\sim 7.5\ \mu\text{m}$.

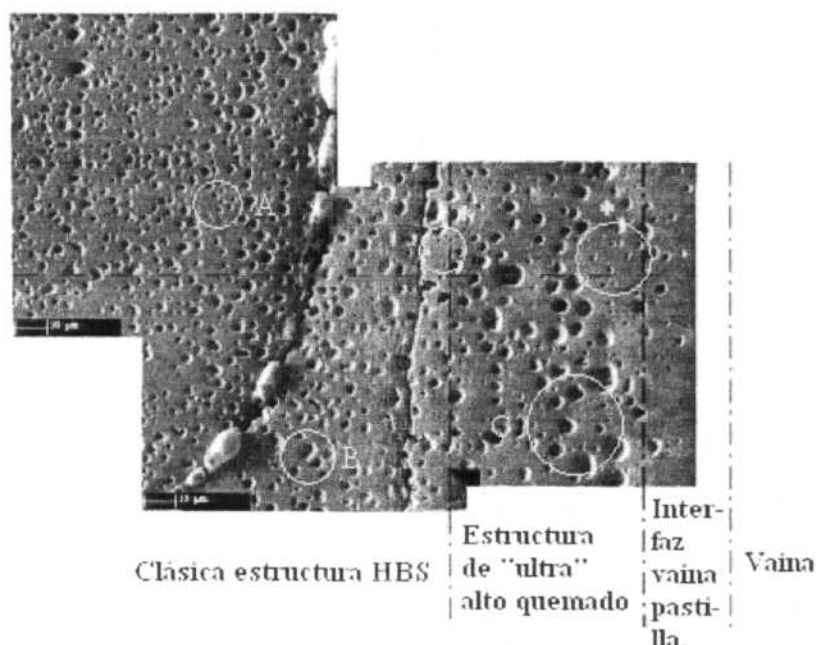


Figura II.15. Imagen SEM de la región periférica de una pastilla de UO_2 donde se distingue la HBS y UHB. Se identifican las tres clases de poros A, B y C [41]

La *Figura II.15* muestra una micrografía de la periferia de una pastilla con un quemado medio de $105\ \text{MWd/kgHM}$ y la región UHBS donde se identifican los poros de clase A, clase B y clase C. Se ha estimado que los poros clase C representan alrededor del 15% de los de clase B. Sin embargo, las diferentes clases de poros contribuyen de manera similar a la porosidad total.

Los resultados más destacados obtenidos de mediciones con EPMA y SEM en la zona de alto quemado pueden resumirse como:

- ♦ La HBS se caracteriza por la generación de poros estándar de $\approx 1\ \mu\text{m}$ (clase A) y familias de poros menos numerosas de aproximadamente $3-4\ \mu\text{m}$ (clase B) y $7-8\ \mu\text{m}$ (poros clase C).

- ♦ Los poros grandes (B) y extra grandes (C) tienen distribuciones de tamaño más extendidas que la de los poros estándar (A) de la HBS.
- ♦ Los poros extra grandes se encuentran localizados en la región estrictamente más externa de la pastilla, mientras que los poros de medida intermedia se encuentran en la región mas interna de la periferia.
- ♦ Las contribuciones a la porosidad de la HBS y la UHBS son comparables.

La formación de los poros con tamaños intermedios puede ser explicada por la relajación de los poros de menor tamaño (clase A) que incrementan su volumen con el mecanismo explicado en la sección II.4. La sobre presión en el interior de los poros impulsa su crecimiento, controlado por la difusión de vacancias e intersticiales [18], cuyas concentraciones en la HBS bajo irradiación superan a las correspondientes al equilibrio térmico. El flujo de defectos puntuales relaja las tensiones mecánicas provocadas por la sobre presión y desplaza al sistema hacia un estado de equilibrio mecánico.

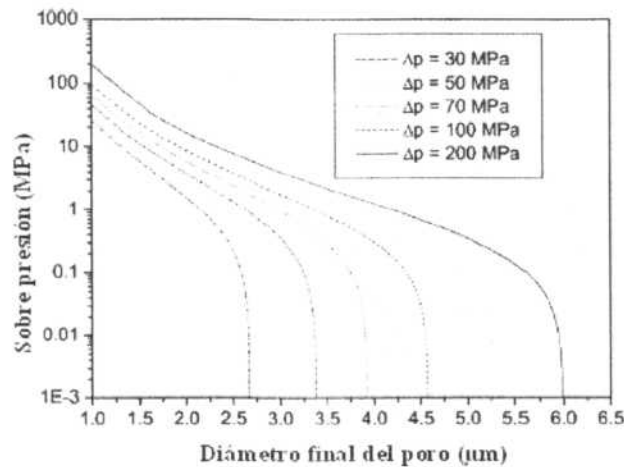


Figura II.16. Evolución de la sobre presión en el interior del poro en función del tamaño del poro durante el proceso de relajación [41]

La Figura II.16 muestra la evolución de la sobre presión en el interior del poro en función de su tamaño durante el proceso de relajación. Para este estudio paramétrico, el poro se supuso de un tamaño inicial de 1 μm, con una sobre presión inicial comprendida entre 30 a 200 Mpa. Las curvas fueron obtenidas resolviendo las

ecuaciones que se dan en la sección 2 del capítulo III. En ellas se observa que una presión en exceso en el rango 50-70 Mpa es suficiente para activar el crecimiento y dar lugar a poros que, en el equilibrio, alcanzan tamaños de 3 a 4 μm de diámetro [18].

Además se observa que para poder producir y lograr el crecimiento de poros adicionales más grandes con diámetros de 7-8 μm exclusivamente asistido solo por el flujo de vacancias a partir de los poros originales de la HBS, se necesitaría una sobre presión inicial muy alta ($> 200 \text{ MPa}$). Sin embargo, este crecimiento directo a partir de los poros chicos no podría explicar la reducción observada en la densidad de poros en las regiones más exteriores del material como la zona de ultra alto quemado o región I. Por lo tanto, el crecimiento directo de los poros clase C a partir de este mecanismo se considera improbable sin la asistencia de procesos de coalescencia de poros.

La coalescencia de los poros comienza cuando la medida de los poros supera la distancia de contacto [35,36], situación que se estima ocurre para una porosidad mayor a $\sim 9 \%$, correspondiente a quemados locales de $\sim 100 \text{ MWd/kgHM}$. A medida que el proceso de coalescencia evoluciona para las regiones de mayor quemado local, van generándose poros de mayor tamaño a la vez que la distancia entre ellos aumenta y su densidad disminuye.

Para quemados muy elevados, los poros ubicados en la periferia misma de la pastilla (UHBS) adquieren una probabilidad de tomar contacto con la superficie externa (gap) y liberar así el gas retenido en ellos. A estos poros se los denomina *abiertos*, *venteados* o *ventilados*. La coalescencia de estos últimos con los poros cerrados es otro mecanismo de liberación de gas en la región de alto quemado.

En la *Figura II.17* se representa la fracción de poros abiertos en función de la porosidad total en la región de alto quemado. Los asteriscos corresponden a valores medidos [20] en tanto que los restantes provienen de simulaciones mediante un algoritmo estadístico, que parten de diferentes tamaños iniciales de poro y de grano [21]. Tanto los resultados experimentales como los de cálculos diversos muestran, como rasgo común, que existe un umbral de porosidad, que puede fijarse en 23.5% [20], a partir del cual la fracción de poros abiertos crece rápidamente hasta alcanzar la totalidad de ellos. Un análisis más detallado de la *Figura 16* revela que, para una porosidad total de 23.5%, la porcentaje de poros abiertos es de sólo 7%.

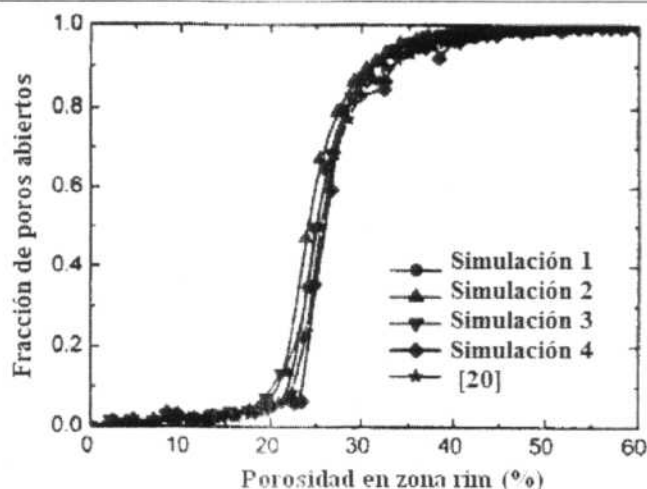


Figura II.17. Comparación de datos experimentales [20] y simulados [21] para la fracción de poros abiertos en función de la porosidad total

Según se observa en la Figura II.13.A, es necesario llegar hasta un quemado local tan alto como 250 MWd/kgHM (que requiere que el quemado promedio sea de alrededor de 100 MWd/kgHM) para que la porosidad alcance el umbral de 23.5%. Esto es consistente con la observación de que casi no existe liberación de gas de fisión al volumen libre para quemados menores de ~100 MWd/kgHM [37,38,39]. Dado que la temperatura en la periferia de la pastilla es relativamente baja, esta microestructura se mantendrá y no habrá una cantidad significativa de liberación de gas de fisión.

Para valores de porosidad superiores a ~24%, la fracción de poros abiertos se incrementa abruptamente y con ella aumenta la liberación de gas. Es importante destacar que la evolución de la fracción de poros abiertos depende únicamente del grado de porosidad total que alcance el combustible bajo irradiación. Esto significa que, para quemados en la zona periférica tales que la porosidad se mantenga por debajo de ~24 %, no llegan a abrirse los canales para que el gas de fisión sea liberado. La Figura II. 18. muestra la fracción de poros abiertos en función de la profundidad en la pastilla, obtenida mediante simulación numérica [21], suponiendo una porosidad de 23.5% en la superficie de la pastilla. Se observa que la fracción de poros abiertos decrece hacia el interior de la pastilla y es casi despreciable pasando los primeros 20 μm , limitándose la zona venteadada a unos pocos micrones desde el borde. Como resultado de esto, sólo el gas contenido en una región de la periferia de la pastilla aportará gas al volumen libre y

esto sucederá si el quemado local supera los 250 MWd/kgHM, o en forma equivalente, si la porosidad local es superior a 24%.

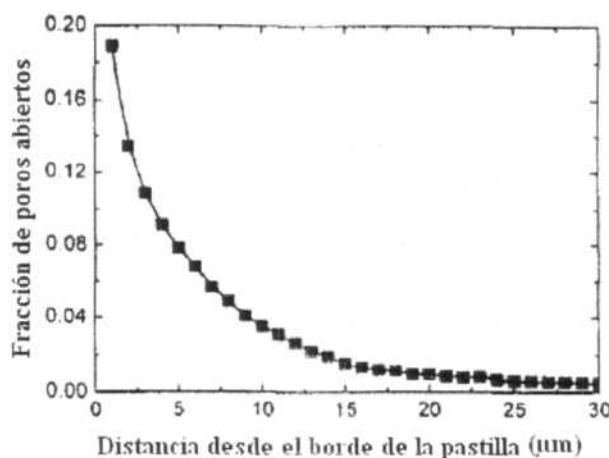


Figura II. 18. Fracción de poros abiertos en función de la distancia desde el borde para una pastilla con una porosidad de 23.5% en su superficie [21]

II.6. Conclusiones

En todo este capítulo se ha tratado de describir los principales factores que intervienen en la formación y evolución de la estructura de alto quemado en el combustible bajo irradiación. Como características principales se pueden nombrar la disminución de gas de fisión disuelto en la matriz, el aumento de la porosidad y la disminución del tamaño de grano. Debido a la complejidad del sistema y al gran número de parámetros que intervienen en la irradiación del combustible, aún no se ha logrado una descripción completa de los mecanismos de formación de la HBS. Los experimentos realizados con material irradiado y la información obtenida mediante diversas técnicas de observación y análisis han permitido hasta el momento identificar las principales características de la microestructura de la zona de alto quemado de la pastilla combustible. Surge en este punto la necesidad de elaborar un modelo que relacione la acumulación de gas en los poros de zona periférica con los demás fenómenos concomitantes.

La restricción mecánica por la interacción entre la pastilla y la vaina provoca un efecto limitante en el incremento de la porosidad. A modo de ejemplo, mencionemos

que en la zonas completamente reestructuradas con quemados locales mayores a 250 MWd/kgHM, la porosidad puede superar el 20% en ausencia de contacto mientras que, ante la presencia de PCMI, no supera el 15% [40,41].

III. MODELO DE POROSIDAD Y LIBERACIÓN DE GAS

III.1. Introducción

Se han propuesto varias hipótesis para explicar la reestructuración observada en la pastilla de UO_2 para altos quemados. Algunos autores han atribuido este proceso a la disminución de posibles sitios de recristalización en el material debido a la interacción con pares de vacancias e impureza (Rest y Hofman) [42] o con burbujas de gas de fisión (Rest) [43]. Otros investigadores han propuesto que la reestructuración es causada por la acumulación de la energía almacenada en el material debido al daño por irradiación (Thomas) [44], o por esfuerzos que se producen como resultado de un exceso de presión de gas (Matzke) [26], o por fenómenos de inestabilidad (Kinoshita) [18].

Los mecanismos que intervienen en su formación todavía no han sido explicados completamente y existen controversias entre los distintos autores. El modelo de porosidad y de liberación de gas que se presentará en las próximas secciones no tiene como finalidad describir el fenómeno de reestructuración, sino comprender, analizar y cuantificar dos de sus características más importantes como son el comportamiento de los gases de fisión (la disminución en la concentración de gas retenido en la matriz, su tendencia a ser almacenado dentro de los poros y su posible liberación al volumen libre) y el de los poros (el incremento de la porosidad y la evolución de su densidad) para todo el rango que se conoce como de alto quemado, comprendido entre 60 y 300 MWd/kgHM. Estos dos aspectos están íntimamente relacionados y dependen de un gran número de factores. En particular ambos muestran un cambio de comportamiento cuando se alcanza un quemado de aproximadamente 100 MWd/kgHM. Por este motivo, emplearemos un esquema, al que nos referiremos como *primer modelo*, para describir los fenómenos que ocurren en el rango de quemado comprendido entre 60 y 100 MWd/kgHM, en tanto que para quemados superiores (>100 MWd/kgHM) usaremos un esquema diferente, al que designaremos como *segundo modelo*.

III.2. Crecimiento de un poro en equilibrio térmico

Un poro se encuentra en equilibrio mecánico dentro del material cuando la presión interna P_p debida a los gases encerrados en él equilibra a la suma de la tensión superficial más la presión hidrostática P_h provocada por las tensiones externas. Para un poro esférico de radio R_p , la condición de equilibrio es:

$$(3) \quad P_p = \frac{2\gamma}{R_p} + P_h$$

donde γ es la energía de superficie. P_p varía debido a la captura de los átomos de gases nobles (Xe y Kr) que se generan por fisión, y a la captura de vacancias. El equilibrio mecánico es controlado por el flujo de defectos hacia el poro que proveen el volumen adicional necesario para su relajación y le permite contrarrestar la sobre presión generada por la incorporación de átomos de gas de fisión. En general, se cumple que:

$$(4) \quad P_p = \frac{2\gamma}{R_p} + \sigma_{rr}(R)$$

donde $\sigma_{rr}(R)$ es la componente radial del campo de tensiones medida sobre la superficie del poro. Cuando el poro se encuentra en equilibrio con el medio que lo rodea, se cumple que $\sigma_{rr} = P_h$. En caso contrario, se produce un campo de tensiones alrededor del poro que favorece la difusión de defectos puntuales hacia él. La ecuación de difusión en condiciones estacionarias y con condiciones de contorno adecuadas, permite obtener la concentración $C(r)$ de cada defecto en la zona que circunda al poro, en función de la distancia a su centro. El flujo J de defectos que llega a la superficie del poro se obtiene de:

$$(5) \quad J = -D \left. \frac{dC}{dr} \right|_{R_p}$$

donde D es el coeficiente de difusión del defecto puntual en la matriz del combustible. Efectuando algunas consideraciones (el radio del poro, R_p , es mucho menor que el de su zona de influencia, P ; todos los defectos que se generan en dicha zona son atrapados por el poro), se llega a [4]

$$(6) \quad J = -D \left(\frac{C_{bulk} - C_{sup}}{R_p} \right)$$

donde C_{bulk} es la concentración del defecto suficientemente lejos del poro ($C_{bulk} = C(P)$) y C_{sup} es la concentración en la superficie del poro ($C_{sup} = C(R_p)$). La velocidad de absorción del defecto en la superficie del poro está dada por

$$(7) \quad -4\pi R_p^2 J = 4\pi R_p D (C_{bulk} - C_{sup}) = 4\pi R_p D \Delta C_{def}$$

donde $\Delta C_{def} = C_{bulk} - C_{sup}$

Se considera que la velocidad con que varía el volumen de un poro es igual a la diferencia entre las velocidades con que las vacancias e intersticiales son absorbidos. Cada defecto contribuye a incrementar (en el caso de una vacancia) o a contraer (en el caso de un intersticial) el volumen de un poro en un volumen igual al de cada uno de éstos. Las tasas de absorción se rigen por la ecuación (6); el volumen asociado a las vacancias e intersticiales es aproximadamente igual al volumen por átomo de uranio en UO_2 , esta es $\Omega = 4.09 \times 10^{-29} \text{ m}^3$. Entonces,

$$(8) \quad \frac{d}{dt} \left(\frac{4}{3} \pi R_p^3 \right) = \Omega \left[4\pi R_p D^v \Delta C^v - 4\pi R_p D^i \Delta C^i \right]$$

donde $D^{v/i}$ es el coeficiente de difusión de vacancias o intersticiales y $\Delta C^{v/i}$ es la diferencia de concentraciones de vacancias o intersticiales entre el límite de la zona de influencia del poro y su superficie. Entonces, la velocidad con que el poro cambia de radio esta dada por:

$$(9) \quad \frac{dR_p}{dt} = \frac{\Omega}{R_p} \left[D^v \Delta C^v - D^i \Delta C^i \right]$$

Si un poro estuviera en equilibrio en un sólido libre de tensiones, efectuando consideraciones termodinámicas podría obtenerse la concentración de vacancias en la superficie del poro [4]. La fracción de sitios X^v con ese defecto en la red del cristal, estaría dada por

$$(10) \quad X^v = \frac{N^v}{N^v + N} = e^{\frac{S_v}{K}} e^{-\frac{h_v}{KT}}$$

donde N^v es la cantidad de sitios de la red con vacancias, N la cantidad de átomos en el cristal, S_v es el exceso de entropía en la formación de la vacancia y h_v es la entalpía de formación vacancia, K la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta. En

un sólido no sometido a presión, la entalpía h_v puede ser sustituida por la energía de formación de una vacancia ε_v .

En cambio, en el caso de un poro que no está en equilibrio mecánico, existe un campo de tensiones alrededor provocado por el exceso de presión de gas acumulado. Definimos esta sobre presión $\Delta\zeta$ como [45]

$$(11) \quad \Delta\zeta = P_p - \frac{2\gamma}{R_p} - P_h$$

Ahora, la entalpía de formación de una vacancia está dada por

$$(12) \quad h_v = \varepsilon_v + \Delta\zeta\Omega$$

donde, además de la energía de formación de la vacancia, interviene la energía necesaria para crear la vacancia llevando un átomo desde el interior del cristal a la superficie, en contra de la sobre presión $\Delta\zeta$, dando lugar a un cambio de volumen que se estima igual al volumen atómico Ω . Remplazando (12) en (10), se obtiene

$$(13) \quad X^v = e^{\frac{S_v}{K}} e^{-\frac{\varepsilon_v}{KT}} e^{-\frac{\Delta\zeta\Omega}{KT}}$$

Los dos primeros factores del segundo miembro de (13) corresponden a la fracción de vacancias en equilibrio a presión cero. Esto equivale a

$$(14) \quad X^v(\Delta\zeta) = X^v(0) \exp\left(-\frac{\Delta\zeta\Omega}{KT}\right)$$

La concentración de vacancias se relaciona con la fracción de sitios mediante

$$C^v = \frac{N^v}{V} = \frac{N^v}{(N^v + N)\Omega} = \frac{X^v}{\Omega}. \text{ Entonces, la concentración de vacancias en la}$$

superficie de la burbuja está dada por

$$(15) \quad C^v = C_{eq}^v e^{-\frac{\Delta\zeta\Omega}{KT}}$$

Para evaluar la concentración de intersticiales se emplean argumentos similares, con la única salvedad del signo del término que expresa el cambio de volumen al crear el defecto

$$(16) \quad C^i = C_{eq}^i e^{\frac{\Delta\zeta\Omega}{KT}}$$

Para calcular la sobre presión en el interior del poro suponemos que en su interior es válida la ecuación de Van der Waals y que el gas que lo ocupa es Xe. Entonces,

$$(17) \quad P_p \left(\frac{4}{3} \pi R_p^3 - \omega_{Xe} N_p \right) = N_p K T$$

donde ω_{Xe} es la constante Van der Waals para el Xe ($\approx 8.5 \times 10^{-29} \text{ m}^3/\text{átomo}$), y N_p es la cantidad de átomos de gas de fisión contenida en el poro.

Luego, sustituyendo (15) y (16) en (9) y considerando la población de defectos en el material bajo equilibrio térmico⁽¹⁾, se obtiene

$$(18) \quad \frac{dR_p}{dt} = \frac{\Omega}{R_p} \{ D_{gr}^v [C_{eq}^v - C_{eq}^v \exp(-\frac{\Delta\zeta\Omega}{KT})] - D_{gr}^i [C_{eq}^i - C_{eq}^i \exp(\frac{\Delta\zeta\Omega}{KT})] \}$$

Reemplazando la concentración en volumen $C^{v,i}$ por la concentración fraccional $X^{v,i} = \Omega C^{v,i}$, se tiene

$$(19) \quad \frac{dR_p}{dt} = \frac{1}{R_p} (D^v X_{eq}^v (1 - \exp(-\frac{\Delta\zeta\Omega}{KT})) - D^i X_{eq}^i (1 - \exp(\frac{\Delta\zeta\Omega}{KT}))) \quad (\text{cambio})$$

que representa la evolución del radio poro por efecto de la sobre presión interior y del flujo de defectos puntuales hacia su superficie, considerados en equilibrio térmico.

III.3. Crecimiento de una población de poros

En el combustible irradiado, existe una población de poros con una distribución de tamaños [46]. Sin embargo, por simplicidad, el tratamiento que se presenta a continuación supone que todos los poros tienen el mismo tamaño, que se elige igual al valor medio de los tamaños observados. Bajo esta suposición, las ecuaciones (11), (17) y (19) describen adecuadamente el crecimiento o contracción de un poro aislado.

Para caracterizar a la población de poros, se requieren dos parámetros: la porosidad (σ), esto es, la fracción del volumen de los poros con respecto al volumen total de la matriz de UO_2 , y la densidad de poros (n_p), que representa el número de poros por unidad de volumen del combustible. A continuación se describirán los parámetros y fórmulas de ajuste consideradas en todo el rango de alto quemado, luego las utilizadas para el primer modelo comprendido en el rango de quemado de 60 a 100 MWd/kgHM y luego se desarrollarán las consideraciones tomadas en el segundo modelo para quemados superiores a 100MWd/kgHM.

¹ La influencia de la irradiación sobre los parámetros físicos del problema será analizada en la sección III.4

III.4. Parámetros y fórmulas de ajuste en todo el rango de alto quemado

Para el cálculo de la sobre presión $\Delta\zeta$ (11), tanto en el primer modelo como en el segundo, la presión interna en los poros se obtiene a partir de (17)

$$(20) \quad P_p(\sigma - \omega_{xe}c_p) = c_pKT$$

donde hemos usado que $c_p = N_p n_p$ es la concentración de gas de fisión contenido en los poros por unidad de volumen del material. El término de la presión hidrostática (P_h) no se mantiene constante, sino que aumenta debido a la presión que ejerce el combustible sobre la superficie de los poros. Ésta es causada por varios factores como hinchado del combustible, la existencia de interacción entre pastilla-vaina y por la presión causada por la liberación de gas a medida que aumenta el quemado [47]. Para la presión hidrostática se ajustó la expresión (ver Apéndice 4):

$$(21) \quad P_h = (70000 Bu + 2800000) - 1000000 PCMI \text{ Pa}$$

Donde se considera la interacción o no con la vaina (con $PCMI=0$ ó $PCMI=1$, respectivamente). Suponiendo que los poros son esferas de radio R_p la densidad de poros (n_p) y la porosidad (σ) se relacionan en todo el rango de quemado por

$$(22) \quad n_p = \frac{3\sigma}{4\pi R_p^3}$$

Para describir la evolución del gas de fisión se considera que la concentración de Xe producido, c_{prod} , es proporcional al quemado del combustible [21] y se puede expresar como

$$(23) \quad c_{prod} = 1.46 \times 10^{-2} Bu$$

La concentración de Xe en la matriz de UO_2 se expresa en función del quemado local, Bu , y del quemado umbral establecido para el comienzo de la HBS, mediante la siguiente ecuación

$$(24) \quad c_{matriz} = 1.46 \times 10^{-2} \left(\left(\frac{1}{\alpha} \right) + \left(Bu_{umbral} - \left(\frac{1}{\alpha} \right) \right) e^{-\alpha(Bu - Bu_{umbral})} \right)$$

donde $\alpha=0.058$ es una constante de ajuste [21].

III.5. Parámetros y fórmulas de ajuste del primer modelo

A continuación se describen algunos parámetros físicos que intervienen en el modelo, para los cuales se desarrollaron sendas fórmulas empíricas.

En el rango de quemado que comprende el *primer modelo* ($60 < Bu < 100$ MWd/kgHM), la porosidad total σ se describe empleando una relación empírica que depende de la porosidad inicial (σ_i), del quemado local (Bu) y de la existencia o no de PCMI (ver Apéndice 2).

$$(25) \quad \sigma = \left(\frac{(0.019 + 0.008PCMI)Bu}{1 - 0.0131 \times Bu + 5.7 \times 10^{-5} Bu^2} \right) - (0.0297 - \sigma_i)$$

La porosidad inicial es tomada como aquella que el combustible alcanza durante el quemado de base (hasta ~ 60 MWd/kgHM), es decir hasta llegar al umbral de formación de la nueva microestructura. Su valor está comprendido entre 3 y 6%, dependiendo de las condiciones de fabricación y del quemado de base.

En este rango de quemado, el poro sufre un pequeño incremento de tamaño [20] Para expresar su evolución con el quemado, se ajustó la expresión (ver Apéndice 3)

$$(26) \quad R_p = (0.003Bu + 0.43)10^{-6} \mu m$$

En el rango de quemado correspondiente al primer modelo, la porosidad abierta no contribuye significativamente a la liberación de gas. La concentración de gas liberado c_{lib} en wt% resulta muy pequeña y se puede expresar constante tomando el valor (ver Apéndice 5)

$$(27) \quad c_{lib} = 1.6 \times 10^{-6}$$

III. 6. Parámetros y consideraciones del segundo modelo

Las ecuaciones anteriores describirían perfectamente el estado de crecimiento de la porosidad dentro del combustible suponiendo un medio infinito y una gran separación entre los poros. Sin embargo, esto no es lo que sucede y debemos considerar dos factores:

- La presencia de una superficie libre.
- Las interacciones compuestas entre poros y también con la superficie libre.

III.6.1. Coalescencia entre poros y superficie libre

La consideración de la presencia de una superficie libre es importante pues ésta es la que produce los llamados poros ventilados o venteados, también denominados abiertos, esto es, poros que han liberado su contenido de gas al volumen libre de la barra combustible. Se ha examinado cómo se comportan los microporos en las caras de los granos de UO_2 durante la coalescencia y venteado desde los bordes de grano [46]. La presencia de bordes de grano tiene el efecto de que el sistema no es cerrado y, como consecuencia, todo poro comprendido en las regiones cercanas a las caras del grano dentro de un determinado rango suficientemente numeroso logrará intersecar a otros poros ya venteados o a los canales interconectados y se ventilarán después de un cierto período de crecimiento reduciendo la formación de nuevos poros en la cara del grano [48]. Considerando la liberación del gas retenido en el poro, si se examina la ecuación (19), puede observarse que bajo condiciones donde no hay una gran cantidad de gas para resistir el efecto de la tensión superficial, la acumulación de intersticiales y la emisión de vacancias producirá un fuerte efecto en la evolución del tamaño del poro.

La presencia de interacciones compuestas entre poros altera la distribución de la porosidad, dando lugar a poros más grandes que los que se podrían lograr con un crecimiento puro. Este fenómeno ya ha sido observado en la HBS [1,4,12,41] y en el estudio de las burbujas en los bordes de grano [19] (sección II 5). Un fuerte indicador de la coalescencia de los poros es la presencia de múltiples picos en la distribución de tamaños de poros y una disminución en la densidad de los mismos. Se han observado distribuciones bimodales y trimodales en la periferia de la pastilla [1], y han sido explicados usando el modelo de Chandrasekhar [49] y el de empaquetamiento de esferas rígidas de Torquato [50]. Estas teorías predicen que deberá ocurrir coalescencia cuando la porosidad excede $\approx 8-9\%$, que coincide con los datos observados experimentalmente.

En la HBS se observa un cambio en la evolución de los parámetros, como son la densidad de poros, el radio medio del poro y la porosidad al alcanzar un quemado de ≈ 100 MWd/kgHM, que corresponde a un valor de porosidad de $\approx 10\%$. Este cambio puede ocurrir sólo por dos procesos: coalescencia o venteado de poros o ambos sucesos juntos.

Estas interacciones compuestas están incluidas en el segundo modelo de porosidad. Considerando estas cuestiones, se introducen dos tipos de poros en el combustible: cerrados y abiertos o venteados. El estado de estos dos tipos de poros y su evolución en el tiempo puede ser caracterizado por un conjunto de cinco variables:

n_{pc} = Densidad numérica de poros cerrados (poros/mm⁻³)

c_{pc} = Concentración de gas de fisión en poros cerrados (atom/m⁻³)

σ_{pc} = Fracción de poros cerrados o porosidad cerrada (-)

n_{pv} = Densidad numérica de poros venteados (poros/mm⁻³)

σ_{pv} = Fracción de poros venteados o porosidad venteada (-)

donde los subíndices pc y pv representan a los poros cerrados y venteados respectivamente.

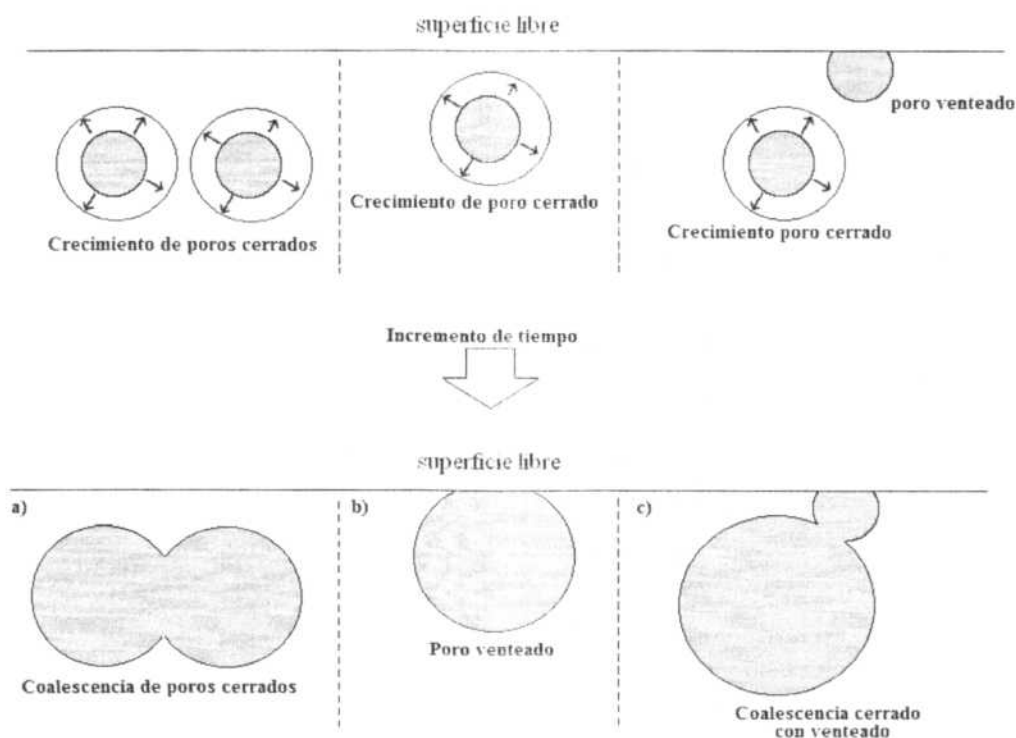


Figura III. 1. Las tres interacciones de primer orden consideradas entre los poros cerrados, poros abiertos y superficie libre, (a) coalescencia de dos poros cerrados, (b) venteo de un poro cerrado a través de la superficie libre y (c) venteo de un poro cerrado al unirse con un poro abierto.

Se ha desarrollado un método para calcular las interacciones entre el borde de grano y la región próxima a éste en el volumen con la formación y el crecimiento de la porosidad intergranular [45,51] utilizando un análisis dinámico basado en teorías de

probabilidad geométrica. Consideremos las interacciones que puede sufrir un poro cerrado al crecer: unirse con otro poro cerrado, con otro poro abierto o alcanzar la superficie libre. Cada uno de estos procesos tiene una probabilidad de ocurrencia y se introduce un conjunto de secciones geométricas diferenciales para describir los ritmos de cambio de estas interacciones. La *Figura III.1* muestra las interacciones compuestas de primer orden consideradas en el modelo propuesto.

La probabilidad de interacción instantánea entre un poro cerrado y los poros cerrados existentes a su alrededor, depende del radio medio de la porosidad cerrada, esto es:

$$(28) \quad S_1^* = \frac{4}{3} \pi (2R_{pc})^3 n_{pc}$$

donde el crecimiento del radio del poro está dado por la ecuación (19)

De la misma forma, la probabilidad de interacción instantánea entre un poro cerrado y los poros abiertos existentes a su alrededor puede ser calculada usando el radio medio de ambos, esto es:

$$(29) \quad S_2^* = \frac{4}{3} \pi (R_{pc} + R_{pv})^3 n_{pv}$$

En el caso de la interacción de un poro cerrado con la superficie libre, solamente los poros cerrados que se encuentran a una distancia menor de $2R_{pc}$ de la superficie libre podrán interactuar con ésta y en consecuencia la fracción de poros en condiciones de ventear (suponiendo que la distribución de estos es homogénea) puede escribirse como:

$$(30) \quad S_3^* = 2R_{pc} \left(\frac{S}{V} \right)$$

La relación superficie-volumen $\left(\frac{S}{V} \right)$ puede tomar valores comprendidos entre el correspondiente a una pastilla intacta y el de un grano completamente separado. En el primer caso (sin canales que permitan la liberación de gas) la relación superficie/volumen se obtiene considerando un cilindro de radio $R_{pastilla}$ y altura $h_{pastilla}$:

$$\left(\frac{S}{V} \right)_{pastilla} = \frac{2 \times (R_{pastilla} + h_{pastilla})}{R_{pastilla} \times h_{pastilla}}. \text{ En el otro extremo, una vez que se han}$$

interconectado los bordes de grano, la relación superficie/volumen se obtiene,

suponiendo un grano esférico aislado, de radio R_{grano} : $\left(\frac{S}{V}\right)_{grano} = \frac{3}{R_{grano}}$.

La sección de interacción S_i^* es la probabilidad geométrica total para interacción de un poro cerrado con otro del tipo "i", sin importar si ocurren además otras interacciones. Por ejemplo, S_1^* es la probabilidad de coalescencia entre dos poros cerrados, sin importar si estos, además, ventean o se juntan con otros ya venteados

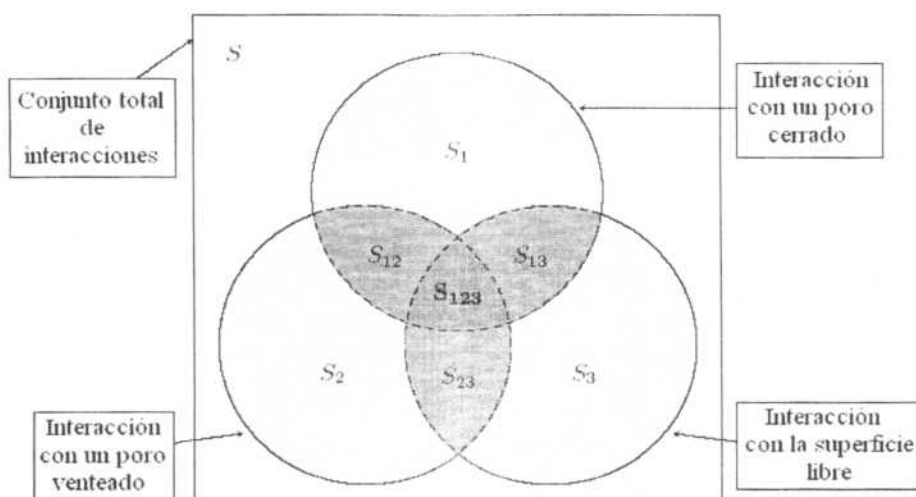


Figura III.2. Diagrama ilustrando las relaciones entre las distintas interacciones que puede sufrir un poro cerrado [45]

Si se quiere analizar y calcular las probabilidades de interacción de más altos órdenes que involucran a los poros cerrados (por ejemplo la probabilidad de que un poro cerrado se una a otro poro cerrado y además se una con un poro ya venteadado), se hace necesario calcular la probabilidad de cada una de estas interacciones por separado. Para esto, empleamos el diagrama de conjuntos de la de la Figura III. 2., que ilustra como estas expresiones pueden ser obtenidas a partir de las ecuaciones (28), (29) y (30). Las probabilidades de cada interacción, simple o compuesta, considerada en forma separada, pueden ser escritas de la siguiente manera

$$(31) \quad S_1 = S_1^* - S_{12} - S_{13} - S_{123}$$

$$(32) \quad S_2 = S_2^* - S_{12} - S_{23} - S_{123}$$

$$(33) \quad S_3 = S_3^* - S_{13} - S_{23} - S_{123}$$

$$(34) \quad S_{12} = S_1^* S_2^* - S_{123}$$

$$(35) \quad S_{13} = S_1^* S_3^* - S_{123}$$

$$(36) \quad S_{23} = S_2^* S_3^* - S_{123}$$

$$(37) \quad S_{123} = S_1^* S_2^* S_3^*$$

Las ecuaciones (31) a (37) describen la probabilidad de que un tipo específico de interacción ocurra. Por ejemplo, S_{23} indica la probabilidad de interacción entre un poro cerrado con otro poro venteado y con la superficie libre simultáneamente. Este esquema podría extenderse para describir un gran número de interacciones compuestas, sin embargo las probabilidades de interacciones de altos órdenes son muy pequeñas comparadas con las de órdenes menores, por lo tanto solamente serán tenidas en cuenta las interacciones hasta tercer orden.

Además de las ecuaciones (31) a (37), se requieren sus derivadas al considerar el cambio en los volúmenes de interacción durante un tiempo que corresponde a un incremento infinitesimal en el radio del poro y el cambio en la densidad de poros cerrados debido a los procesos de coalescencia. Luego, derivando las ecuaciones (31) a (37), se tiene

$$(38) \quad \frac{dS_1^*}{dt} = 32\pi R_{pc}^2 n_{pc} \frac{dR_{pc}}{dt} + \frac{4}{3}\pi(2R_{pc})^3 \frac{dn_{pc}}{dt}$$

$$(39) \quad \frac{dS_2^*}{dt} = 4\pi m_{pv}(R_{pc} + R_{cp})^2 \left(\frac{dR_{pc}}{dt} + \frac{dR_{pv}}{dt} \right)$$

$$(40) \quad \frac{dS_3^*}{dt} = 2 \frac{S}{V} \frac{dR_{pc}}{dt}$$

$$(41) \quad \frac{dS_{123}}{dt} = \frac{dS_1^*}{dt} S_2^* S_3^* + S_1^* \frac{dS_2^*}{dt} S_3^* + S_1^* S_2^* \frac{dS_3^*}{dt}$$

$$(42) \quad \frac{dS_{12}}{dt} = \frac{dS_1^*}{dt} S_2^* + S_1^* \frac{dS_2^*}{dt} - \frac{dS_{123}}{dt}$$

$$(43) \quad \frac{dS_{13}}{dt} = \frac{dS_1^*}{dt} S_3^* + S_1^* \frac{dS_3^*}{dt} - \frac{dS_{123}}{dt}$$

$$(44) \quad \frac{dS_{23}}{dt} = \frac{dS_2^*}{dt} S_3^* + S_2^* \frac{dS_3^*}{dt} - \frac{dS_{123}}{dt}$$

$$(45) \quad \frac{dS_1}{dt} = \frac{dS_1^*}{dt} - \frac{dS_{12}}{dt} - \frac{dS_{23}}{dt} - \frac{dS_{123}}{dt}$$

$$(46) \quad \frac{dS_2}{dt} = \frac{dS_2^*}{dt} - \frac{dS_{12}}{dt} - \frac{dS_{23}}{dt} - \frac{dS_{123}}{dt}$$

(47)

$$\frac{dS_3}{dt} = \frac{dS_3^*}{dt} - \frac{dS_{13}}{dt} - \frac{dS_{23}}{dt} - \frac{dS_{123}}{dt}$$

donde los términos $\frac{dS_{ijk}}{dt}$ en las ecuaciones (38) a (44) describen la probabilidad diferencial de que un poro cerrado interactúe con los objetos i, j y k .

La *Tabla III.1* muestra todas las interacciones consideradas (poro cerrado con poro cerrado, poro cerrado con poro venteado, poro cerrado con superficie libre, y las de orden superior) y el efecto de cada una de éstas sobre la densidad numérica de poros cerrados y venteados como también en la concentración de gas de fisión liberado.

Tabla III.1. Interacciones y sus efectos en las variables que describen el estado de la porosidad (cerrada y venteada) y el gas liberado.

Interacción	Sección de interacción asociada	Efecto en las variables		
		n_{pc}	n_{pv}	c_{lib}
$(pc) \rightarrow (pc)$	S_1	Disminuye	No afecta	No afecta
$(pc) \rightarrow (pv)$	S_2	Disminuye	No afecta	Incrementa
$(pc) \rightarrow (sl)$	S_3	Disminuye	Incrementa	Incrementa
$(pc) \rightarrow (pc) \rightarrow (pv)$	S_{12}	Disminuye	No afecta	Incrementa
$(pc) \rightarrow (pc) \rightarrow (fs)$	S_{13}	Disminuye	Incrementa	Incrementa
$(pc) \rightarrow (pv) \rightarrow (fs)$	S_{23}	Disminuye	No afecta	Incrementa
$(pc) \rightarrow (pc) \rightarrow (pv) \rightarrow (sl)$	S_{123}	Disminuye	No afecta	Incrementa

(pc) representa la porosidad cerrada, (pv) representa la porosidad venteada y (sl) representa la superficie libre; la interacción entre dos poros cerrados se representa como $(pc) \leftrightarrow (pc)$. n_{pc} es la densidad numérica de poros cerrados, n_{pv} es la densidad numérica de poros venteados y c_{lib} es la concentración de gas de fisión liberado.

Teniendo en cuenta estas interacciones, podemos obtener un conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias que describen la evolución de las densidades numéricas n_{pc} y n_{pv} de poros cerrados y venteados, y el ritmo con que cambia el contenido de gas de los poros cerrados:

(48)

$$\frac{dn_{pc}}{dt} = -n_{pc}(\frac{1}{2} \frac{dS_1}{dt} + \frac{dS_2}{dt} + \frac{dS_3}{dt} + \frac{dS_{12}}{dt} + \frac{dS_{13}}{dt} + \frac{dS_{23}}{dt} + \frac{dS_{123}}{dt})$$

(49)

$$\frac{dn_{pv}}{dt} = n_{pc}(\frac{dS_3}{dt} + \frac{1}{2} \frac{dS_{13}}{dt})$$

(50)

$$\frac{dc_{pc}}{dt} = -c_{pc}(\frac{dS_2}{dt} + \frac{dS_3}{dt} + \frac{dS_{12}}{dt} + \frac{dS_{13}}{dt} + \frac{dS_{23}}{dt} + \frac{dS_{123}}{dt})$$

La ecuación (48) expresa una reducción en la densidad numérica de poros cerrados por efectos puramente térmicos.

La evolución de la porosidad total es determinada a partir de la ecuación (22), obteniendo:

$$(51) \quad \frac{d\sigma}{dt} = 4\pi R_p^2 n_p \frac{dR_p}{dt} + \frac{\sigma}{n_p} \frac{dn_p}{dt}$$

Para describir la evolución de la porosidad abierta σ_{pv} se considera que ésta depende únicamente de la porosidad total en la HBS [67]. La fracción de poros abiertos $Fracc_{pv}$ en función de la porosidad total se expresa como (ver *Apéndice 5*)

$$(52) \quad Fracc_{pv} = (0.9542) - 0.94e^{(-1.339 \times 10^{-15} (100\sigma_p)^{0.46})}$$

Luego, la porosidad venteada se expresa como

$$(53) \quad \sigma_{pv} = Fracc_{pv} \sigma$$

La porosidad cerrada σ_{pc} se expresa como la diferencia entre la porosidad total y la venteada

$$(54) \quad \sigma_{pc} = \sigma - \sigma_{pv}$$

La concentración de Xe retenido en los poros cerrados, c_{pc} , se expresa en términos del total de Xenón producido por efecto de la irradiación, del retenido en la matriz y del liberado en la forma

$$(55) \quad c_{pc} = c_{prod} - (c_{matriz} + c_{lib})$$

Como se mostró en la sección II.5 (comportamiento del Xenón), para quemados mayores a 100 MWd/kgHM (segundo modelo), la matriz del combustible retiene una concentración pequeña y aproximadamente constante de xenón (≈ 0.3 wt%). Entonces, en ese rango podemos considerar que $\frac{dc_{matriz}}{dt} = 0$, y la velocidad de variación de la concentración de gas de fisión dentro de un poro se puede describir como:

$$(56) \quad \frac{dc_{pc}}{dt} = \frac{dc_{prod}}{dt} - \frac{dc_{lib}}{dt}$$

La variación temporal en la concentración de Xe se expresa mediante $\frac{dc_{prod}}{dt}$ que se infiere de (23) donde la única variable dependiente del tiempo es el quemado,

que se calcula a partir de (1). Entonces, resulta

$$(57) \quad \frac{dc_{prod}}{dt} = y \cdot F$$

donde y representa la producción de Xe por evento de fisión.

La velocidad de liberación de gas está dada, a menos del signo, por el segundo miembro de la ecuación (50), en la que están contemplados los diversos mecanismos que conducen al venteo de gas. Así,

$$(58) \quad \frac{dc_{lib}}{dt} = c_{cp} \left(\frac{dS_2}{dt} + \frac{dS_3}{dt} + \frac{dS_{12}}{dt} + \frac{dS_{13}}{dt} + \frac{dS_{23}}{dt} + \frac{dS_{123}}{dt} \right)$$

Estas ecuaciones son las que describen la evolución del sistema en el segundo modelo. Ellas forman un conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias acopladas donde los parámetros son fuertemente dependientes del tiempo. Sin embargo, bajo irradiación, además de las consideraciones tenidas en cuenta en lo referente a la densidad de fisiones, se deben tener en cuenta dos nuevos tipos de fenómenos que afectan al comportamiento del radio del poro:

1. La evolución de la población de defectos puntuales inducidos por irradiación, el efecto de estos en la velocidad de crecimiento del poro, y la influencia de la irradiación en la autodifusión.
2. El transporte de gas de fisión hacia los poros.

III. 7. Población de defectos puntuales inducidos por irradiación

En general se puede dividir la población de defectos puntuales en dos clases distintas: (1) defectos en equilibrio térmico, que son dependientes de la temperatura y la estequiometría, y (2) defectos inducidos por irradiación, que son dependientes de la tasa de fisiones. En el UO_2 , se producen defectos puntuales tanto de oxígeno como de uranio pero el factor limitante para el crecimiento de la porosidad es la difusión de la especie más lenta, que para el caso son las vacancias e intersticiales de uranio [52]. En las secciones previas, en las ecuaciones donde interviene la población de defectos puntuales, se consideraron condiciones en equilibrio térmico. A continuación se considerarán los efectos inducidos por la irradiación.

Además de los defectos creados en la red del UO_2 por la activación térmica, la irradiación induce defectos que son producidos en un estado de no equilibrio. La evolución de estos bajo irradiación está controlada por tres principales procesos:

1. Una producción estable de pares de Frenkel desde la cascada de fisión inicial.
2. Una recombinación de los pares de Frenkel, esto es $v + i \rightarrow 0$.
3. Sitios preferenciales de nucleación presentes en la microestructura del combustible que pueden funcionar como trampas y sumideros, como los bordes de grano, las dislocaciones y la porosidad.

Para calcular la concentración de defectos inducidos por irradiación C_{irr} de uranio puede usarse la teoría de la velocidad de concentración de defectos del modelo de Brailsford y Bullough [53]:

$$(59) \quad \frac{dC_{irr}^v}{dt} = \dot{F} z_s \Omega - \eta D_{gr}^i C_{irr}^v C_{irr}^i - \left. \frac{dC_{irr}^v}{dt} \right|_{sumideros}$$

$$(60) \quad \frac{dC_{irr}^i}{dt} = \dot{F} z_s \Omega - \eta D_{gr}^i C_{irr}^v C_{irr}^i - \left. \frac{dC_{irr}^i}{dt} \right|_{sumideros}$$

Aquí los supraíndices v e i denotan vacancias e intersticiales de uranio respectivamente. Estas ecuaciones describen la evolución de la concentración fraccional C_{irr}^v y C_{irr}^i cuando los procesos 1 a 3 antes mencionados están operando. El primero de los términos $\dot{F} z_s \Omega$ es el ritmo estable de producción de pares de Frenkel. Aquí $\dot{F}$ es la tasa de fisiones, z_s es el número estable de pares de Frenkel que se crean por cada evento de fisión en el combustible y Ω es el volumen de una celda de UO_2 ($\approx 4.09 \times 10^{-29} \text{ m}^3$).

El segundo término $\eta D_{gr}^i C_{irr}^v C_{irr}^i$ describe la recombinación estable de la población de pares de Frenkel resultante de la cascada de fisión inicial. La velocidad en el cambio de concentración de los defectos puntuales debido a la recombinación de pares de Frenkel es:

$$(61) \quad \frac{dC_{irr}^v}{dt} = k_{rec}^v C_{irr}^v C_{irr}^i$$

$$(62) \quad \frac{dC_{irr}^i}{dt} = k_{rec}^i C_{irr}^v C_{irr}^i$$

y

$$(63) \quad k_{rec}^{v,i} = \eta D_{gr}^i$$

Siendo la constante de recombinación $\eta = \frac{4\pi l_{rec}}{\Omega}$, tomando l_{rec} como la longitud de recombinación (0.1-0.5 nm). Es de señalar que el ritmo de recombinación de los pares de Frenkel es dependiente del comportamiento de la difusión de los intersticiales y vacancias. Consecuentemente, la recombinación depende del movimiento de las especies más rápidas, considerando los defectos de uranio son los intersticiales de uranio [52]. Como puede observarse en (63), la constante que mide la velocidad de recombinación depende del coeficiente de difusión en el grano de los intersticiales D_{gr}^i

El último término en (59) y (60), dado por $\left. \frac{dC_{irr}^{v,i}}{dt} \right|_{sumideros}$ describe la

acumulación de los defectos en distintos sumideros de la microestructura como pueden ser, en principio los bordes de grano, las dislocaciones y las superficies de poros y burbujas. En este modelo no se considera la contribución de las dislocaciones ya que en los granos de la HBS su concentración es muy baja [54,55]. Tampoco se tendrá en cuenta el efecto de los bordes de grano ya que es probable que la difusión de vacancias sea rápida y, como consecuencia, la difusión de los defectos puede ser adecuadamente descripta si se considera solo el gradiente de defectos desde una región cercana al poro. Según [4], esto puede ser calculado como:

$$(64) \quad \left. \frac{dC_{irr}^{v,i}}{dt} \right|_{poros} = 4\pi R_{pc} n_{pc} (D_{irr}^{v,i} C_{irr}^{v,i})$$

donde R_{pc} y n_{pc} son el radio medio y la densidad numérica de los poros cerrados.

En cuanto a los coeficientes de difusión, a bajas temperaturas ($T_k < 1000^\circ K$) predomina el término atómico [56] y dependen linealmente de la tasa de fisiones:

$$(65) \quad D_{acel}^{v,i} = a_{v,i} \dot{F}$$

donde el factor $a_{v,i}$ es la constante de aceleración de la difusión bajo irradiación para vacancias e intersticiales. Para la autodifusión del uranio en UO_2 se toma igual a $a_u = 1.2 \times 10^{-39} m^5$. Combinando la contribución atómica y la activación térmica, se tiene para los coeficientes de difusión de las vacancias e intersticiales de uranio:

$$(66) \quad D_{irr}^{v,i} = D_0^{v,i} \exp\left(\frac{\Delta H_{v,i}}{KT}\right) + a_{v,i} \times F$$

donde $D_0^{v,i}$ es el factor pre-exponencial del coeficiente de difusión, $\Delta H_{v,i}$ es la entalpía de difusión, K es la constante de Boltzmann y T es la temperatura absoluta.

III.8. Aspectos computacionales del modelo

El modelo de porosidad y liberación de gas es un programa que fue creado para formar parte de una subrutina del código DIONISIO [9], desarrollado en FORTRAN 90, por lo este lenguaje fue el seleccionado para programar el modelo para facilitar su posterior inserción en el código principal. El programa consta de unas 380 líneas. El tiempo utilizado para recorrer una historia de quemado de 60 a 300 MWd/kgHM con 5×10^6 iteraciones es de aproximadamente 2 seg., utilizando un procesador Intel Core i3 de 3.3 GHz de frecuencia. El incremento de tiempo usual entre cada paso en la ejecución corresponde a 100 seg. y la salida de los datos se realizaron cada 100 pasos, aunque este último parámetro es a total elección del usuario.

IV. RESULTADOS DEL MODELO

IV.1. Parámetros de salida

El modelo permite analizar y cuantificar en la zona rim los principales parámetros que rigen el comportamiento de la porosidad y la liberación de gases de fisión para todo el rango de alto quemado (60 a 300 MWd/kgHM) y temperaturas que puede alcanzar la región mas exterior del combustible, comprendidas entre 300 y 600°C.

Los resultados gráficos del modelo de porosidad y liberación de gas de fisión se muestran en las *Figuras IV.1 y IV.2* donde se utilizaron una serie de parámetros que se mantienen fijos durante la corrida del programa (*Tabla IV.1*) y parámetros variables con las condiciones iniciales (*Tabla IV.2*).

A continuación en la *Tabla IV.1* se describirán los parámetros que se mantienen constantes en los cálculos

Tabla IV. 1. Valores de los parámetros usados en los cálculos en SI de unidades

$K = 1.3806504 \times 10^{-23}$	Constante de Boltzmann. [58]
$\Delta H_v = 1.602176462 \times 10^{-19}$	Incremento Entalpía vacancias. [18]
$\Delta H_i = 1.602176462 \times 10^{-19}$	Incremento Entalpía intersticiales. [18]
$l_{rec} = 0.1 \times 10^{-9}$	Longitud de recombinación. [48]
$z_s = 10^5$	Producción estable de pares de Frenkel. [18]
$D_0^v = 1.0 \times 10^{-7}$	Coefficiente pre-exponencial de dif. vacancia. [12]
$D_0^i = 1.0 \times 10^{-8}$	Coefficiente pre-exponencial de dif. intersticial. [12]
$a_v = 1.2 \times 10^{-39} \text{ m}^5$	Constante de aceleración de difusión vacancias. [55]
$a_i = 1.2 \times 10^{-39} \text{ m}^5$	Constante de aceleración de difusión intersticial. [55]
$\Omega = 4.09 \times 10^{-29}$	Volumen celda de combustible. [57]
$\gamma = 1$	Energía superficial. [58]
$Vol_{Xe} = 8.5 \times 10^{-30}$	Volumen átomo de Xenón. [4]
$Dens_{UO2} = 10.96$	Densidad del dióxido de uranio. [4]

En la *Tabla IV.2* se muestran los valores iniciales de las variables utilizadas

Tabla IV.2. Valores iniciales de las variables usadas en los cálculos en SI de unidades	
$C_{vac} = 2.1935 \times 10^{-4}$	Concentración de vacancias. [18]
$C_{inster} = 8.8560 \times 10^{-15}$	Concentración de intersticiales. [18]
$C_{vac}^{sum} = 2.1467 \times 10^{-12}$	Concentración de vacancias en sumideros.
$C_{inters}^{sum} = 4.2527 \times 10^{-22}$	Concentración de intersticiales en sumideros.
$R_{pc} = 0.63 \times 10^{-6}$	Radio de poro cerrado. [19]
$R_{pv} = 0.63 \times 10^{-6}$	Radio de poro venteado. [19]
$Fracc_{Sup} = 10^4$	Fracción de superficie. [58]
$Bu_{medio} = 40$	Quemado medio. [65]
$Bu_{umbral} = 60$	Quemado umbral. [65]
$\bullet$ $F = 10^{19}$	Densidad de fisiones. [55]
$T = 900\text{ K}$	Temperatura en la zona rim. [29]
$\sigma_{inicial} = 0.04$	Porosidad total inicial. [29]
$Xe_{liberado} = 0$	Xenón liberado. [12]
$N_{poro}^{gas} = 1.0703 \times 10^{26}$	Número de átomos de gas en la porosidad.

En la *Figura IV.1* se representan, en función del quemado local en la zona periférica, las predicciones del modelo sobre la evolución de la porosidad cerrada, abierta y total (IV.1. A), las densidades de poros cerrados y abiertos (IV.1.B), los radios medios de los poros cerrados y abiertos (IV.1.C) y la presión interior ejercida por el gas de fisión dentro del poro y la sobrepresión resultante de contrarrestar la presión hidrostática y tensión superficial (IV.1.D). Se utilizaron los parámetros y valores iniciales de las variables dados en las tablas IV.1 y IV.2. La línea punteada en cada uno de los gráficos indica el quemado local crítico, en torno a 98 MWd/kgHM, donde finaliza el primer modelo y comienza el segundo.

En el primer tramo de alto quemado (< 98MWd/kgHM) la fracción de poros abiertos y su velocidad de crecimiento son mucho menores que las de la porosidad cerrada. El modelo 1 predice que la totalidad de los poros presentes en la periferia de la pastilla están cerrados (las curvas que representan a las porosidades total y cerrada se superponen). A partir del quemado local crítico, el modelo 2 prevé un cambio en el comportamiento de la porosidad cerrada y abierta. Los fenómenos de coalescencia facilitan el venteo de poros y, como consecuencia, aumenta la pendiente de la curva de porosidad abierta y disminuye la de la porosidad cerrada. La porosidad total pasa a estar formada por poros de ambos tipos. Para valores muy altos de quemado, la porosidad

cerrada decrece, en tanto que la velocidad con que aumenta la porosidad abierta se incrementa aún más, al ser alimentada por la coalescencia de los poros cerrados que toman contacto con la superficie libre del combustible (ver *Figura IV.1.A*).

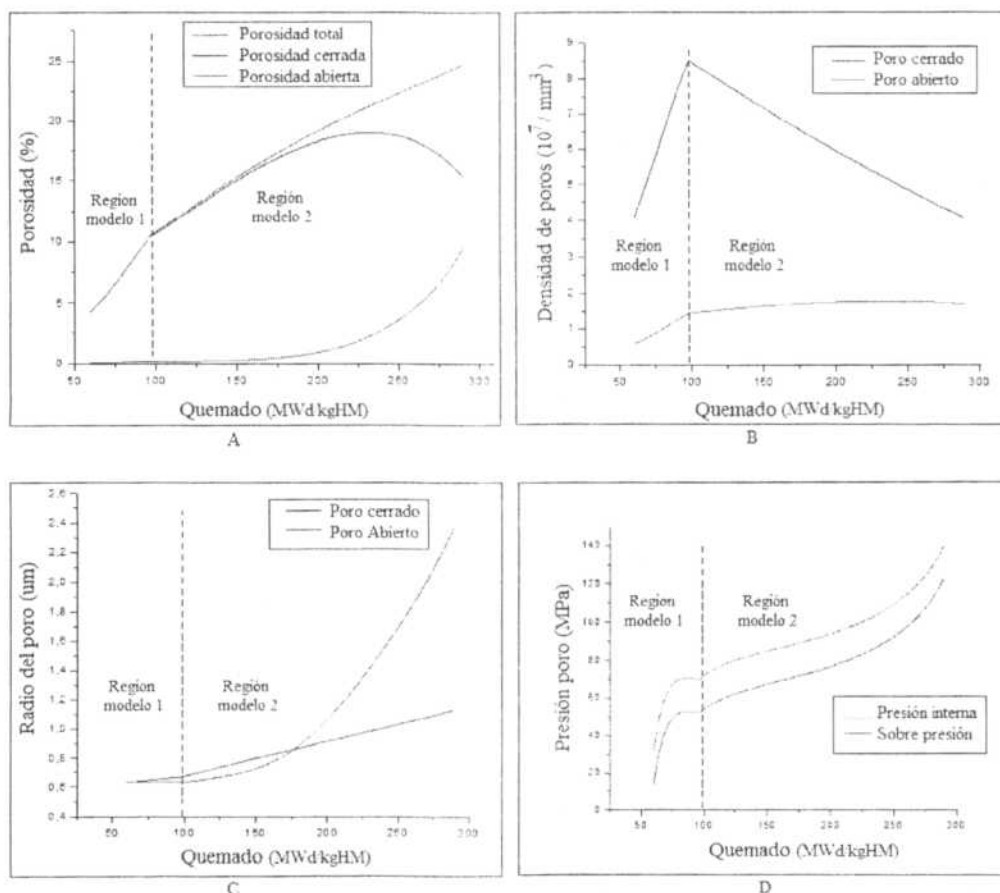


Figura IV. 1. Parámetros predichos por el modelo en función del quemado local: A) Porosidad total, porosidad cerrada y porosidad abierta. B) Densidad de poros cerrados y abiertos. C) Radio del poro medio cerrado y abierto. D) Presión interior y sobrepresión.

En lo que respecta a la evolución de la densidad de poros cerrados y abiertos (*Figura IV.1.B*), en la primera parte del modelo ambas crecen con el quemado, es decir, se forman nuevos poros a medida que avanza el proceso de cambio de microestructura. Entorno al quemado local crítico, se alcanza la máxima densidad de poros cerrados. Así, para altos valores de quemado local ($>120 \text{ MWd/kgHM}$), la máxima densidad de poros cerrados no se encuentra en la región más exterior de la pastilla, sino a unos pocos micrones hacia el interior del combustible, donde el quemado local alcance el valor crítico. Luego de superar este valor, la densidad de poros cerrados disminuye debido al

proceso de coalescencia. Esto es, con el quemado se incrementa la porosidad (mayor volumen ocupado por los poros) pero al unirse, disminuye el número de ellos por unidad de volumen. Para altos valores de quemado, la densidad de poros abiertos tiende a mantenerse constante.

En cuanto al radio medio de los poros, *Figura IV.1.C*, el modelo considera, en el primer rango de alto quemado, que el poro abierto no crece con el quemado por no existir la sobrepresión necesaria para promover su crecimiento. En esta parte del modelo el poro abierto sufre una leve contracción causada por las tensiones externas a su alrededor. Al alcanzar el quemado local crítico, el proceso de coalescencia con los poros cerrados genera un incremento en su volumen y el correspondiente incremento en el radio. En cuanto al tamaño del poro cerrado, éste crece lentamente en la primera parte del modelo. A partir del quemado local crítico, se incrementa la velocidad de crecimiento, el proceso de coalescencia con los poros venteados reduce la densidad de poros cerrados y genera un mayor aumento de la sobrepresión, favoreciendo su crecimiento, alcanzando un tamaño medio de 2-5 μm que se corresponde con la medida de los poros clase B, según la clasificación de la sección II.5.

En la *Figura IV.1.D* se muestran los valores de la presión interior ejercida por el gas de fisión dentro del poro y la sobrepresión resultante de contrarrestar la presión hidrostática y tensión superficial en función del quemado local predichos por el modelo para una temperatura de 900K .

Para el primer rango de alto quemado, al comienzo del proceso de reestructuración, existe un incremento abrupto de la sobre presión ejercida por el poro en el combustible. En este rango el comienzo de la liberación del gas de fisión retenido dentro del grano se aloja en los poros cerrados, siendo relativamente bajos en numero y en tamaño lo que provoca una fuerte presión en el interior del mismo, esta sobrepresión es el motor principal del crecimiento del poro que tiende a estabilizarse en torno al quemado local crítico donde se alcanza la máxima densidad de porosidad cerrada, luego para quemados superiores la baja densidad de poros y el descenso de la porosidad cerrada, esto es menor cantidad de poros y menor volumen de estos en el combustible logran que la presión en el interior de los mismos vuelva a incrementarse rápidamente.

En la *Figura IV.2.A*. se muestran los valores de las concentraciones de vacancias e intersticiales relativa o fraccional en función del quemado local predichos por el modelo para una temperatura de 900K

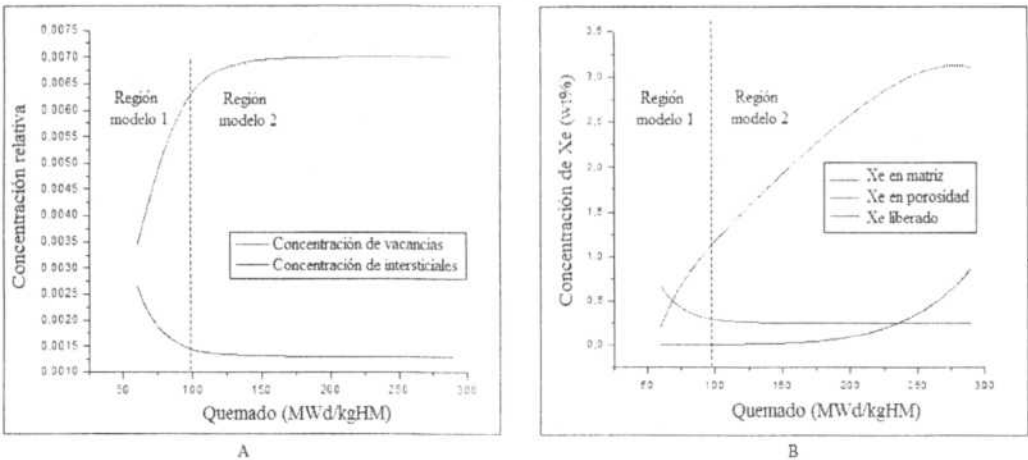


Figura IV. 2. Parámetros predichos por el modelo en función del quemado local: A) Concentración relativa de defectos puntuales. B) Concentración de Xe en matriz, en la porosidad y liberado.

En el volumen próximo a la superficie del poro, aumenta la concentración de vacancias y disminuye la de intersticiales. Ambos defectos evolucionan rápidamente al comienzo de la formación de la nueva microestructura. A medida que aumentan el tamaño de los poros, la porosidad y la densidad de poros, la región cercana a la superficie de estos alcanza una alta concentración de vacancias y disminuye significativamente la concentración de intersticiales. Luego de superar el quemado local crítico, cuando la región está completamente reestructurada, las concentraciones de defectos tienden a mantenerse constantes.

En la *Figura IV.2.B*, se muestran los resultados del modelo de la evolución de la concentración de Xe retenido en la matriz, retenido en la porosidad y liberado al volumen libre en función del quemado local para $T=900\text{K}$. Para bajos quemados, al comienzo del proceso de formación de la nueva microestructura el Xe retenido en la matriz comienza a disminuir, esta pérdida de Xe aumenta la concentración que es retenida dentro de la porosidad cerrada. La poca interconexión de canales dentro de la estructura y la baja fracción de porosidad abierta hacen que la liberación de gas de fisión al volumen libre del combustible sea despreciable. A medida que aumenta el quemado, superando el quemado local crítico la creación de porosidad abierta empieza a generar un paulatino aumento en la liberación del gas que estaba retenido en la porosidad cerrada. Cuando el quemado local supera $\approx 120\text{ MWd/kgHM}$ la región se encuentra completamente reestructurada, la concentración de gas retenida en la matriz

tiende a mantenerse constante en torno a 0.3% y la cantidad de porosidad abierta aumenta rápidamente lo que conlleva a una mayor cantidad de gas liberado.

IV.2. Resultados del estudio paramétrico del modelo

El estudio paramétrico permite analizar la sensibilidad del modelo ante las variaciones de las magnitudes de interés. Mediante la variación sistemática de los parámetros del modelo, se obtienen resultados que equivalen a experimentos numéricos y ayudan a evaluar la calidad de la simulación.

El modelo que se desarrolló en este trabajo pasará a formar parte de un código más general de comportamiento de combustibles, DIONISIO, que verá así extendido su ámbito de validez hasta altos quemados. Previo a su incorporación, es necesario someter al nuevo programa (que será en el futuro una subrutina del programa general) a diferentes pruebas con el propósito de eliminar errores de programación o de modelización y los estudios paramétricos resultan de gran ayuda para estos fines.

Por otra parte, las simulaciones numéricas, por su versatilidad, hacen posible explorar la influencia de cada parámetro en rangos que exceden aquellos para los que se dispone de resultados experimentales. De este modo, los resultados numéricos pueden servir para anticipar, aunque sólo sea en forma cualitativa, propiedades y comportamientos que no fueron ensayados en la realidad.

En el caso que nos ocupa, es posible efectuar un ensayo numérico en el que se extiende el quemado medio hasta 100 MWd/kgHM a pesar de que jamás se ha alcanzado ese quemado en condiciones normales de operación.

En este trabajo se procedió a barrer una serie de parámetros como ser: la temperatura de operación en la pastilla, la tasa de fisiones, el quemado medio en el combustible y la relación superficie-volumen para luego analizar los resultados obtenidos.

En todos los casos las simulaciones se efectuaron suponiendo un mismo combustible de UO_2 y utilizando las constantes de la *Tabla IV.1* y las condiciones iniciales de la *Tabla IV.2* de la sección IV.1.

Las *Figuras IV.3.A. y B.* proporcionan perfiles de porosidad y quemado en función de la posición relativa en la pastilla, para diferentes valores del parámetro

quemado medio ($Bu_{medio} = 40, 50$ y 60 MWd/kgHM). Se consideró una temperatura del combustible de $T = 570K$.

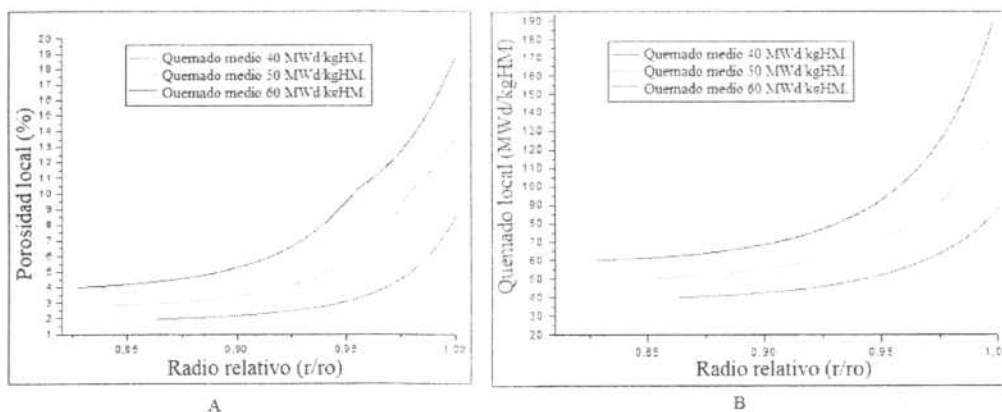


Figura IV. 3. A) Porosidad local en función de la posición relativa y el quemado medio. B) Quemado local en función de la posición relativa y el quemado medio.

Los perfiles de porosidad y de quemado local siguen un comportamiento muy similar, con un crecimiento marcado cerca del borde de la pastilla, y con un aumento al considerar quemados medios más altos. Se observa que en la región más exterior del combustible se alcanza un quemado local dos a tres veces superior al quemado medio del combustible, en concordancia con lo discutido en la sección II.2.

En la *Figura IV.4* se muestran los resultados del modelo en función del tiempo parametrizado con la densidad de fisiones, F (fisiones/ m^3s). Se realizaron los cálculos de la porosidad total, porosidad cerrada, porosidad abierta, concentración de gas de fisión retenido en la porosidad cerrada y gas liberado en la zona rim de un combustible de UO_2 en función del tiempo (t) de irradiación después del comienzo de la formación de la HBS, donde $t = 0$ corresponde al instante en que el combustible alcanza el umbral de formación de la nueva microestructura (en este caso se tomó como umbral 60 MWd/kgHM). En cada ejecución del programa se fue variando la densidad de fisiones, a la que se asignó valores desde 0.5×10^{19} f/ m^3s a 3×10^{19} f/ m^3s con un incremento de 0.5×10^{19} f/ m^3s entre una y otra. Se supuso una temperatura de $T = 750K$.

La *Figura IV.4.A* se refiere a la porosidad total. Las ejecuciones se extendieron el tiempo necesario para alcanzar una porosidad total superior al 20%. El cambio en las pendientes de cada curva corresponde a los tiempos donde se alcanza el quemado local crítico para cada ejecución (este cambio de comportamiento ha sido explicado en la

sección II.5 Comportamiento de la porosidad). La porosidad total esta compuesta por la suma de la porosidad cerrada y abierta en el material, la evolución en el tiempo para distintas densidades de fisiones se puede observar en la *Figura IV.4.B*.

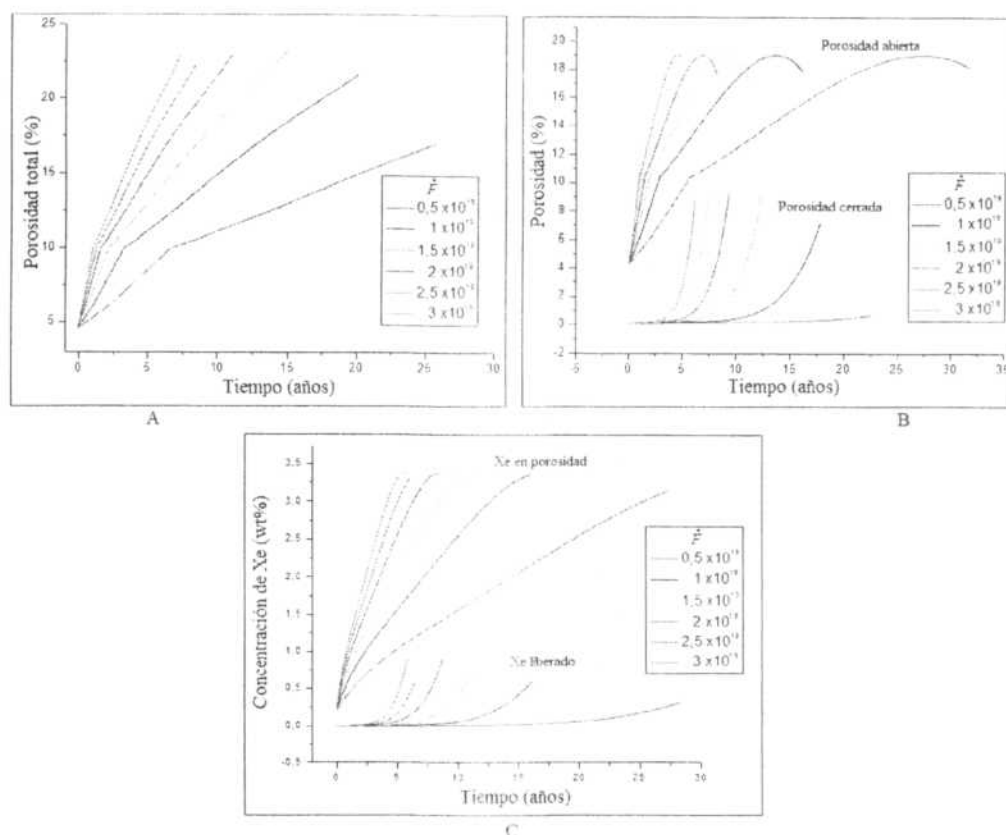


Figura IV. 4. Parámetros del modelo en función del tiempo y de la densidad de fisiones (F). A) Porosidad total. B) Porosidad cerrada y abierta. C) Concentración de Xe.

Se interpreta que el aumento en la densidad de fisiones provoca un aumento en el quemado local del combustible, incrementando la velocidad de formación de poros.

En lo que refiere al comportamiento de la concentración del gas de fisión, los resultados del modelo se muestran en la *Figura IV.4.C.*, donde se describe la evolución en el tiempo del Xe retenido dentro de los poros cerrados y el que es liberado al volumen libre por medio de los poros abiertos. La evolución de ambas concentraciones ante el aumento de la densidad de fisiones sigue un comportamiento similar al descrito en los casos de porosidad, esto es al aumentar la densidad de fisiones, aumenta la velocidad con que se alcanza una dada concentración de Xe. Los valores máximos alcanzados para la concentración de gas en los poros son de aproximadamente 3.4 %

con los parámetros y condiciones iniciales establecidas. En lo que se refiere a las concentraciones de Xe liberado, éstas se mantienen muy bajas para los primeros años y luego comienzan a aumentar cuando se alcanza el quemado local crítico en cada ejecución.

La temperatura tiene una influencia decisiva en los resultados del modelo. En las Figuras IV.5 y IV.6 se muestran los obtenidos para la porosidad cerrada, abierta y total, la densidad de poros, la sobrepresión interior en los poros cerrados, el radio medio de los poros cerrados y abiertos, la evolución de los defectos puntuales, la concentración de gas en la matriz de los granos, el retenido en los poros cerrados y el liberado desde la zona rim de un combustible de UO_2 en función del quemado local. En cada ejecución del programa se varió la temperatura entre 570K y 900K por ser estos los valores que se estiman, respectivamente, en la superficie externa de la pastilla y en el límite interno de la zona rim, donde empieza a aparecer la estructura transformada. Se eligieron diversos valores (650K, 750K y 850K) en ese rango de temperaturas.

En la Figura IV.5.A se muestra cómo evoluciona la porosidad total en la zona rim en función del quemado local, con la temperatura como parámetro. En el rango de quemado que corresponde al primer modelo, la porosidad no muestra cambios con la temperatura. Por el contrario, las variables que intervienen en el segundo modelo son sensibles a la temperatura. Dado que los procesos involucrados en la formación de poros en el combustible son térmicamente activados, el aumento de la temperatura provoca un aumento en la porosidad total en la zona rim. A iguales valores de quemado, una mayor temperatura aumenta la velocidad de formación de poros.

En la Figura IV.5.B se visualiza en forma separada la evolución de la porosidad cerrada y abierta en la zona rim. La velocidad de formación de ambos tipos de poros aumenta al aumentar la temperatura. La porosidad cerrada alcanza valores máximos de ~20%, pero para que esto suceda, el quemado local debe llegar a valores extraordinariamente elevados. En la Figura IV.5.C. se muestra la evolución de la densidad de poros cerrados.

El modelo 1 no impone dependencia del número de poros con la temperatura. En cambio, en el rango del modelo 2, un aumento de la temperatura provoca una reducción en la densidad de poros cerrados, ya que, si bien la porosidad y el radio del poro aumentan, también crece la velocidad de coalescencia, reduciendo su cantidad por unidad de volumen. El valor máximo de la densidad de poros cerrados con las

condiciones iniciales establecidas es de 8.5×10^7 poros/mm³ y se alcanza en el quemado local crítico. Luego, disminuye a medida que aumenta el valor de quemado hasta valores en torno a $4 - 4.5 \times 10^7$ poros/mm³. Estos valores están en concordancia con los valores hallados en la literatura. [19].

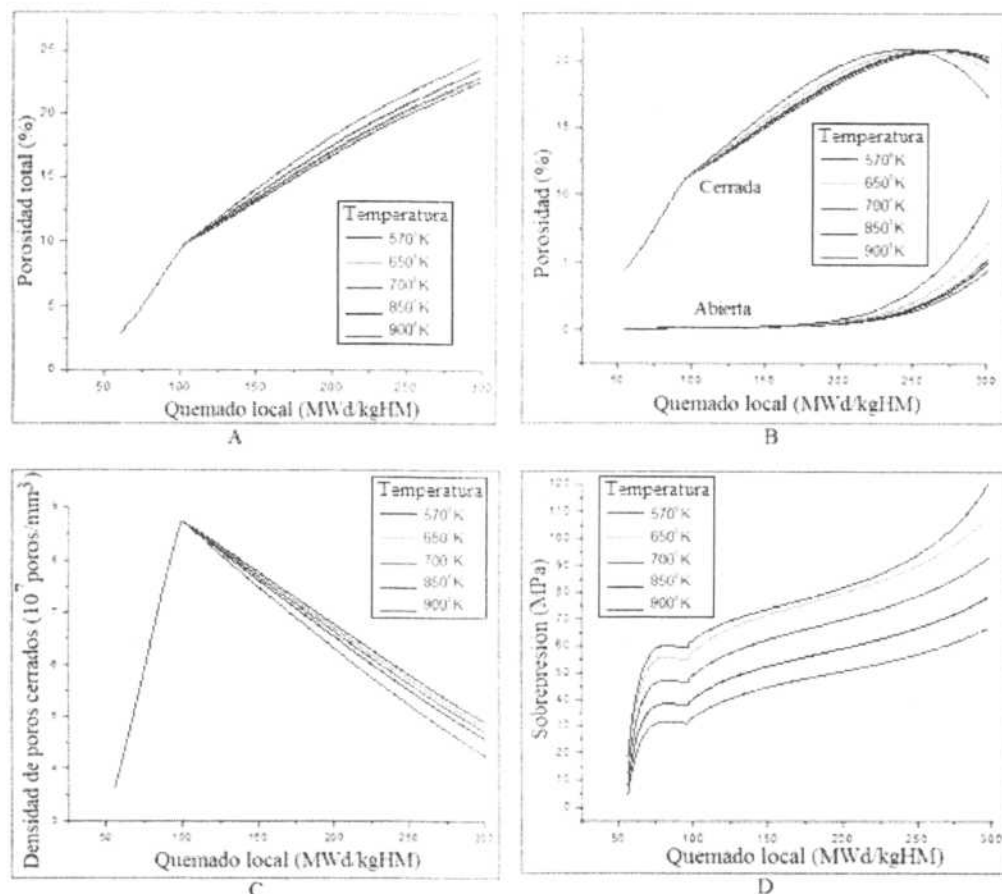


Figura IV.5. Resultados del modelo en función del quemado local y la temperatura: A) Porosidad total, B) Porosidad abierta y cerrada, C) Densidad de poros, D) Sobrepresión interior en el poro.

En la *Figura IV.5.D* se muestra la variación de la sobrepresión generada por el gas de fisión en el interior de los poros cerrados. Las curvas parten de valores iniciales comprendidos entre 5 a 15 Mpa. El incremento de temperatura no solo aumenta la presión que ejerce el poro sobre la matriz, sino que también aumenta la velocidad con que ella crece al avanzar el quemado. Los valores de sobrepresión máximos generados están en concordancia con los datos en la literatura [41,59].

Con respecto al crecimiento del radio del poro abierto, se distinguen en la *Figura IV.6.A* dos etapas: para quemados inferiores al valor local crítico el poro sufre

una pequeña contracción en su tamaño y a partir de allí crece, con mayor velocidad cuanto mayor es la temperatura.

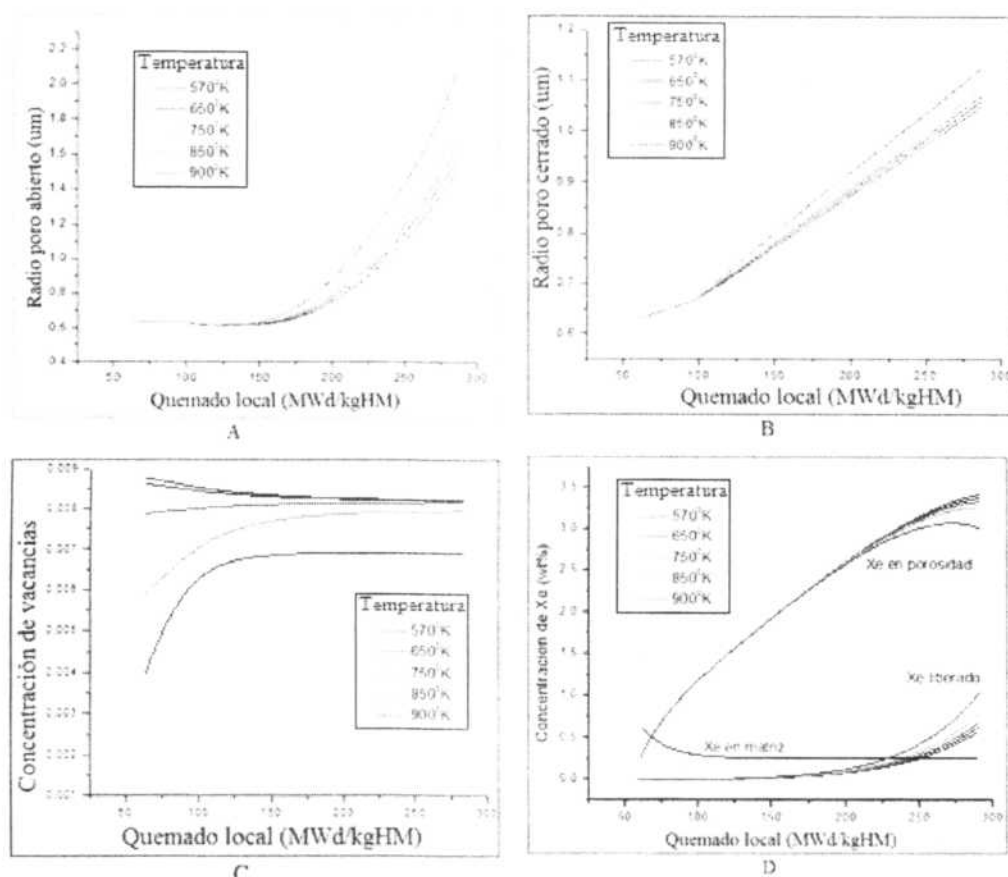


Figura IV. 6. Parámetros del modelo en función del quemado local y la temperatura: A) Radio del poro abierto, B) Densidad de poros cerrados, C) Concentración de vacancias, D) Concentración de gas Xe en matriz, en poros y liberado.

En la *Figura IV.6.B.* se muestra la variación del radio medio del poro cerrado, para el que se considero una medida inicial de poro de 0.63 μm. Muchos de los procesos involucrados en el crecimiento del radio del poro cerrado son fenómenos térmicamente activados, por lo que resulta natural que se incremente con el aumento del quemado local y con el aumento de la temperatura, llegando a alcanzar con los parámetros y variables establecidas un radio de 1.15 μm.

La *Figura IV.6.C.* muestra la evolución con el quemado de la concentración de las vacancias en la periferia de la pastilla combustible. En el rango del modelo 1, la concentración inicial de vacancias en la matriz disminuye al aumentar la temperatura, dado que los fenómenos de migración, recombinación y aniquilación son favorecidos

con el incremento térmico, disminuyendo las cantidades iniciales en las regiones cercanas a los poros. Una vez superado el quemado crítico, la concentración de vacancias se vuelve prácticamente independiente del quemado, estabilizándose en valores más bajos para las temperaturas más altas. En líneas generales, en las ejecuciones efectuadas a las temperaturas más bajas, el código predice que, a medida que aumenta el quemado, la concentración de vacancias tiende a disminuir. Se interpreta que el incremento de la porosidad absorbe las vacancias en su región cercana de captura, las bajas temperaturas no favorecen los procesos de migración lo que lleva a una disminución en la concentración de vacancias en la región. Al contrario, las concentraciones de vacancias en las ejecuciones a más altas temperaturas tendieron a aumentar a medida que se incrementa el grado de quemado, los procesos térmicamente activados favorecen el arribo de vacancias a las regiones cercanas a los poros.

En la *Figura IV.6.D* se muestra la evolución de la concentración de Xe retenido en la matriz del combustible (Xe en matriz), de Xe retenido en los poros cerrados (Xe en poros) y la de Xe liberado al volumen libre (Xe liberado). En las distintas ejecuciones realizadas se observó que el incremento de la temperatura acelera la creación de poros abiertos (por procesos coalescencia e interconexión entre poros cerrados y la superficie libre). Esto trae como consecuencia la liberación del gas retenido y el aumento de la concentración de xenón liberado. Al mismo tiempo, disminuye la porosidad cerrada (ver *Figura IV.5.B*) y con ésta la cantidad de gas retenida en esos poros. Para los parámetros y variables iniciales utilizadas, la máxima concentración de Xe retenido en los poros cerrados es de 3.1- 3.4% y la concentración máxima liberada es de aproximadamente 0.5%. La concentración de Xe retenido en la matriz del combustible resulta prácticamente independiente de la temperatura y del quemado, estabilizándose en un valor de aproximadamente 0.3%. Los valores hallados está en concordancia con los datos de la literatura [12,17,27,33]

Otro de los parámetros que resulta interesante explorar para evaluar el comportamiento de la concentración de Xe retenido en la matriz y en los poros y el liberado es la relación superficie-volumen (s/v).

La *Figura IV.7* muestra los resultados del modelo para un mismo combustible de UO_2 para una temperatura de 700K. Se emplearon los valores: $s/v = 1 \times 10^3 \text{ m}^{-1}$, $1 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$, $5 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$ y $1 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$, comprendidos entre el máximo y el mínimo definidos en la sección III. 3 considerando las condiciones iniciales de porosidad y tamaño de grano.

La evolución de la concentración de Xenón retenido en los poros y liberado en función del quemado local sigue un comportamiento similar al de la *Figura IV.6.D.*, donde el parámetro es la temperatura.

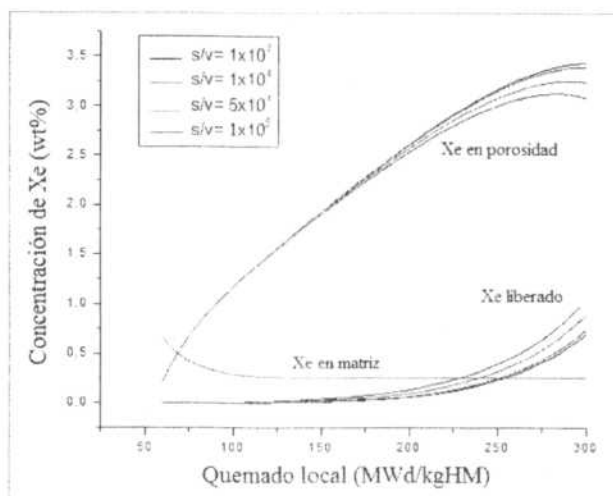


Figura IV.7. Resultados del modelo para las concentraciones de Xe retenida en la matriz, en la porosidad cerrada y liberado en función del quemado local para distintas relaciones de superficie y volumen.

Para lograr un aumento de la relación superficie-volumen, es necesario que aumente la porosidad abierta, lo que lleva a un aumento de la concentración de gas liberado al volumen libre y una disminución de la concentración de gas retenido en los poros cerrados.

IV.3. Comparación de resultados con datos experimentales.

En la siguiente sección se comparan los resultados del modelo de porosidad y liberación de gas con diferentes mediciones experimentales y con resultados predichos por modelos de la literatura.

En la *Figura IV.8* se muestra la comparación de los resultados obtenidos con el modelo para la porosidad total en función del quemado local con mediciones experimentales de la literatura. El cálculo de la porosidad se realiza mediante ecuaciones que requieren datos como la temperatura y la porosidad inicial (la que el combustible alcanza al final de la irradiación de base). Es sabido que ambos parámetros varían con la posición radial en la pastilla pero las determinaciones experimentales no pueden proveer los valores que estos parámetros toman en cada punto medido. De ellos sólo se pueden estimar rangos razonables de validez. En particular, se estima que la

temperatura en la zona reestructurada se ubica entre 300 y 600°C. Asimismo, la porosidad (inicial) con que el material alcanza el umbral de transformación Por estas razones, el programa se corrió para temperaturas de 300°, 400°, 500° y 600°C y para valores iniciales de porosidad de 3, 3.5, 4 y 4.5%.

La Figura IV.8.A corresponde a determinaciones realizadas por J.Spino [19]. Las muestras observadas corresponden a la sección transversal de un combustible PWR estándar irradiado en un reactor comercial en una posición de máxima potencia.

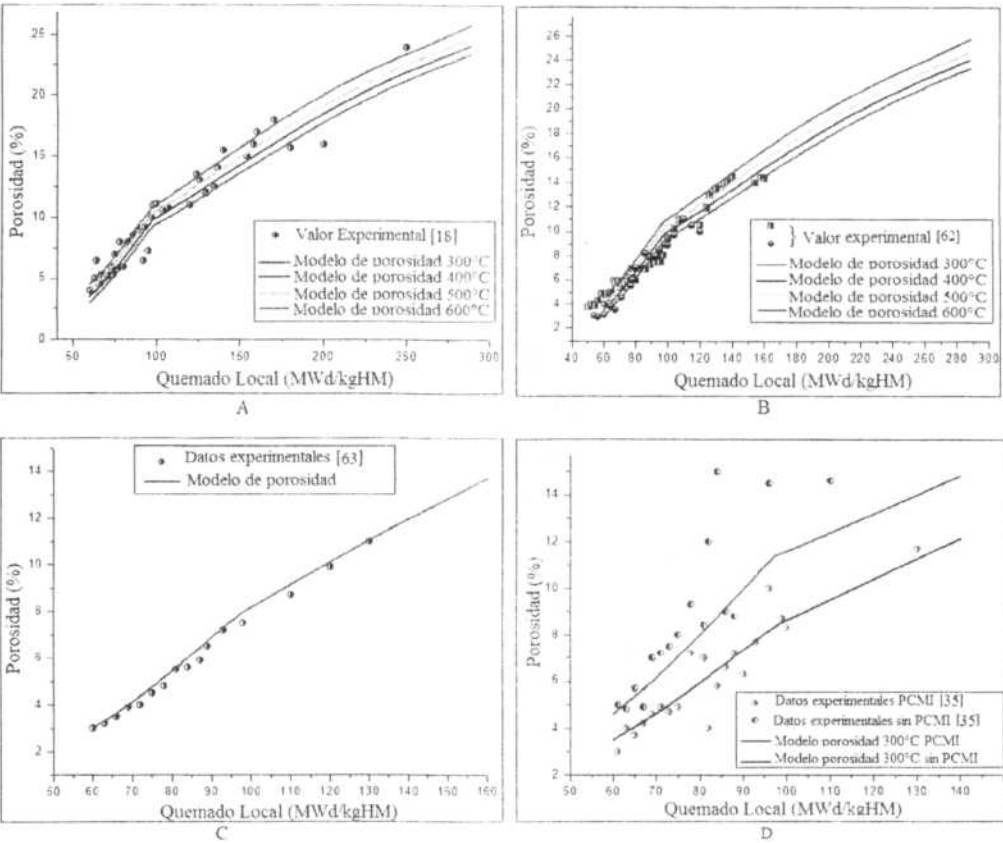


Figura IV. 8. Comparación de resultados del modelo de porosidad en función del quemado con datos experimentales.

Las pastillas alcanzaron, a lo largo 9 ciclos en el reactor, quemados promedio entre 68-98 MWd/kgHM. Los datos de porosidad fueron observados mediante técnicas de micrografía óptica y de barrido (SEM). Se asignaron los diferentes valores de quemado local en las distintas posiciones en base a los resultados provistos por el código neutrónico APOLLO 2. La conversión de los datos de las imágenes de porosidad de 2D a 3D se realizó por el método de Saltikov [60] según Spino. Se utilizaron los

parámetros iniciales de la *Tabla IV.1* y las condiciones iniciales de la *Tabla IV.2* de la sección IV.1. Se realizaron cuatro ejecuciones del modelo considerando un quemado medio de 80 MWd/kgHM.

En forma similar, en la *Figura IV.8.B* la comparación se efectúa con las mediciones experimentales de K. Lassmann [61]. Los datos experimentales fueron observados a través de técnicas de micrografías ópticas de 500X, 800X, 850X y 1600X. Los parámetros y variables iniciales utilizadas fueron las anteriormente citadas.

En la *Figura IV.8.C* se compara los valores de la porosidad total en función del quemado local con los datos experimentales determinados por Noirot [62]. Las observaciones fueron realizadas sobre superficies pulidas mediante técnicas de microscopía óptica y de barrido. Se consideró en la ejecución del programa una porosidad inicial de 3%, una temperatura de 300°C y un quemado medio de 65 MWd/kgHM.

Uno de los parámetros iniciales del modelo de porosidad y liberación de gas es el que indica la existencia o ausencia de contacto pastilla-vaina. En la *Figura IV.8.D* se compara los resultados del modelo para los valores de porosidad cerrada en función del quemado local con los valores medidos experimentalmente por Une [40] considerando en cada ejecución la existencia o no de PCMI. Se utilizaron los parámetros iniciales de la *Tabla IV.1* y las condiciones iniciales de la *Tabla IV.2* de la sección IV.1 con una porosidad inicial de 3.5% para el caso de existencia de interacción. Los datos reunidos en esta figura fueron obtenidos con diferentes métodos de análisis cuantitativo en combustibles con diferentes quemados medios desde 51 a 90 MWd/kgHM en condiciones isotérmicas entre 550°C y 650°C, considerando distintas porosidades iniciales. Por todo esto se justifica la marcada dispersión de los datos experimentales. Se identifican de manera diferenciada los casos experimentales para los que existe una muy baja o una alta restricción mecánica en el crecimiento de la porosidad. En las simulaciones se consideró un quemado medio del combustible de 60 MWd/kgHM y una temperatura de 600°C. Se consideró una porosidad inicial de 3.5% o de 4.5% según se trate de existencia o de ausencia de PCMI, respectivamente.

La *Figura IV.9.A* y *B* muestra la comparación de datos experimentales de densidad y radio medio del poro cerrado medidos por J. Spino [19] con predicciones del modelo. Las constantes y valores iniciales así como el rango de valores de temperatura coinciden con los utilizados en las ejecuciones anteriores. Se consideró un radio inicial del poro cerrado de 0.63 μm .

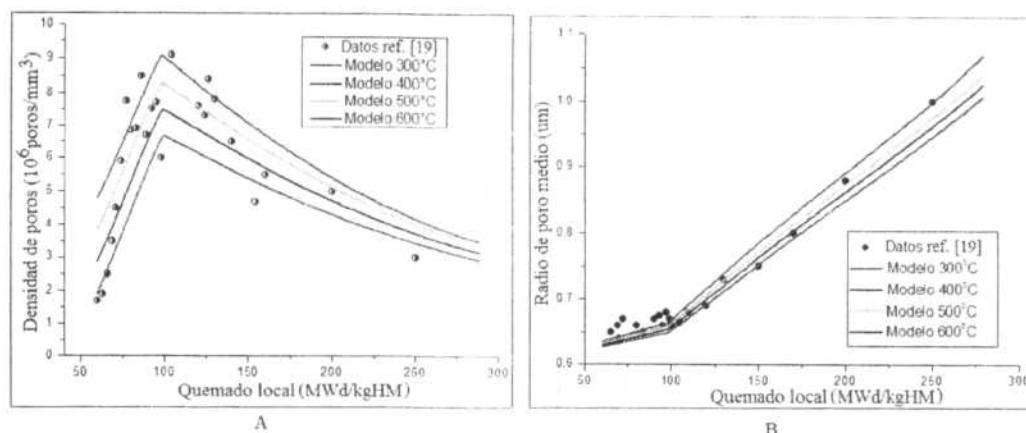


Figura IV. 9. Parámetros del modelo en función del quemado local y la temperatura: A) Densidad de poros, B) Radio de poro medio.

En la Figura IV.10 se muestran los valores de la concentración de Xe retenido en la matriz del combustible en función del quemado local predichos por el modelo, comparados con las mediciones experimentales realizadas por K. Lassmann [62].

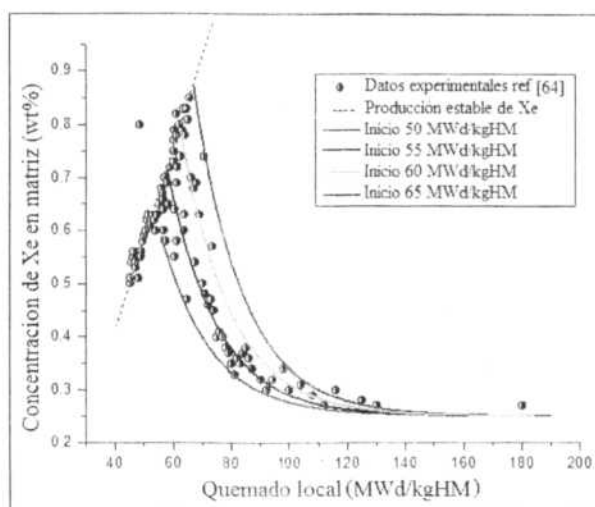


Figura IV. 10. Concentración de Xe en matriz en función del quemado local y quemado umbral de HBS [63]

La concentración de Xe se midió mediante EPMA y el quemado químico se determinó a partir de la concentración de Neodimio en distintas pastillas de UO₂ que presentaron valores de quemados medios entre 40 y 73 MWd/kgHM. En las simulaciones se consideraron diferentes valores de quemado umbral: $Bu_{umbral} = 50, 55,$

60 y 65 MWd/kgHM. Los resultados del modelo concuerdan muy bien con los valores de las mediciones experimentales, las distintas variaciones en el umbral de quemado local para el proceso de transformación contempla muy bien la amplia dispersión de las mediciones.

En la *Figura IV.11* se comparan las mediciones realizadas por Spino [1] de la porosidad total en función de la posición relativa en la pastilla y los resultados predichos por el modelo. Los datos experimentales corresponden a un combustible LWR con distintos quemados medios 40, 67, 97 y 102 MWd/kgHM, las observaciones fueron realizadas por medio de micrografías SEM. Se utilizaron los parámetros iniciales de la *Tabla IV.1* y las condiciones iniciales de la *Tabla IV.2* de la sección IV.1. La temperatura considerada fue $T = 800\text{K}$ donde en cada ejecución del programa se considero un quemado medio del combustible 40, 67, 97 y 102 MWd/kgHM y una porosidad inicial de 2.5, 4, 6 y 9% respectivamente.

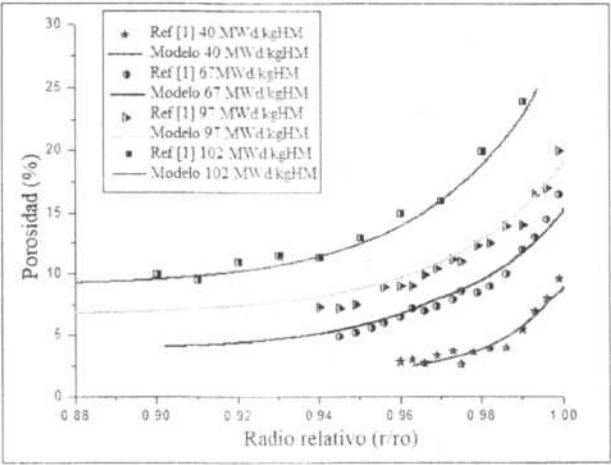


Figura IV. 11. Comparación de la porosidad total en función del radio relativo para distintos quemados medios con los datos experimentales [1]

En la *Figura IV.12* se muestran las mediciones realizadas por Noirot [27] en 24 pastillas con quemados medios comprendidos entre 12 y 67 MWd/kgHM empleando técnicas de análisis de imágenes SEM y se comparan con los resultados del modelo para la porosidad total en función de la distancia desde el borde de la pastilla. Estas fueron obtenidas para una temperatura de 900 K, dos quemados medios del combustible: 49 MWd/kgHM y 61 MWd/kgHM y valores de porosidad inicial de 2 % para el menor

quemado medio y 2.3% para el mayor. Se agregan en líneas de puntos los resultados predichos por simulación mediante el código MARGARET [27].

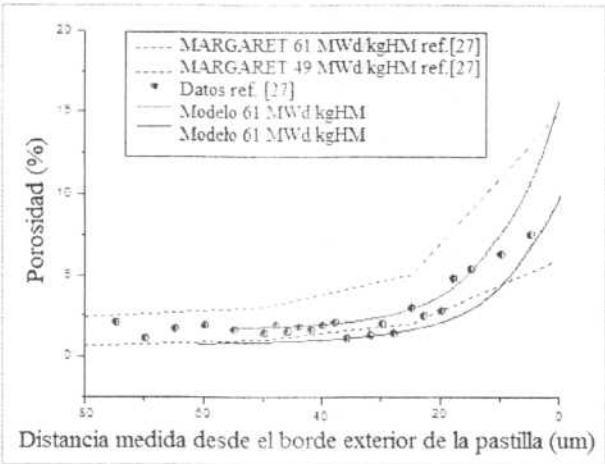


Figura IV. 12. Comparación de la porosidad total en función de la distancia desde el borde de la pastilla predicha por el modelo con datos experimentales y modelo MARGARET [27]

En la Figura IV.13 se compara los valores de porosidad total en función del quemado local predicho por el modelo con los datos experimentales de Manzel y Walker [64] y los valores obtenidos por simulación con el código FRAPCOM [65].

Las mediciones fueron realizadas por microscopia óptica en pastillas comerciales tipo PWR con un enriquecimiento inicial de 3.5% y una porosidad inicial de fabricación de 4%.

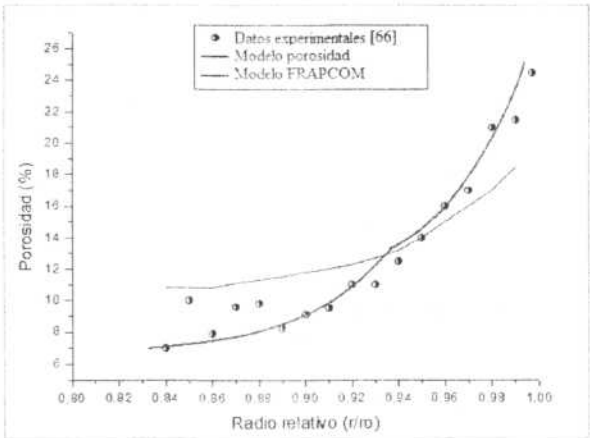


Figura IV. 13. Comparación de la porosidad total en función del quemado loca predicha por el modelo con datos experimentales y predichos por código FRAPCOM [66].

La muestra fue irradiada durante 9 ciclos alcanzando un quemado medio de 97.8 MWd/kgHM. Para los cálculos se consideró una porosidad inicial de 7% y una temperatura de 600°C.

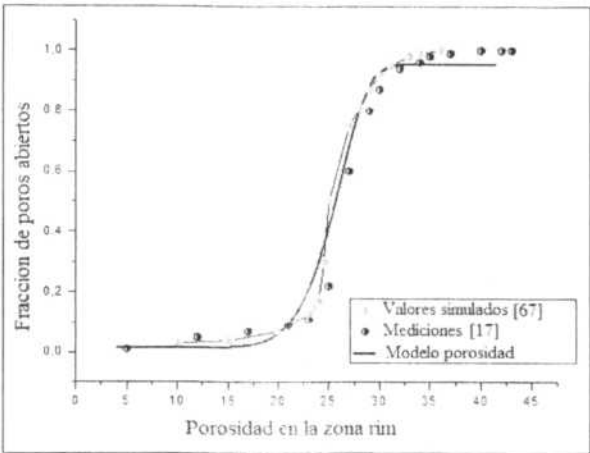


Figura IV. 14. Comparación de la fracción de poros abiertos en función de la porosidad total predicho por el modelo con los valores calculados y simulados [67]

En la Figura IV. 14 se muestra la evolución de la fracción de poros abiertos en función de la porosidad total en la zona rim predicho por el modelo comparada con las mediciones experimentales de Spino [19] y los valores simulados por Koo [66], quien utilizó el método Montecarlo y la teoría de la precolación de canales para calcular la fracción de poros abiertos en el combustible. Para las simulaciones efectuadas en el presente trabajo se consideró una porosidad total inicial de 3% y una temperatura de 500°C.

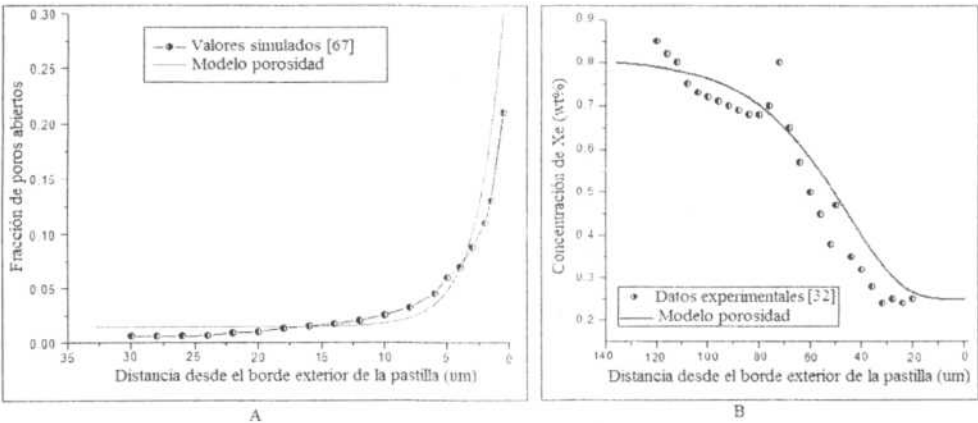


Figura IV. 15. A) Fracción de poros abiertos en función de la distancia desde el borde de la pastilla [67], B) Concentración de gas retenido en la matriz en función de la distancia desde el borde de la pastilla [32]

En la *Figura IV. 15*, se comparan los valores de la fracción de poros abiertos y concentración de gases de fisión en la matriz del combustible en función de la distancia desde el borde exterior de la pastilla, predichos por el modelo de porosidad con los resultados simulados por Koo [67] (*Figura IV.15.A*) y los medidos experimentalmente por Manzel y Walker [32] (*Figura IV. 15.B*).

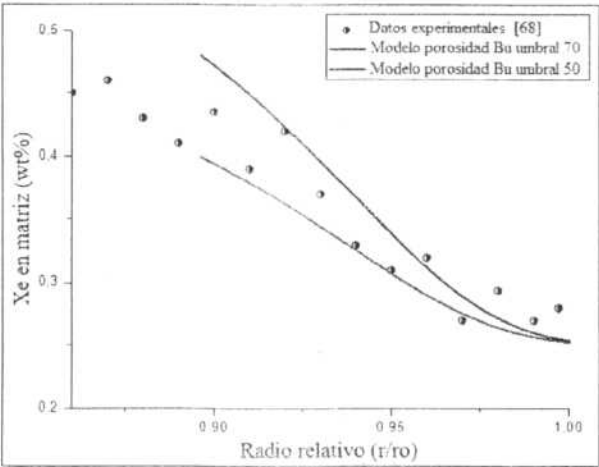


Figura IV. 16. Comparación de los valores de concentración de Xe en matriz con los valores medidos [68]

En el caso de la *Figura IV.16*, la concentración de Xe retenido en la matriz del combustible está representada en función de la posición radial relativa y se comparan los valores obtenidos por el modelo con los valores experimentales de Kinoshita [67].

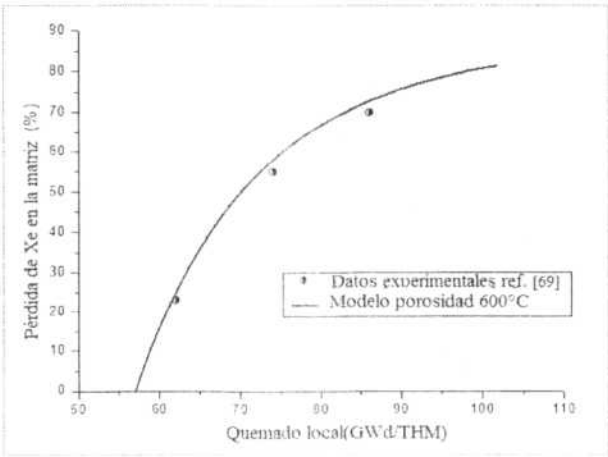


Figura IV.17. Comparación de los valores de pérdida de Xe de la matriz en función del quemado local con los valores de [69].

Los resultados de las mediciones fueron obtenidos por EPMA en muestras con un quemado medio de 75 MWd/kgHM. Para los cálculos se consideraron dos situaciones:

$T = 600^{\circ}\text{C}$ y $Bu_{\text{umbral}} = 70$ MWd/kgHM para la primera y $T = 400^{\circ}\text{C}$ y $Bu_{\text{umbral}} = 50$ MWd/kgHM para la segunda ejecución.

En la *Figura IV.17* se comparan los valores de pérdida de Xe de la matriz en función del quemado local obtenidos con el modelo, con los valores experimentales medidos por Une [68]. Los valores de las mediciones fueron realizados utilizando técnicas de EPMA y perfiles de Neodimio en posiciones radiales relativas comprendidas entre 0.7 y 1 en tres pastillas con quemados medios de 60, 74 y 86 MWd/kgHM con una temperatura estimada entre 500°C y 800°C . Las mediciones de concentración de Xe se realizaron por EPMA y las de quemado absoluto mediante a partir de los perfiles de Neodimio, en posiciones radiales relativas comprendidas entre 0.7 y 1 en tres pastillas con quemados medios de 60, 74 y 86 MWd/kgHM con una temperatura estimada entre 500°C y 800°C . Para las simulaciones se consideró una temperatura de 600°C y un quemado medio de 60 MWd/kgHM.

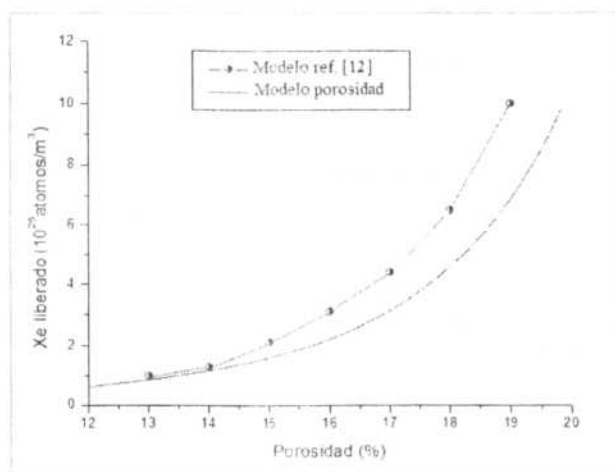


Figura IV. 18. Comparación de los valores obtenidos de la concentración de gas de fisión liberado en función de la porosidad [12].

En la *Figura IV.18* se comparan los resultados obtenidos con el modelo de porosidad para la concentración absoluta de gas de fisión liberado en función de la porosidad total en el combustible con los valores obtenidos por P. Blair [12] mediante una correlación introducida en el código TRANSURANUS que describe la liberación de gas de fisión desde la porosidad en la HBS.

Los valores calculados surgen de un ajuste polinómico de quinto orden a partir de datos experimentales [19], suponiendo una porosidad total de 12%. Para las simulaciones realizadas en el presente trabajo, se supuso una temperatura de 600°C, una porosidad total inicial de 4% y una relación superficie volumen de 10^4 m^{-1} .

La misma referencia bibliográfica [12] se utiliza para la comparación que se muestra en la *Figura IV.19.A*, correspondiente al Xe retenido en los poros cerrados en función del quemado local. Los cálculos se efectuaron suponiendo pastillas de geometría estándar tipo PWR con un quemado de 100 MWd/kgHM. El programa de porosidad operó con una temperatura de 650°C y una porosidad inicial de 5%.

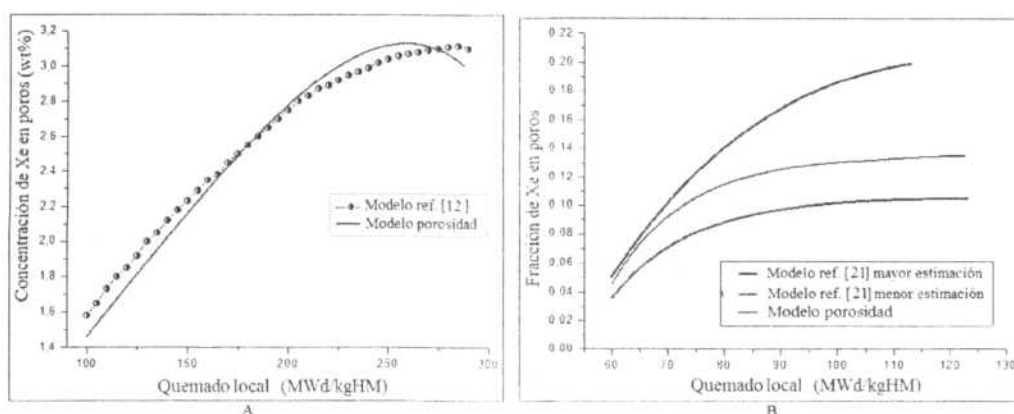


Figura IV. 19. Comparaciones del contenido de Xe retenido en los poros en función del quemado según el modelo de porosidad: A) Concentración de Xe [12]. B) Fracción de Xe [21].

La *Figura IV.19.B*, se refiere a la fracción de Xe retenido en los poros en función del quemado local. Se comparan los resultados obtenidos con el modelo de porosidad y los reportados por Koo [21]. Un parámetro importante en este modelo es el ancho de la zona rim. Los resultados extraídos de la referencia [21] corresponden a las estimaciones máxima (300 μm) y mínima (70 μm) del ancho de la zona rim para ese grado de quemado. En el modelo de porosidad se consideró una temperatura de 500°C y una porosidad inicial de 4% con un quemado medio de 80 MWd/kgHM y un ancho de la zona rim de 200 μm . Se señala que en una pastilla con ese quemado medio, el gas acumulado en los poros cerrados, que bajo ciertas condiciones podría ser eventualmente liberado, representa entre 10-20% del total producido en el combustible.

La comparación de los resultados del modelo con los datos experimentales y de otros códigos confirma un excelente acuerdo entre la evolución de los fenómenos y los

ajustes realizados en la primera parte del modelo. La selección de las funciones, los parámetros y las variables intervinientes para la descripción de los procesos en la HBS confirman una evaluación general del modelo de muy buena calidad.

V. CONCLUSIONES

El combustible nuclear dentro de un reactor tipo PWR sufre transformaciones durante su ciclo de quemado, particularmente cuando su permanencia en el reactor es muy prolongada. Uno de los cambios importantes que experimenta la pastilla de UO_2 es la formación de una nueva microestructura diferente a la del material original. Su proceso de formación es gradual y su localización es una fina región cuyo tamaño depende del quemado medio alcanzado pero que puede llegar a aproximadamente 200 μm en la periferia del combustible, conocida como zona rim. Esta modificación en la estructura comienza cuando el quemado local alcanza valores en torno a los 60 MWd/KgHM , que corresponde a quemados medios del combustible de aprox. 40 MWd/kgHM . La transformación de la microestructura comprende el refinamiento de grano así como la formación de porosidad que resulta en sumidero de la mayor parte del gas generado en la zona y que eventualmente podría ser liberado. Ambas situaciones contribuyen a modificar también las propiedades mecánicas del combustible.

La demanda energética mundial y las razones de índole económica y ambiental promueven el aumento de quemado del combustible, alcanzando ya en algunos reactores del mundo valores de quemado local donde el fenómeno transformación ha sido evidenciado. Aunque los reactores argentinos actuales no estén diseñados para alcanzar quemados extendidos, es previsible que en algún plazo nuestro país no estará ajeno a la tendencia general.

El principal objetivo de este trabajo fue desarrollar un modelo para describir con el mayor detalle posible el proceso de formación de la estructura de alto quemado, con el propósito final de incorporarlo al código más general DIONISIO, que simula el comportamiento bajo irradiación de un combustible nuclear de potencia. El modelo de alto quemado elaborado da cuenta de:

- i) El crecimiento de la porosidad total, cerrada y abierta en la zona de HBS.
- ii) La evolución de la densidad de poros cerrados y abiertos en dicha zona, así como del tamaño medio de poros cerrados y abiertos.
- iii) La evolución de la presión y la sobrepresión ejercida por el gas en los poros cerrados.

-
- iv) El cálculo de la concentración de defectos puntuales en la región cercana a la superficie del poro.
 - v) La evaluación de las concentraciones de Xe retenido en la matriz de UO_2 , retenido en los poros de la zona transformada y liberado al volumen libre de la barra combustible.
 - vi) La evaluación y análisis de cada uno de estos parámetros tanto en función del quemado local en todo el rango de alto quemado, comprendido desde los 55 MWd/kgHM hasta los 300 MWd/kgHM, como en función de la posición radial relativa en la pastilla en la región que comprende la zona transformada.

El modelo se sometió a un exhaustivo análisis paramétrico para dar cuenta de posibles fallas en su uso, con valores en un rango amplio de temperatura, quemado, tasa de fisiones, relación superficie volumen, etc. De igual manera, el modelo fue contrastado con numerosos datos experimentales y con los provistos por códigos similares hallados en la bibliografía, dando cuenta de una compatibilidad más que aceptable entre sus predicciones y dichos resultados.

En base a estas concordancias y a su excelente grado de confiabilidad numérica, el modelo está siendo incorporado al código DIONISIO como una subrutina, con lo que se logrará extender el ámbito de aplicación del código general a condiciones de alto quemado.

Las tareas a realizar en trabajos futuros incluyen:

- Una vez incorporada la subrutina de porosidad y liberación de gas de fisión al código DIONISIO, comparar los resultados del código ampliado con los informados en los experimentos FUMEX I, II y III en casos de altos quemados.
- Estudiar y relacionar el fenómeno de porosidad y liberación de gas de fisión con el hinchado del combustible.
- Estudiar el efecto del cambio microestructural en la periferia de la pastilla y relacionarlo con la degradación de las propiedades mecánicas y térmicas del material.
- Estudiar los efectos de la HBS en la oxidación e hidruración de la vaina en su superficie interna para tiempos prolongados de permanencia del combustible en el reactor.

APÉNDICE 1

A partir de los valores experimentales de Spino [20] de los quemados locales en función de la posición relativa en la pastilla para un combustible con quemado medio de 62 MWd/kgHM se modela una expresión de la forma:

$$Bu = a \times \exp\left(-b \times \left(\frac{r}{ro}\right)^c\right)$$

Donde los parámetros a , b y c toman los valores: $a = 62.46$, $b = -0.977$ y $c = 19$. El resultado de la aproximación puede verse en la *Figura A1.1*.

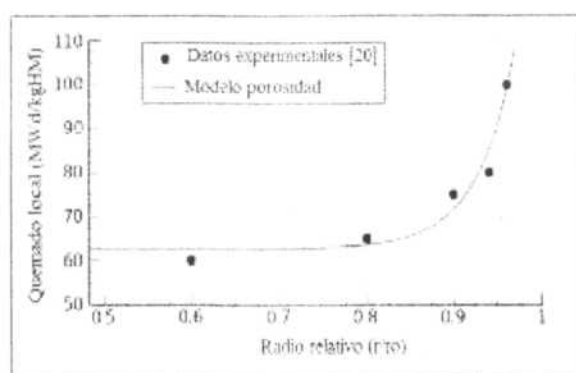


Figura A1.1. Quemado local en función de la posición, comparación de los datos experimentales [20] y el modelo de porosidad

Expresando la posición en función del quemado local se obtiene

$$\frac{r}{ro} = \left(-\frac{1}{b} \ln\left(\frac{Bu}{a}\right) \right)^{\frac{1}{c}}$$

Ante la variación en las distintas ejecuciones de los valores medios de quemado del combustible se consideró incluir un término para el corrimiento vertical de la función al variar el quemado medio, una buena correlación se obtuvo con la siguiente expresión

$$\frac{r}{ro} = \left(-\frac{1}{b} \ln\left(\frac{Bu}{a}\right) \right)^{\frac{1}{c}} - (0.01 + 10^{-5} Bu_{medio})$$

La comparación con datos experimentales mejoró al considerar el parámetro $a = Bu_{medio}$.

$$\frac{r}{r_0} = \left(\frac{1}{0.977} \ln \left(\frac{Bu}{Bu_{medio}} \right) \right)^{\frac{1}{19}} - (0.01 + 10^{-5} Bu_{medio})$$

Los resultados de las aproximaciones se pueden ver en el capítulo IV.

APÉNDICE 2

Para describir el comportamiento de la porosidad (σ) en la primera parte del modelo en función del quemado local (Bu) comprendido entre 55 y 100 MWd/kgHM se considero, a partir de los datos experimentales de Spino [19] una función de tipo racional de la forma:

$$\sigma = \frac{aBu}{1 + bBu + cBu^2}$$

donde los coeficientes a , b y c toman los siguientes valores: $a = 0.027$, $b = -0.013$ y $c = 5.7 \times 10^{-5}$. La aproximación con estos coeficientes se puede apreciar en la *Figura A2.1* donde se comparan con los datos experimentales de [19] con un error estándar de 1.15 y un coeficiente de correlación de 9.302.

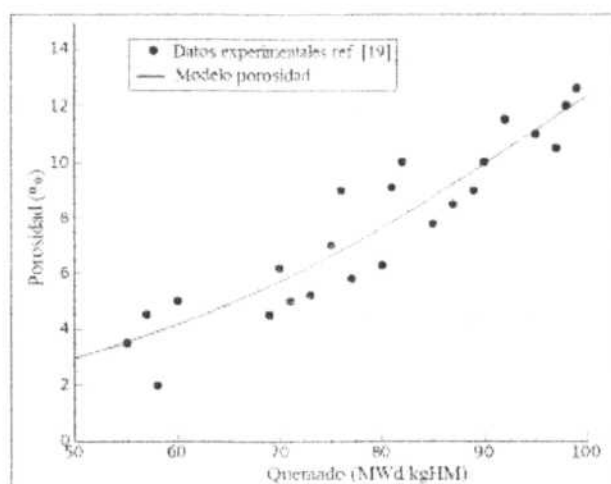


Figura A2. 1. Datos experimentales de [19] y aproximación mediante el modelo de porosidad

El comportamiento de la porosidad se ve afectado si se considera o no fenómenos de interacción entre pastilla y vaina, en el caso de no existir interacción la porosidad crecerá más, teniendo en cuenta este comportamiento se modifica el coeficiente a en el numerador de la función por un binomio que considere el fenómeno de interacción, la función toma la forma:

$$\sigma = \frac{(p + kPCMI)Bu}{1 + bBu + cBu^2}$$

con $p = 0.019$, $k = 0.008$ ($p + k = a$)

Considerando que en las distintas ejecuciones del modelo los valores de la porosidad inicial (σ_i) serán diferentes se modifica la expresión anterior por

$$\sigma = \left(\frac{(0.019 + 0.008 PCMI) Bu}{1 - 0.0131 Bu + 5.7 \times 10^{-5} Bu^2} \right) - (0.0297 - \sigma_i)$$

donde el último término modifica en un corrimiento vertical dependiendo de la porosidad inicial considerada. Los resultados de esta aproximación se muestran en el capítulo V.

APÉNDICE 3

En el rango de quemado del modelo 1, el radio medio del poro crece muy poco. Se han utilizado los datos experimentales obtenidos por J. Spino [19] para el radio del poro en función de la posición radial en la pastilla

Los valores del radio del poro en función de la posición relativa en la pastilla fueron relacionados con el quemado local en esa posición utilizando los resultados del modelo de porosidad. Estos valores extrapolados fueron aproximados por un modelo lineal cuya ecuación es

$$R_p = (0.003Bu + 0.43)10^{-6} \mu\text{m}$$

Esta aproximación es comparada en la *Figura A3.1.B*

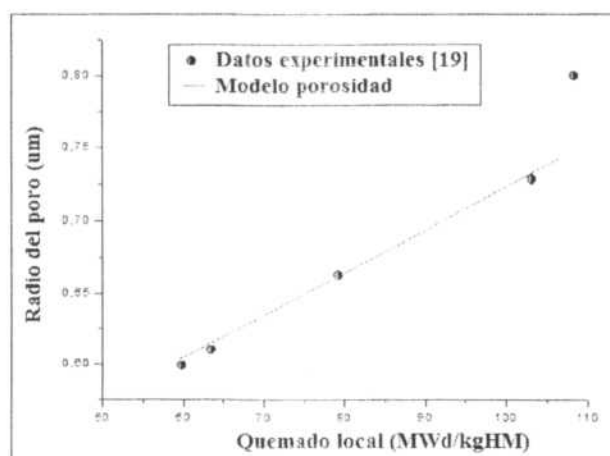


Figura A3. 1. Ajuste en función del quemado local a partir de valores experimentales [19]

APÉNDICE 4

Para el cálculo de la presión interior dentro de la pastilla (P_h) se considero un modelo lineal dependiente del quemado a partir de los datos de Motoe [69] la expresión tiene la siguiente forma:

$$P_h = (70000 Bu + 2800000)$$

En la *Figura A4.1* se compara el resultado de la presión interior considerada en el modelo de porosidad con los datos experimentales de [70] y de los experimentos FUMEX, así como con cálculos efectuados con otros códigos.

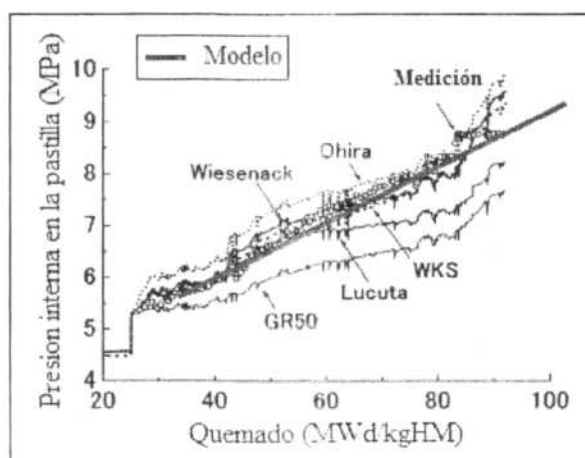


Figura A4. 1. Comparación de la presión interior utilizada por el modelo con las mediciones y modelos de [70]

Considerando el caso de la existencia o no de PCMI de la expresión anterior se modifica en la forma:

$$P_h = (70000 Bu + 2800000) - 1000000 PCMI \text{ Pa}$$

APÉNDICE 5

Para el cálculo de la fracción de poros abiertos ($Fracc_{pv}$) se utilizaron los datos experimentales de Spino [20] y los resultados de las simulaciones realizadas por Koo [21]. Se considero utilizar una aproximación según el modelo de Weibull [70] el cual posee la forma:

$$Fracc_{pv} = a - b \exp(-c\sigma^d)$$

y se ajustaron los coeficientes $a = 9.542 \times 10^{-1}$, $b = 0.94$, $c = -1.339 \times 10^{-15}$ y $d = 10.46$. La porosidad total σ en el combustible se mide en porcentaje. La aproximación con estos coeficientes se puede apreciar en la *Figura A5.1* donde se comparan con los datos experimentales de [20,21] con un error estándar de 0.07 y un coeficiente de correlación de 9.86.

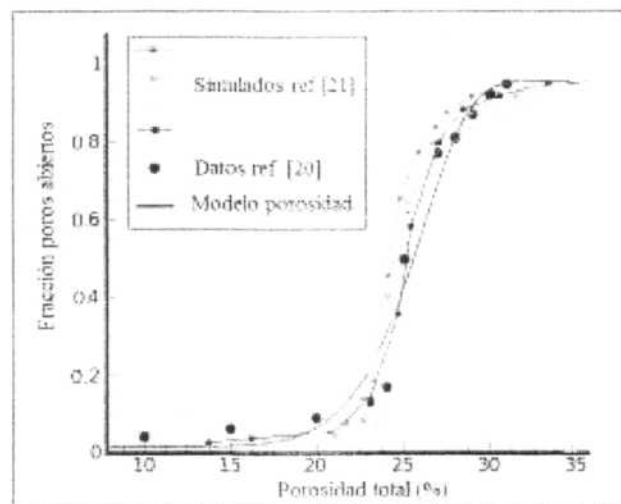


Figura A5. 1. Comparación de datos experimentales [20], simulados [21] y aproximación del modelo de la fracción de poros abiertos en función de la porosidad total.

En el rango del modelo 1, y considerando una porosidad inicial $\sigma_i = 3\%$, la fracción de poros abiertos con respecto al total de poros representa:

$$Fracc_{pv(3)} = 0.9542 - 0.94 \exp(-1.339 \times 10^{-15} 3^{10.46}) = 0.01419$$

que equivale a una porosidad venteadada de $\sigma_v = 0.0426\%$. La concentración de gas de fisión venteadada para este valor de porosidad abierta equivale a 1.6×10^{-6} wt%.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Spino, J., Rest, J., Goll, W., Walker, C. T., "Matrix swelling rate and cavity volume balance of UO_2 fuels at high burn-up", J. Nucl. Mater., Vol. 346, pp 131-144, 2005.
- [2] Lee, C., Yang, Y.C., Ho Kim, D., Ki Kim, S., Bang, J. G., "A New Mechanistic and Engineering Fission Gas Release Model for a Uranium Dioxide Fuel", J. Nucl. Scien. Tecn., Vol. 45, pp. 60-71, 2008
- [3] Glasstone, S. "Ingeniería de Reactores Nucleares", Reverté, 1975.
- [4] Olander, D., "Fundamental aspects of nuclear reactor fuel elements", Department of Nuclear Engineering, University of California, Berkeley, 1976.
- [5] Lassmann, K., Walker, C.T., van de Laar, J. and Lindström, F., "Modeling the high burnup UO_2 structure in LWR fuel", J. Nucl. Mater., Vol. 226, pp 1-8. 1995.
- [6] Soba, A., Denis, A., "Simulation with DIONISIO 1.0 of thermal and mechanical pellet-cladding interaction in nuclear fuel rods", J. Nucl. Mater., Vol. 374, pp.32-43, 2008.
- [7] Soba, A., Denis, A., "Simulation with the DIONISIO 1.0 code of the operation behavior of PWR/PHWR fuel rods", NEA Data Bank, October 2007, http://www.nea.fr/html/science/fuel/Informe_DIONISIO.pdf
- [8] Denis, A., Soba, A., "Simulation of pellet-cladding thermomechanical interaction and fission gas release", Nuclear Engineering and Design 223 (2003) 211-229.
- [9] Soba, A., Denis, A., Romero, L., Villarino, E., Sardella, F., "A high burn-up model developed for the DIONISIO code", Journal of Nuclear Materials, Vol. 433, Issues 1-3 (2013) 160-166.
- [10] Katco, S. "Fission product yields from neutron induced fission". Nucleonics 8, pp.201-208, 1960.
- [11] Kleykamp, H., J., "Composition and structure the fission product precipitate an irradiated oxide fuels", J. Nucl. Mater. Vol. 130 pp. 426-430, 1985.
- [12] Blair, P., Tesis de doctorado "Modelling of fission gas behaviour in high burnup nuclear fuel", École Polytechnique Federale de Lausanne, Suiza, 2008.
- [13] Rondinella, V., "The high burnup structure", Materialstoday, 13,12, 2010.
- [14] El-Koliel, M. S., "Modeling of WWER-440 fuel pin behavior at extended burn-up", Nucl. Eng. Design, Vol. 229, pp.113-119, 2004.
- [15] Lee, C. B., Jung, Y. H., "An attempt to explain the high burnup structure formation mechanism in UO_2 fuel", J. Nucl. Mater., Vol. 279, pp 207-215, 2000.

-
- [16] Walker, C.T., Brémier, S., Portier, S., Hasnaoui, R., "SIMS Analysis of Xe and Kr in a High Burn-up UO_2 Nuclear Fuel", Microsc Microanal 14, Suppl 2, 2008
- [17] Noirot, J., Aubrun, I., Desgranges, L., Hanifi, K., Lamontagne, J., Pasquet, B., Valot, C., Blanpain, P., "High burnup changes in UO_2 fuels", Nucl. Eng technol, Vol. 41, Num. 2, 2009.
- [18] Kinoshita, M., "Towards the mathematical modeling of rim structure formation", J. Nucl. Mater., Vol. 248, pp 185-190. 1997.
- [19] Spino, J., Stalios, A. D., H. Santa Cruz, H., D. Baron, D., "Stereological evolution of the rim structure in PWR-fuels at prolonged irradiation: Dependencies with burn-up and temperature", J. Nucl. Mater., Vol. 354, pp 66–84, 2006.
- [20] Spino, J., Vennix, K. and Coquerelle, M., "Detailed characterization of the rim microstructure in PWR fuels in the burn-up range 40-67 GWd/tM", J. Nucl. Mater., Vol. 231, pp.179-190, 1996.
- [21] Yang-Hyun Koo, Byung-Ho Lee, Jin-Sik Cheon, Dong-seong Sohn, "Pore pressure and swelling in the rim region of LWR high burnup UO_2 fuel", J. Nucl. Mater., Vol. 295, pp: 213-220, 2001.
- [22] Walker, C., Knappik, P. and Mogensen, M., "Concerning the development of grain face bubbles and fission gas release in UO_2 fuel", J. Nucl. Mater., Vol. 160, pp 10-23. 1998.
- [23] Turnbull, J.A., "The distribution of intragranular fission gas bubbles in UO_2 during irradiation", J. Nucl. Mater. Vol. 38, pp 203, 1971
- [24] Thomas, L. E., "Condensed-phase xenon and krypton in UO_2 spent fuel", Fundamental Aspects of Inert Gases in Solids, Ed. S. E. Donnelly, J. H. Evans, Plenum Press, New York,(1991).
- [25] Kashibe, S., Une, K., Nogita, K., "Formation and growth of intragranular fission gas bubble in UO_2 fuels with burnup of 6–83 GWd/t," J. Nucl. Mater., 206, 22–34, 1993.
- [26] Matzke, HJ., "On the rim effect in high burnup UO_2 LWR fuels", J. Nucl. Mater., Vol. 189, pp 141-148, 1992.
- [27] Noirot, L., "An Advanced Mechanistic Model of Fission Gas Behavior in Nuclear Fuel", J. Nucl. Sci. Techn., Vol. 43, p. 1149–1160, 2006.
- [28] Veshchunov, M. S., "Modelling of grain face bubbles coalescence in irradiated UO_2 fuel", J. Nuc. Mater., Vol. 374, pp. 44–53, 2008.
- [29] Spino, J., Papaioannou, D., Glatz, J. P., "Comments on the threshold porosity for fission gas release in high burn-up fuels", J. Nucl. Mater. Vol. 328, pp. 67–70, 2004.
-

-
- [30] Walker, C. T., Kameyama, T., Kitajima, S., Kinoshita, M., "Concerning the microstructure changes that occur at the surface of UO_2 pellets on irradiation to high burnup", J. Nucl. Mater., Vol.188, pp 73-79, 1992.
- [31] Walker, C.T., "Assessment of radial extent and completion of recrystallisation in high burn-up UO_2 nuclear fuel by EPMA", J. Nucl. Mater., Vol. 275, pp 56-62, 1999.
- [32] Manzel, R., Walker, C. T., "EPMA and SEM of fuel samples from PWR rods with an average burn-up of around 100 MWd/kgHM", J. Nucl. Mater., Vol.301, pp 170-182, 2002.
- [33] Lozano, N., Desgranges, L., Aymes, D., Niepce, J. C., "High magnification SEM observations for two types of granularity in a high burnup PWR fuel rim", J. Nucl. Mater., Vol. 257, pp 78-87, 1998.
- [34] Hiernaut, J.P., Wiss, T., Colle, J.Y., Thiele, H., Walker, C.T., Goll, W., Konings, R.J.M., "Fission product release and microstructure changes during laboratory annealing of a very high burn-up fuel specimen", J. Nucl. Mater., Vol. 257, pp78-87, 2008.
- [35] Chandrasekhar, S., Rev. Mod. Phys. 15 (1943) 1.
- [36] Torquato, S., "Random Heterogeneous Materials – Microstructure and Macroscopic Properties", Springer, 2002.
- [37] Manzel, R., Eberle, R., "Proceedings of the International Topical Meeting on LWR Fuel Performance, Fuels for the 90", Francia, p. 528. 1991.
- [38] Morgensen, M., Pearce, J. H., Walker, T., "Behavior of fission gas in the rim region of high burnup UO_2 fuel pellets with particular reference to results from an XRF investigation", J. Nucl. Mater., Vol. 264, pp.99, 1999.
- [39] Matzke, H.J., Blank, H., Coquerelle, M., Lassman, K., Ronchi, I., Walker, T., J. Nucl. Mater, Vol.166, pp.165, 1998.
- [40] Une, K., Nogita, K., Shiratori, T. and Hayashi, K., "Rim structure formation of isothermally irradiated UO_2 fuel discs", J. Nucl. Mater., Vol.288, pp 20-28. 2001
- [41] Romano, A., Horvath, M. I., Restani, R., "Evolution of porosity in the high-burnup fuel structure", J. Nucl. Mater., Vol.361, pp 62-68. 2007
- [42] Rest, J., Hofman, G.L., "Effect of recrystallization in high-burnup UO_2 on gas release during RIA-type transients", J. Nucl. Mater., Vol. 223, pp 192-195, 1995.
- [43] Rest, J., "A model for the influence of microstructure, precipitate pinning and fission gas behavior on irradiation-induced recrystallization of nuclear fuels", J. Nucl. Mater., Vol. 326, pp 175-184, 2004.
-

-
- [44] Thomas, L.E., Beyer, C.E. and Charlot, L.A., "*Microstructural analysis of LWR spent fuels at high burnup*", J. Nucl. Mat., Vol 188, pp 80-89, 1992.
- [45] Khvostov, G., Mikityuk, K., Zimmermann, M. A., "*A model for fission gas release and gaseous swelling of the uranium dioxide fuel coupled with the FALCON code*", J. Nucl. Mater., Vol 241, pp 2983-3007, 2011.
- [46] White, R. J., "*The development of grain-face porosity in irradiated oxide fuel*". J. Nucl. Mater., vol. 325, pp. 61-77, 2004.
- [47] Suzuki, M., "*Analysis of high burnup fuel behavior in Halden reactor by FEMAXI-V code*", Nucl. Eng. Desig. Vol. 201, pp 99-106, 2000
- [48] Veshchunov, M. S., "*On the theory of fission gas bubble evolution in irradiated UO₂ Fuel*", J. Nucl. Mater., Vol. 277, pp. 67-81, 2000.
- [49] Chandrasekhar S., "*Stochastic problems in physics and astronomy*". Rev. Mod. Phys., 1943.
- [50] Torquato S., "*Nearest-neighbors statistics for packings of hard spheres and disks*". Phys. Rev. E., Vol. 51, pp. 3170-3182, 1995.
- [51] Blair, P., Khvostov, G., Romano, A., Hellwig, C., Chawla, R., "*Interpretation of High-Burnup Fuel Annealing Tests*", J. Nucl. Scienc. and Tech., Vol. 45, No. 7, pp. 639-646, 2008
- [52] Griesmeyer, J. M., Ghoniem, N. M., Okrent, D., "*A dynamic intragranular fission gas behavior model*", Nucl. Eng. Des., vol. 55, pp. 69-95, 1979.
- [53] Brailsford, A.D., Bullough, R. "*The theory of sink strengths*", Philos. Trans. Royal Soc., Vol. 302, pp. 87-137, 1981.
- [54] Nogita, K., Une, K., "*Thermal recovery of radiation defects and microstructural change in irradiated UO₂ fuels*". J. Nucl. Sci. Technol", Vol. 30, pp. 900-910, 1993.
- [55] Nogita, K., Une, K., "*Radiation-induced microstructural change in high burnup UO₂ fuel pellets*". Nucl. Instrum. Meth., Vol. 91, pp. 301-306, 1994.
- [56] Matzke, H. J., "*Atomic transport properties in UO₂ and mixed oxides (U,Pu)O₂*". J. Chem. Soc. Farad. Vol. 83, pp. 1121-1142, 1987.
- [57] Denis, A., Piotrkowski, R., "*Simulation of isothermal fission gas release*", J. Nucl. Mater., Vol 229, pp. 149-154, 1996.
- [58] Turnbull, J., Friskney, C., Findlay, J., Johnson, F., Walter, A., "*The diffusion coefficients of gaseous and volatile species during the irradiation of uranium dioxide*", J. Nucl. Mater., Vol 107, pp. 168-184, 1982.
-

-
- [59] Viswanathan, U. K., Sah, D. N., Rath, B. N., Anantharaman, S., "Measurement of fission gas release, internal pressure and cladding creep rate in the fuel pins of PHWR bundle of normal discharge burnup", J. Nucl. Mater., Vol. 392, pp. 545–551, 2009.
- [60] Underwood, E. E., "Quantitative Stereology", Addison-Wesley Publishing Company, 1970.
- [61] Lassmann, K., Schubert, A., van de Laar, J., "Recent developments of the TRANSURANUS code with emphasis on high burnup phenomena", International Conference on Nuclear Fuel for Today and Tomorrow, 2003.
- [62] Noirot, J., Desgranges, L., Lamontagne, J., "Detailed characterisations of high burn-up structures in oxide fuels", Nucl. J. Mat., Vol. 372, pp. 318-339, 2008.
- [63] Schubert A., Györi, C., Elenkov D., Lassmann K., Van De Laar, J., "Analysis of Fuel Centre Temperatures with the TRANSURANUS Code", 2003
- [64] Manzel, R. and Walker, C.T., "High burnup fuel microstructure and its effect on fuel rod performance", Proc. ANS Topical Meeting on Light Water Reactor Fuel Performance, Park City, Utah, 2000.
- [65] Jerknvist, L., Massih, A., "Models for Fuel Rod Behaviour at High Burnup", SKI Report 2005:41, Suecia, 2004.
- [66] Koo, Y. H., "Simulation of pore interlinkage in the rim region the high burnup UO_2 fuel", Journal of the Korean Nuclear Society, Vol. 35, pp. 55-63, 2003.
- [67] Kinoshita, M., Kameyama, T., Kitajima, S., Matzke, H., "Temperature and fission rate effects on the rim structure formation in a UO_2 fuel with a burnup of 7.9% FIMA", Nucl. J. Mat., Vol. 252, pp. 71-78, 1998.
- [68] Une, K., Kashibe, S., Takag, A., "Fission Gas Release Behavior from High Burnup UO_2 Fuels under Rapid Heating Conditions", Journal of Nuclear Science and Technology, Vol. 43, pp. 1161–1171, 2006.
- [69] Motoe, S., "Analysis of high burnup fuel behavior in Halden reactor by FEMAXI-V code", Nucl. J. Mat., Vol. 201, pp. 99-106, 2000.
- [70] Fernández, L. M., "Métodos de inferencia para la distribución Weibull: aplicación en fiabilidad industrial", Trabajo final master en técnicas estadísticas, Universidad de Vigo, Julio de 2011

TRABAJOS PRESENTADOS A CONGRESOS

- Estudio analítico y numérico de los efectos de la irradiación hasta alto quemado en combustibles de reactores de potencia. Lemes, M., Denis, A., Soba, A., XXXIX Reunión Anual de la AATN, 3 al 7 de diciembre de 2012.
- Dionisio 2.0: nueva versión del código de simulación del comportamiento de una barra combustible de potencia bajo irradiación. Soba, A., Denis, A., Lemes, M., González, M.E. XXXIX Reunión Anual de la AATN, 3 al 7 de diciembre de 2012.