

C.N.E.A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
Nº 1	AÑO 1974

04.74.13

4

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
DEPENDIENTE DE LA PRESIDENCIA DE LA NACION

AREA COMBUSTIBLES NUCLEARES

GASES EN BARRAS DE ELEMENTOS COMBUSTIBLES

RAUL LUIS OLEZZA

BUENOS AIRES
1974

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
DEPENDIENTE DE LA PRESIDENCIA DE LA NACION

AREA COMBUSTIBLES NUCLEARES

GASES EN BARRAS DE ELEMENTOS COMBUSTIBLES

RAUL LUIS OLEZZA

BUENOS AIRES
1974

NOTA PRELIMINAR

El objeto del presente trabajo, es reunir la información necesaria para:

- a) determinar la importancia y conveniencia de efectuar el estudio de los gases, especialmente de los denominados "de fisión", en barras de elementos combustibles conteniendo UO_2 o $(u - Pu)O_2$.
- b) adquirir el conocimiento necesario para evaluar, vía ensayos de post y pre-irradiación, los diferentes prototipos y probetas a irradiarse considerados en el plan general de trabajos del Departamento.
- c) alcanzar la capacidad suficiente para definir los ensayos de pre y post-irradiación, a que se hace referencia en (b).
- d) señalar futuras líneas de trabajo, que acrecienten el conocimiento sobre el tema y que permitan además la optimización de los combustibles.
- e) poder seleccionar métodos y equipos para medir y analizar gases de fisión fuera y dentro del reactor.

Con estas metas, se trata de dar una visión del grado actual del conocimiento en el tema, las variables y mecanismos actuantes, así como de los métodos y técnicas de medición y análisis.

- E. Quemado
- F. Estequiometría
- G. Período de Desintegración
- H. Estructura
 - 1. Concentración
 - 2. Porosidad
- I. Conductividad Térmica del Gap
- J. Velocidad de Quemado
- K. Enriquecimiento
- L. Historia de Irradiación

VII TEORIAS Y MECANISMOS DE HINCHADO Y LIBERACION

- A. Mecanismos Responsables de la Liberación hasta 800°C
- B. El efecto Trampa
- C. Crecimiento de Burbujas
 - 1. Fuera del Reactor
 - 2. En el Reactor
- D. Migración
- E. Hinchado
- F. Disolución
- G. Liberación
- H. Estimación de la Presión en el Interior de la Barra
- I. Resumen y Conclusiones

VIII CONOCIMIENTO DE LOS PARAMETROS

- A. Temperatura
- B. Condiciones Mecánicas
- C. Potencia
- D. Historia

I INTRODUCCION

II CONSIDERACIONES GENERALES

A. Gases de fabricación

B. Gases de fisión

III IMPORTANCIA DE SU ESTUDIO

A. Gases de fabricación

B. Gases de fisión

IV LA BARRA COMBUSTIBLE

A. Pre-irradiada

B. Durante irradiación

1. Dilatación radial

2. Dilatación axial

3. Estructura

4. Volumen libre para acumulación de gases

V OBSERVACIONES EXPERIMENTALES

A. Liberación

B. Burbujas

C. Hinchado

VI FACTORES QUE ACTUAN SOBRE EL HINCHADO Y LA LIBERACION

A. Temperatura

B. Densidad

C. Area Específica

D. Ciclos de Potencia

IX METODOS EXPERIMENTALES DE MEDICION Y ANALISIS

A.- Métodos en el Reactor

1. Método de Barrido
2. Método de Medición Continua de Presión

B. Métodos fuera del Reactor

1. Determinación de la Cantidad de Gas Retenido
2. Ensayos de Perforación
3. Recocido de Muestras Irradiadas

C. Discusión de los Diferentes Métodos

D. Consideraciones sobre las Técnicas Analíticas Usuales

1. Determinación del Producto Presión-Volumen
2. Determinación de la Composición
 - a. Espectrometría de Masas
 - b. Espectrometría γ
 - c. Cromatografía

E. Otras Técnicas

X CONCLUSION FINAL

XI BIBLIOGRAFIA

I INTRODUCCION

Los combustibles cerámicos pueden clasificarse en dos grupos:

- a) óxidos, caracterizados por poseer una baja conductividad térmica, y que por consiguiente desarrollan gradientes de temperaturas elevadas entre la superficie y el centro.
- b) carburos y nitruros, con conductividades altas y gradientes menos pronunciados.

Si bien las consideraciones que se hacen más adelante son de aplicación general a los combustibles cerámicos, las diferentes propiedades físicas de los tipos a) y b) deberán tenerse en cuenta al establecer conclusiones.

Lo que sigue será referido a los óxidos, y particularmente al UO_2 . El efecto del contenido de Pu en los óxidos mixtos o el generado por captura neutrónica es más químico que físico, el comportamiento al hinchado y a la liberación de gases es casi igual o muy similar.

II CONSIDERACIONES GENERALES

Los gases presentes en una barra combustible pueden dividirse convencionalmente en:

A. Gases de Fabricación

Son los contenidos en la barra al final de su fabricación.

Algunos provienen del proceso de fabricación de las pastillas del combustible y pueden ser considerados como impurezas del mismo. Los más comunes son: H_2O , H_2 , N_2 , A, CO, CO_2 e hidrocarburos, encontrándose en la masa o en la superficie de la pastilla. La presencia de estos gases es indeseable por los efectos perjudiciales que pueden producir en ciertas circunstancias. Por tal motivo los adsorbidos en la superficie, son eliminados por lavados, antes de procederse a la carga de pastillas en la barra. Burley et al.(1), afirman que cerca del 100% del H_2O es liberada del UO_2 a $600^\circ C$, y que a $1000^\circ C$ se produce la total liberación de los gases. También es posible, que gases componentes del aire alcancen el interior de la barra durante la etapa de carga y soldadura, aunque esto sería un hecho accidental puesto que estas operaciones se efectúan en recintos con presiones superiores a la atmosférica.

Otros gases son introducidos en la barra para que cumplan determinada función, por ejemplo, posibilitar la formación del arco necesario para realizar la

soldadura por el método TIG, o cuando el elemento es llevado a potencia o en estados en que el valor del gap es apreciable, mejorar la conductividad térmica y aumentar así la transferencia calórica al refrigerante, evitar el colapso mecánico cuando la pastilla no está en contacto con la vaina. Para tal fin se usan gases nobles de alta pureza, generalmente A o He, principalmente este último por su mayor conductividad térmica aunque la mejora respecto al A no es tanta como podría esperarse de la comparación de sus respectivas conductividades. La carga en la barra se realiza en cantidad tal que a temperatura ambiente la presión sea aproximadamente, por ejemplo, para un combustible CNEA-MZFR de 1 atm., o para un reactor PWR de 15 a 20 atm.

B. Gases de Fisión

Son consecuencia del proceso de fisión. Durante la irradiación un material combustible acumula cantidades crecientes de gases generados por las fisiones de isótopos fisibles o por trasmutaciones debidas al bombardeo neutrónico sobre ciertos elementos productos de las fisiones.

Los gases de fisión son principalmente isótopos de Kr y Xe, aunque a la temperatura de operación del reactor sus predecesores inmediatos I y Br, los mediatos Sb y Te, así como sus sucesores Rb y Cs son volátiles.

Los números másicos de los isótopos de Kr son: 83, 84, 85 y 86, y los del Xe: 131, 132, 134, 135 y 136.

En general se considera a los isótopos de Kr y Xe con vidas medias entre una hora y 5 días como de período de desintegración largo, aquellos con vidas medias entre dos segundos y 4 minutos como de período corto.

La cantidad y composición de los gases de fisión presentes en un combustible dependen, evidentemente, del quemado y de los isótopos fisibles presentes.

Los átomos de Kr y Xe constituyen el 15% de los isótopos estables formados por fisión, es decir que por ejemplo para el ^{235}U , de los 200 fragmentos que se producen al fisionarse 100 átomos, aproximadamente 30 son de Xe y Kr. (2)

En la tabla siguiente, se consideran parcialmente las cadenas radiactivas más importantes para el ^{235}U (2).

Se cree que el rendimiento de fisión real para el ^{83}Kr es mayor que el indicado, en razón de la captura neutrónica que produce ^{84}Kr . Por la misma causa, el rendimiento real del ^{84}Kr sería menor.

Algo similar ocurriría con los isótopos del Xe, donde los rendimientos reales del ^{131}Xe y ^{132}Xe serían mayores y menores respectivamente que los indicados. En cuanto al ^{136}Xe , el rendimiento de fisión real es considerablemente inferior, la diferencia se debe a la reacción:

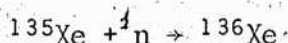
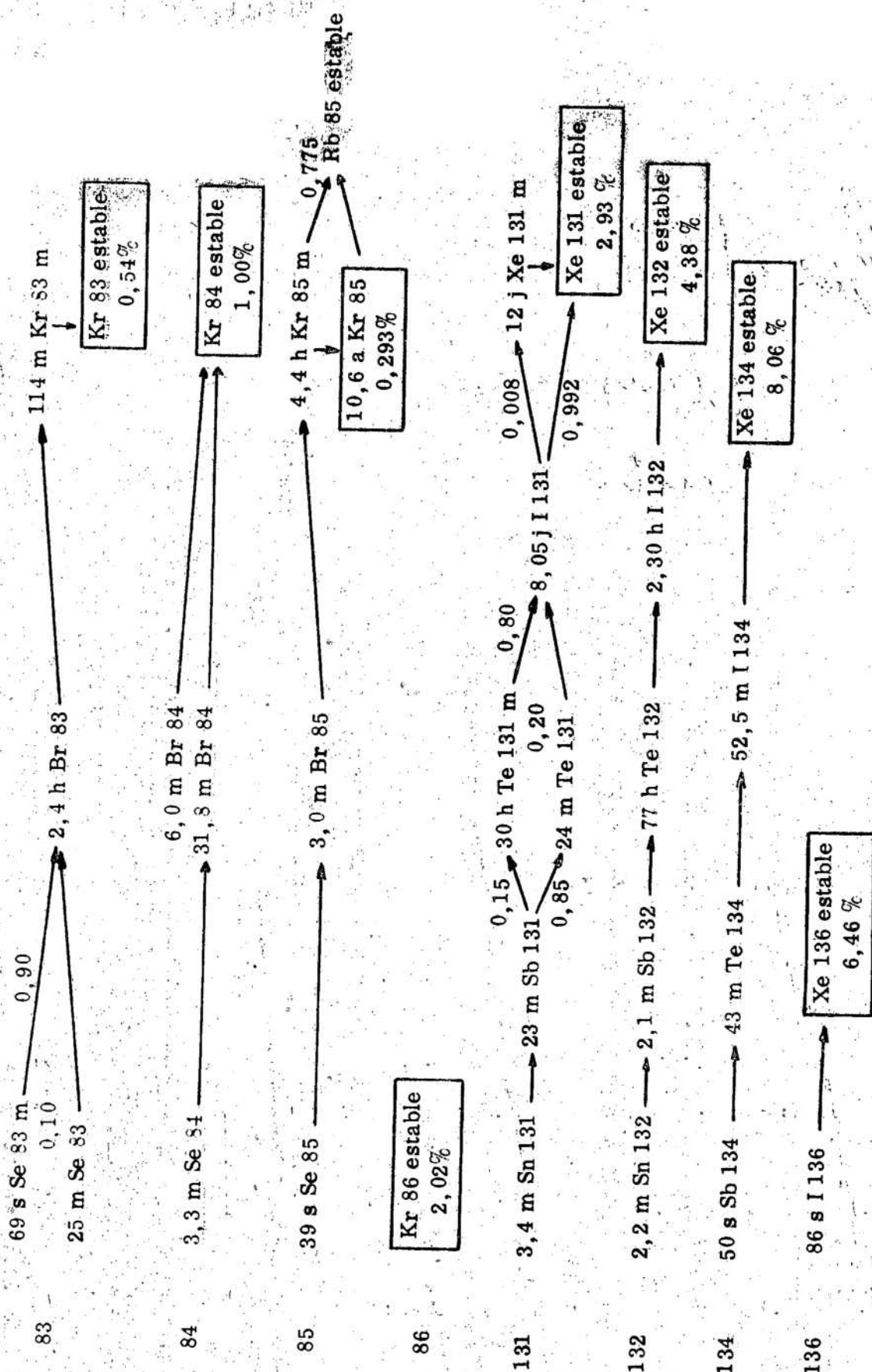
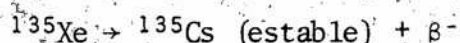


TABLA I-

Cadena



Además, independientemente del flujo neutrónico el ^{135}Xe presenta la siguiente reacción:



Los rendimientos de fisión de Kr y Xe para el caso del ^{239}Pu son los siguientes (3):

		átomos 100 fisiones			átomos 100 fisiones
^{83}Kr	0,29		^{131}Xe	3,77	
^{84}Kr	0,47	"	^{132}Xe	5,26	"
^{85}Kr	0,127	"	^{134}Xe	7,46	"
^{86}Kr	0,75	"	^{135}Xe	7,25	"
Kr total	1,64	"	^{136}Xe	6,62	"
			Xe total (menos ^{135}Xe)	23,11	"
			Xe con 80% ^{135}Xe	5,8	"
			Xe total	28,91	"

III. IMPORTANCIA DE SU ESTUDIO

A. Gases de Fabricación

En lo que a gases residuales de fabricación respecta, los esfuerzos pueden dirigirse a la determinación de las máximas cantidades admisibles para aquellos gases cuya presencia es perjudicial, tal el caso del H_2 y del H_2O en vainas de zircaloy, que dan lugar a la formación de hidruros y de ZrO_2 .

Poseer una especificación posibilita la realización de un control de calidad, de tipo estadístico, sobre cada lote de barras fabricado. Determinándose la presión total y la composición del gas. Esto se deberá complementar con ensayos efectuados con pastillas en los cuales se determine la cantidad y composición de los gases liberados a temperaturas similares a las de operación en el reactor, o a la temperatura en la cual la liberación sea total, si esta es conocida.

B. Gases de Fisión

El conocimiento de los factores que determinan el comportamiento de los productos de fisión gaseosos en su formación, retención y liberación, así como la influencia en el fenómeno de hinchado, es de considerable importancia. Estos gases permanecen en el material combustible, pudiendo migrar hacia la superficie del mismo acumulándose en los volúmenes libres de la barra, provocando una presión que aumenta con la temperatura y fundamentalmente con el tiempo de operación en el reactor.

Si el tiempo de residencia es apreciable y se han efectuado además ciclos de potencia, la presión interior puede llegar a superar la exterior provocando la inestabilidad mecánica de la barra, convirtiéndose los gases, por consiguiente, en una limitación para el uso del combustible bajo determinadas circunstancias, a menos que estos efectos que se agudizan al operar a altos quemados sean tomados en cuenta por el diseñador.

Es por eso que al diseñar una barra combustible, la influencia de estos efectos es considerada dejando un volumen libre (plenum) en uno o ambos extremos, donde los gases puedan acumularse a temperatura relativamente baja. Esto implica que los gases deben poder alcanzar estos volúmenes. Es por eso que en elementos de longitud apreciable se dispone un plenum en cada extremo para facilitar el acceso de los gases a los mismos en el caso que se formen compartimientos estancos en el interior de la barra.

Las dimensiones del plenum están en relación directa con la cantidad de gases que se prevee van a liberarse del combustible en las condiciones de operación. El gap y el dishing conforman un espacio para la acumulación de gases que varía según las condiciones de servicio.

De lo expuesto se desprende que cuanto mayor sea el conocimiento de las variables relacionadas a los gases de fisión menores serán los coeficientes de seguridad usados en el diseño del plenum, lo que significa una ventaja económica, puesto que se consigue una mayor longitud activa para el mismo largo de elemento combustible.

Es de hacer notar que en la literatura aparecen referencias a barras combustibles construidas sin plenum, no registrándose inconvenientes en su funcionamiento a temperaturas relativamente bajas y quemados inferiores a 10^4 MW d/t UO_2 (4). Un ejemplo de ello son las barras del cuarto núcleo del MZFR.

El gas que no es liberado y queda en el óxido contribuye al fenómeno de hinchado, definiéndose este, como el incremento porcentual de volumen que experimenta el material combustible ($\Delta V/V$), el cual es debido en parte a los productos de fisión sólidos, pero principalmente a los gaseosos.

Los fenómenos de liberación e hinchado condicionan la resistencia de la vaina, la cual debe soportar solicitaciones; hidráulicas, térmicas, y estructurales, producidas por aumentos de presión y por variaciones en la densidad del combustible. Además, la economía neutrónica impone que el espesor de vaina sea el menor posible.

Es difícil evaluar la contribución a la presión total de especies químicas tales como: I, Br, Cs y Rb, volátiles a las temperaturas de operación, puesto que su reactividad química les permite combinarse con otros elementos para formar productos de fisión compuestos. Los elementos mencionados, especialmente los halógenos, pueden interactuar con la vaina aumentando así la probabilidad de ocurrencia de fallas.

La determinación de la composición y distribución de los gases retenidos en el combustible ayuda a establecer la performance del mismo. Esta valuación debe fundamentarse en el conocimiento de una serie de parámetros relacionados, como por ejemplo, temperaturas, densidad, hinchado, estabilidad dimensional, tensiones y deformaciones en la barra, composición y cantidad de los gases, etc. Obviamente, tanto más útil será esta información cuanto mayor sea la comprensión que se tenga de los múltiples fenómenos que ocurren simultáneamente en el reactor.

Todo esto indica que el estudio de los gases de fisión tiene una importancia fundamental en el diseño, limitación y seguridad de operación, así como en el análisis y optimización del rendimiento de utilización de un combustible.

IV LA BARRA COMBUSTIBLE

A continuación, se describe brevemente la barra combustible antes y durante la irradiación.

A. Pre-Irradiada

El combustible se encuentra en forma de pastillas, comúnmente con densidades superiores al 80% de la teórica, presentando un grano fino de estructura monofásica, con proporciones variadas de porosidad abierta y cerrada, esta última decrece al aumentar la densidad (temperaturas y tiempos mayores de sinterización), a valores del 95% de la D.T. la porosidad abierta se reduce drásticamente.

Los pellets tienen una concavidad (dishing) en un extremo, y conforman la columna activa separada de la vaina por un cierto espacio, anular denominado gap.

B. Durante Irradiación

Las reacciones de fisión así como las altas temperaturas que se desarrollan, afectan la microestructura del combustible de diversas maneras. En consecuencia, se modifican las propiedades macroscópicas, tales como: la resistencia

a la tracción, los coeficientes de creep y de elasticidad, la conductividad eléctrica y térmica, etc.

La operación de grandes gradientes térmicos, que en general varían irregular e independientemente del tiempo, produce un campo de tensiones variables.

El resultado de la interacción de los diferentes procesos, es provocar cambios en el material, tales como: variaciones de densidad (swelling), fracturas, defectos superficiales, deformaciones para acomodar la dilatación térmica, crecimiento de grano, en algunos casos densificación con producción de un orificio central en la zona de mayor temperatura, etc.

1. Dilatación Radial

A medida que se incrementa la potencia el material aumenta su temperatura y se dilata. La dilatación depende fundamentalmente de la magnitud del espacio anular y de la temperatura. Se ha observado que con gaps grandes, la dilatación es en relación mayor, debido a la alta temperatura y a la ausencia de restricción de la vaina.

Cuando la dilatación es tal que el combustible toma contacto con la vaina, el proceso se efectúa con la restricción que esta y el refrigerante le imponen.

A cierta temperatura las tensiones aumentan, provocando una mayor deformación acompañada de flujo plástico.

Un modelo muy simplificado del pellet en esas condiciones, lo supone constituido por dos regiones: un núcleo plástico no fracturado, y un anillo fracturado no plástico y rígido.

La temperatura a la cual comienza el flujo plástico, es función de la tensión en el material y del tiempo de irradiación. Si se eleva la potencia lentamente el combustible densifica, reduciéndose la dilatación volumétrica neta y por lo tanto la diametral. Debe considerarse además, que el dishing tiene la capacidad para acomodar la dilatación plástica del núcleo. Como el flujo plástico sólo se produce bajo tensión, la dilatación radial del núcleo nunca puede ser menor que la del anillo externo.

La porosidad residual, que varía con la temperatura, afecta apreciablemente la dilatación radial total. Según algunos autores (6) se produciría una sinterización alrededor de los 700°C, que causaría una contracción inicial del pellet. La sinterización de UO₂ a bajas temperaturas (400°C) en irradiación sería atribuible a la atracción que se produce en los puntos de contacto bajo presión y a la alta temperatura alcanzada en escala microscópica debida a spikes térmicos (7).

La extensión de la zona plástica depende de la temperatura, la tensión impuesta por la barra y la presión del refrigerante, y el tiempo. La temperatura a la cual el UO₂ empezaría a comportarse plásticamente estaría entre 700°C y 1000°C.

2. Dilatación Axial

A temperaturas superiores a la del comienzo de la plasticidad, la columna más que dilatarse se deforma. La dilatación total longitudinal es la que producen los anillos no plásticos en las zonas en que las pastillas están en contacto entre sí.

El volumen del plenum puede disminuir a consecuencia de la dilatación, según las pastillas puedan o no deslizarse respecto a la vaina. Si esta ha colapsado sobre el combustible, entonces probablemente la pastilla final será la única que deslice y dilate no plásticamente en el plenum. Si la parte central del pellet está en estado plástico el material puede ser extrudado hacia el plenum.

3. Estructura

Según sea la temperatura, será el tipo de estructura que presentará el óxido, por ejemplo, para un combustible sometido a alta temperatura es posible observar cuatro zonas bien diferenciadas. La extensión de cada una dependerá del gradiente térmico.

La primera zona es la exterior con temperaturas menores a los 1300-1500°C, en donde la estructura no ha sufrido cambios respecto a la original. La segunda, es una zona de crecimiento de grano equiaxial con temperaturas comprendidas entre 1500 y 1800°C. La siguiente presenta grano columnar con temperaturas superiores a 1800°C y la última, el orificio central, es una cavidad prácticamente estanca en operación debido al comportamiento plástico, condición que pierde por la formación de fracturas. Este orificio central es producido por la acumulación de burbujas y el transporte de materia en fase vapor de las regiones más calientes a las más frías.

Las fracturas son originadas por las tensiones térmicas y la aparición de burbujas. Contribuyen a la relajación de tensiones y a disminuir la densidad promedio. Se forman toda vez que se produce una variación de potencia.

Estas fracturas pueden ser radiales o circunferenciales, las segundas pueden causar que la temperatura del material que circunscriben alcance valores elevados, antes que sean sellados.

Las fracturas de la zona central también pueden sellarse durante irradiación, mientras que las correspondientes al anillo exterior de menor temperatura permanecen inalterados. Robertson sugiere que a medida que en el estado inicial se incrementa la potencia, la pastilla se fractura a causa de las tensiones térmicas. En estado estacionario las fracturas de la región central se cerrarían por sinterizado bajo presión a una cierta temperatura, o por procesos donde se produce una vaporización y condensación del óxido, o por flujo plástico del material inducido por restricciones en el sentido radial; el mecanismo preponderante dependería de las condiciones de operación. Cuando la potencia disminuye, nuevas tensiones térmicas se crean provocando otra vez fracturas en la zona central. Por lo tanto

las fracturas de la región interior se crearían al reducirse la potencia, y las de la zona exterior se originarían en las etapas iniciales. Como de tal morfología se observa que las fracturas disminuyen en espesor hacia la interface entre las dos zonas.

4. Volumen Libre para Acumulación de Gases

El volumen libre que originalmente está constituido por el plenum, el gap, el dishing y la porosidad, varía durante el funcionamiento, puesto que el plenum se reduce parcialmente por la dilatación axial de la columna activa, mientras que la radial provoca la disminución del gap pudiendo llegar a ser casi nulo cuando hay contacto pellet-vaina, dependiendo su valor de la rugosidad de ambas superficies. El dishing puede ser total o parcialmente ocupado. Y el número de poros disponible decrece a causa de la densificación.

Los volúmenes libres "creados" son los correspondientes a las fracturas de la zona no plástica y al orificio central en caso de formarse.

V OBSERVACIONES EXPERIMENTALES

A continuación se refieren ciertas observaciones experimentales, que los mecanismos que más adelante se exponen tratan de explicar.

A. Liberación

En los comienzos el estudio sobre migración y liberación de los gases de fisión, se atacó suponiendo una simple cinética de difusión.

Un análisis más cuidadoso de los hechos llevó a la conclusión que las leyes de Fick no eran aplicables directamente, puesto que, por ejemplo, la velocidad de liberación era mayor que la que predecía su aplicación.

Se han observado "estallidos" durante los cuales hay un brusco aumento de la presión interna debido a gases en la barra, al producirse un cambio en la potencia, y que la composición de éstos en el caso de calentamiento era similar a la composición a potencia constante, pero que en las etapas de enfriamiento era diferente.

Esto parece indicar que la mayoría del gas permanece retenido durante la irradiación, pero es liberado durante las etapas de formación o sellado de fracturas que acompañan los ciclados de potencia.

Experiencias realizadas indicarían que la liberación es independiente de la temperatura, hasta valores del orden de los 600-800°C, pero proporcional a la velocidad de quemado. Por arriba de esta temperatura la cantidad liberada crece exponencialmente con la temperatura.

La liberación crece aún más si la temperatura supera los 1800°C. En (2) se propone un factor φ , definido como la fracción en el equilibrio de un isótopo radioactivo dado, a una cierta temperatura.

$$\varphi = \frac{\text{n}^\circ \text{ de átomos liberados por unidad de tiempo}}{\text{n}^\circ \text{ de átomos formados en la unidad de tiempo}}$$

Este factor φ puede considerarse como la suma de tres términos φ_1 , φ_2 , y φ_3 . El primero, φ_1 , muy poco dependiente de la temperatura e importante solamente hasta alrededor de los 800°C, correspondiendo a la liberación de gases producida por fenómenos de superficie. El segundo, φ_2 , dependería exponencialmente de la temperatura, con ingerencia por arriba de los 800°C, y φ_3 , sería el término preponderante a temperaturas superiores a los 1700°C, cuando los procesos que involucran la evaporación del óxido comienzan a actuar.

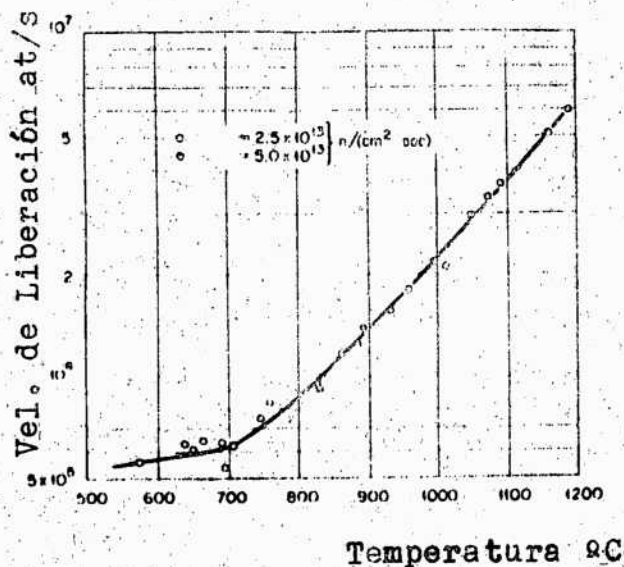


Figura 1

Los intentos de considerar un mecanismo de difusión en estado sólido de átomos de Kr y Xe, llevó a resolver las ecuaciones de Fick usando como condicio-

nes de contorno las correspondientes a las de operación en el reactor, obteniéndose como resultado:

$$\varphi = \frac{s}{v} \sqrt{\frac{D}{\lambda}} \quad (1)$$

s = superficie real del material

v = volumen

D = coeficiente de difusión

λ = coeficiente de desintegración

Se encontró una concordancia relativamente aceptable entre los valores esperados según la (1) y los experimentales, en el ámbito de temperaturas correspondientes al término φ_2 .

En experiencias de post-irradiación, donde se efectuaron calentamientos isotérmicos entre 1000 y 1700°C, se encontró que la fracción acumulada de gas liberado, F,

$$F \equiv \frac{\text{n}^\circ \text{ de átomos liberados en el tiempo } t}{\text{n}^\circ \text{ de átomos generados}}$$

podía expresarse por:

$$F \approx \frac{s}{v} \sqrt{\frac{D \cdot t}{\pi}} \quad (2)$$

t = tiempo

π = 3,1416

con D variando para cada temperatura según:

$$D = D_0 e^{-\frac{Q}{RT}}$$

Q = energía de activación

T = temperatura absoluta

R = constante universal de los gases

Los valores de D_0 y Q encontrados son muy dispersos, para Q por ejemplo, varían desde 45 a 145 Kcal/mol, los valores más frecuentes están entre 70 y 90 Kcal/mol. Se supone que estas diferencias no pueden ser atribuidas a errores experimentales.

Si el tratamiento isotérmico se mantiene durante períodos de tiempo considerables, se producirán una serie de regímenes sucesivos, con coeficientes de difusión paulatinamente menores. La siguiente curva indica como disminuye el coeficiente de difusión aparente al aumentar el quemado.

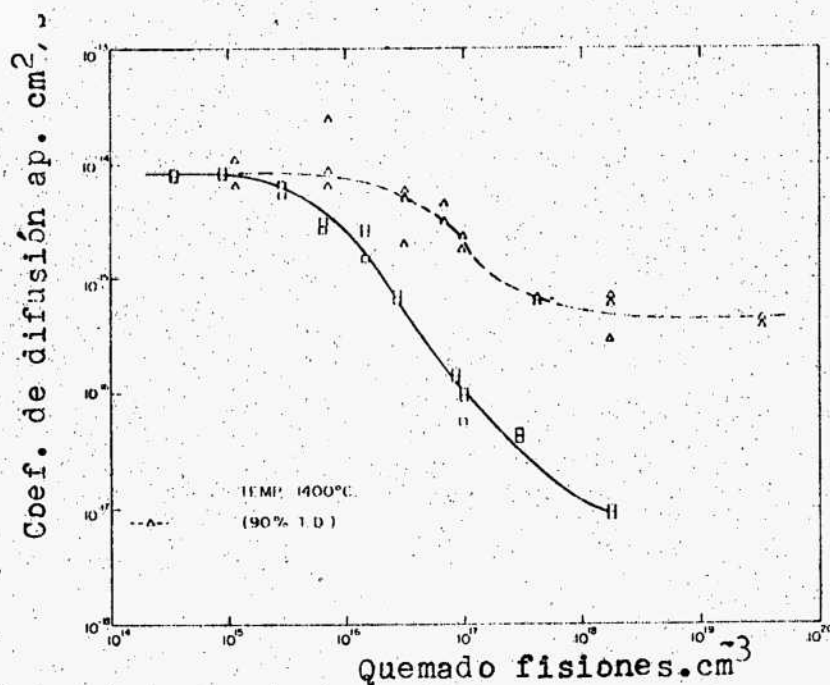


Figura 2

Ref.5

La curva de la Figura 2 fue construida, midiendo en ensayos de post-irradiación la fracción acumulada de gas liberado (F) en función del tiempo teniendo como parámetro el quemado en fisiones/cm³ a temperatura constante y utilizando la expresión (2) se calculó D, en el entorno en que la gráfica de F vs. t se mantenía lineal.

B. Burbujas

La observación de láminas de UO₂ irradiadas a temperaturas mayores de 600°C por microscopía electrónica, ha indicado que los gases se encuentran retenidos formando burbujas, aproximadamente esféricas, con diámetros entre 20 y 60 Å para las intragranulares. El número de burbujas sería independiente de la forma y temperatura de la muestra. Se ha comprobado que un aumento en la dosis de irra-

diación produce un aumento en el tamaño promedio, evidentemente para acomodar la mayor masa de gas producido. Un ejemplo, de estos valores promedios son: 25 Å para 2.10^{14} fisiones/cm³; 60 Å a 5.10^{20} fisiones/cm³.

Además, se ha observado que las burbujas aumentan su tamaño al efectuarse recocidos de post-irradiación. Y si posteriormente se irradiaban a bajas temperaturas, alrededor de 100°C, las burbujas pequeñas desaparecían. Si las dosis de irradiación eran suficientes y las burbujas no eran demasiado grandes, éstas podrían llegar a desaparecer, y calentamientos posteriores a temperaturas de 1000°C por espacio de una hora no provocaban su reaparición.

Whaphan (8) describe experiencias realizadas en microscopio electrónico de transmisión, en donde se observaron muestras de UO₂ enriquecidas al 6% en ²³⁵U e irradiadas bajo un flujo neutrónico de $1.4.10^{14}$ neutrones/cm² seg.

Nuevos calentamientos a 1100°C, hicieron visibles burbujas de 25 a 50 Å en zonas entre dislocaciones, y de 75 Å sobre las dislocaciones. Continuando el calentamiento hubo un ligero crecimiento de las burbujas, a 1300°C, las que ocupaban la zona entre dislocaciones habían alcanzado un tamaño promedio de 50 Å; a 1500°C el diámetro era aproximadamente de 100 Å, y para las que se encontraban en las dislocaciones variaban entre 100 y 300 Å. A 1800°C surgieron zonas libres de burbujas a un lado de los bordes de grano; en donde las había eran de alrededor de 1500 Å. Después de 1 hora a 2000°C los granos estaban completamente libres de burbujas, y en los bordes de grano los diámetros alcanzaban los 5000 Å ocupando el 80% del área del borde de grano.

También se observó que las burbujas remontaban gradientes térmicos con velocidades inversamente proporcionales al diámetro.

Se han efectuado experiencias para determinar la estabilidad de las burbujas, para ello se irradiaron muestras a $2.2.10^{14}$ fisiones/cm³, y se recocieron luego durante una hora a 1600°C. Fueron observadas burbujas de 100 Å entre dislocaciones y en ellas de 100 a 300 Å. Nuevamente irradiadas las muestras a la misma dosis anterior y posteriormente recocidas durante una hora a 700°C, no se observaron burbujas pequeñas, ni en las dislocaciones en ciertas zonas.

C. Hinchado

Se ha encontrado que la principal causa del hinchado del combustible es la formación de burbujas y la migración que éstas presentan.

Otro agente que contribuye al hinchado es la formación de fracturas, puesto que producen una disminución de la densidad promedio.

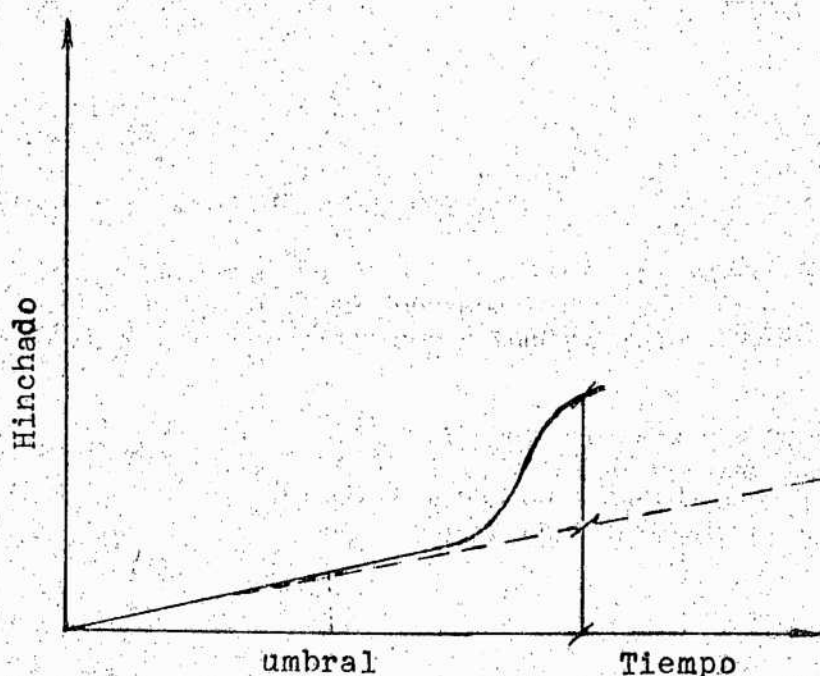
Probablemente además de los efectos mencionados existan otros cuya ingerencia sea menor en el fenómeno, en lo que a gases respecta.

Según algunos autores el combustible comienza a hincharse proporcionalmente al quemado (hinchado primario) a una temperatura y estado de tensiones dados,

debido principalmente a la formación de burbujas.

Con el aumento del quemado se llega a un valor (umbral de hinchado) a partir del cual, al hinchado primario se superpone el secundario caracterizado por un aumento apreciable del hinchado que no es fundamentalmente debido al incremento en el quemado.

Se han observado como causas que incrementan el hinchado secundario: a) quemados altos; b) elevado número de ciclos; y c) grandes amplitudes en las oscilaciones de potencia. Este tipo de hinchado es considerado el resultado principalmente, del daño por irradiación, deformaciones termoplásticas y variaciones en la potencia (6).



En cuanto al hinchado causado por otros elementos que no sean los gases nobles, como ya se ha mencionado, es de menor importancia. Se informa (9) por ejemplo, que en un óxido mixto de U y Pu es debido a los siguientes elementos:

- Metales presentes como aleaciones: Mo 20%, Tc 17%, Pu 48%, Rh 13%, Pd 2%.
- Metales no combinados: Mo, Ru, Tc, Pd, Rh y Ag. La contribución del Mo puede ser apreciable si hay suficiente O para formar el bióxido o el trióxido. Estos metales aparecen como inclusiones de color blanco en las regiones de grano columnar y equiaxial.
- monóxidos de Ba y Sn ubicados en la región equiaxial.
- Tierras raras y Zr formando una solución sólida con el combustible. Su

contribución al hinchado es negativa dado que reducen el parámetro de red. Este grupo representa una apreciable proporción del rendimiento de fisión total.

- e) Los volátiles Rb, Sb, Te y Cs. Este último sobre todo migra produciendo un hinchado apreciable en las regiones frías en las cuales queda confinado.

VI FACTORES QUE ACTUAN SOBRE EL HINCHADO Y LA LIBERACION

La complejidad del proceso hace que los factores se encuentren estrechamente relacionados, lo que se pretende al presentarlos aisladamente es enunciarlos ordenadamente.

A. Temperatura

Como ya se ha dicho pueden considerarse dos mecanismos, uno independiente de la temperatura hasta los 600-800°C, y otro dependiente a temperaturas mayores. La composición de los gases liberados por el primero, no es igual a la del segundo que varía al aumentar la temperatura.

En (7) se hace referencia a un trabajo donde el gas fue completamente liberado a 2400°C.

Muestras sometidas a variaciones de temperatura, manteniendo una velocidad de quemado constante, permitieron observar velocidades mayores de liberación en la parte del ciclo correspondiente al calentamiento.

Luego, la liberación aumenta al incrementarse la temperatura.

En (2) se reportan concentraciones de Kr^{85} en el centro del combustible con un quemado de 5800 MW d/tUO₂ a diferentes temperaturas.

1900°C	$1,4 \cdot 10^{16}$ at Kr^{85}/gUO_2
2000 ÷ 2200°C	$0,2 \div 0,9 \cdot 10^{16}$ at Kr^{85}/gUO_2

La temperatura actúa sobre las burbujas a través del gradiente, influyendo la cinética de nucleación y crecimiento, lo que a su vez modifica la distribución y tamaño de las mismas.

Aparece un trabajo en la literatura sobre UO₂-PuO₂ en donde se observa una velocidad de swelling tres veces mayor a 1800°C que a 1400°C, aunque a 1800°C la

mayor liberación de gas disminuye el hinchado. A bajas temperaturas el material acumula los gases, pero no se hincha con la velocidad que lo hace a temperaturas mayores.

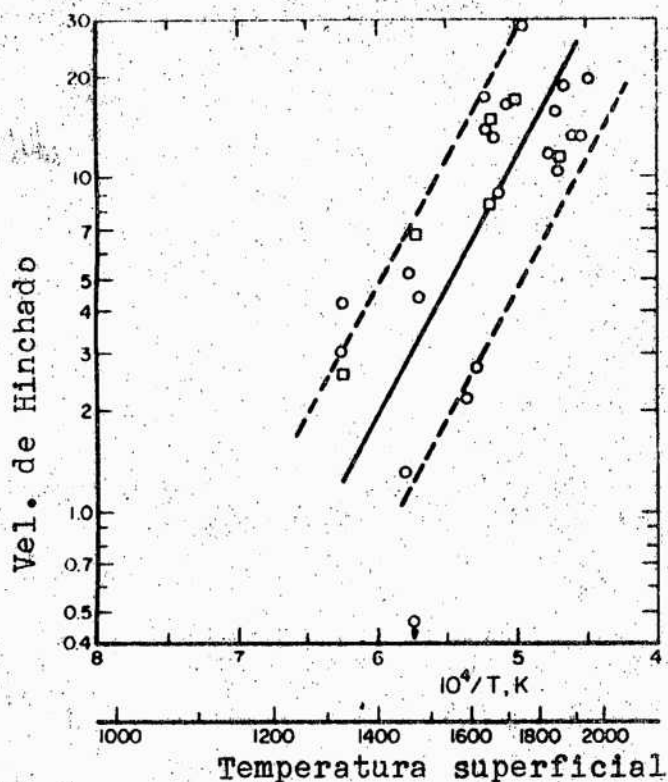


Figura 3

Ref. 9

B. Densidad

Parece estar firmemente establecido que para combustibles de alta densidad la retención de los gases hasta temperaturas de 1200°C es casi total, pero por arriba de los 1600°C es muy baja (10).

A esta temperatura, 1600°C, según (11) la liberación sería independiente de la densidad del sinterizado original.

La siguiente figura indica que cuanto mayor es la densidad, mayor es la cantidad de Xe retenida.

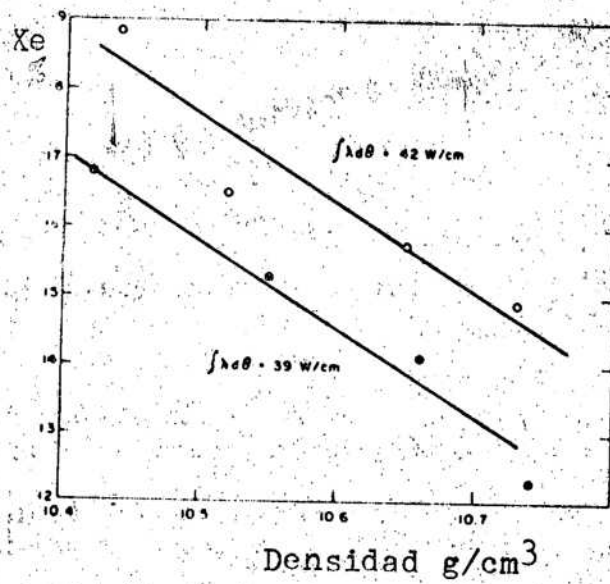


Figura 4
Ref.12

El hecho que los combustibles menos densos presenten dilataciones menores se debe a la eliminación de la porosidad.

La conductividad térmica varía con la densidad. Según (12) la siguiente curva expresa la relación entre ambas:

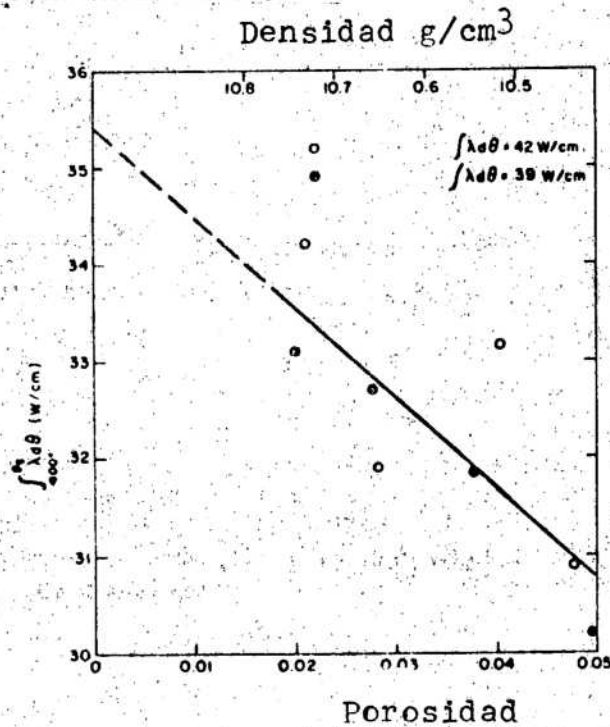


Figura 5
Ref. 12

que puede expresarse analíticamente como

$$\lambda_p = \lambda (1 - ap)$$

λ_p = conductividad del cuerpo con una porosidad p

λ = conductividad del material de densidad igual a la teórica

a = constante

lo cual causaría la mayor liberación de gas y las mayores extensiones de crecimiento de grano observadas en materiales de densidades menores.

En resumen cuanto menor es la densidad, menor es la dilatación, mayor la cantidad liberada de gas, mayor la extensión del crecimiento de grano y mayor el volumen libre disponible en la barra (12).

Un parámetro que es marcadamente afectado por la densidad es el área específica.

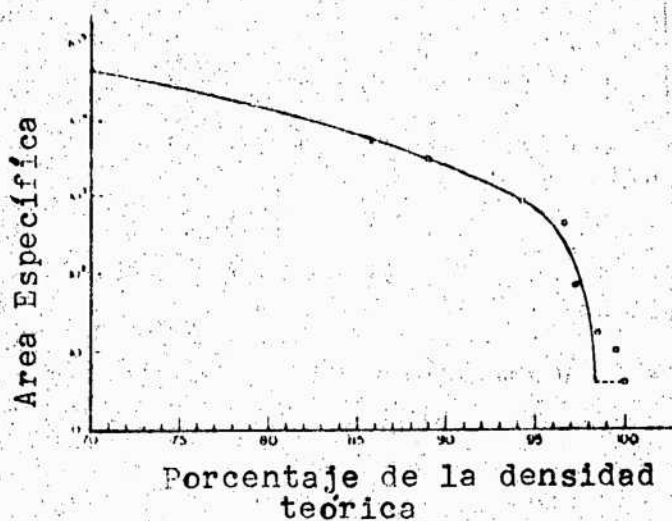


Figura 6

En los procesos en que están involucrados los gases de fisión, los efectos de la densidad que varía en operación a causa de la temperatura y de la radiación, tienen lugar a través de la distribución de temperatura.

C. Area Específica

Se ha encontrado que excepto para el Xe^{135} , la liberación en el rango de temperaturas inferiores a 800°C está en proporción al área específica. La cantidad que se libera es directamente proporcional al área total del material combustible. Se han efectuado experiencias midiendo la cantidad liberada por un mono y un policristal de las mismas dimensiones y densidad; por lo tanto, de la misma área geométrica, aunque de áreas superficiales son distintas.

D. Ciclados de Potencia

Las variaciones de potencia producen aumentos bruscos en la cantidad de gas liberada ("estallidos").

La composición de los gases en la etapa de calentamiento es similar a la correspondiente a potencia constante, pero no así en el caso de disminución de potencia donde es muy similar a la del equilibrio radioactivo.

E. Quemado

Se ha observado que la velocidad de liberación disminuye con el quemado, y que esta disminución sería la misma para los intervalos correspondientes a los mecanismos que dependen o no de la temperatura y para todos los isótopos. Se cree que es debido a una disminución de la rugosidad superficial.

La cantidad liberada aumenta con el quemado y para quemados superiores al 4% alcanza valores del 80 al 90%. Experiencias realizadas con $(\text{UPu})\text{O}_2$ de 85% de la densidad teórica indican una liberación de alrededor del 25% para quemados mayores que el 1%.

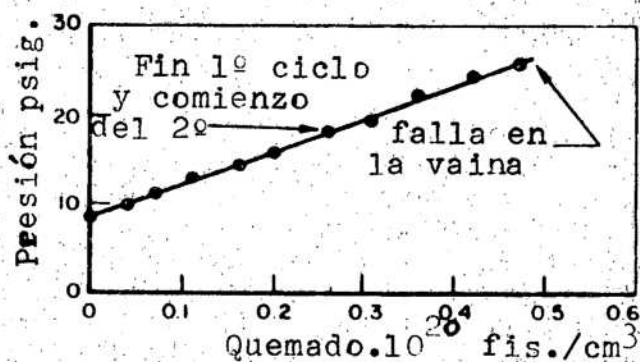


Figura 7
Ref. 9

En la figura se observa la proporcionalidad entre el quemado y la presión de los gases, provenientes de una experiencia realizada a 1880°C. Se estimó que la velocidad de liberación ha igualado a la de producción, ya que no se han producido "estallidos" como consecuencia del ciclado, que sí habrían ocurrido de haberse trabajado a menor temperatura, puesto que habría gas retenido en el combustible.

Parece haber cierta influencia del quemado en la distribución y tamaño de las burbujas.

La siguiente figura muestra una relación lineal entre el quemado y el hinchado a altas temperaturas, del orden de los 1700°C.

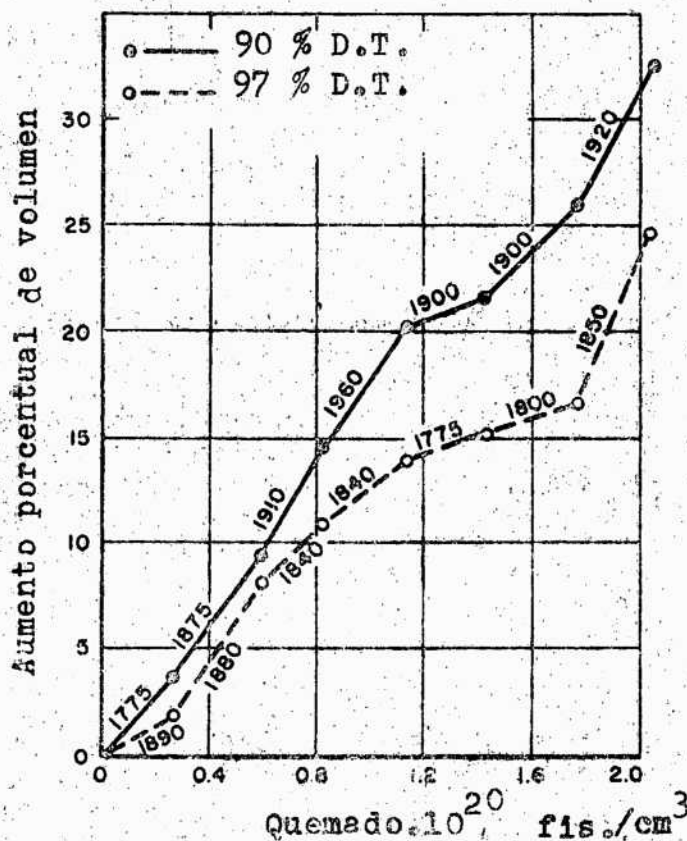


Figura 8
Ref. 9

Se puede apreciar que la relación hinchado-quemado crece al aumentar la temperatura.

Se debe tener en cuenta que el quemado afecta la conductividad térmica, la cual a su vez modifica la distribución de temperaturas.

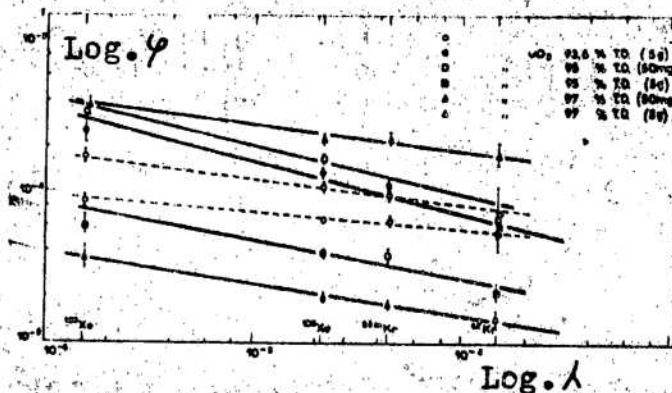
F. Estequiometría

Se han hecho experiencias de recocido de UO_2 en el rango de 1000 a 1700°C para $UO_{2.00}$ y UO_{2+x} . Se encontró que el UO_{2+x} libera muy poco más Xe que el $UO_{2.00}$ por debajo de los 1100°C; que entre 1100 y 1400°C la cantidad liberada es apreciablemente mayor y a temperaturas mayores se comporta similarmente al $UO_{2.00}$. La retención entonces se vería favorecida por valores de la relación O/U cercanos a 2, ya que pequeños excesos de O harían aumentar rápidamente la liberación.

Aún no se tiene una idea clara de cómo este parámetro afecta el hinchado.

G. Período de Desintegración

Si se grafica el factor φ , velocidad de liberación de un isótopo dado / velocidad de producción del isótopo, en el equilibrio se obtiene:



λ = cte. de desintegración

Figura 9
Ref.13

Se observa una disminución notable de φ con la constante de desintegración.

A. Estructura

1. Concentración

Por técnicas de análisis de zonas localizadas se encontró, que en la zona que presenta una estructura idéntica a la original, los gases están completamente retenidos, la liberación en la zona equiaxial sería de un 25 a un 50%, estando la zona columnar casi completamente libre de gas.

Según las siguientes gráficas que publicadas en (2), las concentraciones en las zonas de grano columnar y en la más externa son constantes aunque de diferentes valores.

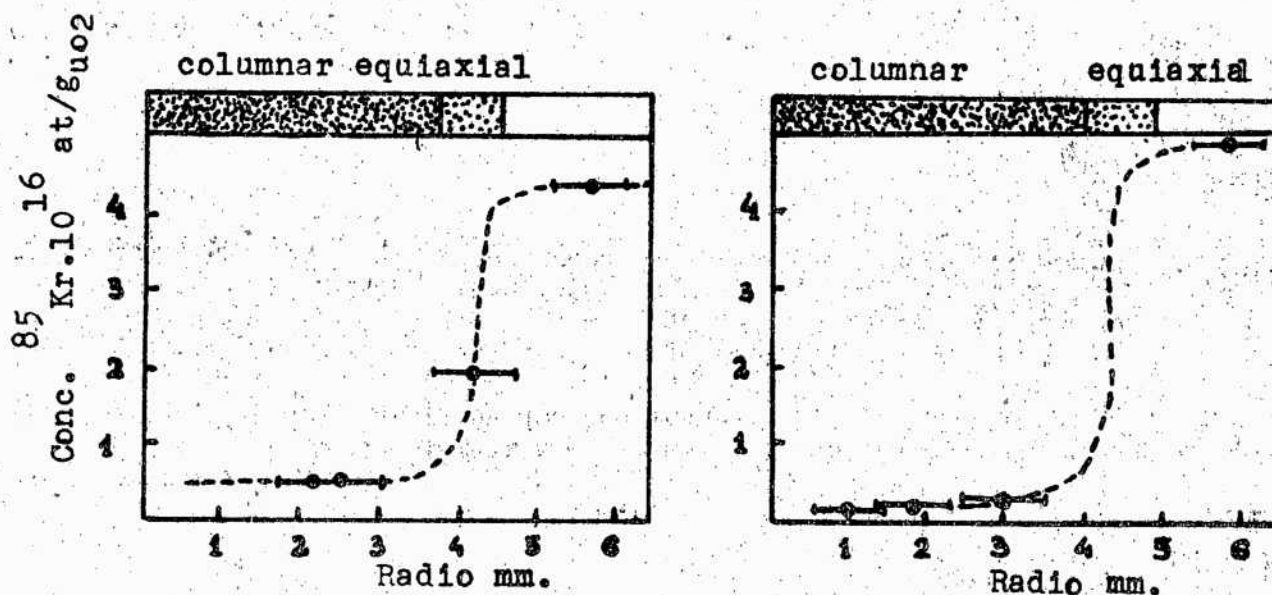


Figura 10
Ref. 2

Este tipo de curvas sería característico del material cuando sufrió transporte por evaporación-condensación. Cuando el crecimiento de grano es pequeño o nulo y no hubo transporte en fase vapor las curvas que se obtienen serían las siguientes.

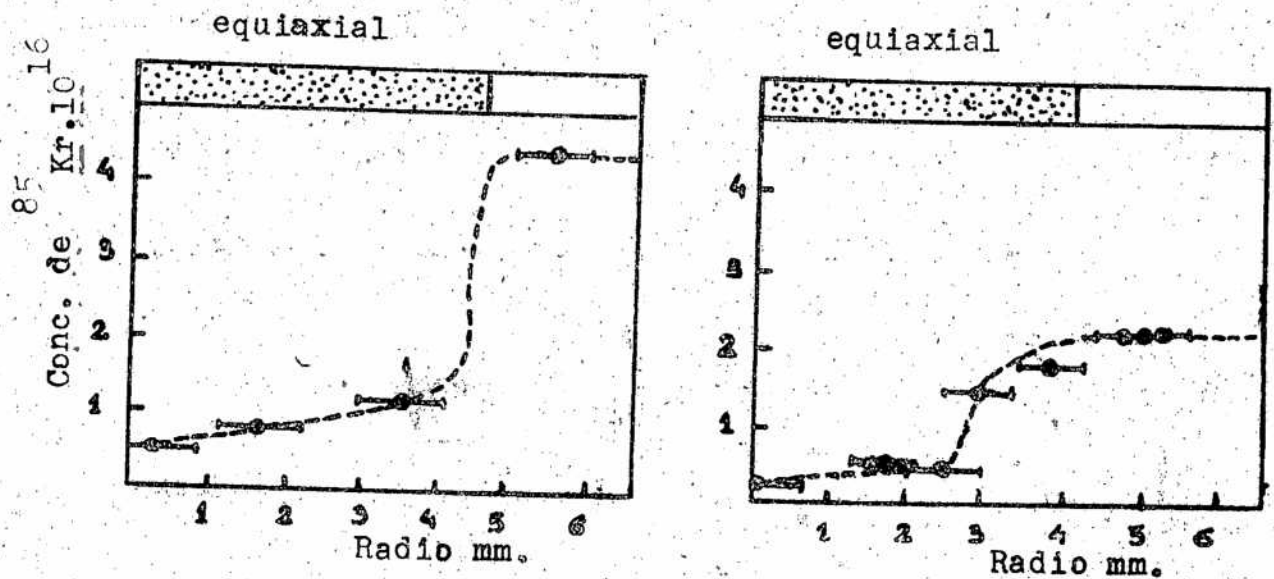


Figura 11
Ref. 2

Lo anterior ha llevado al mismo autor a considerar que la concentración es proporcional al tiempo (Bt) en la región de sólido limitado interiormente por la isoterma de los 1400°C , en lo cual la estructura no ha variado. C es la concentración en la zona central, cuyo límite exterior sería la isoterma de los 1700°C que correspondería al comienzo de la zona columnar. La concentración entre las dos isotermas mencionadas estaría dada por

$$\frac{C + 4Bt}{5}$$

En base a esto se llega a una expresión para geometría cilíndrica infinita, donde la fracción liberada F es

$$F = \left(1 - \frac{C}{Bt}\right) \frac{R_E^2 + 4R_C^2}{5R}$$

R_E = radio zona más externa (límite interno)

R_C = radio zona columnar (límite exterior)

R = radio del cilindro.

La aplicación de la expresión usando valores experimentales de C , R_E y R_C ,

habría dado una concordancia razonable, entre los valores de F experimentales y calculados. Esto implicaría que sería posible predecir el valor de la fracción liberada.

Se ha determinado que las burbujas se concentran en los bordes de grano en la zona equiaxial, mientras que en la zona columnar lo hacen hacia la región central del combustible.

Estudiando la liberación de Kr^{85} a $1000^{\circ}C$ se encontró que aproximadamente es 17 veces mayor para un monocristal que para un policristal.

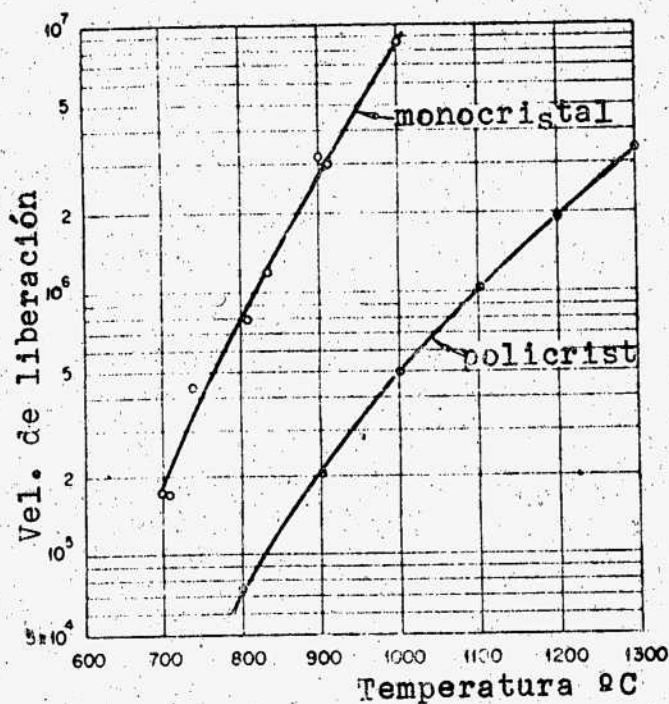


Figura 12
Ref.14

2. Porosidad

Según algunos autores la porosidad original desaparece completamente en los primeros días de operación, para otros sería eliminada solamente la mitad de lo que corresponde a la región que sufre crecimiento de grano, en donde las temperaturas son altas y producen transporte en fase vapor de UO_2 hacia las zonas frías.

Si el aumento de potencia se realiza gradualmente el núcleo plástico puede

acomodarse en los poros originales, provocando una densificación y reduciendo la dilatación neta.

I. Conductividad térmica del Gap

La transferencia de calor entre barra y combustible sufre dos efectos opuestos. Por un lado la disminución de la extensión del gap, y por el otro la reducción de la conductividad térmica de la mezcla gaseosa que recibe constantemente aportes provenientes de la liberación. El primer efecto tiende a aumentar la conductividad térmica del gap, mientras que el segundo tiende a disminuirla debido al alto peso atómico de los gases liberados.

El resultado es una disminución de la transmisión calórica hasta que se alcanza un estado en el cual la presión del combustible sobre la barra es apreciable, produciéndose entonces un incremento.

J. Velocidad de Quemado

Si se grafica la velocidad de liberación en función de la velocidad de quemado se obtiene:

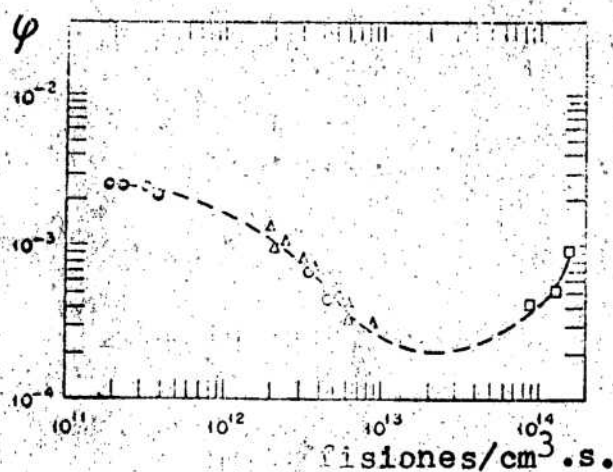


Figura 13
Ref. 15

Se observa que la retención aumenta con la velocidad de quemado, alcanzando un máximo para valores comprendidos entre 10^{13} y 10^{14} fisiones/cm³ seg., y luego para valores superiores la liberación aumenta.

K. Enriquecimiento

Cuanto mayor es el enriquecimiento mayor es la densidad de quemado y por consiguiente mayor la generación de gas por unidad de volumen.

L. Historia de Irradiación

Por todo lo expuesto más arriba se infiere, que determinaciones sobre fenómenos referentes a los gases de fisión, no pueden ser comparadas directamente a menos que las irradiaciones fuesen exactamente similares. De alguna manera los resultados deben normalizarse o corregirse para obtener correlaciones.

VII TEORIAS Y MECANISMOS DE HINCHADO Y LIBERACION

Se han propuesto diferentes mecanismos para tratar de explicar el comportamiento de los gases de fisión, lo cual no puede realizarse por aplicación directa de la teoría de la difusión.

Los posibles mecanismos de liberación de gases, se basan según las circunstancias en crackeo debido a shock térmico, difusión, interacción mecánica entre burbujas; entre burbujas e imperfecciones de la red, movimiento de las mismas en gradientes térmicos, y los producidos por daño por irradiación; recoil (retroceso) y Knock-out (eyección).

A. Mecanismos Responsables de la Liberación hasta los 800°C

Se considera que la liberación por retroceso tiene lugar cuando la fisión se produce en una zona de alrededor de 10μ a partir de la superficie del combustible, calculándose una liberación por este mecanismo entre el 0,1 y el 1%, (*)

(*) Estos porcentajes se refieren al total del gas generado en el cerámico.

siendo insuficiente para reducir el hinchado. Estas estimaciones son algo imprecisas por el hecho que el fragmento de fisión deja la superficie con suficiente energía como para absorberse en regiones contiguas y por lo tanto no producirse una liberación neta. Por consiguiente este proceso de liberación está gobernado por el área geométrica.

La eyección o knock-out tiene lugar cuando un fragmento de fisión atraviesa una zona próxima a la superficie del combustible de tal forma que algunos átomos pueden ser eyectados. El número de átomos eyectados dependerá de la energía del producto de fisión y de las condiciones superficiales del combustible. Si entre estos átomos, hay de Xe y Kr, se producirá evidentemente liberación de gas.

Una manera de determinar si el gas liberado lo ha sido por recoil o knock-out, es comparar las cantidades relativas de los diferentes isótopos. Como los isótopos tienen velocidades de decaimiento diferentes, se puede considerar que en la liberación por retroceso los átomos son liberados tan pronto como se producen, estando por lo tanto las proporciones de los isótopos en concordancia con sus rendimientos de fisión. De existir demora en la liberación, los isótopos de vidas medias más cortas tendrán tiempo a decaer, elevando la relación isotópica de aquellos de vida más larga.

La realización de esta confrontación a temperaturas por abajo de los 600-800°C lleva a la conclusión que la mayor parte del gas liberado lo es por el proceso de eyección y que es directamente proporcional al área específica, siendo la parte correspondiente al retroceso proporcional al área geométrica.

Los átomos de gas liberados por eyección tienen energías bajas, alrededor de 25 electron-volt (ev) son necesarios para desplazar en un metal un átomo de su posición de equilibrio.

Los átomos liberados por retroceso, tienen energías mayores. Se puede demostrar que la energía de retroceso E_r está dada por:

$$E_r = 5,4 \cdot 10^{-4} \frac{E}{A}$$

E = energía del fotón

A = masa del átomo

Las energías de retroceso son del orden de los Kev (16). Esto determina que puedan reabsorberse.

Los átomos eyectados al tener energías menores no se reabsorben, lo que condiciona que el proceso esté relacionado con el área específica o real.

La velocidad de liberación por eyección dependerá del número de fisiones por unidad de tiempo y de la concentración de gas de fisión en la superficie. Y como estas variables son directamente proporcionales al flujo neutrónico, resulta que la liberación por este mecanismo es directamente proporcional al cuadrado del flujo neutrónico (a menos que se hubiese alcanzado la sobresaturación).

En cambio el retroceso al depender sólo de la concentración de gas,

es directamente proporcional al flujo neutrónico. Esta relación entre el knock-out y el flujo neutrónico implica que este tipo de mecanismo está limitado en profundidad a unas pocas distancias atómicas, aproximadamente $10\text{\AA}$ (*). La disminución relativa en la liberación de Kr y Xe a medida que aumenta el quemado, se sugiere sea producida por una disminución de la rugosidad de la superficie causada por el knock-out.

Los mecanismos mencionados y fundamentalmente el de eyección explicarían la liberación en el rango en que no es dependiente de la temperatura, así como la relación que indica la Fig.(9), entre la fracción liberada y la constante de desintegración, correspondiendo la disminución de la pendiente al aumentar la densidad a la variación de la superficie real de la muestra.

B. El Efecto Trampa

La mayoría de los mecanismos sugeridos para explicar el apartamiento del modelo difusional, consideran los átomos de Kr y Xe móviles, hasta que son atrapados por cualquier defecto del retículo constituyendo burbujas.

La energía de activación necesaria para escapar dependerá del defecto en particular y de la temperatura.

Estos defectos responsables del "efecto trampa" se pueden clasificar en:

- a) intrínsecos: dislocaciones, poros, agregados de vacancias, precipitados, bordes de grano.
- b) defectos puntuales: formados por los fragmentos de fisión.
- c) agrupaciones de defectos puntuales.

Los intrínsecos carecerían de movilidad hasta los 1500°C , los clasificados en b) tendrían movilidad a todas las temperaturas, y los considerados en c) según su tamaño sería su movilidad.

Los agrupados en b) y c) serían producidos por la irradiación, y los del primer grupo serían inherentes al material.

Debe tenerse en cuenta que los fragmentos de fisión que pasan por las proximidades del defecto pueden desprender los productos de fisión del mismo.

Si un defecto puntual no atrapa productos de fisión o se combina con otros

(*) La profundidad estaría determinada en realidad por la velocidad de los neutrones, o por el flujo si la densidad neutrónica se mantiene constante.

defectos puntuales para formar un agregado, será recocido y por consiguiente desaparecerá. Esto implica que la población de defectos puntuales está sometida a un equilibrio dinámico.

La probabilidad de retención por los defectos disminuye al aumentar la temperatura por dos causas: incremento de la velocidad de recocido, y disminución de la energía necesaria para que escapen los productos de fisión.

Una vez alcanzado el equilibrio formación-desaparición de defectos, su densidad aumentará con la velocidad de quemado, hasta que este alcance valores tales que los efectos de las fisiones comiencen a eliminarlos, pero hasta que esta situación se produzca es de esperarse que la liberación de los gases será menor al aumentar la velocidad de quemado. Fig. 13.

Algunos investigadores suponen que en muestras ligeramente irradiadas el gas se encuentra también confinado en la porosidad pre-existente.

Mac Ewan y Morel(17) consideran que los defectos inducidos por irradiación no son tan eficientes como "trampas", como los pre-existentes, pero su gran influencia estriba en su elevado número.

Se supone que los gases nobles debido a su tamaño atómico grande y a su afinidad química casi nula, son prácticamente insolubles en materiales cristalinos, por consiguiente en irradiación es de esperarse se llegue rápidamente, a una sobresaturación de gases en el combustible, siendo entonces termodinámicamente posible la precipitación de Kr y Xe.

El grado de precipitación dependerá de la cinética del proceso y de todo efecto que pueda producir una redisolución de los átomos.

Evidentemente la tendencia a la formación de burbujas aumentará con la temperatura y la concentración de gas. La ocurrencia, de fisiones en las cercanías del precipitado, producirá que el gas sea total o parcialmente disuelto por la interacción con los fragmentos de fisión.

Esta nucleación de burbujas podría realizarse homogénea o heterogéneamente, continuando hasta que un átomo dado tenga mayor probabilidad de encontrar un núcleo que otro átomo.

Algunos autores consideran los núcleos como diatómicos, otros como triatómicos.

C. Crecimiento de las Burbujas

El núcleo crece si la velocidad de captura es mayor que la de disolución. Al considerarse el crecimiento de las burbujas debe distinguirse cuando el pro-

ceso se produce fuera del reactor, o en el reactor. En el primer caso el contenido total de gas permanece constante en el tiempo y no hay efectos de daño por irradiación.

El crecimiento en el reactor está sujeto entre otras cosas a un incremento lineal con el tiempo de la cantidad de gases presentes (al menos con el reactor operando a potencia constante) y a efectos de la irradiación.

1. Crecimiento fuera del Reactor

Pueden considerarse tres etapas: a) nucleación de las burbujas por precipitación del gas a partir de la solución, b) crecimiento de los núcleos por aporte de átomos provenientes de la solución sobresaturada, con un influjo simultáneo de vacancias, las cuales aumentarían el tamaño de las burbujas y relajarían tensiones producidas en la matriz por la presión gaseosa, c) coalecencia de las burbujas.

Este último proceso proseguiría hasta producirse la liberación a través de canales de porosidad conectada.

La primera etapa del crecimiento, la nucleación, se produce por la difusión de los átomos a través de la matriz. La asociación de átomos como dímeros a los que se agregan constantemente nuevos átomos y vacancias resulta en la formación de agrupaciones atómicas de las que luego se desarrollarán las burbujas.

El agregado de una vacancia a una burbuja es equivalente, a la desaparición de un átomo de la matriz en contacto con la burbuja y su aparición en la superficie del combustible, esto conduce a una disminución aparente en la densidad, hinchado.

Los átomos de Xe y Kr presentes en la matriz en forma sustitucional o intersticial, no constituyen una burbuja puesto que para que los átomos se comporten como en estado gaseoso su separación debe ser aumentada, esto ocurre por el influjo de vacancias ya mencionado. Es evidente que la temperatura debe ser tal que permita dicho flujo.

El proceso continúa hasta que la presión gaseosa en la burbuja es equilibrada por la energía superficial, considerando la burbuja esférica:

$$P \propto \frac{2\gamma}{r}$$

P = presión del gas

γ = energía superficial

r = radio de la burbuja

Suponiendo un comportamiento ideal de los gases se tiene:

$$PV = m kT$$

$$\frac{2\gamma}{r} \cdot \frac{4}{3} \pi r^3 = m kT$$

$$\frac{8\pi\gamma r^2}{3} = m kT$$

$$\dots m = \frac{8\pi\gamma r^2}{3 kT}$$

T = temperatura ($^{\circ}K$)

$\pi = 3,1416$

k = constante de Boltzmann

m = número de átomos

Las solubilidades de los átomos de los gases de fisión en la matriz en las proximidades de la burbuja dependerán de la presión en la misma. Por consiguiente habrá un gradiente de concentración desde las burbujas más pequeñas a las mayores, creciendo estas últimas a expensas de las primeras.

Simulaciones hechas con computadoras tomando como base las ideas arriba mencionadas dieron como resultado las siguientes curvas:

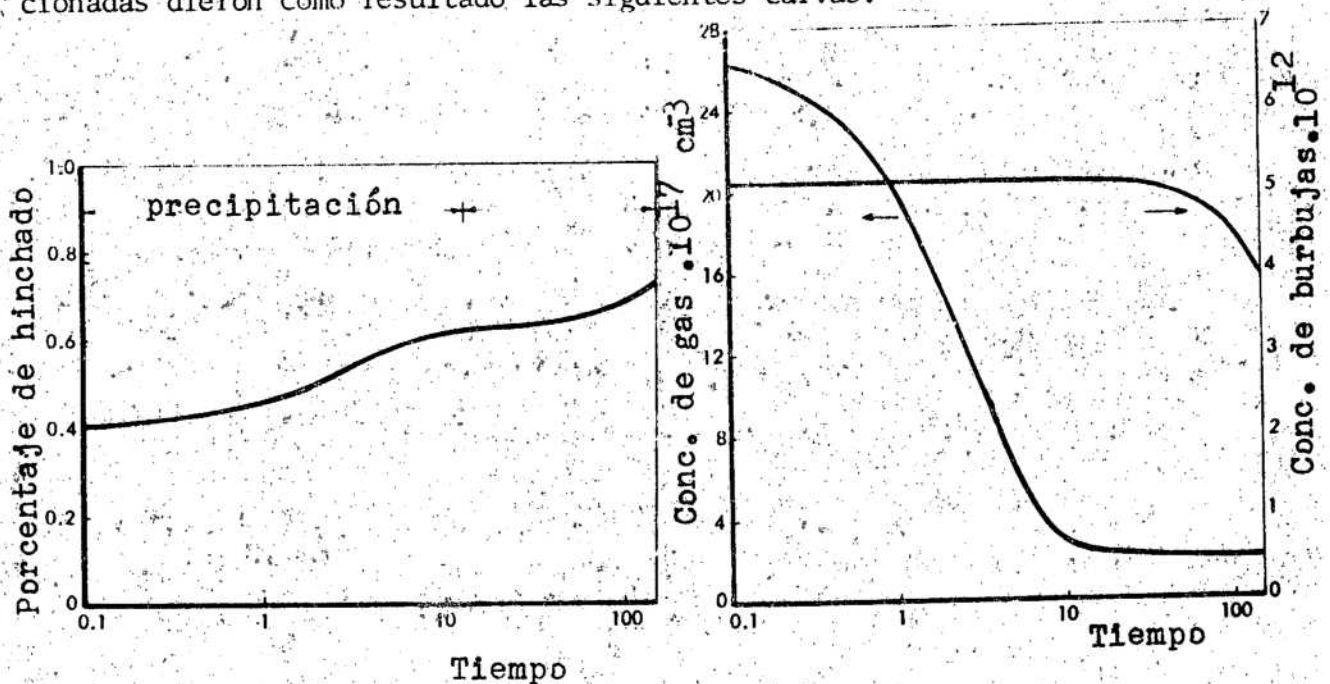


Figura 14
Ref. 9

Se observa una rápida precipitación de los átomos a partir de la matriz sobresaturada en las primeras etapas del crecimiento, luego hay una estabilización cuando el gas disuelto llega al valor correspondiente a la saturación.

2. En el Reactor

En este caso hay una continua generación de átomos producidos por las fisiones, constituyendo la precipitación el mecanismo predominante del crecimiento; en los procesos fuera del reactor este proceso predominaría al comienzo.

El crecimiento en el reactor está influenciado por factores tales como, velocidad de quemado, difusividad de los gases de fisión, solubilidad de los mismos en la matriz, etc.

Además debe considerarse el efecto de desorden asociado a las fisiones, que se producen en zonas cercanas, así como la energía que los fragmentos disipan. Si la fisión ocurre en la vecindad de una burbuja puede que algunos átomos sean forzados a entrar nuevamente en solución o que la burbuja sea aniquilada, según sea su tamaño.

D. Migración

Las burbujas migran a causa de gradientes térmicos o de tensiones, pudiendo coalescer.

Los mecanismos de migración posibles son varios, según sean los valores de los factores cinéticos y el tamaño de la burbuja predominará uno u otro.

Dos alternativas son posibles para la burbuja una vez formada: a) permanece estacionaria, creciendo las más estables a expensas de las que no lo son; b) migra por efecto de un gradiente de energía libre en el sólido.

La migración se asemeja a un proceso de fusión zonal, puesto que las burbujas colectan productos de fisión en su movimiento depositándolos en forma más estable, ya sea como burbujas en la matriz, o como material en los bordes de grano.

El movimiento de las burbujas produce varios fenómenos relacionados entre sí:

El hinchado que tiene lugar como consecuencia de la redistribución de los productos de fisión. Cuando dos burbujas coalescen, la burbuja resultante no está en equilibrio con la tensión superficial de la matriz, y para restablecerlo se produce un influjo de vacancias y, por lo tanto, un aumento de volumen.

La liberación de gases, debido al transporte de los mismos a la superficie, por la intersección de burbujas con cracks

La recristalización del combustible con la formación de granos columnares tras la burbuja.

La fuerza impulsora para la migración de la burbuja está provista por las diferentes condiciones energéticas de las superficies de mayor y menor temperatura, parte de este potencial es utilizado para impulsar la difusión en la fase gaseosa, parte para la cinética evaporación-condensación, parte para desarrollar una superficie curva y parte para vencer los efectos de las impurezas acumuladas delante de la superficie que crece.

Ritzman et al. (9) considerando estos procesos hacen un análisis de las posibles formas de las burbujas. En forma resumida: se tendría forma esférica si los procesos predominantes fuesen los de difusión y formación de una superficie curva, ya que esto maximizaría su velocidad de migración. Si se considera otro de los procesos, el de evaporación-condensación, la forma resultante es lenticular. Y considerando que la superficie al crecer particiona las impurezas se obtendría una estructura tipo celular. La partición o separación que produce la superficie, da lugar a una concentración de impurezas en la burbuja que aumenta continuamente, frenando la migración. Esto origina la aglomeración de las impurezas, formándose el tipo de estructura ya mencionado.

Se considera que las burbujas remontan el gradiente térmico (en ausencia de gradientes, el movimiento sería de tipo Browniano), con una velocidad inversamente proporcional al radio (suponiendo la burbuja esférica) e independientemente de la naturaleza del gas. Van creciendo por coalecencia hasta encontrar un obstáculo (dislocaciones, precipitados, bordes de grano, etc.), debiendo aumentar su tamaño hasta alcanzar cierto radio a partir del cual podrán escapar.

Barnes y Nelson (20) sugieren las expresiones de las fuerzas, f , que actúan sobre la burbuja en función del radio y en presencia de diferentes tipos de gradientes.

Así, en un gradiente térmico

$$f_t = 4\pi r^3 k \frac{dT}{dx}$$

en un gradiente de tensiones:

$$f_\sigma = 8\pi r^3 \frac{d\sigma}{dx}$$

En cuanto, a las fuerzas ejercidas sobre la burbuja por los defectos, se expresarían como:

$$f_d = \mu b^2 \cos \theta \quad \text{para dislocaciones}$$

$$f_g = \pi r \gamma_g \sin 2\theta \quad \text{para bordes de grano}$$

f = fuerza

$\frac{dT}{dx}$ = gradiente térmico

$\frac{d\sigma}{dx}$ = gradiente de tensiones

k = cte. de Boltzmann

μ = módulo de corte

r = radio de la burbuja

Ω = volumen atómico

b = vector de Burger

γ_g = energía de borde de grano

2θ = ángulo entre dos dislocaciones o segmentos de borde de grano

π = 3,1416

Luego, por ejemplo, la condición para que una burbuja pueda escapar de una dislocación en un gradiente térmico será:

$$f_d \leq f_t$$

de la igualdad podrá obtenerse el valor del radio crítico. Con la figura siguiente es posible efectuar el cálculo en forma gráfica.

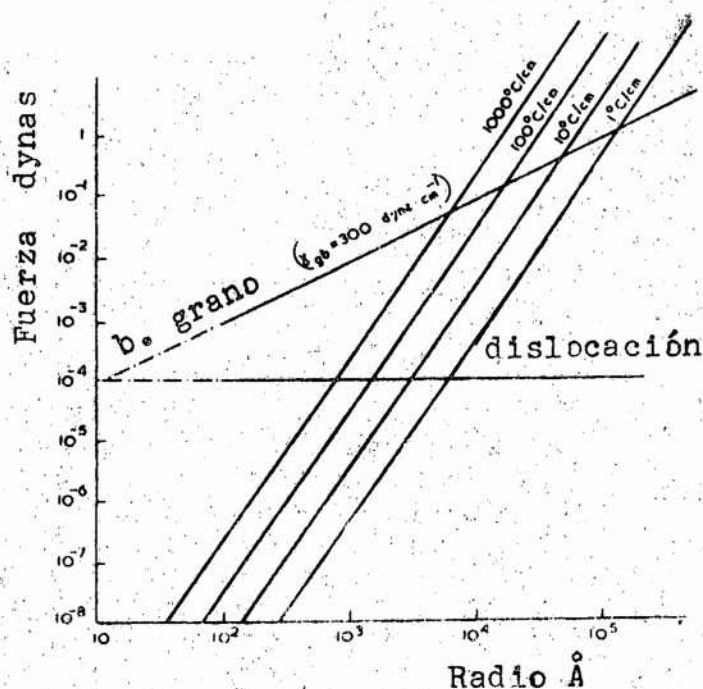


Figura 15
Ref: 19

A medida que la burbuja crece aumenta la fuerza impulsora y puede por lo tanto escapar del obstáculo o arrastrarlo. Una burbuja en un tipo dado de gradiente, por ejemplo térmico, debe alcanzar un cierto tamaño para escapar de una dislocación. Migrará luego hasta encontrar un borde de grano en donde permanecerá hasta que su radio alcance determinado valor, mientras tanto será bombardeada por pequeñas burbujas que abandonan dislocaciones y átomos provenientes de la matriz. Cuando se libere del borde de grano se moverá a lo largo del gradiente térmico hasta alcanzar el centro del combustible en donde liberará el gas que contiene.

E. Hinchado

El hinchado total, es la suma de los producidos por las burbujas, los átomos de gases nobles, y los productos de fisión sólidos.

Un modelo que comprenda, todos los aspectos del hinchado, deberá tener en cuenta, los efectos producidos por los gases de fisión. La cantidad y distribución de los llamados productos de fisión sólidos que incluye a todos los productos que no sean gases nobles. Estos productos van desde el Se al Gd cubriendo un amplio rango en cuanto a volatilidad y afinidad química. Un cálculo exacto deberá computar además que las vacancias producidas en la fisión estén o no ocupadas por los elementos sólidos.

Una manera de obtener la contribución de tales elementos sólidos al hinchado, es mediante el conocimiento del estado químico, volumen molecular y abundancia de cada uno.

Para estimar la parte correspondiente a los átomos de gases nobles puede utilizarse el covolumen (b) de la ecuación de van der Waals.

Ya se ha mencionado que el término predominante es el debido a los gases de fisión constituyendo burbujas, esto implica que si la liberación fuese total e instantánea, no habría hinchado a causa de ellos.

Ya sea que una burbuja nucleee homogénea, o heterogéneamente en algún defecto estructural, alcanzará una dislocación con un cierto hinchado asociado, relativamente pequeño debido a la restricción impuesta por la matriz. La burbuja podrá moverse sobre la dislocación coalesciendo con otras burbujas presentes sobre la misma o con otras que lleguen a ella impulsadas por las fuerzas que los gradientes originan. Podrá también sufrir el aporte de átomos individuales resultantes de fisiones producidas en las regiones próximas, aunque esta contribución será despreciable puesto que la cantidad de átomos dispersos a temperaturas relativamente altas es muy pequeña.

Alcanzado un cierto tamaño la burbuja abandonará la dislocación remontando el gradiente térmico hacia los bordes de grano. Las burbujas atrapadas en los bordes de grano aumentarán su tamaño y el hinchado a ellas asociado (recuérdese que la burbuja al crecer recibe átomos y vacancias, lo que conduce a una disminución de la densidad). Este aumento de tamaño ocurre por coalescencia con otras burbujas ya presentes o que arriben a los bordes de grano y por el aporte de átomos individuales. Esto da lugar a que los granos ejerzan fuerzas unos sobre otros. Fuerzas que en parte van a ser contrarrestadas por la parte exterior de las pastillas y por la vaina. Pero parte de las tensiones originadas actúan sobre zonas del combustible donde la resistencia mecánica ha sido disminuída por los campos de tensiones producidos por las burbujas en la matriz, produciendo fracturas. Estas fracturas posibilitan el escape del gas contenido en la burbuja. Debe tenerse en cuenta que las fracturas también se producen por tensiones térmicas.

La secuencia mencionada a temperaturas alrededor de los 1700°C sería la causa de la relación lineal entre el hinchado y el quemado.

La porosidad original disminuye el hinchado al comienzo, pero es gradualmente eliminada por el transporte en fase vapor y también por flujo plástico si este se produce.

La saturación observada en el hinchado gaseoso se explica considerando que se llega a un estado estacionario en donde se igualan las velocidades de producción y liberación de gases. Para que esto ocurra según el modelo, en las dislocaciones se tiene que haber alcanzado un estado de régimen luego de un ligero aumento en el hinchado, por igualación de las velocidades de producción y escape de gas de la dislocación. El hinchado correspondiente a las burbujas en tránsito hacia los bordes de grano también registrará un pequeño incremento hasta que las velocidades con que el gas escapa de la dislocación y llega a los bordes de grano se igualen. En los límites de grano se repite un proceso similar, con igual-

dad entre las velocidades de llegada y escape. En esta etapa se produciría la saturación, con una liberación de aproximadamente el 100%.

El aumento en el hinchado, posterior a la saturación, con el quemado resultaría del aumento de volumen proveniente de los productos de fisión sólidos.

En lo que antecede no se han tenido en cuenta los efectos de disolución, los cuales mantendrían un tamaño promedio de burbujas menor disminuyendo por consiguiente el hinchado. Ni tampoco se consideró la disminución en la movilidad de las burbujas que suponen los defectos creados por la irradiación y los productos sólidos de fisión.

F. Disolución

La disolución se produce por efecto de los fragmentos de fisión, que pasan cerca de las burbujas, perdiendo energía por excitación electrónica y produciendo calentamientos locales elevados. Otras posibles causas serían el knock-out de átomos gaseosos por los neutrones rápidos o por productos de fisión y coalescencias con iones de U provenientes de spikes térmicos.

Los modelos que consideran este fenómeno, asumen que el pasaje de fragmentos de fisión por una región donde hay burbujas provocan su destrucción total, obligando a los átomos a entrar en solución sólida. El número de átomos que abandonan la burbuja sería, en realidad, proporcional al tamaño de la misma y a la velocidad de quemado.

Los átomos "disueltos" volverán a nuclear luego, formando burbujas que crecerán hasta sufrir la acción de un nuevo fragmento.

Esto indicaría que el hinchado estaría determinado por:

- a) la distribución de las burbujas.
- b) el tiempo promedio entre los pasajes de los fragmentos de fisión por una región dada. O su equivalente, el tiempo promedio que permanece un átomo en su lugar.

El hinchado puede entonces calcularse, según (16) en base a:

$$\frac{\Delta V}{V} = N \sum_{p=1}^n \bar{C}_p V_p$$

$\bar{C}_p$ = número de burbujas promedio que contienen p átomos, por sitio atómico y por cm^3 en un cierto tiempo T

V_p = volumen de la burbuja conteniendo p átomos que se determina con la ecuación de estado.

N = número de sitios atómicos por cm^3

n = número de átomos de gas en la burbuja

T = tiempo promedio entre pasajes de fragmentos de fisión por una región dada.

Para el cálculo se usa la concentración promedio de burbujas y se considera que el daño por irradiación ocurre al azar en el cristal.

El número promedio de burbujas se relaciona con el instantáneo mediante:

$$\bar{C}_p = \frac{1}{T} \int_0^T C_p(t) dt \quad t = \text{tiempo}$$

Durante el tiempo que el retículo permanece inalterado se considera que el crecimiento de la burbuja puede describirse según la expresión cinética de una reacción química convencional.

Además se asume que las burbujas o poseen un movimiento al azar, o están bajo la influencia de un gradiente determinado; y a causa del movimiento chocan unas con otras.

La ecuación cinética de la "reacción" entre una burbuja de (p-j) átomos con otra de j átomos para dar otra con p átomos es:

$$\frac{dC_p}{dt} = \sum_{j=1}^{p-1} K_{j, (p-j)} \cdot C_j \cdot C_{(p-j)} - \sum_{j=1}^h K_{j,p} \cdot C_j \cdot C_p ; (3)$$

el primer término tiene en cuenta la formación de la burbuja de p átomos y el segundo la desaparición de la misma:

La velocidad específica de la "reacción" K , tiene en cuenta los coeficientes de difusión de las burbujas, así como su separación. Además considera los diferentes gradientes que puedan estar actuando.

El cálculo del hinchado requiere la resolución de ecuaciones del tipo de la (3), y el conocimiento de K . La complejidad del proceso obliga a realizar una serie de simplificaciones.

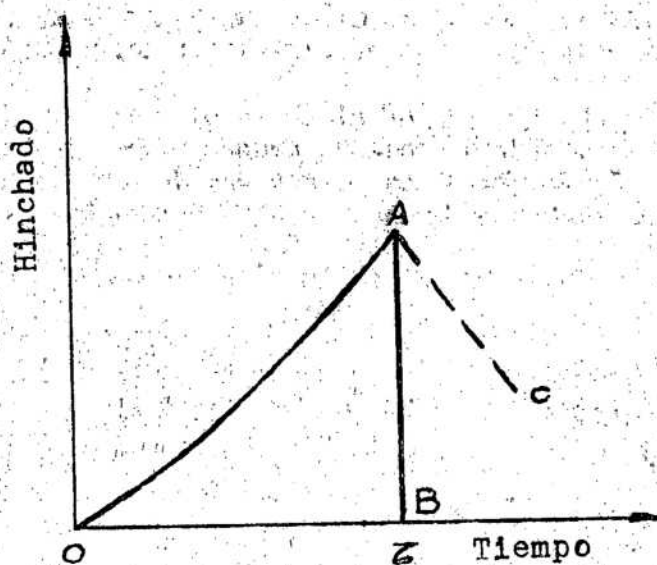
La comparación de los hechos experimentales con los esperados por aplicación del modelo, indica que a bajas temperaturas el efecto de disolución es apre

ciable y la concordancia es buena, pero a temperaturas mayores los valores calculados son menores que los arrojados por las experiencias.

Estas discrepancias pueden explicarse en base a las consideraciones hechas en la formulación del modelo. Tales como:

Suponer la destrucción total de la burbuja, lo que implicaría que en una pequeña zona el hinchado se hace nulo. Esto probablemente sea correcto para pequeñas burbujas, bajas temperaturas y alta velocidad de quemado, puesto que entonces el volumen de la región dañada sería comparable al de la burbuja. Pero a altas temperaturas y bajas velocidades de quemado, es más factible que la disolución conduzca a una disminución en el tamaño de la burbuja durante un cierto tiempo.

En la siguiente figura, el fenómeno en una región microscópica según el modelo estaría representado por la curva OAB, siendo probablemente, la OAC la más aproximada a la realidad.



G. Liberación

Ya se mencionó el proceso que sufre el combustible como resultado del transporte en fase vapor en un gradiente de altas temperaturas. Este proceso involucra la evaporación de material impurificado con productos de fisión, en el lado

de mayor temperatura y la condensación del combustible purificado en el de menor. Este lado se caracteriza por caras cristalinas planas las cuales crecen formando grános columnares orientados en la dirección del gradiente.

A medida que la burbuja se mueve por este proceso de evaporación-condensación, crece. Cuando el gas acumulado es apreciable se produce en los límites de grano un alto grado de interconexión. Alcanzado este estado las burbujas liberan el gas tan rápido como llegan a los bordes de grano.

A potencia del reactor constante se producirá liberación de gas a los volúmenes libres de la barra, si las burbujas en los límites de grano al interactuar entre sí alcanzan a formar pasajes que conduzcan a dichos volúmenes.

Si el reactor altera su potencia en magnitud suficiente para inducir la formación de fracturas, que seguirán una trayectoria formada por los puntos más débiles del combustible y será delineada por las burbujas en los bordes de grano, se producirá la liberación de gas al volumen libre de la barra.

Las fracturas se sellarán posteriormente, y en el próximo cambio de potencia la configuración de cracks será diferente.

Esto permitiría explicar los estallidos que se producen toda vez que se modifica la potencia, así como la influencia en la liberación de la historia de operación.

El hecho que por arriba de 10^{14} fisiones/cm³ seg se observe una mayor liberación, es explicado por algunos autores como debido al escape del gas de los defectos por aniquilamiento de las "trampas" producto del daño por irradiación previo.

H. Estimación de la Presión Interior de la Barra

Una estimación de la presión debido al gas en el interior de la barra combustible puede lograrse, aplicando la siguiente ecuación basada en la teoría de gases ideales.

$$P = \frac{R \Sigma M}{\Sigma \left(\frac{V_i}{T_i} \right)}$$

P = presión del gas

R = cte. universal de los gases

ΣM = número de moles totales de gases de fabricación y fisión

$\Sigma \left(\frac{V_i}{T_i} \right)$ = suma de los cocientes entre los volúmenes libres del combustible y la temperatura del gas correspondiente.

En el término $\Sigma(\frac{V_i}{T_i})$ deben incluirse todos los volúmenes libres tales como los del gap; plenum, dishing, fracturas, orificio central, etc.

Como estos varían a causa y durante la operación del combustible, los valores dependen en gran medida de los supuestos que se hagan en su determinación(*)..

I. Resumen y Conclusiones

La información acumulada indicando velocidades de liberación demasiado grandes a altas temperaturas y demasiado pequeñas a bajas temperaturas como para ser explicadas por un modelo de difusión atómica, y la marcada influencia de la temperatura, el quemado y la velocidad de quemado, condujo a la ponderación de otros mecanismos tales como los de retroceso y eyección a bajas temperaturas, y a introducir el concepto de "trampas" atribuido a los defectos cristalinos para temperaturas mayores.

En líneas generales se considera que los productos de fisión insolubles, incluidos los gases nobles, se aglomeran y precipitan a temperaturas altas en el combustible. La solubilidad aparente de estos precipitados aumenta en el reactor debido a los efectos de la irradiación.

El crecimiento de burbujas conteniendo gases de fisión ocurre dentro y fuera del reactor por acumulación de átomos provenientes de la matriz sobresaturada. Este proceso en el reactor es modificado por la continua generación de nuevos átomos y por la solubilización de los mismos en la red a causa de la irradiación.

La burbuja crece recibiendo átomos que difunden distancias, se cree menores a 1μ , resultando entonces que la liberación por difusión es muy pequeña.

Los gradientes de temperatura influyen las cinéticas de nucleación y crecimiento causando la migración de las burbujas hacia las regiones más calientes del material. El conocimiento del tamaño y distribución de las burbujas posibilitaría la estimación del hinchado.

Según los modelos la formación de burbujas y el hinchado que ellas principalmente causan preceden la liberación de gas.

La liberación a temperaturas elevadas es efectuada por un proceso de barrido a través de un efecto de fusión zonal. El gas es depositado en los bordes de granos columnares, que el mismo proceso produce.

Transcurrido un cierto tiempo el gas en los bordes de grano columnares ocupa un volumen suficiente como para crear canales interconectados que liberan gases a las superficies exteriores.

(*) Una correlación para estimar la cantidad de gas liberada se indica en el apéndice.

Los ciclados de potencia producen tensiones que originan fracturas en el material, permitiendo la liberación de cantidades apreciables de gas.

La probabilidad de retención por los defectos disminuye al aumentar la temperatura por dos causas: a) se incrementa la velocidad de recocido, b) disminuye la energía necesaria para que los productos de fisión escapen.

Una vez alcanzado el equilibrio formación-desaparición de defectos, su densidad aumentará con la velocidad de quemado, hasta que este llegue a valores tales que los efectos de las fisiones comiencen a eliminarlos, pero hasta que esta situación se produzca es de esperar que la liberación de gases sea menor al aumentar la velocidad de quemado.

Los procesos de disolución implican que a una dada temperatura, potencia y quemado se establece un equilibrio dinámico entre los átomos en el retículo y la burbuja.

El grado de exactitud con que los modelos describen los complejos fenómenos que ocurren realmente, puede obtenerse comparando sus predicciones de los parámetros y el comportamiento del combustible con los datos extraídos de experiencias.

Los modelos pueden usarse para confeccionar programas de simulación estadística resueltos por computadora. Se reporta en (19), la aplicación del método de Monte Carlo, siendo cada burbuja seguida a través de su existencia desde la nucleación hasta la liberación del gas.

VIII CONOCIMIENTO DE LOS PARAMETROS

A. Temperatura

Las medidas de temperatura pueden ser de validez relativa, especialmente cuando las termocuplas son termodinámicamente inestables con el material combustible.

Cuando la temperatura no es medida directamente se calcula generalmente:

- a) a partir de una ley de conductividad establecida experimentalmente fuera del reactor
- b) por formas de recristalización observadas al final de la irradiación.

La conductividad térmica del UO_2 estequiométrico de densidad $95 \pm 96\%$ de la teórica es bien conocida hasta los 1500°C , la forma de la función a temperaturas

más altas así como su dependencia con la densidad y morfología aún no está completamente establecida. Los datos existentes referentes a la variación de la conductividad en función de la estequiometría y la dosis de irradiación son escasos.

La determinación de temperaturas mediante observaciones de microestructura, según algunos autores, sería algo aleatoria.

La conductividad del espacio vaina-combustible, depende de la conductividad del gas de llenado y de la rugosidad superficial fundamentalmente.

Generalmente es bien conocida la temperatura de la vaina, pero es más importante conocer con exactitud la temperatura superficial de la pastilla.

B. Condiciones Mecánicas

Cuando el gap es nulo, para establecer la conductividad térmica vaina-combustible, es necesario conocer también la presión mecánica aplicada. El conocimiento de los parámetros en general no es satisfactorio, especialmente en el caso de vainas delgadas donde la presión del refrigerante puede provocar fluencia.

Las fracturas que cortan a las líneas de flujo calórico, producen barreras térmicas, modificando la distribución de temperaturas esperadas. Este efecto se minimiza cuando el centro del combustible sufre recristalización o el gap se reduce lo suficiente como para que exista compresión radial.

C. Potencia

La potencia específica, lineal, o la integral de conductividad son a veces poco conocidas con exactitud.

D. Historia

La situación ideal para establecer relaciones entre las cantidades de gases de fisión liberadas y las condiciones de servicio, ocurriría cuando las condiciones físico-químicas de irradiación permaneciesen constantes durante el transcurso de toda la operación. Esto es casi imposible, ya que en general las condiciones varían con el tiempo.

IX METODOS EXPERIMENTALES DE MEDICION Y ANALISIS

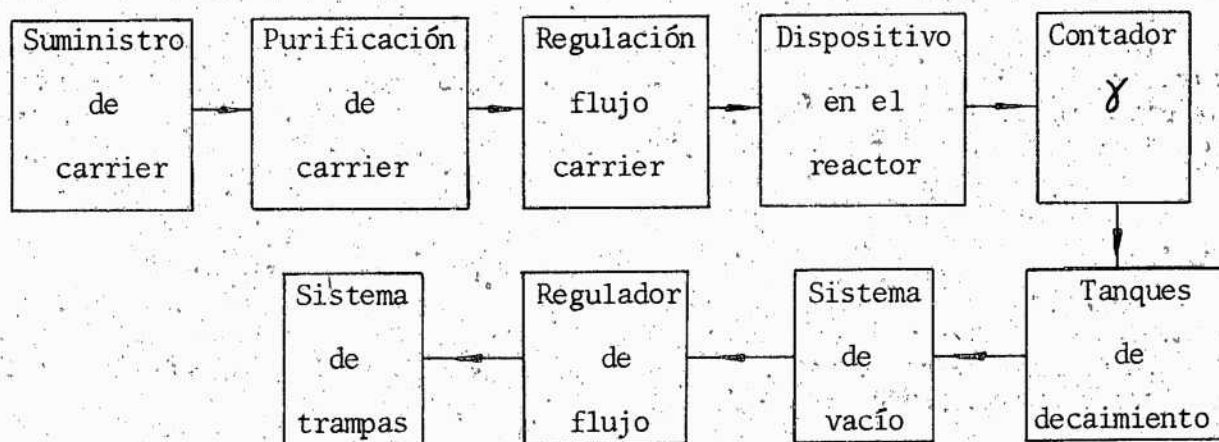
Pueden clasificarse en dos grandes grupos según las experiencias se lleven a cabo o no en el reactor.

A. Métodos en el Reactor

1. Método de Barrido

En esta técnica los productos de fisión gaseosos son arrastrados mediante un gas carrier purificado a un dispositivo de recolección. Posteriormente, mediante el uso de un método adecuado se realiza su análisis cualitativo y cuantitativo.

El sistema puede representarse en el siguiente diagrama:



El carrier puede ser He, A o (He+H₂) el hidrógeno se usa para mantener la estequiometría y el A en experiencias a altas temperaturas.

Los sistemas de purificación están constituidos por tamices moleculares o sílica gel.

Los gases arrastrados pasan por un contador de radiación γ , a un tanque de decaimiento para isótopos de vida corta.

Los isótopos de mayor período son almacenados en trampas de carbón activado refrigeradas con N(1) o CO₂(s)

El uso de este método implica hacer correcciones respecto al tiempo entre la liberación y el muestreo, a tal fin se usa el A activado.

2. Método de Medición Continua de Presión

Este método permite la medición directa y continuada de la presión gaseosa en el interior de la barra combustible mediante el uso de sensores de presión.

Generalmente se utilizan transducers de un volumen lo más pequeño posible, resistentes a altas temperaturas. Un diafragma es el encargado de recoger las variaciones de presión y producir una señal que es interpretada y registrada fuera del reactor.

B. Métodos fuera del Reactor

1. Determinación de la Cantidad de Gas Retenido en el Material

Este método permite identificar y cuantificar los gases retenidos en el combustible, y consiste en obtener muestras por ultra sonido de posiciones localizadas de la sección transversal de la pastilla.

Estas muestras son luego calentadas en un horno de inducción hasta aproximadamente 2300°C, en vacío, produciéndose su evaporación.

Los gases liberados son almacenados y analizados. Utilizándose espectrometría γ para el Kr^{85} y espectrometría de masas para las otras especies.

Las operaciones de muestreo y evaporación son realizadas en celda caliente.

Una variante del método es disolver en ácido el combustible en lugar de vaporizarlo, aunque los gases provenientes de la disolución podrían entorpecer el análisis.

2. Ensayos de Perforación

Este ensayo consiste en perforar en una cámara estanca la barra combustible por algún método adecuado y extraer los gases acumulados en ella.

Partes o el total de los gases recogidos son analizados posteriormente cuali y cuantitativamente.

3. Recocidos de Muestras Irradiadas

La técnica consiste en calentar muestras de material combustible irradiado, almacenándose los gases liberados para su análisis.

Las experiencias pueden consistir en una serie de irradiaciones y calentamientos sucesivos.

Esta técnica es complementada con la observación metalográfica, y al microscopio electrónico.

C. Discusión de los Diferentes Métodos

Es evidente que la información obtenida por los diferentes métodos no es de un mismo tipo, y que el uso de una técnica determinada no puede dar el total de datos requeridos para comprender el comportamiento de los gases de fisión o evaluar la performance del combustible, debiendo entonces complementarse con las demás. Debe también contarse con el concurso de ensayos de post-irradiación tales como: determinación de quemado, metalografías, etc.

Los métodos dentro del reactor permiten realizar:

- a) mediciones en condiciones de equilibrio de producción y liberación de gases
- b) conocer las condiciones de emisión simultánea de diferentes isótopos, ya sea en los estados de equilibrio o en los transientes.

Estas técnicas tienen la desventaja de integrar una serie de fenómenos simultáneos, como por ejemplo, en el método de medición continua en barra cerrada, los movimientos de la vaina y del combustible.

Probablemente el método de medición continua sea el más interesante para el diseñador, ya que permite determinar los valores de presión y las circunstancias de mayor riesgo para la barra.

El método de barrido permite alcanzar un conocimiento mayor y más preciso en lo que se refiere a condiciones físicas, crecimiento de grano, hinchado, o cambios superficiales del combustible, así como también de los mecanismos de liberación actuantes.

La diferencia entre ambos métodos reside en que el de barrido no sólo permite estudiar la cantidad relativa, el tipo y magnitud de las variaciones en la velocidad de liberación durante la operación del combustible, sino que otorga información sobre la composición y distribución isotópica de los gases.

Considerando que los diferentes isótopos de un mismo elemento se comportan de igual manera, conociendo magnitudes tales como: cantidades relativas de los isótopos, sus rendimientos de fisión, sus constantes de desintegración, sus secciones eficaces de absorción, forma en que decaen los precursores y el flujo neutrónico, es posible lograr información sobre:

- a) el mecanismo de liberación actuante

- b) la cantidad de gas retenido en el combustible en un estado de equilibrio
- c) la procedencia de los gases liberados en los "estallidos"
- d) la zona de formación de los isótopos de los gases nobles, es decir, determinar si estos se generan en el combustible o fuera de él.
- e) cambios en el área específica, mediante la cantidad de gas liberado por eyección.

La ventaja del método de barrido respecto del de medición continua de presión estriba en la cantidad y calidad de la información que puede suministrar, aunque tanto la complejidad de operación como el costo total de la experiencia (costo de operación más costo del dispositivo), son mayores para el primero.

Los métodos que se realizan fuera del reactor son de gran importancia por el tipo de información que brindan. El análisis del gas retenido en zonas localizadas permite el estudio de relaciones entre cantidad, composición y distribución del gas no liberado con la estructura y el quemado.

Los ensayos de perforación permiten obtener datos sobre la cantidad y composición de los gases liberados en la barra, así como una estimación de las presiones alcanzadas por los gases al final del servicio de la misma. Los inconvenientes que se presentan estriban en la dificultad de determinar el volumen libre de la barra y que el ensayo se realiza después de un cierto tiempo de haber finalizado la irradiación. Como ventajas respecto al de medición continua, presenta una mayor facilidad de operación, ausencia de problemas característicos de los sistemas operando en el reactor, como la barra a diferencia del otro método no requiere preparación previa se puede realizar el ensayo sobre cualquiera que se juzgue conveniente de acuerdo a su historia y comportamiento en servicio, y un menor costo de los dispositivos por ensayo realizado.

Tal vez lo más conveniente sea el uso de ambos métodos hasta encontrar correlaciones que permitan el empleo de los datos del ensayo de perforación complementados con otras determinaciones comunes de post-irradiación, metalografías, quemado, etc., para conseguir la misma información que brinda el método de medición continua de presión.

Los métodos de recocido post-irradiación permiten el estudio de los fenómenos de crecimiento, distribución y migración de burbujas, así como de liberación de gases en ausencia de los efectos de desorden provocados por la irradiación en el reactor. Por combinaciones de recocidos e irradiaciones puede obtenerse información sobre efectos de disolución.

D. Consideraciones Sobre las Técnicas Analíticas más Usuales.

1. Determinación del Producto Presión-Volumen

Los gases son evacuados por equipos convencionales de extracción y almacenados en un recipiente de volumen conocido donde es medida la presión, pudiéndose así determinar el producto presión-volumen y la masa, una vez conocida la composición.

Para determinar este último parámetro se realiza un muestreo de acuerdo a la técnica instrumental a utilizarse.

2. Determinación de la Composición

a) Espectrometría de Masas

La espectrometría de masas permite la obtención de mayor cantidad de datos y un alto grado de interpretación de los resultados. La técnica está limitada por la cantidad de gases disponibles, se informa que aproximadamente 10^{16} átomos de un isótopo dado se requieren para tener una precisión en el análisis de $\pm 5\%$.

La espectrometría de masas es la técnica de mayor capacidad para la separación isotópica, y permite evaluaciones que no son posibles de efectuar con otros métodos.

Esta técnica da las fracciones molares de cada especie presente, y para obtener un resultado cuantitativo debe complementarse con algún otro método, como espectrometría γ o determinar el producto presión-volumen.

En general, se recomienda el uso de esta técnica complementada con espectrometría γ , lo que permitiría un buen análisis en los casos de pequeñas liberaciones de gases.

Otra posibilidad de esta técnica es el análisis de los otros gases extraídos que no sean los de fisión.

b) Espectrometría γ

Los análisis pueden realizarse con esta técnica, tomando una muestra de gas y analizándola mediante un multicanal con un cristal de INa.

Este método es el de mayor sensibilidad, permite la determinación de Kr^{85} en cantidades de 10^{12} átomos. Debe tenerse presente que esta técnica, permite determinar solamente Kr^{85} , que constituye aproximadamente el 1% del total de los gases de período largo formados durante irradiación.

c) Cromatografía

La cromatografía puede sustituir a la espectrometría de masas en el análisis de los gases nobles, cuando esta última técnica no puede utilizarse.

La cromatografía efectúa la separación al pasar la muestra por columnas con tamices moleculares u otros adsorbentes. Su sensibilidad es buena, se necesitan 10^{16} átomos aproximadamente para tener un error no mayor de $\pm 5\%$.

Sus limitaciones serían: sensibilidad inadecuada para cantidades de gases liberados muy pequeños y la no resolución isotópica para un mismo elemento.

Esta técnica instrumental es muy eficiente como técnica preparativa. Probablemente sea la más adecuada para analizar gases de fabricación.

3. Otras Técnicas

Hay una serie de técnicas instrumentales o no, de gran importancia por la información complementaria que suministran sobre la distribución y estado químico de los productos de fisión. Ellas son: la autoradiografía, el scanning γ y el análisis radioquímico de muestras provenientes de regiones localizadas de la pastilla.

X CONCLUSION FINAL

Según el estado actual del conocimiento de los fenómenos de hinchado y liberación de gases de fisión, sería conveniente tener mayor información en áreas tales como:

- a) distribución del gas retenido en función de la temperatura y el quemado, a diferentes potencias y tiempos de irradiación.
- b) determinación del gas retenido en cada zona a diferentes tiempos y potencias de irradiación
- c) efectos de la disolución por irradiación
- d) velocidades de crecimiento y migración de burbujas en función del radio
- e) efectos de las restricciones externas
- f) correlaciones entre variaciones de densidad, tamaño y distribución de las burbujas.

A P E N D I C E

La complejidad de los fenómenos asociados a los gases de fisión y el número de parámetros relacionados que están involucrados, imposibilita la formulación de una ecuación relativamente sencilla que permita calcular la cantidad de gas liberado por un combustible.

Actualmente el problema de considerar simultáneamente un apreciable número de factores interdependientes tales como: temperatura, densidad, efectos de superficie, defectos, densidad de flujo, historia de irradiación, tensiones y deformaciones en la vaina, etc., para tener una descripción más exacta de la realidad es resuelto mediante programas de cálculo llevados a cabo con computadoras.

No obstante se han tratado de establecer correlaciones de tipo empírico. Su aplicación está sujeta a un cierto error que varía según las condiciones de operación del combustible y pueden ser utilizadas como una primera aproximación, siendo posible valerse de ellas en el diseño de barras a temperaturas y quemados bajos, ya que en estas condiciones las cantidades liberadas son pequeñas.

Una de las relaciones más difundidas y que parece dar valores más acordes con los experimentales, es la propuesta por Lewis, en donde se asignan porcentajes máximos de liberación gaseosa a ciertas zonas de la pastilla delimitadas por dos temperaturas.

$$\begin{aligned} \% \text{ de liberación} &< |0,3 \cdot 10^{-2} \sqrt{t} (0,5 \int_{\theta_{\text{sup}}}^{1000^{\circ}\text{C}} \lambda d\theta + 10 \int_{1000^{\circ}\text{C}}^{1300^{\circ}\text{C}} \lambda d\theta + \\ &+ 60 \int_{1300^{\circ}\text{C}}^{1600^{\circ}\text{C}} \lambda d\theta) + 95 \int_{1600^{\circ}\text{C}}^{\theta_{\text{centro}}} \lambda d\theta| \cdot \left| \int_{\theta_{\text{sup}}}^{\theta_{\text{centro}}} \lambda d\theta \right|^{-1} \end{aligned}$$

λ = conductividad térmica a la temperatura θ

θ = temperatura

t = tiempo

Está basada en el concepto de que la liberación es apreciable si se producen cambios estructurales en el combustible, y considera como variables actuantes en el proceso, el tiempo, la temperatura y la densidad y la estequiometría, a través de la conductividad térmica.

X BIBLIOGRAFIA

1. Burley T.B., Freshley M.D. "Nuclear Applications and Technology" Vol.9 agosto 1970
2. Delmas R. "Combustible Cerámicos" CNEA PMM/A-16
3. Lewis "The return of escaped fission product gases to UO_2 "
4. Bennett Lewis W. "Nuclear Applications and Technology" Vol.2 abril 1966
5. Barnes "A Theory of Swelling and Gas Release for Reactor Materials" J.Nucl.Mater. 11 1964
6. Ristic M.D., Randencokovic D. "Radiation Damage in Reactor Materials" Vol.2 junio 1969 IAEA
7. Pashos, de Halas, Keller Proceed. 3° Conf. Geneva 1964 Vol.II
8. Whapham A.D., "Electron Microscope Observation of the Fission Gas Bubbles Distribution in UO_2 "
9. Ritzman R.L., Markworth A.J., Oldfield W., Chubb W. "Interpretations of Fission Gas Behavior in Refractory Fuels" Nucl.Appl. Vol.9 1970
10. Allinson G.M., Rac H.K. "The Release of Fission Gases and Iodines from Defected UO_2 Fuel Elements of Differents Lengths" AECL-2206
11. Lewis B., Mac Ewan J.R., Stevens W.H., Hart R.G. "Fission Behavior in UO_2 Fuel" AECL-2019
12. Notley M.J.F., Mac Ewan "The Effect of UO_2 Density on Fission Product Gas Release and Sheath Expansion" AECL-2230
13. Soulhier R. "Fission Gas Release from UO_2 during Irradiation up to 2000°C " Nucl. Appl. Vol.2 1966
14. Carroll, Sisman "Fission Gas Release During Fissioning in UO_2 " Nucl.Appl. Vol.2 1966
15. Carroll "Fission Gas Behavior in Fuels" Nucl.Safety Vol.10 1960
16. Glasstone, Sesonske "Nuclear Reactor Engineering"
17. Mac Ewan, Morel P.A. "Migration of Xenon through a UO_2 Matrix Containing Trapping Sites" Nucl.Appl. Vol.2 1966
18. Robertson J. "Irradiation effects in Nuclear Fuels".

19. Warnes H.R., Nichols "A Statistical Fuel Swelling and Fission Gas Release Model" Nucl.Appl. Vol.9 1970
20. Barnes R.S., Nelson AIME Nucl.Met.Symp.on Radiation Effects in Solids, Asheville 1965
21. Dollins C.C., Ocken H. "A Fission Gas Swelling Model Incorporating Resolution Effects" Nucl.Appl. and Tech. Vol.9 1970
22. Clough D.J., Findlay J.R., Nelson R.S. and Rich J.B. "Effects of Structural Changes on Gas Release Mechanism in UO₂" Radiation Damage in Reactor Materials Vol.II 6-69 IAEA
23. Ross A.M., Staute R.L. "Heat Transfer Coefficient between UO₂ and Zircaloy -2" AECL-1552
23. Jackson, Davies D. y Biddle "Fission Gas Emission from UO₂ During Irradiation at 800-1000°C" AERE-R 4714
24. Soulhier R., Notley M.J.F. "Effect of Power Changes on Fission Product Gas Release" Nucl.Appl. and Techn. Vol.5 1968
25. Davies D., Long G. "Abnormal Kinetics in the Release of Inert Gases from UO₂" AERE-M 969
26. Nichols F.A., Warner H.R. "Review of Mechanisms for Swelling and Gas Release of Oxide Fuel Rods" WAPD-TM-980
27. Batson V.F., Good E.G., Yuill W.A. "Fission Product Release Analysis" IDO 17292
28. Mikailoff H., Bloch J., Comte M. "Mechanisms of Densification of the mixed UO₂-PuO₂ During Irradiations Effects on Fission Gas Release" ORNL-tr-2387
29. Dietz K. "Nuclear Safety Program Division Quarterly Technical Report" October-december 1969 IN-1325 UNCIAS
30. "Symposium on Problems in Capsule Experiments Oct. 1963" TID-7697
31. Notley "Calculations of Fission-Product Gas Pressures in Operating UO₂ Fuel Elements" AECL-2883
32. Chene Bault, Kurka, Le Boulbin "Determination des Gaz de Fission Presents dans le Bioxyde D'Uranium Irradie" Nuclear Instruments and Methods 65-1968
33. Hairian J.T., Soulhier R. "Etude de l'ejection en tant que mode d'Emission des Produits de Fission par l'Oxyde d'Uranium" Radiation Damage in Reactor Materials Vol.II IAEA 1969
34. Effects of Irradiation on Bulk UO₂" WAPD-183

35. Frost T. "Theories of Swelling and Gas Retention in Ceramic Fuels" Nucl. Appl. Vol.9 1970
36. Sloveck J., Weidenbaum B. "Fission Gases" GEAP-3440
37. Peight S. "Bubble Diffusion and Coalescence During the Heat Treatment of Materials containing Including Gases" J.Nucl.Mater. 12,2, 1964
38. Mac Ewan, Stevens H. "Xenon Diffusion in UO_2 " J.Nucl.Mater. 11,1,1964
39. Belle J. "Properties of Uranium Dioxide"
40. Notley J.J., Bain A.S., Robertson J.A. "The longitudinal and Diametral Expansion of UO_2 Fuel Elements" AECL-2143 1964
41. Lustman "Release of Fission Gases from UO_2 " WAPD-173
42. Bain A.S. "Cracking and Bulk Movement in Irradiated Uranium Oxide Fuel Elements" AECL-1827
43. Che Yu Li, Pat S.R., Scattergood R., Weeks R. "Some Considerations of the Behavior of Fission Gas Bubbles in Mixed Oxide Fuels" Nucl.Appl. Vol.2 1970
44. Bain A.S., Robertson J.A., Ridal A. " UO_2 Irradiations of Short Duration" Part II AECL-1192
45. Turnbull, Cornell "Observations Demonstrating the Resolution of Gas from Bubbles and Sintering Pores During the Irradiation of UO_2 at High Temperature" J.Nucl.Mater. 37 1970
46. Stubs, Walton G.N. "Emission of Fission Product Gases from UO_2 During Irradiations in a Reactor" Proc.Meeting on Irradiation Effects in UO_2 Handford Lab. U.S.A. oct. 1960
47. Akira, Doi, Kogoshi Inone, Hiroshi Hayashi "Techniques for In Pile Measurements of Fission Gas Release" J.Nucl.Science and Techn. 7,8, 1970
48. Notley M.J. "A Computer Program to Predict the Performance of UO_2 Fuel Elements Irradiated at High Power Outputs to Burnup of 10000 MWd/MTU" Nucl.Appl. Vol.9 1970
49. Perez R.B. "A Dynamics Method for In Pile Fission Gas Release Studies" Nucl.Appl. Vol.2 1966
50. Burt Merrill "Aparatus for Measuring Gas Release of Ceramic Nuclear Fuel-Materials at High Temperature" Anal.Chem. 41 1959
51. Rogers, Adams "Ejection of Atoms from Uranium by Fission Fragments" J.Nucl.Mater. 2 1962

52. Godesar R., Goyette M., Hoppe N. "Comethe II-A Computer Code for Predicting the Mechanical and Thermal Behavior of a Fuel Pin" Nucl.Appl. Vol.9 1970
53. Barton, Good, Yill "Fission Product Release Analysis"
54. Greenwood, Boltan "The Role of Fission Gas Resolution During Post-Irradiation Heat Treatment" J.Nucl.Mater.5, 1962