

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTÍN
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA
“Prof. Jorge A. Sabato”**

**Evolución microestructural en pastillas combustibles
bajo irradiación**

por Ing. Mauricio Exequiel Cazado

Directores

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

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

República Argentina

2019

“The important thing in science is not so much to obtain new facts as to discover new ways of thinking about them”

- Sir William Lawrence Bragg

Agradecimientos

A la Dra. Alicia Denis, mi directora, por haberme brindado la oportunidad de participar en la Sección Códigos y Modelos de la GCCN de la CNEA, por su gran dedicación en el desarrollo de este trabajo, por todo el conocimiento aportado y por estar presente en cada paso de mi formación profesional.

Al Dr. Alejandro Soba, mi director, por el conocimiento transmitido, su dedicación, paciencia y por todas las nuevas oportunidades dadas para avanzar en mi carrera.

Al Lic. Daniel Marchi y toda la Gerencia Ciclo del Combustible Nuclear de la CNEA, por poner a disposición los recursos para realizar este trabajo y ayudar en mi crecimiento profesional.

A las autoridades del Instituto Sabato, UNSAM/CNEA, por todo el apoyo otorgado para realizar mis estudios de posgrado.

A mis compañeros de la Sección Códigos y Modelos, por todos los buenos momentos y la ayuda recibida.

A la Dra. Ana María Monti, por su ayuda en defectos puntuales.

A mis amigos, por las risas interminables y el aliento en cada momento.

A Ignacio, por las largas conversaciones que me ayudaron a poner en claro muchas de las ideas de este trabajo.

A toda mi familia, por el cariño y el acompañamiento constante para emprender nuevos desafíos. Gracias por estar siempre presentes.

Mauricio Exequiel Cazado
Agosto 2019

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	11
1.1 PROPIEDADES GENERALES DEL DIÓXIDO DE URANIO	12
1.2 DENSIFICACIÓN DEL COMBUSTIBLE	13
2 MODELO DE DISTRIBUCIÓN INICIAL DE POROSIDAD	19
2.1 AJUSTE DEL PARÁMETRO “s” DE UNA DISTRIBUCIÓN	26
3 MODELO TÉRMICO DE DENSIFICACIÓN DE PASTILLAS COMBUSTIBLES	29
3.1 CONCENTRACIÓN DE DEFECTOS PUNTUALES EN EQUILIBRIO TERMODINÁMICO	30
3.2 COEFICIENTES DE DIFUSIÓN DE U EN UO ₂	32
3.3 FUENTES Y SUMIDEROS	38
3.4 EVOLUCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE VACANCIAS	41
3.5 EVOLUCIÓN DEL TAMAÑO DE LOS POROS	42
3.6 INDICADORES DE DENSIFICACIÓN	43
3.7 AJUSTE DE LOS COEFICIENTES DE DIFUSIÓN EN EL MODELO TÉRMICO DE DENSIFICACIÓN	44
3.8 ANÁLISIS PARAMÉTRICO	48
4 MODELO DE DENSIFICACIÓN DE PASTILLAS COMBUSTIBLES BAJO IRRADIACIÓN.	55
4.1 GENERACIÓN DE DEFECTOS POR IRRADIACIÓN	56
4.2 DIFUSIÓN DE DEFECTOS BAJO IRRADIACIÓN	57
4.3 FUENTES Y SUMIDEROS	59
4.4 EVOLUCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE DEFECTOS PUNTUALES	61
4.5 EVOLUCIÓN TEMPORAL DEL TAMAÑO DE LOS POROS	62
4.6 AJUSTE DE LOS PARÁMETROS DEL MODELO BAJO CONDICIONES DE IRRADIACIÓN	63
4.7 ANÁLISIS PARAMÉTRICO	65
5 RESULTADOS	75
5.1 RESULTADOS DEL MODELO DE DISTRIBUCIÓN INICIAL DE POROSIDAD	75
5.2 RESULTADOS DEL MODELO TÉRMICO DE DENSIFICACIÓN	78
5.3 RESULTADOS DEL MODELO DE DENSIFICACIÓN CON IRRADIACIÓN	84
5.4 RESULTADOS DE DIONISIO INCORPORANDO EL MODELO TÉRMICO DE DENSIFICACIÓN	88
5.5 RESULTADOS DE DIONISIO INCORPORANDO EL MODELO DE DENSIFICACIÓN DE PASTILLAS COMBUSTIBLES BAJO IRRADIACIÓN	96
6 CONCLUSIONES	101

Resumen

La Sección Códigos y Modelos de la Gerencia Ciclo del Combustible Nuclear de la Comisión Nacional de Energía Atómica ha desarrollado íntegramente el código DIONISIO que permite simular el comportamiento de los combustibles de reactores de potencia o de investigación en condiciones de operación normal y de accidentes. Los modelos que forman parte del código son susceptibles de revisiones y reformulaciones para poder abarcar diversas condiciones experimentales. El trabajo de tesis que se presenta nace de la necesidad de refinar la subrutina de DIONISIO dedicada a la simulación del fenómeno de densificación del combustible.

Cuando una pastilla de UO_2 es sometida a irradiación, se producen múltiples fenómenos físicos y químicos. Dos de ellos tienen consecuencias opuestas sobre la porosidad. Por un lado, los poros retenidos de la fabricación se contraen produciendo una densificación del material, cuyo efecto es notable al comienzo del proceso. Por otro lado, los gases de fisión, que precipitan formando nuevas burbujas y/o se acumulan en los poros preexistentes, contribuyen a expandir la pastilla. Estos cambios dimensionales eventualmente pueden dar lugar a contacto entre la pastilla y la vaina, creando zonas de alta sollicitación mecánica, cuyos efectos podrían resultar severamente perjudiciales. Esto muestra la importancia de describir cuantitativamente la evolución de la porosidad.

En este trabajo se presenta un modelo para evaluar los cambios en la porosidad de las pastillas combustibles, debido a los efectos térmicos y de la irradiación, teniendo en cuenta el flujo de defectos puntuales desde y hacia los poros. Además, se ofrece un modelo simplificado de caracterización de combustibles, en el que solo se considera la migración de vacancias, para simular los ensayos de re-sinterizado. Se analizó el comportamiento de ambos modelos al variar sus parámetros más significativos y se compararon sus resultados con medidas experimentales disponibles en la literatura abierta, encontrando un acuerdo satisfactorio. Finalmente, se realizaron las simulaciones de recocidos térmicos y experimentos con irradiación, utilizando el código DIONISIO con las nuevas subrutinas de densificación sincronizadas con el resto de los modelos, alcanzando un buen acuerdo entre los resultados provistos por el cálculo numérico y las medidas experimentales.

Palabras claves: DIONISIO, microestructura, combustible nuclear, densificación

Abstract

The DIONISIO code has been entirely developed in the Codes and Models Section of the Nuclear Fuel Cycle Management of the National Atomic Energy Commission of Argentina. It simulates the behavior of fuels in power or research reactors under normal operating and accident conditions. The models included in the code are susceptible of revisions and reformulations to be able to cover a wider range of experimental conditions. The present thesis arises from the need of refining the subroutine of DIONISIO dedicated to the simulation of the fuel densification phenomenon.

When a UO_2 pellet is subjected to irradiation, multiple physical and chemical phenomena occur. Two of them have opposite consequences on porosity. On the one hand, the fabrication pores shrink producing material densification, which effect is evident at the beginning of the process. On the other hand, the fission gases, which precipitate forming new bubbles and / or accumulate in the preexisting pores, contribute to expanding the pellet. These dimensional changes can eventually lead to contact between the pellet and the cladding, creating areas of high mechanical stress, whose effects could be severely detrimental. This shows the importance of quantitatively describing the evolution of porosity

In this work a model is presented to evaluate the changes in the porosity of the fuel pellets, due to thermal and irradiation effects, taking into account the flow of point defects to and from the pores. In addition, a simplified fuel characterization model is offered, in which only vacancy migration is considered to simulate re-sintering tests. The behavior of both models was analyzed by varying their most significant parameters and their results were compared with experimental measures available in the open literature, finding a satisfactory agreement. Finally, the simulations of thermal annealing and irradiation experiments were carried out, using the DIONISIO code with the new densification subroutines synchronized with the rest of the models, reaching a good agreement between the results provided by the numerical calculation and the experimental measurements.

Keywords: DIONISION, microstructure, nuclear fuel, densification

1. INTRODUCCIÓN

El uso de códigos de cálculos para la predicción del comportamiento de los combustibles de reactores nucleares tiene importantes implicancias en diversos aspectos del área nuclear. Uno de ellos es, principalmente, el de la seguridad nuclear. Por otro lado, cuando un combustible es sometido a irradiación se producen una gran cantidad de fenómenos interrelacionados y muchos de los parámetros involucrados no pueden medirse con exactitud debido a la inaccesibilidad de los mismos. Además, cualquier experimento que pretenda realizarse suele involucrar tiempos prolongados y equipamiento sofisticado, lo que lo hace sumamente costoso. Por eso, contar con una herramienta confiable de cálculo permite simular ciertos experimentos de forma segura y económica, y los resultados obtenidos pueden formar parte de los ajustes y mejoras en el diseño del combustible. Alcanzar la categoría de código validado es una tarea larga y compleja que exige un gran número de comprobaciones en un rango amplio de condiciones. En el mundo existe una veintena de códigos de comportamiento de combustibles nucleares que se han desarrollado en distintos países. Uno de ellos es DIONISIO, que fue diseñado y construido en la Sección Códigos y Modelos de la Gerencia Ciclo del Combustible Nuclear de la Comisión Nacional de Energía Atómica (GCCN – CNEA).

DIONISIO es un código multidimensional que está compuesto por un conjunto de modelos con el objetivo de simular el comportamiento de combustibles nucleares bajo irradiación dentro de un reactor de potencia o de experimentación, tanto en condiciones de operación normal como de accidentes, particularmente del tipo conocido como LOCA por su sigla en inglés (*Loss of Coolant Accident* – Accidentes por Pérdida de Refrigerante). DIONISIO realiza un análisis de un gran número de procesos físicos y químicos que tienen lugar en una barra combustible de un reactor de potencia, entre ellos las deformaciones de las pastillas y la vaina, considerando los regímenes elástico y plástico e incluye los fenómenos de expansión térmica, hinchamiento (*swelling*), densificación, fluencia (*creep*) y crecimiento por irradiación de la vaina [1].

Este código ha sido elegido para participar, como único representante de la Argentina, en proyectos internacionales destinados a la inter-comparación y validación de códigos de simulación de combustibles de potencia, patrocinados por el Organismo Internacional

de Energía Atómica (OIEA). Uno de ellos fue la tercera edición del proyecto *Fuel Modeling for Extended Burnup – FUMEX III* que se realizó entre 2008 y 2012. DIONISIO también fue parte del proyecto *Fuel Modeling in Accident Conditions – FUMAC* durante los años 2014 y 2018. Además, la Sección Códigos y Modelos responde a los requerimientos de la División Diseño de Combustibles de la GCCN – CNEA. En particular, en relación con el proyecto CAREM se han realizado cálculos predictivos del comportamiento de su combustible, contribuyendo al diseño del mismo. Asimismo, se han llevado a cabo trabajos de índole similar en el marco del reactor de investigación RA-10. Existen numerosas publicaciones y presentaciones a congresos en el contexto nacional e internacional, referidas al código y los modelos en los que se basa, que avalan sus resultados [2 – 12].

Los modelos en los que se basa un código son susceptibles de revisiones y reformulaciones, ya que, necesariamente, su validez se ve acotada a unas determinadas condiciones. En este trabajo, el interés se centra en el fenómeno de densificación de una pastilla combustible, ya que los algoritmos incluidos hasta el momento en DIONISIO requieren ser mejorados para contemplar condiciones más amplias.

1.1 Propiedades generales del dióxido de uranio

La mayoría de los reactores nucleares comerciales de potencia, refrigerados por agua utilizan dióxido de uranio (UO_2) como material combustible debido a su estabilidad a altas temperaturas y frente al ataque químico del agua, y su comportamiento satisfactorio bajo irradiación.

El UO_2 es un cerámico con una estructura cristalina del tipo fluorita que presenta una densidad teórica del 10.96 g/cm^3 . Existen diferentes tipos de defectos cristalinos en la red del UO_2 . Los defectos puntuales pueden ser vacancias e intersticiales en las subredes del uranio y el oxígeno, cuya concentración depende de la estequiometría del material, y pueden ser neutros o estar cargados eléctricamente. Las dislocaciones también constituyen parte de los defectos del cristal, pudiendo ser de “borde” o de “hélice”. La estructura y el movimiento de las dislocaciones en el UO_2 juegan un papel importante en la determinación de propiedades del combustible nuclear, por ejemplo, la tasa de deformación por *creep* y la movilidad de defectos puntuales. Además, en un sólido policristalino cada grano se encuentra limitado por los bordes de grano, que son zonas

que poseen alta energía por lo que existe una tendencia a acomodar defectos en ellas para minimizar la energía del material [13, 14].

Las observaciones microscópicas demuestran que los poros de fabricación pueden estar ubicados en los bordes de grano (poros intergranulares) y/o dentro de los granos (poros intragranulares) con diferentes dimensiones, es decir, presentan una determinada distribución de tamaños.

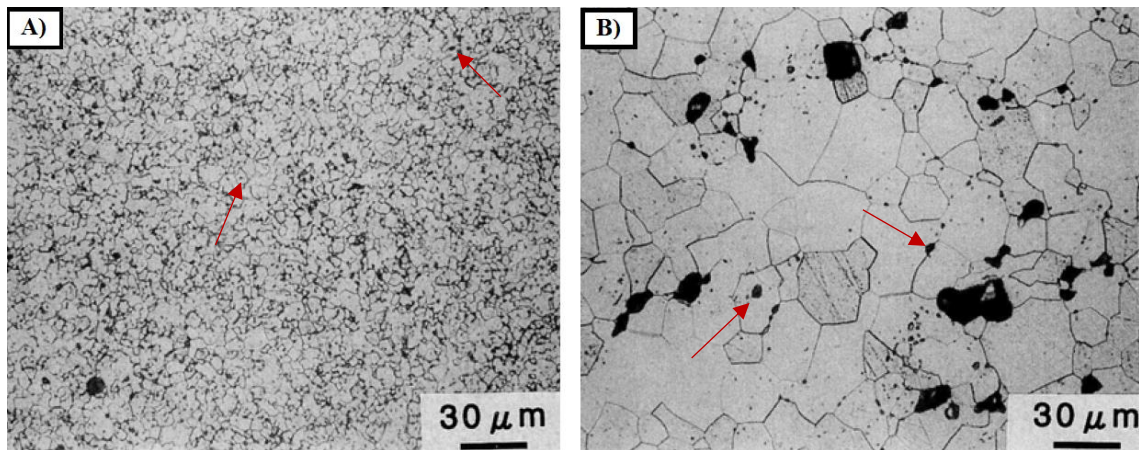


Figura 1.1 – Microscopía de muestras de UO_2 luego de la fabricación. A) Tamaño de grano normal. B) Tamaño de grano grande. Las flechas indican la presencia de poros intra- e intergranulares [15]

En la Figura 1.1 se puede observar dos microscopías ópticas obtenidas sobre muestras de UO_2 luego de la fabricación. En A) la microestructura corresponde a granos con un tamaño promedio igual a $8 \mu\text{m}$ y poros con una distribución monomodal con mediana en volumen del radio de aproximadamente $1.0 \mu\text{m}$ [15]. En B) la microestructura presenta granos con un tamaño promedio igual a $23 \mu\text{m}$ y poros de mayor tamaño distribuidos de forma bimodal con modas en los radios de $2 \mu\text{m}$ y $15 \mu\text{m}$, aproximadamente [15]. En ambos casos se puede distinguir poros tanto dentro de los granos como en los bordes de los mismos.

1.2 Densificación del combustible

Durante la fabricación de las pastillas combustibles, el polvo de UO_2 se sinteriza a elevadas temperaturas (alrededor de 1973 K), lo que da como resultado un material con una densidad entre 90 y 97% de la densidad teórica del UO_2 . La porosidad remanente es necesaria para alojar, al menos en parte, los gases de fisión que se generan durante la irradiación del combustible. En servicio, bajo los efectos combinados de la radiación y la temperatura, los poros de fabricación tienden a reducir su tamaño, y, en consecuencia, el

material combustible aumenta su densidad, proceso que se denomina *densificación*. Además, los gases de fisión, principalmente Xe y Kr, precipitan formando burbujas en el material debido a la baja solubilidad de estos gases en la matriz del óxido. Este fenómeno se conoce como hinchamiento o *swelling*. El efecto de la densificación domina a bajo quemado¹ mientras que el del hinchamiento lo hace a quemados intermedio y alto. Diferentes fenómenos, dos de los cuales son la densificación y el hinchamiento, ocasionan cambios dimensionales en las barras combustibles e imponen restricciones en la operación del reactor [14, 16, 17].

Los fabricantes de combustibles suelen utilizar ensayos de re-sinterizado como método de caracterización del combustible. Este ensayo, que ocurre fuera del reactor, consiste en someter al combustible a un ciclo térmico a temperaturas altas en una atmósfera controlada, para mantener la estequiometría del material, con el fin de obtener una estimación de la densificación que puede experimentar el combustible cuando se encuentre en servicio en un reactor. Por lo tanto, es importante contar con herramientas de cálculo que permitan realizar una descripción y predicción confiable de los fenómenos mencionados.

Los datos experimentales aportados por Ross [18] muestran que los poros con radios menores a 0.15 μm tienden a desaparecer totalmente cuando las muestras son irradiadas, incluso a quemados bajos, del orden de los 400 MWd/tU. Además, en los resultados informados por Harada & Doi [15], se observa que los combustibles con poros más pequeños presentan una mayor densificación que aquellos con poros mayores, para valores de densidad inicial comparables. Esto pone en evidencia que la densificación ocurre a distintas velocidades para diferentes tamaños de poros, por lo que se hace necesario contemplar la distribución de poros para que las simulaciones aporten resultados más realistas.

A pesar de que el fenómeno de densificación es bien conocido, los mecanismos por los cuales ocurre no se encuentran completamente dilucidados. En la literatura abierta, se han propuesto diversos modelos que tienen en cuenta la producción de defectos puntuales, ya sean de origen térmico o producidos por irradiación, y la migración de los mismos

¹ El quemado de un combustible es una medida de la cantidad de fisiones que han tenido lugar en el material durante su irradiación. Depende de la duración del proceso y del flujo de neutrones al que está sometido el material físil. Suele medirse en FIMA (Fraction of Initial Metal Atoms) y se calcula como el cociente entre el número de fisiones ocurridas y el número inicial de átomos de metal pesado. Es más habitual expresar el quemado como la cantidad de energía térmica liberada por el combustible desde el comienzo de su irradiación y se emplea la unidad MWd/tU (Mega Watt·día/tonelada de uranio).

desde y hacia fuentes y sumideros [16, 19 – 24]. El trabajo de Assmann & Stehle. [16] toma en cuenta la migración de vacancias desde la superficie de los poros hacia los bordes de grano, pero ignora el efecto de los intersticiales. El modelo desarrollado por Dollins et al. [19, 20] considera la evolución temporal de poros con tamaño uniforme sin evaluar la distribución inicial de poros que presenta un combustible luego de su fabricación. Tarasov y Veshchunov [24] suponen que la densificación puede ser representada correctamente por la evolución de los poros ubicados en bordes de grano sin considerar aquellos que se encuentran en el interior del grano. Lindman [22] propone una expresión empírica para dar cuenta de la variación de la densidad del combustible por medio de diversos parámetros que se ajustan a los datos experimentales, sin analizar los mecanismos microestructurales involucrados.

En este trabajo se presentan tres modelos relacionados con el proceso de densificación de un combustible. En primer lugar, se describe un modelo para predecir la distribución de porosidad inicial, luego de la fabricación, el cual contempla la existencia tanto de poros intragranulares como intergranulares. Seguidamente, se presenta un modelo de densificación de UO_2 bajo condiciones exclusivamente térmicas, con el fin de simular experimentos de re-sinterizado, el cual se basa en la evolución de la porosidad a partir de la migración de vacancias, despreciando el efecto de los intersticiales. Luego, se describe un modelo de densificación de pastillas combustibles bajo condiciones de irradiación, que se basa en muchos aspectos en los propuestos previamente por Tarasov & Veshchunov [24] y Bougerra et al. [21], incluyendo algunas consideraciones nuevas sobre el mecanismo de densificación, por ejemplo, la influencia de las propiedades mecánicas del material combustible en la interacción entre los defectos puntuales y las dislocaciones y el efecto limitante de la saturación de vacancias en la red sobre la emisión de vacancias desde un poro. Este último modelo, tiene en cuenta la producción y migración de vacancias e intersticiales. Finalmente, se muestran los resultados obtenidos con todos los modelos desarrollados previamente y su comparación con datos experimentales en diversas condiciones obteniéndose un desempeño satisfactorio de los modelos funcionando de manera independiente. Por último, y como propósito más ambicioso y relevante de este trabajo de tesis, se muestran los resultados de DIONISIO actuando con los nuevos modelos incorporados. Para el caso de los ensayos de re-sinterizado, se desarrolló un nuevo módulo denominado DIONISIO FEM que permite evaluar los cambios dimensionales, debido a la densificación, cuando no hay fuente interna de generación de calor. Para la comprobación del modelo con radiación se emplearon

abundantes datos tomados de la literatura abierta, logrando resultados altamente satisfactorios, que indican que el código ha ganado en precisión con la incorporación de esta subrutina.

Bibliografía

- [1] A. Soba, “Simulación del comportamiento termomecánico de una barra combustible en operación,” Tesis de Doctorado, Universidad de Buenos Aires, 2007.
- [2] A. Soba, M. Lemes, M. E. González, A. Denis, and L. Romero, “Simulation of the behaviour of nuclear fuel under high burnup conditions,” *Ann. Nucl. Energy*, vol. 70, pp. 147–156, 2014.
- [3] M. Lemes, A. Soba, and A. Denis, “An empirical formulation to describe the evolution of the high burnup structure,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 456, pp. 174–181, 2015.
- [4] A. Soba and A. Denis, “Model of fracture for the Zry cladding of nuclear fuel rods included in the code DIONISIO 1.0,” *Nucl. Eng. Des.*, vol. 238, no. 12, pp. 3292–3298, 2008.
- [5] A. Soba, A. Denis, L. Romero, E. Villarino, and F. Sardella, “A high burnup model developed for the DIONISIO code,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 433, no. 1–3, pp. 160–166, 2013.
- [6] A. Soba and A. Denis, “DIONISIO 2.0: New version of the code for simulating a whole nuclear fuel rod under extended irradiation,” *Nucl. Eng. Des.*, vol. 292, pp. 213–221, 2015.
- [7] A. Soba and A. Denis, “Simulations with the DIONISIO 1.0 Code of the experiments proposed for the FUMEX III exercise”, “Improvement of Computer Codes Used for Fuel Behaviour Simulation - FUMEX III”, IAEA-TECDOC-1697, *Report of the Coordinated Research Project 2008-2012*, IAEA, Vienna, March 2013.
- [8] A. Soba, M. Lemes and A. Denis, “An empirical formulation to describe the evolution of the high burnup structure,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 456, pp. 174-181, 2015.
- [9] M. Lemes, A. Soba, H. Daverio and A. Denis, “Inclusion of models to describe severe accident conditions in the fuel simulation code DIONISIO,” *Nucl. Eng. Des.*, vol. 315, pp. 1-10, 2017.
- [10] M.E. Cazado and A.C. Denis, “Model of nuclear fuel pellets densification under irradiation and isothermal conditions: Application to UO₂ fuels,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 510, pp. 585-595, 2018.
- [11] “Fuel Modelling in Accident Conditions (FUMAC),” *Final Report of a Coordinated Research Project CRP T12028 (2014–2018)*, International Atomic Energy Agency, Vienna, 2018.
- [12] M. Lemes, A. Denis and A. Soba, “Simulation of Nuclear Fuel Behavior in accident Conditions With the DIONISIO Code,” *ASME J. Nuclear Rad. Sci.*, vol. 5, 2019.
- [13] D. C. Parfitt, C. L. Bishop, M. R. Wenman, and R. W. Grimes, “Strain fields and line energies of dislocations in uranium dioxide,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 22, no. 17, 2010.
- [14] D. R. Olander, *Fundamental aspects of nuclear reactor fuel elements*. 1976.
- [15] Y. Harada and S. Doi, “Irradiation behavior of large grain UO₂ fuel rod by active

- powder,” *J. Nucl. Sci. Technol.*, vol. 35, no. 6, pp. 411–418, 1998.
- [16] H. Assmann and H. Stehle, “Thermal and in-reactor densification of UO₂: Mechanisms and experimental results,” *Nucl. Eng. Des.*, vol. 48, no. 1, pp. 49–67, 1978
- [17] M. D. Freshley, D. W. Brite, J. L. Daniel, and P. E. Hart, “Irradiation-induced densification of UO₂ pellet fuel,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 62, no. 2–3, pp. 138–166, 1976.
- [18] A. M. Ross, “Irradiation behaviour of fission-gas bubbles and sintering pores in UO₂,” vol. 30, pp. 134–142, 1969.
- [19] C. C. Dollins and F. A. Nichols, “In-pile intragranular densification of oxide fuels,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 78, no. 2, pp. 326–335, 1978.
- [20] C. C. Dollins, “In-pile densification of intergranular porosity in oxide fuels,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 82, pp. 494–500, 1993.
- [21] Y. Bouguerra and A. Si-Ahmed, “A model for predicting evolution of pore size distributions in UO₂ fuel,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 178, no. 2–3, pp. 300–305, 1991.
- [22] Lindman, “On the rate of in-reactor UO₂ densification,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 71, pp. 73–77, 1977.
- [23] M. S. Veshchunov and V. E. Shestak, “Model for evolution of crystal defects in UO₂ under irradiation up to high burn-ups,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 384, no. 1, pp. 12–18, 2009.
- [24] V. I. Tarasov and M. S. Veshchunov, “Models for fuel porosity evolution in UO₂ under various regimes of reactor operation,” *Nucl. Eng. Des.*, vol. 272, pp. 65–83, 2014.

2 Modelo de distribución inicial de porosidad

De acuerdo con datos experimentales [1 – 3], los poros de fabricación en un combustible se presentan con una distribución de tamaños, que depende de la ruta de fabricación. Esto indica que para cada tamaño de poro existe una tasa diferente de variación de volumen, que en conjunto va a determinar la densificación del combustible. Sin embargo, no es habitual contar con los datos detallados de la porosidad inicial. En cambio, los parámetros característicos conocidos suelen ser el tamaño promedio del grano y el radio medio de los poros.

Dado que la distribución inicial de porosidad constituye un parámetro importante para predecir la densificación, se ha desarrollado en este trabajo un modelo para evaluarla, el cual se presenta a continuación.

Según Tarasov et al. [4, 5], la distribución de los poros de fabricación ($t=0$) de un combustible, luego del proceso de sinterización de la pieza en verde, se puede caracterizar a partir de una función de distribución de concentración de poros $n_p(r_p)$, tal que $n_p(r_p)dr$ mide el número de poros por unidad de volumen con radios entre r_p y $r_p + dr_p$. De manera análoga, se define una función de distribución inicial de porosidad $p(r_p)$ tal que $p(r_p)dr$ representa la fracción volumétrica ocupada por poros con radios entre r_p y $r_p + dr_p$. Estas funciones están relacionadas por $p(r_p) = n_p(r_p)V_p$, en donde V_p representa el volumen de un poro con radio en dicho intervalo. El modelo que se presenta supone que, a partir de una distribución inicial dada de poros, ellos evolucionan modificando su volumen al intercambiar defectos puntuales con la red, pero dejando inalterado el número de poros

Cualquiera sea la técnica experimental utilizada para medir la porosidad a partir de una ceramografía, existe un límite de detección para los tamaños de poros, es decir que, hay un radio mínimo R_c por debajo del cual no puede detectarse ningún poro. Por lo tanto, se supone que la distribución inicial no contiene poros con radios menores a R_c .

Para aproximar la distribución inicial de concentración de poros se considera una función exponencial [5]:

$$n_p(r_p) = \begin{cases} 0 & r_p < R_c \\ \frac{n_0 r_p^s}{s! R_0^{s+1}} e^{-r_p/R_0}, & r_p \geq R_c \end{cases} \quad s = 0,1,2, \dots \quad (2.1)$$

donde n_0 es la concentración inicial total de poros, R_0 y s son parámetros de ajuste de la distribución.

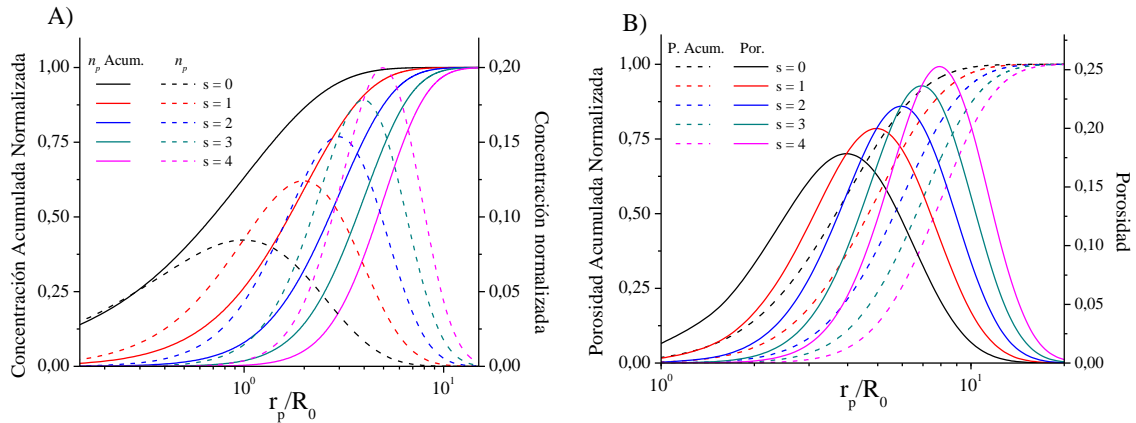


Figura 2.1 – Cálculos a partir de la función exponencial dada por la ec. (2.1) con $R_c=0$ para distintos valores del parámetro s . A) Concentración acumulada de poros y concentración de poros, normalizadas. B) Porosidad acumulada y porosidad, normalizadas.

En la Figura 2.1 se muestran ejemplos para la concentración y concentración acumulada, porosidad y porosidad acumulada que se obtienen a partir de integrar en todo el dominio la función exponencial de la ec. (2.1). Como se puede observar en la Figura 2.1, la función exponencial descrita anteriormente, representa a una distribución monomodal en la cual, a medida que aumenta el valor del parámetro s , la distribución se hace más estrecha y el valor de la moda aumenta.

Algunas pastillas combustibles presentan una distribución de porosidad bimodal [6] y la expresión (2.1) no puede utilizarse. Para contemplar estos casos se propone una superposición de dos distribuciones monomodales, es decir:

$$n_p(r_p) = \begin{cases} 0 & r_p < R_c \\ \frac{n_1 r_p^{s_1}}{s_1! R_1^{s_1+1}} e^{-r_p/R_1} + \frac{n_2 r_p^{s_2}}{s_2! R_2^{s_2+1}} e^{-r_p/R_2}, & r_p \geq R_c \end{cases} \quad s_1, s_2 = 0, 1, \dots \quad (2.2)$$

donde n_1 , n_2 , R_1 , R_2 , s_1 y s_2 son parámetros de ajuste que dependen de los datos experimentales.

El modelo para describir la porosidad inicial de un combustible se basa en las siguientes consideraciones:

- I. Una pastilla combustible puede presentar porosidad intragranular e intergranular.
- II. Los poros intragranulares se suponen con forma esférica mientras que los intergranulares se consideran con forma lenticular, formados por la intersección de dos casquetes esféricos del mismo radio de curvatura ρ . La intersección de dichos casquetes produce un ángulo diedro $\theta = 50^\circ$, de modo tal que en el plano

del borde de grano se tiene un radio proyectado de poro $r = \rho \sin \theta$ (ver Figura 2.2) [7].

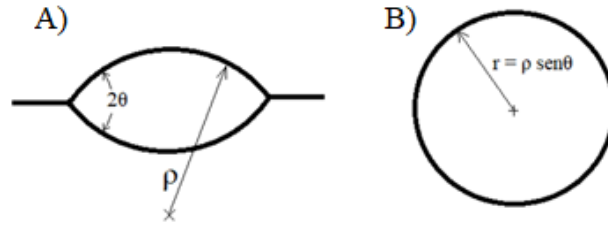


Figura 2.2 –A) Sección transversal de un poro intergranular y B) proyección del poro intergranular sobre el plano del borde de grano.

III. Cuando los poros se miden experimentalmente, se determinan sus correspondientes áreas y luego se calculan los radios (r_p) de esferas de volúmenes equivalentes. Al realizar estas transformaciones, el radio calculado (r_p) y el radio proyectado de un poro intergranular (r) siguen la relación $r = \kappa r_p$, donde κ adopta un valor de 1.294, según Tarasov y Veshchunov [5]. El volumen y área superficial para ambos tipos de poros están dadas por $V_p = \frac{4}{3}\pi r_p^3 f_V$ y $A_p = 4\pi r_p^2 f_A$, respectivamente, donde:

$$f_V = \begin{cases} 1 & , \quad \text{para poros intragranulares} \\ \frac{\kappa^3}{\sin^3\theta} \left(1 - \frac{3}{2}\cos\theta + \frac{1}{2}\cos^3\theta\right) & , \quad \text{para poros intergranulares} \end{cases} \quad (2.3)$$

$$f_A = \begin{cases} 1 & , \quad \text{para poros intragranulares} \\ \frac{\kappa^2}{\sin^2\theta} (1 - \cos\theta) & , \quad \text{para poros intergranulares} \end{cases} \quad (2.4)$$

IV. Para caracterizar una distribución se utilizan diferentes parámetros estadísticos. Usualmente, se definen el valor medio o promedio y la mediana en función de la ocurrencia que se observa para cada evento.

Para el problema que nos ocupa, la mediana (radio por debajo del cual se acumula la mitad de las observaciones) de la concentración y la de la porosidad corresponden a valores muy diferentes. Esto puede observarse en la Figura 2.3, que muestra la concentración acumulada de poros y la porosidad acumulada respecto de la relación r_p/R_0 , obtenidas por medio de la ec. (2.1) para $s=0$: si bien los poros con relación $r_p < 0.7R_0$ representan el 50% de la concentración total de poros, los mismos contribuyen en menos de 0,6% a la porosidad total. Debido a esto, y siguiendo la estrategia empleada por Leschonski [8] en relación a la estadística de partículas, se prefirió emplear momentos de mayor orden para

caracterizar la distribución de concentración, utilizando la mediana del radio y/o el radio promedio pesados en volumen. De este modo, las medidas que se usan en este trabajo tienen en cuenta el volumen ocupado por los poros de cada tamaño, ya que permiten una mejor descripción de la porosidad. En forma explícita, estos parámetros quedan expresados del siguiente modo.

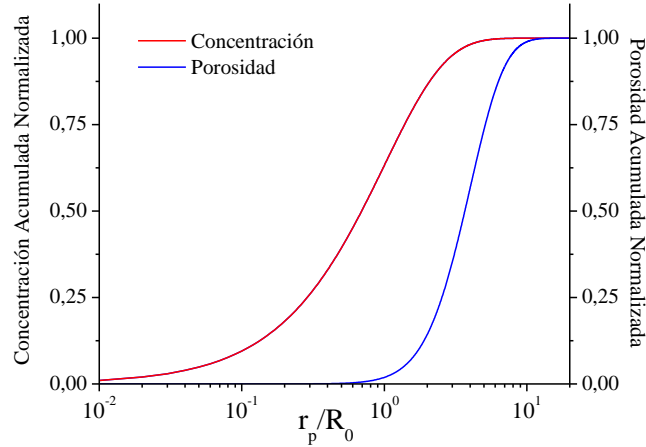


Figura 2.3 – Concentración y porosidad acumulada normalizadas obtenidas con la ec. (2.1) para $s=0$.

El promedio en volumen del radio de poros está dado por:

$$r_{mv} = \frac{\int_0^{\infty} r_p^4 n_p(r_p) dr_p}{\int_0^{\infty} r_p^3 n_p(r_p) dr_p} \quad (2.5)$$

La mediana en volumen del radio de poros (r_{medv}) queda definida por la expresión implícita:

$$\int_0^{r_{medv}} V_p(r_p) n_p(r_p) dr_p = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} V_p(r_p) n_p(r_p) dr_p \quad (2.6)$$

Para resolver las ec. (2.1) o (2.2) es importante conocer la relación entre los parámetros mencionados anteriormente y R_0 , R_1 y R_2 , dado que, usualmente, r_{mv} y r_{medv} son datos proporcionados por las medidas experimentales.

Suponiendo una distribución de poros monomodal, integrando (2.5) y (2.6), se obtiene:

$$r_{mv} = (s + 4)R_0 \left[1 + \frac{\Gamma^{s+4}}{(s + 4)! \sum_{k=0}^{s+3} \frac{1}{k!} \Gamma^k} \right] \quad (2.7)$$

$$\sum_{k=0}^{s+3} \frac{1}{k!} (\Gamma^k e^{-\Gamma} - 2\psi^k e^{-\psi}) = 0 \quad (2.8)$$

donde $\psi = r_{medv}/R_0$ y $\Gamma = R_c/R_0$. Si $R_c \ll R_0$, entonces $\Gamma \sim 0$ y las ec. (2.7) y (2.8) se reducen a:

$$r_{mv} = (s + 4)R_0 \quad (2.9)$$

$$2 \sum_{k=0}^{s+3} \frac{1}{k!} \psi^k e^{-\psi} = 1 \quad (2.10)$$

Las ecuaciones (2.8) y (2.10), deben resolverse numéricamente para encontrar el parámetro ψ .

Los siguientes parámetros adimensionales resultarán de utilidad para caracterizar la distribución:

$$\xi_{05} = R_{05}/R_0 \quad (2.11)$$

$$\xi_{95} = R_{95}/R_0 \quad (2.12)$$

donde R_{05} y R_{95} son los radios percentiles 05 y 95, respectivamente.

Los coeficientes anteriores se pueden calcular a partir de la siguiente expresión general:

$$\sum_{k=0}^{s+3} \frac{1}{k!} \xi_y^k e^{-\xi_y} = 1 - \frac{y}{100}; \quad 0 < y < 100 \quad (2.13)$$

Notar que si en la ec. (2.13), y toma el valor 50, ella se transforma en la ec. (2.10).

En la Tabla 2.1 se encuentran algunos valores para los coeficientes adimensionales correspondientes a los radios percentiles 05, 50 y 95, calculados por el método de la bisección a partir de las ec. (2.10) y (2.13).

Tabla 2.1 – Valores calculados de distintos percentiles para una distribución monomodal con $R_c \ll R_0$

s	ξ_{05}	$\psi = \xi_{50}$	ξ_{95}
0	1,3663	3,6721	7,7537
1	1,9702	4,6709	9,1535
2	2,6130	5,6702	10,5130
3	3,2853	6,6696	11,8424
4	3,9808	7,6693	13,1481

- V. El tratamiento de los datos experimentales se vuelve más simple si los poros se agrupan en clases definidas por intervalos. En un trabajo por Ozrin et al. [9] se propone la siguiente ley para identificar las clases de los poros:

$$r_j = R_0 10^{j/10} \quad j = 1, 2, \dots, n \quad (2.14)$$

Se emplea la siguiente aproximación para calcular la concentración de poros y la porosidad para cada clase de poro j de una distribución monomodal:

$$N_p(r_j) = \int_{r_j - \Delta^-}^{r_j + \Delta^+} n_p(r_p) \cdot dr_p = n_0 \sum_{k=0}^s \frac{1}{k!} \left(\frac{r_p}{R_0} \right)^k e^{-r_p/R_0} \Bigg|_{r_j + \Delta^+}^{r_j - \Delta^-} \quad (2.15)$$

$$P(r_j) = \int_{r_j - \Delta^-}^{r_j + \Delta^+} n_p(r_p) \cdot V_p(r_p) \cdot dr_p = \quad (2.16)$$

$$= \frac{4}{3} \pi f_V R_0^3 n_0 \frac{(s+3)!}{s!} \sum_{k=0}^{s+3} \frac{1}{k!} \left(\frac{r_p}{R_0} \right)^k e^{-r_p/R_0} \Bigg|_{r_j + \Delta^+}^{r_j - \Delta^-}$$

donde $\Delta^+ = \frac{r_{j+1} - r_j}{2}$ y $\Delta^- = \frac{r_j - r_{j-1}}{2}$.

- VI. Para que un poro pueda ocupar una posición intragranular, su radio debe ser menor que cierta fracción del radio del grano (R_g), mientras que un poro intergranular puede tomar cualquier valor (por arriba de R_c). En este trabajo, dicha fracción se supuso como la quinta parte del radio promedio de grano.
- VII. Para distribuciones bimodales, las relaciones para r_{mv} y r_{medv} son aún más complicadas que las anteriores. Este problema, se resuelve parcialmente si las dos modas están lo suficientemente separadas para considerar que las dos poblaciones no tienen interferencia entre ellas. Sin embargo, aun cuando esto no se cumpla, la consideración anterior proporciona una aproximación al modelo de porosidad inicial. Suponemos que dos poblaciones de una distribución bimodal no tienen interferencia cuando el radio percentil 95 (R_{95}) de la primera población es menor que el radio percentil 05 (R_{05}) de la segunda población.

El objetivo de simular la distribución inicial de poros es obtener el radio, concentración y porosidad de cada clase para poder evaluar la evolución de la densificación. Para ello el modelo requiere que se definan ciertos valores como parámetros de entrada que se describen a continuación:

- *Forma de la distribución:* indica si la distribución es monomodal o bimodal.
- *Radio de grano promedio (R_g):* este parámetro se utiliza para determinar si los poros serán intragranulares, intergranulares o una mezcla de ambos tipos.

- *Parámetro “s”*: toma valores en el conjunto de los enteros a partir del cero. Mientras más grande sea el valor, la distribución resulta más estrecha y se corre hacia valores mayores como se observa en la Figura 2.1.
- R_{medvT} : corresponde a la mediana en volumen del radio de toda la distribución. Se emplea cuando la distribución es monomodal.
- R_{medv1} y R_{medv2} : son las medianas en volumen del radio del primero y segundo pico, respectivamente, para una distribución bimodal.
- P_{Total} : es la porosidad total de una distribución monomodal.
- P_1 y P_2 : son las porosidades del primero y segundo pico, respectivamente, de una distribución bimodal.

En los casos en que no se tenga información suficiente de algunos de los parámetros detallados anteriormente, se adoptan valores por default, sobre la base de datos experimentales disponibles [1, 10]. Ellos se muestran en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2 – Valores por *default* que se toman en el modelo para simular la distribución inicial de poros

Parámetro	Valor
<i>Forma distribución</i>	Monomodal
R_g	4,0 μm
s	0
R_{medvT}	1,0 μm
P_{Total}	5,0 %

Además de clasificar las distribuciones en monomodal y bimodal, en este trabajo se consideran distintos tipos, que se describen en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3 – Posibles distribuciones consideradas en el modelo

Tipo de distribución		Tipo de Poros	Condición numérica
Monomodal	D11	Intragranular	$R_{95} < 0,2R_g$
	D12	Intergranular	$R_{medvT} > 0,2R_g$
	D13	Intra- e intergranular	En cualquier otro caso
Bimodal	D21	Intragranular	$R_{195} < 0,2R_g$ & $R_{295} < 0,2R_g$
	D22	Intergranular	$R_{medv1} > 0,2R_g$ & $R_{medv2} > 0,2R_g$
	D23	Moda 1: intragranular; Moda 2: intergranular	$R_{195} < 0,2R_g$ & $R_{medv2} > 0,2R_g$ & $R_{195} < R_{205}$
	D24	Moda 1: intra- e intergranular en igual proporción; Moda 2: intergranular	En cualquier otro caso

En la Tabla 2.3, $R_{1,95}$ y $R_{2,95}$ corresponden al radio percentil 95 para cada pico de una distribución bimodal y $R_{2,05}$ es el radio percentil 05 del segundo pico.

2.1 Ajuste del parámetro “s” de una distribución

Dados los datos experimentales que describen la porosidad inicial de un combustible, la simulación de la distribución depende del valor que tome el parámetro “s”. A continuación, se realiza un ajuste de dicho parámetro.

Assmann y Manzel [1] midieron porosidad en pastillas de UO_2 reportando un valor de densidad de $10,35 \pm 0,15 \text{ g/cm}^3$, lo que equivale a una porosidad promedio de 5,5 %, aproximadamente. De acuerdo a los datos obtenidos, la mediana en volumen del radio es de $1 \mu\text{m}$ y la distribución es monomodal. Para el tamaño de grano, que no está reportado en este experimento, se supone un valor de $8 \mu\text{m}$, en el rango de los tamaños de grano estándar [10]. Se realizaron cálculos para la distribución inicial de porosidad usando distintos valores del parámetro “s” y se compararon sus resultados con los datos experimentales. Es importante destacar, que los valores de porosidad correspondientes a una determinada clase de poro van a estar afectados por la ley empleada para discretizar los radios, que en este caso se realizó con la ec. (2.14). El efecto de la discretización es menos notable cuando se tiene en cuenta la porosidad acumulada y es por eso que la comparación se hizo usando algunos percentiles de la porosidad acumulada experimental.

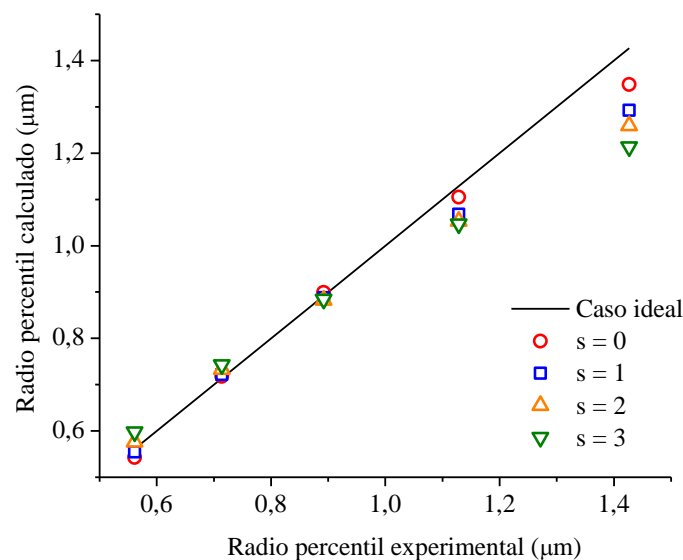


Figura 2.4 – Comparación de distintos percentiles experimentales con percentiles calculados para la distribución de porosidad acumulada reportada por Assmann y Manzel [1]

En la Figura 2.4 se observa la comparación entre los radios percentiles experimentales y los calculados, entre 20% y 80% de la porosidad total, para distintos valores del parámetro “s”. Una forma de estimar cuál es el valor de “s” que mejor ajusta a los datos experimentales, es obtener la pendiente de la regresión lineal para cada conjunto de datos. Como se puede observar, para radios percentiles más grandes, a mayor valor de “s”, más se alejan las predicciones de los valores experimentales

En la Tabla 2.4 se resumen los valores de las pendientes y sus correspondientes coeficientes de determinación (R^2) del ajuste lineal realizado para distintos valores de “s”. Allí se observa que el mejor ajuste se consigue con $s = 0$. Por ello, las simulaciones de las distribuciones de porosidad inicial se realizan con dicho valor.

Tabla 2.4 – Ajuste lineal para distintas simulaciones de distribución de porosidad inicial.

s	Pendiente	R^2
0	0,923	0,995
1	0,840	0,994
2	0,778	0,994
3	0,705	0,989

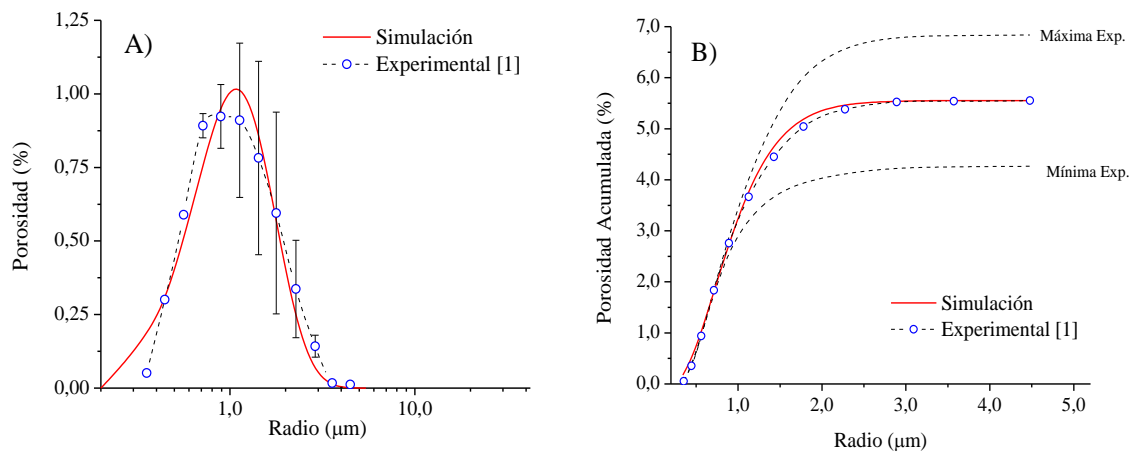


Figura 2.5 – Comparación entre los datos experimentales reportados por Assmann y Manzel [1] y los cálculos para a) la porosidad y b) para la porosidad acumulada de una distribución monomodal.

La Figura 2.5 corresponde a la comparación entre la distribución de porosidad inicial medida por Assmann y Manzel [1] y la calculada con el modelo presentado en este trabajo. En A) se muestra la porosidad en función de las clases de poros, mientras que en B) la porosidad acumulada. En ambos casos, las líneas llenas corresponden a interpolaciones suaves de los resultados obtenidos por cálculo numérico, empleando esta forma de representación en el resto de las figuras de este trabajo. Se puede observar, un muy buen acuerdo entre la simulación y los valores medidos de la porosidad acumulada.

Bibliografía

- [1] H. Assmann and R. Manzel, “The matrix swelling rate of UO_2 ,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 68, pp. 360–364, 1977.
- [2] Y. Harada, “ UO_2 sintering in controlled oxygen atmospheres of three-stage process,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 245, no. 2–3, pp. 217–223, 1997.
- [3] D. W. Brite, J. L. Daniel, N. C. Davis, M. D. Freshley, P. E. Hart, and R. K. Marshall, “EEI/EPRI fuel densification project,” 1975.
- [4] V. I. Tarasov and M. S. Veshchunov, “Modeling of as-fabricated porosity in UO_2 fuel by MFPR code,” *EPJ Nucl. Sci. Technol.*, vol. 2, p. 19, 2016.
- [5] V. I. Tarasov and M. S. Veshchunov, “Models for fuel porosity evolution in UO_2 under various regimes of reactor operation,” *Nucl. Eng. Des.*, vol. 272, pp. 65–83, 2014.
- [6] G. Maier, H. Assmann, and W. Dörr, “Resinter testing in relation to in-pile densification,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 153, no. C, pp. 213–220, 1988.
- [7] R. J. White and M. O. Tucker, “A new fission-gas release model,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 118, no. 1, pp. 1–38, 1983.
- [8] K. Leschonski, “Representation and evaluation of particle size analysis data,” *Part. Charact.*, vol. 1, no. 3, pp. 89–95, 1984.
- [9] V. D. Ozrin and V. I. Tarasov, “Model for evolution of as-fabricated pores in UO_2 fuel under irradiation conditions”, in *Models for Fission Products Release from Irradited UO_2 Fuel*, Ed. L. A. Bolshova, 2008.
- [10] Y. Harada and S. Doi, “Irradiation behavior of large grain UO_2 fuel rod by active powder,” *J. Nucl. Sci. Technol.*, vol. 35, no. 6, pp. 411–418, 1998.

3 Modelo térmico de densificación de pastillas combustibles

La mayoría de los reactores nucleares de potencia comerciales utilizan UO_2 como combustible debido a su estabilidad a alta temperatura, la resistencia al ataque químico del agua y por su comportamiento satisfactorio cuando se lo somete a irradiación. Las pastillas combustibles se fabrican por métodos de metalurgia de polvos siguiendo tres pasos elementales: tratamiento inicial de los polvos, prensado de los mismos y sinterizado de la pastilla. Además de los procesos mencionados se pueden incluir pasos intermedios a criterio del fabricante para obtener mejores propiedades finales. Durante el sinterizado la densidad puede variar desde 50 % de la densidad teórica (TD) de la pieza “en verde” hasta 90 a 97% TD, dependiendo de la temperatura y tiempo de sinterizado, la velocidad de calentamiento y el tratamiento inicial de los polvos [1].

Una forma de caracterizar el comportamiento de los combustibles es por medio de los métodos “*out-of-pile*”, es decir, fuera del reactor, que consisten en ensayos térmicos sin radiación, ya que los ensayos en reactores resultan complejos y de elevado costo económico [2]. Un método básico de caracterización *fuera de la pila* es el ensayo de re-sinterizado que permite evaluar la estabilidad dimensional de la pastilla luego de su sinterizado de fabricación. Este ensayo consiste en someter a la pastilla a un ciclo térmico, generalmente de alta temperatura en atmósfera controlada a una presión de 1 atm, para luego medir el cambio de densidad sufrido en el proceso. Los valores de densificación obtenidos por medio de estos ensayos son utilizados por los fabricantes de combustibles como estimadores de la densificación que podría ocurrir cuando el combustible se encuentre en servicio en un reactor.

En este contexto, tener una herramienta numérica que permita evaluar la estabilidad dimensional del combustible resulta importante desde el punto de vista de la fabricación. En este capítulo se presenta un modelo de densificación de pastillas combustibles cuando son sometidas a recocidos isotérmicos.

La descripción teórica del modelo consiste en analizar la migración de los defectos puntuales de la red de UO_2 hacia los distintos sumideros que se distribuyen espacialmente en el cristal. Estos defectos puntuales comprenden tanto a los que se encuentran en equilibrio termodinámico como a los producidos por fuentes, por ejemplo, poros, dislocaciones y bordes de grano. Además, las fuentes mencionadas actúan como

sumideros de los defectos puntuales. Entonces, se establece un flujo neto en la superficie de los poros que determina su variación dimensional.

El objetivo del modelo es calcular el cambio de densidad de una pastilla combustible, el cual es un indicador experimental macroscópico. Aun cuando la complejidad microscópica sea elevada, se podría esperar que la distribución de los sumideros no tenga gran influencia en las propiedades macroscópicas. Es decir, se espera que del análisis de los fenómenos en promedio se logre una descripción lo suficientemente adecuada para el problema en tratamiento (de la misma manera que la predicción de muchas propiedades asociadas a los gases no requiere una descripción detallada de la cinética de las moléculas que los constituyen). Por esto, en el modelo que se describe, tanto las fuentes como los sumideros se consideran aleatoria y homogéneamente distribuidos en el volumen de la pastilla.

3.1 Concentración de defectos puntuales en equilibrio termodinámico

La concentración de defectos puntuales y su comportamiento en el cristal de UO_2 resultan importantes en los procesos de transporte de masa, en particular en el fenómeno de densificación [3]. Para entender cómo evolucionan, primero es necesario conocer sus concentraciones en equilibrio termodinámico.

Los defectos puntuales incluyen a vacancias e intersticiales en las subredes de uranio y oxígeno del UO_2 y pueden ser neutros o estar cargados eléctricamente respecto al cristal perfecto. En este trabajo supondremos que el cristal es estequiométrico. En general, en un cristal de este tipo existen distintos tipos de defectos neutros:

- a) *Desorden o pares de Frenkel*: son los defectos en los que se crean concentraciones iguales de vacancias e intersticiales metálicos.
- b) *Desorden anti-Frenkel*: son defectos que siguen la misma lógica que los anteriores, pero los defectos se encuentran en la subred del oxígeno.
- c) *Desorden de Schottky*: son defectos neutros que se producen cuando se forman vacancias del metal y del oxígeno en la proporción estequiométrica. En UO_2 , y en general en cristales con esta relación estequiométrica, este tipo de defectos suele denominarse como “trío Schottky”.

Para describir los defectos en un cristal de UO_2 se utiliza la notación propuesta por Kröger y Vink [4] tal que:

- V_U : vacancia de uranio.
- U_i : intersticial uranio.
- V_O : vacancia de oxígeno.
- O_i : intersticial de oxígeno.

Partiendo de las ecuaciones de equilibrio de defectos y del balance de cargas, Matzke [5] obtuvo las siguientes ecuaciones para las concentraciones en equilibrio termodinámico de un cristal estequiométrico:

$$[O_i] = 2[V_o] = \sqrt{2}\exp(-\Delta G_{FO}/2kT) \quad (3.1)$$

$$[V_U] = 2 \exp[-(\Delta G_S - \Delta G_{FO})/kT] \quad (3.2)$$

$$[U_i] = \frac{1}{2} \exp[-(\Delta G_{FU} + \Delta G_{FO} - \Delta G_S)/kT] \quad (3.3)$$

donde ΔG_{FU} , ΔG_{FO} y ΔG_S son las energías libres de formación de defectos Frenkel de uranio, defecto Frenkel de oxígeno y defecto Schottky, respectivamente; k es la constante de Boltzmann y T es la temperatura absoluta. Las concentraciones se expresan como fracción de los sitios de uranio.

En la Tabla 3.1 se encuentran los valores experimentales reportados por Matzke [5, 6] para las energías libres de formación de los defectos neutros descritos previamente.

Tabla 3.1 – Energías libre de formación de defectos

Tipo de defecto	ΔG (eV)
Desorden de Frenkel (FU)	9,5
Desorden anti-Frenkel (FO)	3,1
Desorden Schottky (S)	6,4

Teniendo en cuenta los valores de la Tabla 3.1 y las ec. (3.1), (3.2) y (3.3) , se obtuvieron los valores de concentración de los defectos puntuales a distintas temperaturas.

En la Figura 3.1 se muestran las concentraciones fraccionales de defectos puntuales en el óxido de uranio estequiométrico en función de la temperatura. Se observa que las concentraciones de defectos para la subred de oxígeno son mayores que para la subred de uranio. Además, la concentración de vacancias de uranio es entre 10^{16} y 10^8 veces mayor que la concentración de intersticiales de uranio en el rango de temperaturas comprendido entre 1000 y 2000 K.

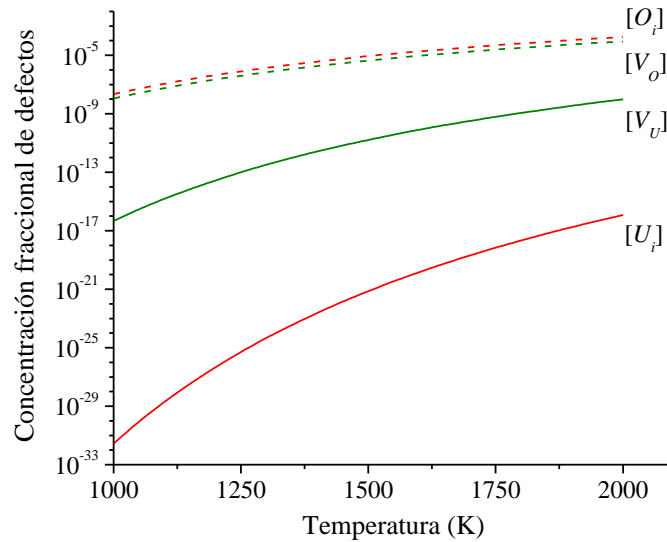


Figura 3.1 – Concentración fraccional de defectos puntuales en equilibrio termodinámico para UO_{2.00}

3.2 Coeficientes de difusión de U en UO₂

Muchos de los cambios estructurales en los sólidos ocurren por medio de la difusión de los defectos puntuales, por lo que entender este fenómeno es necesario para predecir los procesos de densificación, *creep*, crecimiento de granos, etc. En los compuestos en general, la especie más lenta es la que controla la velocidad del proceso, debido a que todas las especies atómicas deben moverse durante el transporte de masa. La especie más lenta en el UO₂ es el átomo de uranio, por ello en adelante, toda referencia de coeficientes de difusión y concentración de defectos debe entenderse que alude a la subred del uranio.

A nivel atómico, la difusión en un sólido ocurre por saltos de los defectos puntuales, produciendo un movimiento neto de los mismos. Los mecanismos más importantes son los de vacancias e intersticiales que se describen a continuación [5, 6]:

- El *mecanismo de vacancias* consiste en el movimiento de un átomo ubicado en un sitio normal de la red hacia una vacancia adyacente, de modo que una vacancia se mueve en sentido opuesto al del átomo.
- En el *mecanismo de intersticiales* un átomo salta desde un sitio intersticial hacia otro, generando una distorsión apreciable de la red. Cuando la distorsión es muy importante como para que este mecanismo sea probable, puede ocurrir que un átomo intersticial A empuje a un átomo vecino B, ubicado en un sitio de la red, hacia otro sitio intersticial, y que luego el átomo A ocupe el lugar dejado vacante por B.

Los átomos pueden difundir a través del volumen del sólido y/o por caminos rápidos como superficies y bordes de grano.

La autodifusión representa el proceso de difusión por caminos aleatorios en ausencia de potenciales químicos o gradientes térmicos. Dado que la difusión es un proceso térmicamente activado, los coeficientes de autodifusión en volumen (D_U) y en borde de grano (D_{UBG}) de uranio pueden enunciarse por medio de las siguientes expresiones del tipo Arrhenius:

$$D_U = D_{U_0} \exp\left(-\frac{E_U}{kT}\right) \quad [\text{m}^2/\text{s}] \quad (3.4)$$

$$D_{UBG} = D_{UBG_0} \exp\left(-\frac{E_{UGB}}{kT}\right) \quad [\text{m}^2/\text{s}] \quad (3.5)$$

donde k es la constante de Boltzmann, D_{U_0} y D_{UBG_0} son los factores de frecuencia, E_U y E_{UGB} son las energías de activación y T es la temperatura absoluta.

A pesar de que en la literatura existe una gran cantidad de datos experimentales sobre los coeficientes de autodifusión de U en UO_2 , sus valores resultan muy dispersos y pueden diferir en varios órdenes de magnitud. En la Figura 3.2 y la Figura 3.3 se muestra una selección de los coeficientes de autodifusión en volumen y en borde de grano reportados en la literatura [5, 7 – 14]. Esta gran dispersión entre los datos obedece a muchas causas como, por ejemplo, el uso de metodologías de precisión diversa, la microestructura de las muestras, es decir, si las medidas se realizaron en muestras monocristalinas o policristalinas, el grado y tipo de porosidad, etc.

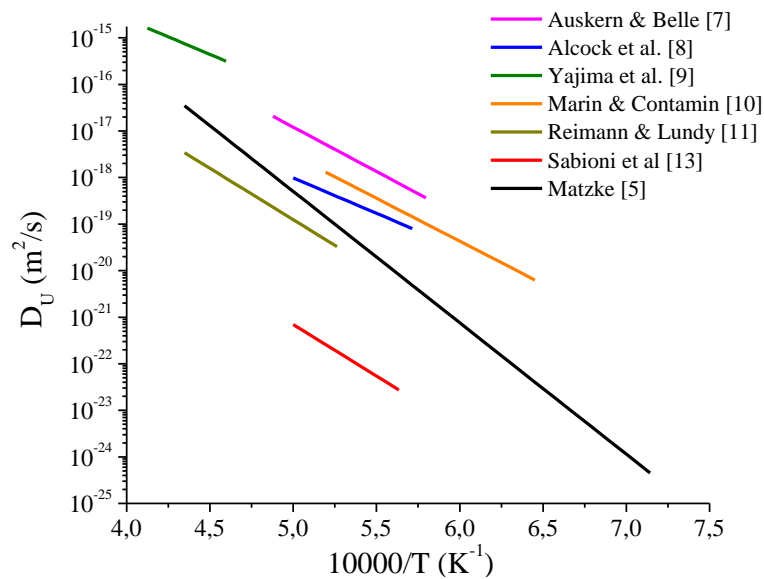


Figura 3.2 – Comparación de los coeficientes de autodifusión en volumen de uranio en UO_2 reportados en la literatura abierta.

En los estudios de difusión en borde de grano consultados, el parámetro que se obtiene es el producto entre el ancho del borde de grano (w) y el coeficiente de difusión, es decir, wD_{UBG} . En general, se estima a w como un múltiplo del parámetro de red, por lo que éste depende del criterio del autor. En la Figura 3.3 se muestra el producto wD_{UBG} para diferentes determinaciones, respetando el valor de w considerado por el respectivo autor. De acuerdo con Fisher [15], la relación entre los coeficientes de difusión en borde grano y en volumen es del orden de 10^5 a 10^6 , lo cual se verifica en la mayoría las medidas reportadas en la bibliografía consultada.

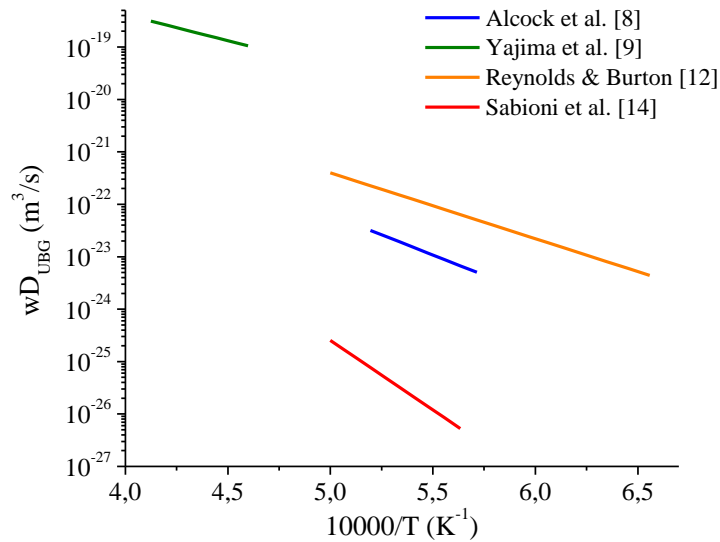


Figura 3.3 – Comparación de los coeficientes de difusión en borde de grano de uranio en UO₂ reportados en la literatura abierta.

Auskern y Belle (1961) [7] emplearon el método de decaimiento de actividad superficial para medir el coeficiente de autodifusión en volumen de uranio (U⁴⁺) en muestras policristalinas de UO₂ con 2% de porosidad para temperaturas entre 1723 y 2058 K. Los datos reportados resultan poco confiables debido a que no se tiene en cuenta el efecto de difusión por caminos rápidos dado por los bordes de granos y por la interfaz de los poros. Por otro lado, la técnica de decaimiento de actividad superficial es susceptible de errores por pérdida de los trazadores por evaporación superficial, lo que hace que se confunda este efecto con el decaimiento producido por difusión. Como se puede observar en la Figura 3.2, los valores obtenidos por estos autores se encuentran entre los más altos, entre 10^{-17} y 10^{-19} m²/s, para las temperaturas medidas.

Alcock et al. (1966) [8] realizaron mediciones de coeficientes de autodifusión en volumen y en borde de grano para muestras mono y policristalinas utilizando la técnica de espectrometría de rayos alfa para temperaturas entre 1750 y 1923 K. Los valores

obtenidos se encuentran en el rango medio, entre 10^{-18} y 10^{-19} m²/s, para difusión en volumen, y entre 10^{-15} y 10^{-14} m²/s para difusión en borde de grano, para las temperaturas medidas y suponiendo un ancho de 0.5 nm para el borde de grano, verificándose una relación $D_{UG}/D_U \approx 10^5$. En este caso, muchas de las medidas para difusión en volumen se realizaron en muestras policristalinas sin tener en cuenta el efecto de la difusión en borde de grano, lo cual generaría sobreestimaciones.

Yajima et al. (1966) [9] midieron los coeficientes de autodifusión en volumen y en borde de grano en muestras policristalinas con baja porosidad (1% aproximadamente) utilizando la técnica de seccionamiento para temperaturas entre 2173 y 2423 K. Al igual que lo indicado en los casos anteriores, el efecto de difusión por caminos rápidos no se tiene en cuenta, por lo que posiblemente los valores reportados para los coeficientes de difusión en volumen correspondan a coeficientes aparentes, generando una sobreestimación en el coeficiente de difusión en borde de grano dado que éste depende del anterior en las expresiones utilizadas para su cálculo.

Reimann y Lundy (1969) [11] realizaron mediciones de coeficientes de autodifusión en volumen empleando monocristales de alta calidad y ²³³U como trazador en un rango de temperaturas de 1893 – 2283 K. Las concentraciones del trazador se midieron por espectrometría alfa. Matzke [5] señaló que los datos proporcionados por los autores mencionados resultan más confiables que los aceptados previamente debido a que no tienen la influencia de los bordes de grano. Los datos reportados resultaron entre dos y cuatro órdenes de magnitud menores que los anteriores.

Marin y Contamin (1969) [10] determinaron coeficientes de autodifusión en volumen de U en UO_{2+x} con valores de x entre 0.005 y 0.217 en el rango de temperatura entre 1548 – 1923 K. Se utilizó espectrometría alfa en muestras policristalinas con 2.4 % de porosidad y tamaño de grano promedio de 100 μ m, aproximadamente. A partir de los resultados, los autores ajustaron una ecuación de Arrhenius con $0.03 < x < 0.20$, por lo que no sería extrapolable para un óxido estequiométrico en el que $x = 0$. Para sortear esta dificultad y teniendo en cuenta que para el amplio rango de x involucrado la energía de activación es prácticamente constante, de acuerdo a lo reportado experimentalmente, se calcularon los factores de frecuencia (D_{U_0}) para los distintos valores de x , que se muestran en la Figura 3.4. Con ellos se realizó un ajuste exponencial del factor de frecuencia y se obtuvo la siguiente relación:

$$D_{U_0} = 5.8 \times 10^{-9} \exp(35.5x) \text{ [m}^2\text{/s]} \quad (3.6)$$

A partir de la ec. (3.6) se extrapoló un valor de D_{U_0} para obtener un coeficiente de difusión para un óxido estequiométrico.

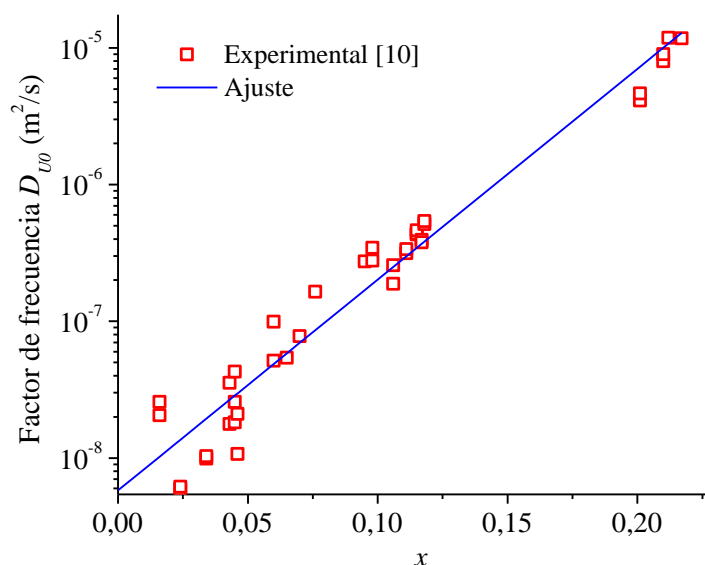


Figura 3.4 – Valores calculados del factor de frecuencia de la autodifusión de uranio en UO_{2+x} en función de la desviación estequiométrica. En línea llena se encuentra el ajuste de la tendencia.

Reynolds y Burton (1979) [12] midieron coeficientes de difusión en borde de grano de U en UO_2 a partir de mediciones experimentales de la velocidad de avance de los procesos de sinterizado y *creep* en muestras policristalinas con 4% de porosidad intergranular. La desventaja principal de este método es que para estimar valores para los coeficientes de difusión se adoptan leyes que contienen parámetros con grandes incertidumbres.

En trabajos más recientes realizados por Sabioni et al. (1998, 2000) [13, 14] se midieron coeficientes de difusión en borde de grano y en volumen para muestras poli y monocristalinas sin porosidad ni fisuras. Los valores encontrados por estos autores son menores que los reportados por los restantes, como se observa en la Figura 3.2 y la Figura 3.3.

Matzke [5] realizó una revisión de datos experimentales, sugiriendo valores de coeficientes de difusión en volumen cercanos a los obtenidos por Reimann y Lundy [11] pero abarcando un rango de temperaturas considerablemente extendido.

Además de los trabajos mencionados, Veshchunov y Shestak [16] propusieron un coeficiente de difusión con una energía de activación de 5.53 eV, muy similar al valor reportado por Matzke [5].

En la Tabla 3.2 y la Tabla 3.3 se resumen los parámetros de los coeficientes de difusión en volumen y en borde de grano, respectivamente. En todos aquellos casos en los que se contaba con los datos experimentales, se efectuó el ajuste en este trabajo. En los restantes, se tomaron los valores proporcionados por los respectivos autores.

Tabla 3.2 – Coeficiente de difusión en volumen de U en UO_2

Temperatura (K)	Autor	Indicados por el autor		Ajustados en este trabajo	
		$D_{U_0} (m^2/s)$	$E_U (eV)$	$D_{U_0} (m^2/s)$	$E_U (eV)$
1723 – 2058	Auskern & Belle [7]	4.3×10^{-8}	3.79	-	-
1750 – 1993	Alcock et al. [8]	4×10^{-11}	3.02	-	-
2173 – 2423	Yajima et al. [9]	5.82×10^{-9}	3.13	2.67×10^{-9}	2.99
1548 – 1923	Marin & Contamin [10]	-	-	5.8×10^{-9}	3.66
1893 – 2283	Reimann & Lundy [11]	6.2×10^{-9}	4.24	1.28×10^{-8}	4.37
1771 – 1970	Sabioni et al. [13]	8.54×10^{-11}	4.4	-	-
1400 – 2200	Matzke [5]	6.5×10^{-5}	5.6	-	-
No informado	Veshchunov & Shestak [16]	2.0×10^{-4}	5.53	-	-

Tabla 3.3 – Coeficientes de difusión en borde de grano de U en UO_2

Temperatura (K)	Autor	Indicados por el autor		Ajustados en este trabajo	
		$wD_{UBF_0} (m^3/s)$	$E_U (eV)$	$wD_{UBG_0} (m^3/s)$	$E_U (eV)$
1750 – 1923	Alcock et al. [8]	-	-	3.07×10^{-15}	3.05
2173 – 2423	Yajima et al. [9]	5.19×10^{-15}	2.03	3.88×10^{-15}	1.97
1523 – 1973	Reynolds & Burton [12]	6.9×10^{-16}	2.03	7.48×10^{-16}	2.49
1771 – 1970	Sabioni et al. [14]	-	-	4.56×10^{-12}	5.26

En términos generales, la autodifusión en un sólido puede expresarse por medio de la superposición de los mecanismos de vacancias e intersticiales. Entonces, para el caso del U se tiene que:

$$D_U \approx D_v C_v + D_i C_i \quad (3.7)$$

donde D_v , D_i , C_v y C_i son los coeficientes de difusión y las concentraciones de vacancias e intersticiales, respectivamente.

El coeficiente de difusión en volumen de intersticiales se puede expresar como:

$$D_i = \left(\frac{a}{2}\right)^2 v_i \exp\left(-\frac{E_{im}}{kT}\right) \quad [\text{m}^2/\text{s}] \quad (3.8)$$

donde a es el parámetro de red, que para el caso del UO_2 es 5.47×10^{-10} [m], $v_i = 10^{13} (\text{s}^{-1})$ es la frecuencia de saltos de intersticiales, E_{im} es la energía de migración intersticial que se estima entre 0.5 y 2.0 (eV), y T es la temperatura absoluta [16, 18]. El coeficiente de difusión en volumen de vacancias se puede calcular a partir de las ecs. (3.7) y (3.8), introduciendo los valores de las concentraciones de defectos.

Bajo condiciones exclusivamente térmicas se puede esperar que los valores para las concentraciones de defectos estén alrededor de sus valores de equilibrio termodinámico. A partir de la ec. (3.7) se puede escribir:

$$1 \approx \frac{D_v C_v^{eq}}{D_U} + \frac{D_i C_i^{eq}}{D_U} \quad (3.9)$$

donde el superíndice ‘ eq ’ indica la condición de equilibrio termodinámico. Incluso en el caso más desfavorable, es decir, utilizando el coeficiente de autodifusión propuesto por Sabioni et al. [13] y la menor energía de migración de intersticiales (0.5 eV), por debajo de los 2000 K, se cumple que $\frac{D_i C_i^{eq}}{D_U} < 0.007$. Esto indica que, cuando se tiene sólo el efecto térmico, es posible desprestigiar el efecto de los intersticiales. Finalmente, la ec. (3.7) se convierte en:

$$D_U \approx D_v C_v \quad (3.10)$$

3.3 Fuentes y sumideros

A continuación, se describen las distintas fuentes y sumideros considerados en el modelo térmico de densificación.

Por simplicidad se considera que las dislocaciones presentes en el sólido son solamente de tipo “borde”. Este tipo de dislocaciones se pueden representar mediante un semiplano extra o ausente en la red cristalina. En la Figura 3.5 se puede observar un esquema de una dislocación de borde, en donde la

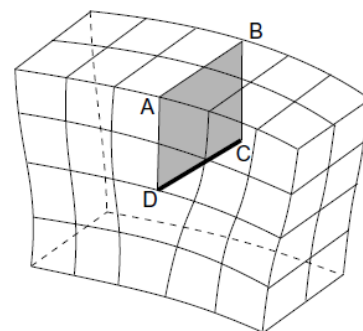


Figura 3.5 – Esquema de una dislocación de Borde [19]

línea CD se denomina *línea de dislocación*. Este defecto crea un campo de tensiones alrededor de la línea de dislocación, siendo de tracción en la zona inferior y de compresión en la zona superior a la línea de dislocación. Las vacancias son atraídas por el campo de

compresión, mientras que los intersticiales lo son por el de tracción. Cuando las vacancias se encuentran dentro del radio de influencia de una dislocación, éstas pueden ser capturadas por la misma en la zona CD provocando su trepado. Este tipo de trepado se denomina positivo. El trepado se dice negativo cuando las vacancias se forman en la zona CD y luego difunden al resto del material [19].

Se considera que la concentración de defectos alrededor de una dislocación, al igual que cerca de un borde de grano, corresponde a la de equilibrio termodinámico, dada por la ec. (3.2) [20].

La fuerza de sumidero de dislocaciones, que representa la capacidad de interacción de las dislocaciones con los defectos de la red, está dada por [16]:

$$S_{dv} = \frac{2\pi\rho_D}{\ln(r_{md}/r_{cdv})} \quad [\text{m}^{-2}] \quad (3.11)$$

$$r_{md} \approx \frac{1}{\sqrt{\pi\rho_D}} \quad [\text{m}] \quad (3.12)$$

$$\rho_D = \max[10^{12}; 10^4 \exp(-2.07 \times 10^{-3}(T - 273) + 21.825)] \quad [\text{m}^{-2}] \quad (3.13)$$

donde r_{md} es la mitad de la distancia promedio entre dislocaciones, r_{cdv} es el radio de captura espontánea de vacancias por dislocaciones, ρ_D es la densidad de dislocaciones y T es la temperatura absoluta [21, 22].

El radio de captura espontánea r_{cdv} puede calcularse de acuerdo a la siguiente expresión propuesta por Heald [22]:

$$r_{cdv} = r_a + \frac{1}{2}L_v \quad [\text{m}] \quad (3.14)$$

$$L_v = \left| \frac{(1 + \mu)G\Delta V_v b}{3(1 - \mu)kT\pi} \right| \quad [\text{m}] \quad (3.15)$$

donde $r_a \sim 5b$ es el radio del núcleo de una dislocación, b es el vector de Burgers, L_v es el rango característico del potencial de interacción, ΔV_v es el volumen de relajación provocado por la presencia de una vacancia en la red, G y μ son el módulo de corte y el coeficiente de Poisson del UO_2 , respectivamente, dados por [20, 23] :

$$G = \frac{E}{2(1 + \mu)} \quad [\text{Pa}] \quad (3.16)$$

$$\mu = 1.32(1 - 0.26P_T) - 1 \quad (3.17)$$

$$E = 2.334 \times 10^{11}(1 - 2.752P_T) \times (1 - 1.0915 \times 10^{-4}T) \quad [\text{Pa}] \quad (3.18)$$

donde P_T es la porosidad total y E es el módulo de Young.

Los poros pueden actuar como fuentes y como sumideros de defectos puntuales. En particular, cuando un poro emite vacancias, disminuye su volumen mientras que, si las captura, su volumen aumenta. Brailsford & Bullough [21] presentaron la siguiente expresión para la fuerza de sumidero de una cavidad:

$$S_p = 4\pi r_p N_p (1 + r_p \sqrt{S_{tv}}) \quad [\text{m}^{-2}] \quad (3.19)$$

donde r_p es el radio del poro, N_p su concentración y S_{tv} es la fuerza total de sumidero que tiene en cuenta los efectos de dislocaciones, poros y bordes de grano. Si se deprecia la corrección de alto orden, representada por el término $r_p \sqrt{S_{tv}}$, se obtiene una expresión más sencilla que no tiene en cuenta la presencia de otros sumideros:

$$S_p \approx 4\pi r_p N_p \quad (3.20)$$

Esta aproximación es aún válida cuando el término de corrección es del orden de la unidad, lo cual se cumple en muchos casos, según se verá en la sección 3.8. Olander [20] también sugirió la ec. (3.20) para tratar poros esféricos como fuentes y sumideros, y por simplicidad fue la usada en este trabajo.

Teniendo en cuenta que, a priori, la resolución del modelo se realiza para cada grano aislado, para analizar la emisión de vacancias desde los poros intergranulares se considera que estos generan contribuciones a los dos granos vecinos con igual probabilidad. Con esta consideración, se introdujo una pequeña modificación respecto a la fuerza de sumideros de los poros intergranulares. Entonces se tiene:

$$S_p^a \approx 4\pi r_p^a N_p^a \quad (3.21)$$

$$S_p^e \approx 2\pi r_p^e N_p^e \quad (3.22)$$

donde los superíndices 'a' y 'e' corresponden a poros intra e intergranulares, respectivamente, En la superficie de un poro, la concentración de intersticiales se supone cero, mientras que la concentración de vacancias está dada por [20, 24]:

$$C_v^{sp} = C_v^{eq} \exp\left(\frac{\Omega \Delta P}{kT}\right) \quad (3.23)$$

donde C_v^{eq} es la concentración de vacancias en equilibrio termodinámico en el cristal y ΔP es la diferencia de presión en la superficie del poro, dada por:

$$\Delta P^a = p_{in}^a - p_h - \frac{2\gamma}{r_p^a} \quad (3.24)$$

$$\Delta P^e = p_{in}^e - p_h - \frac{2\gamma f_A}{r_p^e f_V} \quad (3.25)$$

$$p_{in}^{(a,e)} (V_p^{a,e} - n_g^0 b_{vw}) = n_g^0 RT \quad (3.26)$$

donde $p_{in}^{a,e}$ es la presión interna de los poros producida por los gases atrapados luego del sinterizado de fabricación, p_h es la presión hidrostática y γ es la tensión superficial del poro. De acuerdo a lo expuesto por Fink [25] en un *review* sobre propiedades termofísicas del dióxido de uranio, la tensión superficial de un poro es menor que la tensión superficial del UO_2 , y está dada por:

$$\gamma = 0.3485 - 5.74 \times 10^{-5}(T - 273) \quad [J/m^2] \quad (3.27)$$

Partiendo de la resolución de la ecuación de difusión de defectos puntuales en un grano asilado esférico, Brailsford & Bullough [21] sugirieron la siguiente expresión para estimar la fuerza de sumidero de bordes de grano:

$$S_{BGv} \approx \frac{3}{R_g} \left(S_{dv} + \sum_{j=1}^n S_{p_j}^a + \sum_{l=1}^m S_{p_l}^e \right)^{1/2} \quad (3.28)$$

donde los subíndices ‘ n ’ y ‘ m ’ son los números de clases de poros intra e intergranulares, respectivamente. Se destaca que la ec. (3.28) afirma que la fuerza de sumidero de borde de grano proviene de las contribuciones de las dislocaciones y los poros.

Finalmente, en la fuerza total de sumidero se tienen en cuenta los distintos defectos considerados en el modelo:

$$S_{tv} = S_{dv} + \sum_{j=1}^n S_{p_j}^a + \sum_{l=1}^m S_{p_l}^e + S_{BGv} \quad (3.29)$$

3.4 Evolución de la concentración de vacancias

Un aspecto importante del modelo es la determinación de la concentración de vacancias en el tiempo. Para realizar esto se resuelve la ecuación de difusión de vacancias en un grano esférico aislado, incorporando la emisión de vacancias desde las fuentes y la recepción por parte de los sumideros. Además, se considera que la concentración es espacialmente homogénea, es decir que varía en el tiempo pero en cada paso temporal es uniforme en todo el dominio [16, 24].

De acuerdo con Bouguerra y Ashmed [24], el flujo neto de defectos puntuales (que para el caso son sólo vacancias) hacia un sumidero, Φ , está dado por:

$$J^\Phi = S^\Phi D(C - C^\Phi) \quad (3.30)$$

donde S^Φ es la fuerza de sumidero, D es el coeficiente de difusión para el defecto puntual, C es la concentración del defecto en la red cristalina y C^Φ es la concentración local del

defecto en equilibrio termodinámico con el sumidero. La ec. (3.30) puede interpretarse como la diferencia entre los flujos de defectos puntuales desde la red hacia el sumidero y desde el sumidero hacia la red. Los sumideros que se consideran en el modelo son dislocaciones, bordes de grano y poros. Entonces, se tiene:

$$\frac{\partial C_v}{\partial t} = \sum_{j=1}^n S_{p_j}^a D_v C_{v_j}^{sp} + \sum_{l=1}^m S_{p_l}^e D_v C_{v_l}^{sp} + (S_{dv} + S_{BGv}) D_v C_v^{eq} - S_{tv} D_v C_v \quad (3.31)$$

donde los términos de la derecha representan, en orden, la emisión de vacancias por poros intragranulares, por poros intergranulares, por dislocaciones, por bordes de grano y la absorción por todos los sumideros.

3.5 Evolución del tamaño de los poros

El cambio dimensional de un poro está dado por el flujo neto de vacancias que se establece a través de su superficie. Las vacancias que ingresan a un poro contribuyen al aumento de su volumen, mientras que, si las vacancias escapan del mismo, su tamaño disminuye. Para los poros intergranulares se debe incluir el efecto de la difusión en bordes de granos, ya que ésta es varios órdenes de magnitud mayor que la difusión en volumen. Cada clase de poro se encuentra representada por un tamaño determinado de poro. Para evaluar la tasa de variación de tamaño de un único poro, en su fuerza de sumidero empleamos expresiones similares a (3.21) y (3.22) en las que no incluimos la concentración de ese tipo de poro. Entonces, teniendo en cuenta la ec. (3.30), para cada poro intra o intergranular se tiene que [24]:

$$\frac{\partial V_p^a}{\partial t} = 4\pi r_p^a D_v (C_v - C_v^{eq}) \quad (3.32)$$

$$\frac{\partial V_p^e}{\partial t} = 4\pi r_p^e D_v (C_v - C_v^{eq}) + 4\pi w D_{UBG} \frac{\Omega \Delta P^e}{k_b T} \quad (3.33)$$

Se puede notar en el primer término de la derecha de la ec. (3.33), que se utilizó como fuerza de sumidero $4\pi r_p^e$ en vez de $2\pi r_p^e$ que sugiere la ec. (3.22). Esta última expresión se emplea para la concentración de vacancias en un grano que solo recibe la mitad de la contribución de vacancias que emite un poro intergranular. Sin embargo, al evaluar el cambio dimensional de ese poro se debe tener en cuenta el total de la emisión.

Entonces, a partir de (3.32) y (3.33), se tienen las siguientes expresiones para las variaciones de los radios de poros intra e intergranulares [26]:

$$\frac{\partial r_p^a}{\partial t} = \frac{1}{r_p^a} D_v (C_v - C_v^{sp}) \quad (3.34)$$

$$\frac{\partial r_p^e}{\partial t} = \frac{1}{f_v r_p^e} \left[D_v (C_v - C_v^{sp}) + \frac{w D_{UBG} \Omega \Delta P^e}{k T r_p^e} \right] \quad (3.35)$$

Es importante notar que un poro intragranular se contraerá si la concentración de vacancias en el *bulk* es menor a la concentración en la superficie del poro mientras que, en caso contrario, el poro se agrandará. Por otra parte, para un poro intergranular, el aumento o disminución de su tamaño depende del balance entre las vacancias que llegan desde el *bulk*, las emitidas térmicamente por la superficie y las emitidas o absorbidas a través del borde de grano.

3.6 Indicadores de densificación

La cuantificación de la densificación se realiza generalmente utilizando el cambio relativo de volumen ($\Delta V/V_0$), el cambio relativo de densidad ($\Delta\delta/\delta_0$) o simplemente el cambio de densidad ($\Delta\delta$) [1, 27].

Considerando la definición clásica de densidad, $\delta = m/V$, su variación relativa está dada por:

$$\frac{\Delta\delta}{\delta_0} = \frac{\delta_f - \delta_0}{\delta_0} = \frac{m_f/V_f - m_0/V_0}{m_0/V_0} \quad (3.36)$$

donde los subíndices '0' y 'f' corresponden a los estados inicial y final, respectivamente, $m_{0,f}$ y $V_{0,f}$ son respectivamente la masa y volumen del material. Suponiendo que la masa permanece constante durante todo el proceso, entonces se cumple que:

$$\frac{\Delta\delta}{\delta_0} = \frac{V_0}{V_f} - 1 \quad (3.37)$$

El cambio relativo de volumen se puede expresar como:

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{V_f - V_0}{V_0} = \frac{V_f}{V_0} - 1 \quad (3.38)$$

Combinando las ec. (3.37) y (3.38) se obtiene:

$$\frac{\Delta\delta}{\delta_0} = \frac{-\Delta V/V_0}{1 + \Delta V/V_0} \quad (3.39)$$

Si se toma en cuenta la contribución de todas las clases de poros involucradas, los volúmenes inicial y final del material están dados por:

$$V_0 = V_s + \sum_{j=1}^n V_{0j}^a + \sum_{l=1}^m V_{0l}^e \quad (3.40)$$

$$V_f = V_s + \sum_{j=1}^n V_{fj}^a + \sum_{l=1}^m V_{fl}^e \quad (3.41)$$

donde V_s es el volumen ocupado por el material sólido y $V_{(0,f)y}^{(a,e)}$ es el volumen total de la clase de poro y , siendo $y = j, l$. Empleando las ec. (3.38), (3.40) y (3.41), se obtiene una expresión para el cambio relativo de volumen en función de los radios de las clases de poros y sus respectivas porosidades iniciales:

$$\frac{\Delta V}{V_0} = - \sum_{j=1}^n P_{0j}^a \left[1 - \left(\frac{r_{fj}^a}{r_{0j}^a} \right)^3 \right] - \sum_{l=1}^m P_{0l}^e \left[1 - \left(\frac{r_{fl}^e}{r_{0l}^e} \right)^3 \right] \quad (3.42)$$

donde la porosidad de la clase ‘ y ’ es:

$$P_{0y}^{(a,e)} = \frac{V_{0y}^{(a,e)}}{V_s + \sum_{j=1}^n V_{0j}^a + \sum_{l=1}^m V_{0l}^e} \quad (3.43)$$

3.7 Ajuste de los coeficientes de difusión en el modelo térmico de densificación

Los coeficientes de difusión en volumen y en borde de grano se consideran parámetros críticos, ya que de ellos depende la tasa del cambio volumétrico de los poros y el consecuente cambio dimensional de la pastilla de UO_2 , como se puede observar a través de las ecs. (3.34) y (3.35).

Para ajustar dichos parámetros se utilizaron datos experimentales de muestras de UO_2 sometidas a recocidos isotérmicos reportados por Brite et al. [28]. Dentro de la gran cantidad de datos suministrados, se eligieron para este ajuste los combustibles con una microestructura designada como Tipo 4, ya que se contó con información detallada acerca de la distribución inicial de poros. En la Tabla 3.4 se encuentra la descripción de la microestructura promedio para las muestras Tipo 4.

Tabla 3.4 – Microestructura promedio de muestras de UO_2 usadas en el ajuste

Tipo 4	Mediana en volumen del radio de poros (μm)	Volumen de poros (%)	Radio promedio de grano (μm)
Poros con radio $< 0.5 \mu\text{m}$	0.25	6.30	2.5
Poros con radio $> 0.5 \mu\text{m}$	1.0	0.60	

De acuerdo con los datos informados por Brite et al. [28], la porosidad total promedio del combustible Tipo 4, por conteo de poros, fue de 6.9 %. En los casos particulares en que la porosidad medida difiere del valor promedio, se realizó una ponderación en volumen con los valores de la Tabla 3.4 para calcular el volumen de poros con radio menor y mayor que 0.5 μm .

Los coeficientes de difusión fueron seleccionados a partir de la aplicación del modelo térmico y su comparación con datos experimentales de densificación alcanzada luego de recocidos isotérmicos para temperaturas entre 1473 y 1973 K. Las medidas experimentales se tomaron a distintos tiempos entre 4 y 1500 horas, dependiendo de la temperatura del tratamiento térmico.

Durante, las simulaciones se probaron distintas combinaciones de coeficientes de difusión en volumen y en borde de grano de acuerdo a la Tabla 3.2 y Tabla 3.3. Además, de los coeficientes de difusión en borde de grano indicados en la Tabla 3.3, se incluyeron en el análisis los coeficientes entre $10^5 D_U$ y $10^6 D_U$, con D_U dado por la Tabla 3.2 siguiendo la estimación de Fisher [15] dada en la sección 3.2.

Para ejemplificar el procedimiento del ajuste de los coeficientes de difusión, se suponen cuatro combinaciones que se detallan a continuación:

- Combinación 1 (C1): coeficientes dados por Sabioni et al. [13, 14].
- Combinación 2 (C2): coeficientes dados por Alcock et al. [8].
- Combinación 3 (C3): coeficientes dados por Yajima et al. [9].
- Combinación 4 (C4): coeficiente de difusión en volumen dado por Auskern y Belle [7]. El coeficiente de difusión en borde de grano empleado fue $D_{UBG} = 5 \times 10^5 D_U$, con D_U igual al publicado por Auskern y Belle [7] para temperaturas por encima de los 1800 K y el dado por Veshchunov y Shestak [16] por debajo de 1800 K.

La Figura 3.6 indica la comparación entre la densificación calculada y la medida como incremento del porcentaje de densidad teórica (% TD). Como puede observarse, el mejor ajuste parece lograrse con la combinación propuesta denominada C4, mientras que para C1 y C2 los valores obtenidos por el cálculo fueron significativamente menores que los medidos, en tanto que para la combinación C3 se alcanzó una sobre-densificación para todos los experimentos simulados. Estos comportamientos se explican a través de los valores de los coeficientes de difusión utilizados. Para el caso C1, los coeficientes empleados son menores que otros coeficientes publicados, mientras que para el caso C3,

se emplearon los coeficientes más altos, publicados por Yajima et al. [9]. En el caso C2, se tienen coeficientes de valores intermedios como se puede ver en la Figura 3.2 y la Figura 3.3.

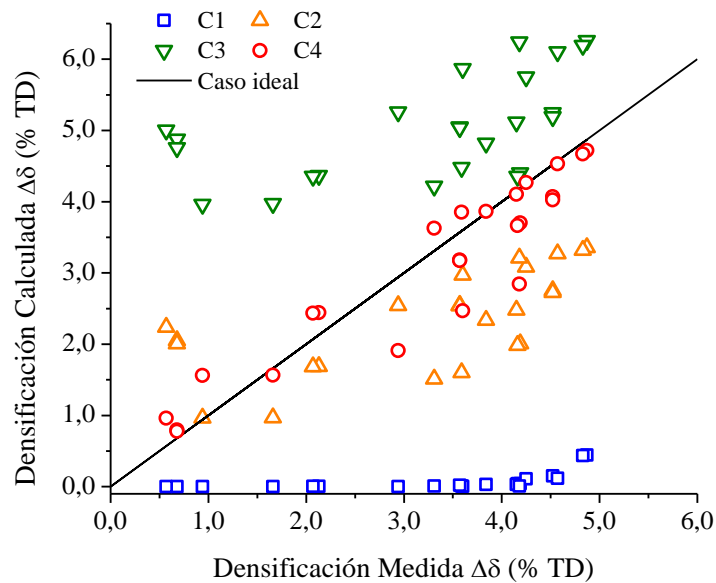


Figura 3.6 – Comparación entre datos experimentales y simulaciones para recocidos isotérmicos de pastillas combustibles con microestructura Tipo 4 empleando distintos coeficientes de difusión.

Analizar los residuos entre los valores experimentales y calculados permite tener una herramienta para determinar cuantitativamente la bondad de los ajustes y de esta forma validar la selección de los coeficientes de difusión. Un buen ajuste es aquel en el que los residuos presentan una distribución normal con media igual a cero.

En la Figura 3.7 se muestra una comparación entre los gráficos de residuos en función de las predicciones realizadas por el modelo utilizando las combinaciones de coeficientes de difusión especificados anteriormente. Como puede observarse, para los casos C1, C2 y C3, la media de los residuos se aleja del cero. Para el caso C4, se observan tres puntos ‘outliers’ por encima del 0.8% TD.

Un test estadístico que puede emplearse para determinar si una dada distribución puede considerarse normal es el test Shapiro-Wilk². En este caso se utilizó el valor estándar de significancia de 0.05. El test tuvo como resultado una media de 0.03 ± 0.07

² La hipótesis nula del test de Shapiro-Wilk es ‘*los datos corresponden a una distribución normal*’. El *p* valor (*p-value*) es la probabilidad de que el estadístico de un test, en este caso la media, tome un valor tanto o más extremo que el observado. En otros términos, el *p* valor es el riesgo que se corre de rechazar la hipótesis nula por una alternativa, es decir que, si el *p* valor es muy bajo, menor que un determinado valor de significancia, se rechaza la hipótesis nula sin correr un riesgo importante concluyendo que los datos no provienen de una distribución normal con media cero. Sin embargo, cuando el *p* valor es mayor que el valor de significancia, no se tiene información suficiente para rechazar la hipótesis nula.

% TD y una desviación estándar de 0.33 % TD con un p valor de 0.26. Dado que no se pudo rechazar la hipótesis nula y que el intervalo de la media contiene al cero, se concluye que la combinación C4 proporciona el mejor ajuste de los datos.

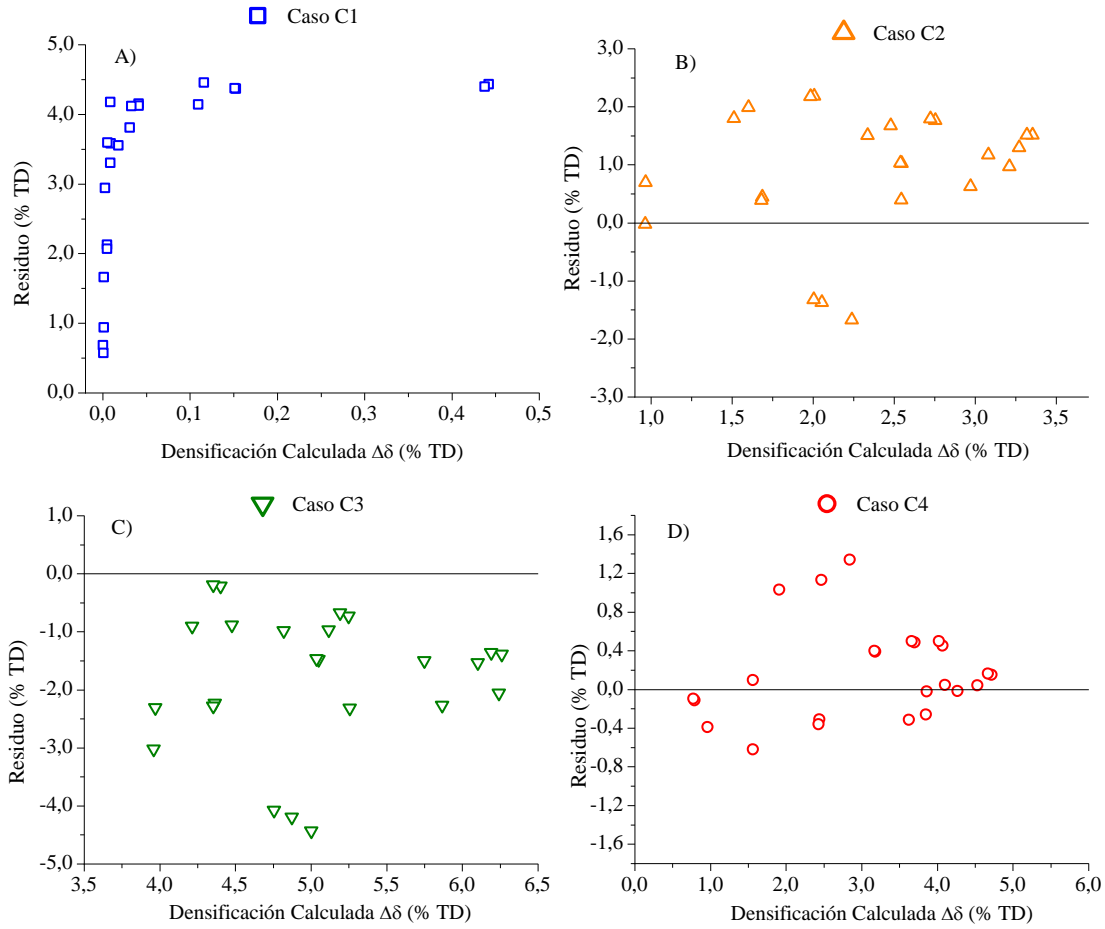


Figura 3.7 – Gráficos de residuos en función de los valores de densificación calculados para las distintas combinaciones de coeficientes de difusión.

Finalmente, los coeficientes de difusión seleccionados son:

$$D_U = 4.3 \times 10^{-8} \exp\left(-\frac{3.79[eV]}{kT}\right) \quad [m^2/s] \quad (3.44)$$

$$wD_{UBG} = \begin{cases} 1.0 \times 10^{-7} \exp\left(-\frac{5.53[eV]}{kT}\right) & T < 1800 K \\ 2.15 \times 10^{-11} \exp\left(-\frac{3.79[eV]}{kT}\right) & T \geq 1800 K \end{cases} \quad [m^3/s] \quad (3.45)$$

Donde se consideró que $w = 1 \times 10^{-9}$ [m].

Se señala que, a pesar de que los coeficientes de difusión publicados por Sabioni et al. [13, 14], Matzke [5], y Reimann & Lundy [11] parecen *a priori* más confiables, ya que se obtuvieron utilizando muestras con pocos defectos, su aplicación a muestras de material estándar de pastillas combustibles no condujo a resultados satisfactorios, dando

lugar a valores de densificación mucho menores que los medidos. Esto se debe a que las pastillas combustibles empleadas en los experimentos no son muestras perfectas. En particular, la superficie de los poros aumenta la difusión y esto no se tiene en cuenta explícitamente dentro del modelo. Por lo tanto, su efecto debe ser tenido en cuenta a través del coeficiente de difusión. Utilizar coeficientes de difusión que se hayan medido en muestras con porosidad, permite incluir este efecto logrando una mejor descripción del proceso de densificación.

3.8 Análisis paramétrico

En primer lugar, se comprobó la respuesta del modelo térmico de densificación a las variaciones en sus parámetros más significativos, para luego aplicarlo a la predicción de casos experimentales. Las variables que se analizaron fueron la temperatura, el radio promedio de grano y la distribución inicial del tamaño de poros. La temperatura claramente afecta a la difusión de vacancias desde y hacia los poros, ya que es un proceso térmicamente activado. El rango de temperaturas analizado fue entre 1473 y 1973 K, que resulta razonable para los tratamientos de recocidos isotérmicos. Por debajo de esos valores de temperatura, la densificación suele ser muy pequeña, según los datos experimentales de Brite et al. [28]. En cuanto al límite superior, está dado por la temperatura utilizada generalmente en los ensayos de re-sinterizado, ya que proporciona densificaciones apreciables en tiempos razonables. El radio promedio de grano y la distribución inicial de poros determinan la microestructura del combustible, la cual controla la cinética de densificación.

Para llevar a cabo las simulaciones se hicieron ciertos supuestos sobre la distribución de poros. Dentro de márgenes realistas se postuló una porosidad total inicial del 5%, lo cual corresponde a la última etapa de sinterizado de las pastillas combustibles de uso comercial. Además, se propusieron radios promedios de grano de 4 y 8 μm , que caen en el rango de valores estándar en dichos combustibles. Por simplicidad, se suponen distribuciones monomodales y se analizaron dos tipos, una intragranular y otra intergranular, designadas como D11 y D12, respectivamente. El parámetro característico de la distribución es la mediana en volumen del radio del poro, que se consideró entre 0.25 y 2.00 μm dependiendo del tipo de distribución, ya que son valores frecuentes de tamaños de poros de acuerdo a Brite et al. [28]. En la Tabla 3.5 se presenta un resumen de los parámetros analizados. Los tiempos de los ensayos de re-sinterizado dependen de

la temperatura alcanzada, pudiendo ser de unas decenas a cientos de horas [1 , 28, 29]. Las simulaciones se realizaron suponiendo tratamientos térmicos de 200 horas de duración, lo cual resulta razonable analizando los datos disponibles.

Tabla 3.5 – Variables utilizadas en el estudio paramétrico del modelo térmico

Test	Tipo de distribución	Radio promedio de grano (μm)	Mediana en Volumen del radio de poros (μm)	Temperatura (K)
MT1	D11	4.0	0.25	1473 – 1973
MT2	D11	8.0	0.25	1473 – 1973
MT3	D11	8.0	0.50	1473 – 1973
MT4	D12	4.0	1.00	1473 – 1973
MT5	D12	8.0	1.00	1473 – 1973
MT6	D12	8.0	2.00	1473 – 1973

La Figura 3.8 muestra la densificación, en términos de la variación del porcentaje de densidad teórica (% TD), en función del tiempo para una microestructura con poros intragranulares (MT1) y otra con poros intergranulares (MT4). En ambos casos se pudo observar que, al aumentar la temperatura del tratamiento se logró una mayor densificación, siendo este comportamiento el mismo para todas las microestructuras probadas. A pesar de que MT1 tiene poros de menor tamaño que MT4, para esta última la densificación alcanzada fue mayor que para la primera a iguales condiciones de temperatura. Esto se debe principalmente al efecto de la difusión por borde de grano que interviene cuando el material presenta poros intergranulares. Además, para las temperaturas de 1973 y 1873 K, en la microestructura MT4 se observó una alta velocidad de densificación en los primeros momentos del tratamiento térmico que luego disminuye rápidamente, alcanzando densificaciones de 4.5% y 4,1% TD, respectivamente. Esto evidencia que a medida que avanza el proceso se produce una saturación en la capacidad para eliminar la porosidad para las temperaturas señaladas. Por debajo de los 1773 K, la densificación alcanzada luego de 200 horas fue mucho menor que en los casos anteriores, para todas las simulaciones realizadas.

En la Figura 3.9 se observa el cálculo de densificación para un tratamiento térmico a 1973 K durante 200 horas para las distintas microestructuras propuestas. En A) se muestra la evolución de la densificación para microestructuras con poros intragranulares. A mayor tamaño de grano, la densificación disminuye, ya que las vacancias deben recorrer mayor

distancia hasta llegar a los bordes del grano. La velocidad con que se contrae un poro es inversamente proporcional a su tamaño, por lo que es de esperar que los poros más grandes tengan menor contracción que los poros más pequeños. Por esta razón, al aumentar la mediana en volumen del radio, la distribución presenta poros más grandes y, como consecuencia, la densificación alcanzada es menor. En la Figura 3.9 B) se muestra la evolución de la densificación para microestructuras con poros intergranulares. Se observa que el tamaño de grano no tiene influencia cuando los poros se ubican en los bordes de grano. Dado que el coeficiente de difusión en borde de grano resultó 5×10^5 veces más grande que el de difusión en volumen, el flujo de vacancias intercambiado con la red fue despreciable en comparación con el que ocurre a través del borde de grano. Se observó, al igual que para poros intragranulares, que, a mayor tamaño de poro, menor es la velocidad de densificación.

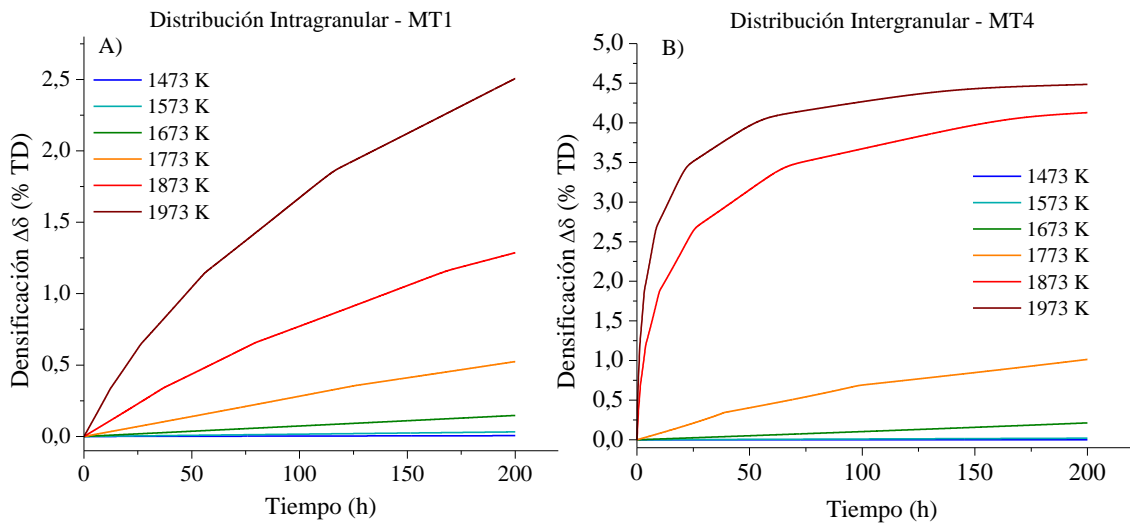


Figura 3.8 –Densificación a distintas temperaturas utilizando el modelo térmico para distribuciones de poros A) intragranulares MT1 y B) intergranulares MT4.

Se realizaron pruebas con el modelo incorporando el término de corrección de alto orden, $r_p \sqrt{S_{tv}}$ en las ecs. (3.21) y (3.22) para la fuerza de sumidero de los poros. Se encontró que el valor de este término es menor que la unidad en la mayoría de las pruebas, en especial cuando el proceso de densificación avanza y se reducen los tamaños de los poros. Aún en los casos que esto no se cumplió, la diferencia entre el cálculo incluyendo este término y el cálculo con la expresión simplificada no resultó significativa. Por ejemplo, para la simulación de la microestructura MT1, el valor alcanzado de densificación pasó de 2.50 a 2.40 %TD al incluir la corrección de alto orden, y para MT4

la diferencia fue despreciable alcanzando valores de aproximadamente 4.50 % TD. Por esta razón, se puede despreciar este término sin incurrir en grandes errores.

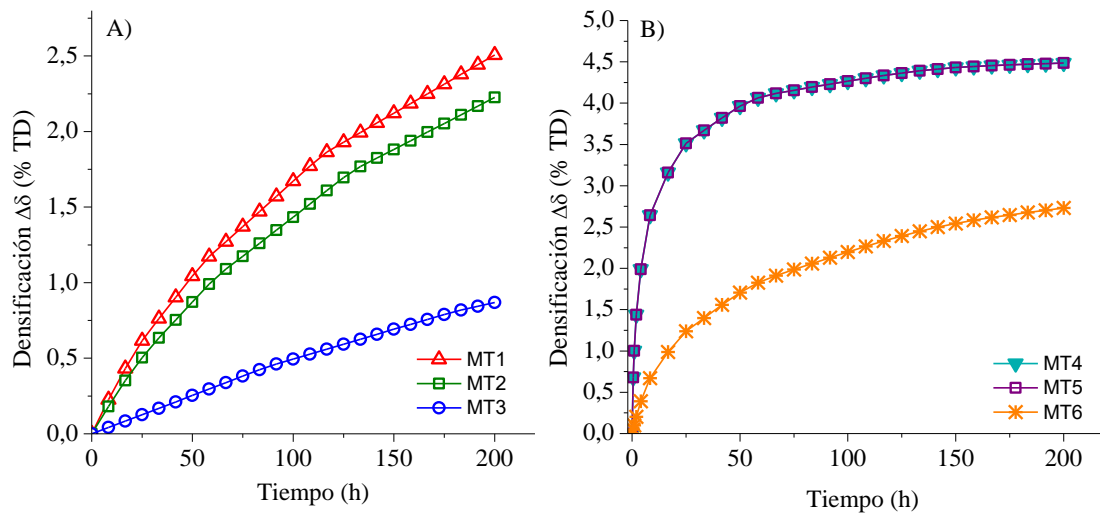


Figura 3.9 – Evolución del cambio de densidad calculada para distintas microestructuras luego de 200 horas de tratamiento térmico a 1973 K, utilizando el modelo térmico. En A) microestructuras con poros intragranulares y en B) poros intergranulares.

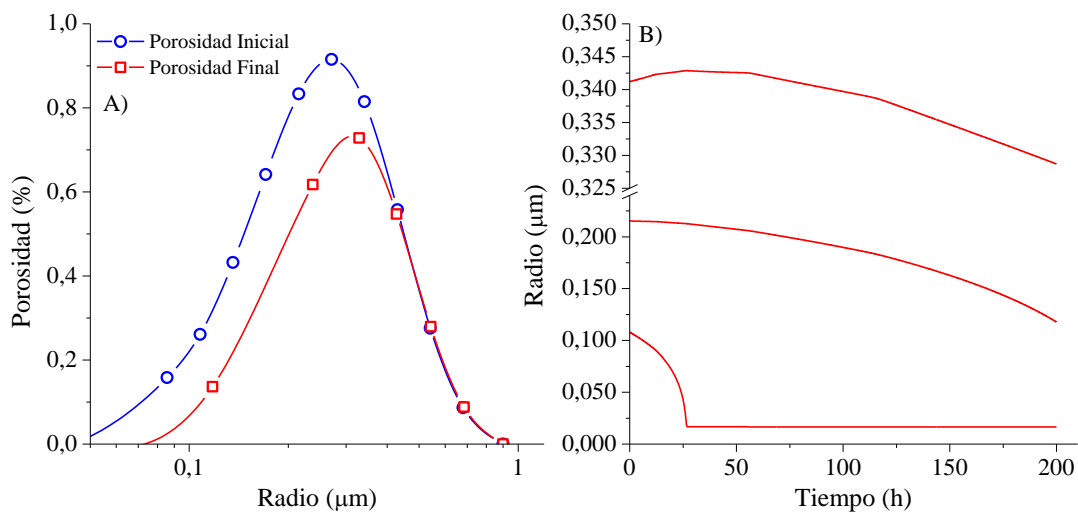


Figura 3.10 – A) Distribución de porosidad inicial y luego de 200 horas de recocidos isotérmicos a 1973 K para MT1. B) Evolución del radio de poros para clases de poros de MT1 en diferentes rangos de tamaños.

En la Figura 3.10 A) se muestran los cálculos correspondientes a las distribuciones de porosidad inicial y final para la microestructura MT1 luego de un recocido isotérmico durante 200 horas a 1973 K. Se observa que la porosidad disminuye principalmente por la desaparición de los poros pequeños y que, como consecuencia, la moda de la distribución se corre hacia valores más grandes. En B) se muestra la evolución de los radios de algunas clases de poros para las mismas condiciones expuestas anteriormente. Aquí se observa que los poros más pequeños presentan mayor velocidad de contracción

que los más grandes. Como particularidad, el tamaño del poro más pequeño mostrado, luego de 25 horas de recocido, disminuye de $0.11 \mu\text{m}$ a 16 nm , es decir que disminuye tres órdenes de magnitud, hasta llegar a un valor en el que, según el modelo, se mantiene prácticamente constante. A partir de allí, la porosidad remanente no aporta de manera significativa a la porosidad final total. El resto de las clases mostradas presentan una disminución más lenta. El tamaño de las clases de poros más grandes tiende a aumentar al comienzo del proceso de densificación alcanzando un máximo para luego disminuir. Esto se debe a la rápida contracción de los poros más pequeños que produce un aumento en la concentración de vacancias en la red y el flujo de vacancias que ingresa al poro es mayor que el que es emitido térmicamente desde el poro.

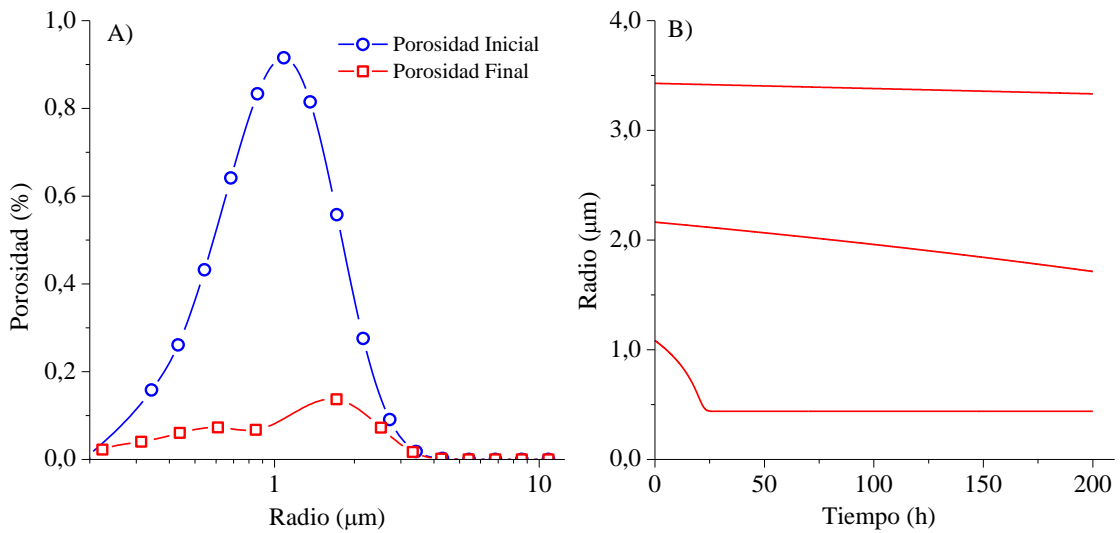


Figura 3.11 – A) Distribución de porosidad inicial y luego de 200 horas de recocidos isotérmicos a 1973 K, para MT4. B) Evolución del radio de poros para clases de poros de MT4 en diferentes rangos de tamaños.

En la Figura 3.11 A) se observa el cálculo de las distribuciones inicial y final para un tratamiento de 200 horas a 1973 K de una muestra con microestructura MT4 de poros intergranulares. Se observó que para el tiempo indicado la porosidad disminuyó desde 5% al 0.5 %. En B) se muestra la evolución para algunas clases de poros. El comportamiento de todas las clases de poros fue el de contraerse con una velocidad inversamente proporcional a sus tamaños. Los poros con radios menores que $1 \mu\text{m}$ desaparecieron prácticamente por completo en las primeras horas del tratamiento térmico, mientras que el resto redujo su tamaño hasta alcanzar un valor mínimo que se mantuvo en el tiempo.

Bibliografía

- [1] M. D. Freshley, D. W. Brite, J. L. Daniel, and P. E. Hart, “Irradiation-induced densification of UO₂ pellet fuel,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 62, no. 2–3, pp. 138–166, 1976.
- [2] V. V. Basov, “Developing a procedure for the repeated heat treatment (re-sintering) of UO₂ fuel pellets,” *Russ. J. Non-Ferrous Met.*, vol. 50, no. 4, pp. 404–407, 2009.
- [3] C. C. Dollins and F. A. Nichols, “In-pile intragranular densification of oxide fuels,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 78, no. 2, pp. 326–335, 1978.
- [4] F. A. Kröger and H. J. Vink, “Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids,” *Solid State Phys. - Adv. Res. Appl.*, vol. 3, no. C, pp. 307–435, 1956.
- [5] H. Matzke, “Atomic transport properties in UO₂ and mixed oxides (U, Pu)O₂,” *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, vol. 83, no. 7, p. 1121, 1987.
- [6] H. Matzke, “Diffusion in nonstoichiometric oxides”, in *Nonstoichiometric Oxides*, Ed. O. T. Sorensen, 1981
- [7] B. Auskern and J. Belle, “uranium ion self-diffusion in UO₂,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 3, no. 3, pp. 311–319, 1961.
- [8] C. B. Alcock, R. J. Hawkins, A. W. D. Hills and P. McNamara, “A study of cation diffusion in stoichiometric UO₂ using α -ray spectrometry”, in *Thermodynamics Vol. II*, IAEA, 1966.
- [9] S. Yajima, H. Furuya, and T. Hirai, “Lattice and grain-boundary diffusion of uranium in UO₂,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 20, no. 2, pp. 162–170, 1966.
- [10] J. F. Marin and P. Contamin, “Uranium and oxygen self-diffusion in UO₂,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 30, no. 1–2, pp. 16–25, 1969.
- [11] D. K. Reimann and T. S. Lundy, “Diffusion of ²³³U in UO₂,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 52, no. 9, pp. 511–512, 1969.
- [12] G. L. Reynolds and B. Burton, “Grain-boundary diffusion in uranium dioxide: The correlation between sintering and creep and a reinterpretation of creep mechanism,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 82, no. 1, pp. 22–25, 1979.
- [13] A. C. S. Sabioni, W. B. Ferraz, and F. Millot, “First study of uranium self-diffusion in UO₂ by SIMS,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 257, no. 2, pp. 180–184, 1998.
- [14] A. C. S. Sabioni, W. B. Ferraz, and F. Millot, “Effect of grain-boundaries on uranium and oxygen diffusion in polycrystalline UO₂,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 278, no. 2, pp. 364–369, 2000.
- [15] J. C. Fisher, “Calculation of diffusion penetration curves for surface and grain boundary diffusion,” *J. Appl. Phys.*, vol. 22, no. 1, pp. 74–77, 1951.
- [16] M. S. Veshchunov and V. E. Shestak, “Model for evolution of crystal defects in UO₂ under irradiation up to high burn-ups,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 384, no. 1, pp. 12–18, 2009.
- [17] J. R. Matthews, “Technological problems and the future of research on the basic properties of actinide oxides,” *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, vol. 83, no. 7, p. 1273, 1987.

- [18] A. S. Boyarchenkov, S. I. Potashnikov, K. A. Nekrasov, and A. Y. Kupryazhkin, "Investigation of cation self-diffusion mechanisms in $\text{UO}_{2\pm x}$ using molecular dynamics," *J. Nucl. Mater.*, vol. 442, no. 1–3, pp. 148–161, 2013.
- [19] D. Hull and D. J. Bacon, *Introduction to Dislocations, 4th Edition*. 2001.
- [20] D. R. Olander, *Fundamental aspects of nuclear reactor fuel elements*. 1976.
- [21] A. D. Brailsford and R. Bullough, "The Theory of Sink Strengths," *Philos. Trans. R. Soc. London - A*, vol. 302, 1981.
- [22] P. T. Heald, "The preferential trapping of interstitials at dislocations," *Philos. Mag.*, vol. 31, no. 3, pp. 551–558, 1975.
- [23] A. Soba and A. Denis, "Simulation with DIONISIO 1.0 of thermal and mechanical pellet-cladding interaction in nuclear fuel rods," *J. Nucl. Mater.*, vol. 374, no. 1–2, pp. 32–43, 2008.
- [24] Y. Bouguerra and A. Si-Ahmed, "A model for predicting evolution of pore size distributions in UO_2 fuel," *J. Nucl. Mater.*, vol. 178, no. 2–3, pp. 300–305, 1991.
- [25] J. Fink, "Thermophysical properties of uranium dioxide," *J. Nucl. Mater.*, vol. 279, no. 1, pp. 1–18, 2000.
- [26] V. I. Tarasov and M. S. Veshchunov, "Models for fuel porosity evolution in UO_2 under various regimes of reactor operation," *Nucl. Eng. Des.*, vol. 272, pp. 65–83, 2014.
- [27] H. Stehle and H. Assmann, "The Dependence of in-reactor UO_2 densification on temperature and microstructure," *J. Nucl. Mater.*, vol. 52, pp. 303–308, 1974.
- [28] D. W. Brite, J. L. Daniel, N. C. Davis, M. D. Freshley, P. E. Hart, and R. K. Marshall, "EEI/EPRI Fuel Densification Project," 1975.
- [29] G. Maier, H. Assmann and W. Dörr, "Resinter testing in relation to in-pile densification," *J. Nucl. Mater.*, vol. 153, pp. 213–220, 1988.

4 Modelo de densificación de pastillas combustibles bajo irradiación.

Cuando una barra combustible se encuentra bajo condiciones de irradiación se producen dos fenómenos opuestos en relación a la porosidad de las pastillas de UO_2 . Por un lado, los poros retenidos de la fabricación se contraen produciendo la densificación del material. Este efecto se observa en las primeras horas de irradiación. Por otro lado, los gases que se generan por fisión se acumulan, en parte, en los poros de fabricación y en parte precipitan formando nuevas cavidades, denominadas burbujas, que causan el fenómeno de hinchamiento (*swelling*). El hinchamiento predomina a quemados intermedios a altos. La correcta evaluación de estos procesos tiene importancia al momento de predecir los cambios dimensionales de la pastilla, ya que de ellos depende la posibilidad de que se produzca contacto entre la pastilla y la vaina. Si dicho contacto ocurre, aparecen solicitaciones mecánicas elevadas en áreas localizadas de la vaina, que en casos extremos podrían conducir a fallas catastróficas [1],[2]. Esto muestra la relevancia de describir cuantitativamente la evolución de la porosidad de la pastilla combustible por efectos de la radiación.

A continuación, se presenta un modelo de densificación de pastillas combustibles que tiene en cuenta los efectos de la radiación y de la temperatura. El modelo explica la variación del tamaño de los poros como consecuencia del flujo neto de vacancias e intersticiales que se establece en la superficie de los mismos.

Entre los fenómenos que ocurren en un combustible por efecto de la irradiación, dos tienen particular interés en este trabajo. Por un lado, la fisión de un átomo de uranio da lugar a nuevos neutrones y dos fragmentos de fisión (*spikes*) altamente energéticos. Cada fragmento de fisión pierde su energía en sucesivos choques con los átomos de la red, lo que desencadena una cascada de daños. Los desplazamientos atómicos dan origen a diferentes tipos de defectos, en particular vacancias e intersticiales. Dichos defectos puntuales tienen una alta probabilidad de recombinación, pero se estima que el 10% de ellos puede escapar de la cascada y migrar a través de la red cristalina para luego alcanzar distintos sumideros [3]. Por otro lado, durante la trayectoria que recorre un fragmento de fisión, éste tiene cierta probabilidad de atravesar un poro o pasar muy cerca de él, provocando la emisión de vacancias desde el poro [2].

Durante la irradiación pueden generarse defectos complejos, por ejemplo, divacancias, trivacancias, lazos de dislocaciones, etc. Para simplificar el problema, estos defectos no se consideran dentro del modelo; se supone que en cada evento de fisión se producen vacancias e intersticiales en igual proporción y de manera homogénea en la red cristalina.

4.1 Generación de defectos por irradiación

Como se explicó previamente, la irradiación del material da lugar a la formación de defectos por encima de los de equilibrio térmico. Una de las fuentes corresponde a la cascada de daños, desde la cual las vacancias e intersticiales que sobreviven a la recombinación inicial escapan para migrar por la red cristalina. De acuerdo a Veshchunov et al. [4], la tasa de generación de defectos desde una cascada de daño en un volumen Ω está dada por:

$$\dot{K}_{irr} = Y_{vi} \Omega \dot{F} \quad [s^{-1}] \quad (4.1)$$

donde Y_{vi} es el número de defectos puntuales que escapan de una cascada de daño, $\Omega = 4.09 \times 10^{-29} [m^3]$ es el volumen de la celda unidad de UO_2 y \dot{F} [fisiones. $m^{-3}s^{-1}$] es la tasa de fisión volumétrica. La tasa de defectos descripta corresponde tanto a vacancias como a intersticiales, ya que se considera que los defectos se generan en igual proporción.

La otra fuente de defectos por irradiación corresponde a la interacción entre un poro y un fragmento de fisión, que da como resultado la emisión de vacancias. Si un *spike* interactúa con un poro intragranular, las vacancias emitidas quedan disponibles para migrar dentro del grano que contiene al poro. Sin embargo, si la interacción sucede con un poro ubicado en el borde de grano, se considera que las vacancias liberadas pueden acumularse en los dos granos adyacentes al poro con igual probabilidad.

Entonces, la tasa de emisión de vacancias desde un poro está dada por [5]:

$$NK^a = 2\pi(r_p^a + r_{int})^2 N_p^a \Omega \dot{F} \eta \lambda f_{sat} f_{vl}^a \quad [s^{-1}] \quad (4.2)$$

$$NK^e = \pi(r_p^e + r_{int})^2 N_p^e \Omega \dot{F} \eta \lambda f_{sat} f_{vl}^e \quad [s^{-1}] \quad (4.3)$$

donde $r_p^{a,e}$ es el radio del poro con concentración $N_p^{a,e}$, r_{int} es el rango de interacción entre un poro y el fragmento de fisión, η es la cantidad de vacancias que pueden liberarse desde un poro en cada interacción poro-*spike*, λ es la trayectoria de un fragmento de fisión antes de perder toda su energía, f_{sat} es la función de saturación de vacancias y f_{vl} representa la fracción volumétrica de vacancias dentro de un poro.

Para que la red cristalina pueda recibir las vacancias liberadas por un poro, la concentración de vacancias en la red debe ser menor que la de saturación. Esto se mide a través de la función de saturación de vacancias que se define como:

$$f_{sat} = \max [0; 1 - C_v/C_{vsat}] \quad (4.4)$$

donde C_{vsat} es la concentración de saturación de vacancias. Para llevar a cabo este modelo, suponemos que un poro está formado por vacancias, que pueden escapar del mismo, y por gases, atrapados durante el sinterizado de fabricación, que no pueden escapar hacia la red cristalina por ser marcadamente insolubles en ella. Wheeler [6] estableció que la solubilidad del H_2 (gas frecuentemente usado durante el sinterizado para mantener la estequiometría) en UO_2 es menor 400 ng/g UO_2 , de modo que en su mayor parte queda retenido en los poros. Esto quiere decir que, a medida que un poro se contrae, disminuye la relación volumétrica entre las vacancias disponibles y el volumen total del poro. Entonces:

$$f_{vl} = 1 - n_g^0 b_{vw}/V_p \quad (4.5)$$

donde n_g^0 es el número inicial de moles de gas dentro del poro y b_{vw} es el volumen de van der Waals del gas. Usualmente, los gases utilizados durante el sinterizado son He o H_2 .

4.2 Difusión de defectos bajo irradiación

Los mecanismos de transporte de masa se aceleran cuando un material se somete a radiación con energía e intensidad tales que sea capaz de formar defectos que participen en dichos mecanismos. Esto implica que, en esos casos, la radiación acelera la difusión en el material. Este efecto es más notorio a bajas temperaturas, para las cuales la difusión por efectos térmicos y la concentración de defectos en equilibrio termodinámico son muy pequeñas. Se cree que la importancia de este fenómeno en materiales físis, por ejemplo, UO_2 , se debe al aumento de defectos y a que las energías altas liberadas por fisión dan lugar a un aumento local de temperatura, acelerando la cinética de los átomos [7].

Existen pocos datos publicados acerca del efecto de la radiación en la difusión de uranio en UO_2 . En 1973, Höh y Matzke [7] publicaron las primeras medidas directas de la autodifusión en volumen en muestras de UO_2 sometidas a una temperatura de 1173 K y tasa de fisión del orden de 1×10^{19} [fis/m³.s]. El valor promedio del coeficiente de difusión encontrado fue 1.5×10^{-20} [m²/s], el cual resultó varios órdenes de magnitud

mayor que los coeficientes medidos en muestras recocidas sin radiación para la misma temperatura (del orden de 10^{-24} [m²/s]), mostrando un claro efecto de la radiación.

En 1983, Matzke [8] llevó a cabo un estudio sobre la difusión acelerada por radiación en muestras de UO₂ y midió los coeficientes de autodifusión en volumen para temperaturas entre 403 K y 1673 K. Los resultados mostraron que la difusión del uranio en UO₂ es independiente de la temperatura por debajo de los 1273 K y depende linealmente de la tasa de fisión a la que es irradiada la muestra. El autor establece que el aumento en la difusión se debe principalmente al proceso de fisión ya que, durante el trayecto de un fragmento, se produce un aumento localizado de la temperatura y de la presión, generando una mezcla efectiva de los átomos. Además de la dependencia con la tasa de fisión, Matzke observó cierta dependencia con la temperatura entre 1273 K y 1473 K, aunque los detalles de una posible tendencia en este rango no están claros. A mayor temperatura, los coeficientes de difusión toman valores más próximos a los coeficientes térmicos. Por esta razón, el coeficiente de difusión en volumen puede evaluarse como la superposición de los efectos térmico y de radiación:

$$D_U = A\dot{F} + D_{U_0} \exp\left(-\frac{E_U}{kT}\right) \quad [\text{m}^2/\text{s}] \quad (4.6)$$

donde, $A = 1.2 \times 10^{-39}$ [m⁵] es una constante semi-empírica estimada por Matzke [8]. D_{U_0} es el factor de frecuencia, E_U es la energía de activación (eV) de la autodifusión térmica y T es la temperatura absoluta. En la Figura 4.1 se puede observar un gráfico de la ec. (4.6) para una tasa de fisión de 10^{19} [fis/m³.s]. Además, se pueden visualizar en forma asintótica las contribuciones individuales de la irradiación y térmica al coeficiente de difusión. Por debajo de 1400 K, aproximadamente, el coeficiente presenta una contribución mayor de la componente por irradiación, ya que la difusión térmica es despreciable, mientras que, a temperaturas más altas, predomina el término térmico.

Dado que cuando interviene la irradiación la concentración de defectos puntuales es considerablemente mayor que la de equilibrio termodinámico, los mecanismos de difusión por vacancias y por intersticiales están presentes y deben tenerse en cuenta para calcular el coeficiente de autodifusión en volumen, empleando la ec. (3.7).

Para el coeficiente de difusión en volumen de intersticiales se supone una energía de migración igual a 0.5 (eV) [11]. El coeficiente correspondiente a vacancias puede calcularse a partir de la ec. (3.7), conociendo las concentraciones de los defectos C_v , C_i y D_i .

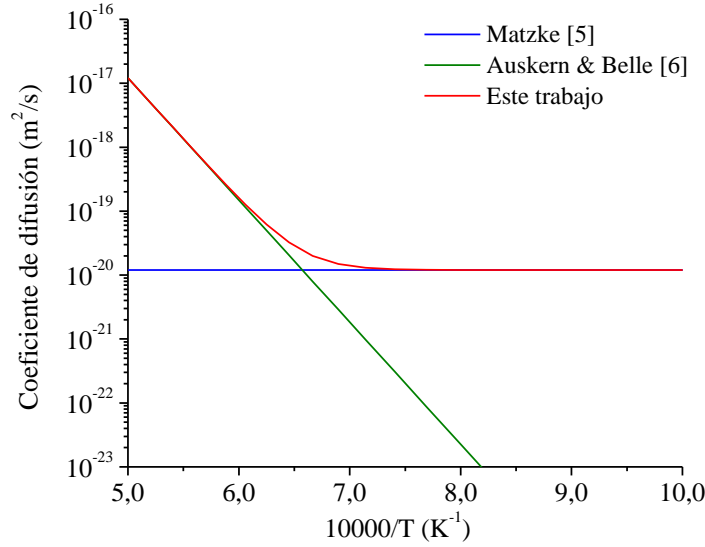


Figura 4.1 – Coeficiente de difusión en volumen determinado con la ec. (4.6) para una tasa de fisión de 10^{19} fis/m³s

El coeficiente de autodifusión en borde de grano es el ajustado previamente en la sección 3.7, dado por la ec. (3.45).

4.3 Fuentes y sumideros

En el modelo se considera el efecto de las dislocaciones de borde, cuya descripción se puede encontrar en la sección 3.3. Cuando los defectos puntuales se encuentran dentro de un cierto radio de influencia de una dislocación, estos son capturados produciendo el salto de la misma. La fuerza de sumidero de una dislocación está dada por [10, 5]:

$$S_{d(v,i)} = \frac{2\pi\rho_D z_{(v,i)}}{\ln(r_{md}/r_{cdv})} \quad [\text{m}^{-2}] \quad (4.7)$$

donde los subíndices v y i indican vacancias e intersticiales, respectivamente, ρ_D es la densidad de dislocaciones dada por la ec. (3.13), r_{md} es la mitad de la distancia promedio entre dislocaciones dada por ec. (3.12), r_{cdv} es el radio de captura espontánea de vacancias por dislocaciones dado por ec. (3.14) y $z_{(v,i)}$ es un factor que evalúa la aversez por un tipo de defecto u otro, siendo mayor para intersticiales que para vacancias debido a una mayor interacción elástica entre dislocaciones e intersticiales [5]. De acuerdo a Baranov et al. [12], la relación entre z_i y z_v se puede estimar utilizando la siguiente expresión:

$$\frac{z_i}{z_v} = \frac{\ln(r_{md}/r_{cdv})}{\ln(r_{md}/r_{cdi})} \quad (4.8)$$

donde r_{cdi} es el radio de captura espontánea de intersticiales por dislocaciones, tal que:

$$r_{cdi} = r_a + \frac{1}{2}L_i \quad [\text{m}] \quad (4.9)$$

$$L_i = \left| \frac{(1 + \mu)G\Delta V_i b}{3(1 - \mu)kT\pi} \right| \quad [\text{m}] \quad (4.10)$$

donde L_i es el rango característico del potencial de interacción entre una dislocación y un intersticial y ΔV_i es el volumen de relajación provocado por la presencia de un intersticial en la red cristalina. Debido a la definición de la fuerza de sumidero en la ec. (4.7), resulta $z_v = 1.0$ y z_i se calcula con la ec. (4.8).

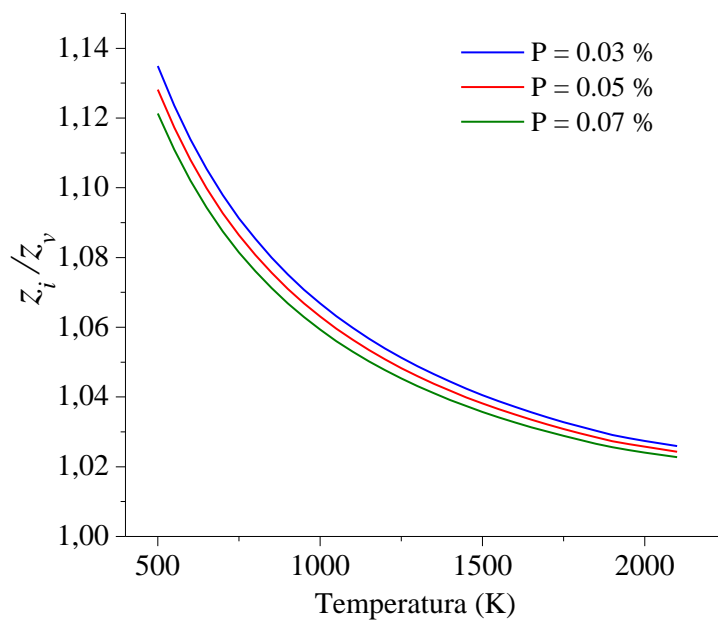


Figura 4.2 – Relación z_i/z_v en función de la temperatura para distintas porosidades

En la Figura 4.2 se muestra la relación entre los factores de avidez de defectos por las dislocaciones, z_i/z_v , en función de la temperatura para muestras con distintas porosidades. Por un lado, se puede observar que, para cada temperatura, la relación z_i/z_v disminuye al aumentar la porosidad. Por otro lado, a mayor temperatura, menor es la diferencia entre ambos factores, siendo ésta menor al 3% en el rango próximo a 2000 K. Esta tendencia puede explicarse teniendo en cuenta que la difusión de defectos puntuales desde y hacia las dislocaciones no es un proceso aleatorio, sino que depende del campo de tensiones producto de la interacción entre ellos. El radio de captura de defectos depende del núcleo de la dislocación y de la interacción elástica con la red [13]. A mayor porosidad y/o temperatura, las propiedades elásticas de un material disminuyen, lo que hace que disminuya la interacción entre las dislocaciones y los defectos puntuales. Como

consecuencia, se reduce la preferencia de las dislocaciones por las vacancias y los factores z_v y z_i se aproximan más.

Las fuerzas de sumidero para poros y bordes de grano y la fuerza total se describieron previamente en la sección 3.3.

4.4 Evolución de la concentración de defectos puntuales

Cuando se crean defectos, estos pueden migrar a través de la red y ser absorbidos por dislocaciones, poros y borde de grano como se explicó previamente. Si un intersticial y una vacancia se encuentran suficientemente próximos entre sí, pueden recombinarse. La tasa de recombinación está dada por [4],[14]:

$$IV = \alpha D_i C_i C_v \quad [\text{s}^{-1}] \quad (4.11)$$

donde $C_{v,i}$ es la concentración de vacancias e intersticiales, respectivamente, en el volumen, $\alpha = 4\pi r_{vi}/\Omega$ es la constante de recombinación y r_{vi} es la distancia a la cual una vacancia y un intersticial pueden recombinarse. Si aproximamos la distancia de recombinación al parámetro de red, se obtiene que $\alpha \cong 1.68 \times 10^{20} [\text{m}^{-2}]$, lo cual está en buen acuerdo con el valor de $1.0 \times 10^{20} [\text{m}^{-2}]$ sugerido por Griesmeyer et al. [15]. El modelo supone que la recombinación está controlada por la especie más rápida, es decir por los intersticiales, motivo por el cual es éste el coeficiente de difusión que interviene en (4.11).

Las concentraciones de los defectos puntuales en el volumen importan a la hora de evaluar su flujo neto a través de la superficie de un poro, determinando así la variación de volumen del mismo. Para realizar los cálculos correspondientes, se resuelven las ecuaciones de difusión de vacancias e intersticiales para un grano esférico, incorporando las distintas fuentes y sumideros de defectos. Al igual que en el modelo presentado en el capítulo 3, los defectos puntuales se consideran uniformemente distribuidos en todo el volumen del grano.

Los sumideros que se consideran en el modelo son dislocaciones, bordes de grano y poros. Al igual que lo realizado por Veshchunov et al. [4], se desprecia la concentración de intersticiales en equilibrio termodinámico con los sumideros, ya que es considerablemente menor que la de vacancias. Finalmente, se tiene:

$$\frac{\partial C_v}{\partial t} = \dot{K}_{irr} + \sum_{j=1}^n (S_{pj}^a D_v C_{vj}^{sp} + NK_j^a) + \sum_{l=1}^m (S_{pl}^e D_v C_{vl}^{sp} + NK_l^e) \quad (4.12)$$

$$+ (S_{dv} + S_{BG}v)D_v C_v^{eq} - S_{tv}D_v C_v - IV$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \dot{K}_{irr} - S_{ti}D_i C_i - IV \quad (4.13)$$

donde n y m indican los números de clases de poros intra- e intergranulares, respectivamente.

4.5 Evolución temporal del tamaño de los poros

Las vacancias que ingresan a un poro contribuyen al aumento de su volumen, mientras que, si el poro absorbe intersticiales o emite vacancias, su tamaño disminuye. Para los poros intergranulares se debe incluir el efecto de la difusión en bordes de granos, ya que ésta es varios órdenes de magnitud mayor que la difusión en volumen. Análogamente a lo realizado en la Sección 3.5 se tiene que [3, 16–18]:

$$\frac{\partial V_p^a}{\partial t} = 4\pi r_p^a D_v (C_v - C_v^{eq}) - 4\pi r_p^a D_i C_i - 2\pi (r_p^a + r_{int})^2 \Omega \dot{F} \eta \lambda f_{sat} f_{vl}^a \quad (4.14)$$

$$\frac{\partial V_p^e}{\partial t} = 4\pi r_p^e D_v (C_v - C_v^{eq}) - 4\pi r_p^e D_i C_i - 2\pi (r_p^e + r_{int})^2 \Omega \dot{F} \eta \lambda f_{sat} f_{vl}^e$$

$$+ 4\pi w D_{UBG} \frac{\Omega \Delta P^e}{k_b T} \quad (4.15)$$

Teniendo en cuenta que $V_p^{a,e} = \frac{4}{3}\pi (r_p^{a,e})^3 f_V$, a partir de las ecs. (4.14) y (4.15) se obtienen:

$$\frac{\partial r_p^a}{\partial t} = \frac{1}{r_p^a f_V} \left[D_v (C_v - C_v^{eq}) - D_i C_i - \frac{(r_p^a + r_{int})^2}{2r_p^a} \Omega \dot{F} \eta \lambda f_{sat} f_{vl}^a \right] \quad (4.16)$$

$$\frac{\partial r_p^e}{\partial t} = \frac{1}{r_p^e f_V} \left[D_v (C_v - C_v^{eq}) - D_i C_i - \frac{(r_p^e + r_{int})^2}{2r_p^e} \Omega \dot{F} \eta \lambda f_{sat} f_{vl}^e \right.$$

$$\left. + w D_{UBG} \frac{\Omega \Delta P^e}{r_p^e k_b T} \right] \quad (4.17)$$

Cuando $r_p^{a,e} > 100 \times r_{int}$, el tercer término de las ecs. (4.16) y (4.17), resulta prácticamente constante para cualquier tamaño de poro. Si se adopta el valor sugerido por Turnbull [19] de $r_{int} = 10^{-9}$ (m), esto se cumple para los poros con radios mayores que 10^{-7} (m), que en general corresponde a poros intergranulares. Experimentalmente, se

puede observar que los poros de mayor tamaño tienden a mantener su tamaño o incluso aumentarlo en condiciones de irradiación. De acuerdo a Tarasov & Veshchunov [18], para tener en cuenta este efecto se plantea una corrección para los poros intergranulares, en la cual la emisión de vacancias por interacción poro-*spike* ocurre siempre que el radio del poro sea menor que un cierto valor límite, que depende del tamaño de grano. Por este motivo, se agrega en el tercer término un nuevo factor:

$$f_{lim} = \max \left[0; 1.0 - 3.6 \frac{r_p}{R_g} \right] \quad (4.18)$$

Este factor de corrección se debe introducir en la ec. (4.3) que representa la cantidad de vacancias emitidas por la interacción entre poros intergranulares y fragmentos de fisión, resultando entonces:

$$NK^e = \pi (r_p^e + r_{int})^2 N_p^e \Omega \dot{F} \eta \lambda f_{sat} f_{vi}^e f_{lim} \quad [s^{-1}] \quad (4.19)$$

y, en consecuencia, la ec. (4.17) resulta:

$$\begin{aligned} \frac{\partial r_p^e}{\partial t} = \frac{1}{r_p^e f_v} \left[D_v (C_v - C_v^{eq}) - D_i C_i - \frac{(r_p^e + r_{int})^2}{2r_p^e} \Omega \dot{F} \eta \lambda f_{sat} f_{vi}^e f_{lim} \right. \\ \left. + w D_{UBG} \frac{\Omega \Delta P^e}{r_p^e k_b T} \right] \end{aligned} \quad (4.20)$$

4.6 Ajuste de los parámetros del modelo bajo condiciones de irradiación

El modelo propuesto contiene parámetros que presentan valores en un rango amplio. Ellos condicionan la respuesta del modelo respecto a las variables de operación (temperatura, tasa de fisión, presión externa, etc.) y a las características microestructurales de los combustibles, y deben ser definidos como parámetros de entrada para la ejecución del programa. Estos parámetros son:

- I. Número de defectos que escapan de una cascada de daño durante la irradiación (Y_{vi})
- II. Número de vacancias que son emitidas por un poro durante la interacción con un fragmento de fisión (η)

Diferentes autores informan valores para ellos sobre la base de resultados experimentales o a partir de estimaciones: Y_{vi} entre 10^4 y 5×10^5 [20, 21] y η con un límite superior de 600 [3].

Para ajustar los parámetros se utilizaron datos experimentales reportados por Brite et

al. [22] de muestras de UO_2 irradiadas entre 446 y 1629 horas aproximadamente. Al igual que para el modelo térmico de densificación, los combustibles con la microestructura designada como Tipo 4 fueron los elegidos para el ajuste. Toda la información sobre la microestructura se encuentra en la Tabla 3.4.

Tabla 4.1 – Condiciones térmicas y de irradiación para las simulaciones utilizadas en el ajuste

Combustible	P_T (%)	T_c (K)	\dot{F} ($\frac{fis}{cm^3s}$)	Tiempo (h)
4-1	7.21	948	7.7×10^{12}	446
4-2	7.31	913	7.0×10^{12}	446
4-3	7.40	1598	14.1×10^{12}	446
4-4	7.28	1563	13.8×10^{12}	446
4-5	7.05	653	4.3×10^{12}	1629
4-6	6.95	643	4.1×10^{12}	1629
4-7	7.73	983	7.8×10^{12}	1629
4-8	7.29	943	7.3×10^{12}	1629
4-9	7.39	1548	13.6×10^{12}	1629
4-10	7.43	1533	13.5×10^{12}	1629

En la Tabla 4.1 se encuentra un resumen de las condiciones térmicas y de irradiación usadas en las simulaciones, obtenidas del informe de Brite et al. [22]. Es importante destacar que, para simplificar el cálculo, las simulaciones se realizaron suponiendo un grano representativo de la microestructura con temperatura constante igual a la temperatura central desarrollada en el combustible, ignorando cualquier gradiente térmico. Además, la tasa de fisión se mantuvo constante en todo el cálculo.

Tabla 4.2 – Combinaciones de parámetros de irradiación utilizadas en el ajuste

Combinación	Y_{vi}	η
CR1	1.0×10^5	100
CR2	3.0×10^5	150
CR3	3.0×10^5	300
CR4	4.0×10^5	350
CR5	5.0×10^5	400

De manera análoga al ajuste de los coeficientes de difusión, las simulaciones se realizaron empleando distintas combinaciones para los parámetros mencionados. En la Tabla 4.2 se muestran algunas combinaciones utilizadas en el ajuste.

Para seleccionar el mejor ajuste, se podría haber seguido un procedimiento análogo al empleado en el modelo térmico, en el que se determina si los residuos entre medidas experimentales y valores calculados provienen de una distribución normal con media igual a cero. Sin embargo, sólo se dispone de diez datos experimentales para el combustible Tipo 4, lo cual resulta insuficiente para que el análisis sea confiable. Entonces, se optó por calcular la suma de los cuadrados de los residuos (SQR) y seleccionar la combinación de parámetros que minimicen dicho valor.

Tabla 4.3 – Comparación entre datos experimentales y las simulaciones para muestras de UO₂ irradiadas.

Combustible	$\Delta\delta$ (%TD)					
	Exp	CR1	CR2	CR3	CR4	CR5
4-1	2.29	1.13	1.00	1.92	1.29	0,79
4-2	1.99	1.05	0.93	1.80	1.20	0,72
4-3	5.08	3.44	3.92	5.23	5.12	5,57
4-4	5.04	2.98	3.40	4.71	4.53	4,92
4-5	1.74	2.13	1.83	3.51	2.33	1,29
4-6	1.63	2.02	1.73	3.35	2.21	1,21
4-7	4.21	3.69	3.27	5.38	3.98	2,54
4-8	4.13	3.36	2.98	4.95	3.64	2,30
4-9	5.25	5.61	6.04	6.70	6.65	6,71
4-10	5.18	5.56	5.93	6.70	6.63	6,70
SQR		10.61	10.23	12.80	6.95	15.06

En la Tabla 4.3 se muestran los resultados de densificación como variación de la densidad ($\Delta\delta$) obtenida mediante las simulaciones para las distintas combinaciones de parámetros propuestas, las medidas experimentales y los valores de la suma del cuadrado de los residuos (SQR). Como puede verse, el menor SQR se obtiene con la combinación CR4, es decir, utilizando $Y_{vi} = 4.0 \times 10^5$ y $\eta = 350$.

En general, existe un buen acuerdo entre los valores calculados y las medidas experimentales. El 80% de los resultados obtenidos se encuentran en un rango de $\Delta\delta_{exp} \pm 1.0\%$ TD, lo cual resulta razonable, teniendo en cuenta que en las simulaciones no se considera el gradiente de temperatura que se produce en la pastilla.

4.7 Análisis paramétrico

Se analizó el efecto de la temperatura y de la microestructura del combustible en la respuesta del modelo de densificación bajo irradiación, para luego predecir casos

experimentales. En cuanto a la microestructura se estudió el efecto del tamaño de grano, tipo de distribución inicial de poros y mediana del radio en volumen de la misma.

Al igual que lo realizado en el análisis paramétrico del modelo térmico, se supusieron microestructuras con porosidad inicial del 5% y tamaños promedio de grano de 4 y 8 μm , respectivamente. Se consideraron distribuciones monomodales con poros intragranulares (D11) e intergranulares (D12). La mediana del radio en volumen se varió entre 0.25 y 2.00 dependiendo del tipo de poro de las distribuciones. La trayectoria de un fragmento de fisión (desde su generación hasta alcanzar el frenado en el sólido) utilizada en el modelo fue $\lambda = 10^{-6}[\text{m}]$, aunque se estima que son razonables valores entre 10^{-6} y $6 \times 10^{-6} [\text{m}]$ [3], se supuso una tasa de fisión de $\dot{F} = 1.4 \times 10^{19} [\text{fis}/\text{m}^3\text{s}]$ y la temperatura se varió entre 773 y 1573 K. Estas cotas se eligieron a partir de los valores que adopta la temperatura en la superficie y el centro de una pastilla, respectivamente, en condiciones normales de operación para la tasa de fisión utilizada, de acuerdo a los experimentos realizados por Brite et al. [22].

En la Tabla 4.4 se presenta un resumen de las microestructuras analizadas. Las simulaciones se realizaron resolviendo el modelo en un grano representativo con tasa de fisión constante hasta alcanzar un quemado de aproximadamente 3000 MWd/tU, valor para el cual el hinchamiento es despreciable para temperaturas menores que 1673 K [22].

Tabla 4.4 – Combinaciones de parámetros geométricos utilizadas en el ajuste

Caso	Tipo de distribución	Radio promedio de grano (μm)	Mediana en volumen del radio de poros (μm)
MI1	D11	4.0	0.25
MI2	D11	8.0	0.25
MI3	D11	8.0	0.50
MI4	D12	4.0	1.00
MI5	D12	8.0	1.00
MI6	D12	8.0	2.00

En la Figura 4.3 se observa la evolución de la densificación para combustibles con distribución de poros intragranulares. En A) se muestran los cálculos realizados en una microestructura MI1 para distintas temperaturas. Tal como se observó en el comportamiento del modelo térmico (sección 3.8), se podría esperar que a menor temperatura, la densificación sea menor. Confirmando esta suposición, para 1573 K se obtuvo una densificación del combustible mayor que a las temperaturas más bajas

examinadas. Sin embargo, se observa que a 773 K la densificación es levemente mayor que a 1173 K, aunque la diferencia entre ambas es menor al 0.2 %TD. Este comportamiento puede atribuirse al efecto combinado de la temperatura, la concentración y tamaño de los poros y la concentración de defectos puntuales creados por la irradiación, dando por resultado este comportamiento para los valores particulares de los parámetros que se presentan en este ejemplo. Por otro lado, en B) se muestra la comparación en el comportamiento de distintas microestructuras intragranulares sometidas a irradiación a igual temperatura. Se puede observar que cuando aumenta la mediana del radio de poros, la densificación alcanzada es menor, ya que los poros de mayor tamaño presentan una menor velocidad de contracción. Por otra parte, el aumento en el tamaño de grano disminuye la densificación levemente y alcanza valores similares para ambos tamaños de grano (estructuras MI1 y MI2) a partir de un quemado de 2500 MWd/tU, aproximadamente. Esto puede deberse a que para los tiempos empleados (1600 horas de irradiación) y los valores de coeficientes de difusión de vacancias, se obtiene un camino cuadrático medio del orden de los 50 μm , mucho más grande que los radios de granos considerados (4 y 8 μm). Además, dentro de las consideraciones del modelo, se encuentra que las vacancias y los intersticiales pueden recombinarse o difundir hacia los sumideros. La velocidad de recombinación resulta mayor que la de migración de defectos hacia los sumideros, por lo que cuando se modifica el tamaño de grano, el cambio en su fuerza de sumidero no resulta apreciable respecto de la recombinación. Todo esto podría explicar la menor influencia que tiene el tamaño de grano en los resultados respecto al modelo térmico.

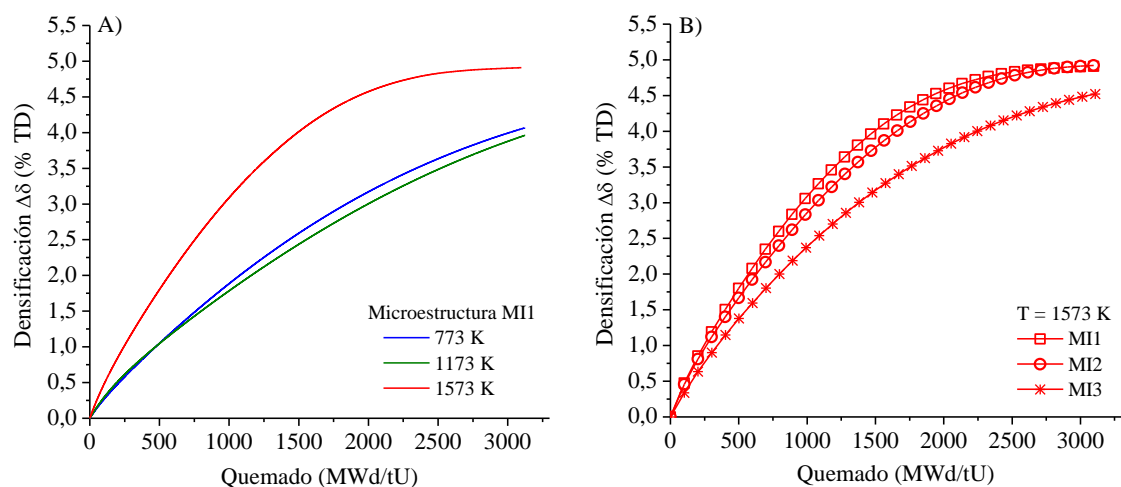


Figura 4.3 – Densificación calculada para combustibles con poros intragranulares bajo irradiación. A) Cálculos para la microestructura MI1 a distintas temperaturas y B) Comparación del comportamiento de distintas microestructuras con una temperatura de 1573 K.

Además, se señala que para MI1, la densificación alcanzada luego de una irradiación de 200 horas a 1573 K es 0.75 %, mientras que, si se realiza un recocido isotérmico a la misma temperatura, apenas se alcanza 0.03 % de densificación, como se observó en la sección 3.8. Esto muestra el fuerte efecto que tiene la irradiación dentro del modelo.

El comportamiento que presentó la microestructura MI1 para temperaturas menores a 1573 K condujo a reformular algunas consideraciones de la microestructura. La porosidad intragranular suele ser una fracción de la porosidad total, que depende del tamaño del grano y las condiciones de fabricación. En sus cálculos, MacEwen & Hastings [23] utilizaron un valor de 1% de porosidad intragranular en comparación al 3% de porosidad total empleado en su trabajo. En cuanto al trabajo presente, se supuso que el tamaño de los poros intragranulares, que suele ser pequeño, es menor a la quinta parte del tamaño promedio de grano. Por lo tanto, un valor alto de porosidad se traduce en una alta concentración de poros y, en consecuencia, en valores elevados en la fuerza de sumidero. Por esta razón, se decidió realizar nuevamente las simulaciones para poros intragranulares, bajo las mismas condiciones, pero con una porosidad total igual al 1% y así evaluar el efecto de la porosidad en el modelo de densificación. Las nuevas microestructuras MI1b, MI2b y MI3b se diferencian, respectivamente, de MI1, MI2 y MI3, sólo por la porosidad total.

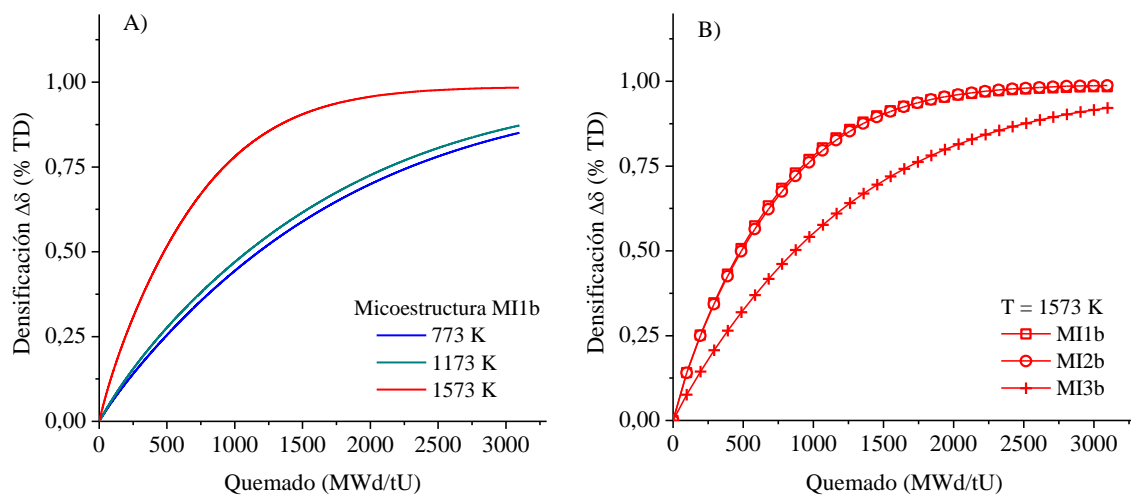


Figura 4.4 – Densificación calculada para combustibles con 1% de porosidad intragranular utilizando el modelo de densificación bajo irradiación. A) Cálculos para la microestructura MI1b a distintas temperaturas y B) Comparación del comportamiento de distintas microestructuras con una temperatura de 1573 K

En la Figura 4.4 se muestra la evolución de la densificación en función del quemado para microestructuras intragranulares de baja porosidad (1%). En A) se pueden observar los cálculos realizados para la microestructura MI1b a distintas temperaturas. En este

caso, la densificación aumenta monótonamente al aumentar la temperatura. Esto muestra que la porosidad inicial del combustible tiene un papel importante en el comportamiento con la temperatura, ya que determina la concentración de poros y en consecuencia la fuerza de sumidero. En la Figura 4.4 B) se muestra el cambio de densidad para distintas microestructuras a una temperatura de 1573 K. El comportamiento es similar al mostrado anteriormente (Figura 4.3) para muestras con mayor porosidad, en donde el tamaño de grano parece no tener una influencia significativa (menor aún que para el caso mostrado en la Figura 4.3), posiblemente debido a que el resto de los efectos son más pronunciados. Además, a mayor mediana del radio, el proceso de densificación se ralentiza.

En la Figura 4.5 se muestra, para una microestructura MI1, una comparación entre la distribución de porosidad inicial y final, calculadas luego de someterlas a irradiación hasta alcanzar un quemado de 3000 MWd/tU a distintas temperaturas. Para 1573 K, los poros prácticamente desaparecen durante el tratamiento; las clases de poros más grandes reducen su tamaño hasta un valor mínimo, dejando una porosidad remanente despreciable. Se observa que, para 1173 K la porosidad de todas las clases de poros disminuye su porcentaje notablemente. Las clases de poros más pequeños disminuyen su tamaño casi por completo, lo que provoca que la moda de la distribución se desplace hacia valores mayores.

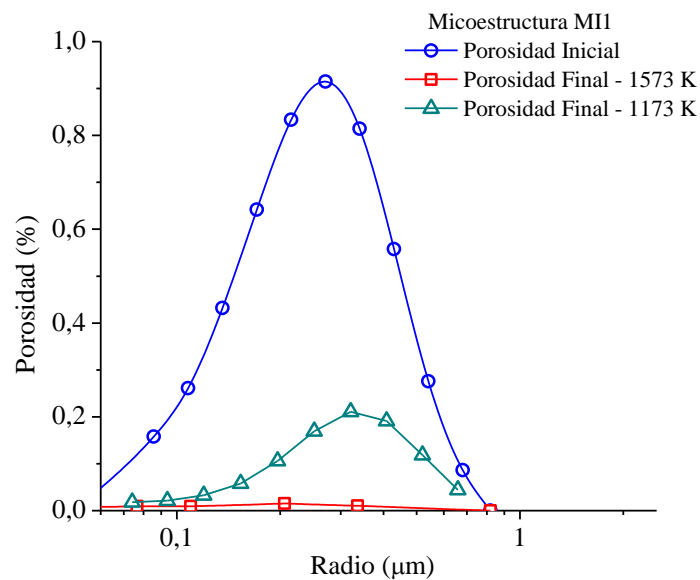


Figura 4.5 – Comparación entre la porosidad inicial y final para la microestructura MI1 luego de un quemado de 3000 MWd/tU a 1173 K y 1573 K.

En la Figura 4.6 se observa la evolución de la densificación en función del quemado para combustibles con poros intergranulares. En A) se muestran los cálculos para una microestructura MI4 sometida a irradiación a distintas temperaturas. Se puede observar

que, al aumentar la temperatura, mayor es la densificación alcanzada. El cambio de densidad luego de 200 horas de irradiación a 1573 K es de 0.39 % TD, mientras que para la misma microestructura sometida a un recocido isotérmico a la misma temperatura la densificación resulta despreciable, según puede observarse en la Figura 3.8. Nuevamente, esto refleja el efecto de los fenómenos provocados por la irradiación.

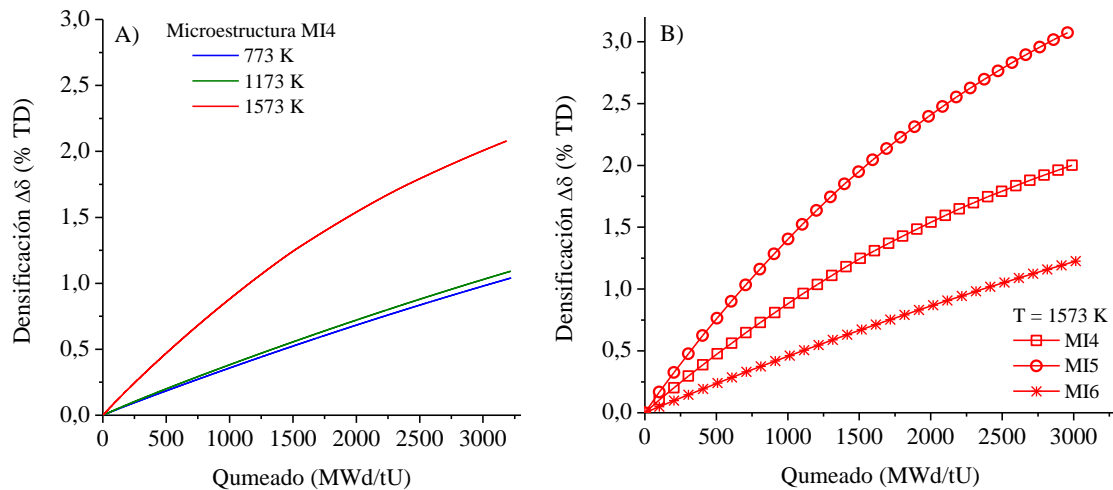


Figura 4.6 – Densificación calculada para combustibles con porosidad intergranulares sometidos a irradiación. A) Cálculos para la microestructura MI4 a distintas temperaturas y B) Comparación del comportamiento de distintas microestructuras a una temperatura de 1573 K.

En la Figura 4.6 B) se observa la evolución de la densificación con el quemado para combustibles con distintas microestructuras. Si comparamos MI4 y MI5, se observa que un mayor tamaño de grano da lugar a una densificación apreciablemente mayor, a diferencia de lo que se mostró en el modelo puramente térmico, en el cual un cambio en este parámetro no provoca cambios dimensionales significativos. Esto se debe exclusivamente, a que en el modelo con radiación se impone un tamaño de poro límite por encima del cual, la densificación producto de la interacción entre poros y fragmentos de fisión no puede ocurrir. Este tamaño de poro límite depende del tamaño de grano, según sugieren Tarasov & Veshchunov [18] en base a estudios experimentales. En este caso mostrado, al emplear la misma mediana del radio en ambas distribuciones, pero tamaños de granos distintos, el límite por encima del cual los poros no interactúan con los fragmentos de fisión cambia. Es necesario aclarar que, en general en la práctica, a mayor tamaño de grano, se suelen tener poros intergranulares de mayores tamaños. Si comparamos las microestructuras MI5 y MI6 observamos que, al aumentar la mediana del radio, para el mismo tamaño de grano, disminuye la densificación.

Los valores de densificación alcanzados para la microestructura MI4 son menores que para MI1 (ver Figura 4.3) debido a la gran diferencia en la mediana del radio de poros de

la distribución. Análogamente al tratamiento realizado para poros intragranulares, se hicieron simulaciones con el modelo de densificación para las distribuciones con poros intergranulares, pero disminuyendo el valor de porosidad total. El comportamiento encontrado, fue similar a lo mostrado en la Figura 4.6.

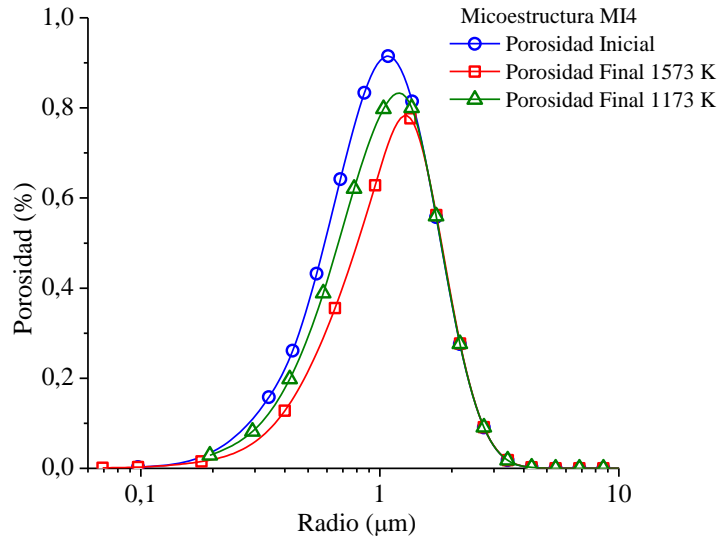


Figura 4.7 – Comparación entre la porosidad inicial y final para la microestructura intergranular MI4 luego de un quemado de 3000 MWd/tU a 1173 K y 1573 K.

En la Figura 4.7 se muestra, para una microestructura intergranular MI4, una comparación entre la distribución de porosidad inicial y final calculadas luego de una irradiación hasta alcanzar un quemado de 3000 MWd/tU a 1173 K y 1573 K. Se observa que, a mayor temperatura, los poros más chicos disminuyen más tempranamente y la moda de la distribución se corre hacia valores mayores. Además, para las dos temperaturas mostradas, los poros mayores a 1 μm prácticamente no se ven alterados.

Bibliografía

- [1] D. R. Olander, *Fundamental aspects of nuclear reactor fuel elements*. 1976.
- [2] H. Assmann and H. Stehle, “Thermal and in-reactor densification of UO₂: Mechanisms and experimental results,” *Nucl. Eng. Des.*, vol. 48, no. 1, pp. 49–67, 1978.
- [3] C. C. Dollins and F. A. Nichols, “In-pile intragranular densification of oxide fuels,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 78, no. 2, pp. 326–335, 1978.
- [4] M. S. Veshchunov and V. E. Shestak, “Model for evolution of crystal defects in UO₂ under irradiation up to high burn-ups,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 384, no. 1, pp. 12–18, 2009.
- [5] G. Khvostov, K. Mikityuk, and M. A. Zimmermann, “A model for fission gas release and gaseous swelling of the uranium dioxide fuel coupled with the FALCON code,” *Nucl. Eng. Des.*, vol. 241, no. 8, pp. 2983–3007, 2011.
- [6] V. J. Wheeler, “The diffusion and solubility of hydrogen in uranium dioxide single crystal,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 40, pp. 189–194, 1971.
- [7] A. Höh and H. Matzke, “Fission-Enhanced Self-Diffusion of Uranium in UO₂ and UC,” vol. 48, pp. 157–164, 1973.
- [8] H. Matzke, “Radiation enhanced diffusion in UO₂ and (U, Pu)O₂,” *Radiat. Eff.*, vol. 75, no. 1–4, pp. 317–325, 1983.
- [9] B. Auskern and J. Belle, “uranium ion self-diffusion in UO₂,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 3, no. 3, pp. 311–319, 1961.
- [10] A. D. Brailsford and R. Bullough, “The Theory of Sink Strengths,” *Philos. Trans. R. Soc. London - A*, vol. 302, 1981.
- [11] J. R. Matthews, “Technological problems and the future of research on the basic properties of actinide oxides,” *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, vol. 83, no. 7, p. 1273, 1987.
- [12] V. G. Baranov, A. V. Lunev, A. V. Tenishev, and A. V. Khlunov, “Interaction of dislocations in UO₂ during high burn-up structure formation,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 444, no. 1–3, pp. 129–137, 2014.
- [13] P. T. Heald, “The preferential trapping of interstitials at dislocations,” *Philos. Mag.*, vol. 31, no. 3, pp. 551–558, 1975.
- [14] W. G. Wolfer, “On the coefficient for bulk recombination of vacancies and interstitials,” *Computer (Long Beach, Calif.)*, vol. 99, pp. 117–123, 1981.
- [15] J. M. Griesmeyer and N. M. Ghoniem, “The response of fission gas bubbles to the dynamic behavior of point defects,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 80, pp. 88–101, 1979.
- [16] Y. Bouguerra and A. Si-Ahmed, “A model for predicting evolution of pore size distributions in UO₂ fuel,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 178, no. 2–3, pp. 300–305, 1991.
- [17] A. Bouloré, “Étude et modélisation de la densification en pile des oxydes UO₂ et MOX,” Institut National Polytechnique de Grenoble, 2001.
- [18] V. I. Tarasov and M. S. Veshchunov, “Modelling of as-fabricated porosity in UO₂ fuel by MFPR code,” *EPJ Nucl. Sci. Technol.*, vol. 2, p. 19, 2016.

- [19] J. A. Turnbull, "A review of irradiation induced re-solution in oxide fuels," *Radiation Effects*, vol. 53, pp. 243 – 249, 1980.
- [20] T. Nakajima and H. Saito, "A comparison between fission gas release data and FEMAXI-IV code calculations," *Nucl. Eng. Des.*, vol. 101, no. 3, pp. 267–279, 1987.
- [21] A. Denis and R. Piotrkowski, "Simulation of isothermal gas release," *J. Nucl. Mater.*, vol. 229, pp. 149–154, 1996.
- [22] D. W. Brite, J. L. Daniel, N. C. Davis, M. D. Freshley, P. E. Hart, and R. K. Marshall, "EEI/EPRI Fuel Densification Project," 1975.
- [23] S. R. MacEwen and I. J. Hastings, "A model for in-reactor densification," *Philos. Mag.*, vol. 31, pp. 135–143, 1974.

5 Resultados

En los capítulos anteriores se describieron los modelos de porosidad inicial y de densificación en condiciones térmicas y de irradiación para pastillas combustibles de UO_2 . Los parámetros involucrados en los modelos fueron ajustados a partir de datos experimentales. El modelo térmico de densificación fue probado para simular la densificación obtenida en pastillas combustibles sometidas a tratamientos de recocidos isotérmicos a distintos tiempos y temperaturas. El modelo de densificación bajo condiciones de irradiación se utilizó para simular combustibles tratados durante distintos tiempos y tasas de fisión. En este capítulo, se muestran los resultados de las simulaciones y sus comparaciones con las medidas experimentales presentadas por Brite et al. [1, 2] y Harada & Doi [3] para muestras de UO_2 , con distintas microestructuras. Además, para obtener una descripción más realista se muestran los resultados de las simulaciones obtenidas con los modelos desarrollados actuando como subrutinas del código DIONISIO, acoplados a otros fenómenos que ocurren en un combustible cuando es irradiado o sometido a un tratamiento térmico.

5.1 Resultados del modelo de distribución inicial de porosidad

A continuación, se muestran los resultados de las simulaciones de la distribución inicial de poros para distintas microestructuras de combustibles nucleares. Las microestructuras quedan determinadas a partir de la porosidad inicial, el tamaño promedio de grano, el radio promedio o mediana del radio de los poros y el tipo de distribución, pudiendo ser monomodal o bimodal en los casos analizados.

Tabla 5.1 – Parámetros promedios de las microestructuras informadas por Harada & Doi [3].

Microestructura	Tipo de distribución	Radio promedio de grano (μm)	Porosidad Total (%)	Mediana en volumen del radio de los poros (μm)	
				1° Pico	2° Pico
HD-1	Monomodal	4.00	4.7	1.00	-
HD-2	Bimodal	11.50	5.9	2.00	15.00

Harada & Doi [3] midieron la porosidad en pastillas de UO_2 obteniendo una distribución monomodal y otra bimodal de poros. En la Tabla 5.1 se encuentran los

parámetros que definen a las microestructuras de los combustibles. La primera, indicada como HD-1 posee una distribución monomodal de poros y corresponde a la de menor tamaño de grano y poros más pequeños, mientras que HD-2 presenta granos y poros más grandes.

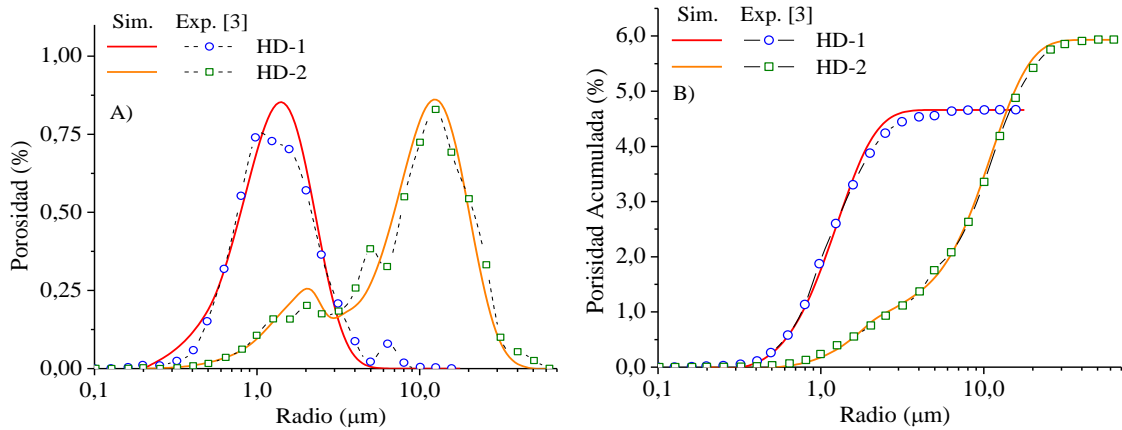


Figura 5.1 – A) Distribución de porosidad y B) Porosidad acumulada para las microestructuras HD-1 y HD-2. Comparación entre los datos experimentales reportados por Harada & Doi [3] y las simulaciones realizadas con el modelo presentado en este trabajo.

En la Figura 5.1 se muestran las distribuciones de porosidad reportadas por Harada y Doi y la comparación entre los datos experimentales y las simulaciones de ambas. Si bien en A) se pueden observar pequeñas desviaciones entre los datos experimentales y los calculados, en las curvas de porosidad acumulada (B) se observa un buen ajuste entre el modelo de porosidad inicial presentado y las medidas experimentales. Para la distribución monomodal, se puede observar un pequeño pico de porosidad a aproximadamente 6 micrones. Esto no se tuvo en cuenta en la distribución, ya que podría ser parte del error experimental, aunque este no fue indicado por los respectivos autores. Como se indicó, en la sección 2.1, una buena descripción de la distribución de porosidad depende de la ley que se utiliza para escoger los tamaños de cada clase de poro, pero al emplear la porosidad acumulada, esta influencia disminuye y por ello ésta es la curva que se emplea para realizar las comparaciones entre el modelo y las medidas experimentales.

Como parte de proyecto EEI/EPRI Fuel Densification Project, Brite et al. [1] describen las microestructuras de distintos combustibles sometidos a tratamientos térmicos y a irradiación. En este trabajo, se adoptó la nomenclatura utilizada por dichos autores, en la que cada microestructura se designa como “tipo” de combustible.

En la Tabla 5.2, se encuentran resumidas las características más relevantes de los combustibles investigados por los autores mencionados. Los valores de porosidad mostrados resultan de promediar, para distintas pastillas del mismo “tipo”, las medidas obtenidas por conteo de poros utilizando microscopía óptica y electrónica de barrido

(SEM). Esta técnica se utilizó sólo con el propósito de tener una descripción más detallada de la distribución. La densidad utilizada para realizar comparaciones corresponde a la medida por la técnica de inmersión en agua. Por ello, cuando la porosidad total obtenida por ambas técnicas resulte distinta, se calcula:

$$(P < 0.5 \mu m)_{WI} = (P_T)_{WI} \left(\frac{P < 0.5 \mu m}{P_T} \right)_{\text{Conteo de poros}} \quad (5.1)$$

$$(P > 0.5 \mu m)_{WI} = (P_T)_{WI} \left(\frac{P > 0.5 \mu m}{P_T} \right)_{\text{Conteo de poros}} \quad (5.2)$$

donde, $P < 0.5 \mu m$ y $P > 0.5 \mu m$ representan la porosidad debida a los poros con radio menor y mayor, respectivamente, que 0.5 micrones, P_T es la porosidad total y WI indica que el valor se obtuvo con la técnica de inmersión en agua.

Tabla 5.2 – Descripción de las distribuciones de poros informadas por Brite et al. [1]

Tipo de Combustible	Radio promedio de grano (μm)	Porosidad (%)		Mediana en volumen del radio de los poros (μm)	
		< 0,50 μm	> 0,50 μm	< 0,50 μm	> 0,50 μm
1	1.50	6.30	1.30	0.20	1.00
2	2.00	6.80	2.40	0.30	1.50
3	7.00	1.20	4.10	0.35	0.75
4	2.50	6.30	0.60	0.25	1.00
5	8.00	1.50	7.20	0.20	6.50
6	11.00	1.90	5.00	0.30	4.50
7	12.00	1.80	5.70	0.30	15.00
8	11.50	1.50	1.30	0.30	1.05
9	14.50	2.10	1.80	0.30	0.85
A	5.00	1.60	3.90	0.20	17.50
BPS	7.00	2.30	3.00	0.30	12.00
C	8.50	-	6.00	-	11.00
D	16.50	1.90	6.70	0.30	5.50
E	9.50	1.70	8.90	0.20	24.50
F	4.00	3.80	3.70	0.25	1.25
H	3.00	4.50	7.00	0.30	0.80
N	2.00	7.00	1.70	0.20	1.00

Para realizar comparaciones con el modelo de porosidad inicial, se utilizaron los combustibles tipo 1, 4 y 6 ya que, para estos, los autores proporcionan información sobre la porosidad correspondiente a cada clase de poro considerada. En la Figura 5.2 A) se muestra la distribución de porosidad y en B) la porosidad acumulada en función de los

radios de las clases de poros. Como puede observarse en B), el cálculo numérico logra un buen acuerdo con los datos experimentales. Sin embargo, en A) el combustible Tipo 4 presenta apartamientos importantes entre el cálculo y el valor medido. Como se explicó previamente, esto puede atribuirse a que la ley de discretización utilizada para la simulación haya sido distinta a la analizada experimentalmente.

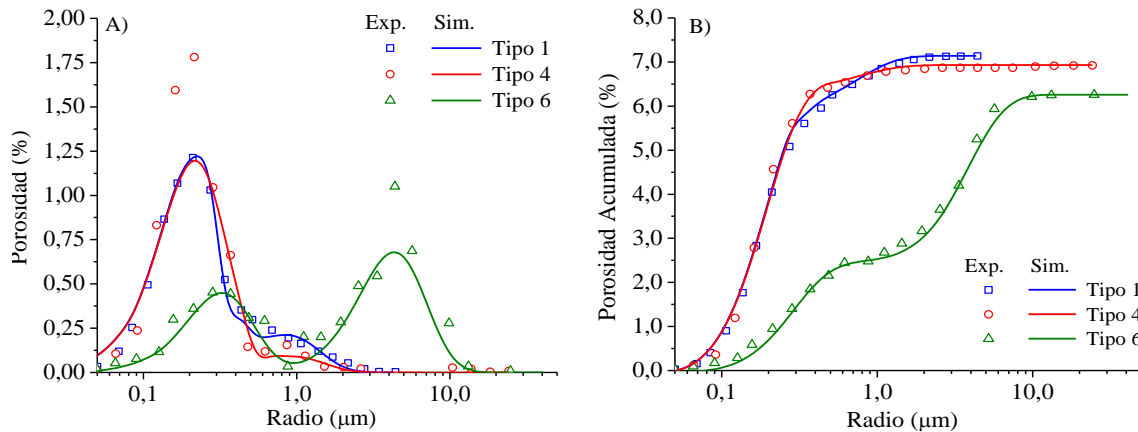


Figura 5.2 – Comparación entre los datos experimentales informados por Brite et al. [1] y los cálculos para A) la distribución de porosidad y B) la porosidad acumulada para los combustibles Tipo 1, 4 y 6.

5.2 Resultados del modelo térmico de densificación

En términos generales, el modelo presentado en el Capítulo 3 predice que los poros más pequeños tienden a desaparecer durante los recocidos isotérmicos, y como consecuencia el valor medio de la distribución de poros se corre hacia valores más grandes.

El modelo desarrollado se utilizó para simular experimentos de re-sinterizado de pastillas combustibles con una gran diversidad de microestructuras realizados en el marco del proyecto EEI/EPRI Fuel Densificación Project [1]. Durante los experimentos, las muestras fueron calentadas y enfriadas a una velocidad de 200°C/h hasta alcanzar temperaturas entre 1473 y 1973 K, y se mantuvieron a dichas temperaturas por tiempos entre 4 y 1500 horas dependiendo de la temperatura. La variación de densidad alcanzada por los *pellets* se realizó por el método de inmersión en agua. Se señala que los autores no introdujeron correcciones en la densificación debido a las rampas de calentamiento y/o enfriamiento de las muestras. De estos datos, los que tuvieron un cambio de densidad apreciable se seleccionaron para hacer comparaciones con los resultados del modelo. Las simulaciones se llevaron a cabo considerando un tamaño de grano uniforme igual al diámetro promedio de grano y no se tuvieron en cuenta las rampas de calentamiento y/o

enfriamiento u otros fenómenos como el crecimiento del tamaño de grano. Se utilizó el método de las diferencias finitas para resolver las ecuaciones presentadas en las Secciones 3.4 y 3.5.

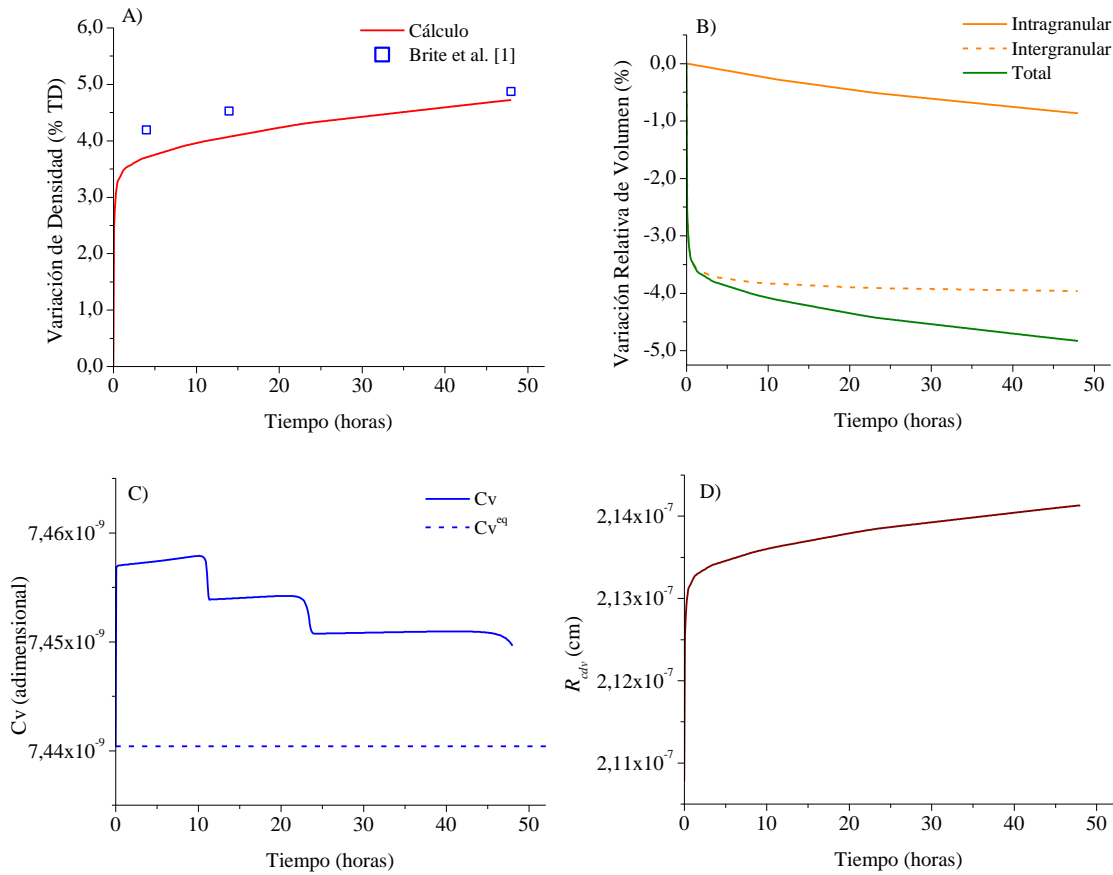


Figura 5.3 – Resultados de la simulación de un tratamiento de recocido isotérmico a 1973 K para un combustible Tipo 4. A) Densificación en función del tiempo y su comparación con datos experimentales informados por Brite et al. [1]. B) Variación relativa del volumen para porosidad intra e intergranular y total. C) Evolución de la concentración de vacancias en función del tiempo. D) Variación del radio de captura de vacancias por dislocaciones.

En la Figura 5.3 se muestra la evolución de las variables más relevantes en la simulación de la densificación de un combustible Tipo 4 con 7.07 % de porosidad inicial sometido a un tratamiento de recocido isotérmico a 1973 K. En A) se puede observar la densificación calculada y las medidas experimentales reportadas por Brite et al. [1]. En términos generales, se puede apreciar una leve sub-predicción de la densificación, particularmente en las primeras horas del tratamiento térmico. Para 4 horas de tratamiento existe una diferencia de 0.50 % TD, aproximadamente, entre el valor medido y el calculado. Este valor resulta mayor que la precisión de las medidas (0.30 % TD) informada por los autores, sin embargo, la desviación relativa indicada representa menos del 12 %. Se debe tener en cuenta que el valor de la precisión no corresponde a un error total de la medida ya que no se realizó un número suficientemente elevado de medidas para

establecer un error sistemático apropiado. Además, durante el último tramo del calentamiento y el primero del enfriamiento, el combustible experimenta temperaturas suficientemente altas (entre 1300 y 1700 K por un lapso de dos horas previo a alcanzar la temperatura del ensayo), lo que podría aportar significativamente al cambio de densidad, pero que por simplicidad en las primeras pruebas del modelo no se tuvieron en cuenta. A pesar de los apartamientos mostrados, existe un buen acuerdo entre el modelo y los datos experimentales. En B) se muestra la variación relativa de volumen correspondiente a la porosidad intra e intergranular y total en función del tiempo del tratamiento. Se puede observar que existe una variación volumétrica intergranular muy rápida hasta alcanzar el nivel de saturación en menos de 4 horas, mientras que la variación correspondiente a la porosidad intragranular desciende a un ritmo menor, pero sin alcanzar una saturación en el tiempo considerado. En C) se muestra la evolución temporal de la concentración de vacancias en volumen. Se cumple que los valores de la concentración de vacancias son cercanos a la concentración de equilibrio termodinámico, lo cual es una hipótesis importante para despreciar el efecto de los intersticiales. La elevada velocidad de densificación inicial produce un aumento repentino de la concentración de vacancias, debido a la emisión de vacancias desde los poros, mientras que los rápidos descensos que se observan corresponden a la eliminación sucesiva de distintas clases de poros, por lo que la concentración de fuentes disminuye fuertemente, en especial a menor tamaño de poro. Además, en D) se muestra que el radio de captura de vacancias por dislocaciones sigue la misma tendencia que la densificación, dado que este parámetro depende de las constantes elásticas, que a su vez dependen de la porosidad del material. A medida que avanza la densificación, las dislocaciones poseen un campo más grande para interactuar con los defectos puntuales y su radio de captura aumenta.

La Figura 5.4 muestra la comparación entre los datos experimentales y las predicciones de los cambios de densidad, en términos del porcentaje de densidad teórica, alcanzados durante recocidos isotérmicos para temperaturas entre 1773 y 1973 K luego de 4, 14 y 48 horas de tratamiento. Como se puede observar, para la mayoría de las microestructuras mostradas se obtuvieron buenos acuerdos entre las simulaciones y las medidas experimentales. No obstante, es notable que para los combustibles Tipo H se obtuvieron desviaciones positivas apreciables de más de 1% TD. Estas desviaciones podrían estar asociadas principalmente a que, con la información proporcionada, la distribución inicial de porosidad no haya tenido una buena representación por medio de la simulación. Para este tipo de combustible, el modelo de porosidad inicial predijo una

distribución monomodal, en la que se supone que los radios menores corresponden a poros intragranulares y los más grandes se ubican entre dos granos adyacentes. Lamentablemente, no se pudo contar con los datos detallados por clase de poro para verificar la distribución inicial de porosidad. Similarmente, para las simulaciones realizadas con una microestructura Tipo 3, se obtuvieron desviaciones por defecto en los valores de densificación calculados. A pesar de estos apartamientos, alrededor del 88 % de los casos presentados tuvieron una desviación absoluta menor al 1% TD respecto de la línea de ajuste perfecto.

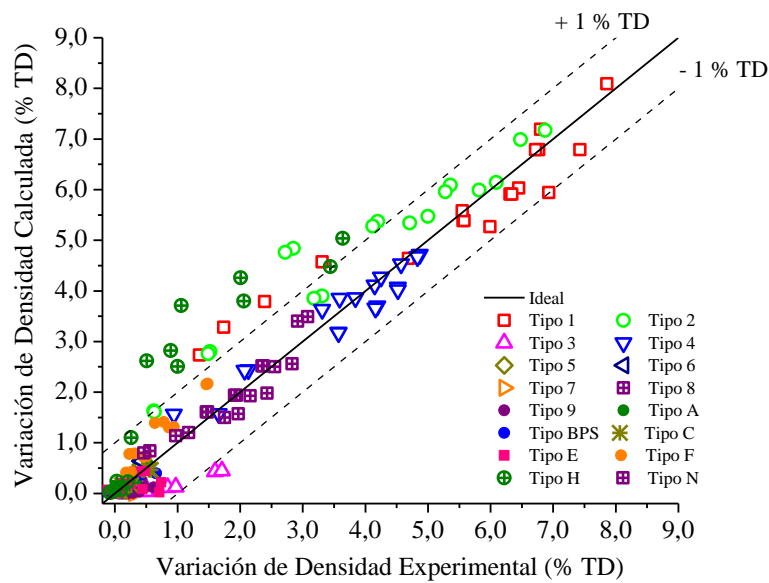


Figura 5.4 – Comparación entre la densificación calculada y medida experimentalmente [1] que alcanzan muestras con diversas microestructuras sometidas a tratamientos de recocidos isotérmicos entre 1773 y 1973 K.

En la Figura 5.5 se representan los cambios de densidad de combustibles con diferentes microestructuras en función del tiempo de los tratamientos térmicos de resinterizado para una temperatura nominal de 1973 K. Las líneas llenas representan los cálculos realizados con el modelo térmico de densificación y los puntos son las medidas experimentales [1] a 4, 14 y 48 horas del tratamiento de recocido. Las abscisas de los diversos puntos son los valores de tiempo para los cuales el combustible se mantuvo a la máxima temperatura. De acuerdo a lo mostrado, se logra un buen ajuste, aunque durante las primeras horas del tratamiento se puede observar que la simulación predice valores por defecto, con una diferencia relativa inferior al 10% para el combustible Tipo 2, y algo mayor para los combustibles Tipo 1, 4 y N, aunque la diferencia relativa no alcanza al 20%. Estas desviaciones podrían atribuirse al ajuste realizado para los coeficientes de difusión, según se explicó en la sección 3.7. Las desviaciones por defecto pueden también

justificarse por la no consideración de las contribuciones de las rampas de calentamiento y/o enfriamiento. Durante estas rampas de temperaturas es probable que la pastilla combustible sufra cierta disminución de porosidad que no se tuvo en cuenta en las simulaciones realizadas.

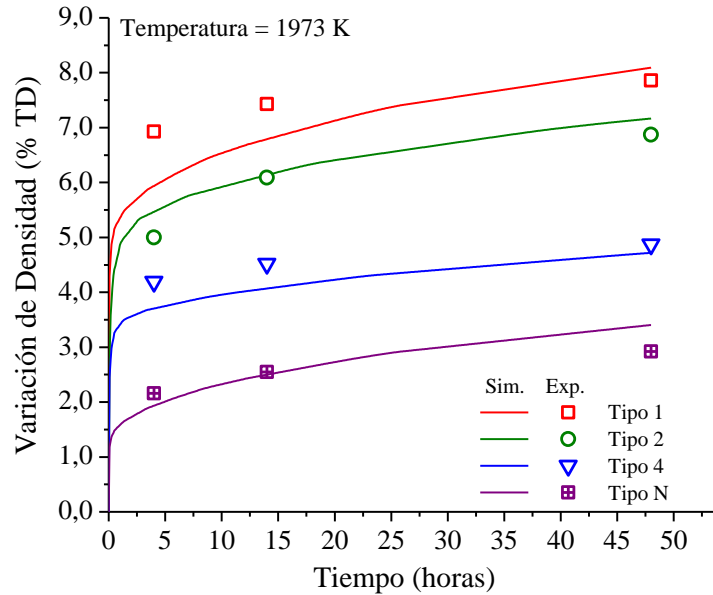


Figura 5.5 – Variación de la densidad en función del tiempo para diferentes microestructuras sometidas a tratamientos de re-sinterizado a 1973 K [1].

En la Figura 5.6 se encuentra la variación de densidad en función del tiempo de combustibles sometidos a ensayos de re-sinterizado para una temperatura nominal de 1573 K. Las líneas llenas representan los cálculos realizados con el modelo térmico de densificación y los puntos son las medidas experimentales a 455, 1000 y 1500 horas del tratamiento [1]. Los combustibles mostrados corresponden a aquellos que presentaron una densificación significativa durante los experimentos. Para todos los casos mostrados hubo una predicción por defecto del cambio de densidad, que da una diferencia absoluta menor al 1.5 % TD. Estas desviaciones pueden atribuirse principalmente a la extrapolación de los coeficientes de difusión para las temperaturas del ensayo.

El modelo térmico de densificación también fue probado para simular los experimentos de re-sinterizado reportados por Harada & Doi [3]. Durante estos ensayos, pastillas combustibles con dos microestructuras muy distintas (Tabla 5.1), fueron sometidas a 24 horas de recocido isotérmico a 1973 K y luego se midieron las densidades finales. La microestructura HD-1 alcanzó una densificación de 1.08 % TD y la HD-2 de 0.19 % TD. La diferencia principal entre las microestructuras es que la primera presentó una distribución monomodal con poros menores a 5.0 μm de radio y la segunda mostró

una distribución bimodal con una importante contribución de poros por encima de los 5.0 μm de radio.

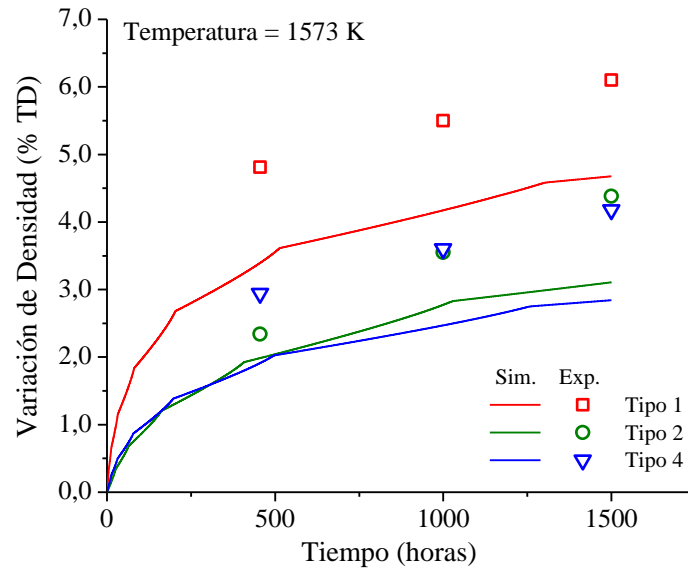


Figura 5.6 – Variación de la densidad en función del tiempo para diferentes microestructuras sometidas a tratamientos de re-sinterizado a 1573 K [1].

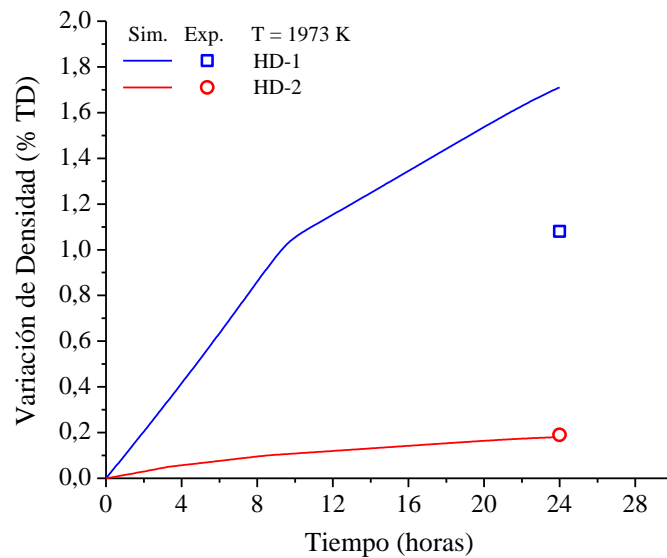


Figura 5.7 – Variación de la densidad en función del tiempo para recocidos isotérmicos a 1973 K, reportados por Harada & Doi [3].

En la Figura 5.7 los puntos representan las medidas experimentales obtenidas por Harada & Doi [3]. En las simulaciones realizadas, la densificación alcanzada para HD-1 fue igual a 1.71 % TD y para HD-2 fue igual a 0.18 % TD. La densificación alcanzada por las simulaciones tuvo una tendencia igual a la experimental, en la que la mayor densificación la presentó la microestructura donde los poros pequeños son los que contribuyen más significativamente a la porosidad. Sin embargo, para HD-1 el valor

obtenido tuvo una desviación importante respecto del valor experimental. Esto puede deberse a la distribución inicial de poros simulada. A pesar de que el modelo tiene un buen ajuste con la distribución de porosidad (ver Figura 5.1), los datos experimentales no establecen qué proporción de poros son intra e intergranulares. En los cálculos realizados para la distribución monomodal se consideró que los poros con radios menores a la quinta parte del radio promedio de grano son intragranulares, mientras que el resto son intergranulares. Además, en estas primeras aplicaciones del modelo no se consideró el aumento en el tamaño del grano, que a temperaturas altas resulta significativo.

5.3 Resultados del modelo de densificación con irradiación

El modelo de densificación con irradiación presentado en el capítulo 4 se utilizó para simular experimentos llevados a cabo en el marco del proyecto EEI/EPRI Fuel Densification Project [1]. De acuerdo con las especificaciones de los experimentos, la potencia lineal fue controlada para que la temperatura central de las pastillas no superara los 1673 K durante todos los experimentos. Esto se hizo para reducir en mayor medida el efecto del *swelling* y que la densificación sea predominante. La densidad final del combustible fue medida en celdas calientes con un picnómetro de mercurio. Los cálculos numéricos se llevaron a cabo aplicando el modelo desarrollado en este trabajo, con las consideraciones descritas, sin tener en cuenta otros efectos como la dilatación térmica, las restricciones mecánicas que se pueden producir en una pastilla, el gradiente térmico que se produce radialmente, el crecimiento de grano, hinchamiento, entre otros. Estos efectos se consideran cuando el modelo actúa como subrutina de DIONISIO como se verá en la sección 5.5.

Para simplificar el cálculo, el modelo supone un material con granos uniformes de tamaño igual a su promedio y que la pastilla posee una temperatura uniforme igual a la temperatura central. Es decir, cada grano se comporta como si estuviese ubicado en el centro de la pastilla.

En la Figura 5.8 se muestra la evolución de las variables más relevantes en la simulación de la densificación de un combustible Tipo 4 con 7.40 % de porosidad inicial sometido a irradiación, desarrollando una temperatura central de 1598 K, hasta alcanzar un quemado de 937 MWd/tU, aproximadamente. En A) se puede observar que la densificación calculada y el valor medido experimentalmente al finalizar la irradiación alcanzan un buen acuerdo. En B) se muestra las variaciones relativas de volumen

correspondientes a la porosidad intra e intergranular y total en función del quemado del combustible. Se puede observar que la variación volumétrica intergranular contribuye en mayor medida a la total que la de los poros intragranulares, aunque su diferencia no es tan marcada como en el caso de los experimentos de recocido isotérmico. Para en combustible Tipo 4 de porosidades comparables, la densificación fue mayor cuando el material fue sometido a irradiación que en el caso del recocido isotérmico a temperaturas comparables. Como puede observarse en C), las concentraciones de vacancias e intersticiales son superiores en más de seis órdenes de magnitud a las de equilibrio termodinámico ($C_v^{eq} = 7.82 \times 10^{-11}$ y $C_i^{eq} = 1.40 \times 10^{-20}$ para una temperatura de 1598 K). La elevada concentración de defectos se debe principalmente a la producción de los mismos por irradiación. La concentración de vacancias aumenta durante las primeras horas de irradiación debido a la liberación de ellas desde los poros, mientras que la concentración de intersticiales disminuye dado que estos son capturados por los poros, reduciendo así sus tamaños. A medida que la densificación avanza, la tasa de emisión de vacancias y de captura de intersticiales por los poros disminuye, provocando un aumento en la concentración de intersticiales en volumen y una disminución en la concentración de vacancias. Además, en D) se muestra la evolución de la relación z_i/z_v entre los factores que miden la interacción entre las dislocaciones y los defectos. Durante toda la simulación, la relación toma valores mayores que 1, ya que la interacción entre dislocaciones e intersticiales es mayor que con vacancias. Además, se muestra que esta preferencia de las dislocaciones para interactuar con los intersticiales aumenta con el aumento del quemado del combustible.

La Figura 5.9 muestra la comparación entre los datos experimentales y las predicciones del cambio de densidad de muestras irradiadas durante 446 y 1629 h, alcanzando temperaturas centrales entre 573 y 1598 K, y quemados entre 200 y 3600 MWd/tU. Los datos mostrados corresponden a microestructuras que presentaron una densificación apreciable. A pesar de que se observan algunas desviaciones, los resultados obtenidos tienen buen acuerdo con los experimentos y acerca del 73% de los casos presentados tienen una desviación menor al 1% TD respecto de la línea de ajuste perfecto. Es probable que los apartamientos observados se deban a las simplificaciones realizadas en estas primeras pruebas del modelo. En la sección 5.5 se podrá observar el comportamiento del modelo operando en forma coordinada con los otros que integran el programa general y conducen a la simulación en condiciones más realistas de una pastilla bajo irradiación.

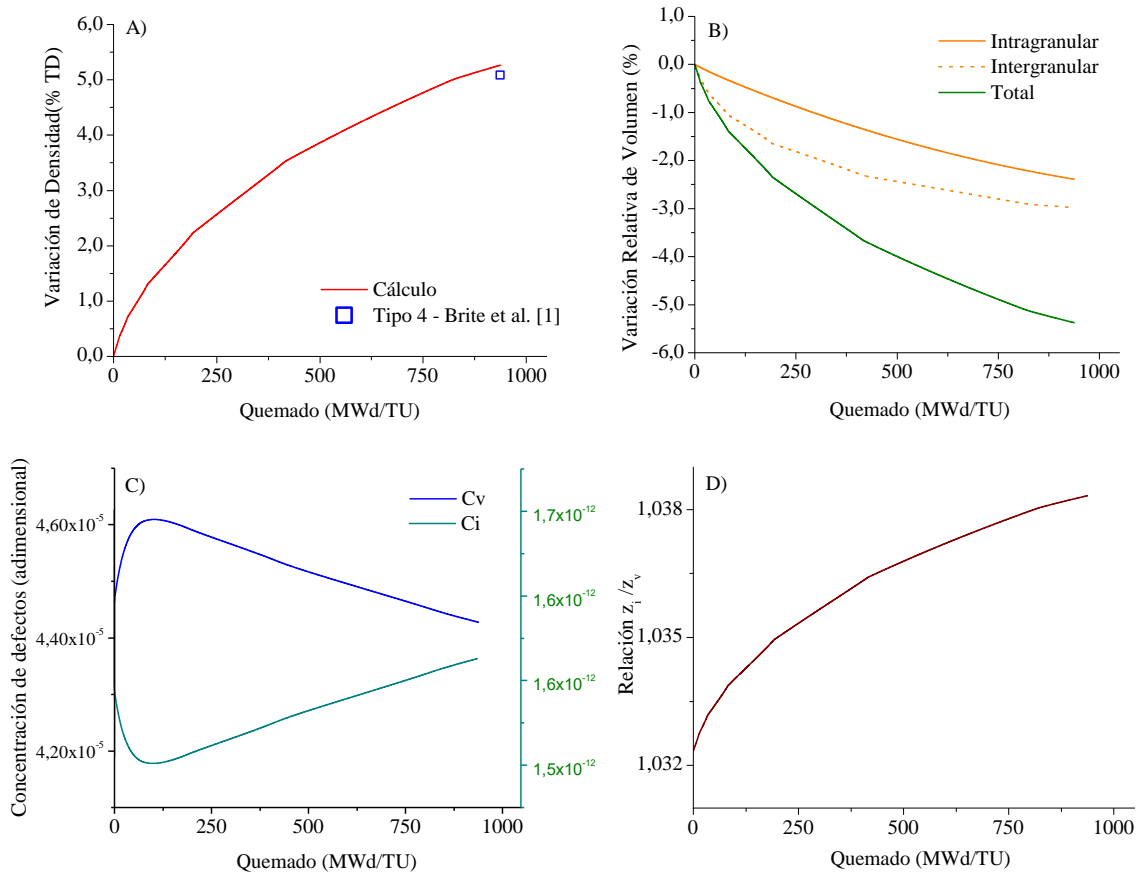


Figura 5.8 – Resultados de la simulación de un combustible Tipo 4 sometido a irradiación con una tasa de fisión de 1.41×10^{13} (fis/cm³s) durante 446 horas. A) Densificación en función del quemado y su comparación con datos experimentales informados por Brite et al. [1]. B) Variación relativa del volumen para porosidad intra e intergranular y total. C) Evolución de la concentración de defectos puntuales. D) Variación de la relación entre los factores de aivez de defectos por dislocaciones.

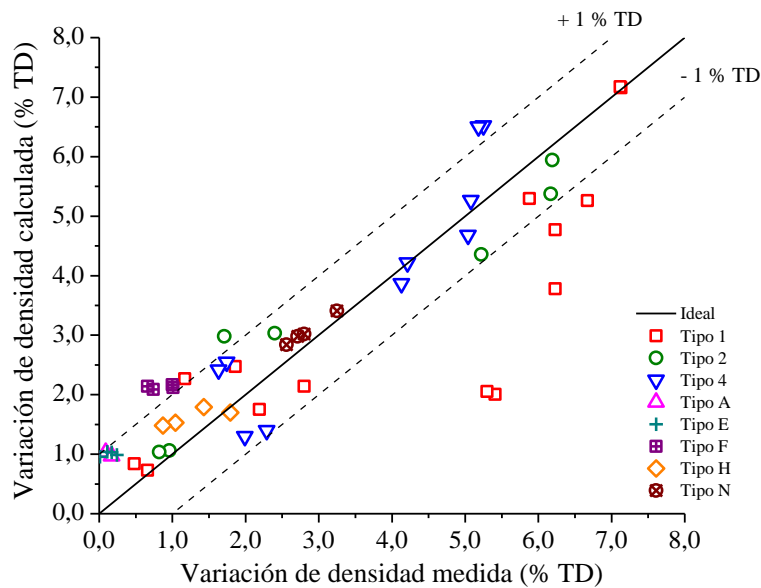


Figura 5.9 – Comparación entre la densificación calculada y medida experimentalmente [1] que alcanzan muestras con diversas microestructuras sometidas a irradiación durante 446 y 1629 h.

Además, el modelo se probó en microestructuras que se listan en la Tabla 5.3, para las cuales se cuenta con información limitada acerca de la distribución inicial de poros. Para estas muestras solo se tuvo información de la distribución de poros mayores a 0.50 μm de radio ya que se midieron por microscopía óptica. Para el combustible GKO la densidad medida por inmersión en agua indica una porosidad promedio de 5.65 % y la medida por microscopía fue de 2.1%. Entonces, se supuso que la diferencia corresponde a la porosidad menor a 0.50 μm y que la mediana en volumen para dicha porosidad fue de 0.30 μm debido a que es un valor recurrente en el resto de las microestructuras. Similarmente, para el combustible Tipo M, se consideró que la porosidad correspondiente a poros menores a 0.50 μm es de 2.40 % y que la mediana en volumen del radio de 0.30 μm . Para los combustibles tipo IU se consideró que la contribución a la porosidad total de los poros menores a 0.50 μm fue insignificante dado que los valores medidos por microscopía y por inmersión en agua son comparables.

En términos generales, estas consideraciones son meras aproximaciones ya que ambas técnicas para medir la porosidad, si bien en la mayoría de los casos arrojan resultados comparables, esto no siempre ocurre, probablemente debido a la existencia de inhomogeneidades en la muestra cuando se toman las ceramografías para realizar el análisis estadístico del conteo de poros.

Tabla 5.3 – Descripción de las microestructuras con información limitada acerca de la distribución de poros informadas por Brite et al. [1]

Tipo de Combustible	Radio promedio de grano (μm)	Porosidad (%)		Mediana en volumen del radio de los poros (μm)	
		< 0,50 μm	> 0,50 μm	< 0,50 μm	> 0,50 μm
GKO	5.00*	3.55*	2.10	0.30*	0.80
IU	10.00*	-	5.70	-	17.00
M	5.00*	2.40*	2.90	0.30*	1.60

* Valores adoptados en este trabajo

La Figura 5.10 muestra la comparación entre los datos experimentales y las predicciones del cambio de densidad de muestras irradiadas durante 1629 horas hasta alcanzar quemados entre 1000 y 2500 MWd/tU. Para las muestras con microestructuras GKO y M se obtuvo un buen ajuste entre los cálculos realizados con el modelo y los valores medidos. Para las muestras Tipo IU la densificación calculada fue prácticamente cero, mientras que las medidas estuvieron entre 0.1 y 0.7 % TD. Esto puede deberse a que para IU no se consideraron poros pequeños, que pueden contribuir a cierto grado de densificación.

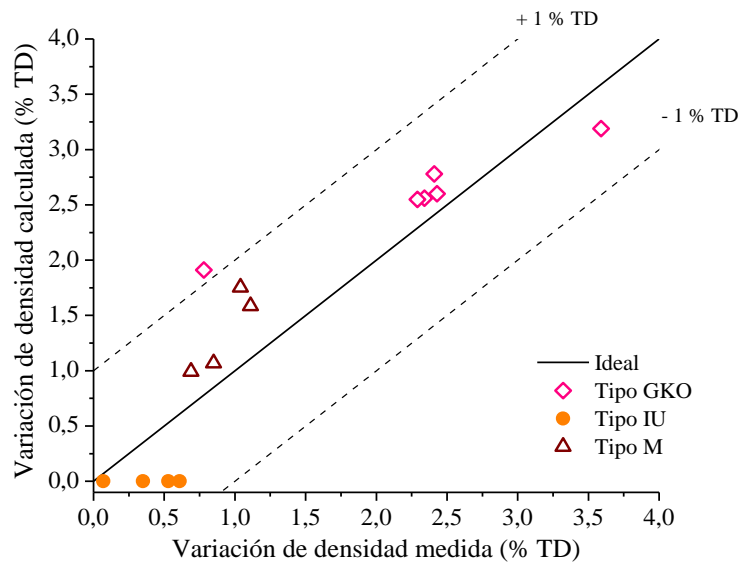


Figura 5.10 – Comparación entre la densificación calculada y medida experimentalmente [1] para muestras de la Tabla 5.3

En las primeras pruebas que se realizaron con el modelo de densificación de combustibles bajo irradiación se obtuvieron resultados satisfactorios para la mayoría de los casos analizados que corresponden a combustibles que presentaron un cambio de densidad positivo durante los experimentos. Las desviaciones que se observaron pueden deberse a las suposiciones del modelo para predecir la porosidad inicial de los combustibles y a no haber tenido en cuenta el gradiente térmico en la pastilla, entre otros fenómenos. Algunos combustibles, denominados “estables”, presentaron un cambio de densidad próximo a cero o negativo. Esto no se pudo reproducir correctamente mediante el modelo, posiblemente debido a que no se consideró el *swelling* debido a los productos de fisión sólidos y/o gaseosos.

5.4 Resultados de DIONISIO incorporando el modelo térmico de densificación

Para incorporar al código DIONISIO el modelo térmico de densificación presentado en el Capítulo 3, se desarrolló un nuevo módulo denominado DIONISIO FEM. Esta versión del código emplea la estructura general de DIONISIO [4, 5] para resolver un sistema de ecuaciones diferenciales, en un dominio determinado, mediante el método de elementos finitos. El propósito es simular en forma tridimensional el cambio dimensional que sufre una pastilla combustible cuando es sometida a un ciclo térmico en un horno. Primero se resuelve la ecuación de difusión del calor a partir de una historia térmica que

el código lee como dato de entrada o construye a partir de la historia de potencia. Dado que no existe fuente interna de generación de calor, la temperatura de contorno se convierte en la temperatura de toda la pastilla, con la cual, en cada paso de tiempo, el código resuelve el sistema de ecuaciones en estado estacionario en el dominio discretizado. Con la misma discretización y con los resultados del problema térmico, se resuelve el problema de tensión-deformación en cada paso de tiempo. Finalmente, con los resultados de las deformaciones se puede calcular el cambio relativo de volumen y el aumento de densidad de la pastilla.

En el análisis de la deformación de la pastilla combustible se consideran los regímenes elástico y plástico, incluyendo la expansión térmica, el crecimiento de los granos y la densificación térmica. Cuando se eleva la temperatura de una pastilla, los poros de fabricación tienden a reducir sus tamaños provocando un aumento en la densidad del combustible. Por otro lado, la dilatación térmica juega un rol contrario en las etapas de calentamiento. Al finalizar el ciclo térmico, cuando la temperatura vuelve a su valor inicial, la contribución de la dilatación térmica desaparece y el efecto observado es de densificación. Además, para temperaturas elevadas, el combustible experimenta un crecimiento de grano apreciable que debe tenerse en cuenta para evaluar correctamente la cinética de los defectos en el modelo [6]. El crecimiento de grano equiaxial se calcula mediante [6]:

$$\frac{dD_g}{dt} = K_g \left(\frac{1}{D_g} - \frac{1}{D_{lim}} \right) \quad (5.3)$$

donde, K_g es la constante de velocidad y D_{lim} es el tamaño de grano límite que depende de la temperatura, tal que:

$$K_g = 5.24 \times 10^7 \exp(-2.67 \times 10^5 / RT) \quad [\mu\text{m}^2/\text{h}] \quad (5.4)$$

$$D_{lim} = 2.23 \times 10^3 \exp(-7620/T) \quad [\mu\text{m}] \quad (5.5)$$

donde $R = 8.314 \text{ J/K mol}$ y T es la temperatura absoluta.

El nuevo módulo del código DIONISIO tiene en cuenta los fenómenos enunciados anteriormente. La historia térmica provee las condiciones de contorno del combustible, considerando tanto las etapas de calentamiento y enfriamiento como el tramo estacionario a la temperatura nominal del ensayo. De acuerdo a los experimentos de re-sinterizado realizados por Brite et al. [1], por encima de 1300 °C la densificación es significativa, particularmente para combustibles con granos y poros pequeños.

DIONISIO FEM se utilizó para simular los experimentos de re-sinterizado reportados por Brite et al. [1]. En ellos, las muestras se calientan y enfrían a una velocidad de 200 °C/h hasta alcanzar temperaturas entre 1473 y 1973 K, siguiendo 3 ciclos térmicos.

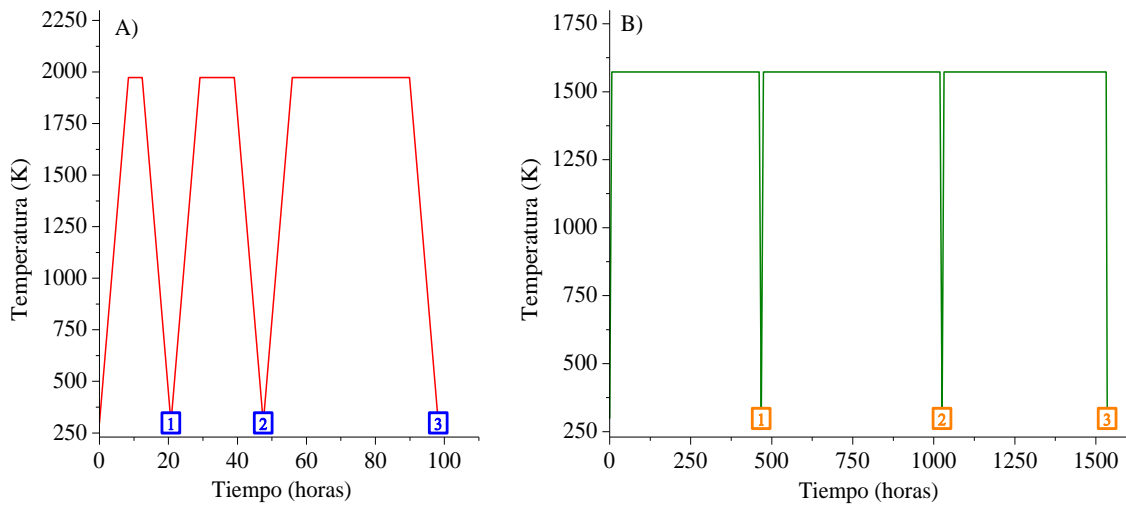


Figura 5.11 – Ejemplos de historias térmicas en los experimentos de re-sinterizado informados por Brite et al. [1]. En A) la temperatura del tramo estacionario alcanza los 1973 K y en B), es de 1573 K. Los puntos marcados como 1, 2 y 3 indican los tiempos en los que se midió la densidad.

En la Figura 5.11 se muestran dos ejemplos de las historias térmicas utilizadas en los ensayos de re-sinterizado realizados por Brite et al. [1]. En A) se muestra una sucesión de ciclos térmicos que alcanzan una temperatura de 1973 K. Los puntos marcados como 1, 2 y 3, corresponden a los instantes en que se toman las medidas de densidad de modo tal que el tiempo transcurrido a la temperatura máxima es de 4, 14 y 48 horas, respectivamente. Este tipo de historia térmica se aplicó también para los ensayos que alcanzaron 1873 y 1773 K. Análogamente, en B) se muestran los ciclos térmicos aplicados hasta alcanzar 1573 K, donde los puntos 1, 2 y 3 corresponden a una permanencia a la temperatura máxima de 455, 1000 y 1500 horas, respectivamente. Una historia térmica similar se empleó para los experimentos a 1473 K.

Durante las pruebas realizadas con DIONISIO FEM se obtuvieron valores de densificación menores que los calculados previamente en la Sección 5.2, posiblemente debido a la interacción de las solicitaciones mecánicas en la pastilla y a la incorporación del modelo de crecimiento de grano. Entonces, similarmente a lo realizado en la Sección 3.7, se llevó a cabo un nuevo ajuste de los coeficientes de difusión empleando los datos experimentales de los combustibles Tipo 4. Los nuevos coeficientes de difusión utilizados en DIONISO FEM son:

$$D_U = 4.3 \times 10^{-8} \exp\left(-\frac{3.79[eV]}{kT}\right) \text{ (m}^2/\text{s)} \quad (5.6)$$

$$wD_{U_{BG}} = \begin{cases} 3.07 \times 10^{-9} \exp\left(-\frac{3.05[eV]}{kT}\right) & T < 1973 \text{ K} \\ 5.19 \times 10^{-9} \exp\left(-\frac{2.03[eV]}{kT}\right) & T \geq 1973 \text{ K} \end{cases} \text{ (m}^3/\text{s)} \quad (5.7)$$

En la Figura 5.12 se observan los resultados de la simulación de una pastilla combustible Tipo 4, con 7.03 % de porosidad inicial, sometida a un experimento de re-sinterizado a 1973 K y alcanzando 48 horas de permanencia a la temperatura indicada. En A) se muestra la evolución del cambio de densidad que sufre la pastilla durante todo el tratamiento y en B), una ampliación del primer ciclo del tratamiento térmico en donde las líneas punteadas indican comienzo y fin del tiempo de permanencia. En general, durante las rampas de calentamiento y enfriamiento se observan cambios de densidad debido a la dilatación térmica del material. Sin embargo, en el primer calentamiento, se muestra que antes de llegar a la temperatura máxima, la densificación supera en magnitud a la dilatación térmica y se tiene un aumento de densidad significativo a partir de los 1700 K, aproximadamente, que puede atribuirse a la rápida eliminación de la porosidad de menor tamaño. Durante los sucesivos tiempos de permanencia, la densidad aumenta, pero a una velocidad mucho menor que en la primera etapa del tratamiento, de modo que los calentamientos y enfriamientos posteriores no aportan significativamente a la densificación. Esto quiere decir que, para esta microestructura, que se compone de granos y poros pequeños, durante las primeras horas del tratamiento térmico se produce prácticamente una saturación en la capacidad de reducción de poros. Además, los resultados experimentales al final de cada ciclo muestran un buen acuerdo con las simulaciones que presentaron una desviación relativa menor que el 10 % del valor experimental. En la Figura 5.12 C) se muestra la evolución de la porosidad del combustible en función del tiempo. En ella se puede observar el claro descenso de la porosidad durante la primera etapa de calentamiento de la muestra y la simulación realizada presenta muy buen acuerdo con los datos experimentales. En D) se observa la evolución del radio promedio de grano. Si bien el modelo de crecimiento de grano predice un gran aumento en el tamaño, el valor calculado es aproximadamente la mitad del valor medido. A pesar de estos apartamientos, los resultados en general son satisfactorios.

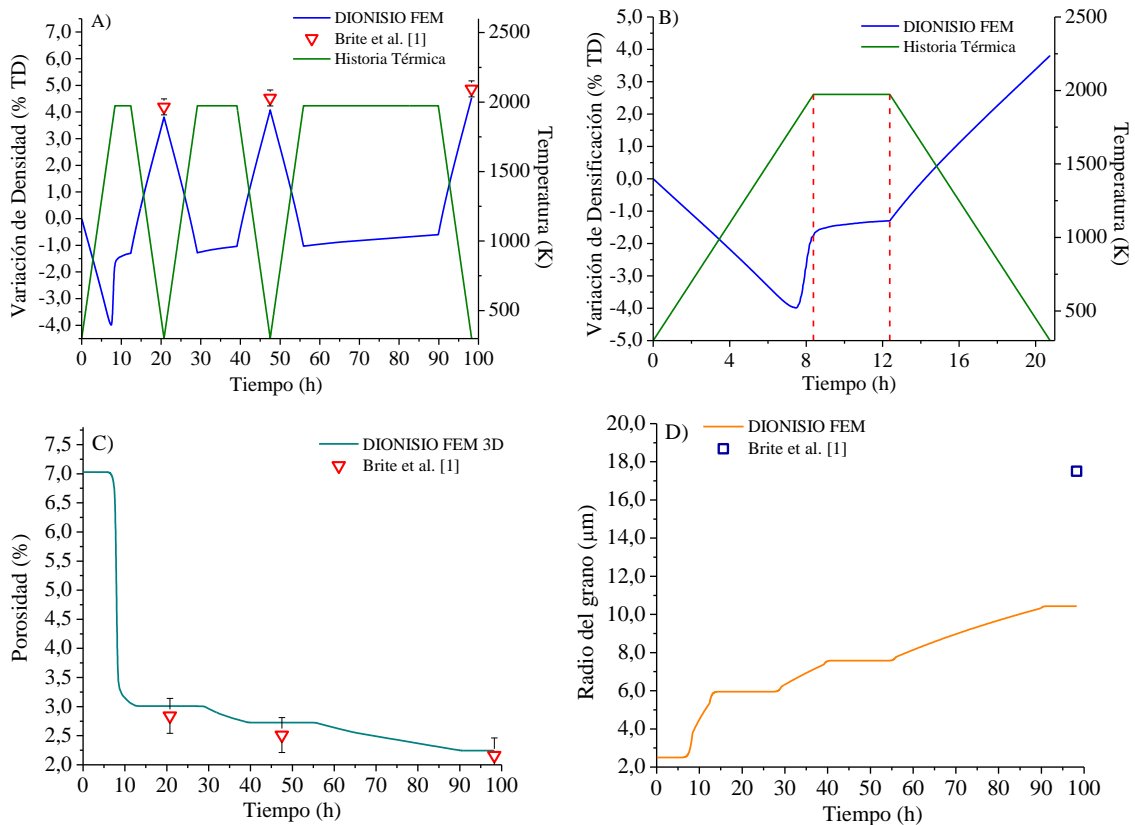


Figura 5.12 – Simulación de un combustible Tipo 4 sometido a un ensayo de re-sinterizado a 1973 K y su comparación con medidas experimentales. A) Variación de la densidad e historia térmica durante los tres ciclos que componen al ensayo. B) Variación de la densidad para el primer ciclo térmico del ensayo. C) Evolución de la porosidad en función del tiempo. D) Crecimiento del tamaño promedio del grano en función del tiempo.

En la Figura 5.13 se observan los resultados de la simulación de una pastilla combustible Tipo N, con 5.28 % de porosidad inicial, sometida a un experimento de re-sinterizado a 1873 K y alcanzando 48 horas de permanencia a la temperatura indicada. Esta microestructura presenta granos con un radio promedio de 2.00 μm y mediana total en volumen del radio de aproximadamente 0.20 μm , similar a la que presenta el combustible Tipo 4. En A) se observa la evolución del cambio de densidad de la pastilla durante los tres ciclos que componen al tratamiento térmico. En B) se muestra una ampliación del primer ciclo, en donde las líneas punteadas indican comienzo y fin del tiempo de permanencia. Durante el primer calentamiento se produce una disminución de la densidad por dilatación térmica y, al alcanzar una temperatura de 1700 K, el efecto de la densificación es dominante, aunque en menor medida que en caso mostrado en la Figura 5.12. Dado que las microestructuras Tipo 4 y N son similares, el menor efecto de la rampa de calentamiento se debe casi exclusivamente a que la temperatura de permanencia es menor que en el caso anterior. Los sucesivos calentamientos y

enfriamientos tienen un efecto despreciable. La comparación de las simulaciones con los resultados experimentales al final de cada ciclo muestra un buen acuerdo.

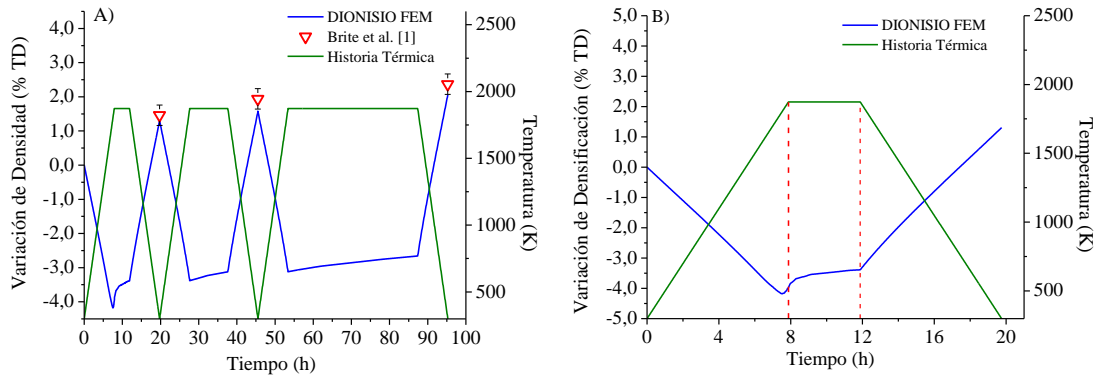


Figura 5.13 – Simulación de un combustible Tipo N sometido a un ensayo de re-sinterizado a 1873 K y su comparación con medidas experimentales. A) Variación de la densidad durante los tres ciclos que componen al ensayo. B) Variación de la densidad para el primer ciclo térmico del ensayo.

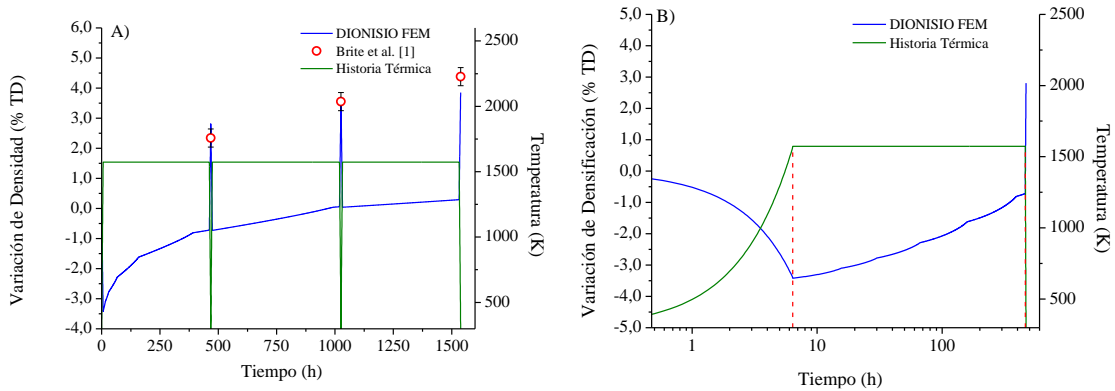


Figura 5.14 – Simulación de un combustible Tipo 2 sometido a un ensayo de re-sinterizado a 1573 K y su comparación con medidas experimentales. A) Variación de la densidad durante los tres ciclos que componen al ensayo. B) Variación de la densidad para el primer ciclo térmico del ensayo.

Similarmente a lo mostrado anteriormente, en Figura 5.14 se encuentran los resultados de la simulación de una pastilla combustible Tipo 2, con 10.47 % de porosidad inicial, sometida a un experimento de re-sinterizado a 1573 K y alcanzando 1500 horas de permanencia a la temperatura indicada. En A) se observa la historia térmica y la evolución del cambio de densidad de la pastilla durante los tres ciclos que componen al tratamiento térmico y en B), una ampliación del primer ciclo, en donde las líneas punteadas indican comienzo y fin del tiempo de permanencia. En este caso y otros similares, el calentamiento y enfriamiento de las muestras no aportan de manera apreciable a la densificación del material debido a la baja temperatura que alcanza el ensayo. Aproximadamente la mitad del cambio total de densidad ocurre durante las primeras 455 horas de tratamiento, mientras que para alcanzar su valor final necesita 1045 horas más.

Como se explicó previamente, los poros más pequeños disminuyen su volumen en primer lugar, mientras que el resto necesita mayores tiempos ya que la velocidad de densificación es inversamente proporcional al tamaño de los poros.

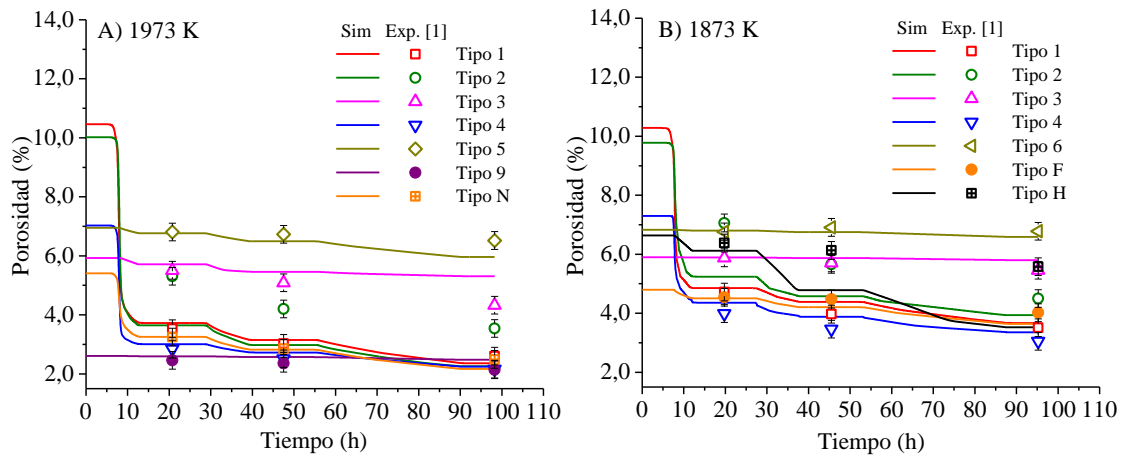


Figura 5.15 – Evolución de la porosidad para distintos combustibles sometidos a ensayos de re-sinterizado a 1973 y 1873 K. En línea llena se indican las simulaciones y en puntos los datos experimentales. [1]

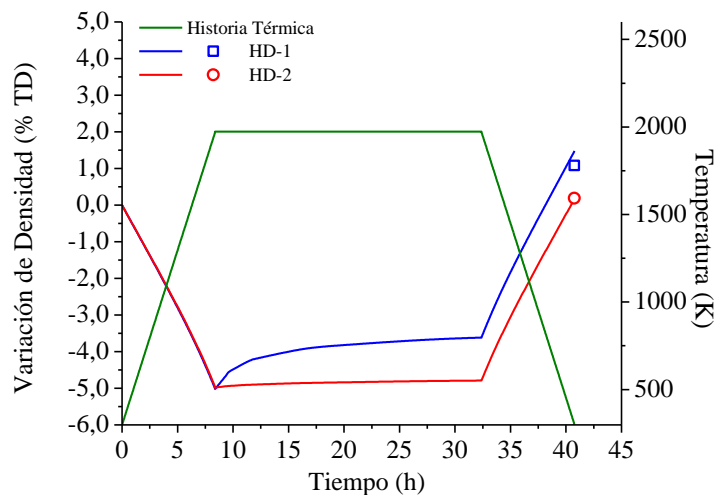


Figura 5.16 – Resultados de la simulación de combustibles con distintas microestructuras sometidos a un recocido a 1973 K. Las líneas llenas corresponden a los resultados de DIONISIO FEM, mientras que los puntos son los datos experimentales [3]

La Figura 5.15 muestra la evolución de la porosidad de fabricación durante un ensayo de re-sinterizado para distintos combustibles sometidos a una historia térmica similar a la de la Figura 5.11 A), con temperaturas nominales de 1873 y 1973 K. Las microestructuras involucradas tienen una gran variedad de tamaños de granos, de poros y porosidad inicial. En algunos casos se notan apartamientos entre el cálculo y la medida experimental, en particular para los combustibles Tipo 2 y H. Esto puede deberse a que la distribución

inicial de porosidad no haya tenido una buena representación a través de la simulación. Sin embargo, en general, se observa un buen acuerdo entre las simulaciones y los datos experimentales.

En la Figura 5.16 se muestran los resultados de las simulaciones de los ensayos de re-sinterizado a 1973 K durante 24 horas de permanencia para las microestructuras HD-1 y HD-2. En línea llena se muestran los resultados de DIONISIO y los puntos son los resultados experimentales medidos por Harada & Doi [3], obteniendo un buen ajuste entre los mismos.

En la Tabla 5.4 se observa una comparación para el radio promedio de grano obtenido por medio de la simulación con el modelo incorporado en DIONISIO FEM y los datos experimentales reportados por Brite et al. [1]. El modelo sugerido por Ainscough et al. [6] es válido en el rango de temperaturas de 1573 – 1773 K. Esto podría explicar la diferencia entre los valores calculados y los medidos. Además, estas diferencias podrían explicar ciertos desacuerdos que existen en algunos cálculos de densificación, en particular para las microestructuras Tipo 2 y H.

Tabla 5.4 – Comparación entre las simulaciones y los datos experimentales para el crecimiento de grano de algunos combustibles [1].

Tipo	R _g inicial (µm)	R _g final (µm)							
		1573 K – 1500 h		1873 K – 14 h		1873 K – 48 h		1973 K – 48 h	
		Exp.	Sim.	Exp.	Sim.	Exp.	Sim.	Exp.	Sim.
1	1.50	3.50	6.01	8.50	4.38	11.00	6.53	16.50	10.32
2	2.00	3.00	6.07	10.50	4.47	10.50	6.56	11.50	10.05
3	7.00	-	-	-	-	-	-	9.00	11.51
4	2.50	5.00	6.14	9.00	4.81	10.50	6.79	17.50	10.43
6	11.00	-	-	-	-	-	-	11.5	13.52

A pesar de ciertas desviaciones observadas, en general, los resultados obtenidos con DIONISIO FEM tienen buen acuerdo con resultados experimentales de ensayos de re-sinterizado en muestras con una gran variedad de microestructuras obtenidos por distintos autores, por lo que el comportamiento del código es satisfactorio.

5.5 Resultados de DIONISIO incorporando el modelo de densificación de pastillas combustibles bajo irradiación

Se empleó el código DIONISIO en su versión en tres dimensiones para simular el comportamiento de un combustible sometido a irradiación. En el análisis de la deformación de la pastilla combustible se consideraron los regímenes elástico y plástico, incluyendo la expansión térmica, el hinchamiento, la densificación y el crecimiento de los granos, entre otros fenómenos que ocurren al irradiar un combustible. El efecto de los gases de fisión, principalmente Xe y Kr, se tuvo en cuenta en el código empleando un modelo semi-empírico presentado por Williamson [7].

Las simulaciones se realizaron a partir de los datos proporcionados por Brite et al. [1], para distintas microestructuras y condiciones de irradiación. Como no se contó con la historia de potencia detallada, para cada caso se impuso una historia tal que el valor medio de la potencia fuera igual al valor proporcionado por los autores.

En la Sección 4.6 se realizó el ajuste de los parámetros del modelo de irradiación. Debido a que los valores de los coeficientes de difusión cambiaron en DIONISIO FEM, se hizo un reajuste de los parámetros, de manera similar a lo realizado anteriormente. Los nuevos parámetros encontrados son $Y_{vi} = 4.4 \times 10^5$ y $\eta = 600$, y resultaron levemente distintos a los del ajuste previo.

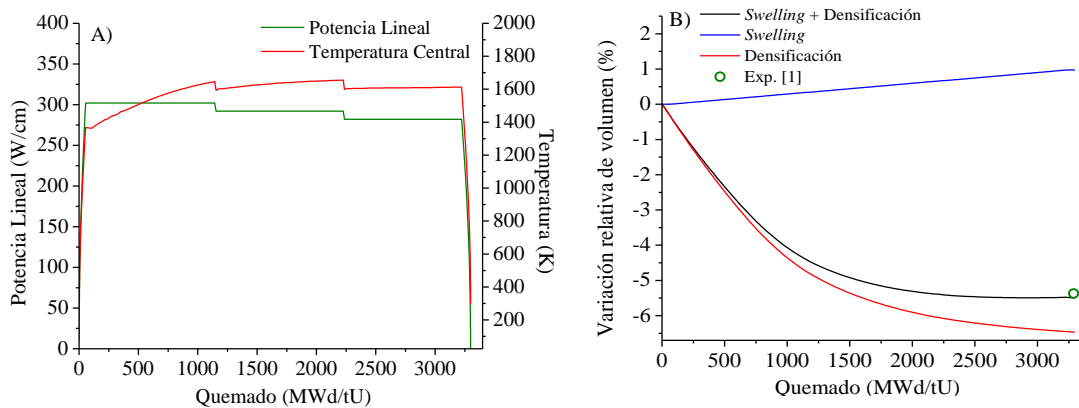


Figura 5.17 – Simulación de un combustible Tipo 4 sometido a irradiación hasta alcanzar 3300 MWd/tU. A) Historia de potencia que se utilizó en la simulación junto a la evolución de la temperatura central de la pastilla. B) Variación de volumen y densificación

En la Figura 5.17 se muestran los resultados obtenidos a partir de una simulación de un combustible Tipo 4 con 7,4 % de porosidad inicial sometido a irradiación durante 1629 horas hasta alcanzar un quemado de 3300 MWd/tU. En A) se observa la historia térmica utilizada durante el cálculo numérico. La historia de potencia se eligió de modo que la potencia lineal media sea 291 W/cm, aproximadamente, según datos informados en Brite

et al. [1] y para no exceder una temperatura de 1673 K, por encima de la cual el *swelling* se incrementa. Se puede observar que, para los tramos de potencia constante, la temperatura se incrementó. Esto se debe a que, debido a la densificación que se produce al avanzar el quemado, el radio de la pastilla disminuye, aumentando el *gap* y, en consecuencia, se dificulta la extracción del calor por el refrigerante. En B) se observa la variación volumétrica debida al *swelling*, a la densificación y la superposición de ambos efectos. El hinchamiento calculado se encuentra alrededor de 1%, lo cual tiene buen acuerdo con el valor estimado en el trabajo de Brite et al. [1] que fue 0.7%. En comparación con el valor experimental, la simulación logró un buen resultado.

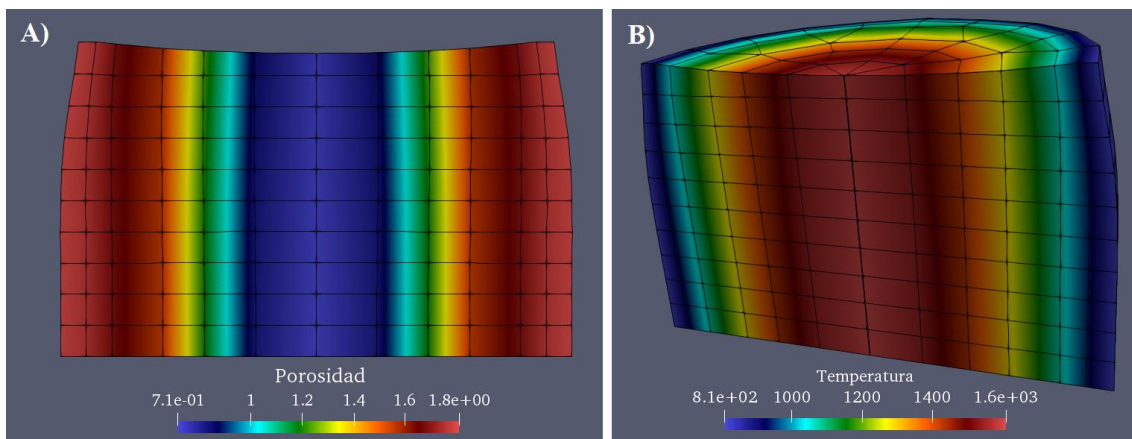


Figura 5.18 – A) Distribución de la porosidad y B) Temperatura en media pastilla para un combustible Tipo 4 luego de una irradiación con una potencia lineal media aproximada de 291 W/cm.

En la Figura 5.18 A) se muestra la distribución de porosidad remanente de fabricación y en B) la distribución de temperaturas cuando un combustible Tipo 4 es irradiado hasta alcanzar un quemado de 2200 MWd/tU. En esta figura se muestra la mitad de una pastilla combustible, en la cual los desplazamientos fueron ampliados por un factor de diez (10) para que las diferencias geométricas sean apreciables. La porosidad en el centro de la pastilla resultó menor que en la superficie, lo cual está relacionado con el fuerte gradiente térmico en dirección radial que se desarrolla por la baja conductividad térmica del UO_2 . Es importante notar que este efecto no fue tenido en cuenta cuando se hicieron las primeras pruebas del modelo de densificación. Los valores de temperaturas alcanzados son consistentes con los reportados por los autores del experimento, los cuales estimaron una temperatura central máxima de 1603 K y, en la superficie, de 823 K. La geometría inicial de la pastilla es cilíndrica con 0.92 cm de diámetro y 1.02 cm de altura. A medida que avanza el quemado en la pastilla, debido a la rápida disminución de la porosidad y

las solicitaciones mecánicas se produce una contracción mayor en la zona superior e inferior que en el centro.

En la Figura 5.19 se presenta la comparación entre el modelo simple que se usaba hasta el momento en DIONISIO y el incorporado en este trabajo, junto con el valor experimental obtenido luego de la irradiación de distintos combustibles. Los combustibles Tipo F, H y GKO se irradiaron en condiciones comparables, donde la potencia lineal promedio fue de 228 W/cm, aproximadamente, durante 1629 horas, mientras que para el combustible Tipo 4 la potencia línea fue de 291 W/cm y la duración del ensayo fue la misma que en los casos anteriores. Se puede observar un buen acuerdo entre el valor simulado con el nuevo modelo y el valor experimental para los combustibles Tipo 4 y GKO, mientras que para los Tipo F y H existen desviaciones que, no obstante, no superan el 0.7%. Sin embargo, en general, el nuevo modelo predice un valor más cercano al experimental para los casos mostrados. Por otro lado, en los casos simulados con el modelo previo de DIONISIO, el efecto del *swelling* comienza a notarse a partir de los 1000 MWd/tU, mientras que, con el desarrollado en este trabajo, la densificación sigue siendo dominante hasta alrededor de los 3000 MWd/tU, lo cual es consistente con los datos experimentales y las suposiciones realizadas por Brite et al. [1].

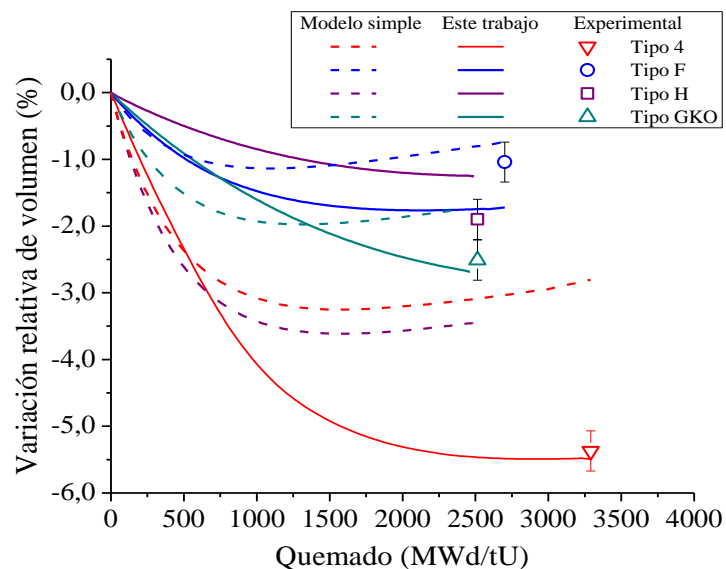


Figura 5.19 – Resultados de las simulaciones realizadas con el nuevo modelo incorporado en DIONISIO (línea llena), el modelo previo de DIONISIO (línea punteada) y sus comparaciones con datos experimentales para distintos combustibles [1].

Bibliografía

- [1] D. W. Brite, J. L. Daniel, N. C. Davis, M. D. Freshley, P. E. Hart, and R. K. Marshall, "EEI/EPRI Fuel Densification Project," 1975.
- [2] M. D. Freshley, D. W. Brite, J. L. Daniel, and P. E. Hart, "Irradiation-induced densification of UO₂ pellet fuel," *J. Nucl. Mater.*, vol. 62, no. 2–3, pp. 138–166, 1976.
- [3] Y. Harada and S. Doi, "Irradiation Behavior of Large Grain UO₂ Fuel Rod by Active Powder," *J. Nucl. Sci. Technol.*, vol. 35, no. 6, pp. 411–418, 1998.
- [4] A. Soba and A. Denis, "Simulation with DIONISIO 1.0 of thermal and mechanical pellet-cladding interaction in nuclear fuel rods," *J. Nucl. Mater.*, vol. 374, no. 1–2, pp. 32–43, 2008.
- [5] A. Soba and A. Denis, "DIONISIO 2.0: New version of the code for simulating a whole nuclear fuel rod under extended irradiation," *Nucl. Eng. Des.*, vol. 292, pp. 213–221, 2015.
- [6] J. B. Ainscough, B. W. Oldfield and J. O. Ware, "Isothermal grain growth kinetics in sintered UO₂ pellets," *J. Nucl. Mater.*, vol. 49, pp. 117–128, 1974
- [7] R. L. Williamson, "Enhancing the ABAQUS thermomechanics code to simulate multipellet steady and transient LWR fuel rod behaviour," *J. Nucl. Mater.*, vol. 415, pp. 74–83, 2011

6 Conclusiones

En este trabajo se desarrolló un modelo para predecir la evolución de la distribución de poros en una pastilla de UO_2 sometida a diferentes sollicitaciones térmicas y de irradiación.

En primer lugar, se elaboró una ley para describir la distribución de poros de fabricación a partir de los parámetros característicos de la microestructura, como tamaño promedio de grano y porosidad inicial. El modelo contempla la posibilidad de que la distribución sea mono o bimodal y que contenga poros intra e intergranulares. Su aplicación a distintas microestructuras condujo a buenos resultados en comparación con los datos experimentales de distintos autores.

Se presentó, asimismo, un modelo térmico de densificación que permite simular el comportamiento de un combustible sin irradiar durante un tratamiento puramente térmico. Estos ensayos son de gran ayuda para los fabricantes, ya que permiten determinar la capacidad de densificar que tienen los combustibles y se suelen usar como un estimador de la densificación que puede alcanzarse bajo irradiación, y así mejorar el diseño de los combustibles. El modelo se basa en la difusión de vacancias desde y hacia distintas fuentes y sumideros que se presentan en la microestructura, por ejemplo, poros, dislocaciones y bordes de grano. Los coeficientes de difusión en volumen y en borde de grano son parámetros fundamentales dentro del modelo, por lo que se realizó un ajuste de los mismos a partir de una extensa recopilación bibliográfica, utilizando datos experimentales de densificación de pastillas combustibles sometidas a ensayos de re-sinterizado. Además, se realizó un análisis paramétrico en términos de la temperatura y las características de la microestructura. En líneas generales se encontró que, a mayor temperatura, más alta es la velocidad a la que desaparecen, siendo más marcado el efecto térmico para temperaturas superiores a 1773 K. La densificación de los poros intergranulares resultó mayor que para los intragranulares a la misma temperatura debido a que la difusión en borde de grano es aproximadamente 10^5 veces mayor que la difusión en volumen. Se observó que, para temperaturas mayores a los 1873 K, la porosidad intergranular disminuye rápidamente en las primeras horas de tratamiento térmico alcanzando un valor de saturación. La distribución inicial de poros y la microestructura general son parámetros muy importantes para el proceso de densificación. Distribuciones

con poros mayores tienden a disminuir su tamaño de manera más lenta y, al aumentar el tamaño de grano, la velocidad a la que desaparecen los poros se reduce debido a que los defectos deben migrar distancias mayores para alcanzar los bordes de grano. El modelo térmico de densificación fue probado en un amplio rango de temperaturas, tiempos y variedad de microestructuras, alcanzando en general un comportamiento satisfactorio en comparación con los datos experimentales de distintos autores.

Se presentó un modelo de densificación de pastillas combustibles bajo irradiación que se basa en la difusión de defectos puntuales, vacancias e intersticiales, desde y hacia distintas fuentes y sumideros. Además, de la producción térmica de defectos, se consideró el efecto de emisión de vacancias luego de la interacción entre poros y fragmentos de fisión y la generación de defectos por irradiación de la red cristalina. Como incorporación, respecto a otros modelos de la literatura, se consideró el efecto de la interacción entre las dislocaciones y los defectos puntuales. En la mayoría de los modelos el factor de aidez de defectos por dislocaciones suele considerarse un valor constante, mientras que en este trabajo se lo calcula a partir de las constantes elásticas del material. Se encontró que la interacción entre dislocaciones e intersticiales es mayor que la que existe entre dislocaciones y vacancias, y que esta preferencia por los intersticiales aumenta en el tiempo a medida que la porosidad de fabricación va disminuyendo. A partir de datos experimentales se ajustaron dos parámetros importantes dentro del modelo: la cantidad de vacancias que se emiten en cada interacción entre un poro y un fragmento de fisión, y la cantidad de defectos puntuales que se crean por fisión. En el análisis paramétrico, tomando como variables, la temperatura y la microestructura para una tasa de fisión constante, se observó que, para poros intergranulares, al aumentar la temperatura la densificación resulta mayor, de manera similar a lo que ocurre en los recocidos isotérmicos. En cambio, para poros intragranulares, por debajo de 1573 K, la relación entre la densificación y la temperatura depende de la porosidad inicial. A partir de las simulaciones realizadas se pudo observar que el efecto de la irradiación es predominante a bajas temperaturas, ya que, para las temperaturas probadas, el efecto térmico fue despreciable. El modelo se probó en distintas condiciones térmicas, de irradiación y para una amplia variedad de microestructuras. En general, el comportamiento del modelo fue satisfactorio en comparación con los datos experimentales. Se observaron desviaciones entre moderadas y bajas, posiblemente atribuibles a las simplificaciones propias del modelo, que supone un grano esférico con una tasa de fisión constante y temperatura constante igual a la temperatura central de la pastilla.

Todos los modelos desarrollados fueron incluidos en el código DIONISIO para poder tener una descripción más realista de los fenómenos involucrados. Se desarrolló un nuevo módulo denominado DIONISIO FEM que permite tener en cuenta, además del modelo térmico de densificación, un modelo de crecimiento de grano, de expansión térmica y las sollicitaciones mecánicas que presenta el combustible al someterlo a un ciclado térmico. En esta versión, se consideraron las rampas de enfriamiento y calentamiento, que se habían despreciado hasta el momento. Estas nuevas consideraciones condujeron a reajustar los valores de los coeficientes de difusión, aunque los valores escogidos resultaron similares a los ajustados previamente. Si bien la predicción del tamaño de grano tuvo apartamientos moderados a altos, las simulaciones realizadas con DIONISIO FEM lograron buenos resultados respecto de los datos experimentales.

El modelo de densificación bajo irradiación fue incorporado a DIONISIO y con su versión en 3D se realizaron diversas simulaciones de experimentos de densificación. En líneas generales, se obtuvieron buenos resultados del código al compararlo con datos experimentales. Además, se realizó una comparación entre las simulaciones de DIONISIO obtenidas con el modelo de densificación anteriormente usado y la nueva versión. En general, esta última produce mejores resultados y permite describir con mayor detalle la evolución de la porosidad de fabricación del combustible nuclear en función del quemado del mismo.

A futuro, el comportamiento del modelo de densificación bajo irradiación debe ser evaluado en nuevas condiciones y sus resultados tendrán que ser comparados con datos proporcionados por otros autores, de modo de verificar su funcionamiento y reajustar sus parámetros para abarcar un rango más amplio de microestructuras y condiciones.

Publicación

- **“Model of nuclear fuel pellets densification under irradiation and isothermal conditions: Application to UO₂ fuels.”** M. E. Cazado y A. Denis, *Journal of Nuclear Materials*, Vol 510, pp 585-595, 2018

Presentaciones a reuniones y congresos nacionales e internacionales

- **“Evolución de la porosidad de pastillas combustibles por efecto térmico y de la irradiación.”** M. E. Cazado y A. C. Denis. Reunión Anual de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear 2017. 23 – 27 de octubre de 2017, Buenos Aires.
- **“Modelo de densificación de pastillas combustibles bajo irradiación.”** M. E. Cazado y A. Denis. XXIII Congreso de Métodos Numéricos y sus Aplicaciones, ENIEF 2017, La Plata, 7-11 noviembre de 2017.
- **“Fuel densification modeling under irradiation conditions.”** M. E. Cazado y A. Denis. International Young Nuclear Congress and Women in Nuclear, IYNCWiN 2018, San Carlos de Bariloche, 11-17 marzo de 2018.
- **“Últimos modelos incluidos en el código DIONISIO 2.3.”** M. E. Cazado, M. R. Lemes Lapasta, E. A. Bea, E. Goldberg, M. E. González, M. E. Loza Peralta, M. A. Togneri, A. Soba y A. Denis. Reunión Anual de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear 2018. 5 – 7 de diciembre de 2018, Buenos Aires.
- **“Modelo de densificación de pastillas combustibles: análisis paramétrico.”** M. E. Cazado y A. Denis. XII Congreso Argentino de Mecánica Computacional, MECOM 2018, San Miguel de Tucumán, 6-9 noviembre de 2018.
- **“Modelo de densificación de UO₂ dentro del código DIONISIO.”** M. E. Cazado, A. Soba y A. Denis. Trabajo aprobado para ser presentado en el XXIV Congreso sobre Métodos Numéricos y sus Aplicaciones ENIEF 2019, Santa Fe, Argentina, 5-7 noviembre de 2019.