



Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia
e lo sviluppo economico sostenibile



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Studio preliminare dell'interazione Fuel-Coolant in Reattori LFR: applicazione di un codice di calcolo

M. Mariani, E. Macerata, E. Mossini, M. Negrin, M. Giola



Report RdS/2012/064

STUDIO PRELIMINARE DELL'INTERAZIONE FUEL-COOLANT IN REATTORI LFR: APPLICAZIONE DI UN CODICE DI CALCOLO

M. Mariani, E. Macerata, E. Mossini, M. Negrin, M. Giola – CIRTEN Politecnico di Milano

Settembre 2012

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Area: Governo, gestione e sviluppo del sistema elettrico nazionale

Progetto: Nuovo nucleare da fissione: collaborazioni internazionali e sviluppo competenze in materia nucleare

Responsabile del Progetto: Mariano Tarantino, ENEA



CIRTEN

Consorzio Interuniversitario per la Ricerca Tecnologica Nucleare

POLITECNICO DI MILANO

DIPARTIMENTO DI ENERGIA, Sezione INGEGNERIA NUCLEARE-CeSNEF

Studio preliminare dell'interazione Fuel-Coolant in Reattori LFR: applicazione di un codice di calcolo

Autori

Mario Mariani

Elena Macerata

Eros Mossini

Maddalena Negrin

Marco Giola

CERSE-POLIMI RL 1451/2012

MILANO, Agosto 2012

Lavoro svolto in esecuzione dell'Attività LP3 - D2
AdP MSE-ENEA sulla Ricerca di Sistema Elettrico - Piano Annuale di Realizzazione 2011
Progetto 1.3.1 "Nuovo Nucleare da Fissione:
collaborazioni internazionali e sviluppo competenze in materia nucleare"

Indice

Indice	2
Sommario	3
<i>Introduzione</i>	4
Descrizione delle attività svolte e risultati	5
<i>Stato dell'arte</i>	5
<i>Costituenti del sistema oggetto di studio</i>	5
<i>Il coolant</i>	5
<i>Il cladding</i>	6
<i>Il fuel</i>	6
<i>Aspetti teorici</i>	7
<i>Sistemi oggetto di studio</i>	9
<i>Risultati</i>	10
SISTEMA 1	11
SISTEMA 2	13
<i>Metodo Ab-initio</i>	16
Conclusioni	18
Riferimenti bibliografici	19
Appendice	21
<i>Curriculum scientifico del Gruppo di Ricerca</i>	21



Sommario

L'attività di ricerca condotta dal Politecnico di Milano (PoliMi) si inserisce nella linea progettuale LP3 dedicata ai Reattori di IV Generazione, ed in particolare agli aspetti relativi alle interazioni *Fuel-Cladding-Coolant* (D.2).

Numerosi studi di letteratura hanno affrontato i problemi della compatibilità tra il piombo fuso e gli acciai impiegati per il *cladding* e delle conseguenti interazioni chimico-fisiche tra il *fuel* e il *cladding* (*fuel-cladding chemical interaction*, FCCI) sia in condizioni di normale funzionamento che in condizioni incidentali.

Scarse informazioni sono invece disponibili in caso di contatto tra il *fuel* e il *coolant* in seguito ad un evento di fessurazione della guaina: la conoscenza di ciò che potrebbe accadere in questa eventualità risulta quindi fondamentale al fine di prevedere l'evoluzione dell'evento e le conseguenze a cui potrebbe portare. L'attività di ricerca si è posta come obiettivo l'individuazione dei composti chimici che in prima battuta si possono formare da un punto di vista termodinamico in un sistema di cui sia nota la composizione chimica iniziale insieme alle condizioni operative di funzionamento. Analogamente è stata considerata anche la condizione incidentale *Unprotected Loss-of-Flow* (ULOF). Sono stati individuati diversi sistemi-studio costituiti da uno specifico combustibile (uranio metallico, ossido di uranio e MOX) e dal piombo fuso, per i quali sono stati ricercati in letteratura i dati termochimici necessari. È stato individuato e definito un volume di riferimento sulla base del quale sono stati stabiliti i dati in input. Quindi mediante l'utilizzo di un opportuno codice di calcolo opportunamente adattato, che minimizza l'energia libera di Gibbs del sistema, è stato possibile ottenere informazioni sull'equilibrio all'asintoto del sistema-studio, a prescindere dai fenomeni chimico-fisici e dalla loro cinetica.

In particolare, è stato verificato che nel sistema U-Pb a temperature variabili tra i 700 e i 1450 K (range che comprende le condizioni nominali e ULOF), si ha la completa interazione tra i componenti a dare i due composti intermetallici PbU e Pb₃U.

Al contrario, nel sistema UO₂-Pb nello stesso range di temperature, è stato invece verificato che la frazione finale di ciascun componente varia di poco rispetto al valore iniziale, suggerendo una minore reattività del sistema. A causa della scarsa disponibilità di dati termochimici sui composti intermetallici del plutonio, sono ancora in corso le ricerche volte a raccogliere i parametri necessari alle simulazioni e non sono ancora al momento disponibili risultati relativi ai sistemi-studio che lo contengono. Successivamente, saranno oggetto di approfondimento i sistemi-studio che tengono in considerazione i materiali della guaina e i prodotti di fissione formati in seguito al bruciamento.

In aggiunta, è stato proposto e avviato un interessante approccio teorico basato su metodi *ab-initio* che al momento è solo delineato e che necessita di un ulteriore sviluppo mirato a questo tipo di applicazione in ambito nucleare al fine di poter disporre di un'altra via per lo studio della problematica ed al contempo verificare la congruenza di risultati ottenuti seguendo approcci teorici diversi.



Introduzione

L'attività di ricerca condotta da PoliMi si inserisce nella linea progettuale LP3, dedicata ai Reattori di IV Generazione, ed in particolare nella macro-attività focalizzata sull'Analisi di sicurezza (D) affrontando aspetti relativi alle interazioni *Fuel-Cladding-Coolant* (D.2).

Nell'ambito dello sviluppo dei *Lead Fast Reactors* (LFR) la conoscenza e la comprensione delle interazioni che si possono verificare tra combustibile e refrigerante, in caso di evento incidentale che ne determina il contatto, è di fondamentale importanza al fine della valutazione dell'evoluzione dell'evento stesso che potrebbe portare al danneggiamento del combustibile. L'approfondimento di questi aspetti contribuisce attivamente a ridurre la probabilità di danneggiamento del combustibile, aumentando il grado di sicurezza e di affidabilità di questa tipologia di reattori. L'attività di ricerca si è quindi posta come obiettivo l'individuazione dei composti chimici intermedi che si possono formare da un punto di vista termodinamico in un sistema di cui sono note la composizione chimica iniziale e le condizioni operative di funzionamento. Un'analoga valutazione è stata effettuata per la condizione incidentale denominata ULOF (*Unprotected Loss-of-Flow*), derivante da una interruzione di funzionamento della circolazione forzata nel circuito primario. Noti i composti e le loro caratteristiche sarà possibile prevedere l'evoluzione dell'evento incidentale e sviluppare opportune soluzioni tecnologiche. Sono stati quindi individuati diversi sistemi-studio considerando i vari tipi di combustibile (uranio metallico, ossido di uranio e MOX) e il piombo fuso quale refrigerante. A seguito di una intensa ed attenta ricerca bibliografica, sono state formulate delle ipotesi sui possibili prodotti che si possono formare a partire dai costituenti in gioco. Mediante la consultazione di diversi Handbook, Database e pubblicazioni scientifiche sono stati recuperati i dati termochimici necessari alla valutazione in oggetto per tutti gli elementi e composti chimici considerati e sono state formulate delle ipotesi per quei dati che non è stato possibile reperire. L'utilizzo di un codice di calcolo opportunamente adattato che minimizza l'energia libera di Gibbs del sistema in esame, ha consentito di ottenere informazioni all'asintoto sull'equilibrio del sistema semplificato, a prescindere dai fenomeni chimico-fisici e dalla loro cinetica.

In aggiunta, è stato intrapreso ed avviato un approccio più teorico che si fonda sulla termodinamica chimica e sui metodi *ab-initio* per valutare inizialmente la eventuale solubilità del diossido di uranio nel piombo fuso.



Descrizione delle attività svolte e risultati

Stato dell'arte

Negli ultimi anni, a fronte di una crescente richiesta di energia, si registra un rinnovato interesse nello sviluppo di reattori nucleari innovativi appartenenti alla cosiddetta *Generation IV (Gen IV)* al fine di perseguire obiettivi di competitività economica, sicurezza, resistenza alla proliferazione, sostenibilità e riduzione della radiotossicità delle scorie [1]. Quest'ultimo aspetto si fonda sul possibile bruciamento dei Transuranici (*TRU*) attraverso uno spettro neutronico veloce e, quindi, mediante l'utilizzo di un refrigerante (*coolant*) caratterizzato da un limitato potere moderante [2].

Tra i sistemi più promettenti proposti dal *Generation IV International Forum* ci sono i reattori veloci refrigerati a piombo fuso (*Lead Fast Reactors, LFR*) [3, 4]. Sono sistemi molto versatili, caratterizzati da una elevata capacità di conversione, in grado di operare come *burner* per il bruciamento degli attinidi minori (*MA*) provenienti da reattori ad acqua leggera (*LWR*) e come *burner/breeder* utilizzando combustibili al Torio [5]. Sono caratterizzati da una elevata sicurezza intrinseca dovuta all'utilizzo del piombo quale refrigerante che garantisce una buona inerzia chimica [6]. Il principale limite di questo nuovo concetto di reattore è legato all'elevata corrosività del piombo nei confronti dei materiali strutturali, in particolare verso la guaina (*cladding*) che contiene il combustibile nucleare (*fuel*).

In letteratura sono presenti numerosi studi volti a verificare la compatibilità tra piombo fuso e acciai proposti per il *cladding* [7] sia in condizioni di normale funzionamento che di incidente severo, ma anche volti ad individuare soluzioni tecnologiche in grado di ridurre il fenomeno della corrosione [8, 9, 10, 11, 12]. Per quanto riguarda l'interazione tra il *fuel* e il *cladding*, diversi studi sono stati dedicati ad approfondire la valutazione della resistenza dell'elemento di combustibile a transitori di sovra-potenza, dove la mancanza di refrigerazione comporta un aumento della temperatura del *fuel* fino ad arrivare alla formazione di fasi eutettiche all'interfaccia *fuel/cladding* e alla perdita di integrità del *cladding* stesso. Tali studi hanno portato allo sviluppo di soluzioni tecnologiche in grado di controllare ed evitare le interazioni chimiche tra *fuel* e *cladding* (*fuel-cladding chemical interaction, FCCI*) come l'utilizzo di *fuel* in forma di lega U-Zr oppure l'introduzione di strati protettivi a base di Zr [13, 14].

Tuttavia, in seguito ad un evento di fessurazione della guaina il *fuel* e il *coolant* vengono inevitabilmente in contatto: la conoscenza di ciò che potrebbe accadere in questa eventualità permette di prevedere l'eventuale danneggiamento del combustibile. Peraltro, al momento, in letteratura non sono ancora disponibili studi che affrontino in maniera esaustiva questa problematica. Pertanto il presente lavoro si pone l'obiettivo di fornire un metodo capace di produrre informazioni e indicazioni utili per la comprensione di questa problematica che, sebbene affrontata in modo preliminare in questo contesto, potrà gettare le basi e fornire un valido supporto sia per lo sviluppo di nuovi metodi teorici di indagine che per le future campagne di misura e verifica sperimentale.

Costituenti del sistema oggetto di studio

Il *coolant*

Il refrigerante, nella condizione nominale di funzionamento, si trova ad una pressione di poco superiore a quella atmosferica. La minima temperatura di esercizio (superiore a 673 K) dipende da quella di fusione del piombo (600.6 K), mentre quella massima dev'essere limitata per via della forte corrosione che il metallo fuso, oltre gli 823 K, esercita sui materiali che costituiscono la guaina [15]. Per contenere tale fenomeno, alcuni studi suggeriscono di iniettare ossigeno nel piombo fuso (10^{-6} wt%) al fine di favorire la deposizione di un sottile strato di ossido sulle pareti del *cladding* [16]. Inoltre, la velocità del *coolant* deve essere mantenuta a valori inferiori a 2 m/s per evitare i problemi legati all'erosione del sistema.



Si considera l'uso di piombo in miscela isotopica naturale la cui composizione è riportata in Tabella 1. In alcune pubblicazioni scientifiche, si è preso in considerazione anche l'uso di piombo arricchito al 100% in Pb-208 per minimizzare l'assorbimento neutronico e favorire la riduzione della quantità di combustibile necessaria e quindi la riduzione delle dimensioni del *core* [17].

Tabella 1: Composizione isotopica naturale del Piombo [18].

PIOMBO	
Isotopo	at %
Pb-204	1,4
Pb-206	24,1
Pb-207	22,1
Pb-208	52,4

Ai fini delle valutazioni eseguite nel presente lavoro è stato necessario raccogliere i seguenti dati termodinamici relativi al piombo naturale: temperature, entalpie, energie libere di Gibbs, ed entropie di formazione e di transizione di fase, densità e calori specifici. È stato necessario ricercare gli stessi dati anche per tutti quei composti che il piombo potrebbe formare con gli elementi presenti nella guaina e nel combustibile, ivi compresi i prodotti di fissione, di attivazione e di decadimento. Tali informazioni sono state trovate nelle diverse fonti qui di seguito riportate e costituite principalmente da database di tipo termochimico:

- *Thermochemical Data of Pure Substances*, I. Barin[19];
- *NIST-Janaf Thermochemical Tables* [20];
- *SGTE data for pure elements*, A.T. Dinsdale [21];
- *Handbook on Lead-bismuth Eutectic Alloy and Lead Properties, Materials Compatibility, Thermal-hydraulics and Technologies* [22].

Il cladding

La guaina è costituita da un acciaio in grado di resistere a temperature di circa 800 K, in un ambiente fortemente corrosivo e caratterizzato da un elevato flusso neutronico. Il materiale di riferimento è l'acciaio ferritico T-91, la cui composizione chimica è riportata in Tabella 2.

Tabella 2: Composizione chimica dell'acciaio T-91 (in wt%) [23].

	Ferro	Cromo	Molibdeno	Manganese	Silicio	Vanadio
Min	Bilanciato	8,00	0,85	0,30	0,20	0,18
Max		9,00	1,00	0,60	0,50	0,25
Tracce di	Nichel, Vanadio, Carbonio, Niobio, Alluminio, Fosforo, Azoto e Zolfo (meno del 0,13 wt%)					

Le caratteristiche meccaniche e termodinamiche di questo tipo di acciaio sono note da letteratura [24, 25].

Il fuel

Il tipo di combustibile nucleare considerato per i *LFR* è una miscela di ossidi misti di uranio e plutonio (*MOX*), comunemente indicato con la formula: $U_{1-y}Pu_yO_2$. L'arricchimento in plutonio è eseguito rispettando la proporzione $Pu:U=y:1$ dove y deve essere compreso tra 0,14 e 0,2.

La Tabella 3 riporta la tipica composizione isotopica del *fuel*.



Tabella 3: Composizione isotopica del *fuel* [16].

PLUTONIO		URANIO	
Isotopo	wt %	Isotopo	wt %
Pu-238	2,332	U-234	0,003
Pu-239	56,873	U-235	0,404
Pu-240	26,997	U-236	0,010
Pu-241	6,105	U-238	99,583
Pu-242	7,693		

I dati termochimici relativi al *fuel* necessari per l'analisi svolta nel presente lavoro sono stati trovati nelle fonti sopra citate e in alcune pubblicazioni specifiche [26, 27, 28].

Aspetti teorici

Al fine di studiare dal punto di vista qualitativo i fenomeni che potrebbero verificarsi in seguito alla fessurazione della guaina che contiene il combustibile ed in particolare l'interazione chimica tra il *fuel* ed il *coolant*, è necessario partire da considerazioni di termodinamica chimica che consentono di determinare il raggiungimento di uno stato di equilibrio all'asintoto [29, 30]. Tale studio qualitativo preliminare costituisce la base per una successiva indagine quantitativa più dettagliata ed approfondita.

La valutazione dell'equilibrio di reazione per un sistema come quello in esame, multicomponente e costituito da più fasi, è possibile attraverso due diversi approcci.

Il primo approccio consiste nella risoluzione con il metodo di Gram-Schmidt di un sistema di equazioni non lineari che descrivono le relazioni di equilibrio per le reazioni linearmente indipendenti [31].

La funzione di stato termodinamica che descrive la spontaneità di trasformazioni chimiche è l'energia libera di Gibbs (G), espressa in funzione delle variabili di stato temperatura, pressione e composizione molare. Tale funzione è definita dall'Eq. 1:

$$G = H - T \cdot S$$

Eq. 1

dove $H(S, P, n)$ e $S(V, U, n)$ sono le funzioni di stato termodinamiche entalpia ed entropia e T la temperatura in K.

L'enunciato del Primo Principio della Termodinamica "l'energia di un sistema isolato è costante" consente di affermare che un sistema chimico-fisico isolato è all'equilibrio quando non compie lavoro, quindi quando è a temperatura e pressione costanti [32]. In forma differenziale (Eq. 2):

$$dG_{T,P} = 0$$

Eq. 2

Una generica reazione chimica può essere espressa nella forma concisa (Eq. 3):

$$\sum_{i=1}^N \nu_i A_i \rightleftharpoons 0$$

Eq. 3

dove A_i rappresenta il componente i e ν_i è il coefficiente stechiometrico del componente A_i . Quindi, dall'Eq. 4:



$$dG_{T,P} = \sum_{i=1}^N \left[\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P} dn_i \right] = \sum_{i=1}^N (\mu_i dn_i) = \sum_{i=1}^N (\mu_i \nu_i) d\lambda_i = 0$$

Eq. 4

dove μ_i è la funzione di Gibbs parziale molare (detta potenziale chimico) e λ_i è il grado di avanzamento; si conclude che la condizione di equilibrio consiste nell'uguaglianza dei potenziali chimici tra due diversi stati [31].

Tale *modus operandi* può essere esteso a sistemi multifase e multicomponente in cui avvengono più reazioni chimiche, portando, come anticipato sopra, ad un sistema di equazioni indipendenti non lineari. L'aspetto che rende difficilmente praticabile tale soluzione consiste nel fatto che si deve scrivere *a priori* la matrice di reazione, tenendo conto di tutti i composti che potrebbero formarsi.

Esiste tuttavia un secondo approccio più semplice e flessibile per studiare un sistema multicomponente e multifase, che consiste nell'individuare, a partire dalle concentrazioni iniziali dei diversi componenti, la composizione all'equilibrio termodinamico per una data temperatura e pressione. Questo può essere fatto indirettamente tramite la determinazione delle costanti di equilibrio come suggerito da Brinkley nel 1946 [33, 34], oppure direttamente calcolando il minimo dell'energia libera di Gibbs senza scrivere le equazioni chimiche, come proposto da White nel 1958 [35]. Il limite di tali metodologie consisteva però nel poter trattare una sola fase condensata. Nel 1971 Eriksson risolse parzialmente il problema rendendo possibile la gestione di più fasi condensate [36] e sviluppò un codice di calcolo, denominato SOLGASMIX, che consente di determinare l'equilibrio in un sistema contenente, oltre alle fasi condensate, anche le fasi liquide e gassose.

L'algoritmo di ottimizzazione utilizzato nel presente lavoro per minimizzare l'energia libera di Gibbs è un'evoluzione del metodo OPTNOV contenuto nel codice SOLGASMIX-PV, scritto nel linguaggio di programmazione FORTRAN 77. Si basa sui metodi del gradiente di Newton-Raphson e del confronto, e consente di operare su funzioni a più variabili imponendo vincoli lineari e non tra cui, ad esempio, il numero di moli che deve essere strettamente positivo. La ricerca delle condizioni di ottimo si suddivide in tre parti:

- scelta delle condizioni di partenza e calcolo preliminare della funzione obiettivo;
- ricerca della "zona ottima";
- determinazione della condizione di equilibrio (il codice non sempre è in grado di calcolare l'ottimo).

Il programma utilizzato è costituito da diverse *subroutines* per leggere e verificare la coerenza delle condizioni iniziali e dei dati forniti in input, calcolare le proprietà chimico-fisiche di interesse sia dei componenti puri sia delle miscele, eseguire l'ottimizzazione della composizione del sistema e determinare l'energia libera di Gibbs e il coefficiente di fugacità (necessario nel caso di non idealità).

L'aspetto fondamentale per qualsiasi operazione di ottimizzazione risiede in un'opportuna scelta delle condizioni iniziali. I dati in input necessari sono:

- pressione di lavoro (bar);
- temperatura di lavoro (K);
- numero massimo di iterazioni;
- componenti presenti nella miscela e loro quantità espresse in moli o g.

Per calcolare le grandezze chimico-fisiche di interesse ai fini del processo di ottimizzazione, è stato necessario creare una specifica Banca Dati contenente tutte le informazioni necessarie relative ai composti inizialmente presenti e a quelli che ragionevolmente si prevede possano formarsi. I dati termochimici in ingresso all'algoritmo sono:

- massa molecolare (kg/kmol);
- temperatura (K), pressione (bar) e compressibilità critiche;
- fattore acentrico (adimensionale);
- temperature di fusione, di ebollizione e delle transizioni tra le diverse fasi solide (K);



- entalpia e energia libera di formazione a pressione atmosferica e temperatura di 298.15 K (adimensionale poiché divisa per RT);
- entropia assoluta (adimensionale poiché divisa per R);
- calori associati alle transizioni di fase e ai passaggi di stato (adimensionali poiché divisi per R e per la T di trasformazione);
- calori specifici delle diverse fasi e dei diversi stati (adimensionali poiché divisi per R);
- densità del solido, del liquido e tensione di vapore (parametri facoltativi).

I risultati calcolati sono:

- numero di moli e frazione molare di ciascun componente presente;
- energia libera di Gibbs del sistema.

Sistemi oggetto di studio

Il codice di calcolo richiede come dati in input la temperatura e la pressione. Questi parametri dipendono dalle condizioni di normale funzionamento dell'impianto e da quelle che si vengono a creare in seguito all'evento incidentale. In particolare, vanno considerate le condizioni di temperatura che si verificano nel combustibile, nella guaina e nel termovettore. In modo cautelativo la temperatura utilizzata nel calcolo è quella della superficie esterna della pastiglia di combustibile e varia in un range compreso tra i 700 K e i 950 K in condizioni nominali e può raggiungere i 1450 K in condizioni incidentali (ULOF) [37]. Per quanto riguarda la pressione si utilizza invece come pressione di riferimento quella atmosferica.

E' inoltre necessario definire le quantità di ciascun elemento del sistema in studio. A tal fine si è considerata la configurazione a reticolo quadrato (Figura 1, [38]) del *fuel assembly* e si è eseguita una semplice modellizzazione della barretta sulla base dei dati geometrici disponibili in letteratura. Si è considerata una cella quadrata di lato 13,9 mm contenente una singola barretta di diametro 10,5 mm lambita dal termovettore [4]. La pastiglia di combustibile è schematizzata come un cilindro cavo, il cui raggio interno misura 1 mm, mentre quello esterno 4,5 mm. Tra la pastiglia e la guaina si inserisce un gap con spessore 0,15 mm, dove possono raccogliersi i gas generati dalla fissione. Il *cladding* ha uno spessore di 0,6 mm.

Al fine del calcolo dei volumi di *fuel*, *cladding* e *coolant*, è stata considerata come altezza del volume di riferimento quella tipica di una pastiglia di combustibile [39, 40], 12 mm, (e non l'altezza attiva della barretta) e si è trascurato il volume del gap tra combustibile e guaina:

- $V_{fuel} = 725,708 \text{ mm}^3$;
- $V_{clad} = 223,933 \text{ mm}^3$;
- $V_{coolant} = 1279,438 \text{ mm}^3$.

Le densità dei componenti del sistema alle temperature di interesse sono state calcolate sfruttando le relazioni note dalla letteratura: per il combustibile si è fatto riferimento ad una pubblicazione della IAEA [41], mentre per il termovettore ad una pubblicazione della NEA [22].

Noti i volumi e i valori di densità si ottengono le quantità, espresse in grammi, degli elementi che compongono il sistema, con le quali calcolare le moli richieste dal codice di calcolo per la minimizzazione dell'energia libera di Gibbs. Per mantenere costante il numero delle moli, sono state utilizzate le densità medie nel range di temperatura studiato.

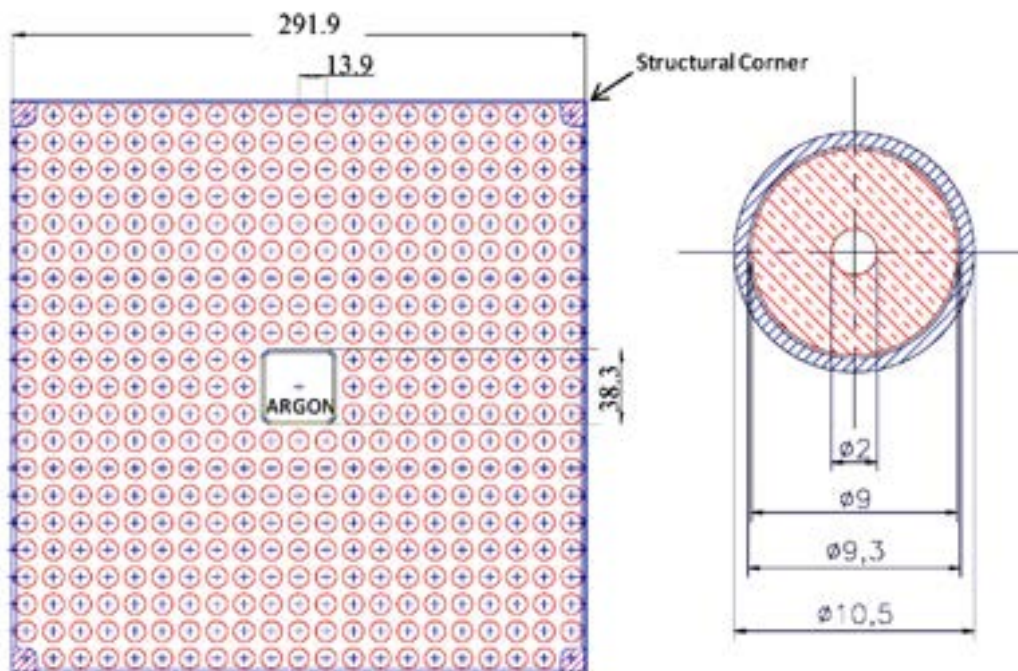


Figura 1. Schema di un *fuel assembly* e dettagli della barretta di combustibile (le misure sono espresse in mm).

Al fine di affrontare gradualmente il problema, si è inizialmente eseguito lo studio di una configurazione semplificata che prevede la presenza del solo termovettore e del combustibile, senza tener conto della guaina né dei prodotti di fissione formatisi. Sono stati considerati diversi sistemi a seconda della tipologia di combustibile scelto:

- SISTEMA 1: uranio metallico;
- SISTEMA 2: ossido di uranio;
- SISTEMA 3: plutonio metallico;
- SISTEMA 4: MOX (rapporto in massa Pu/U = 20 %).

Successivamente verrà introdotta nel sistema la guaina, trascurando quegli elementi presenti in quantità inferiore all'1 wt%:

- SISTEMA 5: SISTEMA 4 + guaina (la cui composizione approssimata è al 90 wt% di ferro e al 10 wt% di cromo).

Infine, nella composizione del combustibile saranno considerati e introdotti anche i principali prodotti di fissione in funzione del tempo di permanenza in reattore.

Risultati

Prima di impiegare il codice di calcolo opportunamente adattato ai fini del presente lavoro, sono stati presi in esame alcuni casi prova (semplici e noti processi chimico-industriali, come ad esempio la produzione di idrogeno e monossido di carbonio dalla reazione tra metano e acqua) per valutare la correttezza dei risultati ottenuti per confronto con i dati sperimentali noti da letteratura. Gli esempi con i casi prova considerati hanno consentito di verificare la consistenza e l'efficacia del programma per sistemi in cui coesiste l'equilibrio tra le fasi solide, liquide e gassose in presenza di più composti chimici.

Quindi sono state stabilite le condizioni di test in termini di temperatura e pressione di lavoro, composizione del sistema e numero di iterazioni, come descritto nel paragrafo precedente. Il codice di calcolo fornisce in output, per ciascuna temperatura, il numero di moli di ciascun componente nelle tre fasi solida, liquida e gassosa.



I risultati ottenuti per i SISTEMI 1 e 2 sono presentati nel seguito. In particolare, per i due sistemi sono state indagate le condizioni di temperatura che si attuano nelle condizioni nominali e si è studiato il comportamento del sistema anche nella condizione incidentale ULOF, nella quale la superficie esterna della pastiglia di combustibile può raggiungere i 1450 K.

I risultati relativi agli altri sistemi individuati non sono al momento ancora disponibili e sono ancora oggetto di studio a causa delle difficoltà incontrate nella ricerca, reperimento e valutazione dei dati termochimici necessari in input.

SISTEMA 1

Il SISTEMA 1 è costituito da uranio metallico in contatto con il piombo fuso, a pressione ambiente e temperatura che può variare in un range compreso tra i 700 K ed i 900 K in condizioni nominali. I volumi sono quelli riportati nel paragrafo precedente, la densità media del *coolant* è $10381,62 \text{ kg/m}^3$ mentre quella del *fuel* è $18487,8 \text{ kg/m}^3$. Conseguentemente, le moli di piombo considerate ed inserite in input sono $6,41 \times 10^{-2} \text{ mol}$, mentre quelle di uranio $5,64 \times 10^{-2} \text{ mol}$.

I composti che si prevede possano formarsi a partire dagli elementi puri sono, come suggerito dal diagramma di fase riportato in diversi studi di letteratura [42], gli intermetallici UPb e UPb₃.

Il numero ottimale delle iterazioni effettuate dal codice di calcolo è stato individuato mantenendo invariati tutti gli altri valori di input del programma (pressione, temperatura e composizione). Si è scelto quindi un numero di iterazioni pari a 5000.

I risultati ottenuti al variare della temperatura del sistema in condizioni nominali sono riportati in Tabella 4.

Tabella 4: Risultati ottenuti per il SISTEMA 1 al variare della temperatura in condizioni nominali.

T		°C	426,85	451,85	476,85	501,85	526,85	551,85	576,85	601,85	626,85	651,85	676,85
		K	700	725	750	775	800	825	850	875	900	925	950
G minima		-	-1835,99	-1893,65	-1951,74	-2010,25	-2069,16	-2128,48	-2188,18	-2248,27	-2308,74	-2369,59	-2430,79
Fase Gassosa	U(g)	mol	6,78E-20	8,76E-20	5,80E-20	9,13E-28	1,96E-20	4,19E-19	3,13E-18	4,23E-20	5,65E-27	6,66E-27	8,75E-27
	Pb(g)	mol	8,85E-18	1,25E-17	4,03E-19	7,83E-18	1,47E-17	4,67E-18	2,02E-18	2,07E-17	4,79E-17	5,19E-17	7,72E-17
	Pb ₂ (g)	mol	7,78E-19	1,07E-18	4,61E-29	1,30E-18	2,83E-18	2,14E-17	2,02E-18	4,26E-18	8,59E-18	1,48E-17	1,03E-17
Fase Liquida	Pb	mol	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Fase Solida	U	mol	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	PbU	mol	5,26E-02	5,26E-02	5,26E-02	5,26E-02	5,26E-02	5,26E-02	5,26E-02	5,26E-02	5,26E-02	5,26E-02	5,26E-02
	Pb ₃ U	mol	3,85E-03	3,85E-03	3,85E-03	3,85E-03	3,85E-03	3,85E-03	3,85E-03	3,85E-03	3,85E-03	3,85E-03	3,85E-03
Bilancio		mol	0,1205	0,1205	0,1205	0,1205	0,1205	0,1205	0,1205	0,1205	0,1205	0,1205	0,1205

Come si può vedere dai risultati ottenuti, in seguito all'interazione tra l'uranio e il piombo presenti nel volume di riferimento, a pressione ambiente e temperature variabili da 700 K a 900 K, non sono più presenti uranio solido e piombo fuso, ma si ha la formazione dei composti intermetallici PbU e Pb₃U in quantità $5,26 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ e $3,85 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ rispettivamente. Non sono presenti fasi liquide, mentre le componenti gassose sono presenti in quantità inferiori a 10^{-17} mol .



Tabella 5. Risultati ottenuti per il SISTEMA 1 al variare della temperatura in condizioni incidentali ULOF.

T		°C	776,85	876,85	976,85	1076,85	1176,85
		K	1050	1150	1250	1350	1450
G minima		-	-2679,18	-2933,01	-3192,03	-3456	-3724,75
Fase Gassosa	U(g)	mol	7,05E-22	5,11E-22	8,20E-23	2,46E-18	9,02E-19
	Pb(g)	mol	6,96E-12	5,05E-12	6,14E-13	1,67E-10	5,17E-10
	Pb ₂ (g)	mol	8,62E-14	6,05E-14	2,05E-13	3,35E-12	1,11E-11
Fase Liquida	Pb	mol	0	0	0	0	0
Fase Solida	U	mol	0	0	0	0	0
	PbU	mol	5,26E-02	5,26E-02	5,26E-02	5,26E-02	5,26E-02
	Pb ₃ U	mol	3,85E-03	3,85E-03	3,85E-03	3,85E-03	3,85E-03
Bilancio		mol	0,1205	0,1205	0,1205	0,1205	0,1205

Come si può vedere in Tabella 5, anche a temperature superiori, confrontabili con quelle che si verificano in caso di incidente ULOF, l'interazione tra i componenti porta alla formazione degli stessi composti intermetallici osservati in condizioni nominali nelle stesse proporzioni. Aumentano leggermente i componenti gassosi del piombo.

I risultati ottenuti con il codice di calcolo si dimostrano in buon accordo con i valori indicati nel diagramma di fase Pb-U (Figura 2) revisionato da Sheldon nel 1995 sulla base dei dati sperimentali disponibili e dei numerosi studi riportati in letteratura da diversi autori.

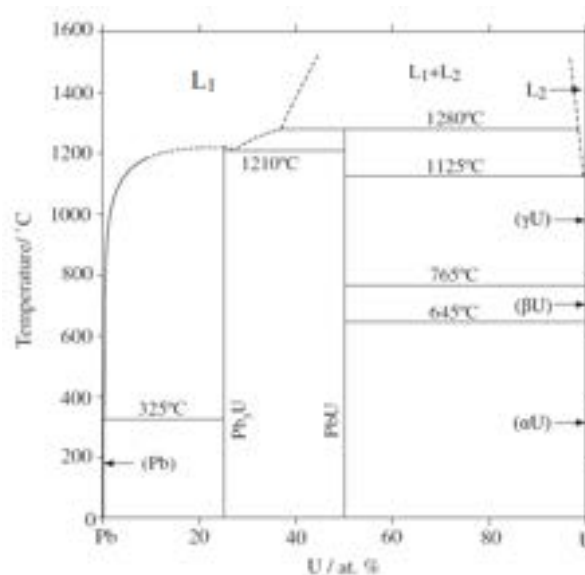


Figura 2. Diagramma di fase Pb-U riportato da Li (2010).



Il diagramma di fase, nel caso di composizione Pb-U costante al variare della temperatura consente di individuare, sulla corrispondente linea verticale della frazione atomica desiderata, le fasi ed i componenti presenti alle diverse temperature. Nel caso in studio, la frazione molare da considerare è data dal rapporto tra le moli di uranio e quelle di uranio e piombo: circa 0,47 (pari al 47%). In tale condizione, al di sotto dei 1210°C il diagramma di fase indica la presenza di PbU all'87,2% e di Pb₃U al 12,8% (valori calcolati con la regola della leva); la valutazione basata sulla minimizzazione dell'energia libera di Gibbs ottenuta con il codice individua la formazione delle stesse fasi in percentuali poco discoste (93% per il PbU e 7% per il Pb₃U).

Ad ulteriore conferma, è stato verificato che i dati calcolati fossero in accordo con quelli forniti dal diagramma anche in altre regioni dello stesso. La buona corrispondenza ottenuta costituisce pertanto una validazione del codice di calcolo per questa specifica applicazione, e suggerisce e giustifica quindi il suo utilizzo per il più complesso SISTEMA 2 per il quale non è disponibile ancora in letteratura alcun dato di riferimento.

SISTEMA 2

Il SISTEMA 2 è costituito da diossido di uranio in contatto con il piombo fuso, alle stesse condizioni di pressione, temperatura e volume del sistema precedente. Le moli di piombo in input sono conseguentemente invariate, mentre quelle di uranio e di ossigeno risultano essere rispettivamente $2.90 \cdot 10^{-2}$ mol e $5.80 \cdot 10^{-2}$ mol.

I risultati ottenuti sono riportati in Tabella 6 e Tabella 7 alle pagine seguenti.



Tabella 6. Risultati ottenuti per il SISTEMA 2 al variare della temperatura in condizioni nominali.

T	°C	426,85	451,85	476,85	501,85	526,85	551,85	576,85	601,85	626,85	651,85	676,85	
	K	700	725	750	775	800	825	850	875	900	925	950	
G minima	/	-4343,4	-4405,23	-4328,57	-4393,46	-4502,62	-4426,62	-4470,32	-4554,07	-4612,99	-4620,57	-4688,45	
Fase Gassosa	U(g)	mol	2,06E-25	7,84E-19	1,22E-17	9,30E-16	9,79E-23	6,19E-19	2,13E-20	7,88E-18	5,46E-16	4,50E-18	5,08E-19
	Pb(g)	mol	1,97E-17	2,96E-14	6,50E-17	1,22E-15	3,25E-13	1,42E-10	4,65E-17	1,06E-17	1,45E-13	4,45E-17	9,54E-18
	Pb₂(g)	mol	1,75E-17	5,96E-18	8,34E-18	1,22E-15	9,79E-23	3,06E-11	6,84E-18	1,72E-18	2,02E-14	1,34E-17	2,35E-18
	PbO(g)	mol	2,65E-12	1,46E-13	8,18E-11	1,68E-15	3,27E-13	5,94E-09	5,16E-13	1,97E-17	2,74E-14	6,63E-11	2,81E-12
	O(g)	mol	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	O₂(g)	mol	2,91E-13	2,68E-13	1,10E-16	1,96E-15	3,27E-13	8,43E-11	3,73E-15	9,59E-17	1,56E-12	4,84E-13	1,10E-13
Fase Liquida	Pb	mol	6,08E-02	6,22E-02	5,68E-02	6,23E-02	6,24E-02	5,34E-02	5,72E-02	5,99E-02	6,13E-02	6,13E-02	6,17E-02
Fase Solida	U	mol	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	UO₂	mol	1,89E-02	2,34E-02	7,15E-03	1,27E-02	2,43E-02	1,88E-02	8,24E-03	1,63E-02	2,05E-02	1,63E-02	2,17E-02
	UO₃	mol	6,30E-11	1,63E-09	1,65E-10	7,64E-11	9,78E-05	3,00E-12	3,65E-12	3,12E-14	2,20E-10	1,78E-10	9,21E-14
	U₃O₈	mol	5,78E-13	1,73E-11	9,65E-12	0	1,74E-19	4,82E-17	2,87E-19	1,54E-17	3,54E-12	8,72E-11	1,71E-12
	U₄O₉	mol	2,24E-03	1,24E-03	4,86E-03	3,62E-03	1,02E-03	1,91E-03	4,61E-03	2,82E-03	1,90E-03	2,83E-03	1,61E-03
	Pb	mol	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	PbO	mol	2,55E-08	4,76E-10	1,58E-07	1,07E-11	2,05E-10	3,16E-03	8,64E-10	3,52E-11	1,50E-08	2,50E-12	2,02E-09
	PbO₂	mol	1,57E-18	6,97E-13	2,86E-15	1,77E-11	0	1,87E-10	3,63E-18	9,22E-12	1,44E-12	6,10E-13	1,13E-12
	Pb₃O₄	mol	1,31E-14	1,58E-11	7,88E-15	4,86E-32	5,55E-19	4,95E-13	2,71E-13	2,32E-18	1,55E-11	4,42E-11	0
	PbU	mol	5,67E-05	3,54E-11	2,26E-07	1,81E-03	1,59E-07	2,08E-08	1,84E-05	3,72E-08	3,22E-11	7,28E-04	8,67E-06
	Pb₃U	mol	1,07E-03	6,19E-04	2,43E-03	8,15E-07	5,60E-04	2,53E-03	2,29E-03	1,41E-03	9,50E-04	6,86E-04	7,97E-04
Bilancio	mol	0,1511	0,1511	0,1511	0,1511	0,1511	0,1511	0,1511	0,1511	0,1511	0,1511	0,1511	

I composti che si prevede possano formarsi a partire dal piombo metallico e dal diossido di uranio sono gli intermetallici UPb e UPb₃, gli elementi puri U e Pb, l'O₂ gassoso, gli ossidi di piombo PbO, PbO₂ e Pb₃O₄ e gli altri ossidi dell'uranio UO₃, U₃O₈ e U₄O₉.

Come effettuato in precedenza, il numero ottimale delle iterazioni è stato individuato mantenendo invariati tutti gli altri valori di input del programma e posto pari a 10000.

I risultati ottenuti al variare della temperatura del sistema in condizioni nominali, riportati nella



Tabella 6, mostrano che una percentuale variabile tra l'83 e il 97% del piombo iniziale rimane in fase liquida. La frazione di Pb che reagisce porta prevalentemente alla formazione di composti intermetallici con l'uranio, ed in particolare Pb_3U , mentre gli ossidi di piombo in fase solida e gassosa sono presenti in quantità inferiori a 10^{-10} mol. In corrispondenza della diminuzione delle moli di UO_2 si osserva la formazione, oltre che dell'intermetallico Pb_3U , anche di altri ossidi dell'uranio tra cui principalmente l' U_4O_9 .

Tabella 7. Risultati ottenuti per il SISTEMA 2 al variare della temperatura in condizioni incidentali ULOF.

T		°C	776,85	876,85	976,85	1076,85	1176,85
		K	1050	1150	1250	1350	1450
G minima		-	-4723,25	-4954,07	-5144,36	-5239,22	-5388,09
Fase Gassosa	U(g)	mol	1,89E-14	6,56E-18	6,72E-13	3,75E-17	2,57E-17
	Pb(g)	mol	1,33E-11	9,69E-18	1,23E-20	1,41E-15	1,26E-17
	Pb₂(g)	mol	1,29E-15	8,14E-21	1,23E-20	7,93E-18	9,46E-18
	PbO(g)	mol	8,89E-15	3,51E-11	1,20E-10	9,55E-15	4,77E-27
	O(g)	mol	0	0	0	0	0
	O₂(g)	mol	1,59E-12	4,63E-11	1,58E-12	1,85E-14	4,77E-27
Fase Liquida	Pb	mol	6,12E-02	6,28E-02	6,41E-02	5,90E-02	5,85E-02
	PbO	mol	0	0	5,04E-07	1,38E-04	6,57E-05
Fase Solida	U	mol	0	0	0	0	0
	UO₂	mol	3,21E-03	1,89E-02	2,89E-02	1,46E-02	1,42E-02
	UO₃	mol	4,69E-13	3,72E-14	1,91E-09	4,47E-13	8,82E-13
	U₃O₈	mol	4,25E-11	1,44E-12	1,72E-11	2,43E-14	3,42E-04
	U₄O₉	mol	5,73E-03	2,24E-03	2,32E-05	3,19E-03	2,97E-03
	Pb	mol	0	0	0	0	0
	PbO	mol	1,85E-07	5,50E-07	0	0	0
	PbO₂	mol	5,03E-19	3,64E-15	7,36E-20	1,49E-15	8,30E-35
	Pb₃O₄	mol	1,49E-10	3,43E-13	2,88E-17	1,32E-15	1,05E-33
	PbU	mol	2,83E-03	1,01E-03	8,99E-11	1,80E-08	1,29E-08
	Pb₃U	mol	3,73E-05	1,12E-04	1,19E-05	1,67E-03	1,86E-03
Bilancio		mol	0,1511	0,1511	0,1511	0,1511	0,1511

In Tabella 7 sono riportati i risultati ottenuti in condizioni ULOF. Una frazione superiore al 90% del piombo iniziale rimane in fase liquida. Si vede come per temperature inferiori a 1150 K il PbO è presente in fase solida, mentre per temperature superiori passa in fase liquida, coerentemente con la sua temperatura di fusione (1159 K). I composti in fase gassosa sono presenti in quantità inferiori a 10^{-10} moli. Per quanto



riguarda le moli di diossido di uranio presenti, si osserva una variazione più evidente con la formazione di U_4O_9 e degli intermetallici PbU e Pb_3U .

I risultati ottenuti con il codice precedentemente validato sul Sistema 1 mostrano, a differenza del precedente Sistema 1, che il Sistema 2, a parità di condizioni, sembra conservare una maggiore inerzia chimica; infatti le frazioni di piombo fuso e di uranio solido finali risultano di poco inferiori a quelle di partenza.

Metodo Ab-initio

A partire dagli anni '90 i calcoli basati sul metodo *ab-initio* hanno assunto una notevole importanza nell'ambito dello studio delle proprietà dei materiali [43]. Diversi studi di letteratura hanno dimostrato come la teoria del funzionale densità (DFT), unitamente all'approccio GGA (*Generalized Gradient Approximation*) + *U* (*Hubbard correction*) e ai potenziali PAW (*Projector-Augmented-Wave*), sono in grado di descrivere e predire correttamente il comportamento degli orbitali 5f dello ione uranio e quindi dare una descrizione affidabile della chimica-fisica dell'ossido di uranio [44, 45].

Si è quindi pensato di adottare anche questo approccio teorico per studiare la formazione di composti chimici nel sistema oggetto dello studio sia in condizioni di normale funzionamento che in condizioni incidentali. In particolare, il metodo *ab initio* consente di calcolare un parametro, il prodotto di solubilità, che fornisce informazioni sulla stabilità termochimica di un dato composto in soluzione. A tal fine, data la sola parziale disponibilità di dati relativi ai componenti in studio nelle condizioni di interesse, è stato necessario ricorrere alla termodinamica chimica per calcolare un parametro importante ai fini dello studio, quale il coefficiente di attività dell'uranio nel piombo fuso, sfruttando i dati di solubilità trovati in letteratura [46] e i parametri termodinamici ottenuti con il metodo CALPHAD (*CALculation PHase Diagrams*) [42].

Durante questa prima fase di impiego di tale metodo, quale applicazione inedita in ambito nucleare, gli sforzi si sono concentrati sullo studio di una procedura teorica, riportata nel seguito, che consenta di calcolare il coefficiente di attività dell'uranio.

Per il sistema semplificato uranio-piombo viene calcolata l'energia libera molare di Gibbs della fase liquida con l'Eq. 5:

$$\tilde{G}^{liq} = x_{Pb} \bar{G}_{Pb}^{fcc} + x_U \bar{G}_U^{\alpha} + \Delta \tilde{G}_{mix} + \Delta \tilde{G}_{exc} \quad \text{Eq. 5}$$

dove x_i è la frazione molare dell'elemento i che è moltiplicata per l'energia libera parziale molare dello stato di riferimento, mentre il termine di miscelamento e quello di eccesso sono descritti dalle Eq. 6 e Eq. 7.

$$\Delta \tilde{G}_{mix} = RT \sum_{i=Pb,U} x_i \ln x_i \quad \text{Eq. 6}$$

$$\Delta \tilde{G}_{exc} = x_{Pb} x_U \sum_{m=0}^n m L_{Pb,U}^{liq} (x_{Pb} - x_U) \quad \text{Eq. 7}$$

Il termine in eccesso si origina dalle interazioni chimiche, dagli effetti vibrazionali e dalle distorsioni elastiche e magnetiche.

L'Eq. 8 definisce i parametri riportati nell'espressione polinomiale di Redlich-Kister per il calcolo dell'eccesso di energia libera molare di Gibbs (Eq. 7).

$$m L_{Pb,U}^{liq} = a_m + b_m T \quad \text{Eq. 8}$$



dove i coefficienti a_m e b_m sono determinati sperimentalmente [42].

Il coefficiente di attività dell'uranio nel piombo liquido rappresenta il rapporto tra la fugacità del composto nella miscela reale e la fugacità del composto nella miscela ideale, nelle stesse condizioni di temperatura, pressione e frazione molare [31]. Tale valore può essere calcolato in diversi modi; il metodo più diretto consiste nel derivare l'eccesso di energia libera di Gibbs rispetto alle moli del composto di interesse (Eq. 9) [31].

$$\ln(\gamma_U) = \frac{\partial}{\partial n_U} \left(\frac{\tilde{G}_{\text{EEL}}}{RT} \right)_{T,P,n_{Pb}}$$

Eq. 9

Tale parametro consente di verificare i valori sperimentali di solubilità dell'uranio nel piombo [46].

A breve saranno disponibili i primi risultati ottenuti con questo approccio teorico basato su metodi *ab-initio*; ancora una volta, fatto salvo il tempo dedicato ad approfondire gli aspetti teorici e necessario per acquisire la necessaria confidenza nell'impiego del metodo stesso, uno dei maggiori impedimenti incontrati consiste nella difficoltà di reperire alcuni dati dalla letteratura fondamentali per lo studio.



Conclusioni

L'attività svolta con l'impiego di un codice di calcolo opportunamente adattato ha permesso di studiare diversi Sistemi in diverse condizioni operative al fine di ottenere valutazioni quantitative relative alla formazione di nuovi composti chimici nel combustibile in seguito ad un evento di fessurazione della guaina con conseguente interazione chimica tra il *fuel* e il *coolant* a pressione ambiente.

Per quanto riguarda il SISTEMA 1, costituito da U metallico e Pb, in seguito all'interazione tra l'uranio e il piombo presenti nel volume di riferimento, a pressione ambiente e temperatura variabile da 700 K a 1450 K (range che comprende sia le condizioni nominali che quelle incidentali di ULOF), non sono più presenti uranio solido e piombo fuso, ma si evidenzia la formazione dei composti intermetallici PbU e Pb₃U in quantità significative ($5,26 \cdot 10^{-2}$ mol e $3,85 \cdot 10^{-3}$ mol rispettivamente). Non sono presenti fasi liquide, mentre le componenti gassose sono presenti in quantità inferiori a 10^{-17} mol. Tali risultati sono coerenti con i pochi dati disponibili in letteratura, giustificando di conseguenza l'applicazione del metodo al caso del SISTEMA 2. Nel caso più complesso del SISTEMA 2, costituito da UO₂ e Pb, i risultati ottenuti nel range 700 - 1450 K mostrano che una percentuale $\geq 80\%$ del piombo iniziale rimane in fase liquida con quantità di ossidi di piombo inferiori a 10^{-10} mol. Si osserva come, per temperature inferiori a 1150 K, il PbO è presente in fase solida mentre per temperature superiori passa in fase liquida, in perfetto accordo con il dato noto della sua temperatura di fusione (1159K).

I composti in fase gassosa sono presenti in quantità inferiori a 10^{-10} moli.

In tutto il range di temperature, in corrispondenza della diminuzione delle moli di UO₂, si osserva la formazione di altri ossidi dell'uranio, tra cui principalmente l'U₄O₉, e dei composti intermetallici PbU e Pb₃U.

I risultati ottenuti mostrano che il Sistema 2, a parità di condizioni, sembra conservare una maggiore inerzia chimica rispetto al Sistema 1.

In futuro sarà importante effettuare una valutazione che tenga conto per i SISTEMI 1 e 2 anche della presenza degli elementi costituenti la guaina.

Una delle principali difficoltà incontrate nello sviluppo di questa attività di studio è certamente connessa alla reperibilità dei dati termochimici degli elementi e dei composti oggetto di studio; in particolare devono essere necessariamente noti i dati termodinamici di specie contenenti U e/o Pu, come ad esempio i composti intermetallici Pu-Pb, gli ossidi di Pu e i composti costituiti da U-Pu-Pb-O. Per tali motivi i SISTEMI 3, 4 e 5 sono al momento ancora oggetto di approfondimenti.

E' stato inoltre considerato un approccio teorico basato su metodi *ab-initio* per prevedere la solubilità di composti dell'uranio nel piombo fuso. Tale attività è stata tuttavia approssciata e delineata nella sua applicazione ma necessita di ulteriori approfondimenti.

L'indagine svolta, a fronte di un intenso lavoro di ricerca bibliografica e di adattamento di un codice di calcolo in uso nei processi chimici industriali, considerata anche la validazione dei risultati ottenuti con il confronto dei dati sperimentali disponibili, getta le basi per valutazioni future e più complesse. Gli sviluppi futuri dovranno infatti tener conto anche degli aspetti cinetici di ciascun fenomeno in gioco. dai quali non è possibile prescindere visto l'obiettivo di comprendere appieno tutti quei fenomeni che possono verificarsi per interazione tra *fuel* e *coolant* in seguito ad un evento di fessurazione della guaina.

Riferimenti bibliografici

1. GEN-IV, 2002. "A Technology Roadmap for Generation IV Nuclear Energy Systems", U.S. DOE Nuclear Energy Research Advisory Committee and the Generation IV International Forum, GIF-002-00.
2. K. Tucek, J. Carlsson, H. Wider, "Comparison of sodium and lead-cooled fast reactors regarding reactor physics aspects, severe safety and economical issues", *Nuclear Engineering and Design*, 236 (2006), pp. 1589-1598.
3. H. Wider, J. Carlsson, E. Loewen, "Renewed interest in lead cooled fast reactors", *Progress in Nuclear Energy*, 47 (2005), pp. 44-52.
4. A. Alemberti, J. Carlsson, E. Malambu, A. Orden, D. Struwe, P. Agostini, S. Monti, "European lead fast reactor—ELSY", *Nuclear Engineering and Design*, 241 (2011), pp. 3470– 3480.
5. L. Cinotti, et al., "Lead-cooled fast reactor: overview and perspectives", GIF Symposium 2009.
6. T. R. Allen, D. C. Crawford, "Lead-Cooled Fast Reactor Systems and the Fuels and Materials Challenges", *Science and Technology of Nuclear Installations*, 2007 (2007), Article ID 97486.
7. C.R.F. Azevedo, "Selection of fuel cladding material for nuclear fission reactors", *Engineering Failure Analysis*, 18 (2011), pp. 1943–1962.
8. J. Zhang, "A review of steel corrosion by liquid lead and lead–bismuth", *Corrosion Science*, 51 (2009), pp. 1207–1227.
9. H. Glasbrenner, J. Konys, G. Mueller, A. Rusanov, "Corrosion investigations of steels in flowing lead at 400°C and 550°C", *Journal of Nuclear Materials*, 296 (2001), pp. 237-242.
10. J. Zhang, N. Li, "Analysis on liquid metal corrosion–oxidation interactions", *Corrosion Science*, 49 (2007), pp. 4154–4184.
11. C. Fazio, G. Benamati, C. Martini, G. Palombarini, "Compatibility tests on steels in molten lead and lead–bismuth", *Journal of Nuclear Materials*, 296 (2001), pp. 243-248.
12. F.J. Martin, L. Soler, F. Hernandez, D. Gomez-Briceno, "Oxide layer stability in lead–bismuth at high temperature", *Journal of Nuclear Materials*, 335 (2004), pp. 194–198.
13. T.R.G. Kutty, S.K. Rakshit, A. Laik, A. Kumar, H.S. Kamath, C.B. Basak, "Studies of the reaction between metal fuels and T91 cladding", *Journal of Nuclear Materials*, 412 (2011), pp. 53–61.
14. S. Kaity, T.R.G. Kutty, R. Agarwal, A. Laik, A. Kumar, "Chemical compatibility of uranium based metallic fuels with T91 cladding", *Nuclear Engineering and Design*, (2012), <http://dx.doi.org/10.1016/j.nucengdes.2012.04.028>.
15. V. Sobolev, "Thermophysical properties of lead and lead–bismuth eutectic", *Journal of Nuclear Materials*, 362 (2007), pp. 235-247.
16. V. Sobolev, E. Malambu, H. Ait Abderrahim, "Design of a fuel element for a lead-cooled fast reactor", *Journal of Nuclear Materials*, 385 (2009), pp. 392–399.
17. G.L. Khorasanov, V.V. Korobeynikov, A.P. Ivanov, A.I. Blokhon, "Minimisation of an initial fast reactor uranium-plutonium load by using enriched lead-208 as a coolant", *Nuclear Engineering and Design*, 239 (2009), pp. 1703 1707.
18. CRC Handbook of Chemistry and Physics, Ed. D. R. Lide, 1993-1994.
19. I. Barin, "Thermochemical Data of Pure Substances", 1993, VCH.
20. M. W. Jr. Chase, NIST-Janaf Thermochemical Tables, Fourth Edition, J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph n°9, 1998.
21. A. T. Dinsdale, "SGTE data for pure elements", *CALPHAD*, 15 (1991), pp. 317-425.
22. Handbook on Lead-bismuth Eutectic Alloy and Lead Properties, Materials Compatibility, Thermal-hydraulics and Technologies, OECD-NEA n° 6195, 2007.
23. J. Van den Bosch, A. Almazouzi, G. Mueller, A. Rusanov, "Production and preliminary characterization of ferritic–martensitic steel T91 cladding tubes for LBE or Pb cooled nuclear systems", *Journal of Nuclear Materials*, 415 (2011), pp. 276–283.
24. B. Schmidt, S. Guerin, J.-L. Pastol, P. Plaindoux, J.-P. Dallas, C. Leroux, D. Gorse, "Evaluation of the mechanical properties of T91 steel exposed to Pb and Pb-Bi at high temperature in controlled environment", *Journal of Nuclear Materials*, 296 (2001), pp. 249-255.

25. D. Gorse, T. Auger, J.-B. Vogt, I. Serre, A. Weisenburger, A. Gessi, P. Agostini, C. Fazio, A. Hojna, F. Di Gabriele, J. Van Den Bosch, G. Coen, A. Almazouzi, M. Serrano, "Influence of liquid lead and lead-bismuth eutectic on tensile, fatigue and creep properties of ferritic/martensitic and austenitic steels for transmutation systems", *Journal of Nuclear Materials*, 415 (2011), pp. 284–292.
26. R. Kandan, R. Babu, K. Nagarajan, P.R. Vasudeva Rao, "Calorimetric measurements on uranium-plutonium mixed oxides", *Journal of Nuclear Materials*, 324 (2004), pp. 215–219.
27. Christine Guéneau, Nathalie Dupin, Bo Sundman, Chantal Martial, Jean-Christophe Dumas, Stéphane Gossé, Sylvie Chatain, Franck De Bruycker, Dario Manara, Rudy J.M. Konings, "Thermodynamic modelling of advanced oxide and carbide nuclear fuels: Description of the U–Pu–O–C systems", *Journal of Nuclear Materials*, 419 (2011), pp. 145–167.
28. R. Agarwal, B.K. Sen, V. Venugopal, "Phase diagram analysis of (U,Pu)O_{2-x} sub-system", *Journal of Nuclear Materials*, 385 (2009), pp. 112–116.
29. P. E. Potter, "Over forty years of 'Thermodynamics of Nuclear Materials'", *Journal of Nuclear Materials*, 389 (2009), pp. 29–44.
30. M. Kurata, "Thermodynamic assessment of the Pu-U, Pu-Zr and Pu-U-Zr systems", *CALPHAD*, 23 (1999), pp. 305–337.
31. S. Carrà, "Introduzione alla termodinamica chimica", Zanichelli, Bologna.
32. P. W. Atkins, "Chimica Fisica", Zanichelli.
33. S. R. Brinkley, "Note on the Conditions of Equilibrium for Systems of Many Constituents", *Journal of Chemical Physics*, 14 (1946), pp. 563–564.
34. S. R. Brinkley, "Calculation of the Equilibrium Composition of Systems of Many Constituents", *Journal of Chemical Physics*, 15 (1947), pp. 107–110.
35. W. B. White, W. M. Johnson, and G. B. Dantzig, "Chemical Equilibrium in Complex Mixtures", *Journal of Chemical Physics*, 28 (1958), pp. 751–755.
36. G. Eriksson, "Thermodynamic studies of high temperature equilibria", *Acta Chemica Scandinavica*, 25 (1971), pp. 2651–2658.
37. G. Bandini, P. Meloni, M. Polidori, "Thermal-hydraulics analyses of ELSY lead fast reactor with open square core option", *Nuclear Engineering and Design*, 241 (2011), pp. 1165–1171.
38. M. Polidori, "Set Up and Preliminary Assessment of a 3D Numerical Model for the Thermo-Fluid Dynamics Analysis of an Open Square Lattice Core of a Lead Cooled Reactor", Report RSE/2009/84.
39. D. Bernardi, A. Ciampichetti, M. Tarantino, G. Coccoluto, N. Forgione, F. Poli, M. Catanorchi, "LBE-Water Interaction in LIFUS 5 Facility to Study a SGTR Event Under ELSY Reactor Conditions", *Proceedings of the 18th International Conference on Nuclear Engineering, Volume 3 Nuclear Technology Applications and Innovations - Safety and Security, 2010 Xian (Cina), ASME*, pp. 709–718.
40. D. Rozzia, A. Del Nevo, M. Tarantino, "LFR Fuel-Rod Conceptual Design: Current Status, Fuel Modeling and Open Issues", *Conference on Innovative Nuclear Power in a closed fuel cycle scenario, 5-8 December 2011 Bonn*.
41. IAEA, "Thermophysical Properties of Materials For Nuclear Engineering: A Tutorial and Collection of Data", 2008.
42. Z. S. Li, X. J. Liu, C. P. Wang, "Thermodynamic modeling of the Pb-U and Pb-Pu systems", *Journal of Nuclear Materials*, 403 (2010), pp. 1–6.
43. G. Kresse, J. Furthmuller, "Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set", *Computational Materials Science*, 6 (1996), pp. 15–50.
44. Y. Yun, H. Kim, H. Kim, K. Park, "Ab initio calculations of strongly correlated electrons: antiferromagnetic ground state of UO₂", *Nuclear Engineering and Technology*, 37 (2005), pp. 293–298.
45. F. Gupta, A. Pasturel, G. Brilliant, "Ab initio study of solution energy and diffusion of caesium in uranium dioxide", *Journal of Nuclear Materials*, 385 (2009), pp. 368–371.
46. T. Klymko, M. H. F. Sluiter, "Computing solubility products using ab initio methods", *Journal of Material Science*, DOI 10.1007/s10853-012-6590-0 (2012).
47. IAEA, TECDOC 1289, "Comparative assessment of thermophysical and thermohydraulic characteristics of lead, lead-bismuth and sodium coolants for fast reactors", 2002.

Appendice

Curriculum scientifico del Gruppo di Ricerca

Mario Mariani nel 1984 si laurea in Chimica con lode presso l'Università degli Studi di Pavia. Nel triennio 1985-1988 frequenta la scuola di Dottorato di Ricerca in Scienze Chimiche (Consorzio Universitario Ge-Pv-To) e consegue il titolo di Dottore di Ricerca a Roma nel 1989. Nel 1992 entra in servizio come Ricercatore Universitario di Ruolo presso il Politecnico di Milano afferendo al Dipartimento di Ingegneria Nucleare - Centro Studi Nucleari Enrico Fermi (CeSNEF). Professore di II° fascia nel settore Misure e Strumentazione Nucleari, alla Facoltà di Ingegneria dei Processi Industriali dello stesso Politecnico è attualmente coordinatore della Sezione di Ingegneria Nucleare-CeSNEF del Dipartimento di Energia del Politecnico di Milano con i seguenti incarichi istituzionali: docente del corso (10CFU) di Radiochimica per Applicazioni Tecnologiche; membro del Consiglio di Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Nucleare; membro del Collegio Docenti del Dottorato di Ricerca in Scienze Energetiche e Nucleari e coordinatore del corso (5 CFU) 'Tecnologie e modelli per il combustibile nucleare'. Dal 2002 è responsabile del Laboratorio di Radiochimica e Chimica delle Radiazioni, dove svolge attività di ricerca scientifica articolata in ambiti strettamente connessi che, a partire da argomenti propri della chimica generale, si sono progressivamente focalizzati su tematiche di radiochimica, ingegneria nucleare e Ciclo del Combustibile, impiego delle radiazioni ionizzanti in ambito scientifico-tecnologico-sanitario, misura della radiazione e sua interazione con diverse matrici e materiali. E' autore di circa 90 pubblicazioni su rivista e Proceedings di convegni nazionali ed internazionali. Marco Giola ha conseguito il Diploma di Perito Industriale, a indirizzo Chimico, nel 1983. Dal 1987 lavora presso il Laboratorio di Radiochimica e Chimica delle Radiazioni in qualità di Collaboratore Tecnico. Ha conseguito una pluriennale esperienza sia in laboratorio chimico tradizionale che in ambito radiochimico operando con soluzioni e matrici radioattive.

Elena Macerata si è laureata al Politecnico di Milano nel 2004 in Ingegneria Nucleare (laurea quinquennale) con indirizzo "Impianti a Fissione e Sistemi a Fusione". Nel 2008 ha conseguito il titolo di Dottore di Ricerca in Scienza e Tecnologia delle Radiazioni (XX Ciclo), presso il Dipartimento di Energia – Sezione Nucleare del Politecnico di Milano, presentando una tesi dal titolo "Study of calixarene-based picolinamide ligands for An(III)/Ln(III) separation". Dal 2008 è assegnista di ricerca presso il Laboratorio di Radiochimica e Chimica delle Radiazioni. È autrice o co-autrice di 13 pubblicazioni su rivista internazionale e proceedings di conferenze nazionali ed internazionali.

Eros Mossini si è laureato al Politecnico di Milano nel 2011 in Ingegneria Nucleare (laurea specialistica), attualmente svolge attività di ricerca presso il Laboratorio di Radiochimica e Chimica delle Radiazioni in qualità di assegnista di ricerca e vincitore di borsa per la frequenza della Scuola di Dottorato di Ricerca in Scienze e Tecnologie Energetiche e Nucleari XXVIII Ciclo al Politecnico di Milano.

Maddalena Negrin sta sviluppando il progetto di tesi specialistica in Ingegneria Nucleare presso il Laboratorio di Radiochimica e Chimica delle Radiazioni nell'ambito delle problematiche legate ai reattori LFR di IV Generazione.

Le attività di ricerca scientifica, prevalentemente sperimentali, del gruppo riguardano:

- Caratterizzazione di matrici contaminate da waste nucleari e/o industriali: separazione e determinazione di analiti e/o radionuclidi;
- Determinazione e speciazione di isotopi in traccia e ultra-traccia mediante ICP-MS e HPLC/ICP-MS; studio e modellizzazione di processi chimico-fisico-tecnologici e di migrazione di contaminanti mediante radio traccianti;
- Valutazione di rischio radiologico nello smantellamento di impianti nucleari e industriali interessati da contaminazione da radionuclidi artificiali e naturali (NORM);
- Studio e realizzazione di dosimetri chimici per le dosi industriali di trattamento-sterilizzazione e per la diagnosi e la terapia medicale;
- Chimica delle Radiazioni: Studio di modificazioni radioindotte, con tecniche chimico, fisiche e nucleari, di materiali impiegati in applicazioni tecnologiche e sanitarie.

L'attività di ricerca di base ed applicata è svolta sia all'interno di collaborazioni scientifiche che in progetti e contratti di ricerca finanziati e/o co-finanziati da istituzioni (EC, MIUR, PRIN), enti ed importanti aziende (ENI, ENEA, SOGIN, FIAT, AITEC). In particolare, il gruppo di ricerca ha acquisito esperienza pluriennale e consolidata nell'ambito dei processi separativi avanzati. Nei processi di tipo idrometallurgico, sviluppati nella strategia di Partitioning & Transmutation (P&T) del combustibile nucleare esaurito, e nei processi di Conditioning di rifiuti nucleari derivante dal riprocessamento pirochimico, collaborando con numerosi Partners italiani ed europei (ENEA, CEA, FZK, FZJ, CIEMAT, UNIREADING, UNICHALMERS, etc.) nei progetti nazionali MIUR e MSE-ENEA-CIRTEN e in quelli europei NEWPART (4° FP), PARTNEW (5° FP), EUROPART (6° FP), ACSEPT (7° FP) e nel futuro SACSESS (7° FP).