



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



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Analisi di fattibilità per prove di interazione chimica tra refrigerante e
combustibile nei laboratori della Casaccia

G. De Angelis, G. Abbate, C. Fedeli

Report RdS/2012/066

ANALISI DI FATTIBILITÀ PER PROVE DI INTERAZIONE CHIMICA TRA REFRIGERANTE E COMBUSTIBILE NEI LABORATORI DELLA CASACCIA

G. De Angelis, G. Abbate, C. Fedeli - ENEA

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

Titolo

Analisi di fattibilità per prove di interazione chimica tra refrigerante e combustibile nei laboratori della Casaccia

Descrittori

Tipologia del documento: Rapporto Tecnico
Collocazione contrattuale: Accordo di programma ENEA-MSE: tema di ricerca “Nuovo nucleare da fissione”
Argomenti trattati: Prodotti di fissione
 Combustibile nucleare,
 Reattori nucleari veloci
 Tecnologia del piombo.

Sommario

Nel corso di incidenti al reattore il combustibile nucleare può essere sottoposto ad un'ampia varietà di condizioni. Queste ultime sono di natura dinamica e, nel corso di un incidente, il combustibile potrebbe essere esposto a temperature variabili tra 600 e 2400°C, come pure ad ambienti che vanno da altamente ossidanti a debolmente riducenti. L'esposizione del combustibile nucleare a questi ambienti e temperature diverse influenza le modalità di rilascio dei prodotti di fissione. Questi ultimi vengono raggruppati, a fini pratici, in gruppi di prodotti, a seconda del loro comportamento in caso di incidente.

Nel presente rapporto viene analizzato quanto accade a seguito del contatto diretto di alcune sostanze – derivanti dalla fissione del combustibile UO₂ – con il refrigerante (piombo fuso) in un reattore a piombo. Le prove sperimentali evidenziano come, per le sostanze chimiche prese in esame (ossido di cerio, cloruro di cesio, antimonio metallico), non ci sia interazione di tipo chimico, e le stesse si limitino a “galleggiare” sul refrigerante liquido.

Vengono anche formulate delle ipotesi su ciò che accadrebbe se si prendesse in esame l'ossido di uranio.

Note:

Autori: G. De Angelis, G. Abbate, C. Fedeli (ENEA)

2			NOME			
			FIRMA			
1			NOME			
			FIRMA			
0	EMISSIONE		NOME	G. De Angelis	M. Tarantino	M. Tarantino
			FIRMA			
REV.	DESCRIZIONE	DATA		REDAZIONE	CONVALIDA	APPROVAZIONE

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione NNFISS – LP3 - 052	Rev. 0	Distrib. L	Pag. 2	di 13
--	---	------------------	----------------------	------------------	-----------------

INDICE

1. INTRODUZIONE	3
2. PROCESSI TERMOMECCANICI	4
3. PROCESSI CHIMICI	4
4. ATTIVITA' SPERIMENTALE	7
5. RISULTATI E CONCLUSIONI	12
6. BIBLIOGRAFIA	13

1. INTRODUZIONE

Nel corso di incidenti al reattore il combustibile nucleare può essere sottoposto ad un'ampia varietà di condizioni [1]. Queste ultime sono di natura dinamica e, nel corso di un incidente, il combustibile potrebbe essere esposto a temperature variabili tra 600 e 2400 °C, come pure ad ambienti che vanno da altamente ossidanti a debolmente riducenti. L'esposizione del combustibile nucleare a questi ambienti e temperature diverse influenza le modalità di rilascio dei prodotti di fissione. Ad esempio, l'esposizione del combustibile ad ambienti ossidanti ne aumenta il potenziale in ossigeno, a seguito dell'ossidazione completa della guaina. Aumenta, di conseguenza, la stechiometria del combustibile, con modifiche delle sue proprietà termiche e meccaniche. La modifica della stechiometria influenza anche la speciazione chimica dei prodotti di fissione e, conseguentemente, delle caratteristiche di rilascio dei medesimi.

In ambienti riducenti, a seguito della bassa concentrazione di ossigeno nel refrigerante, la guaina può estrarre ossigeno da UO₂. Questo attacco chimico produce una riduzione nella stechiometria del combustibile, che a sua volta influenza le proprietà termomeccaniche del combustibile stesso e la speciazione dei prodotti di fissione.

Nella valutazione del termine sorgente ai fini del contenimento, il calcolo individuale del rilascio di circa ottocento tra attinidi e prodotti di fissione non è praticabile. Ciò è dovuto in parte al tempo che il computer impiega per una analisi completa del nocciolo. Dal momento che molti isotopi hanno caratteristiche di rilascio simili, il concetto del rilascio di gruppi di prodotti di fissione viene utilizzato nell'analisi di sicurezza da oltre vent'anni, al fine di ridurre il tempo di calcolo. Allo scopo di sviluppare il concetto del raggruppamento dei prodotti di fissione occorre comprendere i meccanismi dominanti di rilascio.

Diversi programmi sperimentali di ricerca, in-pile e out-of-pile, studiano attivamente le caratteristiche di rilascio per tutti i prodotti di fissione osservabili. Tali programmi danno le prove delle caratteristiche di rilascio di determinati prodotti di fissione e aiutano ad integrare i gruppi di rilascio. Inoltre i calcoli dell'equilibrio termodinamico rappresentano strumenti molto utili nella valutazione della speciazione chimica più probabile e, di conseguenza, nel comportamento di rilascio che ci si può attendere.

In ambienti riducenti, a seguito della bassa concentrazione di ossigeno nel refrigerante, la guaina può estrarre ossigeno dall'ossido di uranio. Questo attacco causa una diminuzione nella stechiometria del combustibile, che a sua volta influenza le proprietà termomeccaniche del combustibile stesso e la speciazione dei prodotti di fissione.

Nella valutazione del contenimento dei materiali, calcoli individuali relativi al rilascio di circa 800 prodotti di fissione non sono praticabili. Ciò è dovuto in parte al tempo necessario per lunghi calcoli al computer. Tuttavia, poiché molti isotopi presentano caratteristiche di rilascio simili tra loro, il concetto di rilascio di gruppi di prodotti di fissione è stato adottato nell'analisi di sicurezza da oltre 20 anni, al fine di ridurre i calcoli necessari. Al fine di determinare i vari raggruppamenti dei prodotti di fissione, occorre capire bene i meccanismi dominanti di rilascio degli stessi. Questi ultimi rientrano nelle due seguenti categorie generali: processi termomeccanici e processi chimici, brevemente illustrati nel seguito.

2. PROCESSI TERMOMECCANICI

I processi termomeccanici che influenzano il rilascio dei prodotti di fissione, comprendono:

- scambio di calore tra il refrigerante, il combustibile e la guaina;
- deformazione termo-elastica della guaina;
- deformazione plastica della guaina;
- *creep* della guaina ad alta temperatura;
- interazione meccanica tra la guaina ed il combustibile, dovuta al collasso della guaina a seguito di una elevata pressione esterna;
- interazione chimica tra il refrigerante e la guaina;
- contatto tra vari elementi di combustibile assemblati.

3. PROCESSI CHIMICI

L'esposizione del combustibile nucleare ad ambienti e temperature diverse influenza le modalità di rilascio dei prodotti di fissione. Ad esempio, l'esposizione del combustibile ad ambienti ossidanti aumenta il potenziale in ossigeno del combustibile a seguito dell'ossidazione completa della guaina. Aumenta, di conseguenza, la stechiometria del combustibile, con modifiche delle sue proprietà termiche e meccaniche. La modifica della stechiometria influenza anche la speciazione chimica dei prodotti di fissione e, conseguentemente, le caratteristiche di rilascio dei medesimi.

Diversi sono i processi chimici che influenzano il rilascio. Tra questi vanno annoverati:

- Diffusione nella matrice del combustibile
- Evaporazione dei prodotti di fissione dalla superficie del combustibile
- Rilascio dei prodotti di fissione durante i transitori di temperatura
- *Stripping* della matrice (*fuel volatilization*)
- Effetti dovuti alla guaina:
 - interazione UO₂/guaina
 - dissoluzione di UO₂ ad opera della guaina fusa
 - effetti di intrappolamento da parte della guaina
 - potenziale di ossigeno e assorbimento di idrogeno
- Fusione di UO₂
- *Fuel frothing* (*fuel foaming*).

I prodotti di fissione volatili (es. Kr, Xe, I, Cs, Te), che via via si formano, rimangono inizialmente nel combustibile, dove causano dapprima separazione dei granuli e successivamente vengono rilasciati nel volume libero all'interno della barra.

La mobilità intrinseca di ciascun prodotto di fissione dipende dallo stato di carica degli atomi mentre migrano per diffusione di volume attraverso il reticolo del combustibile.

Quando raggiungono una superficie libera, gli atomi possono formare dei composti favoriti termodinamicamente e la forma chimica ottenuta determina il successivo trasporto di massa in fase gassosa (ad esempio per evaporazione).

La mobilità nel combustibile è anche determinata dalla solubilità dei prodotti di fissione nel reticolo di UO₂.

Per i combustibili ad ossido vengono tipicamente distinte le seguenti categorie di stato chimico dei prodotti di fissione:

- prodotti di fissione volatili: Kr, Xe, Br, I;
- precipitati metallici (leghe): Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te;
- precipitati ceramici (ossidi): Rb, Cs; Ba, Zr, Nb, Mo, Te;
- ossidi disciolti nel combustibile: Sr, Zr, Nb, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm.

Durante l'irraggiamento, per effetto della fissione, i gas nobili in parte entrano in soluzione all'interno del reticolo dell'ossido ed in parte precipitano all'interno di bolle tra i granuli ed entro i granuli del combustibile.

In condizioni stabili di funzionamento del reattore il rateo di rilascio dei gas nobili e dello iodio in UO_2 è determinato da meccanismi di diffusione. A valori di temperatura del combustibile <1000 °C la diffusione è indipendente dalla temperatura (diffusione atermica).

I coefficienti di diffusione di kripton, xenon e iodio ottenuti mediante studi sperimentali sono simili per valore e per comportamento in funzione della temperatura; i loro principali meccanismi di rilascio sono sia diffusione atermica sia diffusione attivata termicamente.

Nei reattori ad acqua, quando si creano difetti nella barra di combustibile (ad es. per effetto di transienti) si ha un aumento del rapporto ossigeno/uranio che porta all'aumento del rilascio per diffusione dei prodotti di fissione dalla matrice del combustibile. Negli esperimenti con combustibile dotato di guaina in Zircaloy rispetto a quelli con combustibile nudo, questo effetto è ridotto per la presenza di idrogeno (prodotto dalla reazione guaina-acqua), che riduce il potenziale di ossigeno, quindi l'ossidazione del combustibile e conseguentemente il rilascio di prodotti volatili.

Il controllo dell'ossigeno e la protezione delle superfici delle guaine rappresentano un problema - e comportano dei costi - anche quando si usi piombo come refrigerante.

Un rilascio di tipo diffusivo di prodotti di fissione volatili (ad es. Kr, Xe, I, Cs, Te) è stato osservato in molti esperimenti di "cottura" ad alta temperatura (*annealing tests*) di campioni di combustibile UO_2 policristallino leggermente irraggiato e di campioni da combustibile spento ad alto *burn-up* di reattori commerciali. I test su combustibile spento sono stati condotti in atmosfera di idrogeno; le diffusività di I, Cs, Ba sono state trovate simili.

I gas nobili creano una rete di porosità interconnesse attraverso la quale altri prodotti di fissione, quali Cs, Te e I, possono trovare la strada verso la superficie libera del combustibile.

Per analizzare il termine sorgente sono stati sviluppati parecchi modelli empirici basati su approccio teorico di tipo diffusivo e dati sperimentali ottenuti da "*annealing tests*".

Tuttavia in molti esperimenti fuori-pila le cinetiche di rilascio sono state trovate molto più rapide di come ci si aspetterebbe sulla base della sola diffusione. E' verosimile che tale aumento della cinetica osservata durante una salita a rampe della temperatura derivi dal rilascio dei gas accumulati sulle superfici dei granuli. Infatti, dopo tale iniziale rilascio, viene osservato un comportamento più lento, di tipo diffusivo.

Quanto ai prodotti di fissione non volatili (es. Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ba, La, Ce, Pr, Nd), la loro fuoriuscita dalle superfici libere può risultare più difficile: la loro cinetica complessiva è controllata dai processi superficiali e di passaggio-trasporto in fase gassosa.

La curva del rateo di rilascio dei prodotti di fissione in funzione della temperatura presenta un gradino legato allo stato chimico dei prodotti di fissione che si formano alla superficie

del combustibile ed al loro trasferimento di massa dalla superficie libera del combustibile al flusso di gas.

Lo stato chimico dei prodotti di fissione dipende a sua volta dalla temperatura e dal potenziale di ossigeno del gas ambiente.

La forma chimica dei prodotti di fissione può influenzare significativamente la loro volatilità. Per esempio, a basso potenziale di ossigeno, si formano gli ossidi più stabili di cerio e lantanio. Sono anche piuttosto stabili gli ossidi BaO, SrO ed Eu_2O_3 . Alti potenziali di ossigeno sono richiesti per la formazione di TeO_2 , Sb_2O_3 e RuO_4 . Di conseguenza, in condizioni di incidente del reattore (alta temperatura) i prodotti di fissione La, Ce, Eu, Sr, Ba sono tipicamente trovati in forma di ossidi, mentre Te, Sb e Ru sono trovati in forma metallica.

Quando si ha liquefazione del combustibile (il diagramma di stato dipende dallo stato chimico del combustibile), la sua matrice viene distrutta ed i gas di fissione e prodotti di fissione volatili trattenuti dalla matrice vengono rilasciati. Poiché la loro pressione all'interno della matrice può essere molto elevata, se la matrice si disfa rapidamente, i prodotti di fissione possono formare bolle di grandi dimensioni, il che porta ad un grande aumento di volume del combustibile ("*fuel frothing*" o "*fuel foaming*", cioè formazione di schiuma).

Il fenomeno è stato osservato per liquefazione del combustibile, dovuta sia a fusione sia a dissoluzione del combustibile in Zircaloy fuso (fusione della guaina, 1760 °C).

Le bolle, di grandi dimensioni, sono comunque in grado di trattenere una gran quantità di gas di fissione; tuttavia, il notevole aumento di volume del combustibile può ostacolare il contatto col refrigerante (quindi l'asportazione di calore) e portare ad ulteriore aumento della temperatura (e del rilascio di gas di fissione). E' pertanto molto importante considerare questo processo nelle analisi di scenario incidentale.

Per definire la distribuzione dei prodotti di fissione nel combustibile e le quantità rilasciate, sono stati sviluppati modelli complessi, che considerano gli effetti combinati di molti fenomeni, quali: generazione di prodotti di fissione, migrazione atomica (diffusione, processi superficiali, ecc.), nucleazione, crescita e scomparsa di bolle, migrazione e coalescenza di bolle, formazione di canali sulle facce dei granuli, congiunzioni sui bordi dei granuli, microfratture, ecc..

Accurate analisi interpretative dei dati sperimentali permettono di volta in volta di identificare e descrivere i fenomeni prevalenti.

4. ATTIVITA' SPERIMENTALE

A seguito della complessa serie di fenomeni che si possono verificare in condizioni incidentali, si è deciso di condurre una semplice quanto efficace serie di prove sperimentali presso i laboratori ENEA del Centro Ricerche Casaccia, finalizzata alla valutazione delle interazioni tra il refrigerante, costituito da piombo fuso, e alcune specie chimiche, con il fine ultimo di ipotizzare il comportamento dell'ossido di uranio nel caso di una rottura della guaina di contenimento del combustibile nucleare, con conseguente contatto tra quest'ultimo ed il refrigerante.

A questo riguardo sono stati inizialmente fusi, in crogioli di allumina, due "panetti" di piombo per ciascun crogiolo, portandoli alla temperatura di circa 450 °C (temp. di fusione del Pb: 327 °C), alla quale sono stati mantenuti per circa 1 ora. Dopo raffreddamento fino a temperatura ambiente, sul piombo cristallizzato sono state poste alcune pasticche di specie chimiche diverse, preparate in precedenza mediante pressa manuale.

Successivamente, i vari crogioli in allumina contenenti piombo cristallizzato e pasticche sono stati portati fino alla temperatura di 1000 °C, alla quale sono stati mantenuti per 2 ore, e lasciati successivamente raffreddare.

Tutte le esperienze sono state effettuate all'interno di una camera a guanti in atmosfera di argon, a basso tenore di umidità (200 – 300 ppm), contenente una bilancia tecnica Sartorius (precisione fino alla seconda cifra decimale), una pressa manuale, ed un fornello della Ditta Mario di Maio, all'interno del quale è collocato un crogiolo in grafite pirolitica (Figura 3). I crogiolini in allumina venivano posti all'interno del crogiolo in grafite, dopo di che il fornello veniva richiuso con il coperchio in dotazione, e la temperatura innalzata progressivamente al tasso di 10 °C/minuto. Una prima verifica del contenuto del crogiolo veniva effettuata alla temperatura di 600 °C, previo sollevamento del coperchio e controllo visivo dello stato fisico delle specie presenti. Successivamente il crogiolo veniva portato a 1000 °C (calor rosso per la grafite) per 2 ore, quindi lasciato raffreddare progressivamente (Figura 4). Al termine della prova, ciascun crogiolo veniva estratto dal fornello, portato fuori della scatola a guanti, spaccato con un martello, ed il relativo contenuto ispezionato (Figura 5).

Le specie chimiche utilizzate in queste esperienze erano: ossido di cerio, CeO₂ (Figura 6); cloruro di cesio, CsCl (Figura 7); antimonio metallico, Sb (Figura 8). Per le prime due specie chimiche sono state preparate pasticche mediante la pressa, partendo dalle rispettive polveri. In un altro crogiolo è stato posto ossido di cerio ridotto in granuli (Figura 9).

Figura 3 – Scatola a guanti in atmosfera di argon



Vista frontale



Vista dall'alto



Panetto di Pb e crogiolino in allumina



Panetto di Pb all'interno del crogiolo



Superficie di Pb cristallizzato



Superficie di Pb cristallizzato

Figura 4 – Fornetto elettrico (T max: 1100°C) e crogiolo in grafite pirolitica

<p>Fornetto alla temperatura di 600°C</p>		<p>Fornetto alla temperatura di 1000°C</p>	
<p>Fornetto scoperto a 600°C</p>		<p>Fornetto scoperto a 1000°C</p>	

Figura 5 – Campioni di piombo fuso al termine delle esperienze



Figura 6 – Esperienza con pasticche di ossido di cerio

	
<p>Pasticche di CeO₂ sul piombo cristallizzato</p>	<p>Interno del crogiolo a 600°C</p>
	
<p>Crogiolo al termine dell'esperienza</p>	<p>Campione di piombo estratto dal crogiolo</p>

Figura 7 – Esperienza con pasticche di cloruro di cesio

	
<p>Pasticche di CsCl sul piombo cristallizzato</p>	<p>CsCl fuso, stratificato sul piombo liquido</p>
	
<p>Crogiolo al termine dell'esperienza</p>	<p>Campione di piombo dopo rimozione del crogiolo</p>

Figura 8 – Esperienza con sferette di antimONIO

	
<p>Sferette di antimONIO sul piombo cristallizzato</p>	<p>Antimonio fuso stratificato sul piombo liquido</p>
	
<p>Crogiolo al termine dell'esperienza</p>	<p>Campione di piombo rimosso dal crogiolo</p>

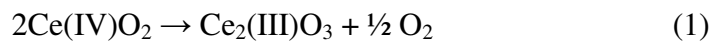
Figura 9 – Esperienza con ossido di cerio in granuli

	
<p>Granuli di CeO₂ sul piombo cristallizzato</p>	<p>Interno del crogiolo a 600°C</p>
	
<p>Crogiolo al termine dell'esperienza</p>	<p>Campione di piombo rimosso dal crogiolo</p>

5. RISULTATI E CONCLUSIONI

La caratteristica comune a tutte le esperienze effettuate riguarda l'assoluta assenza di interazione tra il piombo fuso e ciascuna delle sostanze prese in esame. In particolare:

- l'ossido di cerio, sia in pasticche che in granuli, "galleggia" sul piombo fuso, mantenendo il proprio stato fisico fino alla temperatura massima di prova, pari a 1000 °C. Al termine dell'esperienza sono visibili le impronte lasciate dalle "pellets" sul piombo. Di notevole c'è soltanto il cambiamento di colore: da giallo pallido a giallo-verde, spia evidente della reazione chimica (1) in difetto di ossigeno:



- il cloruro di cesio, CsCl, è un solido cristallino bianco, che fonde a 646 °C. Fino a 600 °C le pasticche di CsCl rimangono inalterate e galleggiano sul piombo fuso; al termine dell'esperienza si nota uno strato di sale nella zona anulare all'interno del crogiolo, mentre l'area centrale ne è sprovvista, segno evidente di evaporazione del CsCl;
- l'antimonio fonde a 630.5 °C; si forma uno strato superficiale di antimonio fuso sul piombo fuso. La leggera colorazione verde è probabilmente dovuta alla presenza di impurezze ferrose.

L'aspetto probabilmente di maggior rilievo riguarda il fatto che in tutte le esperienze effettuate sono state utilizzate specie chimiche aventi una densità inferiore a quella del piombo fuso: 7.65 g/cm³ per l'ossido di cerio; 3.988 g/cm³ per il cloruro di cesio; 6.62 g/cm³ per l'antimonio metallico, a fronte di una densità del piombo non inferiore a 9 g/cm³ fino alla temperatura di 1550 °C (Tabella 1) [2].

Di conseguenza, non essendosi verificate interazioni di natura chimica con il piombo, è naturale che tutte le specie prese in esame "galleggiassero" sul fuso.

Sulla base di tali considerazioni, qualora, come è probabile, non si avessero interazioni chimiche tra l'ossido di uranio (IV) e il piombo fuso, UO₂ (densità 10.97 g/cm³ a temperatura ambiente) dovrebbe andare a fondo o, quantomeno, non galleggiare sulla superficie del piombo.

Tabella 1. Densità del piombo in funzione della temperatura [2]

Stato solido		Stato liquido			
Temperatura, °C	Densità, g/cm ³	Temperatura, °C	Densità, g/cm ³	Temperatura, °C	Densità, g/cm ³
20	11.35	330	10.669	1100	8.646
327.40 (p.f.)	11.005	400	10.571	1200	9.534
		500	10.442	1300	9.424
		600	10.323	1400	9.370
		700	10.206	1500	9.318
		800	10.091	1550	9.264
		900	9.978		
		1000	9.862		

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione NNFISS – LP3 - 052	Rev. 0	Distrib. L	Pag. 13	di 13
--	---	------------------	----------------------	-------------------	-----------------

6. BIBLIOGRAFIA

[1] F.C. Iglesias, B.J. Lewis, P.J. Reid, P. Elder (1999), “Fission Product release mechanisms during reactor accident conditions”, Journal of Nuclear Materials 270, 21-38

[2] A. Orzes, “Caratterizzazione del piombo”, Università degli Studi di Trento, Facoltà di Ingegneria, Corso di insegnamento di Metallurgia dei Metalli non ferrosi, dal sito web:
<http://www.ing.unitn.it/~colombo/Relazione%20ORZES/CARATTERIZZAZIONE%20DEL%20PIOMBO.html>