



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



*Ministero dello Sviluppo Economico*

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Valutazione del tasso di rilascio dei prodotti di fissione dal combustibile  
irraggiato di un sistema LFR

*G. Abbate*

Report RdS/2012/067

VALUTAZIONE DEL TASSO DI RILASCIO DEI PRODOTTI DI FISSIONE DAL COMBUSTIBILE IRRAGGIATO DI UN SISTEMA LFR

G. Abbate - 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**

## Valutazione del tasso di rilascio dei prodotti di fissione dal combustibile irraggiato di un sistema LFR

**Descrittori**
**Tipologia del documento:** Rapporto Tecnico

**Collocazione contrattuale:** Accordo di programma ENEA-MSE: tema di ricerca “Nuovo nucleare da fissione”

**Argomenti trattati:**

Generation IV Reactor


Prodotti di Fissione

**Sommario**

Quando gli elementi di combustibile vengono irraggiati, per effetto del processo di fissione vengono generati prodotti di fissione, alcuni dei quali gassosi, principalmente i gas nobili xenon e cripton. Altri prodotti di fissione, non gassosi, sono comunque molto volatili e accompagnano quelli gassosi sotto forma di vapori, aerosol e particolati. Il rilascio di gas di fissione dal combustibile nucleare è un fenomeno estremamente rilevante per molti aspetti operativi del combustibile stesso. L'interazione tra tali prodotti, le guaine del combustibile e - in caso di perdite dalle guaine - il refrigerante, rappresenta un aspetto fondamentale per la sicurezza degli impianti nucleari. Fattori quali a es. temperatura del combustibile, generazione di calore, burn-up, tempo e storia di irraggiamento, processo di fabbricazione, ecc., hanno tutti influenza sul tasso di rilascio dei gas di fissione. Gli studi, già svolti con continuità per molti anni, sono tuttora in corso, in relazione allo sviluppo di nuovi reattori, nuovi tipi di combustibile, guaine ed elementi strutturali. Al momento la ricerca europea è concentrata sulla realizzazione di un dimostratore industriale di reattore veloce refrigerato a piombo, ALFRED, che farà uso di combustibile MOX analogo a quello del Superphenix (20% di atomi fissili, 235U o Pu).

**Note:** Lavoro svolto in esecuzione della linea progettuale LP3 – Obiettivo D3

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

 <b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	<b>Sigla di identificazione</b>	<b>Rev.</b>	<b>Distrib.</b>	<b>Pag.</b>	<b>di</b>
	NNFISS – LP3 - 041	0	L	2	25

## INDICE

<b>1. INTRODUZIONE</b>	<b>3</b>
<b>2. RICERCA SPERIMENTALE SUI GAS DI FISSIONE</b>	<b>5</b>
<b>3. DISPONIBILITÀ DI DATI SPERIMENTALI SUL RILASCIO DEI GAS DI FISSIONE</b>	<b>9</b>
<b>3.1 Caratteristiche di progetto della barra di combustibile</b>	<b>10</b>
<b>3.2 Processo di fabbricazione</b>	<b>10</b>
<b>3.3 Storia di irraggiamento</b>	<b>11</b>
<b>3.4 Data set</b>	<b>11</b>
3.4.1 Programma HBEP (High Burn-up Effects Program)	11
3.4.2 Progetto Risø su rilascio dei gas di fissione durante i transitori (Risø II) e Terzo Progetto Risø sul rilascio dei gas di fissione	12
3.4.3 Dati WWER	12
3.4.4 Gli elementi di combustibile strumentati del Progetto Halden	12
3.4.5 Il progetto belga TRIBULATION	13
3.4.7 Dati CEA/EDF/Framatome	14
3.4.8 Barre PWR Siemens irraggiate nel reattore RE Ginna	14
3.4.9 Dati IMC di “annealing” fuori reattore	15
<b>5. RILASCIO DEI GAS DI FISSIONE: CONSIDERAZIONI PER I REATTORI AL PIOMBO</b>	<b>18</b>
<b>5.1 Alcune specificità dei reattori al piombo</b>	<b>19</b>
<b>6. BIBLIOGRAFIA</b>	<b>23</b>

## 1. INTRODUZIONE

Quando gli elementi di combustibile vengono irraggiati, per effetto del processo di fissione vengono generati prodotti di fissione, alcuni dei quali gassosi, principalmente i gas nobili xenon e cripton [1]. Altri prodotti di fissione, non gassosi, sono comunque molto volatili e accompagnano quelli gassosi sotto forma di vapori, aerosol e particolati. In generale viene usato il termine “gas di fissione”.

Per la maggior parte tali prodotti rimangono all’interno del combustibile, ma una parte di essi viene rilasciata per diffusione nelle cavità interne delle barre di combustibile, appositamente progettate allo scopo di trattenerli.

Per dare un’idea dell’ordine di grandezza, dopo che per fissione sono stati prodotti 10.000 kWh di energia (fissione di circa 0,44 g di  $^{235}\text{U}$ , v. *Nota 1*) i gas di fissione rilasciati (alle condizioni di temperatura e pressione entro una generica barra di combustibile) occupano un volume di circa 12-13 cm<sup>3</sup> [2].

Il rilascio di gas di fissione dal combustibile nucleare è un fenomeno estremamente rilevante per molti aspetti operativi del combustibile stesso, sia in condizioni di funzionamento normali sia in situazioni anomale. L’interazione tra tali prodotti, le guaine del combustibile e - in caso di perdite dalle guaine - il refrigerante, rappresenta un aspetto fondamentale per la sicurezza degli impianti nucleari.

Fattori quali ad es. temperatura del combustibile, generazione di calore, burn-up, tempo e storia di irraggiamento, processo di fabbricazione, ecc., hanno tutti influenza sul tasso di rilascio dei gas di fissione.

Gli studi, già svolti con continuità per molti anni [3], sono tuttora in corso, in relazione allo sviluppo di nuovi reattori, tipi di combustibile, guaine ed elementi strutturali [4],[5].

Le attività di ricerca sono basate sull’utilizzo di diverse tecniche di monitoraggio, quali misura continua della pressione nelle barre di combustibile e spettrometria dei gas di fissione.

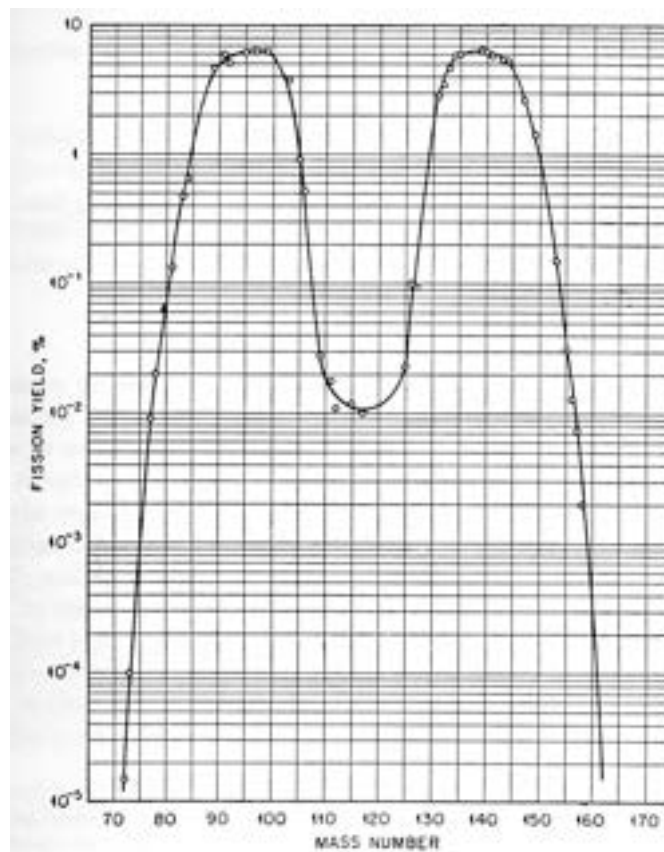
Gli esperimenti sono di tipo “in-pile” ed “out-of-pile”, cioè il combustibile viene irraggiato dentro un reattore nucleare oppure fuori reattore, cioè in condizioni simulate.

I gas di fissione vengono prelevati dall’interno delle barre con diverse tecniche, analizzati e caratterizzati quanto a composizione elementare ed isotopica (differenti valori di vita media).

I risultati sono poi confrontati e correlati a tipo di combustibile, processo di fabbricazione, condizioni operative cui l’elemento di combustibile è stato sottoposto, ecc..

Parallelamente, anche sulla base dei nuovi dati sperimentali ottenuti, vengono sviluppati modelli matematici in grado di descrivere con accuratezza i diversi processi di rilascio dei gas di fissione e calcolare diversi parametri operativi, quali a es. i valori di pressione entro le barre di combustibile durante l’irraggiamento.

Sottoposti a irraggiamento neutronico, gli atomi di uranio (o plutonio) possono scindersi in molti modi differenti (più di trenta), quindi con differenti valori di energia rilasciata (195-200 MeV), diverso numero totale di neutroni espulsi (mediamente  $2.5 \pm 01$ ), neutroni ritardati con diversi tempi di emissione e valori di energia (in relazione ai diversi processi chimico-fisici successivi alla fissione). Sono stati identificati più di sessanta prodotti di fissione primari, con numero di massa nell’intervallo 72-158. La distribuzione in Fig.1 [1] presenta il valore percentuale - rispetto al numero totale di fissioni - delle fissioni che generano prodotti di fissione di un certo numero di massa (fission yield %).



**Fig.1.** Percentuale di fissioni che generano prodotti di vari numeri di massa (fission yields)[1].

I principali prodotti di fissione gassosi sono:

- $^{85}\text{Kr}$ , tempo di dimezzamento 10,7 anni;
- $^{133}\text{Xe}$ , tempo di dimezzamento 5,2 giorni.

Alcuni prodotti di fissione solidi vaporizzano e sono altamente volatili, quali:

- $^{131}\text{I}$ , tempo di dimezzamento 8 giorni;
- $^{129}\text{I}$ , tempo di dimezzamento 15 milioni di anni;
- $^{137}\text{Cs}$ , tempo di dimezzamento 30 anni.

Nota 1:

Poichè una fissione produce circa 200 MeV di energia, si può calcolare il numero degli atomi che hanno subito fissione:

$1 \text{ eV} = 1,602 \times 10^{-19} \text{ Joule}$ ;  $1 \text{ MeV} = 10^6 \text{ eV} = 10^6 \times 1,602 \times 10^{-19} \text{ Joule} = 1,602 \times 10^{-13} \text{ Joule}$ ;  
 Energia prodotta da una fissione =  $200 \text{ MeV} = 2 \times 10^2 \times 1,602 \times 10^{-13} \text{ Joule} = 3,204 \times 10^{-11} \text{ Joule}$ .

$1 \text{ W} = 1 \text{ Joule/s}$ ;  $1 \text{ h} = 3600 \text{ s}$ ;  $10 \text{ MWh} = 10 \times 10^6 \text{ Joule/s} \times 3600 \text{ s} = 36 \times 10^9 \text{ Joule}$ ;

Numero di fissioni necessarie per produrre 10 MWh di energia =  
 =  $36 \times 10^9 \text{ Joule} / 3,204 \times 10^{-11} \text{ Joule} = 11,24 \times 10^{20}$ , cioè

per produrre 10 MWh di energia devono subire fissione  $11,24 \times 10^{20}$  nuclei di  $^{235}\text{U}$  ( o  $^{239}\text{Pu}$ ).

In termini di massa:

numero di atomi in 235 g di  $^{235}\text{U}$  = Numero di Avogadro =  $6,023 \times 10^{23}$ ;

$$11,24 \times 10^{20} : X = 6,02 \times 10^{23} : 235 \rightarrow X = (11,24 \times 10^{20} * 235) / (6,02 \times 10^{23}) = \text{circa } 0,44 \text{ g.}$$

## 2. Ricerca sperimentale sui gas di fissione

Programmi di ricerca sui prodotti di fissione gassosi rilasciati da combustibile  $UO_2$  con guaina in Zircaloy irraggiato sono stati svolti mediante esperimenti fuori reattore da:

- Oak Ridge National Laboratories (ORNL), Stati Uniti,
- Centre d'Etudes Nucléaire de Grenoble (CENG), Francia,
- Chalk River Laboratories (CRL) dell'Atomic Energy of Canada Limited (AECL), Canada.

Per le misure sui prodotti di fissione i tre Laboratori hanno utilizzato apparati e metodologie sperimentali differenti [3].

Esperimenti con combustibile MOX [4] sottoposto a irraggiamento impulsivo sono stati svolti in Giappone da JAERI (Japan Atomic Energy Research Institute) per studiare il comportamento del MOX in condizioni di transitorio di reattività [7],[8].

Va sottolineato che tutti gli esperimenti svolti sono relativi a tipi di combustibile utilizzati nei reattori ad acqua, quindi irraggiati con neutroni termici.

Pertanto nel contesto del presente rapporto, relativo ai reattori veloci refrigerati a piombo, LFR, tali esperimenti dovranno essere considerati solo come una indicazione sui metodi di indagine e possibili risultati, mentre esperimenti specifici dovranno essere progettati per i combustibili e le condizioni di irraggiamento ed operative degli LFR [9],[10],[11].

**ORNL, USA**, ha effettuato test (Programmi sperimentali HI e VI) su campioni di combustibile altamente irraggiato (15 - 20 cm in lunghezza, 100-200 gr di peso), a pressione atmosferica, riscaldati a temperature fino a 1700-2700 K. Sono stati variati orientamento del campione, valori di burn-up, range di temperatura. Gli esperimenti sono stati svolti in atmosfera di

- vapore,
- idrogeno,
- idrogeno seguito da vapore,
- aria.

Sono state eseguite le seguenti operazioni:

- misura della temperatura del campione in funzione del tempo, mediante pirometria ottica;
- raccolta dei vapori di condensa mediante tubo a gradiente termico a valle del campione;
- raccolta e misura dei gas di fissione mediante filtri e trappole a carbone attivo;
- raccolta e misura di particolati e specie volatili di iodio mediante cartucce impregnate a carbone;
- uso di rivelatori di radiazioni per il monitoraggio dei campioni ed uso di tubi a gradiente termico e di trappole a carbone attivo rispettivamente per il monitoraggio del Cs e del  $^{85}Kr$ ;
- analisi di tutti i campioni mediante spettrometria gamma, attivazione neutronica, spettrometria di massa, spettrometria di emissione.

Principali risultati degli esperimenti:

- i ratei di rilascio di gas nobili, cesio e iodio sono simili;

- il cesio presenta caratteristiche di trasporto diverse tra ambiente di vapore e ambiente di idrogeno: nel vapore prevalgono forme di aerosol trasportabili, mentre nell'idrogeno prevalgono forme di vapori reattivi;
- Te e Sb vengono rilasciati dall'UO<sub>2</sub> analogamente ai prodotti di fissione volatili; essi sono però trattenuti dallo Zircaloy metallico e rilasciati solo quando l'ossidazione della guaina è quasi completa;
- ad alti valori di temperatura sono stati osservati rilasci di Sb più elevati nel vapore che nell'idrogeno;
- ad alti valori di temperatura sono stati osservati rilasci di Eu più elevati nell'idrogeno che nel vapore.

In tutti questi esperimenti le condizioni di temperatura sono state mantenute per tempi brevi (circa venti minuti), probabilmente non sufficienti per poter osservare i rilasci ossidativi, specialmente a bassi valori di temperatura.

Le misure on-line dei ratei di rilascio dei prodotti di fissione sono state limitate a <sup>137</sup>Cs e <sup>85</sup>Kr.

Inoltre, a causa del tipo di forno usato per portare i campioni a temperatura, non è stato possibile confinare accuratamente l'ambiente delle prove. Sono stati rilevati i seguenti prodotti di fissione: <sup>85</sup>Kr, <sup>129</sup>I, <sup>137</sup>Cs, <sup>144</sup>Ce, <sup>110</sup>Ag, <sup>125</sup>Sb, <sup>106</sup>Ru, <sup>154</sup>Eu, Te, Ba, Sr, Mo, Sn (guaina), Zr (guaina), La.

**CEN-Grenoble, Francia**, ha svolto esperimenti fuori reattore (Programmi HEVA e VERCORS) per studiare i prodotti di fissione e materiali strutturali rilasciati da campioni di combustibile PWR.

In alcuni esperimenti sono stati anche usati materiali Ag-In-Cd delle barre di controllo. Gli ambienti di misura sono stati: H<sub>2</sub> puro e miscele vapore-H<sub>2</sub>.

Sono state eseguite le seguenti operazioni:

- i campioni di combustibile PWR con guaina in Zircaloy sono stati portati a temperatura 1800-2370 K mediante un forno a induzione;
- misure mediante spettrometria gamma del rilascio di prodotti di fissione dal combustibile e del loro trasporto fino alle diverse posizioni previste nell'apparato sperimentale;
- raccolta degli aerosol mediante filtri e impattore a cascata;
- alcuni campioni di combustibile PWR spento sono stati re-irraggiati in reattore di ricerca, per poter rilevare anche prodotti di fissione a vita breve, quali I, Te, Mo, Ba, La (ormai decaduti nel campione originale).

Sono stati rivelati i seguenti prodotti di fissione: <sup>131</sup>I, <sup>135</sup>Xe, <sup>137</sup>Cs, <sup>144</sup>Ce, <sup>125</sup>Sb, <sup>106</sup>Ru, <sup>154</sup>Eu, <sup>132</sup>Te, <sup>99</sup>Mo, <sup>140</sup>Ba, Sr, Np, Y, Rh, La, Sn (guaina), Zr (guaina).

In questi esperimenti la scansione gamma post-test ha permesso di ottenere un completo bilancio di massa dei prodotti di fissione. Analogamente agli esperimenti svolti da ORNL, non è stato tuttavia possibile avere una accurata misura on-line dell'atmosfera dei test e del potenziale di ossigeno, durante le prove.

**CRL, Canada**, ha usato per gli esperimenti sei diversi tipi di forni, in dipendenza dell'intervallo di temperatura e delle dimensioni dei campioni da riscaldare. Per tutti gli esperimenti è stato prioritario il monitoraggio dell'atmosfera di test ed in particolare il controllo del potenziale di ossigeno nel flusso del gas, che permette di calcolare la cinetica di ossidazione del combustibile [12].

Un altro punto chiave di questi esperimenti è stata la misura diretta del rilascio dei prodotti di fissione, usando uno spettrometro a raggi gamma dotato di collimatore [13], mentre un secondo spettrometro veniva usato per monitorare l'attività del gas di scarico dal forno. I campioni comprendono frammenti di UO<sub>2</sub> (0,2-1,5 g ciascuno) da elementi di combustibile irraggiati, dopo scarico dal reattore e successivo taglio, per poter ottenere informazioni sul rilascio di prodotti di fissione da UO<sub>2</sub> puro (senza guaina di Zircaloy).

Il ruolo dello Zircaloy nel rilascio dei prodotti di fissione è stato investigato usando frammenti di  $UO_2$  inclusi in fogli di Zircaloy e brevi segmenti di elementi di combustibile con guaina in Zircaloy con gli estremi chiusi, in modo che l'atmosfera circostante non venisse in contatto diretto con  $UO_2$ . Gli esperimenti sono stati eseguiti in vapore, aria ed ambienti inerti, fino a temperature di 2350 K.

In totale sono state eseguite più di centocinquanta prove su frammenti di combustibile irraggiato. Circa quaranta test sono stati condotti con segmenti di combustibile dotati di guaina in Zircaloy, fino a 2200 K. È stato osservato che il rivestimento in Zircaloy può inibire o ritardare il rilascio dei prodotti di fissione volatili, rispetto a  $UO_2$  senza rivestimento nelle medesime condizioni. Il ritardo è principalmente associabile al tempo necessario per ossidare la guaina in Zircaloy, dopo di che l' $UO_2$  comincia a ossidarsi e a rilasciare maggiormente i prodotti di fissione.

Mediante alcuni esperimenti con segmenti di guaine di Zircaloy, oltre al rilascio dal combustibile, sono stati studiati anche la deposizione e il trasporto dei prodotti di fissione.

In corrispondenza di potenziale di ossigeno noto, è stato possibile sviluppare modelli per l'ossidazione dell' $UO_2$  in vapore e in aria. Durante l'ossidazione è stato osservato un aumento del rilascio di Xe, Kr, Cs e I. Un rilascio significativo dei prodotti di fissione Ru e Nb è stato osservato solo in ambienti ossidanti e dopo che l'ossidazione dell' $UO_2$  era giunta ad uno stato di equilibrio.

Il fenomeno della volatilizzazione della matrice del combustibile in condizioni ossidanti è stato identificato - e modellato - come importante meccanismo di rilascio dei prodotti di fissione debolmente volatili (ad es. Zr, La, Ba, Ce, Pr, Eu) o di piccoli frammenti, in ambienti altamente ossidanti.

**JAERI, Giappone.** Una serie di esperimenti con combustibile MOX in condizioni normali e di RIA (Reactivity Initiated Accident) è stata svolta presso il reattore di ricerca NSRR (Nuclear Safety Research Reactor) [14]. Lo scopo era comprenderne il comportamento in condizioni operative normali e incidentali. Nel caso di combustibile fresco, per la soglia di rottura delle guaine non sono state trovate differenze rispetto al combustibile  $UO_2$ , né sono stati osservati effetti termici derivanti dalla natura eterogenea del combustibile [7]. Tuttavia è stato misurato un rilascio di gas di fissione maggiore rispetto al combustibile  $UO_2$ . Inoltre gli effetti di interazione meccanica tra combustibile e guaina, ad esempio per deformazione o rigonfiamento del combustibile, che possono portare fino alla rottura della guaina, diventano importanti all'aumento del burn-up, molto di più che nel caso di combustibile  $UO_2$  [7],[8]. Durante la fase di irraggiamento costante, è stato osservato che i gas di fissione generati rimanevano nel combustibile, sia nel caso di  $UO_2$  sia nel caso di MOX. Invece, a seguito di picchi di potenza, è stato osservato un maggior rilascio di prodotti di fissione dal MOX rispetto a  $UO_2$  accompagnato da una più rilevante diminuzione di densità del combustibile e cambiamenti microstrutturali (Fig.2) [7]. Le analisi al SEM hanno mostrato notevoli separazioni tra i granuli, microfratture e lacune nella matrice del combustibile. Questo può spiegare le grandi deformazioni radiali osservate per irraggiamento con picchi di entalpia del combustibile relativamente elevati e conseguente forte rilascio di gas di fissione. Nelle immagini il plutonio appare localizzato a macchie (chiare) omogeneamente distribuite nella matrice (alla fabbricazione). Localmente, nelle macchie, il burn-up aumenta molto più che nella zona circostante, dove non c'è uranio arricchito. Di conseguenza una grande quantità di gas di fissione viene generata nell'area limitata delle macchie di plutonio, a seconda del burn-up locale. Al confine delle macchie è stata osservata la stessa struttura ("rim structure") presente nella zona periferica dei combustibili  $UO_2$  per reattori ad acqua ad alto burn-up. Immagini di dettaglio delle macchie di plutonio (SEM e raggi X) mostrano internamente ad esse delle cavità con una caratteristica struttura a cavolfiore (Fig. 3).

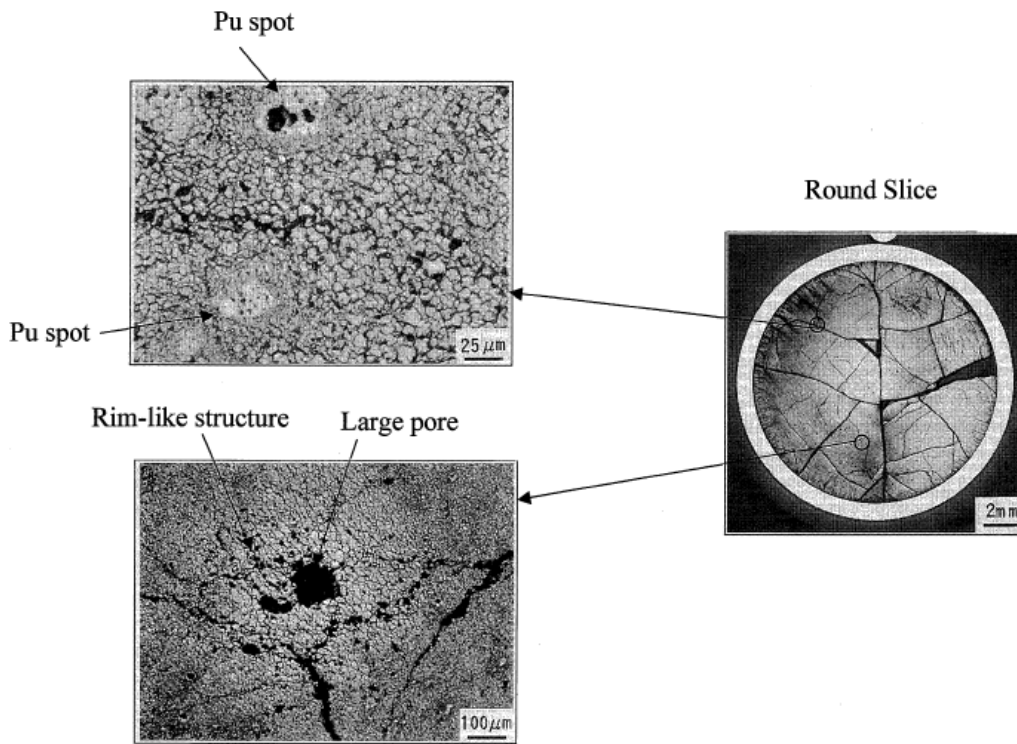


Fig.2. Comportamento del combustibile MOX sottoposto a picchi di potenza (simulazione di incidenti di tipo RIA - Reactivity Initiated Accident) [7].

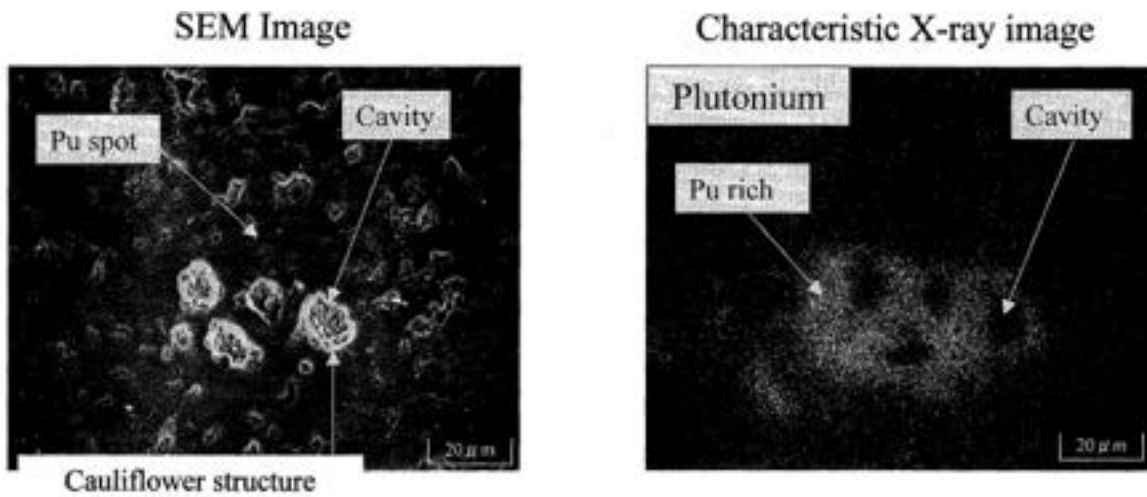


Fig. 3. Immagini di dettaglio delle macchie di plutonio [7]

### 3. Disponibilità di dati sperimentali sul rilascio dei gas di fissione

Il data base IFPE (International Fuel Performance Experimental Database) sulle prestazioni del combustibile nucleare mette a disposizione del pubblico un insieme ben assortito e qualificato di dati su combustibile  $UO_2$  con guaine in leghe di Zr, per sviluppo di modelli e validazione di codici [15]. I dati riguardano condizioni operative normali e anomale e includono irraggiamenti di tipo prototipale commerciale ed esperimenti svolti in reattori per test di materiali.

Il data base contiene alcune centinaia di casi, la maggior parte dei quali comprensivi di dati sul rilascio dei gas di fissione, ottenuti mediante misure in reattore (in-pile) o mediante misure post-irraggiamento (PIE- Post Irradiation Examination).

Sia i dati PIE, sia le misure in reattore della pressione interna alle barre di combustibile hanno mostrato che il rilascio dei gas di fissione è molto dipendente dalla temperatura.

I modelli di previsione basati sulla diffusione del singolo atomo di gas attraverso il reticolo dell' $UO_2$ , con un coefficiente di diffusione caratteristico, dipendente dalla temperatura, hanno fornito una fedele previsione dei dati sperimentali nei casi di rilascio percentuale uguale o maggiore del 10% circa. Viceversa, nei casi di valori di rilascio di gas di fissione di piccola entità o di rilascio a bassi valori di temperatura o di tempi di rilascio brevi, tali modelli hanno prodotto risultati insoddisfacenti.

Le osservazioni con diversi cicli di irraggiamento e livelli di burn-up hanno portato a modelli basati su due concetti:

- soglia tra due regimi: “basso” e “alto” valore percentuale di rilascio di gas di fissione, legati alla storia di irraggiamento del combustibile;
- condizioni che determinano la transizione tra i due regimi.

In tal modo è possibile interpretare i dati sperimentali in termini di:


- correlazione diretta tra rilascio di gas di fissione e valore di burn-up (soltanto), a valori bassi di temperatura;
- punto di inizio dell'aumento del rateo di rilascio di gas di fissione, in funzione sia del burn-up sia della temperatura;
- per alti valori di temperatura, rilascio di gas di fissione basato esclusivamente sul fenomeno della diffusione in funzione della temperatura.

L'uso di accurata strumentazione in-pile per misurare la temperatura del combustibile e la pressione interna alle barre di combustibile durante l'irraggiamento ha permesso ai ricercatori del progetto OECD Halden, Norvegia, di determinare il punto e le condizioni nelle quali ha inizio l'aumento del rateo di rilascio dei gas di fissione. Dall'aumento dei valori misurati della pressione, essi hanno ricavato per la soglia tra valori “bassi” (cioè <1%) ed “alti” (cioè >1%) del rateo di rilascio dei gas di fissione la seguente relazione empirica:

$$BU = 0.005 \times e^{9800/TF}$$

dove BU è il valore di burn-up espresso in  $MWd/KgUO_2$  e TF è la temperatura al centro della barra di combustibile in °C.

Benchè ricavata per le barre di combustibile sperimentali  $UO_2$  di Halden, tale relazione é stata dimostrata valida anche per molte altre barre di combustibile  $UO_2$  (diversi produttori e caratteristiche di progetto) [16], nonché per combustibili MOX [17].

 <b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	<b>Sigla di identificazione</b>	<b>Rev.</b>	<b>Distrib.</b>	<b>Pag.</b>	<b>di</b>
	NNFISS – LP3 - 041	0	L	10	25

Il data base IFPE mette a disposizione i dati sperimentali per lo sviluppo di modelli descrittivi dei molti fenomeni che intervengono nel rilascio dei gas di fissione e per la validazione dei modelli complessivi.

I parametri di interesse per la modellazione del rilascio dei gas di fissione possono essere raggruppati in tre categorie generali [12]:

- caratteristiche di progetto della barra di combustibile,
- processo di fabbricazione,
- storia di irraggiamento.

### 3.1 Caratteristiche di progetto della barra di combustibile

In questa categoria rientrano: le dimensioni dell'intercapedine ("gap") tra combustibile e guaina, la composizione e pressione del gas di riempimento, il trasporto assiale dei gas di rilascio e la differenza tra pellet piene e pellet forate al centro (pellet anulari).

L'ampiezza del gap combustibile-guaina viene progettata in funzione della temperatura del combustibile in direzione radiale: maggiori i valori di temperatura, maggiore l'ampiezza del gap. Durante l'irraggiamento, infatti, il gap può restringersi o chiudersi per effetto di crepe della guaina e/o rigonfiamenti del combustibile, ostacolando il trasporto in direzione assiale dei gas di fissione rilasciati dal combustibile. Ciò "avvelena" (cioè reduce) la conducibilità termica del gap con un effetto di feedback positivo sul rilascio dei gas di fissione. Questo avvelenamento è ridotto con riempimento di elio ad alte pressioni iniziali.

La pressione all'interno della barra di combustibile è oggetto di molti programmi di ricerca.

Per ridurre il rilascio dei gas di fissione si è pensato di rimuovere la parte centrale della pellet, riducendo in tal modo la temperatura centrale della barra di combustibile. Purtroppo però, a parità di potenza ottenuta, le pellet anulari necessitano di ratei termici lineari maggiori rispetto alle pellet non forate ("solide"). Il vantaggio di usare pellet bucate al centro rispetto a pellet solide è di ridurre le interazioni meccaniche tra pellet e guaina.

I data set relativi ai progetti HBEP (High Burn-up Effects Program) e Siemens RE Ginna permettono un confronto di prestazioni tra i due tipi di pellet.


### 3.2 Processo di fabbricazione

Anche se con le medesime caratteristiche di progetto e condizioni di irraggiamento, le barre di combustibile fornite da differenti produttori – a causa di piccole differenze nei procedimenti di fabbricazione - non presentano lo stesso comportamento, in particolare riguardo a crepe e deformazioni locali della guaina e dell'intercapedine.

Il maggior contributo al rilascio dei gas di fissione proviene dalle dimensioni dei granuli dell' $UO_2$ , poichè queste influenzano la distanza di diffusione che un atomo di gas deve coprire prima di essere rilasciato. L'aggiunta di  $Gd_2O_3$  come veleno bruciabile oppure di  $Nb_2O_5$  o  $Cr_2O_3$  per favorire la formazione di granuli di dimensioni maggiori ha influenza sia sulla conducibilità termica sia sul coefficiente di diffusione degli atomi di gas.

La densità della pellet e la sua stabilità dimensionale influenzano il comportamento termico della pellet e quindi, indirettamente, il rilascio dei gas di fissione.

Quanto alla stabilità dimensionale, un parametro importante è la distribuzione delle dimensioni dei pori e non semplicemente la densità. Infatti, a parità di densità, una distribuzione di pori grandi è più stabile contro la densificazione rispetto ad una distribuzione di pori piccoli e quindi ha minor probabilità di rilasciare prodotti di fissione gassosi.

 <b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	<b>Sigla di identificazione</b>	<b>Rev.</b>	<b>Distrib.</b>	<b>Pag.</b>	<b>di</b>
	NNFISS – LP3 - 041	0	L	11	25

### 3.3 Storia di irraggiamento

In questa categoria il data base IFPE contiene data set relativi a funzionamento normale, transitori di potenza, differenti schemi di carico, burn-up allo scarico, per diversi tipi di reattore (PWR, BWR, CANDU, WWER) e relativi modi di operazione.

Il data base include informazioni sulla fuoriuscita di prodotti di fissione gassosi da barre di combustibile difettose e in diversi regimi di potenza.

Il data base è ottenibile dalla NEA (i file dati sono in formato ASCII, i documenti di accompagnamento in formato .pdf).

### 3.4 Data set

Il data base viene continuamente aggiornato con l'aggiunta di nuovi dati, man mano che se ne presenta la disponibilità. Allo stato attuale esso contiene già una mole di dati rilevante, funzionale allo sviluppo e validazione di modelli di rilascio dei gas di fissione da inserire in codici di calcolo sulle prestazioni del combustibile.

Tali codici devono avere carattere generale, cioè devono poter essere applicati per qualunque tipo di reattore in condizioni di funzionamento normali e transitorie [18].

Nel data base sono presenti dati forniti dalle seguenti organizzazioni: Laboratorio Nazionale Risø, Danimarca; Progetto Halden, Norvegia; Imatran Voima Oy, Finlandia; Istituto Kurchatov e VNIINM, Federazione Russa; Battelle North West e SPC, USA; Belgo-Nucleaire, Belgio; Studsvik Nuclear AB, Svezia; CEA, EDF e Framatome, Francia; AECL, Canada; HSE/IMC, UK.

Qui di seguito vengono brevemente illustrati i principali programmi di ricerca sperimentale che hanno prodotto dati sul rilascio dei prodotti di fissione gassosi, disponibili attraverso il data base IFPE [15].

#### 3.4.1 Programma HBEP (High Burn-up Effects Program)

Programma internazionale diretto da Battelle North West Laboratories, HBEP ha avuto come obiettivo principale quello di ottenere dati ben caratterizzati sul rilascio dei gas di fissione dal combustibile tipico dei reattori ad acqua leggera irraggiati fino ad alti valori di burn-up.

Sono state sottoposte ad esami post-irraggiamento (PIE – Post Irradiation Examinations) sia barre di combustibile esistenti (con diversi valori di burn-up), sia barre costruite ad-hoc per gli esperimenti (effetti di caratteristiche di progetto, fabbricazione e storia di irraggiamento sul rilascio dei gas di fissione).

Per studiare la relazione tra la microstruttura del combustibile e la ritenzione locale dei prodotti di fissione, oltre ai consueti esami post-irraggiamento, PIE, (esame visivo, foratura delle barre ed analisi dei gas, ceramografia) sono stati eseguiti degli esami speciali : microanalisi con sonda elettronica (EPMA - Electron Probe Microanalysis), fluorescenza a raggi X (XRF - X Ray Fluorescence) per i profili radiali dei prodotti di fissione trattenuti dal combustibile e microscopia elettronica a scansione (SEM – Scanning Electron Microscopy) a complemento degli esami al microscopio ottico della microstruttura del combustibile. Usando queste tecniche è stato possibile individuare e misurare la deplezione degli atomi dei gas di fissione dalla regione limite superficiale, "rim", del combustibile.

Con le tecniche usate e per i soli due valori disponibili per le dimensioni dei granuli del combustibile non è stata trovata correlazione con il rilascio dei prodotti di fissione gassosi.

### 3.4.2 Progetto Risø su rilascio dei gas di fissione durante i transitori (Risø II) e Terzo Progetto Risø sul rilascio dei gas di fissione

Durante Risø II, dei segmenti di combustibile irraggiati nel reattore di Halden o nel BWR Millstone sono stati strumentati con trasduttori di pressione e reirraggiati nel reattore Risø D3.

I campioni sono stati inseriti in guaine riempite con diversi gas a diversi valori di pressione. Monitorando la pressione dei gas nell'intercapedine è stato possibile misurare il rilascio dei gas di fissione in funzione del tempo. Inoltre sono state confrontate le dimensioni e la microstruttura del combustibile prima e dopo il test (in cella calda).

Nel data base sono inclusi i dati di rilascio di gas di fissione durante transitori di potenza ad alto burn-up assieme a deformazione diametrale della guaina e rigonfiamento del combustibile, in funzione del valore di potenza e sua durata durante la rampa.

Ad ogni passo della rampa il rilascio percentuale di gas mostra dipendenza dalla radice quadrata del tempo, andamento caratteristico dei processi di tipo diffusivo.

Quando il valore della potenza e la sua durata sono tali che si formano zone di contatto tra combustibile e guaina (rigonfiamento del combustibile e/o deformazione locale della guaina), si verifica un aumento improvviso del rilascio dei gas di fissione.

Il data set include anche i profili diametrali dei prodotti di fissione trattenuti nel combustibile, misurati mediante EPMA e XRF.

Le misure XRF danno il contenuto totale di gas nel campione, mentre le misure EPMA danno il contenuto di gas all'interno della matrice del materiale; la differenza tra i due dà la quantità di gas sulla superficie dei granuli.

Il terzo progetto Risø ha strumentato delle barre di combustibile  $UO_2$  con trasduttori di pressione e con termocoppie inserite in posizione centrale e le ha sottoposte a sbalzi di potenza. Sono stati testati campioni di diversi combustibili:

- IFA-161 irraggiati nel reattore BWR di Halden tra 13 e 46 MWd/kg  $UO_2$ ,
- GE BWR irraggiato nei reattori Quad Cities 1 e Millstone 1 tra 20 e 40 MWd/kg  $UO_2$ ,
- ANF PWR irraggiato nel reattore Biblis A a 38 MWd/Kg.

I dati ottenuti da questo progetto sono di particolare valore per le misure in-pile di temperatura e pressione e per gli accurati esami post irraggiamento. Sono disponibili i dati di rilascio dei gas di fissione acquisiti al termine del pre-irraggiamento, durante e dopo le rampe di test.


### 3.4.3 Dati WWER

Dati di rilascio di gas di fissione sono disponibili per elementi di combustibile standard dei reattori WWER FA-198 e FA-122, di costruzione Elektrostal, irraggiati nel reattore Kola-3.

I test sono stati effettuati per mettere a punto le capacità predittive di numerosi codici russi, in particolare per valori elevati di burn-up. I dati di rilascio dei gas di fissione sono stati acquisiti in relazione a numerose differenti storie di irraggiamento ed in corrispondenza di variazioni dimensionali e di deformazioni del combustibile ed includono accurati esami post-irraggiamento.

### 3.4.4 Gli elementi di combustibile strumentati del Progetto Halden

Commissionato dalla Nuclear Regulatory Commission degli Stati Uniti, USNRC, il programma sperimentale per barre di combustibile tipo BWR ha avuto l'obiettivo di misurare le risposte del combustibile in funzione della temperatura, in particolare il rilascio dei gas di fissione fino ad alti valori di burn-up. Sono stati studiati campioni con diversi valori nei parametri di progetto, tra i quali: tipo di combustibile, dimensioni

 <b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	<b>Sigla di identificazione</b>	<b>Rev.</b>	<b>Distrib.</b>	<b>Pag.</b>	<b>di</b>
	NNFISS – LP3 - 041	0	L	13	25

dell'intercapedine combustibile-guaina, composizione del gas di riempimento (He e Xe) e stabilità del combustibile. Le barre sono state strumentate con:

- termocoppie per misurare la temperatura in posizione centrale su due diversi piani orizzontali,
- trasduttori di pressione nell'intercapedine combustibile-guaina,
- estensimetri sulla guaina.

Sono stati acquisiti dati fino al valore di burn-up di 46 MWd/Kg UO<sub>2</sub> ed effettuati esami post-irraggiamento. Per il combustibile PWR sono stati studiati assorbimento e rilascio dei gas di fissione e comportamento termico del combustibile UO<sub>2</sub> sia durante una condizione stabile di funzionamento sia durante un periodo di ripetuti rapidi transitori di potenza.

Sono stati assemblati tre gruppi di sei barre ciascuno; ogni gruppo di barre è stato strumentato con rivelatori di neutroni (al vanadio e cobalto), termocoppie per misurare la temperatura centrale e trasduttori di pressione per monitorare la pressione del gas interna alle barre.

Il massimo valore di burn-up è stato 53 MWd/kg UO<sub>2</sub>. Sono state effettuate misure di rilascio di gas di fissione per combustibili con tre diversi valori di densità (91%, 93%, 95%) e dimensioni dei granuli (6 e 17 micron) e due diversi valori di ampiezza dell'intercapedine (200 e 360 micron).

L'andamento del rilascio di gas di fissione in funzione del tempo a potenza stabile è di tipo parabolico, tipico di un processo controllato da fenomeni di tipo diffusivo.

Alcune barre di combustibile sono state pre-irraggiate per dodici anni e successivamente strumentate con termocoppie in posizione centrale e ricaricate nel reattore per studiare il comportamento termico del combustibile ad alti valori di burn-up.

Quattro barre adiacenti sono state strumentate con trasduttori di pressione e testate sotto rampe di potenza lente e rapide.

Gli esperimenti del Progetto Halden continuano a fornire molti dati utili a comprendere il rilascio dei gas di fissione in relazione alla storia di irraggiamento e microstruttura dei combustibili nucleari [2].

### 3.4.5 Il progetto belga TRIBULATION

Il progetto TRIBULATION ha avuto due obiettivi:


1. studiare il comportamento di una barra di combustibile ad alto burn-up durante un transitorio anticipato d'impianto;
2. studiare il comportamento di barre di combustibile con diverse caratteristiche di progetto e diversi produttori, soggette ad una storia di irraggiamento stabile, fino ad alto burn-up.

Le barre sono state irraggiate in condizioni stabili nel reattore BR3 ed in condizioni di transitorio nel reattore BR2. In particolare, barre identiche sono state trattate nei quattro modi seguenti e poi confrontate:

- irraggiamento in BR3 seguito da PIE (Post Irradiation Examinations);
- irraggiamento in BR3 seguito da irraggiamento in BR2 e poi da PIE;
- irraggiamento in BR3 seguito da irraggiamento in BR2 ed ancora in BR3 e poi da PIE;
- irraggiamento in BR3 seguito da irraggiamento continuo ancora in BR3 fino al massimo valore di burn-up e poi da da PIE.

Le barre erano di fabbricazione Belgo-Nucléaire e Brown Boveri Reactor GmbH.

I valori di rilascio di gas di fissione per I diversi casi sono compresi nell'intervallo tra 1% e 12%.

 <b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	<b>Sigla di identificazione</b>	<b>Rev.</b>	<b>Distrib.</b>	<b>Pag.</b>	<b>di</b>
	NNFISS – LP3 - 041	0	L	14	25

### 3.4.6 I Progetti di Studsvik

Barre di combustibile BWR e PWR sono state testate sotto rampe di potenza, in particolare riguardo alla predisposizione alla rottura per PCI – Pellet Cladding Interaction (interazione tra la pasticca di combustibile e la guaina) e per SCC – Stress Corrosion Cracking (rottura per corrosione da stress).

I test in-pila sono stati seguiti da accurati esami post-irraggiamento (PIE), tra i quali variazioni di diametro prima e dopo la rampa e misure di rilascio dei gas di fissione per le barre che non avevano subito rottura. Le barre, per PWR e per BWR, fornite da diverse ditte produttrici, presentavano tra loro differenze quali: UO<sub>2</sub> drogato con gadolinio, granuli di UO<sub>2</sub> di grandi dimensioni, combustibile di diversa densità, pellet anulari.

### 3.4.7 Dati CEA/EDF/Framatome

Le prove sono state svolte - sulla base di un accordo tra CEA, EDF e Framatome - su prototipi di barre commerciali di combustibile PWR, irradiate nei reattori EDF fino a diversi valori di burn-up: 24, 35, 46 MWd/kg U. Le barre sono state dapprima accuratamente caratterizzate e poi sottoposte ad accurati esami dopo l'irraggiamento. Sono state effettuate misure di variazioni di diametro, spessore dell'ossido, contenuto di idrogeno della guaina, variazioni di lunghezza, rilascio di gas di fissione, densità della pellet, distribuzione radiale di prodotti di fissione e attinidi e metallografia. Durante l'elaborazione dei dati si è avuto cura di rappresentare accuratamente il profilo della potenza assiale, mediane diciotto zone di analoga "storia di potenza". Alcune sezioni delle barre sono state testate sotto diverse rampe di potenza nel reattore CEA OSIRIS a Saclay, Francia, senza subire danni, e successivamente sottoposte a PIE, in particolare: misure di variazioni di diametro della guaina, rilascio dei gas di fissione, metallografia della struttura del combustibile a diverse altezze. Sono stati misurati valori di rilascio dei gas di fissione compresi nell'intervallo 0,74 % e 6,3 %. CEA e Framatome hanno finanziato congiuntamente la serie di esperimenti in-pila CONTACT, svolta a Grenoble, Francia, nel reattore SILOE. Delle corte barre di pellet UO<sub>2</sub> con guaina in Zr-4, assemblate secondo la configurazione 17 x 17 tipica dei PWR, sono state irraggiate in condizioni che simulavano quelle dei PWR commerciali. Ogni barra era strumentata con termocoppia in posizione centrale, misuratore di diametro, linee di gas per creare un flusso di gas attraverso la barra, misuratori della pressione interna. Il flusso di gas trascinava i gas di fissione rilasciati, i quali venivano poi misurati mediante un sensore gamma installato all'esterno. I dati comprendono:

- temperatura in funzione del burn-up,
- variazioni di diametro della barra in funzione della potenza e del burn-up,
- rilascio di <sup>85</sup>Kr, stabile, e di gas di fissione radioattivi in funzione della temperatura centrale e del burn-up.

### 3.4.8 Barre PWR Siemens irraggiate nel reattore RE Ginna

Obiettivi del programma sperimentale sono stati:

- sviluppare un progetto di combustibile con potenziale di burn-up e margine di guasto più elevati,
- ottenere dati sulle prestazioni a burn-up più elevati, da usare per la validazione dei modelli.

Il combustibile è stato sottoposto a sequenze di irraggiamento complesse. Gli esami post-irraggiamento effettuati comprendono misure di variazioni dimensionali, di spessore dell'ossido, di rilascio di gas di fissione e metallografia.

Il rilascio dei gas di fissione è stato misurato in modo non distruttivo. La concentrazione di  $^{85}\text{Kr}$  è stata determinata sia usando spettrometria gamma sia mediante il metodo convenzionale di foratura e spettrometria di massa.

I valori misurati di rilascio di gas di fissione sono nel range 0,83 % - 2,36 %.

I dati sperimentali hanno permesso di confermare che pellet anulari rilasciano meno gas di fissione rispetto a pellet piene e dunque danno luogo a valori più bassi della pressione interna.

### 3.4.9 Dati IMC di “annealing” fuori reattore

Questo data set riguarda il rilascio di gas di fissione da piccoli campioni di combustibile  $\text{UO}_2$  “cotto” fuori reattore a diversi valori di temperatura, tra 1500 e 1900 °C per periodi di 2 - 40 ore (“annealing tests”). Il rateo di aumento della temperatura è stato variato tra 0,1 e 8,0 °C/s per determinare se il comportamento delle bolle intragranulari era sensibile a variazioni di pendenza della rampa di temperatura in tale intervallo. Il combustibile usato negli esperimenti aveva un burn-up di circa 17 MWd/Kg U e due valori di dimensione media dei grani: 6 e 18 micron.

Questi esperimenti hanno fornito dati fondamentali per lo sviluppo dei modelli di rilascio dei gas di fissione durante rapidi transitori ad alte temperature in casi in cui l’effetto delle condizioni di irraggiamento sia secondario rispetto a quello dell’alta temperatura e della rapidità del suo incremento.

## 4. Meccanismi di rilascio dei gas di fissione

Come provato dagli esperimenti, l’esposizione del combustibile a differenti ambienti e valori di temperatura ne influenza le caratteristiche chimico-fisiche (ad es. potenziale di ossigeno, diagramma di fase). Uranio e plutonio (combustibile MOX) possono entrambi assumere stati di ossidazione +3, +4, +5, +6. Le reazioni chimiche che possono aver luogo tra combustibile ed altri elementi chimici presenti nell’ambiente (a causa ad es. di ossidazione completa o rottura di una guaina) portano a variazioni nella composizione, struttura e proprietà termiche e meccaniche del combustibile, nella speciazione chimica dei prodotti di fissione e nelle caratteristiche di rilascio degli elementi volatili [3].

Per definire il “termine sorgente” che arriva al contenimento, sarebbe necessario conoscere il rilascio per ciascuno dei circa ottocento prodotti di fissione e radionuclidi, ma questo comporterebbe un volume di calcoli troppo oneroso e non sarebbe pratico. D’altra parte, però, molti isotopi hanno caratteristiche di rilascio simili, quindi nelle analisi di sicurezza viene adottato il concetto di gruppi di rilascio di prodotti di fissione. Per poter definire accuratamente tali gruppi e assegnare il singolo prodotto di fissione al gruppo corretto, è stato necessario comprendere i possibili meccanismi di rilascio e identificare per ciascun prodotto di fissione quelli dominanti.

I principali meccanismi che governano il rilascio dei prodotti di fissione sono:

- diffusione nella matrice del combustibile,
- vaporizzazione del prodotto di fissione dalle superfici del combustibile,
- rilascio del particolare prodotto di fissione durante rampe di temperatura,
- “stripping” dalla matrice (cioè rimozione dalla matrice e volatilizzazione di combustibile per effetto del flusso degli altri gas),

- Effetti della guaina:
  - interazione  $UO_2$  (o  $PuO_2$ )-guaina,
  - dissoluzione di  $UO_2$  in guaina fusa,
  - intrappolamento da parte del materiale della guaina,
  - effetti di trasporto nell'intercapedine, potenziale di ossigeno, e assorbimento di idrogeno,
- fusione di  $UO_2$  (o  $PuO_2$ ),
- formazione di schiuma.

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 [19].

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 vaporizzazione).

La mobilità nel combustibile è anche determinata dalla solubilità dei prodotti di fissione nel reticolo di  $UO_2$ . 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) [20] 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.

 <b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	<b>Sigla di identificazione</b>	<b>Rev.</b>	<b>Distrib.</b>	<b>Pag.</b>	<b>di</b>
	NNFISS – LP3 - 041	0	L	17	25

Il controllo dell'ossigeno e la protezione delle superfici delle guaine [20] 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 test".

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 rampa della temperatura derivi dal rilascio dei gas accumulati sulle superfici dei granuli [21]. 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 e 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, microfrotture, ecc..

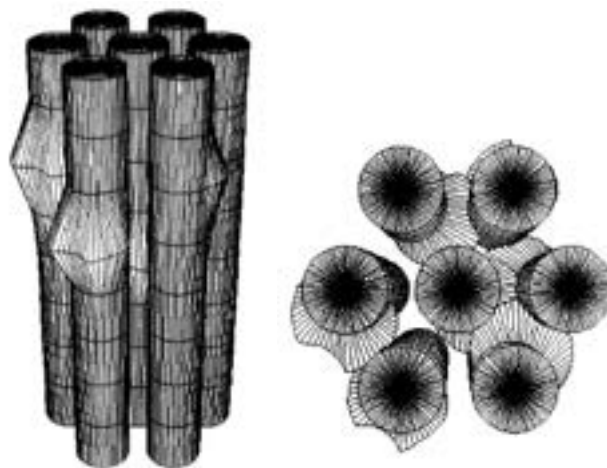
Accurate analisi interpretative dei dati sperimentali permettono di volta in volta di identificare e descrivere i fenomeni prevalenti [22].

## 5. Rilascio dei gas di fissione: considerazioni per i reattori al piombo


Le conoscenze acquisite sui meccanismi di rilascio dei gas di fissione da combustibili  $UO_2$  e MOX [23] nei reattori ad acqua (spettro neutronico termico) costituiscono una buona base di partenza per studiare quanto avviene nei reattori veloci, in particolare in quelli refrigerati a piombo (o piombo-bismuto).

Fondamentale dal punto di vista della sicurezza [24, 25] è comprendere il comportamento termo-meccanico delle barre di combustibile in relazione ai possibili processi di interazione tra combustibile e guaina [26]:

- instabilità nello scambio termico tra combustibile, guaina e refrigerante;
- deformazione termo-elastica della guaina;
- deformazione plastica della guaina;
- formazione di crepe nella guaina a causa del calore;
- interazione meccanica tra combustibile e guaina a causa di cedimento della guaina per eccesso di pressione;
- interazione chimica tra refrigerante (piombo o piombo-bismuto) e guaina;
- contatto tra diverse guaine nell'elemento di combustibile (Fig. 4).



**Fig. 4.** Esempio di deformazione accidentale delle barre in un elemento di combustibile [22].

 <b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	<b>Sigla di identificazione</b>	<b>Rev.</b>	<b>Distrib.</b>	<b>Pag.</b>	<b>di</b>
	NNFISS – LP3 - 041	0	L	19	25

A seguito di tali processi, può avvenire contatto tra refrigerante (piombo o piombo-bismuto) e combustibile, e per effetto di reazioni chimiche possono formarsi nuovi composti.

Gli effetti sinergici di differenti fenomeni possono essere studiati solo mediante costosi e impegnativi test di irraggiamento, con l'ausilio di codici per l'analisi delle prestazioni del combustibile ("fuel performance codes") [27].

Tali codici (ad es. TRANSURANUS) vengono continuamente aggiornati per includere via via valori crescenti di burn-up, nuovi combustibili e nuovi materiali: man mano che i fenomeni vengono compresi a fondo, le correlazioni empiriche vengono sostituite da modelli fisici e vengono utilizzati approcci multi-scala fino a scale sempre più dettagliate. Tutto questo riguarda in particolare la complessa fenomenologia legata al rilascio dei gas di fissione.

Per estendere quanto già noto per i reattori termici ai reattori veloci refrigerati al piombo (o piombo-bismuto) è necessario descrivere i differenti meccanismi di generazione dei diversi prodotti di fissione da parte di neutroni veloci (sezioni d'urto specifiche per ciascun valore di energia) e, in relazione alle condizioni operative del reattore, le successive reazioni chimiche, la formazione di differenti microstrutture nel combustibile irraggiato (es. accrescimento colonnare dei grani), i processi di rilascio legati a tali microstrutture, l'interazione con guaine di materiale differente (acciai speciali con specifici trattamenti superficiali), l'interazione con differente refrigerante (nel caso di rottura delle guaine).

## 5.1 Alcune specificità dei reattori al piombo

Lo sviluppo in tempi relativamente brevi di reattori a spettro neutronico veloce refrigerati al piombo, (tra i reattori di IV generazione individuati dalla "GIF Roadmap" [27]) è favorito da:

- l'esperienza acquisita in Russia con la tecnologia di refrigerazione a miscela eutettica piombo-bismuto messa a punto per i sottomarini nucleari classe Alfa (non utilizzata tuttavia con spettri neutronici veloci ma solo intermedi) [29];
- dalla ricerca svolta per i reattori ADS (Accelerator Driven System) in Europa ed in altri Paesi.

La Fig. 5, tratta da [30], ne illustra lo schema di principio.

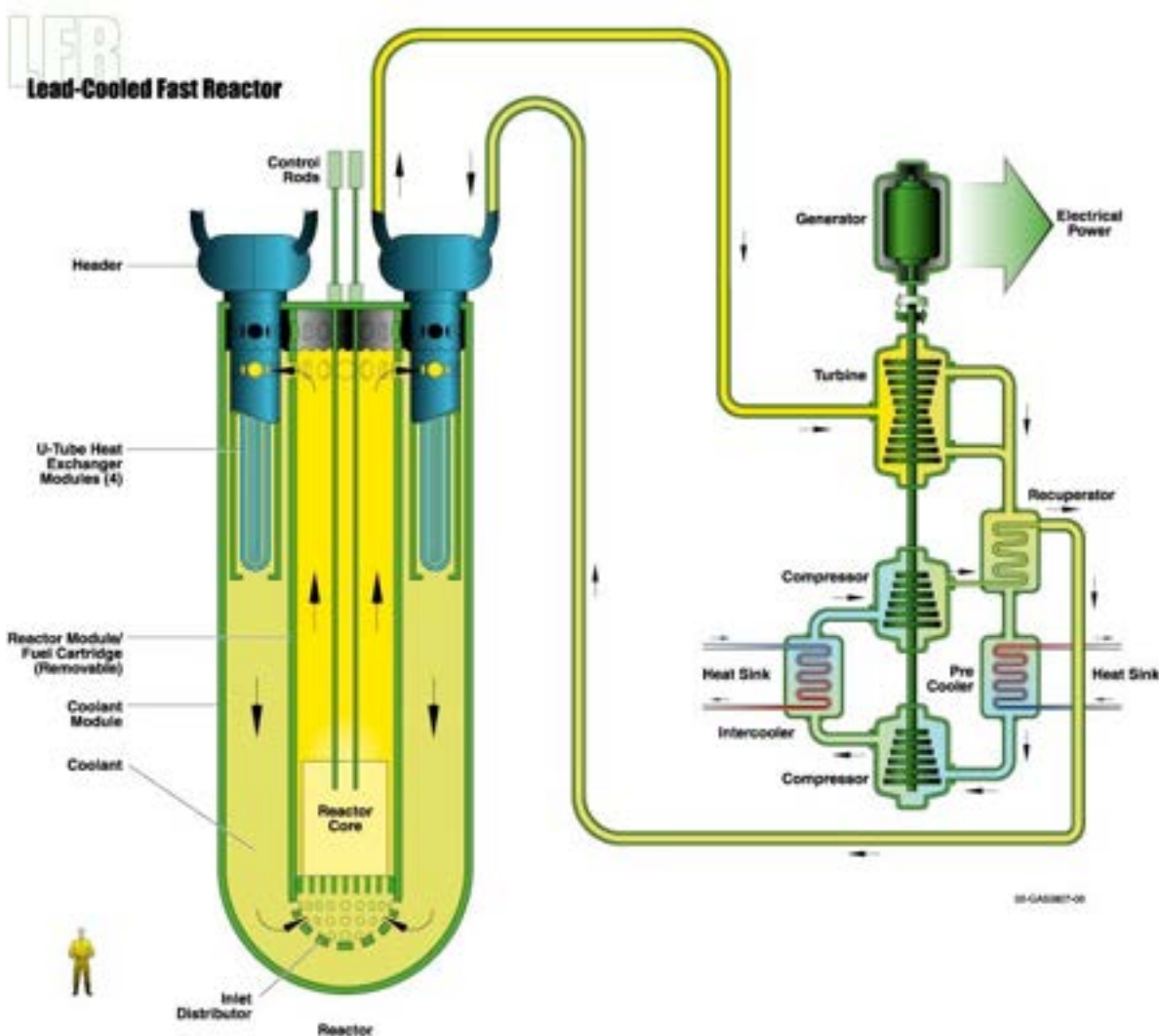


Fig. 5. Schema concettuale di impianto nucleare con reattore veloce refrigerato al piombo [30]

Pensati per poter operare in un ciclo chiuso del combustibile [31], con noccioli prefabbricati completamente estraibili e sostituibili (“Reactor Module/Fuel Cartridge”, in Fig.5), funzionali alla costruzione di impianti di tipo modulare, i reattori LFR impiegano come refrigerante piombo fuso oppure una miscela eutettica piombo (44.5 % del peso) - bismuto (55.5 % del peso). La Fig.6 ne illustra il diagramma di fase nel quale si può notare in particolare che la temperatura di fusione di tale miscela è di 125.5 °C, notevolmente più bassa di quella dei singoli componenti puri (piombo: 271,442°C; bismuto: 327,502 °C).

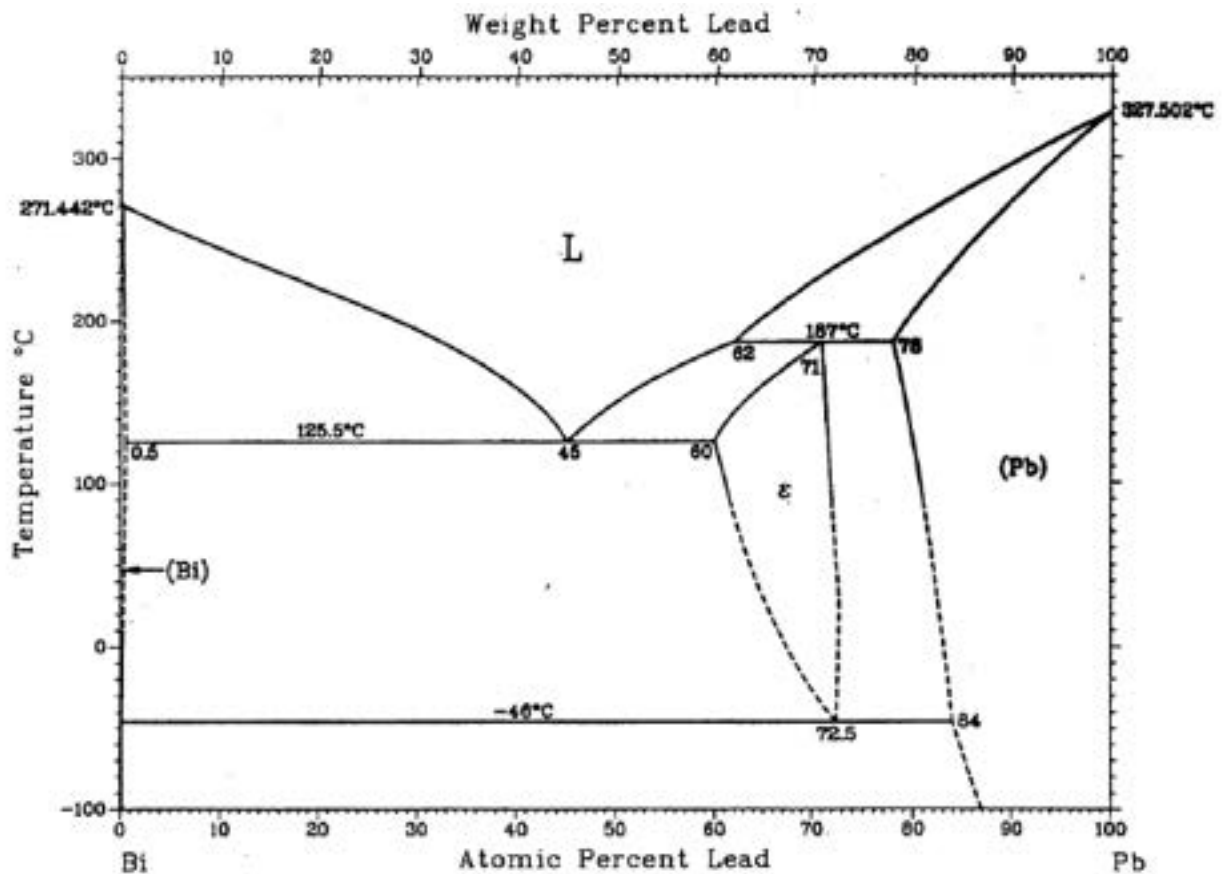



Fig. 6. Diagramma di fase per un sistema piombo-bismuto.

La temperatura di ebollizione della miscela è di 1750 °C (rispetto a quella del piombo di 1755 °C ed a quella del bismuto di 1564 °C).

Ciò permette al refrigerante di lavorare a pressione atmosferica per convezione naturale, con una temperatura di uscita del refrigerante elevata, superiore ai 550 °C, arrivando ad oltre 800 °C con l'impiego di nuovi materiali. Oltre a garantire una migliore resa termodinamica, queste condizioni sono favorevoli alla produzione di idrogeno.

Dal punto di vista della dispersione di radioattività nell'ambiente [32], grazie all'azione schermante del piombo (in grado di trattenere chimicamente I e Cs e fisicamente le radiazioni gamma), il nocciolo ha bisogno di uno schermo biologico di peso inferiore. Inoltre ogni fuga di liquido refrigerante dal circuito si risolverebbe in una colata di metallo fuso che solidificherebbe in maniera relativamente rapida e non potrebbe disperdersi nell'ambiente. A fine vita della centrale basterebbe semplicemente lasciare solidificare il piombo intorno al nocciolo ed assicurarsi che il nocciolo sia ben sigillato e protetto dalla corrosione.

Il controllo dell'ossigeno nel refrigerante e le tecnologie per la protezione delle superfici di guaine ed elementi strutturali degli elementi di combustibile comportano dei costi aggiuntivi e richiedono ulteriori sforzi di ricerca [33].

 <b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	<b>Sigla di identificazione</b>	<b>Rev.</b>	<b>Distrib.</b>	<b>Pag.</b>	<b>di</b>
	NNFISS – LP3 - 041	0	L	22	25

Poichè il piombo è più abbondante e meno costoso e perciò più disponibile rispetto al bismuto, nel caso si ravvisi l'opportunità di avviare un gran numero di reattori, l'utilizzo di piombo puro come refrigerante garantisce una maggiore sostenibilità [8].

La generazione di polonio - altamente radioattivo e pertanto responsabile di maggior quantità di calore di decadimento – è molto inferiore al caso di miscela eutettica piombo-bismuto, quindi l'uso di piombo puro riduce i problemi associati al calore di decadimento.


L'uso di piombo puro richiede funzionamento a valori di temperatura più alti (temperatura di fusione più elevata, v. Fig.6). Ciò è favorevole dal punto di vista dell'efficienza dell'impianto e riduce l'infragilimento dei materiali strutturali ad opera dei neutroni veloci (che è maggiore a valori più bassi di temperatura), però è necessario usare accorgimenti per ridurre il rischio di solidificazione del piombo. Benchè il piombo puro sia chimicamente meno reattivo e radiologicamente meno attivabile rispetto ad altri possibili tipi di refrigerante, è necessaria ulteriore ricerca sulla sua interazione con combustibile e materiali strutturali (ad es. controllo dell'ossigeno nel refrigerante, acciai speciali per le guaine, tecnologie per la protezione delle superfici). Nel caso si voglia usare circolazione forzata per il refrigerante (ad es. per ridurre il carico sul vessel) devono inoltre essere affrontati i problemi di erosione dei materiali delle pompe.

Il combustibile MOX è considerato come riferimento a breve termine per la sua disponibilità e stato di qualificazione [34], [35], per non introdurre fattori di ritardo per il rilascio degli LFR.

Per il lungo termine sono invece in corso ricerche per lo sviluppo di combustibili a nitruri [36], [37] e combustibili per la trasmutazione di attinidi minori [38] sia di tipo pellet che di tipo spherepac [39]. In particolare il progetto FP7 PELGRIMM, cui partecipa anche ENEA, attualmente in corso, ha l'obiettivo di confrontare questi due tipi di combustibile anche dal punto di vista del rilascio dei gas di fissione [40].

## 6. Bibliografia

- [1] S. Glasstone, M.C. Edlund (1952), “Nuclear Reactor Theory”, Cap. IV: “The Fission Process”.
- [2] IFE, Institutt for Energiteknikk (2012), “Investigation on fission gas release in fuel”, [http://www.ife.no/department/data\\_production\\_and\\_evaluation/project/investigation](http://www.ife.no/department/data_production_and_evaluation/project/investigation).
- [3] 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.
- [4] WNA-World Nuclear Association (2012), Advanced Nuclear Power Reactors, aggiornato aprile 2012.
- [5] WNA-World Nuclear Association (2010), “Generation IV Nuclear Reactors”, aggiornato Dicembre 2010.
- [6] World Nuclear Association (2011), Mixed Oxide (MOX) Fuel, aggiornato Agosto 2011, <http://www.world-nuclear.org/info/inf29.html>.
- [7] H. Sasajima, T. Fuketa, T. Nakamura, J. Nakamura, K. Kikuchi, (2000), “Behavior of irradiated ATR/MOX fuel under reactivity initiated accident conditions”, Journal of Nuclear Science and Technology, Vol. 37, No. 5, p.455-464, Maggio 2000.
- [8] Y. Udagawa, T. Sugiyama, M. Amaya, M. Suzukil, F. Nagase, T. Fuketa (2011), “Experimental and analytical study on MOX fuel behavior under RIA-simulating conditions in the NSRR”, <http://www.iaea.org/NuclearPower/Downloads/Technology/meetings/2011-Dec-12-14-TM/papers/8.IAEATM2011.ver-08.pdf>.
- [9] K. Tucek, J. Carlsson, H. Wider (2006), “Comparison of sodium and lead-cooled fast reactor regarding reactor physics aspects, severe safety and economic issues”, ICONE-13: International Conference on Nuclear Energy N° 13, Pechino, Cina, 16 maggio 2005.
- [10] L. Cinotti, C. Fazio, J. Knebel, S. Monti, H. Ait Abderrahim, C. Smith, K. Suh (2006), “LFR Lead Cooled Fast Reactor”, UCRL-CONF-221396, FISA 2006, Kirchberg, Luxembourg, 13-16 marzo 2006.
- [11] S. Bartot, C. Artioli, G. Grasso, V. Peluso, M. Ricotti (2010), “Preliminary core characterization of a Generation IV lead fast reactor DEMO: goals, design rationale and options”, Energy Conversion and Management (2010), 1806-1812.
- [12] C.E.L. Hunt, F.C. Iglesias, D.S. Cox, N.A. Keller, R.D. Barrand, J.R. Mitchell, R.F. O’Connor (1986), “Fission product release during UO<sub>2</sub> oxidation”, in Proceedings of the International Conference on CANDU fuel, Chalk River Nuclear Laboratories, Chalk River, Ontario, Canada, 6-8 ottobre 1986.
- [13] OECD (2001), “Fission gas behaviour in water reactor fuels”, Seminar Proceedings, Cadarache, Francia, 26-29 settembre 2000, ISBN: 9789264197152, OECD Code: 662002021P1.
- [14] JAEA (2009), “IFPE/IFA-514/565, LWR MOX Fuel Irradiation Tests”, <http://www.oecd-nea.org/tools/abstract/detail/nea-1778>.
- [15] J. A. Turnbull, P. Menut, E. Sartori (2001), “A Review of fission gas release data within the NEA/IAEA IFPE Database”, <http://www.oecd-nea.org/science/wprs/fuel/fgr-cad-2k-m1.pdf>.

 <b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	<b>Sigla di identificazione</b>	<b>Rev.</b>	<b>Distrib.</b>	<b>Pag.</b>	<b>di</b>
	NNFISS – LP3 - 041	0	L	24	25

[16] C. Vitanza, U. Graziani, N.T. Fødestrømmen, K.O. Vilpponen (1978), “Fission Gas Release from In-Pile Pressure Measurements”, HPR-221.10 paper 38, presentato a EHPG Loen, 1978.

[17] K. Karimura (1992), “FP Gas Release Behaviour of High Burn-up MOX Fuels for Thermal Reactors”, IAEA-TECDOC-697, Fission Gas Release and Fuel Rod Chemistry Related to Extended Burn-up, Proc. Tech. Committee Meeting, Pembroke, Ontario, Canada, 28 Apr.-1 Mag. 1992.

[18] K. Lassmann (1980), “The structure of fuel element codes”, Nuclear Engineering and Design 57 (1980) 17-39.

[19] P. Brohan (2000), “Grain boundary porosity and gas release in UO<sub>2</sub>”, Meeting ANS-2000, Park City, USA, aprile 2000, [http://brohan.org/philip/publications/ans\\_paper/](http://brohan.org/philip/publications/ans_paper/).

[20] T. Alam, M.K. Khan, M. Pathak, K. Ravi, R. Singh, S.K. Gupta (2011), “A review on the clad failure studies”, Nuclear Engineering and Design, 241, 3658-3677.

[21] P. Menegon, L. Desgranges, Y. Pontillon, A. Poulesquen (2008), “Evidence of two gas release kinetics during the oxidation of an irradiated PWR UO<sub>2</sub> fuel”, Journal of Nuclear Materials 378, p. 1-8.

[22] Anton Tutnov, Alexander Tutnov, E. Alexeev, A. Ulianov, and T. Andryanova (1997), “Simulation of power plant fuel elements behaviour under accident conditions on the basis of heat, mechanical and hydraulic problems integration”, Nuclear Engineering and Design, 173, 341-347.

[23] N. Taylor, W. Taylor (2006), “The Metallography of Mixed Oxide Fuel (MOX Fuel) and Canning Materials for Thermal Reactors”, Struers Journal of Metallography 11/2006.

[24] NEA Committee on the Safety of Nuclear Installations (1996), “Summary and conclusions of the CSNI Specialist Meeting on Transient Behaviour of High Burn-up Fuel”, NEA/CSNI/R(95)28.

[25] NEA Committee on the Safety of Nuclear Installations (2010), “Nuclear Fuel Behaviour during Reactivity Initiated Accidents”, Workshop Proceedings 9-11 Settembre 2009, OECD Headquarters, Paris, NEA/CSNI/R (2010), 7, 15 Dec. 2010.

[26] T. Fuketa, H. Sasajima, Y. Mori, and K. Ishijima, «Fuel failure and fission gas release in high burnup PWR fuels under RIA conditions», *Journal of Nuclear Materials* 248 (1997) 249-256.


[27] U. Basak, J. Killeen (2011), IAEA Programme on Nuclear Fuel Performance and Technology, TWG – Technical Working Group, 26-29 luglio 2011.

[28] US DOE Nuclear Energy Research Advisory Committee and the Generation IV International Forum, “A Technology Roadmap for Generation IV Nuclear Energy Systems”, GIF-002-00.

[29] N. Polmar, J. Noot (1991), “Submarines of the Russian and Soviet Navies, 1780-1990”, ISBN-10: 0870215701, ISBN-13: 978-0870215704.

[30] GEN IV International Forum (2012), LFR system, <http://www.gen-4.org/Technology/systems/lfr.htm>.

[31] MIT (2010), “The future of the nuclear fuel cycle, An interdisciplinary study of the Massachusetts Institute of Technology”, ISBN 978-0-9828008-1-2.

 <b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	<b>Sigla di identificazione</b>	<b>Rev.</b>	<b>Distrib.</b>	<b>Pag.</b>	<b>di</b>
	NNFISS – LP3 - 041	0	L	25	25

[32] J. Wallenius (2011), “Lead cooled Generation IV reactors in the light of Fukushima”, [http://www.sysf.physto.se/instrumentation\\_seminars/presentations/110526\\_Lead\\_cooled\\_reactors.pdf](http://www.sysf.physto.se/instrumentation_seminars/presentations/110526_Lead_cooled_reactors.pdf), Instrumentation Seminar, Albanova, Maggio 2011.

[33] J. Wallenius (2011), “The future of nuclear power in Sweden & Europe”, Instrumentation Seminar, KTH, 2 febbraio 2011.

[34] A. Bychkov (2010), “Experience on Fast Reactor MOX fuel dry reprocessing for Closed Fuel Cycle”, Research Institute of Atomic Reactors (RIAR), Dimitrovgrad, Russia (2010).

[35] Y. Pontillon, L. Desgranges, A. Poulesquen (2009), “ADAGIO technique: from UO<sub>2</sub> fuels to MOX fuels”, Journal of Nuclear Materials 385, p.137-141.

[36] D. Olander (2009), “Nuclear fuels – Present and future”, Journal of Nuclear Materials 389 (2009) 1-22.

[37] J.J. Sienicki, A.V. Moiseyev, P.A. Pfeiffer, W.S. Yang, M.A. Smith, S.J. Kim, Y.D. Bodnar, D. C. Wade, L.L. Leibowitz (2005), “SSTAR Lead-cooled Small Modular Fast Reactor with Nitride Fuel”, Workshop on Advanced Reactors with Innovative Fuels, ARWIF-2005, Argonne National Laboratory, Oak Ridge, 16-18 febbraio 2005.

[38] J. Carmack, K.O. Pasamehmetoglu (2008), “Review of Transmutation Fuel Studies”, GNEP-FUEL-TD-RT-2008-000050, [www.inl.gov/technicalpublications/Documents/3901056.pdf](http://www.inl.gov/technicalpublications/Documents/3901056.pdf).

[39] R K. McGeary (1961), “Mechanical packing of spherical particles”, Journal of The American Ceramic Society, Vol. 44, No.10, 513-522.

[40] PELGRIMM, PELlets versus Granulates: Irradiation, Manufacturing & Modeling, [http://progettiue.enea.it/dettagli\\_prog.asp?id=772](http://progettiue.enea.it/dettagli_prog.asp?id=772).