



Report sulla interazione fuel-coolant in sistemi LFR

*G. De Angelis, C. Fedeli, E. Macerata, E. Mossini, G. Dia, A. Tosolin,
M. Mariani, M. Giola*



REPORT SULLA INTERAZIONE FUEL-COOLANT IN SISTEMI LFR

G. De Angelis, C. Fedeli, (ENEA), E. Macerata, E. Mossini, G. Dia, A. Tosolin, M. Mariani, M. Gioia (POLIMI)

Settembre 2013

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2012

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Sviluppo competenze scientifiche nel campo della sicurezza nucleare e collaborazione ai programmi internazionali per il nucleare di IV Generazione

Obiettivo: Sviluppo competenze scientifiche nel campo della sicurezza nucleare

Responsabile del Progetto: Mariano Tarantino, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Sviluppo competenze scientifiche nel campo della sicurezza nucleare e collaborazione ai programmi internazionali per il nucleare di IV generazione"

Responsabile scientifico ENEA: Mariano Tarantino

Responsabile scientifico CIRTEN: Giuseppe Forasassi

Titolo

Report sulla interazione fuel-coolant in sistemi LFR

Descrittori

Tipologia del documento: Rapporto Tecnico
Collocazione contrattuale: Accordo di programma ENEA-MSE su sicurezza nucleare e reattori di IV generazione
Argomenti trattati: Combustibile nucleare
 Reattori nucleari veloci
 Tecnologia del piombo

Sommario

Il presente lavoro prende in esame lo studio delle interazioni tra combustibile e refrigerante in un reattore LFR (piombo fuso). Nella prima parte (a cura di CIRTEN-PoliMi) viene valutata l'applicazione di metodi semi-empirici e di metodi DFT/ab-initio per la determinazione delle grandezze termodinamiche di composti ignoti An-Pb e An-Pb-O, necessarie per studiare la possibile formazione ed esistenza di tali composti in condizioni di interesse e, successivamente, per valutare il loro impatto sul funzionamento del reattore. Nella seconda parte (a cura di ENEA) viene analizzato, sulla base di prove sperimentali, ciò che 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 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:

Lavoro svolto in collaborazione con Politecnico di Milano (POLIMI)

Autori:

G. De Angelis, C. Fedeli (ENEA)

E. Macerata, E. Mossini, G. Dia, A. Tosolin, M. Mariani, M. Giola (POLIMI)

2			NOME			
			FIRMA			
1			NOME			
			FIRMA			
0	EMMISSIONE	19/09/2013	NOME	G. De Angelis	M. Ciotti	M. Tarantino
			FIRMA			
REV.	DESCRIZIONE	DATA		REDAZIONE	CONVALIDA	APPROVAZIONE

INDICE PARTE PRIMA
(a cura di CIRTEN – PoliMi)

**Determinazione di grandezze termodinamiche
per lo studio delle interazioni combustibile-refrigerante**

SOMMARIO	5
INTRODUZIONE	6
1. COSTITUENTI DEL SISTEMA OGGETTO DI STUDIO	7
1.1. Il termovettore	7
1.2. Il combustibile e la guaina	7
2. EQUILIBRIO TERMODINAMICO	9
2.1. Codice SOLGASMIX-PV e definizione del problema studio	9
2.2. Risultati	10
2.3. Sviluppi futuri	12
3. METODI COMPUTAZIONALI	13
3.1. Introduzione	13
3.2. Approccio semi-empirico	14
3.2.1. Metodo di Miedema	14
3.2.2. Validazione	16
3.2.3. Risultati preliminari e sviluppi futuri	17
3.3. Approccio <i>ab initio</i>	18
3.3.1. Metodo DFT	18
3.3.2. Validazione	19
3.3.3. Risultati preliminari e sviluppi futuri	20
CONCLUSIONI	21
DIFFUSIONE DEI RISULTATI	22
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	23
APPENDICE: CURRICULUM GRUPPO DI LAVORO CIRTEN – POLIMI	25

**INDICE PARTE SECONDA
(a cura di ENEA)****Attività sperimentale**

1. INTRODUZIONE	28
2. PROCESSI TERMOMECCANICI	29
3. PROCESSI CHIMICI	29
4. PROVE SPERIMENTALI	32
5. RISULTATI E CONCLUSIONI	39
BIBLIOGRAFIA	40
APPENDICE: LEGHE DEL PIOMBO	41

PARTE PRIMA
(a cura di CIRTEN – PoliMi)

**Determinazione di grandezze termodinamiche
per lo studio delle interazioni combustibile-refrigerante**

SOMMARIO

Il presente lavoro si inserisce nell'ambito della Linea Progettuale LP2 dedicata alla Collaborazione internazionale per il nucleare di IV generazione. In particolare, l'attività si è focalizzata sulla valutazione della compatibilità chimica tra combustibile e refrigerante nei reattori refrigerati a piombo. La difficoltà nel reperire dati sperimentali sulle interazioni tra Attinidi (An), piombo e prodotti di fissione (FP) impedisce di fare una valutazione puntuale degli effetti della progressiva formazione di composti Pu-U-O-Pb in seguito al contatto tra MOX e piombo. Al fine di valutare l'evoluzione dell'evento di fessurazione della guaina, risulta necessario colmare un gap di conoscenze relative all'interazione chimica tra piombo e combustibile nucleare.

Il lavoro svolto da PoliMi si propone, dunque, di valutare l'applicazione di metodi semi-empirici e di metodi computazionali ab initio per determinare le grandezze termochimiche mancanti di composti An-Pb, An-Pb-O (in seguito di composti contenenti i FP e gli elementi della guaina), necessarie per studiare l'equilibrio termodinamico del sistema, e successivamente per studiare la cinetica di reazione, così da valutare l'impatto sul funzionamento del reattore.

È stata condotta un'accurata ricerca bibliografica sui vari metodi semi-empirici finora sviluppati, i quali si distinguono per la grandezza termochimica obiettivo e per il campo di applicabilità. Si è scelto di valutare l'efficacia del metodo di Miedema nel problema in esame, in quanto, ad oggi, è ritenuto il metodo più attendibile per la stima dell'entalpia di formazione e di soluzione di leghe binarie e soluzioni solide. Inoltre, sono state valutate due recenti estensioni di tale metodo agli ossidi e ai composti ternari.

Contemporaneamente, è stato seguito un approccio computazionale di simulazione ab initio, basato sul metodo *Density Functional Theory* (DFT), per ricavare la geometria e alcune grandezze termochimiche (quali l'entropia, il calore specifico e l'energia libera di Gibbs) di composti ignoti. Finora, tale studio è stato eseguito solo in fase gas, ma verrà esteso alla fase cristallina e condensata.

Entrambi gli approcci sono stati validati attraverso lo studio di composti di Attinidi (ossidi di U e Pu, intermetallici U-Pb) per i quali fosse possibile eseguire una comparazione tra i valori calcolati e i dati sperimentali disponibili in letteratura.

Successivamente, le metodiche sono state applicate a possibili composti binari e ternari tra An, Pb e FP. I risultati ottenuti hanno carattere preliminare, ma lasciano intuire le potenzialità dell'approccio delineato e suggeriscono come questi metodi possano essere strumenti utili per sopperire alla mancanza di dati sperimentali in un ambito così complesso come quello nucleare.

INTRODUZIONE

Nell'ambito dello sviluppo dei reattori veloci refrigerati a piombo, ed in particolare ai fini della valutazione del loro grado di sicurezza, è di fondamentale importanza conoscere cosa può accadere in caso di perdita di integrità della guaina. Infatti, essa risulta soggetta a indebolimento per irraggiamento, per corrosione ed erosione da metallo liquido, nonché per l'eventuale ruolo catalizzatore di alcuni composti.

Lo scenario che si configura è molto complesso, poiché dipende da molteplici fattori:

- La composizione del combustibile (miscela di ossidi di U e Pu, con presenza di FP) è variabile con l'arricchimento iniziale, il tempo trascorso in reattore e il *burnup*;
- La composizione della guaina non è ancora stata definita a causa delle difficoltà nell'individuare un materiale in grado di resistere all'elevata temperatura, al campo neutronico veloce e alla corrosione da metallo fuso;
- La dimensione della fessurazione influenzerà l'interazione tra combustibile e termovettore;
- Il termovettore è formato da piombo fuso con aggiunta di ossigeno per limitare la corrosione dei materiali strutturali.

Per cercare di analizzare una situazione così complessa sono state introdotte alcune semplificazioni: sono stati considerati solo i principali FP; ci si è limitati a considerare sistemi binari del tipo FP/An-Pb, FP-An e ternari FP/An-Pb-O, con particolare riferimento all'Uranio e al Plutonio.

L'obiettivo è quello di individuare metodi computazionali adeguati per calcolare le grandezze termochimiche mancanti per eseguire lo studio termodinamico e cinetico del sistema. Vari sono i metodi computazionali per la chimica che consentono, ciascuno con un proprio grado di accuratezza e costo computazionale, di ottenere informazioni quali: proprietà termodinamiche, cristallografiche ed elettroniche. È quindi necessario individuare l'approccio migliore, in relazione allo studio che si vuole condurre, in termini di accuratezza e tempi di calcolo.

Sono stati presi in considerazione i metodi semi-empirici e i metodi basati sui principi primi. In particolare, dopo un'attenta ricerca bibliografica, si è scelto di sfruttare il metodo semi-empirico di Miedema e quello *ab initio* DFT. Il primo consente il calcolo dell'entalpia di formazione e di soluzione; il secondo permette di determinare la geometria molecolare e diverse proprietà termochimiche, tra cui: calore specifico, entropia e entalpia.

1. COSTITUENTI DEL SISTEMA OGGETTO DI STUDIO

L'applicazione della tecnologia del piombo all'industria nucleare risale agli inizi degli anni '50 con lo sviluppo dei reattori nucleari raffreddati a Pb-Bi eutettico [1]. Tuttora non esistono prototipi commerciali di questo tipo di reattore.

Recentemente, a livello sia nazionale sia internazionale, sono in corso studi per lo sviluppo di sistemi LFR di nuova generazione. In particolare, nella Federazione Russa si stanno sviluppando i sistemi BREST e SVBR, in Giappone i sistemi PBWFR, SLPLFR e CANDLE, in Corea i sistemi PEACER e BORIS, negli Stati Uniti d'America il sistema SSTAR e in Europa il sistema ELSY [2].

Nel presente studio è stato preso in considerazione il reattore ELSY, un modello di reattore a piombo sviluppato a partire dal 2006 nell'ambito dell'omonimo progetto europeo (FP6). Il design di riferimento è un reattore a piscina di 600 MWe, raffreddato da piombo puro con combustibile costituito da ossido misto di Pu e U.

Ai fini delle valutazioni eseguite nel presente lavoro, è stato necessario reperire i dati termodinamici per i componenti del termovettore [3-9], della guaina [3-7,10-11] e del combustibile [3-7,12-16], compresi i prodotti di fissione, di attivazione e di decadimento.

1.1. Il termovettore


Il termovettore utilizzato per questa tipologia di reattori è piombo fuso in miscela isotopica naturale. La temperatura minima di funzionamento è superiore a 673 K e dipende da quella di fusione (600.6 K), mentre quella massima dev'essere limitata per via della corrosione che il metallo fuso, oltre gli 823 K, esercita sui materiali strutturali [17]. Si inietta, perciò, ossigeno nel piombo fuso (10^{-6} wt%) al fine di favorire la deposizione di un sottile strato di ossido sulle pareti della guaina [18]. Inoltre, si deve limitare la velocità del termovettore a valori inferiori a 2 m/s per evitare i problemi legati all'erosione.

La scelta di utilizzare il piombo come refrigerante comporta notevoli vantaggi:

- Ottimo schermo per la radiazione γ a causa dell'alto numero di massa;
- Buona riflessione per i neutroni che fuoriescono dal nocciolo a causa del basso *scattering* elastico;
- Elevata frazione di volume di termovettore senza penalizzare significativamente la reattività, grazie alla bassa capacità moderante e al basso assorbimento di neutroni. Questo consente di sfruttare la circolazione naturale del termovettore e di asportare una grande frazione di calore dal nocciolo;
- Elevate temperature operative grazie all'alto punto di ebollizione del piombo (1737 °C);
- Eliminazione del circuito intermedio grazie alla bassa reattività del piombo con l'acqua del circuito secondario. L'eliminazione del circuito intermedio ha permesso di adottare la configurazione a piscina, riducendo considerevolmente la complessità dell'impianto e il costo per la sua realizzazione, e aumentandone contemporaneamente l'affidabilità;
- Elevata capacità di ritenzione di contaminanti volatili, in particolar modo dei composti contenenti iodio e cesio.

1.2. Il combustibile e la guaina

Il combustibile nucleare considerato è una miscela di ossidi di uranio e plutonio (MOX), comunemente indicato con la formula: $U_{1-y}Pu_yO_2$. L'arricchimento in plutonio è compreso tra 14% e 20% [15,19].

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione ADPFISS – LP2 - 006	Distrib. L	Pag. 8	di 47
---	--	----------------------	------------------	-----------------

La guaina deve essere 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 [10-11], sebbene negli ultimi anni siano stati sviluppati materiali dalle caratteristiche migliori.

2. EQUILIBRIO TERMODINAMICO

Uno studio di carattere preliminare dell'interazione tra il combustibile nucleare e il termovettore non può prescindere dall'analisi dell'equilibrio termodinamico cui il sistema tenderà a portarsi in seguito ad un evento di *decladding* [7,13].

È possibile studiare l'equilibrio di un sistema multicomponente e multifase attraverso la risoluzione di un sistema di equazioni non lineari che ne descrivono le relazioni di equilibrio [20]. Tale approccio è però di difficile applicazione per sistemi complessi poiché richiede la conoscenza *a priori* della matrice di reazione.

Un metodo più semplice, flessibile che ben si presta al problema in studio, consiste nel determinare la composizione del sistema all'equilibrio termodinamico grazie ad alcune proprietà del sistema stesso, a partire dalle concentrazioni iniziali, alla temperatura e alla pressione di interesse. Ad esempio, Brinkley [21-22] nel 1946 ha proposto un metodo che sfrutta le costanti di equilibrio, invece nel 1958 White [23] ha suggerito di valutare l'equilibrio mediante il calcolo del minimo dell'energia libera di Gibbs. Infine, nel 1971 Eriksson [24] perfezionò tale approccio, portando allo sviluppo del codice di calcolo SOLGASMIX, in grado di considerare contemporaneamente fasi solide, liquide e gassose.

2.1. Codice SOLGASMIX-PV e definizione del problema studio

Nel presente lavoro è stato usato un codice di tipo SOLGASMIX-PV, in grado di minimizzare l'energia libera di Gibbs con i metodi del gradiente di Newton-Raphson e del confronto, consentendo di operare su funzioni a più variabili imponendo vincoli lineari e non.

I dati di *input* richiesti dal codice sono:

- Pressione [bar];
- Temperatura [K];
- Numero massimo di iterazioni per le operazioni di minimizzazione;
- Componenti inizialmente presenti, quantità espresse in g o mol;
- Elenco dei composti che si potrebbero formare.

Poiché si vuole studiare l'interazione tra combustibile e termovettore in seguito alla fessurazione della pastiglia, si è scelto di considerare come pressione di lavoro quella del termovettore, che è di poco superiore a quella atmosferica.

Si è considerata la temperatura della superficie esterna della pastiglia di combustibile: tra i 650 K e i 950 K in condizioni nominali, tra i 750 K e i 1450 K in condizioni incidentali (ULOF: *Unprotected Loss Of Flow*) [25].

La valutazione delle quantità di costituenti inizialmente presenti è stata eseguita mediante la modellizzazione di un volumetto di riferimento (vedi Figura 1), tenendo conto dei valori medi di densità.

Per ciascun composto previsto è necessario fornire al codice un *database* contenente i valori delle seguenti grandezze chimico-fisiche:

- 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 divisa per RT (adimensionale);
- Entropia assoluta divisa per R (adimensionale);

- Calori associati alle transizioni di fase e ai passaggi di stato divisi per R e per la T di trasformazione (adimensionali);
- Calori specifici delle diverse fasi e dei diversi stati divisi per R (adimensionale);
- Densità del solido, del liquido e tensione di vapore (questi parametri sono facoltativi).

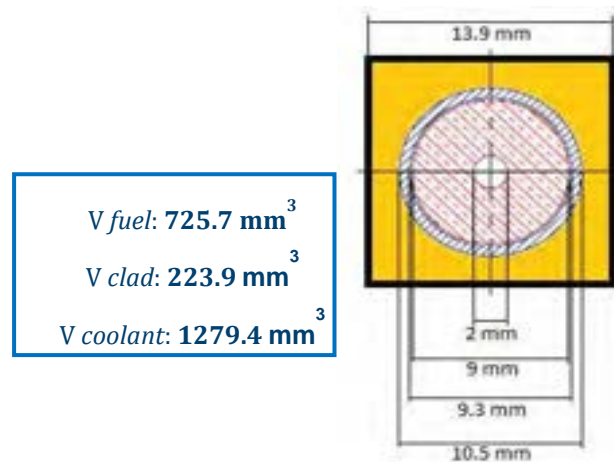


Figura 1: Modello del volumetto di riferimento, altezza 12 mm (sezione).

In seguito alle operazioni di ottimizzazione, il codice fornisce:

- Numero di moli e frazione molare di ciascun componente presente;
- Energia libera di Gibbs del sistema.

2.2. Risultati

All'interno del lavoro svolto in esecuzione dell'Attività LP3 - D2 (AdP MSE-ENEA sulla Ricerca di Sistema Elettrico - Piano Annuale di Realizzazione 2011 [26]) sono state trovate le condizioni di equilibrio termodinamico per i sistemi semplificati:

- Combustibile U metallico + Pb;*
- Combustibile U ossido + Pb.*

Nel caso *i.* si è mostrato come, in accordo con il diagramma di fase U-Pb presente in letteratura [16], il sistema si evolve a partire dagli elementi puri (U e Pb) e formi gli intermetallici: PbU e Pb₃U. Questo risultato conferma l'instabilità chimica del sistema "*Combustibile U metallico + Pb*".

Nel caso *ii.*, a partire dalla condizione iniziale, dove si è assunto che tutto l'ossigeno fosse legato all'U, il sistema si evolve a una condizione di equilibrio che è identica a quella di partenza. È stata, dunque, mostrata la stabilità chimica del sistema "*Combustibile U ossido + Pb*".

Prima di introdurre nell'analisi il Pu, si è dovuta risolvere una limitazione del codice riguardo al trattamento di composti non stechiometrici (Pb₄Pu₅). In Figura 2 è riportato il diagramma di fase del sistema Pu-Pb [16].

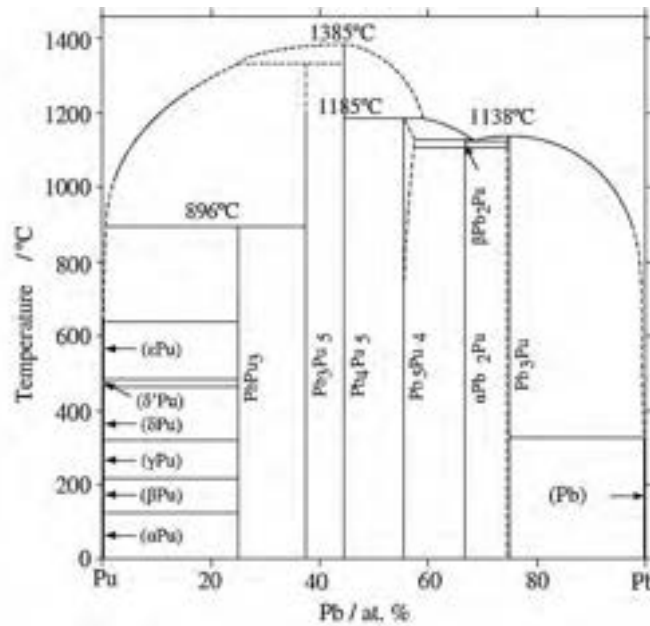


Figura 2: Diagramma di fase Pu-Pb

Risolto il problema dei composti non stechiometrici, ci si è focalizzati sul vero obiettivo della ricerca: lo studio di sistemi più vicini al caso reale:

- iii. Combustibile U,Pu ossido + Pb;
- iv. Combustibile U,Pu ossido + Pb + FP + guaina.

Il sistema *iii.* è costituito da diossido di uranio e plutonio (secondo la stechiometria: $U_{0.8}Pu_{0.2}O_2$) a contatto con il piombo fuso, alle condizioni di pressione, temperatura e volume specificati nel paragrafo 2.1.

Le moli di piombo sono invariate rispetto ai sistemi *i.* e *ii.* (0.4255 mol e 0.4219 mol rispettivamente nel caso nominale e incidentale), mentre quelle di uranio, plutonio e ossigeno risultano essere rispettivamente 0.1533 mol, 0.0382 mol 0.3830 mol nel caso di normale funzionamento, 0.1543 mol, 0.0384 mol, 0.3854 mol nel caso incidentale. Come si può osservare, i valori delle quantità in gioco nel caso incidentale differiscono da quelli del caso nominale poiché diversi sono i valori medi delle densità dei costituenti nei diversi intervalli di temperatura.

I risultati ottenuti nel caso di funzionamento nominale sono riportati nella Tabella 1.

Tabella 1: Risultati del sistema *iii.* nel caso nominale.

Caso nominale									
Temperatura	K	650	700	750	800	850	900	950	
Pb ^{liq}	mol	0.4255	0.4255	0.4255	0.4255	0.4255	0.4255	0.4255	
UO ₂	mol	0.1533	0.1533	0.1533	0.1533	0.1533	0.1533	0.1533	
PuO ₂	mol	0.0382	0.0382	0.0382	0.0382	0.0382	0.0382	0.0382	
U ₄ O ₉	mol	Presenti in tracce <10 ⁻⁶						9.34·10 ⁻⁶	
Pu ₂ O ₃	mol							1.05·10 ⁻⁵	

Dai risultati si evince che il sistema è chimicamente stabile: gli ossidi di uranio e di plutonio non reagiscono con il piombo, quindi non si osserva la formazione di altri ossidi o composti

intermetallici. Il sistema si mantiene chimicamente stabile anche all'aumentare della temperatura.

I risultati ottenuti nel caso incidentale (ULOF) sono riportati nella Tabella 2.

Tabella 2: Risultati del sistema iii. nel caso incidentale (ULOF).

Caso incidentale									
Temperatura	K	750	850	950	1050	1150	1250	1350	
PbO^{liq}	mol	-	-	-	-	-	0.0037	0.0001	
Pb^{liq}	mol	0.4219	0.4219	0.4219	0.4219	0.4219	0.4182	0.4218	
UO_2	mol	0.1543	0.1543	0.1543	0.1543	0.1543	0.1541	0.0805	
PuO_2	mol	0.0384	0.0384	0.0384	0.0384	0.0384	0.0309	0.0012	
Pb_3U	mol	0	$<10^{-6}$	0	0	0	0	$1.51 \cdot 10^{-6}$	
U_3O_8	mol	0	0	0	0	0	$6.57 \cdot 10^{-6}$	$<10^{-6}$	
U_4O_9	mol	Presenti in tracce $<10^{-6}$						$4.00 \cdot 10^{-5}$	0.0185
Pu_2O_3	mol								

Dai risultati riportati si osserva che fino alla temperatura di 1150K non si manifestano dipendenze dalla temperatura e il sistema resta chimicamente inalterato rispetto alla condizione iniziale: l'ossigeno resta legato a U e Pu. A temperature superiori ai 1150 K, invece, sembra osservarsi una maggiore reattività del sistema, con la formazione di ossidi con diverse stechiometrie.

Resta da valutare l'evoluzione temporale del sistema *iii.*

2.3. Sviluppi futuri

Per avere una panoramica completa del comportamento asintotico di un sistema più vicino al caso reale (*iv.*), è necessario introdurre nella valutazione i principali elementi costituenti la guaina e tenere conto del tempo trascorso in reattore dal momento del caricamento, con conseguente formazione dei FP.

Una prima difficoltà che si incontra consiste nel prevedere i possibili composti che si potranno formare dagli elementi presenti.

L'ostacolo maggiore consiste, però, nel compilare il *database* termochimico, in quanto pochi composti degli attinidi sono finora stati studiati a fondo, mentre per la maggior parte si conoscono solo alcune grandezze. Per cercare di colmare questa mancanza di conoscenze, si è svolta una ricerca nella letteratura scientifica e sono stati individuati due diversi approcci computazionali, uno semi-empirico e l'altro basato su metodi *ab initio*, che si è scelto di portare avanti parallelamente.

Nei due capitoli seguenti sono presentati, previa validazione di entrambi i metodi con gli attinidi, i primi risultati ottenuti.

3. METODI COMPUTAZIONALI

Esistono diversi metodi (sperimentali e computazionali) per risolvere il problema della mancanza di dati termodinamici. Uno degli aspetti di cui si deve tenere conto, oltre all'accuratezza e all'affidabilità dei risultati ottenuti, è il costo sia dal punto di vista economico che del calcolatore. Si è deciso di utilizzare un approccio semi-empirico per il calcolo di alcune grandezze di interesse, essendo un metodo leggero dal punto di vista computazionale.

In particolare, il metodo scelto consente di calcolare l'entalpia di soluzione dei metalli presenti nel piombo fuso e l'entalpia di formazione dei composti intermetallici che il piombo, l'uranio e il plutonio possono formare, tenendo conto della presenza dei metalli della guaina.

Inoltre, viene utilizzata un'estensione del modello al gruppo calcogeno per la determinazione dell'entalpia di formazione degli ossidi.

Infine, si utilizzano alcune modifiche del metodo al fine di trattare i composti ternari.

Dal confronto dei risultati ottenuti con i pochi dati sperimentali disponibili in letteratura, è stato possibile eseguire una validazione del modello con gli attinidi e con gli ossidi. Per quanto riguarda i composti ternari gli studi sono ancora in corso. In generale, si ottengono valori con un buon grado di accuratezza.

3.1. Introduzione

Una prima classificazione dei metodi computazionali che possono essere utilizzati per determinare grandezze cristallografiche e termodinamiche (tra le quali l'entalpia di formazione e di soluzione) può essere la seguente:

- First principles calculation (ab initio): modello basato su leggi fisiche, si ricavano le soluzioni dell'equazione di Schrödinger senza utilizzare approssimazioni di tipo empirico o derivanti da estrapolazione di dati sperimentali. Tale approccio sarà approfondito nel capitolo successivo. La struttura computazionale del metodo si fonda sulla cosiddetta *Density Functional Theory* (DFT), che ricerca le proprietà di sistemi multi elettronici attraverso l'utilizzo di un funzionale in grado di descrivere la densità elettronica;
- Approcci basati sulla meccanica statistica: metodi di simulazione atomistica, come ad esempio *Molecular Dynamics* (MD);
- Simulazioni termodinamiche: si basano sull'estrapolazione di dati sperimentali, come nel caso del metodo CALPHAD (*CALculation of PHase Diagrams*) e del codice SOLGASMIX [24];
- Metodi semi empirici: metodi basati sulla teoria del cristallo equivalente: gli atomi e le strutture di cui fanno parte sono visti in maniera approssimata. Le proprietà di tali strutture sono descritte da parametri e formule chimiche che pur non derivando in senso stretto dalla meccanica quantistica, portano spesso a risultati in accordo con i dati sperimentali.

Sebbene tutti i metodi riportati siano validi e importanti per una conoscenza completa di un sistema multielemento, la scelta di quello più opportuno è tutt'altro che scontata e dipende dal sistema in analisi, dall'obiettivo prefissato e dagli strumenti e conoscenze a disposizione.

Il sistema piombo-combustibile-prodotti di fissione è estremamente complesso sotto diversi punti di vista. Enorme è, infatti, il numero dei sottosistemi da analizzare. Inoltre, come già sottolineato, la letteratura scientifica disponibile sull'argomento è molto scarsa.

3.2. Approccio semi-empirico

Dovendo approcciare un problema così nuovo e inesplorato come l'interazione termovettore-combustibile in LFR di IV Generazione, si possono sfruttare i metodi semi-empirici, per loro natura meno accurati ma poco onerosi dal punto di vista computazionale, al fine di ottenere una valutazione preliminare di quelle grandezze termochimiche necessarie per la determinazione dell'equilibrio termodinamico del sistema. Si dovrà successivamente analizzare in maniera sempre più accurata e dettagliata, i moltissimi sottosistemi.

Questi metodi semi-empirici hanno suscitato negli ultimi anni un crescente interesse, soprattutto per il minor costo computazionale rispetto ai metodi descritti nei punti a) e b). Un altro motivo del loro successo è dovuto al fatto che consentono di ottenere risultati in buon accordo con i dati sperimentali, senza dover necessariamente conoscere tutte le informazioni cristallografiche e di struttura elettronica, spesso di difficile reperibilità.

A seconda della grandezza che si vuole stimare e del tipo di sistema da analizzare, sono stati proposti numerosi metodi semi-empirici, tra i quali:

- Metodo di Engel-Brewer: consente di calcolare i diagrammi di fase di sistemi binari e ternari. In letteratura si trovano diversi studi che hanno utilizzato questo metodo per tracciare diagrammi di fase di svariati sistemi binari di elementi puri (attinidi, metalli di transizione, metalli alcalini, metalli refrattari, nitruri e carburi metallici, formazioni intermetalliche). Con il metodo di Engel-Brewer si può trovare direttamente una stima dell'energia libera di Gibbs a partire da grandezze come l'energia di vaporizzazione, volume molare, temperatura e frazione molare;
- Metodo di Miedema: permette di calcolare l'entalpia di formazione di leghe e composti intermetallici. In questo metodo assumono particolare importanza due parametri definiti per i metalli puri: la densità elettronica al contorno della cella di Wigner-Seitz (n_{ws}) e la differenza di elettronegatività tra gli elementi costituenti la lega o la soluzione ($\Delta\phi$). Il metodo di Miedema utilizza 2 o 3 parametri empirici (il terzo parametro si utilizza per considerare un apporto negativo quando l'oggetto di studio sono metalli di transizione e metalli non di transizione polivalenti) e ha spesso mostrato una buona consistenza con i dati sperimentali; ad oggi è considerato il metodo più attendibile per la stima dell'entalpia di formazione di leghe binarie e soluzioni solide;
- Metodi per la stima dell'entropia di miscelamento: la stima dell'entropia è notevolmente complessa e diversi autori ne hanno dato una formulazione, tra questi quella di Wituciewicz e Sommer sembrano dare risultati in buon accordo con i dati sperimentali.

Numerosi studi di letteratura concordano sull'affermare che il metodo di Miedema è il più affidabile nella stima dell'entalpia di formazione e di soluzione per sistemi binari, pertanto si è scelto di considerare questo metodo ed applicarlo al nostro caso studio.

3.2.1. Metodo di Miedema

Il metodo di Miedema è stato proposto da Miedema ed è stato ulteriormente sviluppato negli anni settanta e ottanta da F. R. Boer, R. Boom, W. C. M. Mattens, A. R. Miedema e A. K. Niessen. Più di vent'anni di studio e di ricerca sono stati raccolti in un unico volume dal titolo "*Cohesion in Metals, Transition Metal Alloys*" [27].

Sebbene esistano altri modelli semi-empirici in grado di stimare l'entalpia di formazione e di soluzione di sistemi binari, il metodo di Miedema sembra essere il più attendibile a fronte di una relativa semplicità. La famiglia di modelli, di cui Miedema fa parte, approssima l'atomo ad un'entità macroscopica. Infatti in Miedema gli atomi vengono

approssimati a piccoli pezzi di metallo, o meglio, come se fossero incastonati dentro blocchetti di metallo. Dunque, la prima assunzione del modello è che alcune considerazioni applicate a fenomeni macroscopici sono valide anche a livello atomico. Consideriamo due metalli A e B uniti a formare una lega: la formazione del composto origina una discontinuità nella densità elettronica al contorno della cella di Wigner-Seitz. Per eliminare questa discontinuità è richiesto un riarrangiamento della distribuzione elettronica nella cella. Avviene dunque un trasferimento di elettroni a livelli di energia più elevati. Ciò rappresenta un contributo positivo all'entalpia di formazione o di soluzione, proporzionale al quadrato di $n_{WS}^{1/3}$ (densità elettronica al contorno della cella di Wigner-Seitz). Vi è di contro anche un contributo negativo dovuto all'equalizzazione del potenziale chimico della carica elettronica tra celle atomiche dissimili. Questo potenziale è detto elettronegatività di Miedema e si indica con la lettera ϕ^* . Esso dipende strettamente dalla funzione lavoro e viene corretto con l'aiuto dei dati sperimentali. Questo contributo negativo è proporzionale al quadrato di ϕ^* . Allora l'entalpia all'interfaccia tra due celle atomiche vicine segue la legge di proporzionalità (Eq. 1):

$$\Delta H^{interface} \propto -P(\Delta\phi^*)^2 + Q \left(\Delta n_{WS}^{1/3} \right)^2 \quad \text{Eq. 1}$$

Dove P e Q sono costanti per specifiche combinazioni di metalli.

Dopo anni di ricerche, il gruppo di ricerca di Miedema [27] è giunto alla formulazione semi-empirica dettagliata per l'entalpia di formazione di una lega solida ordinata $A_{x_A}B_{x_B}$ (Eq. 2).

$$\Delta H^f_{A_{x_A}B_{x_B}}(s) = \frac{2x_A V_{A,alloy}^{2/3} f_B^A \left[-P(\Delta\phi^*)^2 + Q \left(\Delta n_{WS}^{1/3} \right)^2 - R_m \right]}{\left[(n_{WS}^A)^{-1/3} + (n_{WS}^B)^{-1/3} \right]} + x_A \Delta H_A^{trans} + x_B \Delta H_B^{trans} \quad \text{Eq. 2}$$

Mentre per l'entalpia parziale di soluzione in una miscela liquida o solida è stata proposta la formulazione semi-empirica riportata in Eq.3:

$$\Delta H_{A \text{ in } B}^{solv}(l) = 2V_{A,alloy}^{2/3} \frac{\left[-P(\Delta\phi^*)^2 + Q \left(\Delta n_{WS}^{1/3} \right)^2 - R_{m(liquid)} \right]}{\left[(n_{WS}^A)^{-1/3} + (n_{WS}^B)^{-1/3} \right]} \quad \text{Eq. 3}$$

dove:

- x_A e x_B sono le frazioni molari dei componenti A e B rispettivamente ($x_A + x_B = 1$).
- $V_{A,alloy}$ è il volume atomico del componente A nella lega.
- f_B^A è il grado con cui una cella atomica del metallo A è in contatto con celle atomiche dissimili del metallo B in media. Tale valore è stato determinato empiricamente per le leghe ordinate.
- R_m è detto termine di ibridazione. È stato introdotto per considerare il contributo di entalpia addizionale dovuto all'interazione degli orbitali d e p nei composti solidi dei metalli di transizione con metalli di non transizione. Nel modello di Miedema R_m viene trattato come una costante specifica del gruppo di afferenza dell'elemento considerato.
- $R_{m(liquid)}$ è il corrispettivo del parametro R_m per le soluzioni liquide, viene usato un termine di ibridazione diverso: $R_{m(liquid)} = 0.73R_m$.

- ΔH^{trans} sono le entalpie per la trasformazione di elementi A e B in un ipotetico stato metallico (per elementi semi- o non-metallici)

3.2.2. Validazione

Miedema e il suo gruppo di ricerca hanno implementato il codice con un linguaggio di programmazione attualmente non più in uso (ALGOL 60) e hanno calcolato l'entalpia di formazione e l'entalpia di soluzione di intermetallici combinando 24 metalli di transizione con tutti gli altri metalli della tavola periodica. I risultati ottenuti sono stati confrontati con i dati sperimentali, mostrando nella maggior parte dei casi un ottimo accordo [27]. Il piombo e gli altri metalli di non transizione non sono stati presi in considerazione nel lavoro di Miedema, quindi non si può affermare *a priori* che il metodo riuscirà a trattare i composti di interesse per il presente lavoro.

Inoltre, il testo del codice implementato da Miedema non è di dominio pubblico. È quindi stato necessario riscriverlo in MATLAB. Per la validazione è stato sufficiente confrontare i nuovi risultati con quelli già ottenuti da Miedema [27]. Una volta verificata la correttezza del codice riscritto *ex novo*, lo si è utilizzato per calcolare l'entalpia di formazione degli intermetallici che si formano tra piombo e uranio (PbU e Pb₃U) di cui si hanno alcuni dati sperimentali [16,28]. I risultati ottenuti sono riportati in Tabella 3.

Tabella 3: Entalpie di formazione di composti U-Pb calcolate con il metodo Miedema a confronto con i valori sperimentali.

Composto	ΔH form Miedema [kJ/mol]	ΔH exp [kJ/mol]
PbU	-34.1	-30.1 [2]
Pb ₃ U	-19.8	-18.4 [2]

I risultati di Tabella 3 sono molto confortanti e hanno confermato che il metodo Miedema è in grado di trattare i composti intermetallici del piombo e dell'uranio, mantenendo un ottimo accordo con i valori sperimentali.

Il gruppo di ricerca di Miedema ha definito i parametri e le costanti del modello per tutti i metalli di transizione (fino al plutonio), per tutti i metalli alcalini e alcalino-terrosi (fino al cesio e al bario) e per i metalli e per gli elementi del gruppo 13 (fino al tallio), del gruppo 14 (fino al piombo) e del gruppo 15 (fino al bismuto). Per quanto riguarda gli alogeni e i calcogeni non è stato originariamente definito alcun parametro. A tal proposito, J. Neuhausen e B. Eichler del Paul Scherrer Institute hanno implementato diversi codici *ab initio* per definire i parametri richiesti dal metodo di Miedema per gli elementi del gruppo 16, estendendo così il modello anche agli alogeni e ai calcogeni [29].

Questa importante estensione del metodo ha consentito di calcolare l'entalpia di formazione degli ossidi del piombo, dell'uranio e del plutonio. I risultati sono riportati in Tabella 4.

Dal confronto tra i valori calcolati e quelli sperimentali, si evince che il metodo di Miedema esteso ben si presta a calcolare le entalpie degli ossidi, seppur presentando scarti maggiori rispetto al caso degli intermetallici.

Tabella 4: Entalpie di formazione di alcuni ossidi di piombo, uranio e plutonio calcolate con il metodo Miedema a confronto con i valori sperimentali [3,30].

Composto	ΔH form Miedema [kJ/mol]	ΔH exp [kJ/mol]
PbO	-110.1	-109.7
Pb ₃ O ₄	-119.4	-102.7
Pb ₂ O ₃	-121.7	-98.3
PbO ₂	-120.8	-91.5
UO ₂	-307.5	-361.6
U ₄ O ₉	-295.5	-347.0
U ₃ O ₈	-273.8	-325.0
UO ₃	-256.9	-305.7
PuO	-305	-282.4
Pu ₂ O ₃	-315.7	-359.8
PuO ₂	-296.9	-351.9

3.2.3. Risultati preliminari e sviluppi futuri

Visto il buon accordo tra le entalpie di formazione calcolate e i dati sperimentali nel caso di composti intermetallici tra piombo e uranio, sono stati effettuati gli stessi conti anche per i composti intermetallici di piombo e plutonio, in quanto anche in questo caso è lecito attendersi una buona accuratezza.

Per quanto riguarda gli intermetallici e gli ossidi che potrebbero formarsi con i costituenti della guaina, è in corso una ricerca bibliografica per individuare quelli i cui valori sperimentali non sono noti. A questi composti verrà applicato il metodo di Miedema al fine di colmare il gap di conoscenze.

Allo stesso modo si procederà con i prodotti di fissione, dapprima eseguendo un'accurata ricerca bibliografica, successivamente calcolando le entalpie mancanti.


Terminata questa prima fase, si cercherà di estendere il metodo di Miedema ai composti ternari, dapprima eseguendo una validazione con i dati presenti in letteratura.

I risultati ottenuti per gli intermetallici di plutonio e piombo sono riportati nella Tabella 5.

Poiché per questi composti non sono stati trovati in letteratura dati sperimentali, in attesa di risultati più accurati, si ritiene sensato valutare con interesse i valori in Tabella 5.

Tabella 5: Entalpie di formazione di intermetallici Pb_xPu_y calcolate con il metodo Miedema.

Composto	ΔH form Miedema [kJ/mol]
PbPu ₃	-36.6
Pb ₃ Pu ₅	-47.9
Pb ₄ Pu ₅	-49.7
Pb ₅ Pu ₄	-46
Pb ₂ Pu	-36.6
Pb ₃ Pu	-27.7

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione ADPFISS – LP2 - 006	Distrib. L	Pag. di 18 47
---	--	----------------------	-------------------------

3.3. Approccio *ab initio*

L'approccio quanto-chimico *ab initio* è una tecnica computazionale basata sulla chimica quantistica e deve essere scelto sulla base di alcune importanti caratteristiche: i) deve essere in grado di studiare la grande varietà di specie presenti con il minimo grado di intervento da parte dell'operatore; ii) deve operare in maniera semi-sistematica; iii) i tempi di calcolo devono essere relativamente modesti, tenendo conto che si utilizzano cluster per il calcolo ad alte prestazioni (HPC).

Una sua possibile applicazione consiste nel calcolare le grandezze termochimiche mancanti e, quindi, integrare il *database* necessario per condurre l'approccio termodinamico. Grandezze come il calore specifico e l'entalpia di formazione verranno dunque ricavate in maniera indiretta a partire dalle grandezze vibrazionali della molecola in esame. Tale approccio non permette di ricavare agevolmente informazioni riguardo ai tempi necessari a raggiungere l'equilibrio termodinamico e questo fatto rappresenta uno degli svantaggi maggiori di questo tipo di approccio.

Un ragionevole modo di procedere consiste nel suddividere il sistema nei diversi sottosistemi che lo compongono, i quali vanno analizzati separatamente. L'obiettivo finale è quello di studiare il sistema completo, tramite l'integrazione delle conoscenze man mano acquisite. Nel contesto di questo studio preliminare, si è fatto riferimento inizialmente ai sottosistemi U-Pb-O e Pu-Pb-O, tralasciando gli aspetti radiochimici del problema e trascurando gli eventuali effetti di catalisi dovute agli altri componenti presenti nel sistema (guaina e prodotti di fissione).

3.3.1. Metodo DFT

Finora si è adottato un approccio semplificato: si è studiata la sola fase gas, senza considerare gli aspetti cinetici, limitandosi a modellare la geometria molecolare e a calcolare le grandezze termochimiche di interesse tramite le formule della termodinamica classica.

La presenza di Attinidi e Lantanidi impone l'utilizzo di tecniche basate sulla chimica quantistica. Infatti, i metodi parametrizzati, quali ad esempio AM1, non garantiscono una modellazione accurata della geometria molecolare, punto di partenza per il calcolo delle grandezze vibrazionali. Inoltre, Attinidi e Lantanidi richiedono modelli *ad hoc* (ad esempio per i Lantanidi si utilizza SPARKLE [31]). A fronte di un onere computazionale relativamente elevato, i metodi basati sulla chimica quantistica hanno dimostrato di riuscire a descrivere in maniera valida i composti di Attinidi e Lantanidi.

Inoltre, essendo direttamente basati sulle leggi della meccanica quantistica, tali metodi possono avere carattere "predittivo" [32], poiché non risentono dei limiti imposti da un modello chimico-fisico realizzato *ante hoc* e necessariamente limitato dalla capacità dello sperimentatore di descrivere esplicitamente il sistema. Le leggi della meccanica quantistica (QM) consentono una descrizione matematica corretta del comportamento degli elettroni. In teoria, quindi, la QM può prevedere esattamente qualsiasi proprietà di un singolo atomo o molecola. In pratica, la descrizione di un sistema interagente multi-corpo viene effettuata attraverso la funzione d'onda multi-corpi oppure tramite la densità in funzione delle coordinate spaziali e temporali. I metodi *ab initio* risolvono la funzione d'onda multi-corpi tramite approcci pratici definiti *ad hoc*. I metodi basati sulla teoria DFT (*Density Functional Theory*), a partire dal teorema di Hohenburg-Kohn, considerano come proprietà fondamentale un funzionale della densità elettronica. In questo modo, il numero di variabili da considerare per una descrizione del sistema si riduce alle coordinate spaziali.

Entrambi gli approcci fanno uso di un set di funzioni di base, o *basis set*, di dimensione finita per descrivere gli orbitali atomici. Tra i metodi *ab initio* utilizzati nel corso di questo studio si ricordano il metodo Hartree-Fock e i metodi *Configuration Interaction*. Il metodo basato sulla teoria del funzionale di densità DFT è sembrato un buon compromesso tra facilità di utilizzo, possibilità di approccio semi-sistematico e risultati di natura semi-quantitativa, in contrapposizione ai metodi *ab initio* che sono più onerosi ($\sim N^3+4$ contro $\sim N^2+3$ del DFT, dove N rappresenta il numero di orbitali) e ai metodi “chimicamente accurati” che non sono ancora stati estesi alle specie di interesse. Sia i metodi *ab initio* che i metodi DFT sono disponibili nella maggior parte dei codici di chimica computazionale. Questi metodi ben si prestano a comparazioni e revisioni indipendenti, senza il bisogno di replicare l'esatta strumentazione sperimentale. Va sottolineato che, pur riconducendosi ai principi primi, il risultato del calcolo risulta comunque approssimato per via di una serie di caratteristiche tra le quali si citano:

- *Basis set* di dimensione finita;
- Funzionale di densità elettronica teorico non noto;
- Sovrapposizione delle funzioni di base nella molecola (BSSE: *Basis Set Superposition Error* [33]).

3.3.2. Validazione

La necessità di affrontare lo studio di composti dalle proprietà poco note ha imposto, al netto delle indicazioni tratte dalla letteratura, la necessità di validare preventivamente i codici e la metodologia di lavoro tramite lo studio di composti dalle proprietà chimico-fisiche note. Sebbene non direttamente assimilabili ai composti intermetallici An-Pb, lo studio di ossidi di Uranio e Plutonio ha consentito di valutare i pregi e i limiti del metodo e selezionare alcuni casi limite (es. U₂ [32]) in cui la particolare combinazione di simulatore, metodo e *basis set* presi in esame non è risultata adeguata a modellare accuratamente le proprietà della specie in esame.

L'obiettivo del lavoro di validazione consiste nel determinare un funzionale e un *basis set* tra quelli proposti in letteratura in grado di garantire un buon accordo con i dati sperimentali disponibili, unito alla caratteristica di limitare gli interventi *ad hoc* da parte dell'operatore per portare a termine il calcolo. Il lavoro di validazione è stato effettuato mediante la scelta di opportune metriche (MAE, *Mean Absolute Error* e Errore Assoluto) e di una grandezza termochimica calcolabile (indirettamente) dall'*output* del codice e confrontabile con dati sperimentali disponibili: energia di dissociazione (D₀). Come precedentemente accennato, il funzionale “teorico” della densità elettronica non è noto; sono quindi disponibili diverse implementazioni del funzionale. Nel corso di questo studio, sono stati utilizzati prevalentemente funzionali di tipo ibrido-GGA e meta-GGA (GGA: *Generalized Gradient Approximations*).

Uno dei limiti dei metodi basati sulla teoria DFT è la difficoltà nel trattare gli effetti di dispersione (forze di Van der Waals e di London). Al fine di controllare la risposta del funzionale selezionato per il presente studio, sono state eseguite simulazioni anche con altri funzionali, tipo quelli della famiglia M06 [34], il B3PW91 (un funzionale poco studiato per gli attinidi) e il B3LYP (un funzionale molto diffuso in letteratura). Per descrivere efficacemente composti contenenti Pb e An, si è effettuata una ricerca tra i *basis set* presenti in letteratura. Sulla base del tempo macchina disponibile, sono stati selezionati *basis set* caratterizzati dall'approccio RECP (*Relativistic Effective Core Potential*), nel tentativo di includere gli effetti relativistici propri di tali elementi. Questi *basis set* modellano in maniera efficiente l'effetto degli elettroni di core, sono dunque particolarmente vantaggiosi per descrivere elementi pesanti, come il piombo e gli attinidi. Gli effetti dovuti

alle interazioni Spin-Orbita e Spin-Spin non sono stati invece presi in considerazione in maniera sistematica, sebbene inizino ad essere rilevanti per questi sistemi. Tra i *basis set* presi in esame, quello che è stato maggiormente utilizzato nel corso dello studio preliminare, in accordo con le indicazioni della letteratura che suggeriscono l'uso di un *basis set* ECP *small core* [35] per gli attinidi, è il CRENBL-ECP [36] *small-core*.

Successivamente è stato selezionato un *basis set* per l'ossigeno che consentisse un buon compromesso tra accordo con i dati sperimentali e onere computazionale. Tale obiettivo è stato trovato con il *basis set triple valence* (in riferimento al numero di funzioni di base per ogni orbitale atomico) nominato 6-311 [37].

I risultati del lavoro di validazione non saranno riportati in questo report, in quanto sono oggetto di un lavoro in attesa di pubblicazione.

Inoltre, data la difficoltà nello stabilire i limiti di confidenza per i valori ricavati e in mancanza di dati sperimentali in fase gas per gli intermetallici presi in considerazione, si è cercato di quantificare le varie fonti di incertezza insite nell'approccio utilizzato.

3.3.3. Risultati preliminari e sviluppi futuri

I primi composti d'interesse studiati sono gli intermetallici PbU e Pb₃U. Per questi composti le simulazioni sono state eseguite applicando il metodo DFT tramite il funzionale B3PW91 e il *basis set* CRENBL ECP. I risultati ottenuti sono stati tenuti sotto controllo tramite i funzionali M06 e B3LYP.

In seguito ad un'opportuna messa a punto, si è eseguita l'ottimizzazione della geometria molecolare dei due composti e sono state calcolate le frequenze vibrazionali.

È stato verificato sperimentalmente quanto riportato in letteratura: la scelta del funzionale dovrebbe avere una minima influenza sui risultati ottenuti [38]. Infatti, dalle simulazioni eseguite utilizzando i diversi funzionali sopra citati, si sono riscontrate variazioni limitate per i valori delle frequenze vibrazionali calcolate.

Grazie all'ottimizzazione della geometria molecolare, a partire dalle grandezze vibrazionali sono state calcolate alcune grandezze termochimiche di interesse, come calori specifici, entalpie, entropie.

I risultati di questa prima parte di lavoro non saranno pubblicate in questo report, in quanto sono oggetto di un lavoro in attesa di pubblicazione.

In riferimento alla fase di ottimizzazione geometrica di specie molecolari poliatomiche, particolare attenzione deve essere posta nella ricerca di eventuali conformazioni di minimo relativo. Infatti è possibile che la molecola possieda diverse configurazioni di equilibrio. L'obiettivo consiste nell'individuare la conformazione di minimo assoluto che coincide con la condizione di minima energia; questo rappresenta un aspetto che rende il metodo semi-sistematico. Sebbene sia possibile automatizzare la ricerca di tali conformazioni, le tecniche in merito sono ancora oggetto attivo di ricerca.

Nei prossimi mesi l'approccio computazionale basato sulla tecnica DFT sarà esteso, sempre considerando la fase gas, ai composti intermetallici Pb-An e ai composti ternari An-Pb-O, sfruttando opportunamente le conoscenze acquisite durante la fase di validazione effettuata sugli ossidi di U e Pu.

Contemporaneamente, lo studio verrà esteso alla fase condensata e a quella cristallina, con lo scopo di determinare le caratteristiche fisiche dei composti analizzati in fase gas per continuare lo studio dell'equilibrio termodinamico del sistema.

Infine, verranno esplorate la possibilità di mettere a punto un opportuno campo di forza per studi di dinamica molecolare e valutate eventuali tecniche per lo studio della cinetica di reazione.

CONCLUSIONI

L'indagine condotta ha permesso di ottenere importanti risultati e ha posto le basi affinché ricerche future possano approfondire l'interazione tra combustibile e termovettore in LFR.

Per quanto riguarda lo studio dell'equilibrio termodinamico del sistema costituito da una miscela di ossidi di U e Pu in Pb fuso, è stato seguito l'approccio delineato nel corso dell'Attività LP3 - D2 (PoliMi, 2011 [9]). In particolare, è stato utilizzato un codice di tipo SOLGASMIX che minimizza l'energia libera di Gibbs per trovare la configurazione di equilibrio. Per eseguire le simulazioni del sistema UO_2 - PuO_2 -Pb è stato necessario completare il *database* delle grandezze termochimiche e apportare una modifica al codice per poter trattare composti non stechiometrici. I risultati ottenuti sono incoraggianti poiché dimostrano che il sistema è chimicamente stabile fino a una temperatura di 1150 K. A temperature superiori si osserva una instabilità che porta alla formazione di ossidi con diverse stechiometrie rispetto alla composizione iniziale.

Per studiare un sistema più vicino al caso reale si devono introdurre nell'analisi i principali elementi della guaina e i prodotti di fissione. Il problema con cui ci si scontra è la carenza di dati termochimici per alcuni composti tra An, Pb, prodotti di fissione ed elementi della guaina. Si è quindi resa necessaria una ricerca bibliografica per individuare i metodi computazionali migliori, in termini di maggior accuratezza e minor costo di calcolo, in grado di calcolare le grandezze termochimiche mancanti.

Tra i metodi semi-empirici, è stato individuato l'approccio di Miedema, che consente di ricavare entalpia di formazione e di soluzione di composti metallici binari. La validazione del metodo al caso studio è stata eseguita confrontando i valori di entalpia di formazione sperimentali degli intermetallici tra U e Pb con quelli calcolati, trovando un ottimo accordo. Sono stati quindi studiati gli intermetallici tra Pu e Pb, mentre lo studio degli altri composti binari è tuttora in corso. È altresì stata validata con successo un'estensione del metodo di Miedema per ricavare le entalpie mancanti degli ossidi dei costituenti della guaina e dei FP. Infine, l'estensione dello studio ai composti ternari verrà affrontata nei prossimi mesi.

Tra i metodi *ab initio*, è stato sperimentato l'approccio DFT per lo studio di composti contenenti attinidi. A fronte di un elevato onere computazionale, tale metodica garantisce una buona accuratezza, sebbene richieda che venga esplorato lo spazio delle possibili conformazioni della molecola in esame, al fine di determinare quella di equilibrio. Tramite questo approccio si ottiene la geometria molecolare e, conseguentemente, le grandezze vibrazionali, che sono il punto di partenza per il calcolo di proprietà termochimiche, quali l'entropia, l'entalpia e il calore specifico. L'approccio DFT è stato validato al caso studio e si è verificato che la chimica quantistica computazionale è un valido strumento per studiare in maniera semi-sistematica composti attinoidi. Ad oggi è stata studiata solo la fase gas di composti intermetallici U-Pb, nei prossimi mesi si intende studiare anche gli altri composti di interesse.

Infine, sempre per quanto concerne l'approccio quantistico computazionale, è stata acquistata la licenza del codice VASP (*Vienna Ab initio Simulation Package*) e si sono ottenute ore di calcolo presso il CINECA. Gli obiettivi sono:

- Estendere alla fase cristallina lo studio delle proprietà termochimiche mancanti;
- Intraprendere lo studio della cinetica di reazione;
- Valutare l'approccio di dinamica molecolare.

L'intenso lavoro di ricerca bibliografica, consentirà di sfruttare efficacemente i metodi computazionali per calcolare le grandezze termochimiche necessarie per completare lo studio dell'equilibrio termodinamico del sistema. Successivamente, tali metodi consentiranno di indagare anche gli aspetti cinetici e di dinamica molecolare, consentendo uno studio più approfondito dell'interazione tra combustibile e termovettore in seguito alla fessurazione della guaina.

DIFFUSIONE DEI RISULTATI

La valutazione dell'interazione tra combustibile e termovettore in LFR di quarta generazione costituisce uno studio innovativo e, al momento, non sono presenti in letteratura specifiche attività che affrontino in modo sistematico tale importante problematica. È noto che pochi gruppi in Europa (principalmente tedeschi e russi) sono impegnati da qualche anno in attività sperimentali volte alla verifica della compatibilità chimica tra il MOX e il Piombo. Inoltre, non vi è al momento evidenza di alcuna significativa attività di ricerca nell'ambito di gruppi internazionali, sebbene l'argomento sia considerato di fondamentale importanza per lo sviluppo di questa tipologia di reattore.

All'interno del Politecnico di Milano, data la presenza di competenze interdisciplinari sia nell'ambito Nucleare-Impiantistico che in quello Chimico-Teorico, attraverso una Collaborazione inter-dipartimentale, è stata avviata da pochi anni una ricerca di base che si propone di sfruttare l'impiego di modelli e metodi teorici e di calcolo utili per un approccio sistematico a questa problematica. Data la quasi totale assenza dei dati sperimentali necessari per studiare l'evoluzione del sistema allo stato di equilibrio termodinamico, la ricerca è stata rivolta alla individuazione di metodi computazionali che consentissero di valutare, in modo accurato ed affidabile, i parametri chimico-fisici necessari. Da un approfondito vaglio della letteratura scientifica sono stati individuati due tipi di approccio utilizzati in altri ambiti che potevano essere estesi a questo nuovo argomento di ricerca: i) un approccio semi-empirico (MIEDEMA); ii) un approccio di tipo quanto-chimico *ab initio* (DFT). Tali approcci sono comunemente impiegati in chimica fisica e consentono di ottenere una valutazione accurata di parametri chimico-fisici di interesse in ottimo accordo con i valori sperimentali.

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

1. S. C. F. Cinotti L., "Lead-cooled system design and challenges in the frame of Generation IV International Forum.", **415** (2011), pp. 245-253.
2. J. C. E. M. A. Alemberti, "European lead fast reactor- ELSY.", **241** (2011), pp. 3470-3480.
3. Barin, "Thermochemical Data of Pure Substances", 1993, *VCH*.
4. D. R. Lide (ed.), "CRC Handbook of Chemistry and Physics 2004-2005: A Ready-Reference Book of Chemical and Physical Data.", *CRC press*, 2004.
5. M.W. J. Chase, "NIST-Janaf Thermochemical Tables.", Fourth Edition, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Monograph n°9, 1998.
6. A.T. Dinsdale, "SGTE data for pure elements", *CALPHAD*, **15** (1991), pp. 317-425.
7. P.E. Potter, "Over forty years of 'Thermodynamics of Nuclear Materials.'", *J. Nucl. Mat.*, **389** (2009), pp. 29–44.
8. "Handbook on Lead-bismuth Eutectic Alloy and Lead Properties, Materials Compatibility, Thermal-hydraulics and Technologies", OECD-NEA n°6195, 2007.
9. V. Sobolev, "Thermophysical properties of lead and lead–bismuth eutectic", *J. Nucl. Mat.*, **362** (2007), pp. 235-247.
10. 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.", *J. Nucl. Mat.*, **296** (2001), pp. 249-255.
11. 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.", *J. Nucl. Mat.*, **415** (2011), pp. 276–283.
12. R. Kandan, R. Babu, K. Nagarajan, P.R. Vasudeva Rao, "Calorimetric measurements on uranium–plutonium mixed oxides.", *J. Nucl. Mat.*, **324** (2004), pp. 215–219.
13. M. Kurata, "Thermodynamic assessment of the Pu-U, Pu-Zr and Pu-U-Zr systems", *CALPHAD*, **23** (1999), pp. 305-337.
14. C. Guéneau, N. Dupin, B. Sundman, C. Martial, J-C. Dumas, S. Gossé, S. Chatain, F. De Bruycker, D. Manara, R.J.M. Konings, "Thermodynamic modelling of advanced oxide and carbide nuclear fuels: Description of the U–Pu–O–C systems.", *J. Nucl. Mat.*, **419** (2011), pp. 145–167.
15. R. Agarwal, B.K. Sen, V. Venugopal, "Phase diagram analysis of (U,Pu)O_{2-x} subsystem.", *J. Nucl. Mat.*, **385** (2009), pp. 112–116.
16. Z.S. Li, X.J. Liu, C.P. Wang, "Thermodynamic modeling of the Pb-U and Pb-Pu systems.", *J. Nucl. Mat.*, **403** (2010), pp. 1–6.
17. T. M. Rivai, "Corrosion characteristics of materials in Pb-Bi under transient temperature conditions.", *J. Nucl. Mat.*, **398** (2010), pp. 139-145.
18. 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.", *J. Nucl. Mat.*, **415** (2011), pp. 284–292.
19. V. Sobolev, E. Malambu, H. Ait Abderrahim, "Design of a fuel element for a lead-cooled fast reactor.", *J. Nucl. Mat.*, **385** (2009), pp. 392–399.
20. S. Carrà, "Introduzione alla termodinamica chimica.", *Zanichelli*, Bologna.
21. S.R. Brinkley, "Note on the Conditions of Equilibrium for Systems of Many Constituents.", *J. Chem. Phys.*, **14** (1946), pp. 563-564.
22. S.R. Brinkley, "Calculation of the Equilibrium Composition of Systems of Many Constituents.", *J. Chem. Phys.*, **15** (1947), pp. 107-110.

23. W.B. White, W.M. Johnson, and G.B. Dantzig, "Chemical Equilibrium in Complex Mixtures.", *J. Chem. Phys.*, **28** (1958), pp. 751-755.
24. G. Eriksson, "Thermodynamic studies of high temperature equilibria.", *Acta Chem. Scand.*, **25** (1971), pp. 2651-2658.
25. G. Bandini, P. Meloni, M. Polidori, "Thermal-hydraulics analyses of ELSY lead fast reactor with open square core option.", *Nucl. Engin. Design*, **241** (2011), pp. 1165–1171.
26. M. Mariani, E. Macerata, E. Mossini, M. Negrin, M. Giola, "Studio preliminare dell'interazione Fuel-Coolant in Reattori LFR: applicazione di un codice di calcolo.", REPORT 1451-2012, AdP MSE-ENEA PAR2011.
27. F.R. de Boer, R. Boom, W.C.M. Mattens, A.R. Miedema, A.K. Niessen: "Cohesion in Metals, Transition Metal Alloys.", *North-Holland*, Amsterdam 1988.
28. C.B. Alcock and P. Grieseson, *Inst. Method*, **90** (1962), p.304.
29. J. Neuhausen, B. Eichler, "Extension of Miedema's Macroscopic Atom Model to the Elements of Group 16 (O, S, Se, Te, Po)", 2003, PSI.
30. Landolt-Börnstein, "Thermodynamic Properties of Inorganic Materials compiled by SGTE", Group IV: Physical Chemistry, **19 A-D** (1999), *Springer*, Berlin.
31. M.A.M. Filho et al., "Sparkle/RM1 Parameters for the Semiempirical Quantum Chemical Calculation of Lanthanide Complexes.", *RSC Adv.* (2013).
32. L. Gagliardi, O.R. Björn, "Quantum chemical calculations show that the uranium molecule U₂ has a quintuple bond.", *Nature* **433** (2005), pp. 848-851.
33. F.B. Van Duijneveldt, J.G.C.M. van Duijneveldt-van de Rijdt e J. H.van Lenthe, "State of the art in counterpoise theory." *Chem. Rev.*, **94** (1994), pp. 1873–1885.
34. Y. Zhao et al., "The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06 functionals and 12 other functionals." *Theoret. Chem. Acc.*, **120** (2008), pp.215-241.
35. C. J. Marsden, Nathalie Iche-Tarrat, "Examining the Performance of DFT Methods in Uranium Chemistry: Does Core Size Matter for a Pseudopotential?", *J. Phys Chem*, **112** (2008), pp. 7632-7642.
36. W.C. Ermler, R.B. Ross, P.A. Christiansen, *Int. J. Quant. Chem.*, **40** (1991), p. 829.
37. R. Krishnan et al., "Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions." *J. Chem. Phys*, **72** (1980), p. 650.
38. A. Kovács, and R.J.M. Konings. "Computed Vibrational Frequencies of Actinide Oxides AnO_{0/+2+} and AnO_{20/+2+}(An= Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm).", *J. Phys. Chem.*, **115** (2011), pp. 6646-6656.

APPENDICE: CURRICULUM GRUPPO DI LAVORO CIRTEN – POLIMI

Mario Mariani nel 1984 si laurea in Chimica con lode presso l'Università degli Studi di Pavia e nel 1985 consegue l'abilitazione all'esercizio della professione di Chimico. Vincitore di concorso, frequenta nel triennio 1985-1988 il 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). Nel 2007 è chiamato come Professore di seconda fascia nel settore Misure e Strumentazione Nucleari, alla Facoltà di Ingegneria dei Processi Industriali dello stesso Politecnico. Attualmente è in servizio presso la Sezione di Ingegneria Nucleare-CeSNEF del Dipartimento di Energia del Politecnico di Milano con i seguenti incarichi istituzionali: coordinatore della Sezione di Ingegneria Nucleare; 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; 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, 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) e attualmente frequenta il corso di dottorato (XXVIII ciclo) e collabora col Laboratorio di Radiochimica e Chimica delle Radiazioni.

Giuseppe Dia e *Alberto Tosolin* stanno 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 medica;
- Chimica delle Radiazioni: Studio di modificazioni radioindotte, con tecniche chimico, fisiche e nucleari, di materiali impiegati in applicazioni tecnologiche e sanitarie.
- Utilizzo di metodi computazionali (*VASP*, *Gaussian*) per lo studio di proprietà termochimiche di composti degli attinidi.

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 (UE, MIUR, PRIN), enti ed importanti aziende (ENI, SOGIN, AITEC). In particolare, il gruppo di ricerca ha acquisito un'esperienza pluriennale nell'ambito dei processi separativi avanzati di tipo idrometallurgico, sviluppati nella strategia di *Partitioning & Transmutation* (P&T) del combustibile nucleare esaurito, e nel *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 europei NEWPART (4° FP), PARTNEW (5° FP), EUROPart (6° FP), ACSEPT e SACSESS (7° FP).

PARTE SECONDA
(a cura di ENEA)

Attività sperimentale

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 UO_2 . 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 UO_2 /guaina
 - dissoluzione di UO_2 ad opera della guaina fusa
 - effetti di intrappolamento da parte della guaina
 - potenziale di ossigeno e assorbimento di idrogeno
- Fusione di UO_2
- *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 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) 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. PROVE SPERIMENTALI

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 1). 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 2). 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 3).

Le specie chimiche utilizzate in queste esperienze erano: ossido di cerio, CeO₂ (Figura 4); cloruro di cesio, CsCl (Figura 5); antimonio metallico, Sb (Figura 6). 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 7).

Successivamente sono state effettuate prove con ioduro di potassio, KI (Figura 8); ossido di stronzio, SrO (Figura 9); ossido di europio, Eu₂O₃ (Figura 10).

Per gli ossidi di stronzio ed europio sono state preparate, o meglio, si è tentato di preparare, n. 3 pasticche da 0.7 g ciascuna: data la natura polverulenta degli ossidi in genere, e di questi ultimi in particolare, con scarsissima tendenza ad aggregarsi, la preparazione delle pasticche non è riuscita, come evidenziato nelle Figure 9 e 10. Viceversa, le pasticche di ioduro di potassio sono state regolarmente preparate (Figura 8), anche se è stato necessario utilizzare 1.5 g per ciascuna, in modo da avere pellets di una certa consistenza.

Anche per queste esperienze sono stati inizialmente fusi, in crogioli di allumina, due "panetti" di piombo (peso complessivo 250 g circa) per ciascun crogiolo, portandoli alla temperatura di 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 le pasticche, per quanto riguarda lo ioduro di potassio, oppure i granuli di ossido di piombo o di ossido di europio.

Figura 1 – 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 2 – Fornetto elettrico (T max: 1100°C) e cro giolo 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 3 – Campioni di piombo cristallizzato al termine delle esperienze



Figura 4 – Esperienza con pasticche di ossido di cerio

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

Figura 5 – Esperienza con pasticche di cloruro di cesio


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

Figura 6 – 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 7 – 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>

Figura 8 – Esperienza con pasticche di ioduro di potassio





	
<p><i>Pasticche di KI appena preparate</i></p>	<p><i>Pasticche di KI sul piombo cristallizzato</i></p>
	
<p><i>Pasticche di KI sul piombo fuso a 550°C</i></p>	<p><i>Sviluppo di vapori violacei di I₂ a 750°C</i></p>
	
<p><i>Crogiolo al termine dell'esperienza</i></p>	<p><i>Superficie del piombo (particolare)</i></p>

Figura 9 – Esperienza con pasticche di ossido di stronzio

	
<p><i>Pellet di SrO appena estratta dalla pressa</i></p>	<p><i>Tentativo non riuscito di pellettizzare SrO</i></p>
	
<p><i>Piombo cristallizzato all'interno del crogiolo</i></p>	<p><i>Frammenti di SrO sul piombo fuso a 600°C</i></p>

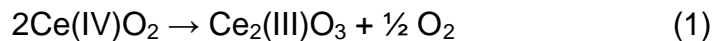
Figura 10 – Esperienza con pasticche di ossido di europio

	
<p><i>Pellet di Eu2O3 appena estratta dalla pressa</i></p>	<p><i>Tentativo non riuscito di pellettizzare Eu2O3</i></p>
	
<p><i>Frammenti di Eu2O3 sul piombo cristallizzato</i></p>	<p><i>Frammenti di Eu2O3 sul piombo fuso a 600°C</i></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;
- lo ioduro di potassio fonde a 681°C, con formazione di vapori violetti di iodio che tendono ad allontanarsi dal fornello; al termine dell'esperienza si nota la presenza di uno strato superficiale di colore violaceo sul piombo cristallizzato;
- l'ossido di stronzio in granuli "galleggia" sul piombo fuso, mantenendo il proprio stato fisico fino alla temperatura massima di prova (1000°C). Al termine dell'esperienza non si notano particolari cambiamenti sullo strato superficiale;
- anche l'ossido di europio in granuli "galleggia" sul piombo fuso, mantenendo il proprio stato fisico fino alla temperatura massima di prova (1000°C). Anche in questo caso, non si notano particolari cambiamenti sullo strato superficiale del campione al termine dell'esperienza.

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; 3.12 g/cm³ per lo ioduro di potassio; 5.10 g/cm³ per l'ossido di stronzio; 7.40 g/cm³ per l'ossido di europio, 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		

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>

[3] http://www.crct.polymtl.ca/fact/documentation/SGTE/SGTE_Figs.htm

[4] J.-C. Lin, K.C. Hsieh, R.C. Sharma, and Y.A. Chang, from Binary Alloy Phase Diagrams, p. 1851.

APPENDICE: LEGHE DEL PIOMBO

Vengono di seguito riportati i diagrammi di fase delle leghe che il piombo forma con alcuni metalli (Figure 11-17), unitamente a brevi note.

Lega piombo-argento

Per leghe con più dello 0.026% di argento si hanno effetti di indurimento per invecchiamento; l'argento, oltre a conferire maggiori doti di resistenza alla trazione, conferisce un elevato aumento di resistenza al *creep*. Leghe con 1.5% di argento e 1% di stagno sono usate nelle saldature.

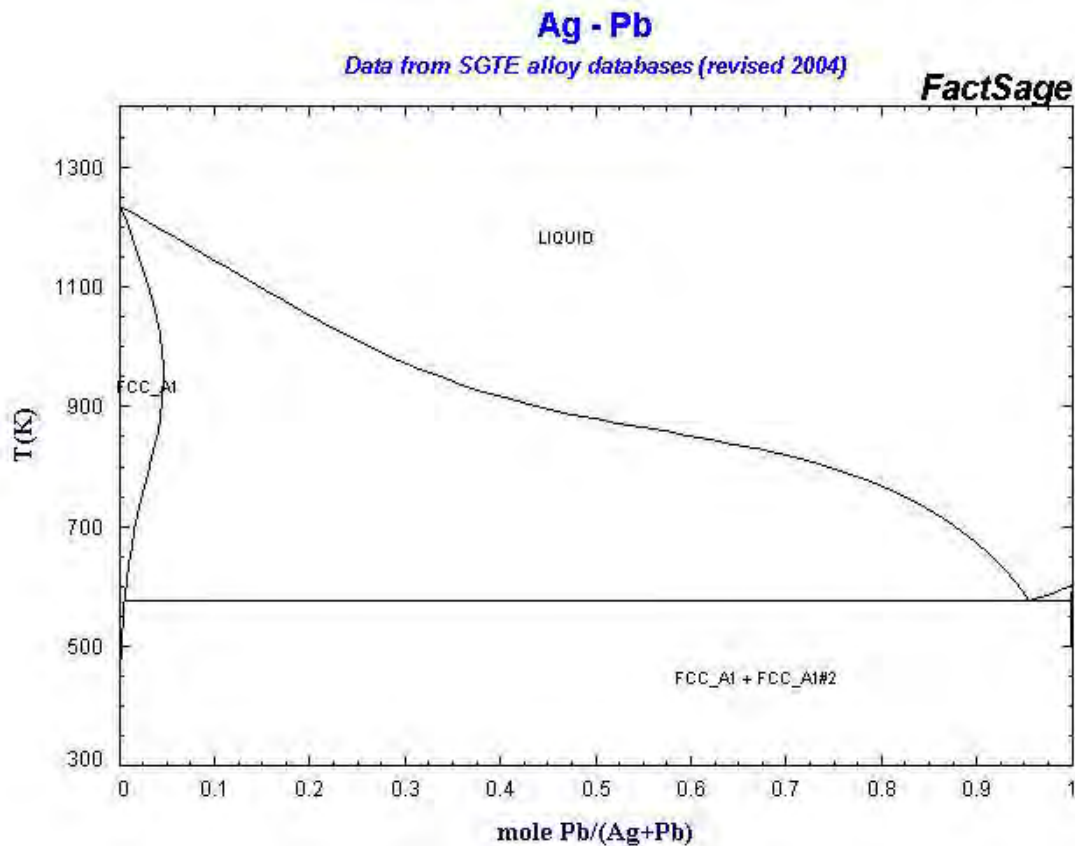


Figura 11. Diagramma di fase binario Pb-Ag [3]

Lega piombo-cadmio

Si nota l'eutettico alla temperatura di 248°C e al 17.5% di Cd. Inoltre la solubilità del cadmio nel piombo alla composizione eutettica è del 3.3%, che decresce a circa un decimo per temperature attorno ai 100°C. Ciò comporta un aumento delle proprietà meccaniche dovuto al fenomeno di invecchiamento generato dalla precipitazione di particelle ricche di cadmio.

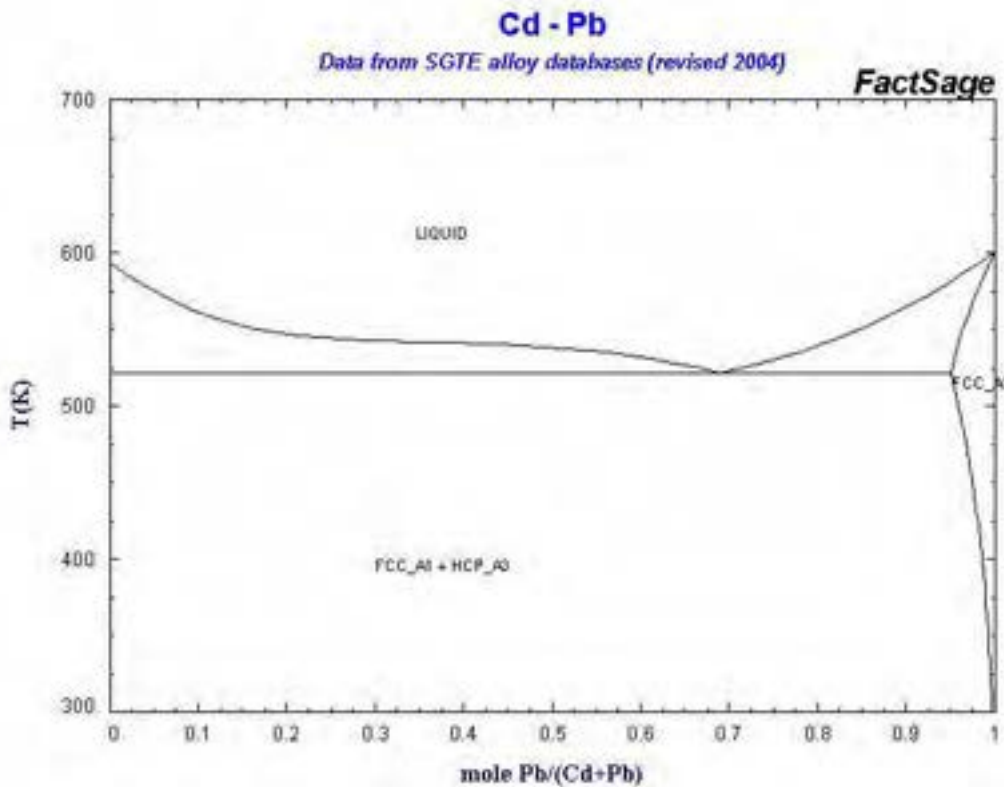


Figura 12. Diagramma di fase binario Pb-Cd [3]

Lega piombo-indio

L'indio è completamente miscibile nel piombo, il che origina una soluzione solida senza formazione di composti. Si noti la regione in cui è presente una struttura tetragonale, cioè beta. Queste leghe vengono utilizzate per rivestimenti dei cuscinetti, oppure l'indio viene applicato con impianto ionico sulla superficie, e poi diffuso al fine di conferire elevate proprietà di resistenza a fatica e a corrosione a contatto con lubrificanti. Queste leghe vengono utilizzate anche per la saldatura dei vetri.

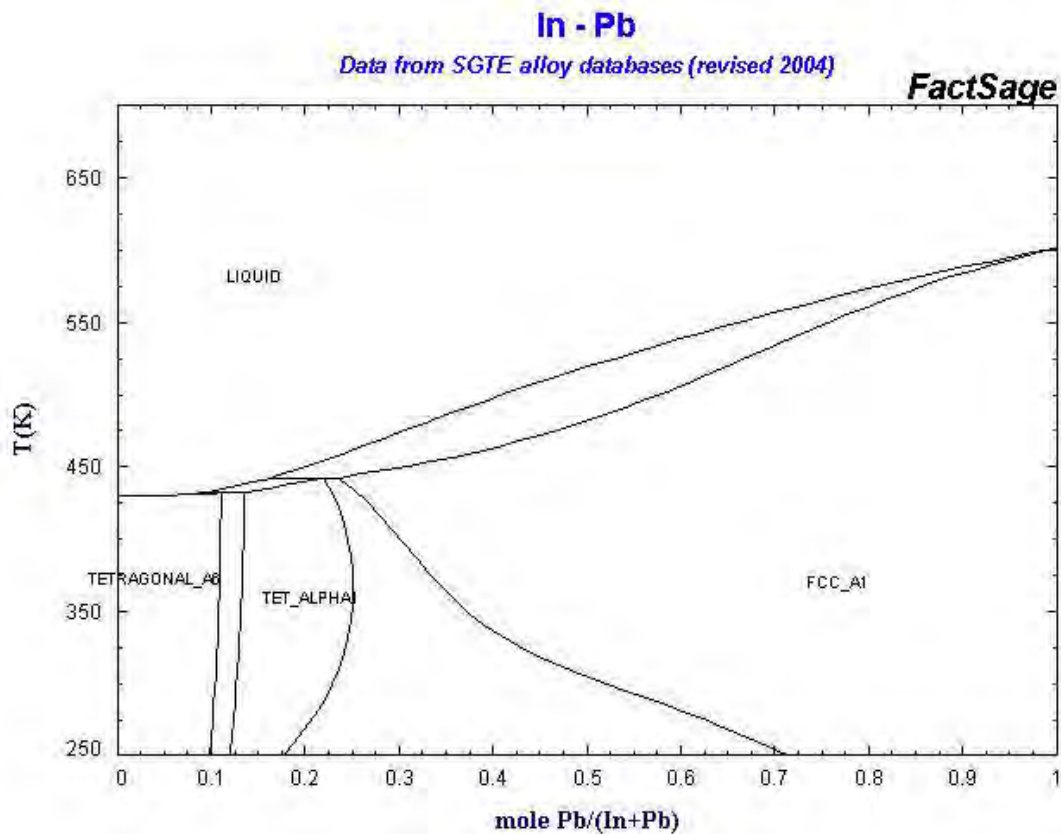


Figura 13. Diagramma di fase binario Pb-In [3]

Lega piombo-palladio

E' caratterizzata da numerosi composti intermetallici (Pb_2Pd ; $PbPd$; Pb_2Pd_3 ; Pb_3Pd_5 ; Pd_3Pb), l'ultimo dei quali è stabile fino a $1230^{\circ}C$.

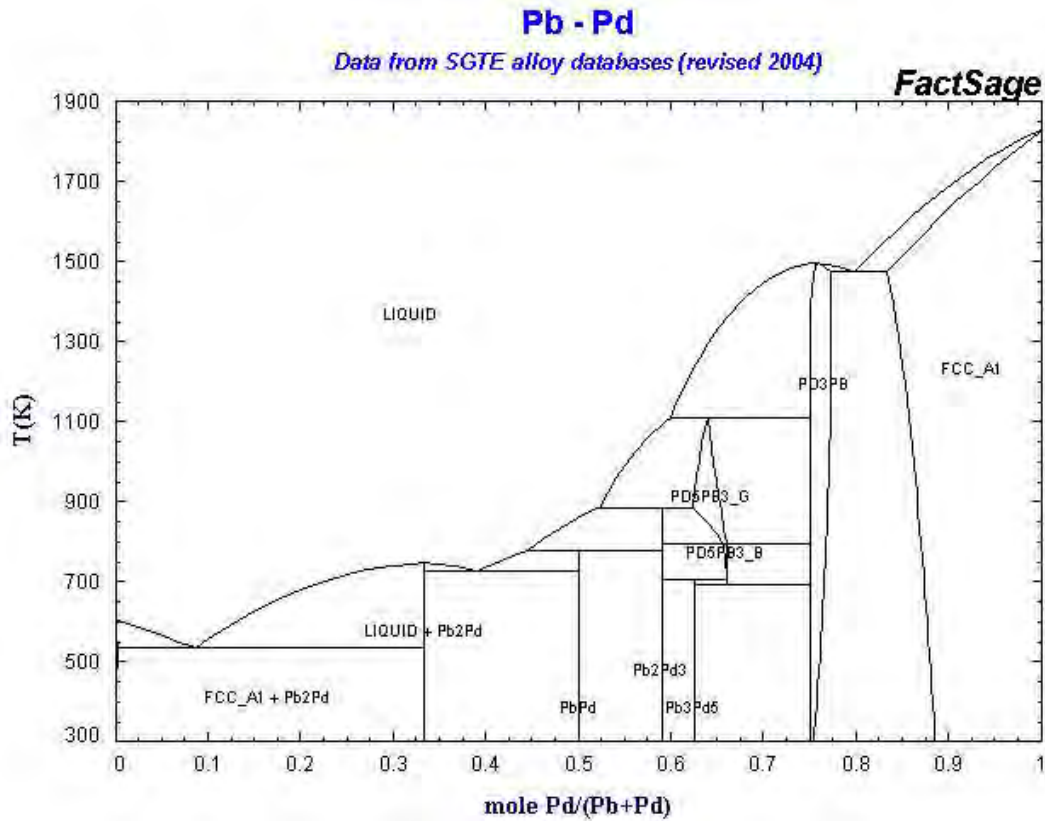


Figura 14. Diagramma di fase binario Pb-Pd [3]

Lega piombo-antimonio

E' la più importante tra le leghe del piombo. I due metalli formano un eutettico all'11.1% di antimonio, alla temperatura di 252°C. L'antimonio conferisce un incremento delle caratteristiche meccaniche a scapito di un leggero abbassamento della resistenza all'usura.

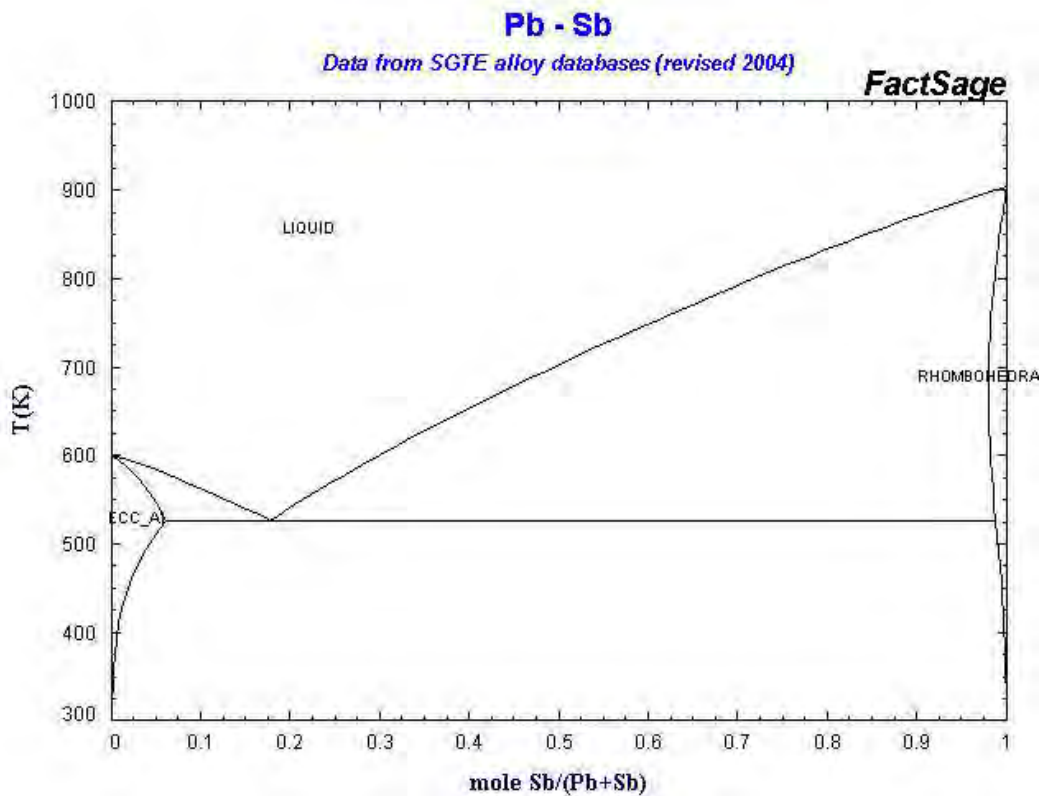


Figura 15. Diagramma di fase binario Pb-Sb [3]

Lega piombo-stagno

Si nota la presenza dell'eutettico alla temperatura di 183°C, con una composizione del 63% di Sn. Lo stagno nel diagramma esiste come fase beta; infatti l'aggiunta di piombo fa sì che non si presenti l'altra fase allotropica alfa, che non è di interesse metallurgico. Le leghe Pb-Sn sono utilizzate nelle brasature per la loro bassa tensione superficiale a vantaggio della bagnabilità. Leghe eutettiche sono utilizzate nei circuiti elettronici.

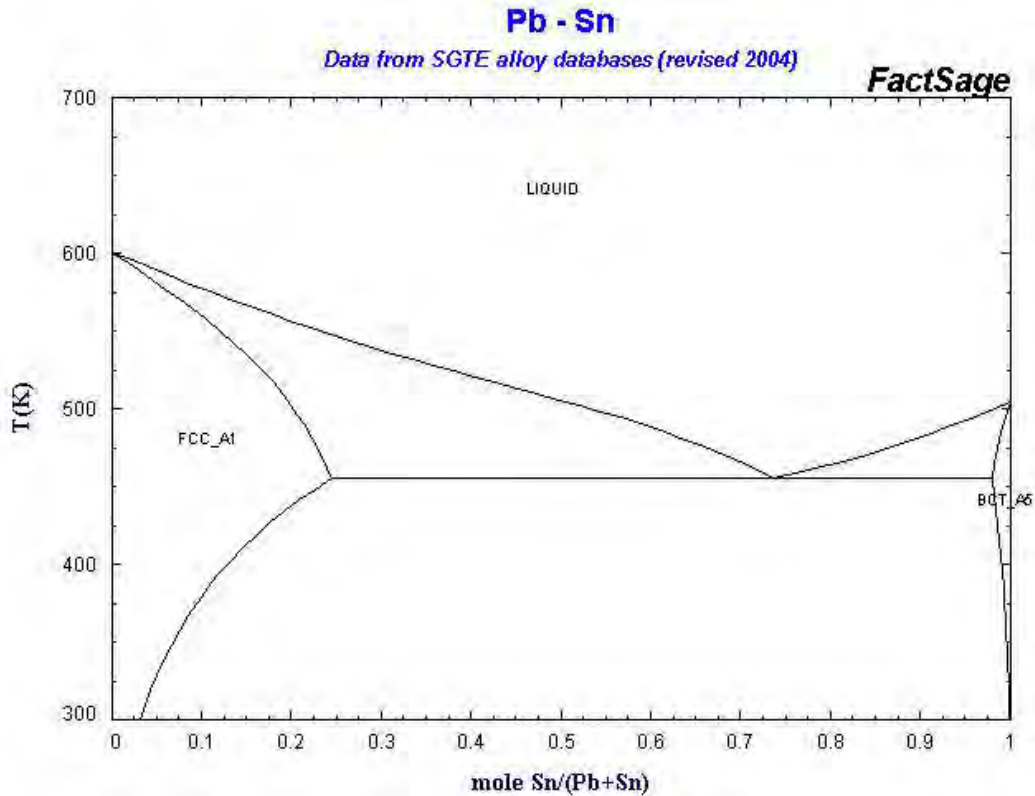


Figura 16. Diagramma di fase binario Pb-Sn [3]

Lega piombo-tellurio

Queste leghe hanno buone proprietà di resistenza a fatica. Aggiunte di rame tra lo 0.03 e lo 0.05% prevengono la crescita dei grani. La caratteristica principale è la presenza del composto intermetallico PbTe, stabile fino a 924.0°C. Le leghe utilizzate sono quelle a basso contenuto di tellurio, cioè con lo 0.05%, che conferisce durezza e resistenza meccanica, caratteristiche che tuttavia tendono a decrescere nel tempo.

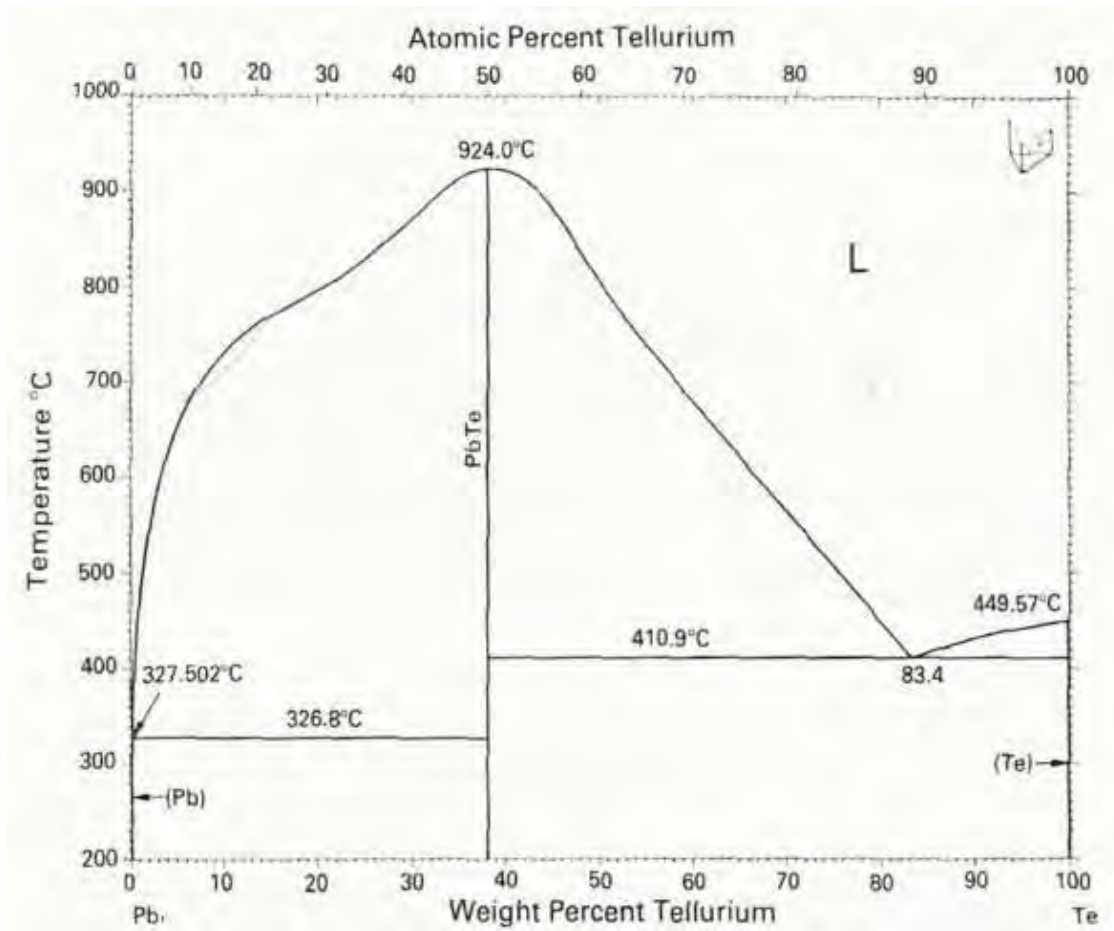


Figura 17. Diagramma di fase binario Pb-Te [4]