

OXIDACIÓN DEL COMBUSTIBLE GASTADO EN ATMÓSFERAS NO-INERTES



LUSTOLDE MARTÍNEZ

Comportamiento en Operación y Gastado.
Ingeniería de Producto.
ENUSA INDUSTRIAS AVANZADAS S.M.E.



RODOLFO CANENCIA

Comportamiento en Operación y Gastado.
Ingeniería de Producto.
ENUSA INDUSTRIAS AVANZADAS S.M.E.



ANA MUÑOZ

Ingeniería de Residuos de Alta Actividad.
ENRESA



FERNANDO LENTJO

Jefe Dpto. Ingeniería IAT (Instalaciones de Almacenamiento Temporal de combustible gastado y RAA).
ENRESA

INTRODUCCIÓN

Para la futura gestión del combustible gastado previa a su disposición final es preciso generar el conocimiento científico necesario para el diseño de la tecnología más apropiada, entre otros aspectos, en las condiciones de operación para la descarga del elemento combustible en seco en alguna de las etapas previas a su almacenamiento definitivo en el futuro Almacén Geológico Profundo (AGP).

Durante estas operaciones de manejo y descarga del combustible en seco, existe la posibilidad de que las barras de combustible presenten pequeños defectos que puedan permitir el acceso de la atmósfera de operación a las pastillas de combustible a temperaturas elevadas.

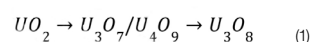
Esta exposición, en el caso de presentarse en una atmósfera oxidante (no inertizada), puede dar lugar a la oxidación de las pastillas de combustible o de los fragmentos de las mismas en el interior de las barras, lo que provoca el aumento de volumen de la pastilla. A partir del defecto que permite la entrada de la atmósfera oxidante al interior de la barra y por consiguiente del posterior aumento de volumen, se puede producir un aumento de la tensión circunferencial soportada por la vaina, pudiendo propagar el defecto o grieta inicial llegando a producir la rotura severa de dicha vaina. Dicha

rotura de la vaina puede permitir la liberación de fragmentos de combustible en forma de pequeñas partículas o polvo fino [1].

La selección de los parámetros más adecuados de funcionamiento para manipular el combustible gastado en aire o en atmósferas parcialmente inertes, como el tiempo, la temperatura o el contenido en oxígeno de dicha atmósfera, requiere de ensayos experimentales de oxidación sobre combustible irradiado.

Los ensayos de oxidación permiten determinar el perfil tiempo-temperatura del combustible expuesto a una atmósfera oxidante y estudiar el comportamiento a oxidación, esto es, la cinética con la que esta reacción se produce.

La oxidación del UO_2 es una reacción en dos etapas:



El UO_2 se oxida fácilmente en el aire y sus múltiples estados de valencia permiten la incorporación de átomos de oxígeno intersticiales en su estructura cristalina de tipo fluorita. La formación de productos de oxidación intermedios u óxidos inferiores, U_3O_7 y U_4O_9 , implica una ligera reducción de

volumen. La oxidación posterior a óxidos superiores da lugar a una nueva serie de fases basadas en la estructura U_3O_8 con estequiometrías que van del $UO_{2,5}$ al UO_3 y una densidad inferior en un 23% a la del UO_2 , lo que corresponde a un aumento neto de volumen del 36%.

La oxidación en dos etapas del UO_2 presenta diferentes mecanismos de reacción que a menudo, se producen simultáneamente. Los productos de oxidación intermedios se forman como una capa discreta en la superficie del UO_2 , mientras que la formación de U_3O_8 sigue un mecanismo de nucleación y crecimiento desprendiéndose generalmente de la superficie en forma de polvo fino [2, 3].

Los óxidos inferiores y los óxidos superiores se definen como óxidos de relación (O/M) menor y mayor que 2,4, respectivamente. En comparación con los óxidos superiores, los óxidos inferiores o fases intermedias presentan menores cambios de volumen asociados a la oxidación [4], por lo que no conllevan riesgo de propagación de rotura de la vaina de la barra combustible.

Por consiguiente, es fundamental comprender la velocidad a la que el combustible gastado puede oxidarse a U_3O_8 / U_4O_9 y/o U_3O_8 y su dependencia con los distintos parámetros (temperatura, contenido en oxígeno de la atmósfera, características de la pastilla) para deducir bajo que escenarios podría producirse potencialmente el fallo de la vaina de la barra combustible que alberga las pastillas.

En este sentido, el primer paso de la reacción (1) está controlado por la difusión de oxígeno a través de la capa de óxidos inferiores formada y se espera una cinética de reacción parabólica. Algunos autores lo denominan período de incubación. Tras la oxidación hasta una relación O/M nominal de aproximadamente 2,4, se espera una resistencia a la oxidación adicional, que se muestra como una meseta en un gráfico de la relación O/M en función del tiempo (**Figura 1**). Esta meseta es un retardo de tiempo « δ » adicional al período de incubación necesario para alcanzar una relación O/M de 2,4 ($t_{2,4}$), antes de que se inicie la formación del óxido superior. La oxidación a U_3O_8 se completa llevando a una relación O/M nominal de aproximadamente 2,75 ($t_{2,75}$) mediante una cinética de reacción sigmoideal y un mecanismo de nucleación y crecimiento [5].

Según el NUREG-2215 [1], la base de datos de oxidación del combustible nuclear se desarrolló sobre todo en la década de 1980, recogiendo datos como la evolución en el tiempo de la relación O/M o los tiempos de incubación para la rotura de la vaina en óxidos de uranio sin irradiar, irradiados a bajos quemados y/o simuladores de pastilla. Sin embargo, los estudios de oxidación existentes en la literatura sobre combustible de alto quemado son bastante limitados.

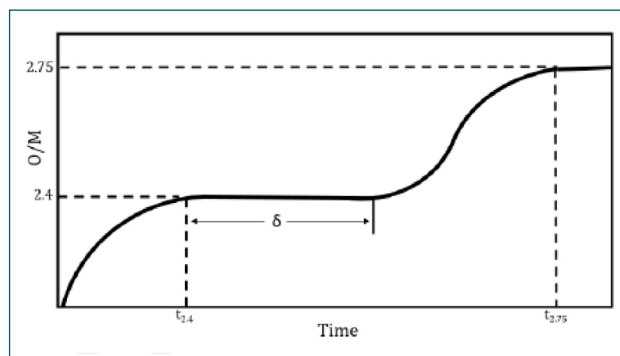


Figura 1. Curva esquemática de la variación de la relación O/M del combustible gastado en función del tiempo de oxidación.

OBJETIVO DE LA INVESTIGACIÓN

El objetivo principal del presente estudio consiste en realizar ensayos de oxidación en combustible gastado con distintos grados de quemado para determinar el comportamiento a oxidación de fragmentos de combustible a temperaturas elevadas, tanto en aire como en atmósferas parcialmente inertes. El análisis de los resultados obtenidos servirá para determinar parámetros útiles en el diseño de la operación de las instalaciones para el manejo del combustible gastado previamente a su disposición final.

La oxidación en celda caliente de fragmentos de combustible se considera una prueba útil para inferir la oxidación del combustible gastado contenido en barras de combustible defectuosas de manera conservadora ya que el acceso de la atmósfera a las pastillas no está limitado.

El proyecto implica numerosos ensayos experimentales, muchos de ellos todavía en curso, por lo que en este artículo se dan a conocer los resultados ya obtenidos de los ensayos de termogravimetría (o análisis termogravimétrico, TGA) y difracción de rayos X (DRX), los cuales están enfocados a determinar el impacto de la concentración de oxígeno de la atmósfera en el comportamiento a oxidación del combustible nuclear.

MATERIAL DE ENSAYO

Los combustibles seleccionados para este estudio se detallan en la **Tabla I**. Además del combustible gastado procedente de elementos combustibles irradiados en el parque nuclear español a distintos grados de quemado, se ensaya material de pastillas comerciales de UO_2 , fabricadas igual que el material irradiado y enviadas a las celdas calientes de Studsvik desde la fábrica de combustible nuclear de ENUSA.

Tabla I. Material de ensayo

Muestra	Material	U-235 (%)	Quemado medio de barra (MWd/kgU)	Ciclos de irradiación
No irradiado	UO_2	4,590	0	0
Q1	UO_2	4,501	23,7	1
Q2	UO_2	3,600	46,9	3
Q3	UO_2	4,894	64,4	4

Los ensayos de oxidación sobre material no irradiado permiten obtener resultados comparables a los ya existentes en la literatura para validar la idoneidad de los ensayos definidos sobre pastillas irradiadas. La experimentación se ha llevado a cabo en el laboratorio de celdas calientes de Studsvik Nuclear AB donde se encontraban las barras irradiadas almacenadas procedentes de programas experimentales anteriores desarrollados por ENUSA.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El procedimiento experimental seguido en esta investigación se inicia con la preparación de muestras. Posteriormente se detalla la metodología seguida en la oxidación controlada mediante TGA, caracterización visual y mediante DRX.

especialmente relevante para limitar las dosis durante el manejo del material irradiado en la celda caliente.

Ensayos experimentales

Los ensayos de oxidación mediante termogravimetría en distintas atmósferas se llevaron a cabo en un equipo Linseis PT1600 Simultaneous Thermal Analysis (STA). Se seleccionaron las atmósferas indicadas en la **Tabla II** para el estudio de porcentajes de O₂ en la atmósfera de 0, 5 y 21 %. En todos los casos se emplearon mezclas de gases comerciales con las concentraciones de oxígeno seleccionadas.

El impacto de la concentración de oxígeno en la atmósfera de oxidación se ha estudiado mediante ensayos en rampa de temperatura caracterizados por un calentamiento a una velocidad de 1.5 °C/min desde temperatura ambiente hasta 450 °C, seguido de un enfriamiento rápido.

Tabla II. Atmósferas de ensayo

Atmósfera	Tipo	Composición Gas Principal	% O ₂
1	Argón puro	99,999% Argón	0
2	Argón/5%O ₂	99,999% Argón	5
3	Aire Sintético	Aire (≥99,99%, H ₂ O≤5ppm)	21

Preparación de muestras

Se ha desarrollado un método específico de preparación de muestras para el presente estudio. Este procedimiento implica las operaciones de corte de barra, punzonado y tamizado del combustible irradiado, mientras que en el material no irradiado únicamente fue preciso moler y tamizar las pastillas. En el caso del material irradiado, para seleccionar las muestras de pastilla a ensayar, fue necesario determinar previamente el quemado local de las pastillas en el perfil del segmento de barra combustible en el que estaban alojadas mediante escaneado gamma y medida del Cs-137. El punzonado permitió seleccionar la zona interior de las pastillas para evitar el efecto de la estructura de alto quemado presente en la parte exterior de las mismas. Las muestras presentaban una granulometría final entre 0,25 y 0,5 mm para favorecer una superficie específica similar en cada ensayo. El peso de cada muestra oscilaba entre 26 y 59 mg, siendo este parámetro

La difracción de rayos X se empleó para identificar las fases oxidadas presentes en las muestras antes y en algunos casos después de la oxidación. Se llevó a cabo en un difractómetro de rayos X Malvern Panalytical X'Pert³. El análisis cuantitativo y estructural se realizó con el método Rietveld y el software Panalytical HighScore+.

Adicionalmente, se han tomado fotos macroscópicas de los materiales previa y posteriormente a cada ensayo de TGA.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de los materiales de partida

En primer lugar, se presentan en la **Figura 2** los resultados de los escaneados gamma empleados para determinar el quemado local de las muestras Q1, Q2 y Q3. En concreto, se representan la actividad del isótopo Cs-137 en el eje izquierdo y el quemado local, calculado a partir del anterior, en el eje derecho.

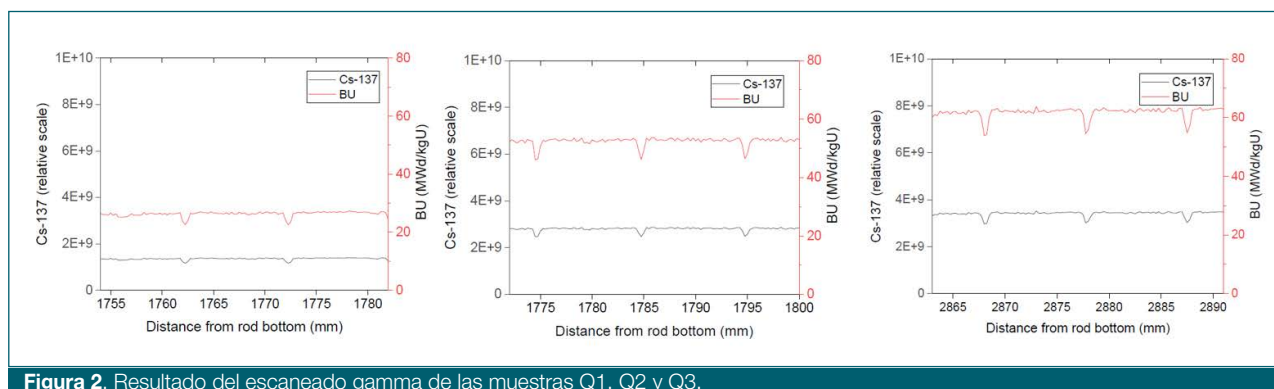


Figura 2. Resultado del escaneado gamma de las muestras Q1, Q2 y Q3.

Como resultado de este análisis, se muestra en la **Tabla III** el quemado local de las muestras irradiadas.

La **Figura 3** recoge las macrográficas tomadas de los materiales tras la preparación de muestras. El tamaño de partícula se encuentra en el rango 0,25 – 0,50 mm y se observan morfologías de partícula irregulares.

Los resultados de la caracterización mediante difracción de rayos X realizada antes de los ensayos de oxidación, han mostrado que todos los materiales seleccionados en este estudio presentaban una estructura cúbica correspondiente con la fase UO_2 . Como ejemplo, se muestra en la **Figura 4** el difractograma correspondiente al combustible irradiado de menor quemado.

Resultados de los ensayos termogravimétricos

Durante los ensayos de oxidación controlada del combustible mediante TGA se monitoriza y registra continuamente el cambio de masa de la muestra con la temperatura durante el tiempo fijado en el ensayo. Es habitual obtener una curva de

corrección previa al propio ensayo empleando crisoles vacíos y en las mismas condiciones al ensayo a realizar. La curva de corrección se sustrae de la obtenida cuando la muestra está presente para evitar el impacto en los resultados de los fenómenos de deriva térmica que pueden tener lugar en este tipo de experimentos.

Los cambios de masa de las muestras ensayadas se han medido en una balanza analítica independiente antes y después de cada ensayo TGA. Esta pesada independiente permite obtener factores de escala aplicables a las curvas TGA.

En la **Figura 5** se han recopilado las curvas TGA obtenidas en los ensayos de oxidación en distintas atmósferas. En el eje de la izquierda se ha representado la temperatura del ensayo, mientras que en el derecho se observa el cambio en masa de la muestra, ambos para distintos valores de tiempo.

La oxidación controlada del combustible en atmósfera inerte (**Figura 5a**) ha dado lugar a unos cambios de masa mínimos

Tabla III. Quemado local de las muestras irradiadas

Muestra	Quemado (MWd/kgU)
Q1	26,3
Q2	52,5
Q3	61,9

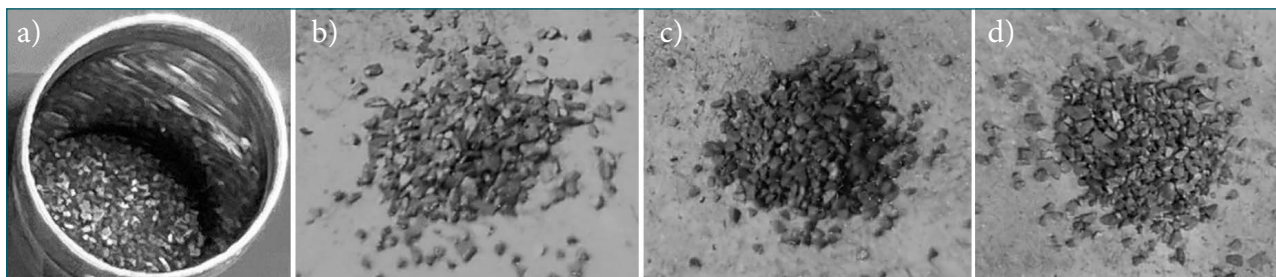


Figura 3. Morfología de los materiales de partida: a) no irradiado, b) Q1, c) Q2, d) Q3.

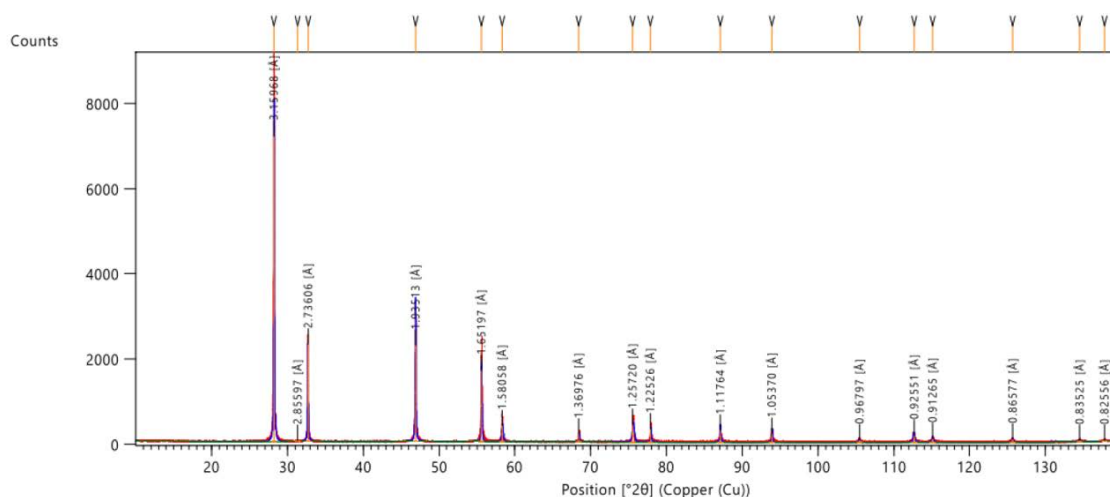


Figura 4. Difractograma del material de partida Q1.

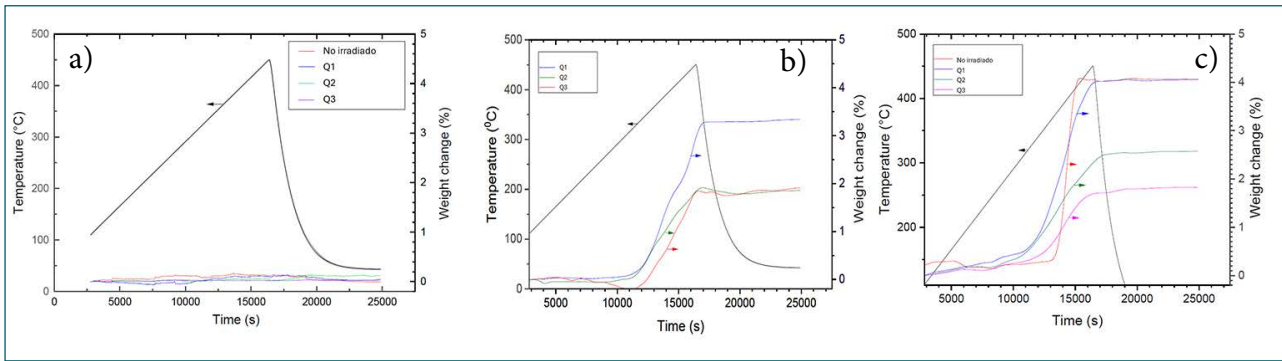


Figura 5. Curvas termogravimétricas con distintos porcentajes de O_2 en la atmósfera: a) 0 %, b) 5 %, c) 21 %.

que se encuentran dentro de la incertidumbre de la medida y por lo tanto, se concluye que no se ha oxidado ninguno de los materiales ensayados.

Cuando se incrementa el porcentaje en O_2 de la atmósfera oxidante hasta un 5 % (**Figura 5b**), las rampas de temperatura han dado lugar a un aumento de la masa de la muestra apreciable, siendo mayor para el combustible de menor quemado Q1 (~3,3 %) que se oxida más rápido que los demás. A mayores quemados se han obtenido incrementos de masa similares para Q2 y Q3 (~2,0 %) e inferiores al bajo quemado indicando una cinética de oxidación más lenta.

El calentamiento de los materiales ensayados en aire (**Figura 5c**) ha demostrado que la oxidación del combustible fresco y el de bajo quemado Q1 es muy rápida hasta ganancias en masa del orden del 4 %. A medida que aumenta el quemado de la muestra, se ha confirmado que la cinética de oxidación es más lenta. En general, se observa que temperaturas entre 250 y 350 °C determinan la cinética de oxidación de los combustibles objeto del presente estudio.

La **Figura 6** recopila la variación de la masa de las muestras oxidadas en los ensayos TGA obtenida en una balanza analítica independiente para las distintas atmósferas estudiadas. La ganancia en masa del combustible oxidado presenta valores relativamente cercanos para concentraciones de O_2 de la atmósfera de ensayo del 5 y 21 % de O_2 . Además, se demuestra que la oxidación es más lenta cuanto mayor es el quemado de la muestra.

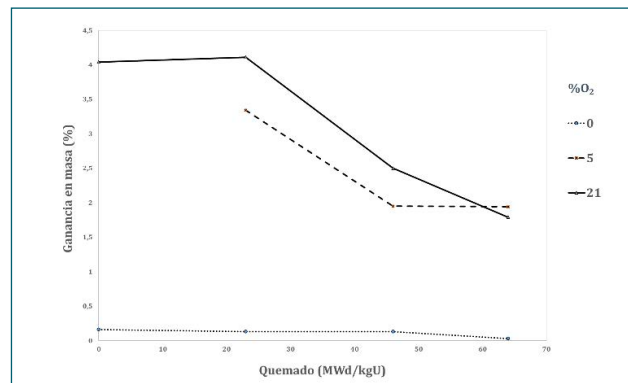


Figura 6. Cambios de masa del combustible en los ensayos de oxidación en distintas atmósferas oxidantes.

Por último, se muestra en la **Figura 7** la morfología del polvo oxidado en aire de la muestra Q3 (de 61,3 MWd/kgU) con su correspondiente difractograma. Este resultado indica que una ganancia en masa moderada (~1,8 %), unida a una apariencia del material oxidado en forma de partículas no pulverizadas, se corresponde con un estado de oxidación intermedio (~80% U_4O_9) y, por lo tanto, la oxidación de este combustible no ha sido completa.

Los resultados obtenidos están en línea con la bibliografía existente, confirmándose que en las condiciones de ensayo analizadas la presencia de productos de fisión en el combustible gastado favorece cinéticas de oxidación más lentas a través de la estabilización de los óxidos intermedios

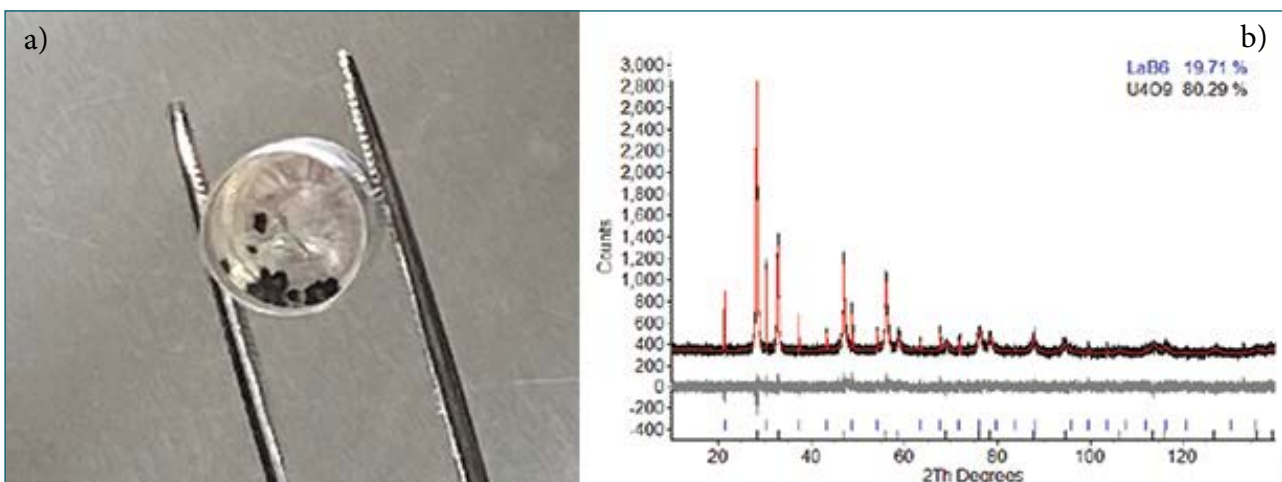


Figura 7. a) Morfología del combustible Q3 oxidado en aire. b) Difractograma del combustible Q3 oxidado en aire.

[1, 4, 5]. Comparado con los óxidos superiores, este estado es más favorable ya que se produce un menor cambio de volumen debido a la oxidación.

Por otro lado, en el combustible no irradiado y a bajos quemados, durante la oxidación a elevadas temperaturas y en presencia de oxígeno rápidamente se produce la formación del óxido superior U_3O_8 , como resultado de que ambas transformaciones, hacia óxidos intermedios y superiores, tienen lugar muy rápido y no se pueden distinguir [1].

CONCLUSIONES

El presente estudio sobre el comportamiento a oxidación de combustibles irradiados con distinto grado de quemado procedente de combustible del parque nuclear español constituye una investigación novedosa que da un paso más allá respecto a la información disponible en la actualidad. Estos resultados constituyen la base científica necesaria para el diseño de la tecnología que se necesitará en la futura gestión del combustible gastado.

Para ello ha sido necesario desarrollar un procedimiento específico de preparación de muestras irradiadas en celda caliente. La caracterización previa de los materiales de estudio se ha llevado a cabo mediante escaneado gamma, DRX e inspección macrográfica.

Los ensayos TGA en rampa de temperatura a distintas atmósferas han confirmado que variar el contenido en oxígeno de la atmósfera entre 5 y 21 % da lugar a comportamientos frente a oxidación comparables en los distintos combustibles estudiados. Además, se ha demostrado que la oxidación a elevada temperatura del combustible fresco y de bajo

quemado conduce rápidamente a la formación de óxidos superiores, mientras que a elevados quemados la cinética de oxidación se ralentiza. En general la cinética de oxidación de los combustibles estudiados se determina a temperaturas entre 250 y 350 °C. Los siguientes ensayos se enfocarán en el estudio del comportamiento a oxidación del combustible irradiado mediante ensayos a temperatura constante en dicho rango.

REFERENCIAS

- [1] Standard Review Plan for Spent Fuel Dry Storage Systems and Facilities. NUREG-2215, Final Report, 2020.
- [2] B. D. Hanson. The Burnup Dependence of Light Water Reactor Spent Fuel Oxidation. PNNL11929, 1998.
- [3] R.J. McEachern, P. Taylor. A review of the oxidation of uranium dioxide at temperatures below 400 °C. Journal of Nuclear Materials, 254, 87–121, 1998.
- [4] L.E. Thomas, R.E. Einziger and H.C. Buchanan. Effect of fission products on, air-oxidation of LWR spent fuel. Journal of Nuclear Materials 201, 310-319, 1993.
- [5] T.M. Ahn. Dry Oxidation and Fracture of LWR Spent Fuels. NUREG-1565, 1996. ■

AGRADECIMIENTOS

Este proyecto ha sido conceptualizado, discutido, planificado y ejecutado conjuntamente por ENUSA, ENRESA y Studsvik. Se agradece a todos los miembros de los equipos su implicación en la consecución exitosa del mismo.