



Ricerca di Sistema elettrico

Studio delle interazioni tra gas di fissione e refrigerante in un reattore LFR

*G. De Angelis, C. Fedeli, M. Capone, G.A. Marzo, G. Tiranti,
M. De Salve*



STUDIO DELLE INTERAZIONI TRA GAS DI FISSIONE E REFRIGERANTE IN UN REATTORE LFR

G. De Angelis, C. Fedeli, R. Calvigioni, M. Capone, G.A. Marzo, G. Tiranti (ENEA), M. De Salve (POLITO)

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

**Studio delle interazioni tra gas di fissione e refrigerante
in un reattore LFR**

Descrittori

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

Sommario

Il lavoro svolto ha riguardato le problematiche dell'interazione tra i gas di fissione e il refrigerante (Piombo) di un reattore LFR. Con riferimento al progetto di una apparecchiatura sperimentale per lo studio della stessa problematica svolta nel precedente PAR 2011, si è brevemente rivisto il progetto considerando gli studi ed i risultati emersi nel progetto Europeo FBRIDGE. E' emerso come l'utilizzo della spettrometria di miscele gassose generate da processi di desorbimento termico consente di acquisire dati di rilascio anche su quantità molto piccole e significative ai fini dell'analisi e dell'interpretazione dei meccanismi di rilascio e trasporto di prodotti di fissione. L'analisi delle caratteristiche del combustibile nucleare di riferimento per i reattori LFR (MOX) ha messo in evidenza l'importanza dei problemi di redistribuzione del plutonio nelle pastiglie così come dell'ossigeno, del cesio e dello iodio. In appendice viene inoltre presentata l'attività sperimentale svolta sull'impianto OGATA (Off-GAs Treatment Apparatus) per lo studio delle interazioni tra prodotti di fissione volatili e refrigerante in un reattore LFR (piombo fuso), e della successiva "cattura" delle sostanze medesime per mezzo di adeguate "trappole". Viene descritto nel dettaglio l'impianto modulare allestito presso il Centro Casaccia dell'ENEA, con tutti i suoi componenti, e vengono presentati i primi risultati degli esperimenti effettuati con cloruro di cesio.

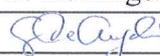
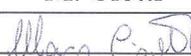
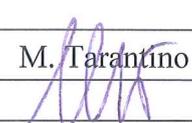


Note:

Lavoro eseguito in collaborazione con Politecnico di Torino (POLITO)

Autori:

G. De Angelis, C. Fedeli, R. Calvigioni, M. Capone, G. A. Marzo, G. Tiranti (ENEA)
 M. De Salve (POLITO)

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

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP2 – 004	0	R	2	104

INDICE

Introduzione

- 1. Apparecchiatura progettata: fenomeni da studiare , strumentazione e considerazioni alla luce del progetto F-BRIDGE**
- 2. Il combustibile nei reattori nucleari LFR**
 - 2.1 Ridistribuzione del plutonio delle pastiglie dei combustibili ad ossidi misti (MOX)**
 - 2.2 Una relazione empirica per la ridistribuzione del plutonio**
 - 2.3 Dati e valori di riferimento per i combustibili ad ossidi misti uranio –plutonio**
- 3. Trasporto dei prodotti di corrosione e dei rilasci**
- 4. Uno strumento per lo studio numerico dei processi di trasporto diffusivo**
 - 4.1 Il Processo di diffusione nei solidi e nei fluidi stagnanti studiato con l’ausilio di FiPy.**
 - 4.2 Esempi di profili di temperatura valutati con gli strumenti di FyPy**
- 5. Rilascio dei gas di fissione**
 - 5.1 Resa dei prodotti di fissione gassosi.**
 - 5.1.1 Osservazioni e considerazioni sul Cesio e Iodio**
 - 5.2 Diffusione e trasporto dei gas di fissione**
 - 5.2.1 Migrazione dei prodotti di fissione**
 - 5.3 Coefficienti di diffusione D**
 - 5.3.1 I coefficienti di Diffusione nei combustibili nucleari e nelle guaine**
 - 5.3.2 Coefficienti di diffusione nel piombo liquido**
- 6 Rilasci di prodotti di fissione in ambienti liquidi: equilibrio termochimico e coefficienti di partizione**
 - 6.1 Alcuni dati sulla solubilità**
 - 6.2 Modelli di corrosione/ dissoluzione e trasporto verso il refrigerante**
 - 6.3 Flussi di massa e coefficienti di trasferimento di massa**
 - 6.3.1 Stima dei ratei di corrosione e rilascio nell’apparecchiatura di progettata.**
 - 6.4 Equilibrio termochimico e coefficienti di partizione**
 - 6.4.1 Coefficienti di attività**
- 7. Trasporti convettivi**
 - 7.1 Bilanci di massa per i prodotti solubilizzati trasportati**
- 8 Trasporto diffusivo in lamine, guaine**

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP2 – 004	0	R	3	104

Allegato I : Script per il calcolo dei profili di temperatura in ambiente Python e Fipy.

Appendice 1: Gruppo di lavoro CIRTEN

Appendice 2: esecuzione di prove di laboratorio mediante il dispositivo sperimentale OGATA

- 1. Introduzione: il dispositivo sperimentale OGATA (Off-GAs Treatment Apparatus) per la cattura di sostanze volatili**
- 2. Descrizione dell'impianto**
- 3. Esperienze con cloruro di cesio: descrizione e prime valutazioni**

DIFFUSIONE DEI RISULTATI

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP2 – 004	0	R	4	104

INDICE TABELLE

Tabella 1 Dati progettuali di riferimento per l'apparecchiatura di riferimento per lo studio dei rilasci

Tabella 2. Dati di riferimento per le barrette di combustibile per il core del reattore ALFRED

Tabella 2a Dati caratteristici di riferimento per la barretta del reattore ELSY

Tabella 3. Proprietà di riferimento per alcuni combustibili nucleari

Tabella 4: Composizione degli acciai di riferimento per le guaine ed internals nei reattori LFR

Tabella 5 : Confronto tra reattori LWR e LMFBR: irraggiamento neutronico

Tabella 6: Gas di fissione e loro composizione volumetrica nella guaina

Tabella.6a: Produzione di gas da Fissioni ternarie % atomi/fissione

Tabella 7: Resa di fissione per il Krypton e lo Xenon nell'uranio e nel plutonio

Tabella 7a Stime delle rese di gas di fissione per l'uranio 235 e il plutonio 239

Tabella 8: Gas presenti nelle barrette di combustibile e coefficienti per il calcolo della conducibilità termica

Tabella 9: Coefficiente di diffusione per il plutonio in combustibili a base di ossido d'uranio: Coefficienti per la relazione di Arrhenius

Tabella 10: Coefficiente di diffusione Dello Xenon nell'ossido d'uranio: Coefficienti per la relazione di Arrhenius

Tabella 11: Diffusività dell'ossigeno in piombo liquido: correlazioni: $D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$

Tabella 12 Coefficienti di diffusione dell'ossigeno nei metalli liquidi

Tabella 13 Coefficienti di diffusione per alcuni elementi metallici in piombo liquido:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

Tabella 13a: Dati di riferimento per la stima dei coefficienti di diffusione di alcune specie chimiche gassose in piombo liquido.

Tabella 14 Solubilità di saturazione in *piombo liquido* in % in peso: coefficienti A e B per la

relazione: $\log(C_s) = A - \frac{B}{T}$

Tabella 14a: Coefficienti per il calcolo della concentrazione di saturazione per il Nichel in piombo fuso.

Tabella 15: Solubilità dell'ossigeno in Piombo : correlazione $\log(S \text{ in } \% \text{O atomico}) = A - \frac{B}{T}$

Tabella 16. Coefficienti per il calcolo della solubilità di diverse specie chimiche nel Piombo liquido

Tabella 17: Correlazioni per il numero di Sherwood . $Sh = aRe^b Sc^c$

Tabella 18: Dati di riferimento per lo stima del trasporto del ferro nel circuito di fig. 1.

Tabella 19a Stime dei coefficienti di trasferimento di massa e del rateo di corrosione.

Tabella 19b Stime dei coefficienti di trasferimento di massa e del rateo di corrosione.

Tabella 19c Stime dei coefficienti di trasferimento di massa e del rateo di corrosione.

Tabella 20: Correlazioni semiempiriche per il calcolo del coefficiente di partizione in condizioni di equilibrio correlazione : $\log(kd_i) = A + \frac{B}{T}$

Indice Figure

- Fig. 1a Sezione di prova :Camere di misura
- Fig.1b. Schema del circuito di riferimento
- Fig. 1c Schema di un dispositivo per la misura di gas in tracce
- Fig. 1d Schema del dispositivo per l'estrazione dei gas da monitorare
- Fig. 1e : Area di stoccaggio e desorbimento del campione.
- Fig. 1f Sistema di desorbimento ad alta temperatura
- Fig. 2a Ridistribuzione del Plutonio valutata con diverse metodologie da Di Marcello et al.
- Fig. 2b: Ridistribuzione del plutonio (relazione empirica di Olander)
- Fig. 3 Processi e comportamenti fenomenologici da modellizzare nello studio dei processi di corrosione e/o di trasporto di massa di impurezze, prodotti di fissione ecc.
- Fig. 4 Trasporti di massa in un circuito refrigerato con metallo liquido.
- Figura 5a: Profilo di temperatura stimato con FiPy in un pastiglia non cava di raggio $r=4.5$ mm. Temperatura di superficie T_s imposta
- Figura 5b: Pastiglia cava con temperature imposte in corrispondenza del raggio interno ed esterno
- Figura 5c: Pastiglia cava con temperature imposte in corrispondenza del raggio interno ed esterno
- Figura 5d: Profilo stazionario di temperatura con imposti la temperatura di superficie T_s e flusso termico nullo in corrispondenza del raggio interno.
- Figura 5e: Profilo di temperatura nella guaina in acciaio: Temperature di parete imposte
- Figura 6. Rese di fissione stimate per gli isotopi fissili presenti nei MOX (Modello Wahle, IAEA-TecDoc-1168 [8])
- Figura 7 Pressioni parziali dei vapori di azoto ed uranio nel nitrato d'uranio in funzione della temperatura
- Figura 8 Coefficienti di diffusione per il plutonio e l'uranio nei combustibili ceramici in funzione della temperatura
- Figura 9 Coefficienti di diffusione per alcuni prodotti volatili in combustibili ceramici e metallici
- Figura 10 Coefficienti di diffusione di specie gassose in combustibili ad ossidi misti
- Figura 11 Coefficiente di diffusione di specie gassose gassose in guaine
- Figura 12 Coefficiente di diffusione dell'ossigeno in Piombo (confronto correlazioni)
- Figura 13 Coefficienti di diffusione di alcune specie chimiche presenti come impurezze in piombo
- Figura 14a Coefficienti di diffusione di alcune specie chimiche (Cesio, Iodio, Argon ed Elio) in Piombo (valori stimati)
- Figura 14b. Coefficienti di diffusione di alcune specie gassose (Krypton, Xenon, Idrogeno, Ossigeno) in Piombo (Valori stimati).
- Figura 15 Solubilità (% in peso) di alcune specie chimiche in piombo.
- Figura 16 Schematizzazione dei processi di corrosione/ossidazione.
- Fig. 17 Transitorio della concentrazione di una specie chimica (Ferro) in un metallo liquido stagnante

Sommario

Il lavoro svolto ha riguardato le problematiche dell'interazione tra i gas di fissione e il refrigerante (Piombo) di un reattore LFR. Con riferimento al progetto di una apparecchiatura sperimentale per lo studio della stessa problematica svolta nel precedente PAR si è brevemente rivisto il progetto considerando gli studi ed i risultati emersi nel progetto Europeo FBRIDGE. E' emerso come l'utilizzo della spettrometria di miscele gassose generate da processi di desorbimento termico consente di acquisire dati di rilascio anche su quantità molto piccole e significative ai fini dell'analisi e dell'interpretazione dei meccanismi di rilascio e trasporto di prodotti di fissione.

L'analisi delle caratteristiche del combustibile nucleare di riferimento per i reattori LFR (MOX) ha messo in evidenza l'importanza dei problemi di redistribuzione del plutonio nelle pastiglie così come dell'ossigeno, del cesio e dello iodio.

L'importanza della caratterizzazione dei coefficienti di diffusione e delle solubilità dei prodotti di fissione all'interno delle pastiglie è emersa in tutta in tutta la sua complessità in quanto si tratta di dati che influenzano i termini di sorgente ai fini dei rilasci nel refrigerante. E' stata svolta una indagine sullo stato dell'arte delle correlazioni disponibili e si effettuato un loro confronto.

In particolare di questi interessano i prodotti di fissione volatili: gas nobili (Xe, Kr, He), alogeni (Br, I), metalli alcalini (Rb, Cs) e calcogenuri (Te, Se).

Si è illustrato come alcuni strumenti di calcolo open-source come il Python e il Fipy possono essere molto utili per l'analisi comparata di correlazioni e di studio dei problemi di trasporto diffusivo per l'energia termica e per le specie chimiche, formulazione di modelli numerici sui fenomeni di trasporto in matrici solide e liquide.

L'interazione tra i prodotti di fissione e i refrigeranti comporta l'analisi dei problemi di solubilizzazione di specie chimiche in liquidi diversi dell'acqua e quindi la ricerca di informazioni e dati sui meccanismi di reazione, valutazione dei coefficienti dell'attività chimica, correlazioni semiempiriche per la valutazione dei coefficienti di diffusione e solubilizzazione in piombo.

Per l'assenza di dati sperimentali per i coefficienti di diffusione dei prodotti di fissione volatili si è provveduto ad effettuare una stima numerica sulla base del modello di Chapman-Enskog.

Si è presenta un'analisi dei dati disponibili per lo studio della solubilizzazione dell'ossigeno, dei gas in generale e di altre specie chimiche nel piombo. Si sono discussi i meccanismi di solubilizzazione controllati dalla legge di Henry rispetto ai meccanismi di solubilizzazione e di permeazione controllati dalla legge di Sievert. E' emerso ruolo fondamentale degli equilibri termochimici tra un'atmosfera gassosa e le soluzioni di specie chimiche nel piombo da caratterizzare in termini di pressioni parziali nell'atmosfera e di stima dei coefficienti di partizione.

Lo studio quantitativo della pressione parziale delle specie chimiche presenti nell'atmosfera di copertura di un metallo liquido può costituire un interessante metodo per lo studio ed il monitoraggio dei fenomeni di migrazione e trasporto da integrare con la caratterizzazione dei coefficienti di partizione. Si è messo in evidenza come queste considerazioni si sovrappongono con le metodologie che portano allo studio dei processi di corrosione e di trasporto dei prodotti di corrosione nei fluidi termovettori.

Nel corso del lavoro si sono sviluppati diversi strumenti di calcolo potenzialmente utili in future attività di modellistica e di sperimentazione.

Introduzione

I rilasci di prodotti di fissione dal combustibile verso la guaina e verso il refrigerante sono dovuti ai **processi di diffusione in matrici solide (pastiglia e guaina)** oltre che alla perdita d'integrità della pastiglia con presenza di porosità aperte e talvolta delle guaine.

Questi rilasci sono funzione di una moltitudine di parametri quali il *rateo di fissione* riferito all'unità di volume, *l'energia prodotta per fissione* in un definito intervallo di tempo (Burn –up), le caratteristiche metallurgiche delle pastiglie (densità, porosità, dimensioni dei grani ecc.), la storia termica e chimica del combustibile durante l'irraggiamento ecc.

I prodotti di fissione comprendono *i gas nobili (Xe, Kr, He), gli alogeni (Br, I), i metalli alcalini (Rb, Cs), i calcogenuri (Se, Te), e le terre rare solubili (Y, La, Ce, Nd, Gd, Nb, Zr) ed infine i prodotti insolubili metallici (Mo, Ru, Rh, Pa)*. La loro produzione dipende dalla resa di fissione e dal rateo di fissione. La concentrazione nelle pastiglie dipende dalla produzione, decadimento, diffusione e rilascio verso l'intercapedine. Il rilascio verso il refrigerante dipende dalla permeazione attraverso la guaina o, nei casi peggiori, dalla perdita d'integrità del cladding.

In relazione al numero delle moli rilasciate dalle pastiglie nella guaina, al volume libero della barretta previsto in sede di progetto, alla quantità di gas di riempimento (elio) introdotto in sede di fabbricazione e alla temperatura di esercizio segue la pressione interna della barretta che insieme a quella esterna permette di verificare l'integrità della guaina e gli eventuali rilasci da "failure" della barretta.

L'importanza dello studio dei rilasci dei prodotti di fissione gassosi e volatili [1] è connessa a diversi aspetti delle prestazioni delle barrette di combustibile:

- a) degradazione della conducibilità termica della miscela di gas presenti nell'intercapedine pastiglie-guaina con aumento della temperatura di centro barra del combustibile con retroazione positiva sull'aumento dei rilasci dei prodotti di fissione;
- b) incremento della pressione interna della guaina e riduzione della vita della barretta;
- c) swelling delle pastiglie indotto da prodotti di fissione gassosi con potenziale interazione combustibile-guaina,
- d) rilascio dei prodotti di fissione per perdita di integrità delle barrette e/o diffusione attraverso esse.

In presenza di rilasci verso il refrigerante si hanno di fenomeni di solubilizzazione nel refrigerante,, trasporto di tipo diffusivo e convettivo.

I fenomeni di rilascio dei prodotti di fissione dal combustibile nella guaina sono complessi e sono stati svolti numerosi studi finalizzati alla formulazione di modelli atti a prevedere la frazione dei gas di fissione rilasciata in funzione del burn up e della storia termomeccanica della barretta di combustibile. Questi studi sono stati oggetto del progetto di ricerca europeo F-BRIDGE: "Basic Research in support of Innovative fuels Design for the GEN IV systems" del Settimo programma della Comunità Europea [2]. La comprensione di queste ricerche insieme allo sviluppo di nuove tecnologie di fabbricazione e monitoraggio degli elementi di combustibile consentiranno una effettiva innovazione nella produzione di energia da una fonte nucleare sostenibile e sicura.

Se le guaine sono integre dal punto di vista termo meccanico, le specie chimiche di interesse sono quelle caratterizzate da elevati coefficienti di diffusione nel combustibile e nei materiali di guaina. I processi fisici dominanti sono la diffusione e la permeazione attraverso la guaina.

Se invece le guaine sono fessurate interessano tutti i prodotti di fissione presenti nel gap e nel plenum della barretta oltre che la pressione del gas.

Nei combustibili a base di ossidi solidi $(U,Pu)O_{2\pm x}$, a causa delle elevate temperature di esercizio, sono state osservate, nell'atmosfera della guaina, le seguenti specie volatili [3]: O, O₂, U, UO₂, UO₃, Pu, PuO a PuO₂.

I prodotti di fissione dominanti sono lo *Xeno*, il *Krypton*, l'*elio* e il *trizio*. Non trascurabili sono lo iodio e il cesio.

Dell'inventario dei prodotti di fissione presenti nel combustibile in un dato momento, ai fini dei rilasci e delle migrazioni è importante la *capacità di confinamento da parte del combustibile dei prodotti di fissione*. Questa è influenzata dai processi di diffusione e solubilizzazione dei prodotti di fissione a loro volta controllati dai profili radiali della concentrazione e della temperatura anche nello strato limite del fluido termovettore.

In presenza di relativamente elevate concentrazioni di plutonio si hanno notevoli fenomeni di ridistribuzione radiale del tenore di plutonio per diffusione dello stesso. Meccanismi simili si hanno per il cesio, lo iodio.

Lo studio dei rilasci dei prodotti di fissione nei reattori LFR e più in generale nei reattori veloci, deve tener presente le diverse tipologie di combustibile idonee per operare ad alti burn up [4] insieme ai corrispondenti materiali di guaina.

Di interesse tecnico sono gli ossidi misti a base di ossidi di uranio e plutonio ed anche i combustibili metallici a base di plutonio, uranio e zirconio (6-10 %) con le guaine in acciaio martensitico - ferritico o austenitico.

Un codice di riferimento per lo studio delle prestazioni del combustibile nucleare durante l'irraggiamento è rappresentato TRANSURANUS [5,6]. In questo codice sono presenti numerosi modelli che permettono di studiare *la produzione dei prodotti di fissione, la densità di potenza radiale, il burn up, la diffusione, lo swelling, l'interazione combustibile guaina, i fenomeni di creep nella guaina*.

I rilasci attraverso la guaina sono dovuti a **fenomeni di permeazione** oppure alla **perdita di integrità della guaina con formazione di microfessure**, rilascio dei gas di fissione nel refrigerante e successiva penetrazione del refrigerante nella guaina.

In ogni caso si trasferiscono dei radionuclidi nel refrigerante dove possono essere solubilizzati e trasportati dal refrigerante stesso lungo il circuito. Si ha un'interazione con i *processi di trasporto dei prodotti di corrosione*.

Lo studio dei meccanismi di rilascio e migrazione passa attraverso l'analisi dei processi di **solubilizzazione, diffusione, permeazione, trasporto convettivo oltre che delle condizioni di equilibrio/disequilibrio termochimico**.

Un'analisi completa, nel contesto dei reattori nucleari, richiede la formulazione di modelli che permettano lo studio :

- a) della produzione e rilascio dei prodotti di fissione del combustibile considerando la storia termica e di irraggiamento neutronico, l'interazione combustibile-guaina, le capacità di rilascio attraverso le interfacce indotte dai processi di diffusione, le capacità di accumulo dei prodotti di fissione gassosi nei volumi liberi disponibili nelle barre di combustibile;
- b) della guaina considerando i fenomeni diffusione/permeazione dei prodotti di fissione, i fenomeni di corrosione elettrochimica e non con trasporto di specie chimiche lungo lo spessore attraverso microfessure e fessure;

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP2 – 004	0	R	9	104

- c) formazione degli strati limiti di parete con processi fisico-chimici di ossidazione, diffusione e rimozione di specie chimiche e quindi tipici processi di trasporto di massa ed energia;
- d) fenomeni fisico-chimici di trasporto in fase liquida e/o bifase.

In un mezzo continuo, eventualmente poroso, il problema dominante è la caratterizzazione del campo di concentrazione delle diverse specie chimiche $C(x,y,z,t)$ considerando i meccanismi di formazione per via chimica o radiochimica delle diverse specie insieme ai meccanismi di trasporto diffusivo e/o termoconvettivo. Ciò riguarda in modo prevalente il combustibile e la guaina, quindi la barretta di combustibile insieme con la sua interazione con il refrigerante.

La validazione degli strumenti di calcolo della barretta di combustibile, dei rilasci verso il refrigerante e il trasporto da parte dei fluidi termo vettori richiede complesse attività sperimentali in laboratorio con attrezzature progettate ad hoc e sugli impianti con messa a punto di sistemi di misura tali da valutare le concentrazioni di specie chimiche la cui origine è all'interno delle pastiglie di combustibile e/o all'interno delle guaine.

Nella progettazione di un'apparecchiatura sperimentale per la caratterizzazione del rilascio e migrazione dei prodotti di fissione in sistemi LFR [7] si è messo in evidenza come valutare i termini di sorgente [8] in funzione del rateo di fissione, tempo di irraggiamento e composizione del combustibile.

Nel progetto F_BRIDGE [2] sono state svolte numerose attività di tipo sia sperimentale che teorico per caratterizzare i fenomeni di trasporto diffusivo dell'elio, dello iodio nell'ossido di uranio [9] con il fine di studiare i coefficienti di diffusione e mettere a punto delle metodologie di misura.

Questo aspetto è considerato nel punto 2 come integrazione dello studio effettuato nel precedente PAR.

1. Apparecchiatura progettata: fenomeni da studiare, strumentazione e considerazioni alla luce del progetto F-BRIDGE

Lo scopo dell'apparecchiatura progettata nel PAR-2011 è la caratterizzazione dei rilasci di gas simulanti i prodotti di fissione da pastiglie ceramiche verso la guaina e verso un metallo liquido (piombo) fluente a bassa velocità.

Il circuito proposto nel precedente PAR (fig. 1 e 2): può essere schematizzato, lato piombo, in quattro compartimenti:

- a) camera di raccolta permeato da guaina
- b) condotto di alimentazione forno fusorio
- c) camera forno fusorio
- d) condotto di alimentazione camera raccolta permeato.

Lato gas si considerano due compartimenti guaina e volume di misura. Solo il primo partecipa ai processi di rilascio e permeazione di gas. Con riferimento alle dimensioni proposte in sede di progetto sono stati stimati i volumi, le superfici di interfaccia piombo-pareti, piombo-gas, la portata volumetrica ed i tempi di residenza. In tabella 1 si riportano alcuni dati di riferimento. Il riempimento del forno fusorio è assunto pari a circa il 50% del suo volume.

Tabella 1 Dati progettuali di riferimento per l'apparecchiatura di riferimento per lo studio dei rilasci

Compartimento	Volume dm ³	superficie mm ²	portata volumetrica dm ³ /s	tempo di residenza s
a) camera di raccolta permeato da guaina	4.097	8168	0.039-0.08	102-200
condotto alimentazione (1 m di condotto)	0.78	31415	0.039-0.08	(2-1) s/m
forno fusorio (piombo fuso)	9.5	61280 (11") diametro)	0.039-0.88	237 -480

L'apparecchiatura di riferimento può essere realizzata con l'opzione di un forno fusorio in grado di operare sotto vuoto. In questo caso caratterizzando molto bene i volumi totali del circuito e di massa fuso presente nel circuito è possibile utilizzare la metodologia sperimentata da Aiello et al. [10] in ENEA Brasimone e per caratterizzare solubilizzazione di gas (idrogeno, argon, azoto ecc.) nel piombo fuso.

Si tratta di pressurizzare il forno fusorio con una definita massa di gas e studiare il transitorio di riduzione della pressione mantenendo costante la temperatura. Dalla variazione di pressione, in assenza di fughe verso l'esterno, segue la massa di gas solubilizzata. Si tratta di una metodologia che comporta dei rischi di *sovrastima* delle masse solubilizzate.

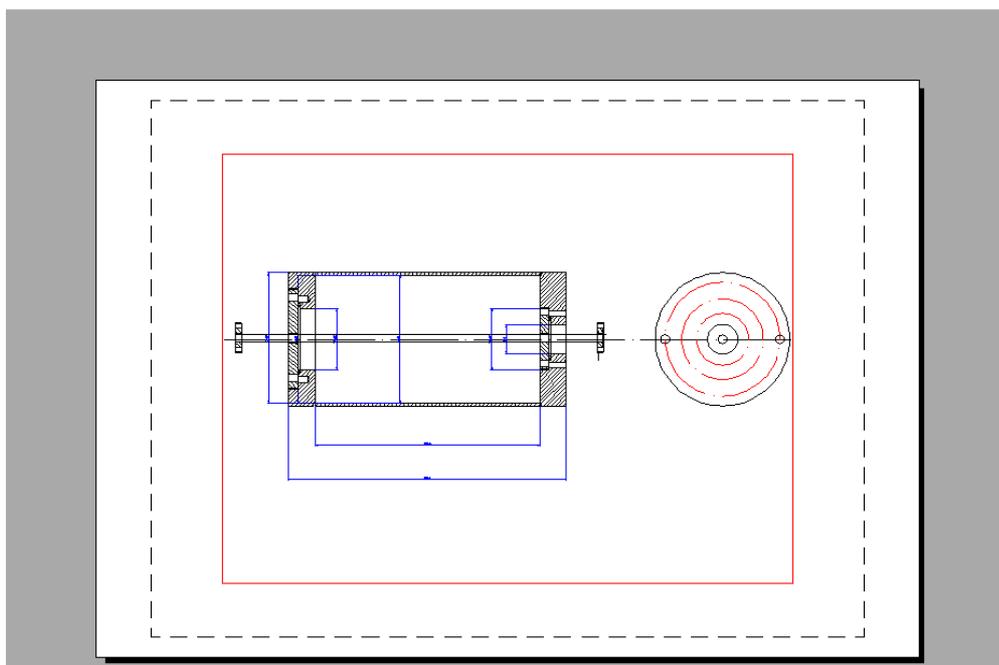


Fig. 1a Sezione di prova :Camere di misura

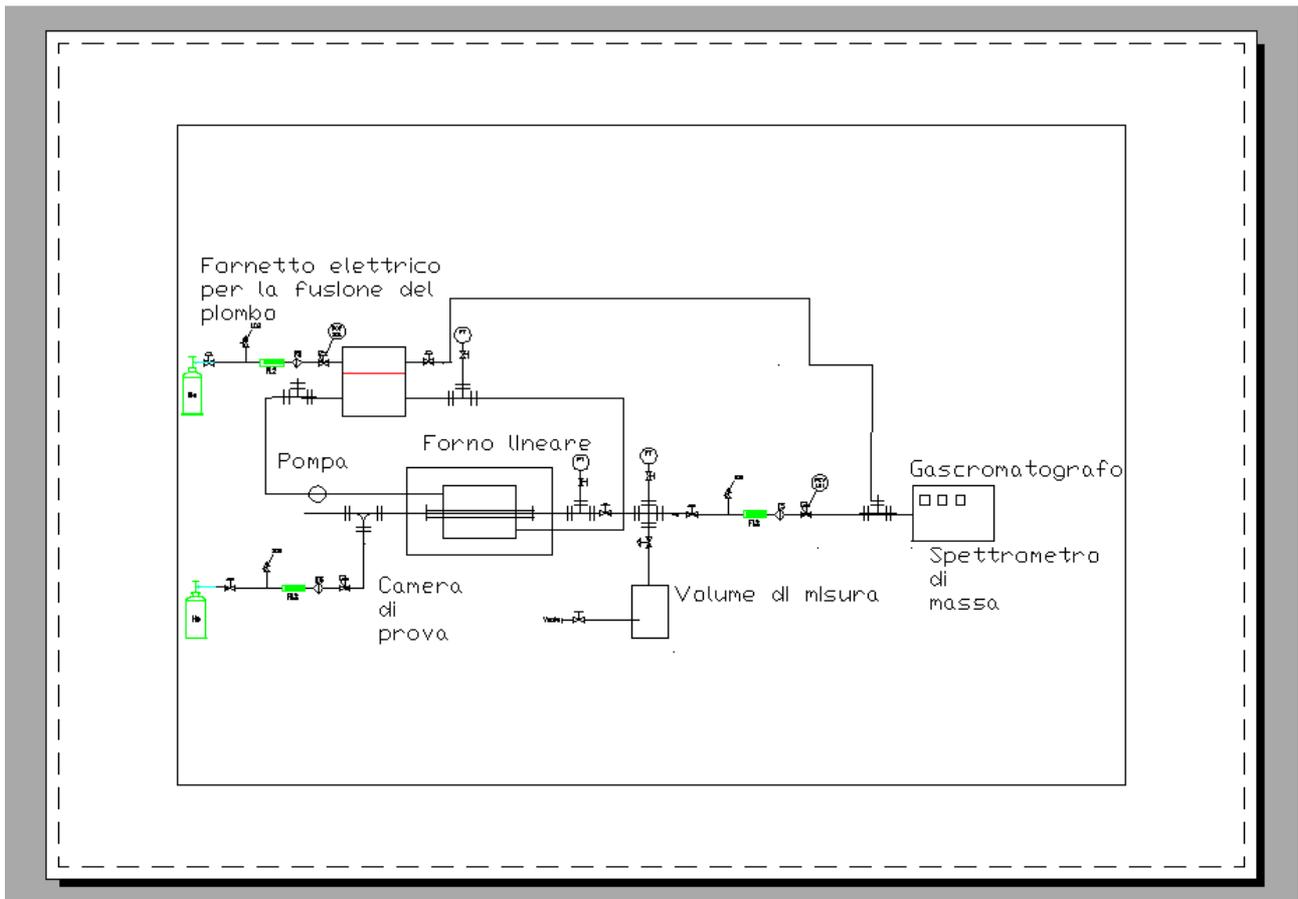


Fig.1b. Schema del circuito di riferimento

Le ricerche svolte nel contesto del progetto europeo F-BRIDGE [2] dal CEA nel settimo programma quadro mettono in evidenza che la misura di piccoli rilasci è possibile con *tecniche spettrometriche* associate a **processi di desorbimento termico (TDS Thermal Desorption Spectrometry)**. La realizzazione di questa tecnica di misura, soprattutto per i gas rari, comporta le fasi di *calibrazione, estrazione, purificazione ed analisi*.

Lo schema di riferimento dell'apparecchiatura utilizzata per realizzare il processo di misura adottata dal CEA è riportata in figura 1c.

Si tratta di un impianto che opera in condizioni di ultravuoto ($1.3 \cdot 10^{-7}$ Pa). Importanti sono i sistemi di estrazione delle atmosfere gassose da sottoporre al processo di misura. Un tipico dispositivo è rappresentato in figura 1d.

Altri dispositivi consentono di realizzare lo stoccaggio del campione da misurare ovvero la connessione con il fluido di misura. Dall'analisi del documento emerge come la realizzazione di queste tipologie di prova sono realizzabili in *laboratori la cui missione è correlata all'uso di attrezzature delicate, di alto valore aggiunto che richiedono l'impiego di personale addestrato con continuità per la misura di concentrazioni molto basse di specie chimiche da separare con trappole selettive per via criogenica*.

Per i dettagli tecnici delle procedure, tarature, preparazione dei campioni ecc. si rimanda al documento citato. Interessante è anche la tecnica considerata per l'impiantazione (ionica) dei gas nelle pastiglie. Ogni campione è caratterizzato da una fluenza di impiantazione (atomi/cm²). Esso è sottoposto ad una procedura di ricottura (temperatura/tempo). Durante questa fase si costruisce la curva frazione di rilascio-tempo. L'analisi dei dati e la modellistica implica lo studio sistematico del

processo di diffusione. E' stato utilizzato il codice Cast3M FE. Interessante è anche l'osservazione che l'impiantazione dello iodio inibisce il rilascio dell'elio.

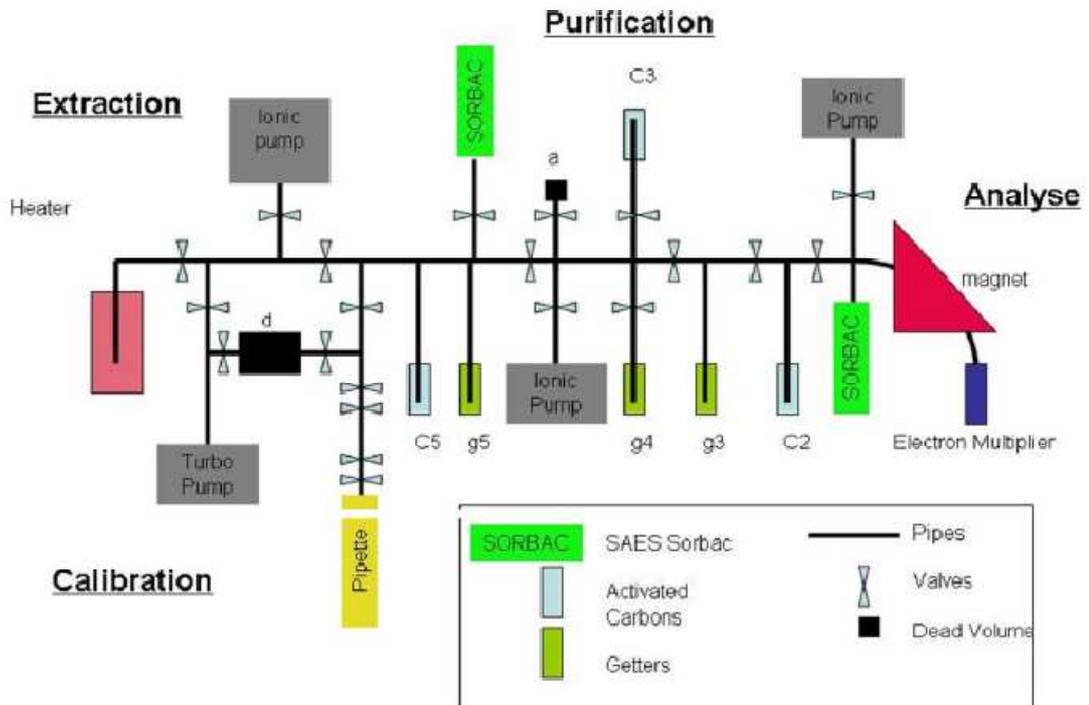


Figure 1: experimental device for characterising traces of rare gases

Fig. 1c Schema di un dispositivo per la misura di gas in tracce

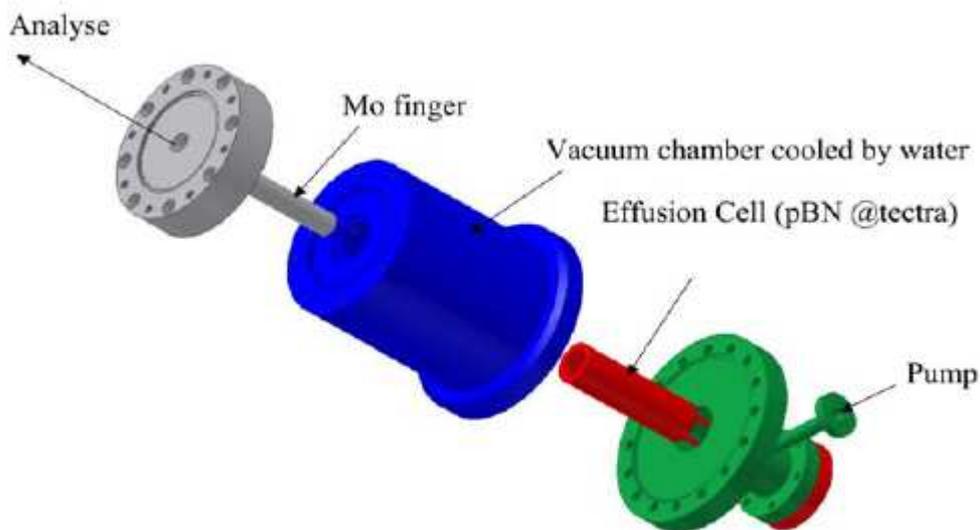


Figure 2: Extraction furnace

Fig. 1d Schema del dispositivo per l'estrazione dei gas da monitorare.

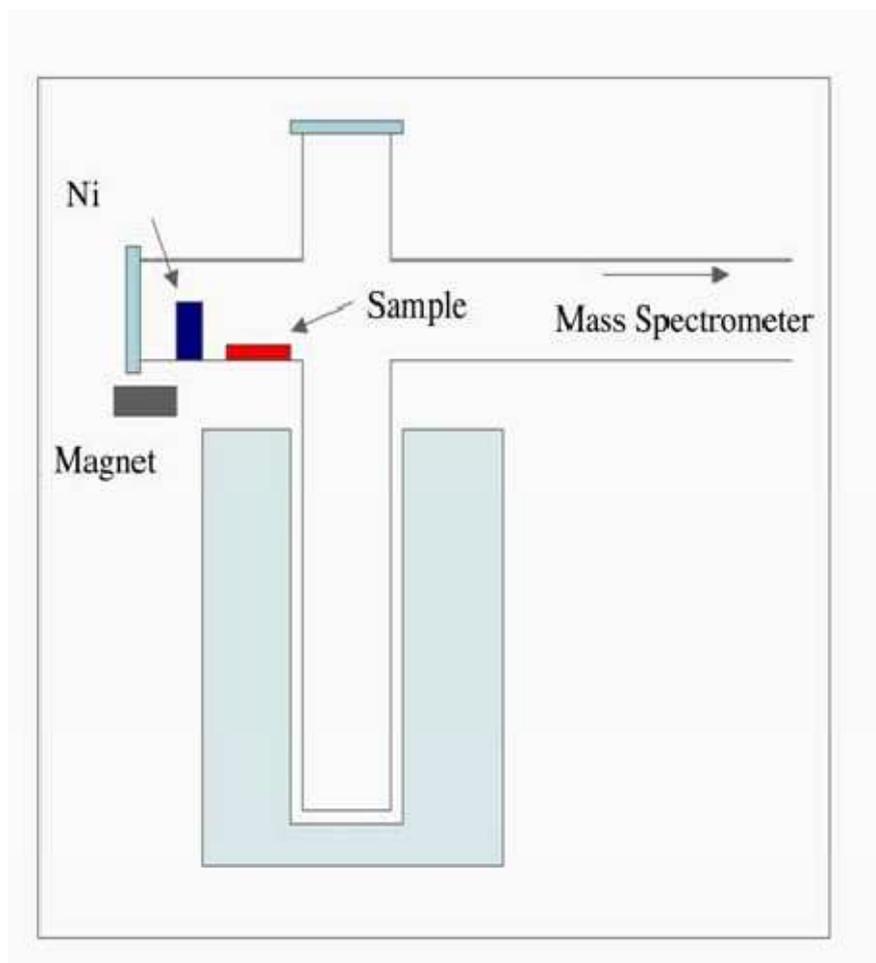


Fig. 1e : Area di stoccaggio e desorbimento del campione.

Alla luce di queste considerazioni il forno lineare dell'apparecchiatura progettata ha lo scopo di realizzare il processo di *desorbimento* delle pastiglie a bassa temperatura mentre per il desorbimento ad alta temperatura si ritiene più efficace il sistema adottato dal CEA e riportato in figura 1f.

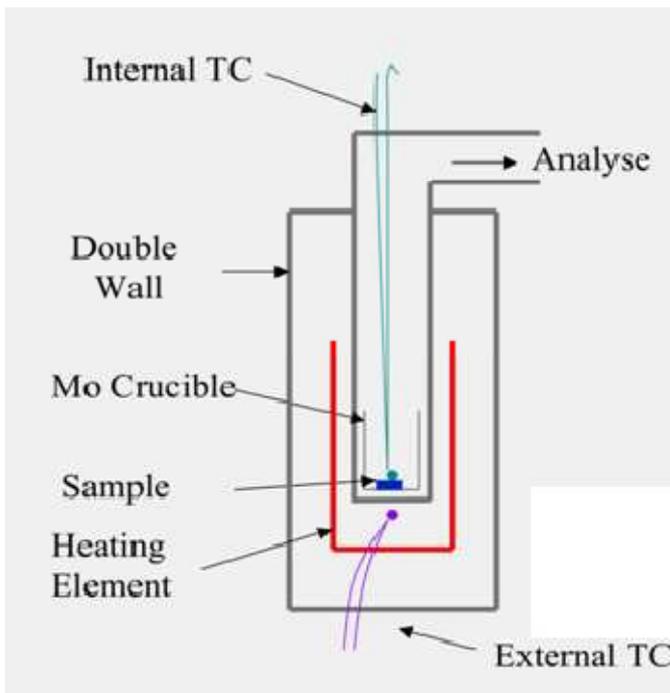


Fig. 1f Sistema di desorbimento ad alta temperatura

Le pastiglie di riferimento potrebbero essere dei sottili dischi di combustibile (spessori massimi dell'ordine del millimetro) impoverito sottoposti ad *impiantazione ionica* con acceleratori di particelle cariche (ioni) a base di elio, iodio, cesio con definite fluenze superficiali.

2. Il combustibile nei reattori nucleari LFR

Nello studio delle prestazioni del combustibile nucleare di riferimento per il reattore LFR ALFRED [12], che è uno degli impianti di riferimento per l'attività PAR 2012, i dati di riferimento della barretta di combustibile riguardano combustibili ad *ossidi misti (MOX) con guaina di acciaio inossidabile*. Essi sono riassunti in tabella 2.

Tabella 2. Dati di riferimento per le barrette di combustibile per il core del reattore ALFRED

grandezza	simbolo	valore	unità di misura
diametro esterno barretta	d_g	10.5	mm
diametro interno guaina	d_{gi}	9.3	mm
diametro pastiglia	d_p	9.0	mm
diametro foro centrale pastiglia	d_f	2.0	mm

Nella tecnologia russa il combustibile di riferimento è il *nitrato di uranio*.

Per il reattore ELSY [13], anch'esso della famiglia LFR e di progettazione ANSALDO NUCLEARE, alcuni parametri del canale del core sono riassunti in tabella 2a.

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP2 – 004	0	R	15	104

Tabella 2a Dati caratteristici di riferimento per la barretta del reattore ELSY

Parametri	valore	unità di misura
potenza lineare media	24	kW/m
temperatura di alimentazione del piombo	400	°C
temperatura di uscita dal canale	480	°C
velocità del piombo , ingresso canale	1.6	m/s
arricchimento in plutonio	17	% wt
densità del combustibile	95	%DT
lunghezza attiva della barretta	900	mm
diametro del foro delle pastiglie	2	mm
diametro pastiglie	9	mm
diametro interno guaina	9.3	mm
diametro esterno guaina	10.5	mm
passo delle barrette	13.9	mm
altezza pastiglie con funzione di isolatore termico (UO ₂)	20	mm
altezza della molla	50	mm
altezza del tappo superiore	50	mm
lunghezza inattiva del canale	300	mm

Il comportamento delle barrette va studiato considerando potenze termiche lineari sino a 60 kW/m, esercizi con elevate temperature e burn-up.

Alcune proprietà di riferimento per i combustibili di tipo ceramico a base di ossidi e per il nitrato d'uranio, come indicate dall'IAEA [14] nel documento THP sono riportate in tabella 3.

Tabella 3. Proprietà di riferimento per alcuni combustibili nucleari

Proprietà	UO ₂	PuO ₂	MOX (U _{0.8} ,Pu _{0.2})O ₂	UN
Massa molecolare amu	270.3	276.045	271.2	252
densità teorica a circa 25 °C kg/m ³	10960	11460	11074	14300
Temperatura di fusione K	3120	2663	3002--3041	3123
calore specifico J/(kg*K)	235	240	240	190
conducibilità termica W/(m*K)	8.68	6.3	7.82	13

Si tratta di proprietà importanti ai fini del comportamento termomeccanico e sono disponibili delle correlazioni per tener conto della temperatura, porosità, tasso di combustione (Burn up).

I materiali di guaina (acciai), candidati per il reattore ALFRED sono riportati in tabella 4 con la loro composizione percentuale. Naturalmente anche per questi sono importanti le seguenti proprietà: densità, temperatura di fusione, calore specifico e conducibilità termica in funzione della temperatura, porosità, irraggiamento neutronico ecc..

Per questi materiali sono rilevanti le informazioni che riguardano la struttura metallurgica e come questa varia con i trattamenti termici e con l'irraggiamento.

Un recente studio sul comportamento termo meccanico è dovuto a Pastore et al. [15]. L'integrità della guaina segue da considerazioni termomeccaniche e d'interazione combustibile – guaina (*PCMI Pellet Cladding Mechanical Interaction*). La pressione dei gas all'interno della barretta insieme alla loro composizione è importante ai fini della stima dei flussi di massa dalle barrette al refrigerante.

Tabella 4: Composizione degli acciai di riferimento per le guaine ed internals nei reattori LFR

steel	Cr [wt %]	Ni [wt %]	Mo [wt %]	Mn [wt %]	Si [wt %]	Ti [wt %]	C [wt %]	B [ppm]
1.4970 mod (circa AIM1)	15.0	15.0	1.50	1.50	0.80	0.4	0.09	50
1.4970	15.0	15.5	1.15	1.8	0.35	0.45	0.10	50
D9	14.0	15.0	2.25	2.0	0.60	0.3	0.04	50
HT9 (heat 84425)	11.8	0.51	1.03	0.50	0.21	<0.01	0.21	V=0.33 W=0.24 Al=0.03 S=0.003 P=0.008 N=0.006

La pastiglia di combustibile è tipicamente un materiale ceramico realizzato attraverso processi di sinterizzazione e come tale è un mezzo poroso. In esso si hanno meccanismi di *solubilizzazione di specie chimiche* in fase solida e trasporti diffusivi. In presenza di una fase liquida generata dalla fusione del centro barra, si hanno trasporti diffusivi e convettivi. Un problema rilevante per le sue interazioni con la neutronica è connesso alla redistribuzione del plutonio nella pastiglia e come si ristrutturata la pastiglia nelle regioni ad elevato burn-up (formazione della regione di detta di RIM o a cavolfiore.).

4.1 Ridistribuzione del plutonio delle pastiglie dei combustibili ad ossidi misti (MOX)

Questa problematica è rilevante nei reattori LFR in quanto influenza la distribuzione di temperatura e il profilo radiale della potenza. Sono stati individuati da Olander [16] due meccanismi responsabili della redistribuzione della concentrazione delle specie chimiche (plutonio, uranio, prodotti di fissione) in una pastiglia:

- la diffusione di origine termica allo stato solido
- il trasporto di vapore per migrazione dei pori ed attraverso i meccanismi di frammentazione del combustibile (Craks)

Il secondo meccanismo è considerato trascurabile poiché si manifesta su scale temporali piccole rispetto all'esercizio di lungo termine.

Quindi in presenza di un campo di temperatura ed uno di concentrazione si ha sia trasporto di massa che di energia termica. Il *trasporto di massa* indotto dai gradienti di temperatura rappresenta l'effetto Soret mentre il trasporto di energia termica per effetto dei gradienti di concentrazione è detto effetto Dufour. Le proprietà termofisiche rilevanti sono il coefficiente di **diffusione di massa D in m^2/s** e la conducibilità termica λ in $W/(m \cdot K)$.

I *flussi di massa e di energia termica* sono descritti dalle relazioni caratteristiche della termodinamica dei processi irreversibili:

$$J = -D \nabla C - D \frac{Q^* C}{RT^2} \nabla T \quad (1)$$

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP2 – 004	0	R	17	104

$$q = -\lambda \nabla T - Q^* D \nabla C \quad (2)$$

dove R è la costante di gas perfetti in J/(mol*K), C in kg/m³ oppure in moli/m³, oppure in atomi/m³, Q* in J/mol, T in K e J in Kg/(m²*s) o moli/(m²*s).

In assenza di gradiente di temperatura la (1) rappresenta la legge di Fick per la diffusione di massa, in assenza di gradiente di concentrazione la (2) rappresenta la legge di Fourier.

L'entità degli effetti coniugati è descritta dal parametro Q* detto *calore di trasporto* e rappresenta la quantità di *energia termica sensibile trasportata da una mole di materiale diffuso*. Nell'ipotesi che nella (1) il flusso J sia nullo, dividendo per D e C si ha la condizione:

$$\frac{\nabla C}{C} = -\frac{Q^*}{RT} \frac{\nabla T}{T} \quad (3)$$

che caratterizza una situazione stazionaria e di equilibrio termodinamico e chimico dal punto di vista dei profili di temperatura e concentrazione.

Rilevanti fenomeni di ridistribuzione delle specie chimiche si manifestano in presenza di elevati valori assoluti di Q*.

Come discusso da Olander [16] (pag. 167) si considera, in condizioni transitorie, l'equazione standard di diffusione :

$$\frac{\partial c_{Pu}}{\partial t} = -\nabla \cdot J_{Pu} \quad (4)$$

con:

$$J_{Pu} = -D_{Pu} \left(\nabla c_{Pu} + c_{Pu} \frac{Q_{Pu}}{RT^2} \nabla T \right) \quad (5)$$

dove:

c_{Pu} concentrazione molare di plutonio ,

J_{Pu} flusso di plutonio (moli riferite all'unità di superficie e di tempo)

D_{Pu} coefficiente di diffusione del plutonio (come ione) nel solido in m²/s

T temperatura assoluta in K;

R costante universale dei gas perfetti in J/(mol*K)

Secondo Olander [16] l'effetto Soret presente nella (5) può essere descritto con il *fattore di diffusione termica*:

$$\alpha = -\frac{Q_{Pu}}{RT} \quad (6)$$

Inoltre Q_{Pu} è negativo , il plutonio migra concentrandosi nelle regioni a più alta temperatura ed in letteratura sono forniti valore compresi tra -25 kJ/mole e -240 kJ/mole. Questi variano con la temperatura in modo che α sia circa costante (α circa 11).

Nella (4) e (5) non è considerato il contributo della produzione di plutonio associato alla fertilizzazione dell'uranio (termine di sorgente).

Combinando la (4) e la (5) segue:

$$\frac{\partial c_{Pu}}{\partial t} = \nabla \cdot \left(D_{Pu} \left(\nabla c_{Pu} + c_{Pu} \frac{Q_{Pu}}{RT^2} \nabla T \right) \right) \quad (7)$$

Tipiche condizioni al contorno sono rappresentate dai flussi nulli di plutonio sulle superfici interna ($r=r_0$) ed esterna ($r=r_1$). La (7) è applicabile per basse concentrazioni di plutonio. Per elevate concentrazioni di plutonio interviene la concentrazione dell'uranio.

Uno studio sulla redistribuzione del plutonio durante l'irraggiamento che tiene conto della mobilità dei pori è dovuto a Ishii e Asaga. [17] Di Marcello et al. [18] hanno studiato la diffusione del plutonio nell'ambito del codice Transuranus [12] con riferimento al modello PUREDII considerando il coefficiente di interdizione D_{U-Pu} e il calore di trasporto molare effettivo Q_{U-Pu} .

La (7) è stata modificata come segue:

$$\frac{\partial c_{Pu}}{\partial t} = \nabla \cdot \left(D_{U-Pu} \left(\nabla c_{Pu} + c_{Pu} c_u \frac{Q_{U-Pu}}{RT^2} \nabla T \right) \right) \quad (7a)$$

In essa è presente il prodotto delle frazioni molari degli ossidi di plutonio ed uranio e il coefficiente di diffusione è quello di interdizione.

La concentrazione di plutonio considera tutti e cinque i differenti isotopi ^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu , ^{241}Pu , ^{242}Pu del plutonio.

In geometria cilindrica 1D ovvero con diffusione solo radiale si ha semplicemente per la (4) e (5):

$$\frac{\partial c_{Pu}}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r J_{Pu}) \quad (8)$$

$$J_{Pu} = -D_{U-Pu} \left(\frac{\partial c_{Pu}}{\partial r} + c_{Pu} (1 - c_{Pu}) \frac{Q_{U-Pu}}{RT^2} \frac{\partial T}{\partial r} \right) \quad (9)$$

Il valore di riferimento indicato da Ishii e Asaga [17] per Q_{U-Pu} è di -35000 cal/mol pari a 146.5 kJ/mol.

Le precedenti equazioni mettono in evidenza l'importanza dello studio del campo di temperatura T nella pastiglia che influenza il flusso di plutonio, più in generale i flussi di massa delle diverse specie chimiche ed i coefficienti di diffusione D.

In condizioni stazionarie la distribuzione di temperatura è correlata alla potenza termica lineare della barretta q_l in W/m attraverso l'integrale di conducibilità del combustibile:

$$\int_{T_s}^{T_r} \lambda dT = \frac{q_l}{4\pi} \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right] \quad (10)$$

dove :

T_s temperatura alla superficie

T_r temperatura alla posizione radiale r

R raggio della pastiglia

λ conducibilità termica del combustibile in $W/(m \cdot K)$ funzione della temperatura e del Burn up

In condizioni transitorie , la conduzione, in presenza di generazione volumetrica di calore q_v è studiata con la:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \left(\frac{\lambda}{\rho c_p} \nabla T \right) + \frac{q_v}{\rho c_p} \quad (11)$$

Si ha una stretta analogia tra i modelli che studiano il campo di temperatura e i modelli che studiano il campo delle concentrazioni delle specie chimiche, dei prodotti di fissione nel combustibile.

In figura 2a si riporta la redistribuzione del Plutonio valutata da Di Marcello et al.[18] . Dopo circa 500 ore di funzionamento si osserva una significativa redistribuzione della concentrazione.

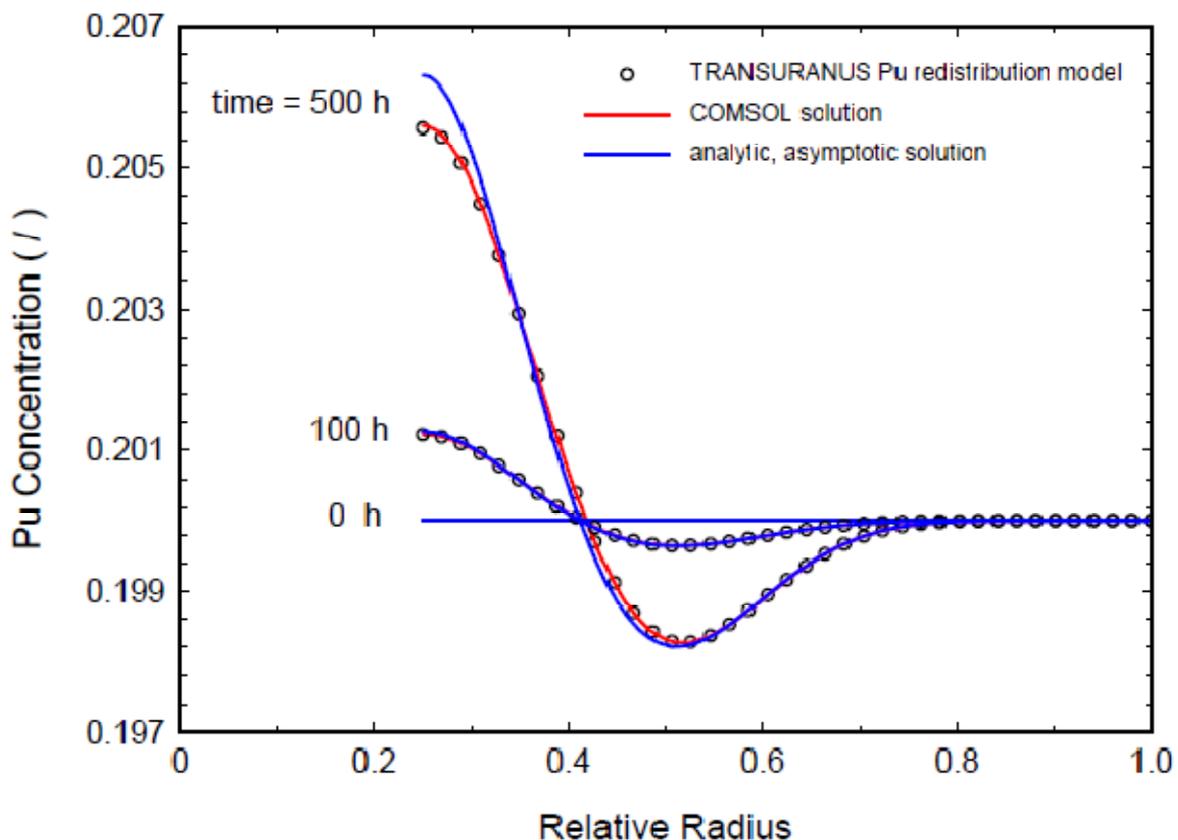


Fig. 2a Ridistribuzione del Plutonio valutata con diverse metodologie da Di Marcello et al [18].

La redistribuzione delle specie chimiche nelle pastiglie di combustibile riguarda anche l'ossigeno e quindi i processi di ossidazione. Si rammenta che gli ossidi possono essere in condizioni ipostechiometriche o iperstechiometriche e che il trasporto dell'ossigeno in termini di vacanze/interstizi può essere modellizzato con una relazione formalmente simile alla (4).

Sulla base della teoria della diffusione in un mezzo semi infinito, un'interessante grandezza di riferimento per il *confronto dei processi di diffusione/migrazione* tra le diverse specie chimiche e o difetti è l'analisi della *profondità di diffusione o lunghezza di migrazione* definita dalla:

$$L_{diff} = 2\sqrt{Dt} \quad (12)$$

Definita una scala temporale di osservazione t segue la *profondità di penetrazione* della specie diffondente L_{diff} .

Per un mezzo di spessore L ed in presenza in un processo di diffusione monodimensionale si ha anche un *tempo caratteristico adimensionato* del processo, definito dalla:

$$\tau = \frac{Dt}{L^2} \quad (13)$$

Questo parametro fornisce un'indicazione del rapporto tra la concentrazione media volumica nel mezzo diffondente e la concentrazione applicata ad una superficie dell'interfaccia:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\tau} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{Dt}{L^2}} \quad (14)$$

2.2 Una relazione empirica per la redistribuzione del plutonio

Secondo Olander [16] (pag. 143) il profilo radiale del plutonio dopo la redistribuzione è dato dalla:

$$\frac{q(r)}{q_0} = 1 + D \left\{ \exp \left[-2\alpha \left(\frac{r-r^*}{R} \right) \right] - 2 \exp \left[-\alpha \left(\frac{r-r^*}{R} \right) \right] \right\} \quad (15)$$

dove R è il raggio del combustibile, D , α , r^* costanti empiriche. E' ipotizzato l'assenza di fenomeni di ristrutturazione con formazione di una cavità centrale. r^*/R deve soddisfare l'ipotesi di assenza di perdita di plutonio durante la redistribuzione ed è una funzione di α .

Per determinare la relazione tra α ed $\eta=r^*/R$ si osserva che deve essere verificata la condizione:

$$\frac{1}{\pi R^2} \int_0^R 2\pi \frac{q(r)}{q_0} r dr = 1 \quad (16)$$

Sostituendo nella (16) la (15) ed integrando e semplificando segue la relazione:

$$\exp(\alpha\eta) = \frac{8[1 + (\alpha + 1)\exp(-\alpha)]}{1 - (2\alpha + 1)\exp(-2\alpha)} \quad (17)$$

Per α grande si ha

$\exp(\alpha\eta) \cong 8$ da cui:

$$\eta = \frac{r^*}{R} = \frac{1}{\alpha} \ln(8)$$

Valori di riferimento per le costanti sono: $\alpha=10$, $q_0=0.2$, $D=0.01$. L'andamento corrispondente riportato in figura 2b.

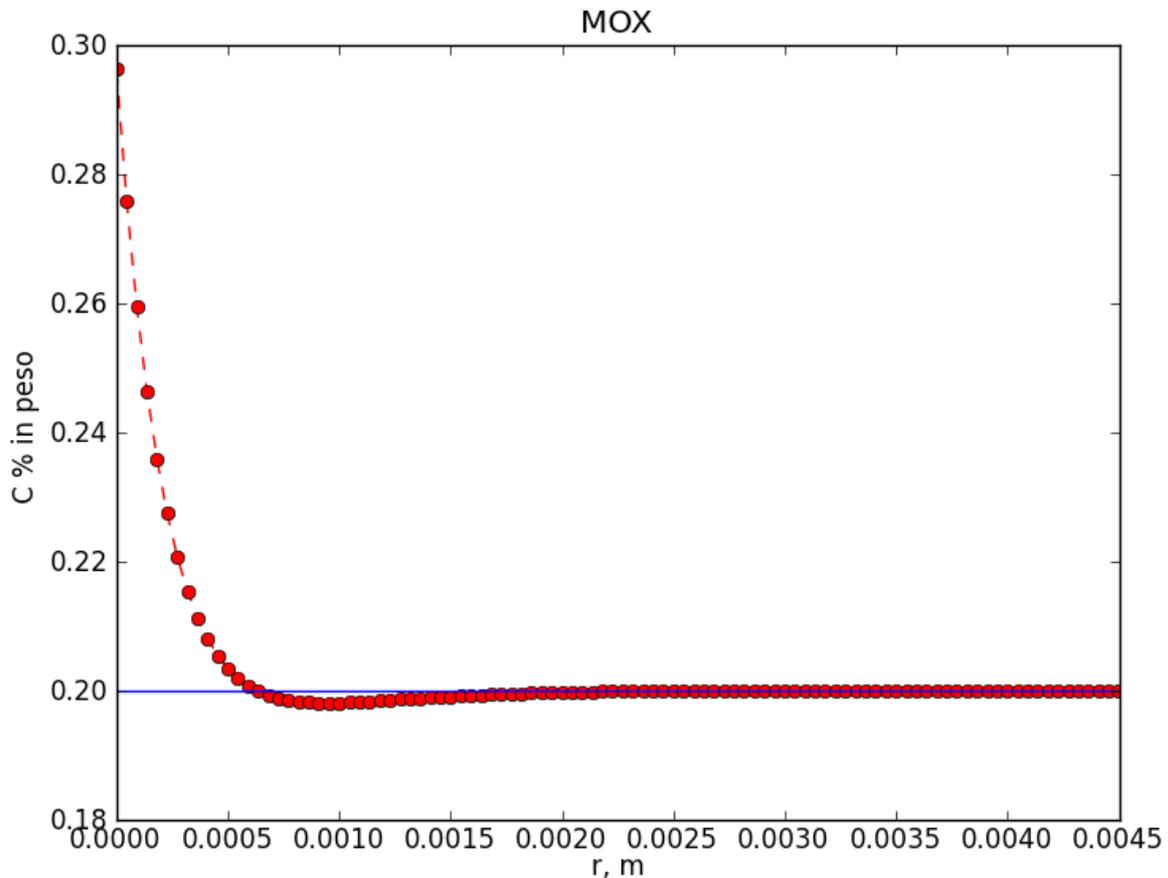


Fig. 2b: Ridistribuzione del plutonio (relazione empirica di Olander [16])

2.3 Dati e valori di riferimento per i combustibili ad ossidi misti uranio –plutonio

Per lo studio del processo di redistribuzione del plutonio nei MOX, dei prodotti di fissione ed inoltre delle prestazioni del combustibile è importante caratterizzare la composizione del combustibile e le proprietà termofisiche.

Si ipotizza che il processo di fabbricazione dei MOX produca del combustibile con densità ρ_{MOX} in kg/m^3 con una miscela omogenea di ossido di plutonio ed ossido di uranio caratterizzata dalle frazioni in peso $f_{PuO_2_MOX}$ ed $f_{UO_2_MOX}$ espresse in kg di PuO_2/kg_MOX e kg di UO_2/kg_MOX .

Con riferimento ai seguenti pesi atomici/molecolari delle specie chimiche coinvolte:

plutonio	PM_Pu	= 244.0 amu (atomic mass unit)
uranio	PM_U	= 238.3 amu
Ossido d'uranio	PM_UO2	= 270.3 amu
Ossido di plutonio	PM_PuO2	= 276.045 amu
Ossigeno	PM_O2	= . 32 amu

si determinano:

- le moli presenti nell'unità di massa di MOX di ossido di plutonio, di uranio e totali;
- le frazioni molari;
- il peso molecolare equivalente del MOX
- la frazione in peso di U: e plutonio nel MOX
- le concentrazioni in massa e molari di plutonio e di uranio nel MOX in kg/m^3 o moli/m^3
 $f_{\text{Pu_MOX}}$ e $f_{\text{U_MOX}}$, $f_{\text{m_Pu_MOX}}$, $f_{\text{m_U_MOX}}$
- le concentrazioni in peso e molari di uranio e plutonio nel MOX, riferite ai soli metalli pesanti HM

Per le pastiglie di combustibile di tab. 2 e per un combustibile ad ossidi misti (MOX) con:

$f_{\text{PuO2_MOX}} = 0.20 \text{ kg_PuO2/kg_MOX}$, e $f_{\text{UO2_MOX}} = 0.80 \text{ kg_UO2/kg_MOX}$ e per una potenza termica lineare di 56 kW/m si sono stimati i valori:

densità teorica 11074 kg/m^3

densità effettiva: 95% della densità teorica

generazione volumetrica di calore nella pastiglia $q_v = 925.99 \text{ MW/m}^3$

flusso termico stazionario alla superficie della pastiglia $q_s = 1980.59 \text{ kW/m}^2$

massa combustibile per m di barretta $M_{\text{fuel}} = 0.669 \text{ kg/m}$

densità di potenza riferita all'unità di massa $R_{\text{QI}} = 83.649 \text{ kW/kg}$

frazione in peso di Pu nel PuO₂
 0.883913854625

f_Pu_PuO₂=

Peso molecolare per il MOX

PM_MOX= 271.43 amu

frazione molare di PuO₂ nel MOX

fm_PuO₂_MOX=0.197

frazione molare di UO₂ nel MOX

fm_UO₂_MOX= 0.803

frazione in peso di plutonio nel MOX

f_Pu_MOX= 0.177

frazione in peso di uranio nel MOX

f_U_MOX = 0.705

frazione in peso di metalli pesanti nel MOX

f_HM_MOX = 0.882

frazione in peso di O₂ nel MOX

f_O₂_MOX = 0.118

frazione in peso di plutonio rispetto HM

f_Pu_HM= 0.2004

frazione in peso di uranio rispetto HM

f_U_HM = 0.7996

concentrazione in massa di Pu

C_Pu_MOX= 1956.985 kg/m³

concentrazione in massa di U

C_U_MOX = 7807.565 kg/m³

concentrazione molare di Pu

Cm_Pu_MOX= 8.020 kmoli/m³

concentrazione molare di U

Cm_U_MOX = 32.764 kmoli/m³

3 Trasporto dei prodotti di corrosione e dei rilasci

I fenomeni di diffusione, migrazione coinvolgono lo studio del trasporto di massa in circuiti più o meno complessi. Una recente review finalizzata allo studio della corrosione indotta dai metalli liquidi è dovuta a Zhang et al [19]. È discussa la fisica dei fenomeni, i modelli di riferimento e lo stato dell'arte. In figura 3 si riporta lo schema logico dei fenomeni da modellizzare ed accoppiare. I fenomeni di trasporto in fase liquida e solida di specie chimiche interagiscono con le superfici dei materiali di confinamento e comportano una redistribuzione delle impurezze lungo i circuiti. Si possono manifestare anche fenomeni di formazione di nuove fasi.

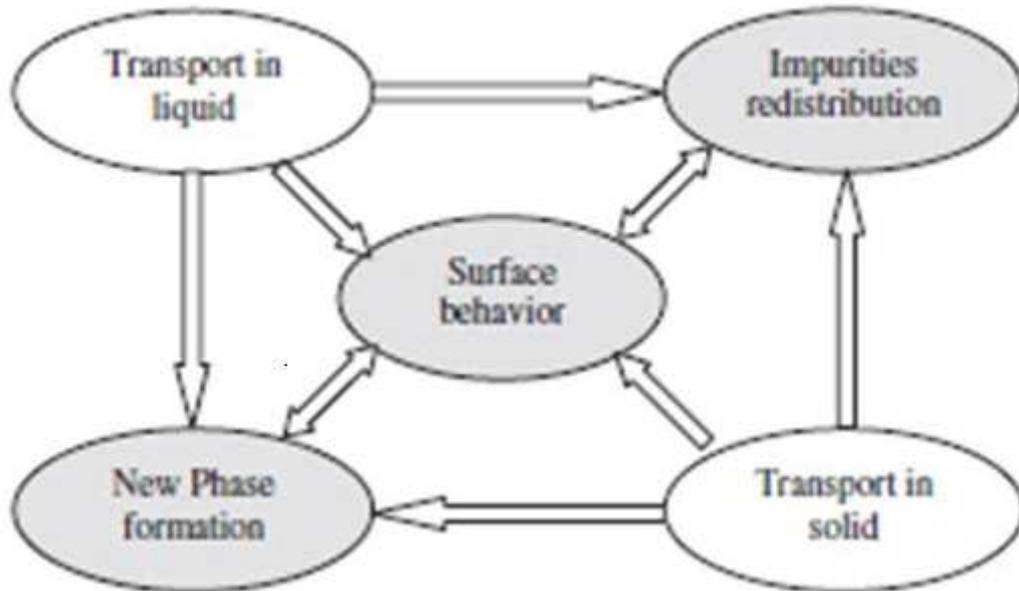


Fig. 3 Processi e comportamenti fenomenologici da modellizzare nello studio dei processi di corrosione e/o di trasporto di massa di impurezze, prodotti di fissione ecc [19].

In figura 4 si riporta uno schema a blocchi concettuale dei modelli da accoppiare nella formulazione di un modello di trasporto dei prodotti di corrosione, dei rilasci in un circuito percorso da un metallo liquido. Si tratta di studiare fenomeni complessi con diverse scale temporali e spaziali in soluzioni solide e liquide come schematizzato da Orlov et. al [20].

I fenomeni di trasporto, migrazione sono rappresentati di situazioni di disequilibrio termodinamico e termochimico sia a livello di bulk che di superficie. In alcuni casi sono rilevanti anche gli aspetti meccanici dovuti a carichi esterni che con le loro sollecitazioni e deformazioni inducono la migrazione d'interstiziali nei reticoli, il moto di dislocazioni ecc.

Attraverso le superfici dei materiali di guaina, di contatto refrigerante – materiale strutturale occorre stimare un *rateo di trasferimento di massa dalla parete al refrigerante e viceversa*.

Parametri fisici importanti da qualificare e validare sono quindi:

- a) i coefficienti di diffusione di specie chimiche, di difetti (vacanze, interstizi, pori) nei solidi;
- b) i coefficienti di diffusione di specie chimiche, ioni nei liquidi, nei gas
- c) i coefficienti di trasferimento di massa
- d) solubilità delle specie chimiche, impurezze ecc. nel bulk solidi e liquidi
- e) cinetiche chimiche e costanti di equilibrio in funzione della temperatura;
- f) strati limite per i processi diffusivi.

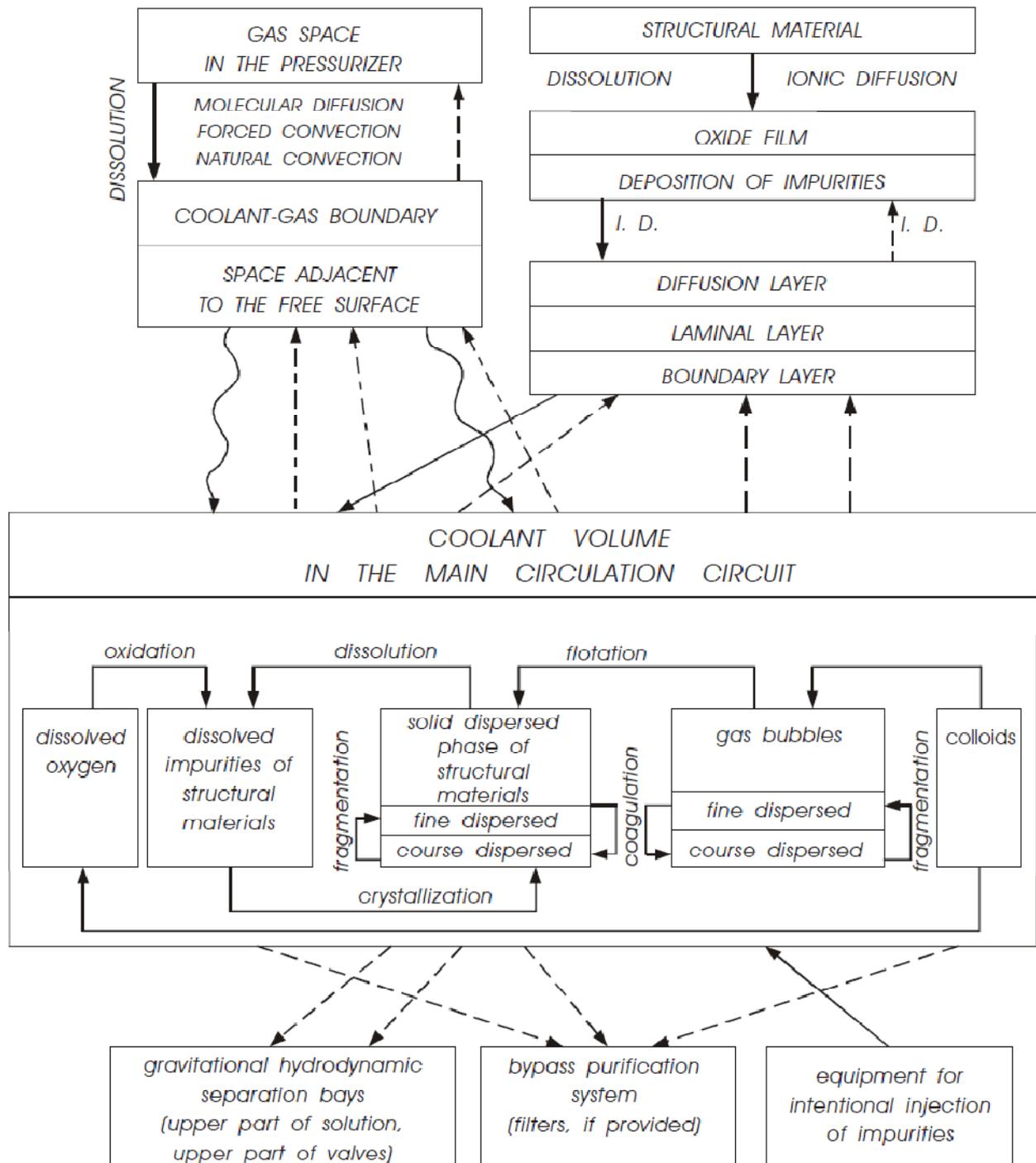


Fig. 4 Trasporti di massa in un circuito refrigerato con metallo liquido [20].

4.0 Uno strumento per lo studio numerico dei processi di trasporto diffusivo

I processi di trasporto diffusivo e anche convettivo sono modellizzati con equazioni differenziali alle derivate parziali rispetto allo spazio e al tempo.

Il “National Institute of Standards and Technology” (NIST) con la sua divisione di metallurgia con il centro per lo studio teorico e computazionale dei materiali ha sviluppato, in *ambiente di programmazione Python*, un risolutore (solver) di equazioni differenziali alle derivate parziali utilizzando l’*approccio dei volumi finiti (FV finite Volume)* con la logica della programmazione agli

oggetti. Il risultato è stato lo sviluppo di un *package Open Source denominato FiPy [21]* che consente di affrontare i problemi tipici che s’incontrano nei fenomeni di trasporto diffusivo e convettivo in geometrie più o meno complesse.

Per le potenzialità di questo strumento, le modalità di installazione e di utilizzo si rimanda al manuale FiPy, release 3.0. [21].

In questo lavoro l’ambiente di programmazione python 2.7.3, i moduli **NumPy** [22], **SciPy** [23], e il solver Fipy sono stati utilizzati per testare correlazioni, modelli correlati alle problematiche di rilascio, trasporto e migrazione dei prodotti di fissione nei reattori LFR.

In particolare i moduli di FiPy sono stati utilizzati per investigare il campo di temperatura, e di concentrazioni nella pastiglia e nella guaina oltre che i fenomeni di trasporto diffusivo e convettivo verso il refrigerante considerando correlazioni e modelli disponibili nella letteratura aperta. Lo strumento è particolarmente versatile per controllare e testare le correlazioni disponibili in letteratura ed eventualmente i modelli di riferimento.

4.1 Il Processo di diffusione nei solidi e nei fluidi stagnanti studiato con l’ausilio di FiPy.

La mobilità di una particolare specie chimica (esempio: atomi, molecole) , fisica (esempio: vacanze, interstizi, vuoti, pori, bolle ecc.) in un mezzo continuo è controllata da un singolo parametro : il **coefficiente di diffusione D**. Questa quantità è definita in termini di quantità misurabili attraverso il flusso netto delle specie diffondente e i gradienti di concentrazione. L’equazione che correla queste grandezze è la **prima legge di Fick**:

$$J = -D\nabla c \quad (1)$$

dove:

J è il flusso netto della specie considerata in moli (o grammo atomo) per unità di superficie o anche in kg/(m²*s);

D è il coefficiente di diffusione in m²/s oppure cm²/s in genere funzione della sola temperatura;

c il campo di concentrazione (mol/m³) oppure mol/cm³ o in kg/m³, ∇c è il gradiente della concentrazione (moli/m⁴ o kg/m⁴).

Introducendo , in un volume di controllo infinitesimo, il bilancio di massa segue la seconda legge di Fick espressa dalla:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\nabla^2 c + Q \quad (2)$$

dove:

Q è il rateo di formazione della specie per unità di volume

$\nabla^2 c$ è il Laplaciano della concentrazione.

La (2) è più complessa qualora il coefficiente di diffusione sia una funzione delle coordinate spaziali (x,y,z) o dalla concentrazione c e/o dalla temperatura T. Le geometrie di riferimento, oltre a quelle piane e cartesiane sono spesso quelle cilindriche e sferiche. In questo caso la (2) assume la forma:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot (D \nabla c) + Q \quad (2a)$$

Più in generale FiPy permette di studiare numericamente nel dominio dello spazio e del tempo una equazione di conservazione di tipo differenziale alle derivate parziali caratterizzata da cinque termini: *transitorio o di accumulo, convettivo, diffusivo e di sorgente*. A questa equazione sono accoppiate le condizioni iniziali e di contorno.

L'equazione generale di riferimento è la:

$$\frac{\partial(\rho\Phi)}{\partial t} + \nabla \cdot (\vec{u}\Phi) = [\nabla \cdot (\Gamma_i \nabla)]^n \Phi + S_\Phi \quad (3)$$

dove Φ è una grandezza intensiva, conservativa ed incognita mentre ρ è la densità, \vec{u} è il vettore velocità, Γ_i sono i coefficienti di diffusione S_Φ definisce il termine di sorgente.

Lo strumento permette di utilizzare diversi schemi numerici (differenze centrali, upwind, esponenziali ecc), di affrontare equazioni lineari e non lineari. Particolare attenzione bisogna porre alle problematiche di stabilità numerica, d'influenza della discretizzazione spaziale e temporale, convergenza della soluzione ecc.

4.2 Esempi di profili di temperatura valutati con gli strumenti di FyPy

Si consideri una pastiglia di combustibile cilindrica cava con raggi interno / esterno r_1 e r_2 .

Definito:

- il combustibile di riferimento (per esempio ossido d'uranio UO_2 o di plutonio PuO_2 o una miscela omogenea dei due $(U,Pu)_2O_7$).
- le proprietà termo fisiche (densità, calore, specifico, conducibilità termica) medie e/o al variare della temperatura e composizione;
- la potenza termica lineare nel combustibile

Si considerano alcune potenziali condizioni al contorno (per esempio temperatura di superficie e flusso termico rimosso nel condotto centrale (praticamente zero) oppure temperature imposte sul raggio interno ed esterno.

Per semplicità si considerano situazioni stazionarie con proprietà termofisiche costanti o variabili con la temperatura.

Si è fatto riferimento ad una pastiglia di combustibile con raggio esterno pari a 4.5 mm piena oppure cava con un raggio interno di 1 mm. Si è ipotizzata una potenza termica lineare di 56 kW/m. Si sono considerate le proprietà termofisiche dell'ossido d'uranio, dell'ossido plutonio e di un combustibile a base di ossidi misti MOX con il 80% di UO_2 ed 20 % di PuO_2 in termini di ossidi.

Si sono ottenuti i profili riportati nelle seguenti figure. Come condizione al contorno si è ipotizzata una temperatura di superficie della pastiglia di 700 °C ovvero 973.15 K.

Con una tipica conduttanza del gap dell'ordine di 10000.0 W/(m²*K) si stima una caduta di temperatura di circa 200 K. quindi la guaina si trova ad una temperatura della superficie interna di 500 °C. . Si riporta il profilo di temperatura stimato e il flusso termico.

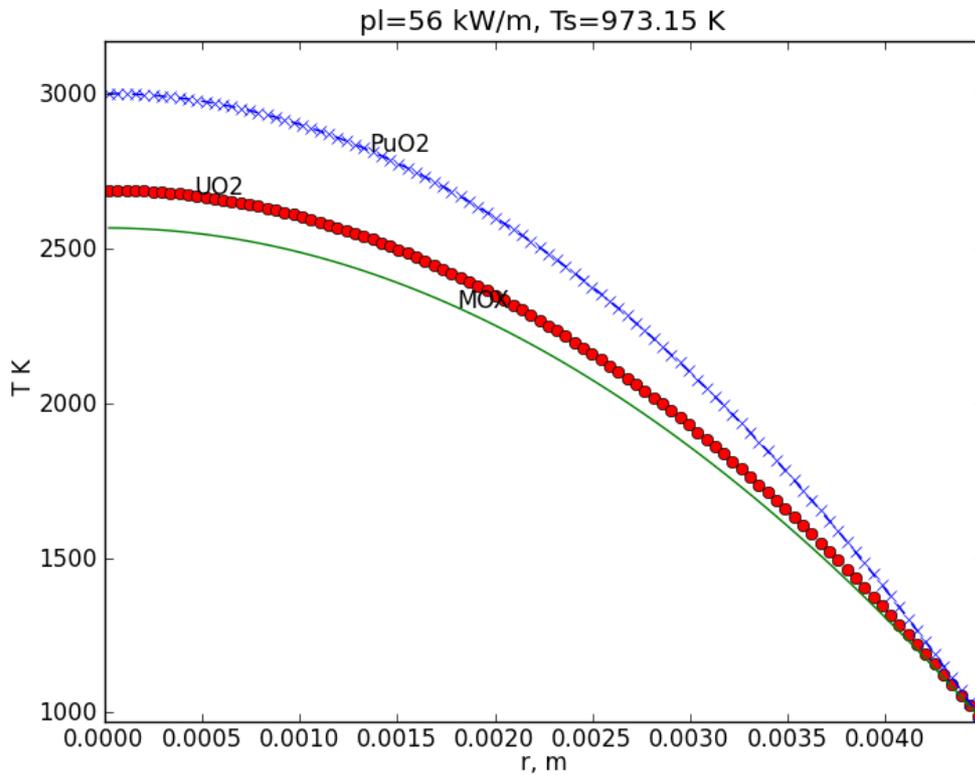


Figura 5a: Profilo di temperatura stimato con FiPy in un pastiglia non cava di raggio $r=4.5$ mm. Temperatura di superficie T_s imposta

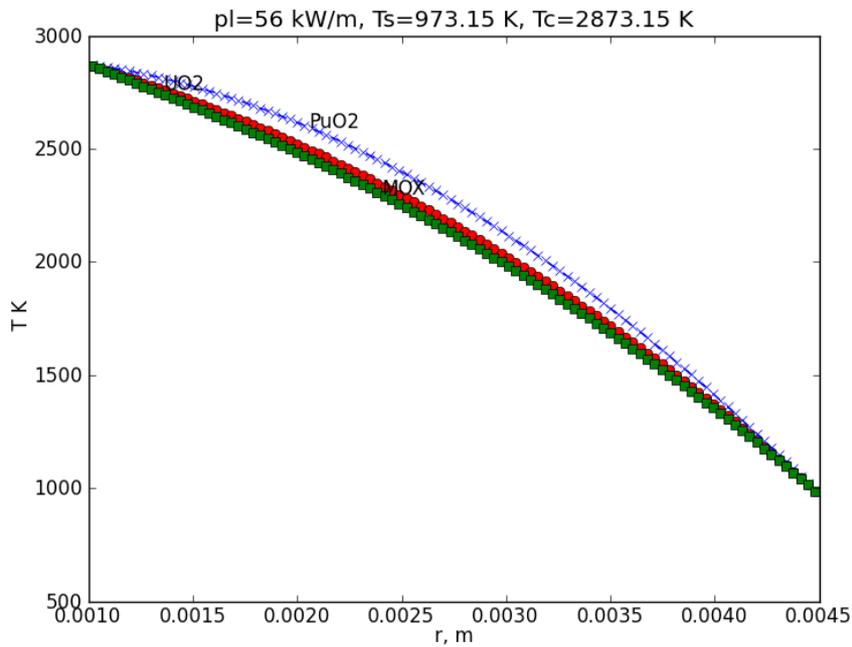


Figura 5b: Pastiglia cava con temperature imposte in corrispondenza del raggio interno ed esterno

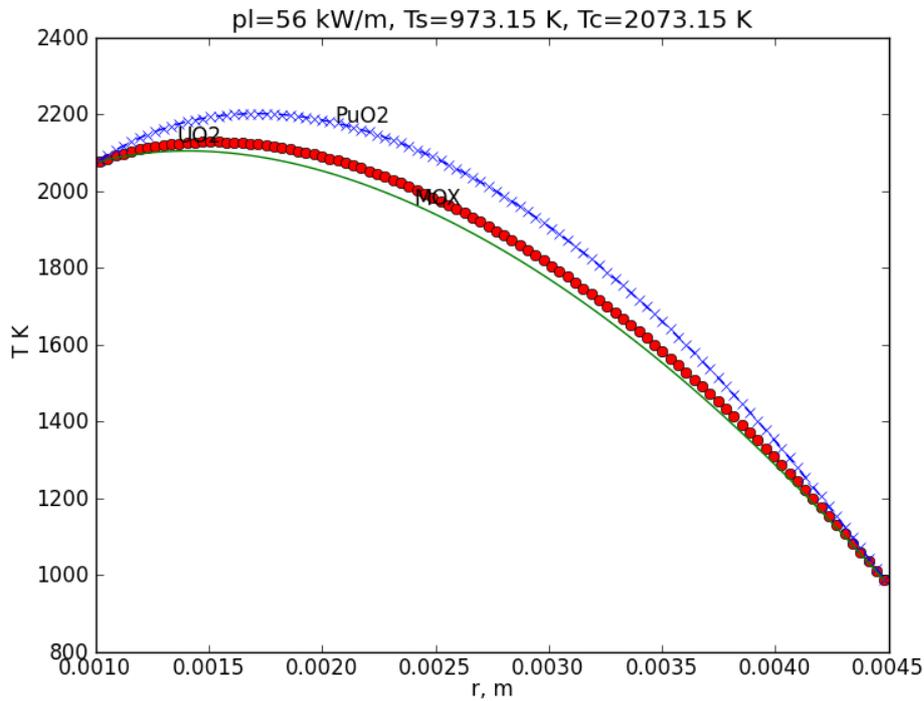


Figura 5c: Pastiglia cava con temperature imposte in corrispondenza del raggio interno ed esterno

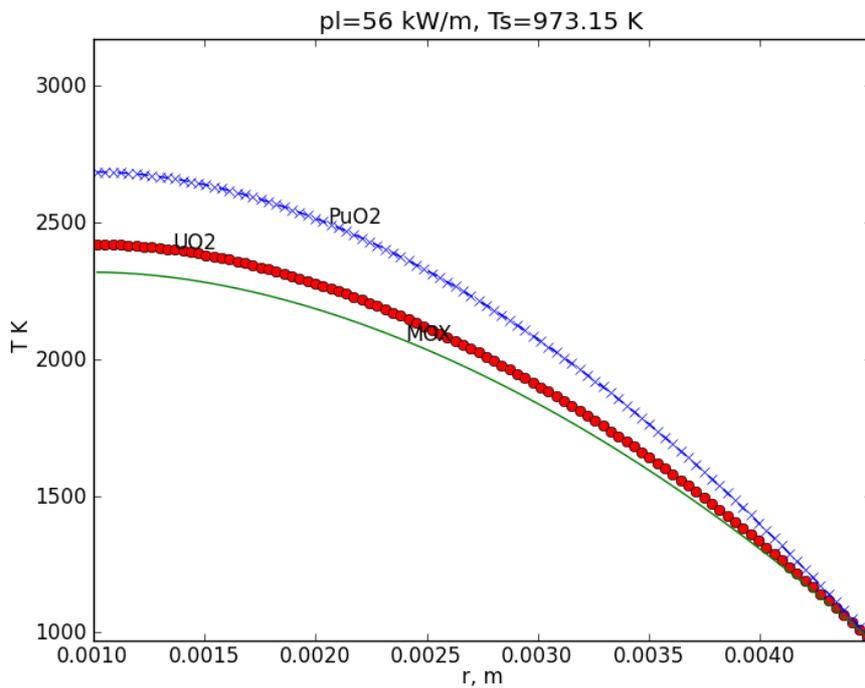


Figura 5d: Profilo stazionario di temperatura con imposti la temperatura di superficie T_s e flusso termico nullo in corrispondenza del raggio interno.

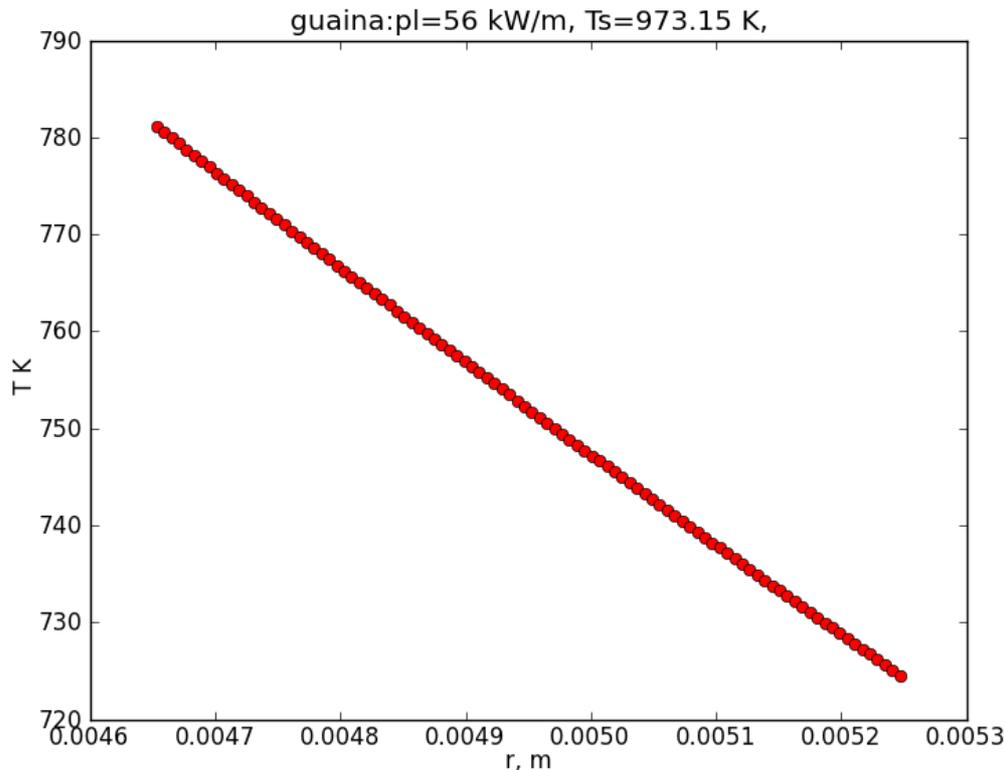


Figura 5e: Profilo di temperatura nella guaina in acciaio: Temperature di parete imposte

Nell'allegato 1 si riportano i corrispondenti script con le proprietà di riferimento utilizzate che hanno condotto ai precedenti risultati.

5. Rilascio dei gas di fissione

Il rilascio dei prodotti dalle pastiglie di combustibile dipende da:

- irraggiamento neutronico (flusso e fluenza),
- burn up,
- campi di temperatura ,
- comportamento termo meccanico delle pastiglie di combustibile e loro interazioni con la guaina.
- comportamento termo meccanico e diffusivo della guaina.

In un esercizio ad alta temperatura, che approssima la temperatura di fusione del combustibile (circa 2800 °C), si manifestano delle reazioni chimiche allo stato solido con ratei tali da indurre variazioni delle proprietà termofisiche tali da giustificare fenomeni quali:

- la crescita dei grani cristallini,
- la densificazione dei materiali sinterizzati,
- la diffusione dei prodotti di fissione.

Si deve tener presente che la temperatura di fusione del combustibile decresce con il burn-up. A fine vita del combustibile è frequente osservare pastiglie con un foro centrale dovuto alla fusione del combustibile e rilocazione dello stesso in altre sedi.

La presenza di elevati gradienti di temperatura comporta la migrazione dei pori chiusi dalle zone a bassa temperatura verso quelle ad alta temperatura, la redistribuzione delle concentrazioni per

termodiffusione; la generazione di elevati stress meccanici con rottura delle pastiglie, formazione di cricche, generazione di superfici di interfaccia.

Nei combustibili a base di ossidi di uranio, di plutonio due parametri che descrivono la composizione sono particolarmente importanti:

- il rapporto q tra gli atomi di plutonio e quelli dei metalli pesanti:

$$q = \frac{\text{atomi di Pu}}{\text{atomi di metalli pesanti (U, Pu, Transuranici)}} \quad (1)$$

- l'eccesso o deficienza di ossigeno x definita dal rapporto:

$$x = \frac{\text{atomi di ossigeno in eccesso o deficienza rispetto alla stechiometria}}{\text{totale di atomi metallici pesanti}} \quad (2)$$

Per gli ossidi misti uranio – plutonio si ha la formula chimica : $(U_{1-q}Pu_q)O_{2\pm x}$

Si utilizza il rapporto atomi di ossigeno atomi di metallo O/M . Se il rapporto è maggiore di 2 (x positivo) si ha un combustibile **iperstechiometrico**, se minore di 2 il combustibile è **ipostechiometrico** ($x < 0$). Si ha per x :

$$x = \frac{O}{M} - 2 \quad (2a)$$

L'esercizio del combustibile è descritto con l'ausilio del **rateo di fissione riferito all'unità di volume**:

$$\dot{F} = \alpha \sigma_f N_f \Phi \quad (3)$$

dove:

- α è l'arricchimento espresso come rapporto tra gli atomi fissili e gli atomi pesanti,
- σ_f è la sezione microscopica di fissione,
- N_f è la densità atomica degli atomi fissili,
- Φ è il flusso neutronico.

La densità di fissione nel combustibile dipende dal tempo d'irraggiamento t

$$F(t) = \int_0^t \dot{F} dt \quad (4)$$

Il tasso di combustione o burn-up è espresso come rapporto tra il **numero delle fissioni realizzate e il numero di atomi pesanti totali inizialmente presenti (FIMA Fission per Initial metal Atom)**

$$\beta = \frac{F}{N_{f0}} \cong \alpha_0 \sigma_f \Phi t$$

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP2 – 004	0	R	32	104

dove t è il tempo di irraggiamento con il flusso neutronico medio Φ . N_{f0} è il numero di atomi pesanti inizialmente presente nel combustibile. L'approssimazione è valida se il rapporto di fertilizzazione è pari ad circa 1.

Il prodotto $\Phi * t$ definisce la *fluenza neutronica*. α_0 è l'arricchimento iniziale del combustibile.

Il tasso di combustione è anche espresso in MWd/MT_{HM} ovvero in Megawatt*day per tonnellata metrica di metalli pesanti (uranio). Sulla base della produzione di 200 MeV per ogni evento di fissione. Si ha il fattore di conversione:

$$BU = 9.5 * 10^5 \beta \frac{MWd}{metric \text{ ton di HM}} \quad (6)$$

In prima approssimazione il burn up β dell' 1 % corrisponde a circa 10^4 MWd/MtU

Per i combustibili nucleari a base di ossidi, in tabella 5 si riportano alcuni dati di riferimento, come riportati da Olander [16], per i reattori ad acqua (LWR) e veloci (LMBR).

Tabella 5 : Confronto tra reattori LWR e LMFBR :irraggiamento neutronico

	unità di misura	LWR	LMFBR
arricchimento in nuclidi fissili (U235, Pu239)	%	3 (U235)	15 (Pu239)
sezione microscopica di fissione	barns	550	1.8
flusso neutronico termico medio	n/(cm ² *s)	3*10 ¹³	1*10 ¹¹
flusso neutronico medio veloce (>0.2 MeV)	n/(cm ² *s)	5*10 ¹³	8*10 ¹⁵
burnup	%	3	10
Fluenza veloce	n/cm ²	3*10 ²¹	3*10 ²³
tempo di irraggiamento a piena potenza	anni	2	1.5

Nel caso dei combustibili (MOX) utilizzati per i reattori veloci e ai fini dello studio della integrità della barretta di combustibile i prodotti di fissione gassosi di notevole interesse sono quelli di fatto *insolubili nel combustibile e cioè Xenon, Krypton e l'elio prodotto sia dalle fissioni ternarie che dai processi di decadimento dei transuranici*.

Si tratta di prodotti gassosi che riducono la conducibilità termica del gas presente nell'intercapedine tra pastiglia e guaina, aumentano il salto di temperatura e contribuiscono ad aumentare rilasci e pressione del gas nella barretta. Alcuni valori di riferimento per i reattori ad acqua sono riportati in tabella 6.

Tabella 6: Gas di fissione e loro composizione volumetrica nella guaina

parametro	valore	unità
Frazione di rilascio dei gas di fissione	11.24	%
composizione %		
elio	72.62	% vol
Xeno	25.71	% vol
Krypton	1.67	% vol
rapporto Xe/Kr	15.4	

5.1 Resa dei prodotti di fissione gassosi.

Le informazioni di base seguono dalla *resa in prodotti di fissione* del processo di fissione realizzato nel core. Per una valutazione accurata deve essere nota la composizione del combustibile e le caratteristiche del core. Si possono utilizzare strumenti numerici di fisica del reattore e dati nucleari messi a disposizione dall'IAEA. Per la valutazione dei dati nucleari relativi alle rese da fissione si rimanda al documento IAEA TECDOC 1168 del 2000 [8].

L'applicazione di questo modello, in ambiente Python, ha portato stimare le seguenti rese di fissioni ternarie, di elio e trizio per gli isotopi fissili U233, U235, U238, Pu 239 e Pu241:

La resa dei prodotti di fissione gassosi (**elio e trizio**) **dovuta alle fissioni ternarie** è riferita come atomi prodotti per 1000 fissioni è data dalla correlazioni:

$$Y(He + T) = 0.561 \frac{Z^2}{A} - 18.229$$

Secondo il database UKFY2 [8] le rese in elio e in trizio si possono stimare con le:

$$Y(^4He) = 0.0647 \frac{Z^2}{A} - 2.1292$$

$$Y(^3H) = 0.06554Y(^4He)$$

In tabella 6a si riportano le stime effettuate.

Tabella. 6a Produzione di gas da Fissioni ternarie % atomi/fissione

	U233	U235	U238	Pu239	Pu241
resa totale He+T (Nobles)	0.215	0.198	0.172	0.251	0.234
resa in elio (UKFY2)	0.221	0.201	0.172	0.263	0.243
resa in trizio(UKFY2)	0.0145	0.0132	0.0113	0.0172	0.0159

Inoltre l'implementazione del modello ha portato a stimare gli andamenti di figura 6 per le rese di fissione associate ai diversi isotopi fissili presenti nei MOX:

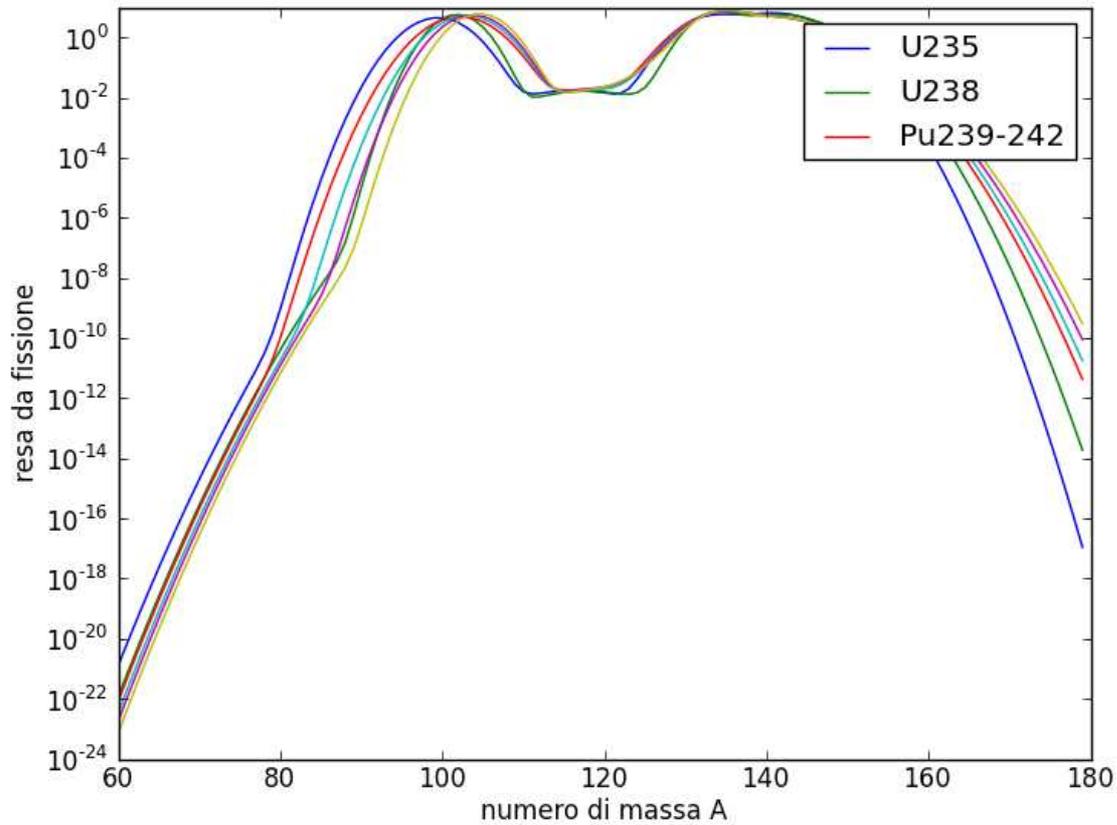


Figura 6. Rese di fissione stimate per gli isotopi fissili presenti nei MOX (Modello Wahle, IAEA-TecDoc-1168 [8]).

Per lo Xenon e il Krypton, in accordo ad Olander [16] (pag. 202), le rese di fissione nell'uranio e nel plutonio sono riportate in tabella 7.

Tabella 7: Resa di fissione per il Krypton e lo Xenon nell'uranio e nel plutonio

Isotopo	Vita media	Resa atomi % fissioni in U238	Resa atomi % in Pu 239
Kr 83	stabile	0.4	0.3
Kr 84	stabile	0.85	0.5
Kr-85	10.6 anni	0.15	0.13
Kr-85 metastabile	4.4 hr	1.3	
Kr-86	stabile	1.4	0.8
Kr 87	78 min	2.5	
Kr 88	2.8 hr	3.5	
resa totale Krypton		2.8	1.7
Xe 131	stabile	3.2	3.8
Xe-132	stabile	4.7	5.3
Xe 133	5.3 giorni	6.6	6.9
Xe 134	stabile	6.6	7.5
Xe 135	9.2 hr	5.5	
Xe 136	stabile	5.9	6.6
resa totale Xenon		20.4	23.2

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP2 – 004	0	R	35	104

Per quanto riguarda il *cesio*, la resa da fissione nei reattori termici è di circa lo 0.197.

Per la stima della produzione dei prodotti di fissione gassosi ed insolubili quali lo Xenon e il Krypton il metodo più semplice è quello di considerare il **tasso di produzione** che è semplicemente **correlato al Burnup**.

Il valore di riferimento che segue dall'analisi dei dati sperimentali dei data Base [24] è di **30 cm³ STP/MWd** [25] quando si considerano reattori ad acqua pesante pressurizzati.

Per quanto riguarda le rese di fissione per i gas di fissione ottenute con il modello IAEA [8] per l'uranio 235 e il plutonio 239 si hanno i valori di tabella 7a.

Tabella 7a Stime delle rese di gas di fissione per l'uranio 235 e il plutonio 239 .

	U235 atomi/ 100 fissioni	Pu239 atomi/100 fissioni
resa da fissione per il Krypton R_Kr	0.135767333456	0.071512270485
resa da fissione per il Cesio R_Cs	0.355836054751	0.315599829684
resa da fissione per lo -xeno R_Xe	0.541038810418	0.561722982382
resa da fissione per lo IODIO R_I	0.433536076441	0.444370923955
resa di gas di fissione R_gas	1.46617827507	1.39320600651
frazione di atomi gassosi tipo Kr f_Kr	0.0925994715408	0.0513292866604
frazione di atomi gassosi tipo Cs f_Cs	0.242696308357	0.226527755558
frazione di atomi gassosi tipo Xe f_Xe	0.36901297722	0.403187310246
frazione di atomi gassosi tipo I f_I	0.0925994715408	0.0513292866604

La produzione di Xenon è quella dominante seguita dallo iodio, cesio e Krypton.

In una guaina integra i gas rilasciati si accumulano nel volume libero della barretta ed influenzano la pressione totale e le pressioni parziali oltre che la conducibilità termica. In tabella 8 si riportano le specie chimiche più rilevanti insieme al peso molecolare ed ai coefficienti A ed B che intervengono per il calcolo della conducibilità termica k in $W/(m \cdot K)$ con la relazione:

$$k = AT^B$$

con T in Kelvin.

La conducibilità termica della miscela è influenzata dalla frazione molare di ogni specie chimica x_i e dai pesi molecolari attraverso due fattori di interazione. Per i dettagli delle correlazioni si rimanda al documento MATPROP [26].

Tabella 8: Gas presenti nelle barrette di combustibile e coefficienti per il calcolo della conducibilità termica

Gas	Peso atomico o molecolare (amu)	A	B
He	4.0026	$2.639 \cdot 10^{-3}$	0.7085
Ar	39.962383	$2.986 \cdot 10^{-4}$	0.7224
Kr	83.911507	$8.247 \cdot 10^{-5}$	0.8363
Xe	131.292999	$4.351 \cdot 10^{-5}$	0.8616

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP2 – 004	0	R	36	104

H ₂	2.0153	1.097*10 ⁻³	0.8785
N ₂	28.013	5.314*10 ⁻⁴	0.6898
O ₂	31.99901	1.853*10 ⁻⁴	0.8729
CO	28.01	1.403*10 ⁻⁴	0.9090

5.1.1 Osservazioni e considerazioni sul Cesio e Iodio

Si tratta di due prodotti di fissioni rispettivamente di un metallo alcalino (il cesio) e di un alogenuro (iodio) le cui rese da fissione non sono trascurabili, ad essi sono associate elevate attività radiologiche e chimiche.

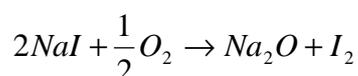
In particolare il cesio 137 è prodotto dalla fissione del U235 e del Pu239 con rese rispettivamente del 6.2 % e del 5.2 % [27]. Il cesio 134 segue dal decadimento dello X133 oltre che dalla cattura neutronica da parte del cesio 133. Per quanto riguarda i rilasci dall'ossido d'uranio alcuni dati sulla solubilità e coefficienti di diffusione sono forniti da Walker et. al. [28].

Il cesio forma numerosi composti quali lo ioduro di cesio CsI, l'ossido CsO₂; reagisce con l'uranio per formare l'uranato di cesio Cs₂UO₄, con il molibdeno per formare Cs₂MoO₄. In presenza di idrogeno ed ossigeno forma anche l'idrossido CsOH. Nell'intervallo di temperatura 1800 – 2200 °C i composti CsI e CsOH si dissociano e per temperature maggiori 1700 °C è presente come vapore. Esso migra verso le regioni a più bassa temperatura.

Per quanto riguarda la chimica dello iodio ampi studi sono stati svolti nel passato [29] ed anche recentemente [30] per caratterizzare la cinetica chimica in soluzioni acquose. Molto poco è noto per quanto riguarda la solubilità e la cinetica chimica nei metalli liquidi ed in particolare nel piombo. Per quanto riguarda il sodio un vecchio studio è dovuto a Castleman [31].

Per i sistemi reagenti che portano a delle soluzioni l'approccio da seguire per caratterizzare la solubilità è di tipo termodinamico applicato alle potenziali reazioni chimiche a partire dai dati sull'energia libera delle specie chimiche. Nel caso dello ioduro di sodio nel sodio seguendo l'approccio di Castleman e Tang [31] si ha:

a) reazione di riferimento:



La pressione parziale del vapore dello ioduro di sodio in soluzione nel bulk di sodio segue considerando la pressione parziale del composto puro p_i^o , il coefficiente di attività chimica γ_i , la frazione molare X_i . Sussistono le relazioni:

$$p_i = \gamma_i X_i p_i^o$$

$$\gamma_i = \exp\left(\frac{\Delta\bar{G}^E}{RT}\right)$$

$$\Delta\bar{G}^E = \Delta H - T\Delta\bar{S}^E$$

dove:

$\Delta\bar{G}^E$ è l'eccesso di energia libera di mixing

ΔH è il calore di solubilizzazione (di mixing)

$\Delta\bar{S}^E$ è l'eccesso di entropia di mixing.

Applicate alla specie chimica ioduro di sodio, Castleman [31] fornisce la relazione per la pressione parziale dello ioduro di sodio:

$$p_{NaI} = p_{NaI}^o X_{NaI} \exp\left(\frac{15900 - 6.8T}{RT}\right)$$

con l'energia di attivazione in J/mol, T in K.

Si osserva che nota la temperatura e i dati termodinamici, dalla misura della pressione parziale segue la frazione molare nella soluzione. *Dal punto di vista sperimentale lo sviluppo di tecniche per la valutazione delle pressioni totali e parziali è fondamentale per disporre di un corretto e ripetibile know-how*

5.2 Diffusione e trasporto dei gas di fissione

Un modello di riferimento per lo studio del processo di diffusione e il rilascio dei gas di fissione è dovuto a Booth [32]. A questo sono seguiti numerosi modelli che hanno affinato la descrizione. Un modello relativamente recente è dovuto a Kim [33] che considera due stadi caratteristici del processo di rilascio. Questo modello considera i fenomeni di precipitazione di singoli atomi gassosi in bolle di tipo intragranulare ed intergranulare. Inoltre non trascura i fenomeni di risoluzione di atomi gassosi all'interno del reticolo cristallino. Lo studio a livello microstrutturale dei fenomeni di trasporto diffusivo di gas, difetti ecc., consiglia di far riferimento ad una unità di volume in una geometria sferica caratterizzata da una definita temperatura.

Uno strumento recente sviluppato per lo studio del comportamento dei gas di fissione nella pastiglia di combustibile è dovuto a Noirod che ha sviluppato il codice MARGARET [34]. Si tratta di un codice facilmente integrabile nei codici di studio del comportamento termomeccanico delle barrette di combustibile.

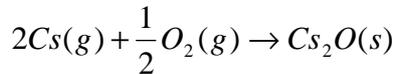
Questo modello studia il gas intragranulare (Xeno e Krypton) in termini di densità delle bolle (10^{23} – 10^{24} bolle/m³, dimensioni (nano bolle < 100 nm, micro bolle: 100-200 nm), risoluzione, coalescenza, ristrutturazione. Studia un sistema di equazioni differenziali ordinarie rispetto al tempo associate ai diversi fenomeni valutando le concentrazioni dei gas dissolti nei grani, nei contorni dei grani, presenti nelle cavità, nelle bolle ecc. Considera anche i processi di diffusione e fornisce diversi coefficienti di diffusione per lo Xe e per i cationi dell'uranio.

5.2.1 Migrazione dei prodotti di fissione

Le alte temperature insieme agli elevati gradienti di temperatura sono responsabili dei fenomeni di migrazione e redistribuzione dei prodotti di fissione. Si tratta di processi controllati dal:

- coefficiente di diffusione e sua dipendenza dalla temperatura,
- dalla solubilità dei prodotti di fissione nel materiale,
- dalla reattività chimica.

Il cesio è il meno volatile e il più reattivo della classe dei prodotti di fissione volatili (Olander pag. 184, [16]). La sua tensione di vapore è di circa 1 bar a 690 °C . In prossimità della guaina (circa 700 °C) ed in presenza di ossigeno si hanno significative reazioni chimiche quali:

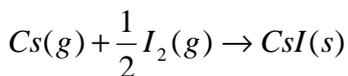


con precipitazione di ossido di cesio solido sulla superficie interna della guaina.

All'interno della pastiglia il cesio reagisce con l'ossido d'uranio :



Infine con lo iodio



Altre reazioni sono presenti ed in particolare con il molibdeno.

Lo studio quantitativo richiede un *uso sistematico dei data base sui calori di formazione*, l'applicazione della legge di azione di massa per lo studio degli equilibri termochimici e l'impiego di strumenti specializzati per la stima dell'energia libera di formazione e della pressione parziale di vapore.

5.3 Coefficienti di diffusione D

Le specie chimiche presenti nella pastiglia di combustibile, i difetti di origine termica e da irraggiamento, i prodotti di fissione diffondono nella matrice del combustibile con *coefficienti D funzioni della temperatura*, talvolta della pressione e con parametri semiempirici correlati alle caratteristiche microstrutturali (dimensioni dei grani cristallini).

In relazione alla struttura del materiale e alle scale di osservazione sono considerati diversi tipi di coefficienti di diffusione: il *coefficiente di auto diffusione* D_{self} , il *coefficiente di diffusione di un tracciante* quale un isotopo radioattivo D^t , il *coefficiente di diffusione intrinseco* D^m che riguarda la mobilità di una specie in un sistema binario, ed infine il *coefficiente di mutua diffusione* detto anche di *interdiffusione o diffusione chimica* D^m .

I coefficienti di diffusione sono descritti con relazioni del tipo Arrhenius:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1)$$

in cui gli elementi caratteristici sono l'energia di attivazione E_a e il fattore pre esponenziale D_0 e la costante universale dei gas perfetti R .

Spesso i dati sperimentali sono correlati in funzione di $1/T$ e si fornisce semplicemente il rapporto E_a/R in K.

Per un'analisi comparata delle correlazioni disponibili si considera in modo distinto la *diffusione nei combustibili nucleari, nei materiali di guaina e/o strutturali e nei liquidi*.

5.3.1 I coefficienti di diffusione nei combustibili nucleari e nelle guaine

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP2 – 004	0	R	39	104

Le informazioni sono presentate considerando i coefficienti numerici di riferimento per la correlazione di Arrhenius (1) oppure riportando le correlazioni utilizzate e/o citate in letteratura...

Olander [16] pag. 166 presenta, per il *plutonio in forma ionica* ed in *materiali ceramici* i coefficienti D_0 ed E_A riportati in tabella 9.

Tabella 9: Coefficiente di diffusione per il plutonio in combustibili a base di ossido d'uranio: Coefficienti per la relazione di Arrhenius

Fattore pre esponenziale D_0 cm ² /s	energia di attivazione E_a kJ/mole	fonte
0.046	418	Schmitz e Lindener (1963)
0.34	464	Meyer, O'Boyle, Butler 1973

Secondo Ishi e Asaga [17] il coefficiente d'interdiffusione U-Pu dipende dal rapporto O/M ossigeno metallo con una relazione del tipo:

$$D_{U-Pu} = f(O/M)A_2 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2)$$

con $E_a=540.29$ kJ/mol (130000 cal/mol) ed A_2 costante associata al combustibile in indizioni stechiometriche (O/M=2). La funzione $f(O/M)$ è una complessa ed empirica funzione di normalizzazione che tiene conto dell'influenza degli interstizi, dei difetti sul coefficiente di interdiffusione.

Adamov, Orlov [20] riportano i coefficienti di diffusione dell'azoto, dell'uranio e del plutonio nel nitruro di uranio (UN). Trattandosi di un materiale che libera azoto gassoso alle alte temperatura per processi di dissociazione termica, i coefficienti di diffusione risultano funzioni della pressione del vapore, della temperatura e della dimensione dei grani.

Per questo combustibile è importante come varia la pressione parziale dell'azoto e dell'uranio con la temperatura nell'atmosfera che è in equilibrio con il combustibile.

Le pressioni parziali dell'azoto e dell'uranio, in Pascal, nel nitruro di uranio sono funzioni della temperatura e descritte dalle correlazioni [14]:

$$\log(P_{N_2}) = 6.8216 + 1.882 * 10^{-3} T - \frac{23543.4}{T} \quad (3)$$

$$\log(P_U) = 11.9654 - 5.137 * 10^{-4} * T - \frac{26616.1}{T} \quad (3)$$

che sono rispettivamente valide nell'intervallo di temperatura 1400-3170 K e 1400 – 2400 K. Si tratta di pressioni molto piccole ma importanti ai fini della decomposizione del nitruro (figura)

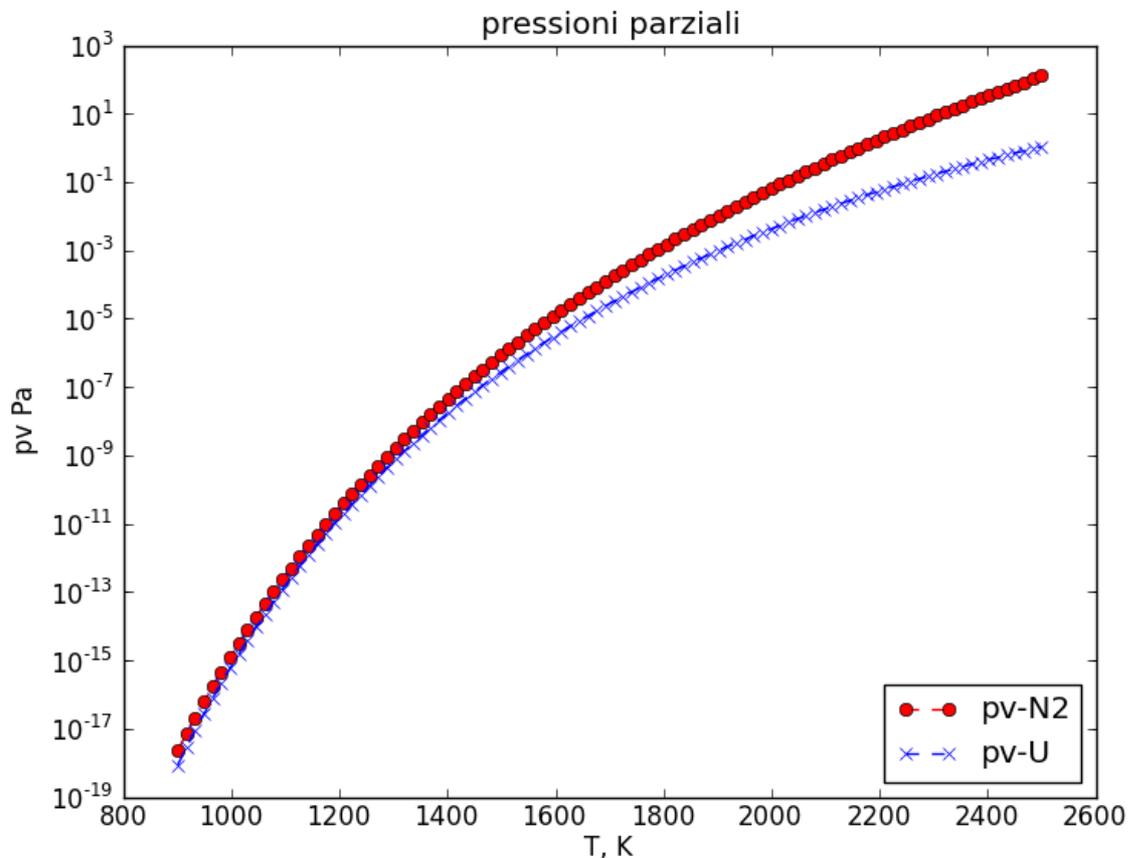


Fig. 7 Pressioni parziali dei vapori di azoto ed uranio in funzione della temperatura generate dal nitruro d'uranio.

Nel combustibile si hanno processi di diffusione:
dell'azoto nel nitruro:

$$D_{N,UN} = 2.252 * 10^{-5} p^{0.4134\xi} (0.737 + 2.179 * 10^{-4} * T) \exp\left(-\frac{19214.7}{T}\right) \quad (5)$$

dove p è la pressione parziale dell'azoto in kg/cm²; ξ in μm dimensione dei grani, T temperatura assoluta in K, D coefficiente di diffusione dell'azoto N nel nitruro di Uranio UN in cm²/s.

dell'uranio nel nitruro :

$$D_{U,UN} = 2.21510^{-11} p^{0.6414} \exp\left(-\frac{7989.3}{T}\right) \quad (6)$$

Il rapporto tra i coefficienti di diffusione del plutonio e dell'uranio nel nitruro di uranio e nei nitrucci misti $U_xPu_{(1-x)}N$ è compreso tra 5 e 6.

In figura 8 si riportano come variano i *coefficienti di diffusione per l'uranio e il plutonio* secondo le precedenti correlazioni con i coefficienti di tabella 9 .

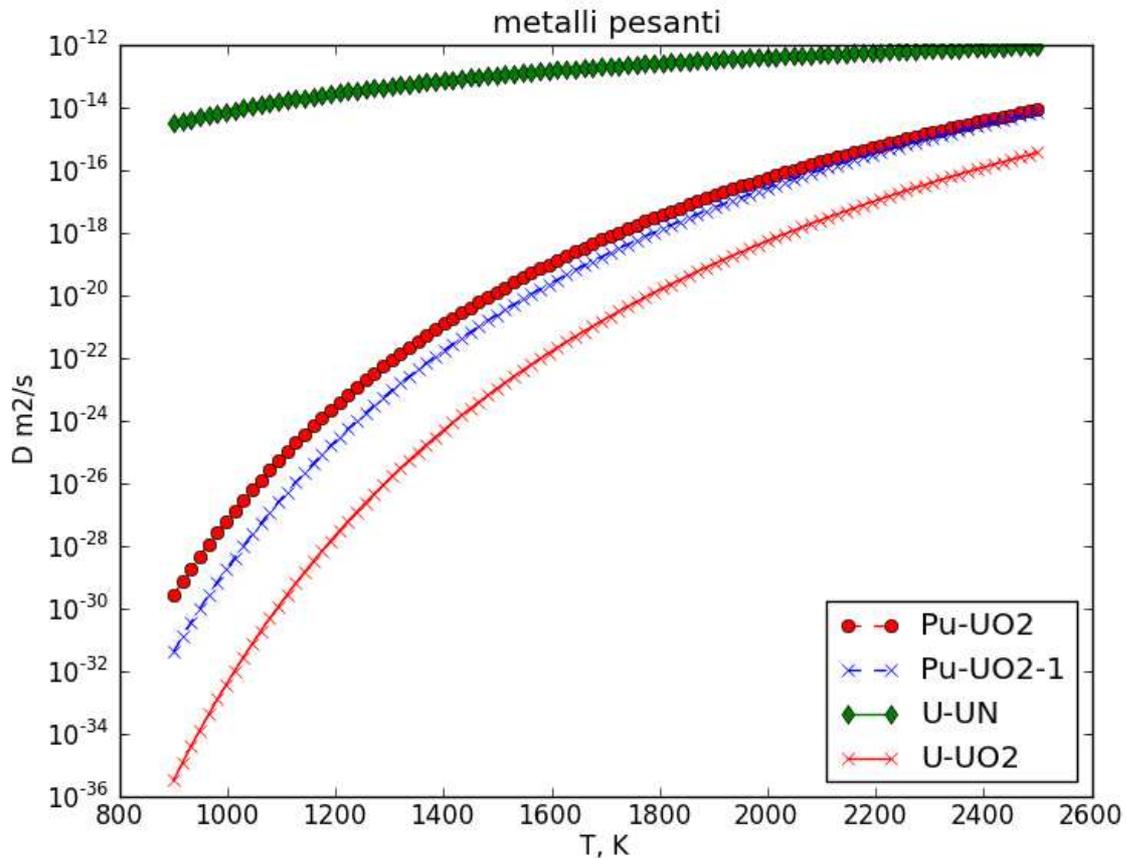


Figura 8 Coefficienti di diffusione per il plutonio e l’uranio nei combustibili in funzione della temperatura.

Si osserva l’elevata diffusività dell’uranio nel nitruro di uranio.

Per la diffusione dello Xenon, sempre Olander [16] (pag. 206) fornisce i dati di tabella 10:

Tabella 10: Coefficiente di diffusione dello Xenon nell’ossido d’uranio UO_2 : Coefficienti per la relazione di Arrhenius

Fattore pre esponenziale D_0 m^2/s	energia di attivazione E_a $kJ/mole$	fonte
$2.1 \cdot 10^{-8}$	380	Cornell, 1969

Per quanto riguarda i coefficienti effettivi di diffusione dell’elio in m^2/s nell’ossido d’uranio e considerati da Federici et al [35] questi sono espressi dalle relazioni:

$$D_{He-UO_2} = 8.87 \cdot 10^{-14} \exp\left(-\frac{17505.9}{T}\right) \quad (3)$$

$$D_{He-UO_2} = 1.405 \cdot 10^{-12} \exp\left(-\frac{17505.9}{T}\right) \quad (4)$$

Quest'ultima rappresenta un limite superiore per i dati associati ai coefficienti di diffusione. La temperatura è espressa in K come i valori numerici riportati negli argomenti degli esponenziali.

Ronchi et al. [36] propongono la correlazione:

$$D_{He-UO_2} = 8.0 * 10^{-7} \exp\left(-\frac{46000}{RT}\right) \quad (5)$$

con l'energia di attivazione in cal/mol ed $R=1.897$ cal/(mol*K).

Per quanto riguarda il cesio nell'ossido d'uranio, secondo Walker [37] questo si comporta come lo Xenon a temperature maggiori di 1200°C. I coefficienti di diffusione effettivi del cesio in ossido 'uranio in m²/s riportati da Walker sono:

Per l'intervallo di temperatura 1200 -1900 °C

$$D_{Cs-UO_2} = 1.9 * 10^{-12} \exp\left(\frac{-182000}{RT}\right) \quad (6)$$

Per l'intervallo di temperatura 1200 -1570 °C

$$D_{Cs-UO_2} = 2.5 * 10^{-13} \exp\left(-\frac{175000}{RT}\right) \quad (7)$$

In queste relazioni l'energia di attivazione è espressa in J/mol, T in K ed $R=8.314$ J/(mol*K).

In figura si riporta come varia il coefficiente di diffusione per alcuni prodotti di fissione gassosi in funzione della temperatura sulla base delle precedenti correlazioni. Si osserva l'elevato coefficiente di diffusione per lo xenon.

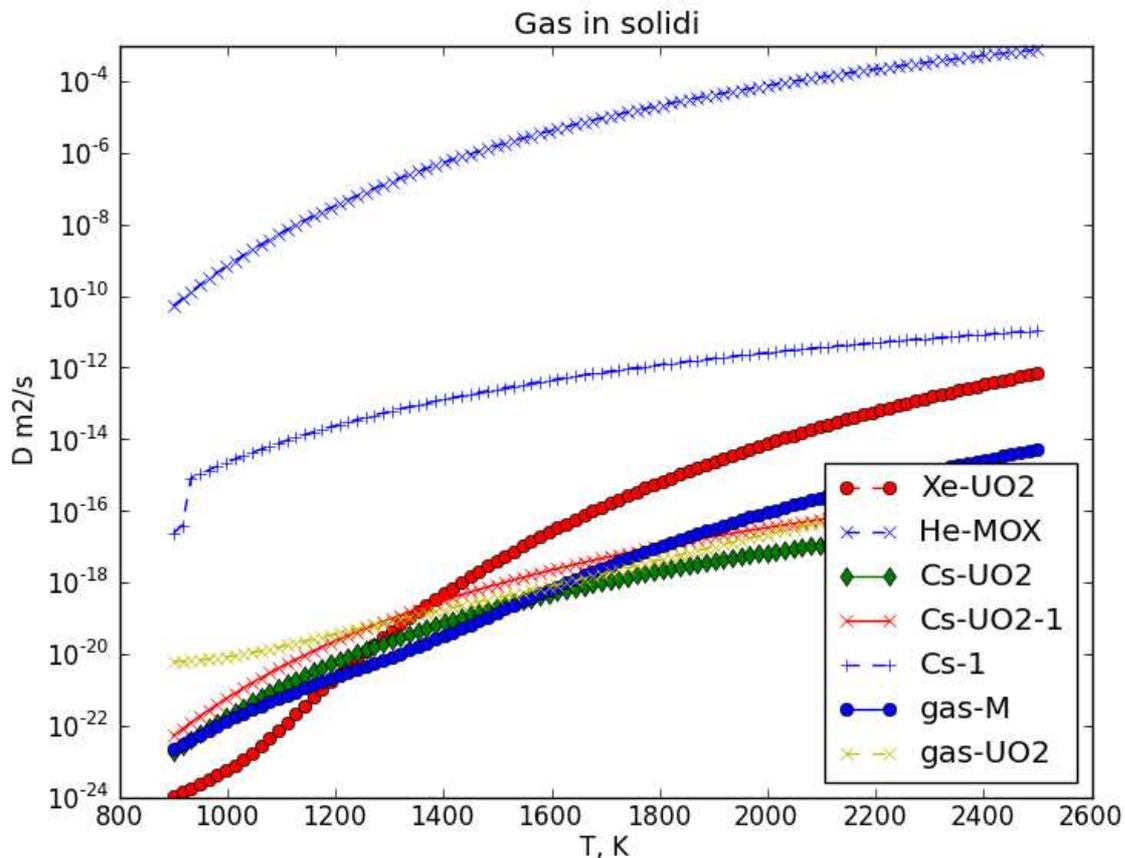


Figura 9 Coefficienti di diffusione di alcuni prodotti di fissione volatili in combustibili ceramici e metallici (Xeno,elio, Cesio, gas (G) in matrici metalliche M)

Nei codici per lo studio delle prestazioni termo-meccaniche dei combustibili nucleari il trasporto diffusivo dei gas è rilevante. L'interazione tra produzione e diffusione dei gas, dei difetti con la temperatura porta a relazioni più complesse nella descrizione dei coefficienti di diffusione. Per esempio nel codice FEAST-OXIDE [38] sono considerate le seguenti correlazioni per i coefficienti di diffusione nel combustibile irraggiato nei reattori veloci:

$$D_g = 7.6 * 10^{-10} \exp\left(-\frac{35000}{T}\right) + \left[2.3 * 10^{-20} \exp\left(-\frac{15000}{T}\right) + 3 * 10^{-26}\right] R$$

con D_g in m^2/s , R densità di potenza in W/kg , T in K oppure:

$$D_g = 7.6 * 10^{-10} \exp\left(-\frac{35000}{T}\right) + \left[2.3 * 10^{-20} \exp\left(-\frac{15000}{T}\right) + 5 * 10^{-25}\right] R$$

Sempre nello stesso codice i coefficienti di diffusione utilizzati per l'ossigeno, il plutonio e per il cesio in m^2/s , ai fini dello studio della redistribuzione delle concentrazioni sono rispettivamente:

$$D_o = 1.39 * 10^{-6} \exp\left(-\frac{9128}{T}\right)$$

$$D_{Pu} = 0.34 * 10^{-4} \exp\left(-\frac{55351}{T}\right)$$

$$D_{Cs} = D_1 + D_2 + D_3$$

con:

$$D_1 = 7.6 * 10^{-10} \exp\left(-\frac{6.95 * 10^4}{RT}\right)$$

$$D_2 = S^2 J_v c_v^0$$

$$S = 3.45 * 10^{-10} \text{ m}$$

$$J_v = 10^{13} \exp\left(-\frac{5.48 * 10^4}{RT}\right)$$

$$R = 1.987 \text{ cal}/(\text{mol} * \text{K})$$

$$c_v^0 = \frac{\alpha_s S^2 + ZV_0}{2Z} \left[\sqrt{1 + \frac{4KZ}{J_v(\alpha_s S^2 + ZV_0)}} - 1 \right]$$

α_s intensità dei pozzi dei difetti,

$Z=2$ numero dei siti che circondano un difetto

$K=10^4$ rateo di generazione dei difetti

$$V_0 = \exp\left(-\frac{5.52 * 10^4}{RT}\right)$$

$$D_3 = 2 * 10^{-40} F$$

F rateo di fissione in fissioni/($\text{m}^3 * \text{s}$)

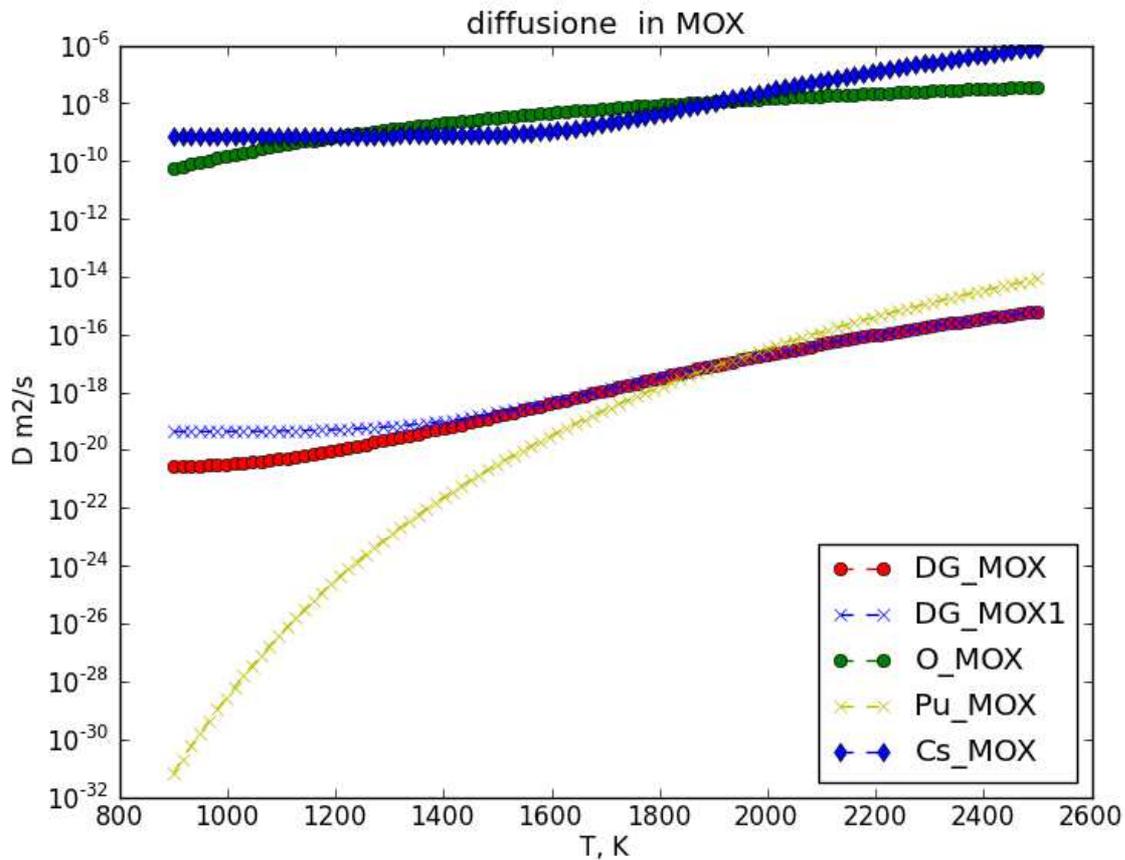


Figura 10 Coefficienti di diffusione in combustibili ad ossidi misti (Gas , ossigeno O, plutonio, Pu, Cesio Cs)

Diffusione dei gas di fissione nei combustibili metallici

Secondo Gruber e Kramer i *gas di fissione* in combustibili metallici (U-19 Pu-10 Zr) presentano i coefficienti di diffusione in m²/s espressi dalle relazioni:

$$D_g = \begin{cases} 1.0 * 10^{-4} \exp\left(-\frac{52000}{RT}\right) & \text{per } T < T_6 \\ 0.3 * 10^{-8} \exp\left(-\frac{28000}{RT}\right) & \text{per } T \geq T_6 \end{cases}$$

dove:

D_g è il coefficiente di diffusione dei gas in m²/s;

T è la temperatura in K

R=1.987cal/(mol*K)

T₆=923 K temperatura di transizione tra la fase β e la fase γ del combustibile metallico

Diffusione di specie chimiche in strati ossidati ed in materiali di guaina

Alcuni dati di diffusività D sono reperibili nel capitolo 15 del documento INEEL/EXT-02-00589-Rev 0, Vol 4 [26]

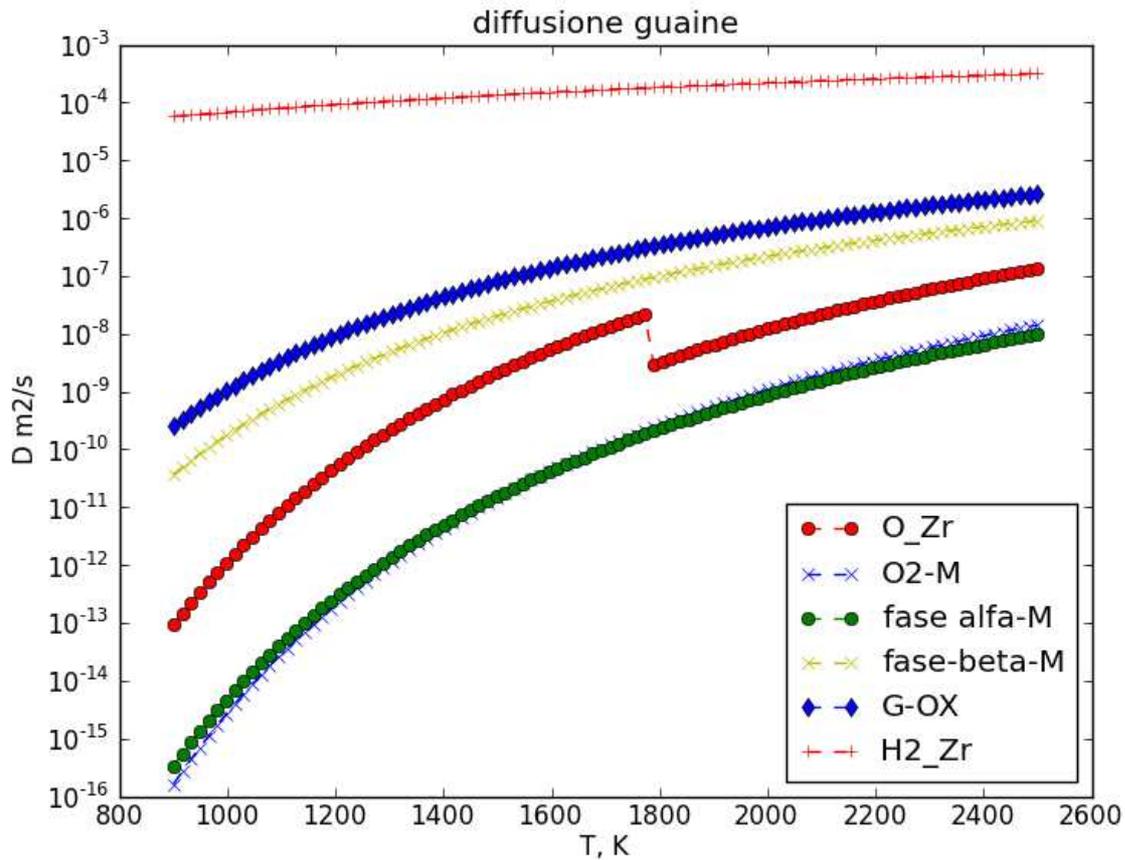


Figura 11 : Coefficienti di diffusione di specie chimiche gassose in guaine metalliche anche ossidate (Ox)

Diffusione dell' ossigeno in strati di ossidi

In presenza di uno strato di ossido quale per esempio dello di zirconio, l'ossigeno diffonde secondo le correlazioni:

$$D_{O,Ox} = 75.0 * 10^{-4} \exp\left(-\frac{22600}{T}\right) \text{ per } T < 1773 \text{ K e } D_{O,Ox} \text{ in } m^2/s.$$

Per temperature maggiori si ha:

$$D_{O,Ox} = 20 * 10^{-4} \exp\left(-\frac{24000}{T}\right)$$

Sempre il coefficiente di diffusione dell'ossigeno in *guaine metalliche* più o meno ossidate può descritto con le correlazioni:

$$D_{O,M} = 4.1 * 10^{-4} \exp\left(\frac{-25700}{T}\right)$$

o

$$D_{O,Ox} = 8.67 * 10^{-4} \exp\left(-\frac{40495}{RT}\right)$$

$$D_{O,\alpha M} = 1.54 * 10^{-4} \exp\left(-\frac{48020}{RT}\right)$$

$$D_{O,\beta M} = 0.263 * 10^{-5} \exp\left(-\frac{28200}{RT}\right)$$

dove D è in m²/s; R=1.987 cal/(mol*K), T tra 1273 K e 1798 K. L'energia di attivazione in queste correlazioni è espressa in cal/mole.

Per T tra 1798 e 2098 K la diffusività nello strato di ossido dello zircalloy è data da:

$$D_{O,ox} = 0.47 * 10^{-5} \exp\left(-\frac{25803}{RT}\right)$$

5.3.2 Coefficienti di diffusione nel piombo liquido

I fenomeni di trasporto diffusivo di specie chimiche sono rilevanti nei liquidi a bassa velocità o quasi stagnanti. Per quanto riguarda i coefficienti di diffusione in piombo liquido le specie chimiche di interesse riguardano i gas di fissione e non, gli elementi chimici che seguono da processi corrosione / dissoluzione.

Alcuni dati sono sistematizzati nel cap. 3 del manuale elaborato dall' OECD/NEA [39] e qui riportati.

Uno studio relativamente recente sulla diffusività ed anche solubilità dell'ossigeno nel piombo liquido e nella lega eutettica piombo – bismuto è dovuto a Ganesan et . al [40]. In questo studio si riporta una interessante review della letteratura con diverse correlazioni per la diffusività dell'ossigeno in piombo insieme alla metodologia di misura e il tipo di cella elettrochimica utilizzata. In questo tipo di esperimenti lo scopo è valutare, nella correlazione di Arrhenius, il fattore pre esponenziale D₀ e l'energia di attivazione E_a. In particolare interessa l'ossigeno per l'elevata attività termochimica che induce.

Importante è l'**energia di attivazione del processo di diffusione E_a**. Per esempio il coefficiente di diffusione dell'ossigeno in piombo fuso in cm²/s nell'intervallo di temperatura 973 K - 1373 K, riportato da Adamov [20] è :

$$D_{O,Pb} = 6.6 * 10^{-5} \exp\left(-\frac{16158}{RT}\right)$$

con $R=8.314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$, $E_a = 16158 \text{ J}/\text{mol}$, $D_0 = 6.6 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$

Naturalmente interessano i coefficienti di diffusione delle specie chimiche gassose e non (prodotti di fissione come il trizio, l'elio, iodio, prodotti di corrosione) presenti in soluzione nel refrigerante e nelle matrici solide di permeazione (guaine degli elementi di combustibile)

Ganesan et al. [40] propone per il fattore pre - esponenziale la correlazione:

$$\log(D_0) = -2.554 - \frac{2384}{T}$$

con T in K e D_0 in cm^2/s nell'intervallo di temperatura 818 K 1061 K.

In tabella 11 si riportano per l'ossigeno in piombo i coefficienti misurati con diverse tecniche

Tabella 11: Diffusività dell'ossigeno in piombo liquido: correlazioni: $D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$

$D_0 \text{ cm}^2/\text{s}$	$E_a \text{ J}/\text{mol}$	Tmin K	Tmax K	Note
$6.32 \cdot 10^{-5}$	14979	973	1173	Arcella ans Fitter (1968) Potenziostatico elettrolita solido con CSZ
$9.65 \cdot 10^{-5}$	20083	1073	1373	Honma et al. (1971) Potenziometrico cella Ir,[O]Pb CSZ, Ni,NiO,Pt
$1.44 \cdot 10^{-3}$	25941	1012	1353	Szwarc et al. , (1972), Potenziostatico cella Chromel,[O]Pb,CSZ,,aria,Pt
$1.48 \cdot 10^{-3}$	19497	1153	1408	Otsuka and Kozuka (1975) combinato potenziostatico- potenziometrico cella Nichrome, Pt,Ni,NiO, CSZ, FeO,Fe3O4,SS
$1.90 \cdot 10^{-3}$	20920	1173	1323	Charle and Osterwald (1976) potenziometrico o galvanostatico Cella Ir,[O]Pb, stab. ZrO2,aria,Pt

Per quanto riguarda il coefficiente di diffusione dell'ossigeno nel piombo liquido sono disponibili diverse correlazioni riportate in tabella 12.

Tabella 12 Coefficienti di diffusione dell'ossigeno nei metalli liquidi

liquido	Tmin °C	Tmax °C	Correlazione D in cm^2/s , R in $\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$	riferimento
Pb	700	900	$D = 6.32 \cdot 10^{-5} \exp\left(\frac{-14979}{RT}\right)$	
Pb	800	1100	$D = (9.65 \pm 0.71) \cdot 10^{-5} \exp\left(\frac{-20083 \pm 6067}{RT}\right)$	Honna, 1971

Pb	740	1080	$D = (1.44 \pm 0.45) * 10^{-3} \exp\left(\frac{-25942 \pm 2803}{RT}\right)$	Swzarc,1972
Pb	900	1100	$D = (1.48 \pm 0.6) * 10^{-3} \exp\left(\frac{-19497 \pm 10711}{RT}\right)$	Otsuka, 1975
Pb	900	1100	$D = 1.90 * 10^{-3} \exp\left(\frac{-20920}{RT}\right)$	Charle 1976
Pb	400	1000	$D = 6.6 * 10^{-5} \exp\left(\frac{-16158}{RT}\right)$	Gromov,1996
Pb-Bi	200	1000	$D = 2.39 * 10^{-2} \exp\left(\frac{-43073}{RT}\right)$	Gromov,1996

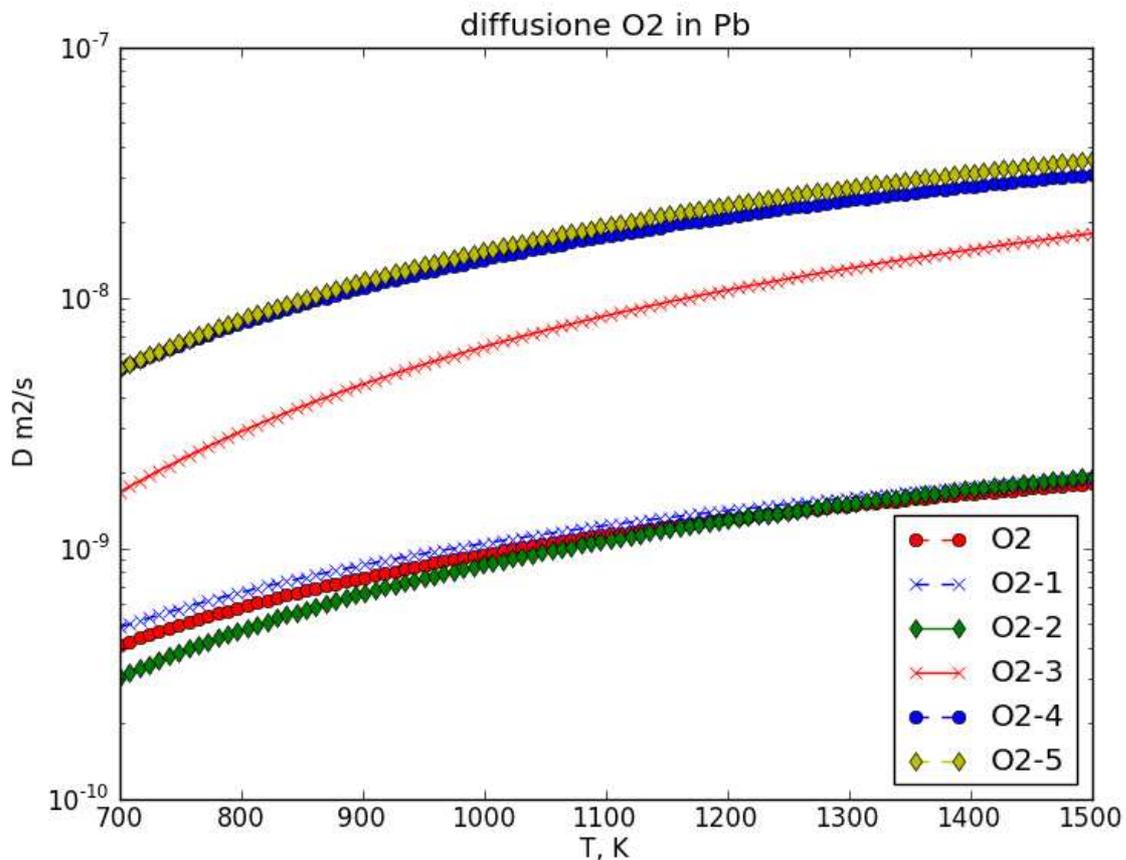


Figura 12: Coefficiente di Diffusione dell'Ossigeno in piombo (confronto tra correlazioni)

Oltre alla diffusione dell'ossigeno nel piombo interessa anche il coefficiente diffusione di altre specie chimiche, in particolare di quelle generate dai processi di corrosione. In tabella 13 si riportano i coefficienti D_0 ed E_a per il cobalto, selenio, indio e tellurio.

Tabella 13 Coefficienti di diffusione per alcuni elementi metallici in piombo liquido:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

Elemento	D_0 cm ² /s	E_a J/mol	tmin °C	tmax °C	Note
Co	4.6e-4	22154	750	1000	Robertson (1968)
Se	3.4e-4	12958	550	900	Lozovoy (1981)
In	3.1e-4	13794	450	900	Lozovoy (1981)
Tl	3.1e-4	15884	450	900	Lozovoy (1981)

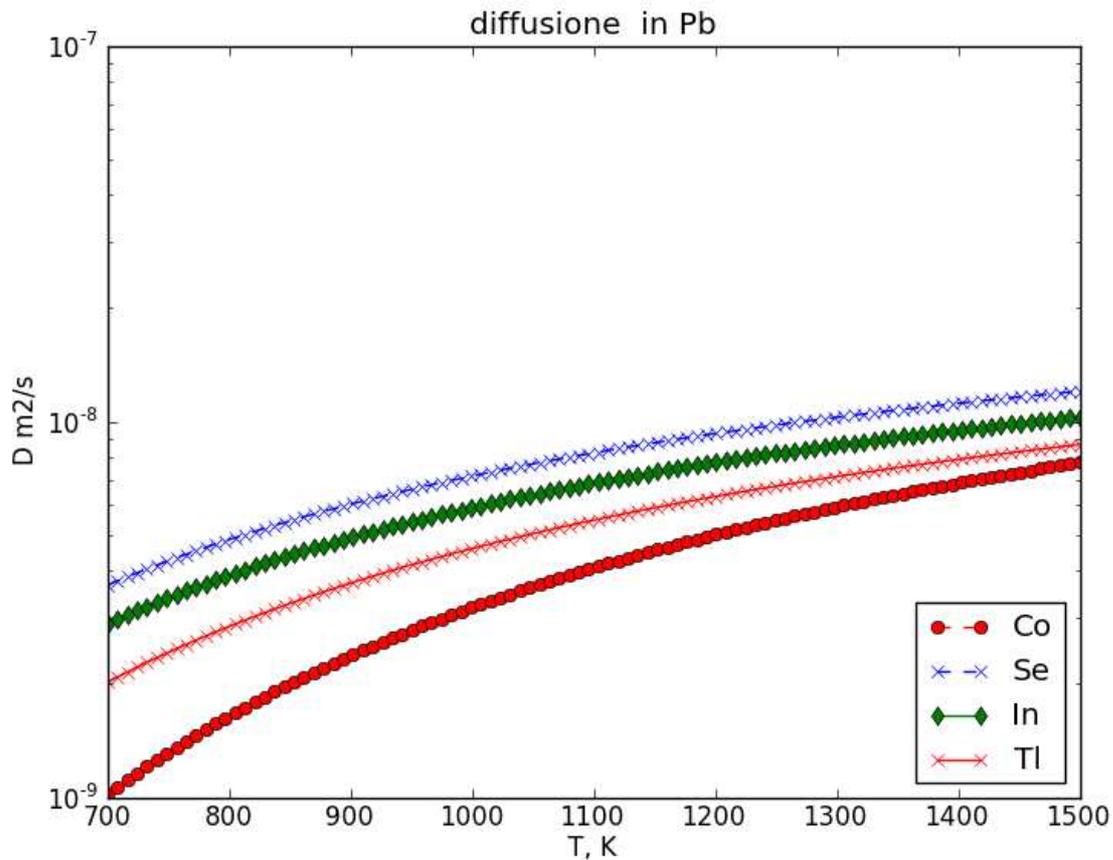


Figura 13: Coefficienti di diffusione di alcune specie chimiche in piombo.

Wang e Zhang.H [41] hanno studiato i coefficienti di *auto diffusione e diffusione interfacciale* in piombo liquido mediante una simulazione atomistica e propongono le correlazioni:

$$D_{Pb-Pb} = 5.95 \cdot 10^{-8} \exp\left(-\frac{21144}{RT}\right)$$

con $R=8.314$ J/(K*mol) e D in m²/s, mentre per la mutua diffusione di ferro in piombo propongono:

$$D_{Fe-Pb} = 4.9 \cdot 10^{-7} \exp\left(-\frac{46937}{RT}\right)$$

che approssima molto bene la correlazione di Robertson del 1968.

In assenza di dati sperimentali di riferimento e nel caso di miscele binarie una stima del coefficiente di diffusione (mutua diffusione) può essere fatto sulla base della equazione di Chapman-Enskog [42].

$$D = D_{AB} = D_{BA} = 1.8829 * 10^{-22} \frac{\left[T^3 \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \right]^{1/2}}{p \Omega_D \sigma_{AB}^2}$$

con D in m²/s, p in Pa, T in K, Ω_D integrale di collisione che si determina sulla base di dati di viscosità, M_A, M_B sono i pesi molecolari e σ_A σ_B sono i parametri di Lennard- Jones

$$\Omega_D = \frac{A}{(T^*)^B} + \frac{C}{\exp((DT^*))} + \frac{E}{\exp(FT^*)}$$

dove:

$$A=16145, B=0.14874, C=0.52487, D=0.77320, E=2.16178, F=2.43787$$

$$T^* = \frac{T}{\varepsilon / k_B}$$

ε/k_B rapporto di energia del potenziale di Lennard Jones

Il diametro collisionale può essere stimato sulla base del volume molare in m³/kmol con la:

$$\sigma = 1.18 * 10^{-9} (V_b)^{1/3}$$

$$\varepsilon / k_B = 1.21 * T_b$$

dove T_b è la temperatura di ebollizione normale in K.

Inoltre:

$$\sigma_{A,B} = \frac{1}{2} (\sigma_A + \sigma_B)$$

$$\varepsilon_{A,B} = \sqrt{\varepsilon_A \varepsilon_B}$$

Grazie a questa metodologia, per le specie rappresentative dei prodotti di fissione e sulla base dei dati di tabella :

Tabella 13a: Dati di riferimento per la stima dei coefficienti di diffusione di alcune specie chimiche gassose in piombo liquido.

Specie chimica	Peso atomico o molecolare amu	Volume molare m ³ /mol	Temperatura di ebollizione normale K	diametro collisionale m	rapporto di energia nel potenziale di Lennard-Jones K
Cesio	132.905	70.96*10 ⁻⁶	944.0		
Iodio	126.90	25.72*10 ⁻⁶	457.4	5.16*10 ⁻¹⁰	474.2
Piombo	207.19	1.826*10 ⁻⁵	2022.0		
Argon	39.948	22.56*10 ⁻⁶	87.3	3.542*10 ⁻¹⁰	93.3
elio	4.0026	4.24*10 ⁻⁶	4.24	2.551*10 ⁻¹⁰	10.22
Kripton	83.80	27.99*10 ⁻⁶	119.93	3.655*10 ⁻¹⁰	179.9
Xeno	131.30	35.92*10 ⁻³	165.1	4.047*10 ⁻¹⁰	231.0

Idrogeno	2.016	$11.42 \cdot 10^{-3}$	20.268	$2.827 \cdot 10^{-10}$	59.7
Ossigeno	32.0	$17.36 \cdot 10^{-3}$	90.18	$3.467 \cdot 10^{-10}$	106.7

Nelle figure 6a e 6b si riportano gli andamenti stimati in funzione della temperatura.

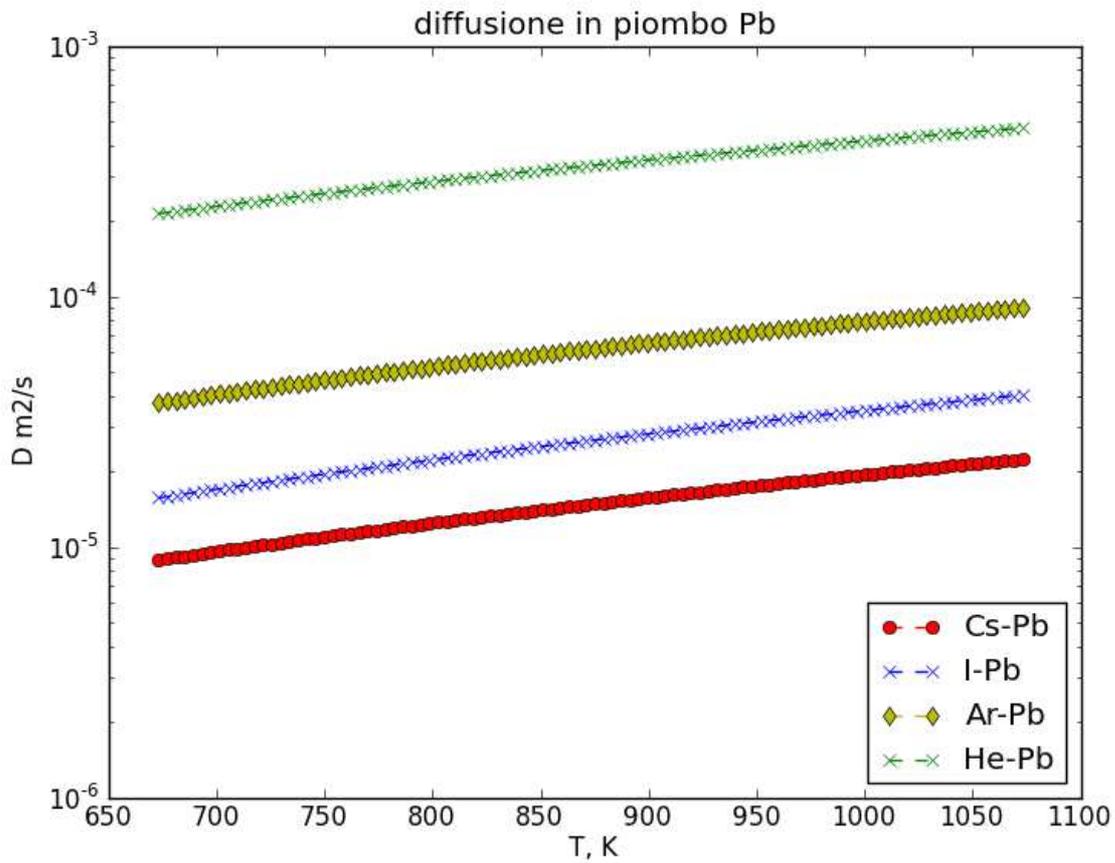


Figura 14a. Diffusione di alcune specie chimiche (Cesio, Iodio, Argon ed Elio) in Piombo (valori stimati)

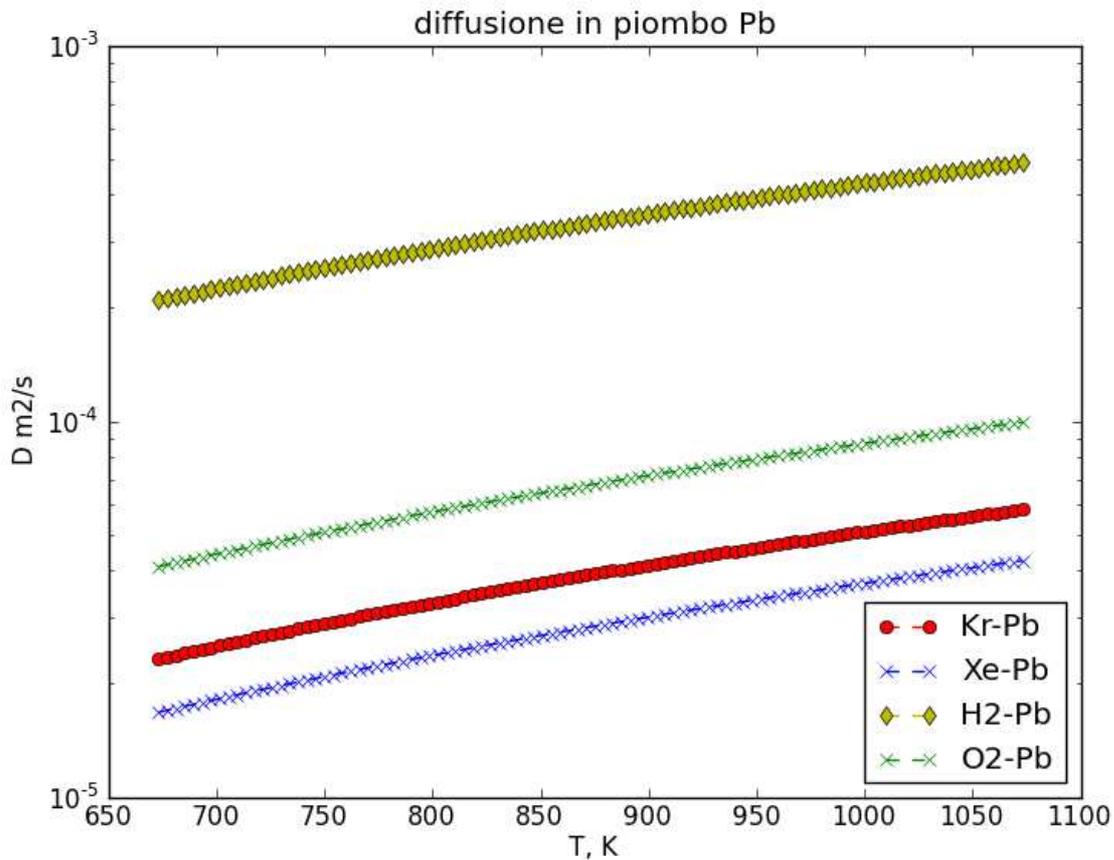


Figura 15b. Coefficienti di diffusione di alcune specie gassose (Krypton, Xenon, Idrogeno, Ossigeno) in Piombo (valori stimati).

6 Rilasci di prodotti di fissione in ambienti liquidi: equilibrio termochimico e coefficienti di partizione

I rilasci di specie chimiche gassose e non attraverso la pastiglia di combustibile ed attraverso la guaina, se questi sono integri, sono controllati dai flussi di massa dei processi di diffusione in corrispondenza delle interfacce solido-gas del volume libero e solido (guaina)- refrigerante.

Una grandezza caratteristica che permette la stima del flusso di massa è il coefficiente di trasferimento di massa k_d , espresso in m/s.

Gli atomi gassosi, nell'attraversare una parete, si solubilizzano nel materiale assumendo una concentrazione di equilibrio termochimico funzione della temperatura e della pressione parziale del gas. Si formano delle soluzioni solide e si manifestano spesso dei fenomeni di dissociazione da molecole biatomiche ad atomi.

Una specie chimica gassosa si *solubilizza* in un materiale raggiungendo delle condizioni di equilibrio termochimico con una legge del tipo:

$$C_{eq} [mol / m^3] = f(T) p^n \quad (1)$$

Per le molecole biatomiche considerazioni di equilibrio termochimico in soluzioni diluite insieme alla legge dei gas perfetti porta alla relazione:

$$C_{gas}(p, T) = S(T) p^{1/2} \quad (2)$$

dove S è detto **coefficiente di solubilità o costante di Sievert**:

$$S(T) = S_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_s}{RT}\right) \quad (3)$$

e p è la pressione parziale del gas in soluzione. C_{gas} è una concentrazione di equilibrio, ΔH_s è il calore molare di solubilizzazione.

Il **coefficiente di solubilità S** correla la concentrazione del gas disciolto con la corrispondente pressione parziale. Nel caso dell'idrogeno si ha:

$$C = S \sqrt{P_{H_2}} \quad (3a)$$

dove

- S è il coefficiente di solubilità espresso in $\text{mol}/(\text{m}^3 \text{Pa}^{0.5})$
- C è la concentrazione del gas disciolto in mol/m^3
- P_{H_2} è la pressione parziale in Pa

Poiché il trasporto diffusivo genera un flusso di permeazione J in $\text{mol}/(\text{m}^2 \text{s})$ attraverso l'unità di superficie della parete valutabile con la:

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (4)$$

Poiché la concentrazione di un gas biatomico in soluzione in un mezzo continuo monodimensionale segue la relazione (2) che introdotta nella relazione (4) che definisce il flusso di massa, si ha:

$$J = -DS \frac{\partial(\sqrt{p})}{\partial x} \quad (5)$$

Si definisce **Permeabilità del materiale P** in $\text{moli}/(\text{m}^2 \text{s} \text{Pa}^{0.5})$ il prodotto:

$$P = D * S \quad (6)$$

La (4) applicata ad una parete di spessore d , qualora l'andamento di c sia lineare si semplifica nella:

$$J = D \frac{C_H - C_L}{d} \quad (7)$$

dove:

J flusso molare in $\text{mol}/(\text{m}^2 \text{s})$

D coefficiente di diffusione in m^2/s

C_H, C_L concentrazioni molari sulle superfici della membrana mol/m^3

d spessore della membrana in m

Si tratta di una relazione molto usata nella elaborazione dei dati sperimentali.

Esprimendo le concentrazioni in termini di pressioni parziali sulle due facce della membrana si ha per il flusso permeato :

$$J = \frac{DS}{d} (\sqrt{p_H} - \sqrt{p_L}) \quad (8)$$

La permeabilità P_e risulta in generale seguire una legge del tipo::

$$P_e = DS = P_{e0} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (9)$$

con P_e in mol/(m*s*Pa^{0.5}), T in K e E_a in kJ/mol, R in kJ/(mol*K).

Naturalmente il flusso J permeato è influenzato dalla temperatura, dalle energie di attivazione e dai meccanismi di trasporto del permeato lato liquido.

In assenza di fenomeni di dissociazione chimica ed in presenza di soluzioni molto diluite di un gas in un liquido vale la *legge di Henry* e quindi la solubilità è proporzionale alla pressione parziale attraverso la costante di Henry. La solubilità è espressa con una relazione del tipo:

$$S_{1,2} = H_{1,2} p_2 \quad (10)$$

con $S_{1,2}$ in moli/dm³, p_2 in Pa.

La costante della legge di Henry $H_{1,2}$ è una misura della solubilità limite di un soluto (2) in un solvente (1) [43]. Considerando la fugacità del soluto f_2 e la sua frazione molare x_2 , la pressione parziale p_2 e la frazione molare del soluto nella fase gas y_2 si hanno le relazioni:

$$H_{1,2}(T) = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \left(\frac{f_2}{x_2} \right) = \rho k T \exp\left(\frac{\mu_2^{\infty}}{kT}\right) \quad (11)$$

$$x_2 = \frac{p_2}{c} = \frac{y_2 p}{c} \quad (12)$$

dove c è una costante di proporzionalità, μ_2^{∞} è il potenziale chimico residuo del soluto nel solvente a diluizione infinita, k è la costante di Boltzmann. Recenti strumenti teorici basati sulla dinamica molecolare consentono stimare il potenziale chimico residuo e quindi la costante di Henry. Si osserva che si ha una carenza di dati sperimentali nelle soluzioni di gas in liquidi metallici.

6.1 Alcuni dati sulla solubilità

La solubilità è spesso rappresentata considerando, per ogni temperatura la concentrazione C_s (in % peso della soluzione) che rende la soluzione satura. Sono rappresentati nella forma:

$$\ln(S_x) = A + \frac{B}{T}$$

Questa informazione è descritta con relazioni del tipo:

$$\log(C_s) = A + \frac{B}{T}$$

dove il logaritmo è con base decimale. I coefficienti A, e B dipendono dall'intervallo di temperatura sperimentato.

In tabella 14 si riportano le solubilità alla saturazione in piombo per diverse specie chimiche di interesse tecnologico.

Tabella 14 Solubilità di saturazione in *piombo liquido* in % in peso: coefficienti A e B per la

relazione: $\log(C_s) = A - \frac{B}{T}$

specie chimica	A	B	T _{min} K	T _{max} K
Ossigeno	3.266	5094	673	923
Ferro	0.34	3450	673	873
Manganese	2.02	1825	673	873
Cromo	3.74	6750	1181	
Cobalto	2.6	4400	623	923
Rame	2.72	2360	673	873
Uranio	3.921	5121	673	873
Alluminio	2.40	1992	673	823

Per quanto riguarda il nichel il logaritmo della concentrazione di saturazione è espresso con un funzione con quattro coefficienti del tipo:

$$\log(C_s) = A - \frac{B}{T} - \frac{C}{T^2} - \frac{D}{T^3}$$

nell'intervallo di temperatura 673 K sino a 973 K:

Tabella 14a: Coefficienti per il calcolo della concentrazione di saturazione per il Nichel in piombo fuso.

specie chimica	A	B	C	D
Nichel	6.1363	12602	8.4371*10 ⁶	2.0642*10 ⁹

Per il piombo liquido, in tabella 15 si riassumono alcuni dati disponibili nella letteratura aperta (Adamof, Orlov [20]).

Tabella 15: Solubilità dell'ossigeno in Piombo : correlazione $\log(S \text{ in \%O atomico}) = A - \frac{B}{T}$

A	B (K)	Tmin K	Tmax K	Note
4.53	5240	783	973	Alcock e Belford (1964)
3.87	5600	1170	1353	Szware et al. (1972)

4.30	5055	1173	1373	Charle & Osterwald (1976)
4.49	5182	1173	1323	Isecke (1977)
4.49	5170	1073	1118	Taskinen (1979)
2.07	3007	728	879	Conochie et al. (1981)
4.32	5100	815	1090	Ganesan et al. (2006)

Per quanto riguarda la solubilità dell'ossigeno in piombo, nel lavoro di Ganesan et al. sono riportate delle correlazione di tipo:

$$\log(S \text{ in \%O atomico}) = A - \frac{B}{T}$$

La solubilità in % in peso di specie chimiche presenti nei materiali strutturali in piombo liquido può essere stimata con i coefficienti riportati nella tabella 16.

Tabella 16. Coefficienti per il calcolo della solubilità di diverse specie chimiche nel Piombo liquido

elemento	A	B	Tmin C	Tmax C	ref
Ni	2.78	1000	330	1300	Tecdoc, 2002
Ni	1.3	1383	340	800	Alden, 1958
Mn	2.02	1825	327	1200	Tecdoc, 2002
Mn	3.0445	3272	474	1000	Pelzel, 1956
Mn	6.32	2690	350	800	Elliot, 1965
Co	2.60	4400	350	1650	Tecdoc, 2002
Cu	2.72	2360	327	1000	Tecdoc, 2002
Fe	0.34	3450	330	910	Tecdoc, 2002
Fe	0.34	3450	400	600	Weeks, 1969
Fe	1.824	4860	600	750	
Fe	2.53	5314	750	1300	Stevenson, 1961
α-Fe	3.67	2450	1000	1650	Ali-Khan, 1982
α-Fe	2.96	6100			Stevenson, 1961
γ-Fe	7.66	7100	1000	1650	Ali-Khan, 1982
γ-Fe	1.83	4800			Stevenson, 1961
Cr			808	1210	Venkatraman, 1988
Cr	3.74	6750	908	1210	Cr [Tecdoc, 2002] [Alden, 1958]
Cr	3.7	6720			Venkatraman, 1988
Mo	1.6	6000	800	1200	Shunk (1969)
Mo	2.92	10553.5			Brewer, 1980
W	6.55	7150	1200	1740	Shunk, 1969
Si	3.886	7180	1050	1250	TecDoc-2002
U	3.921	5121	400.0	800	TecDoc 2002
C	1.026	3850	1170	1555	TecDoc, 2002

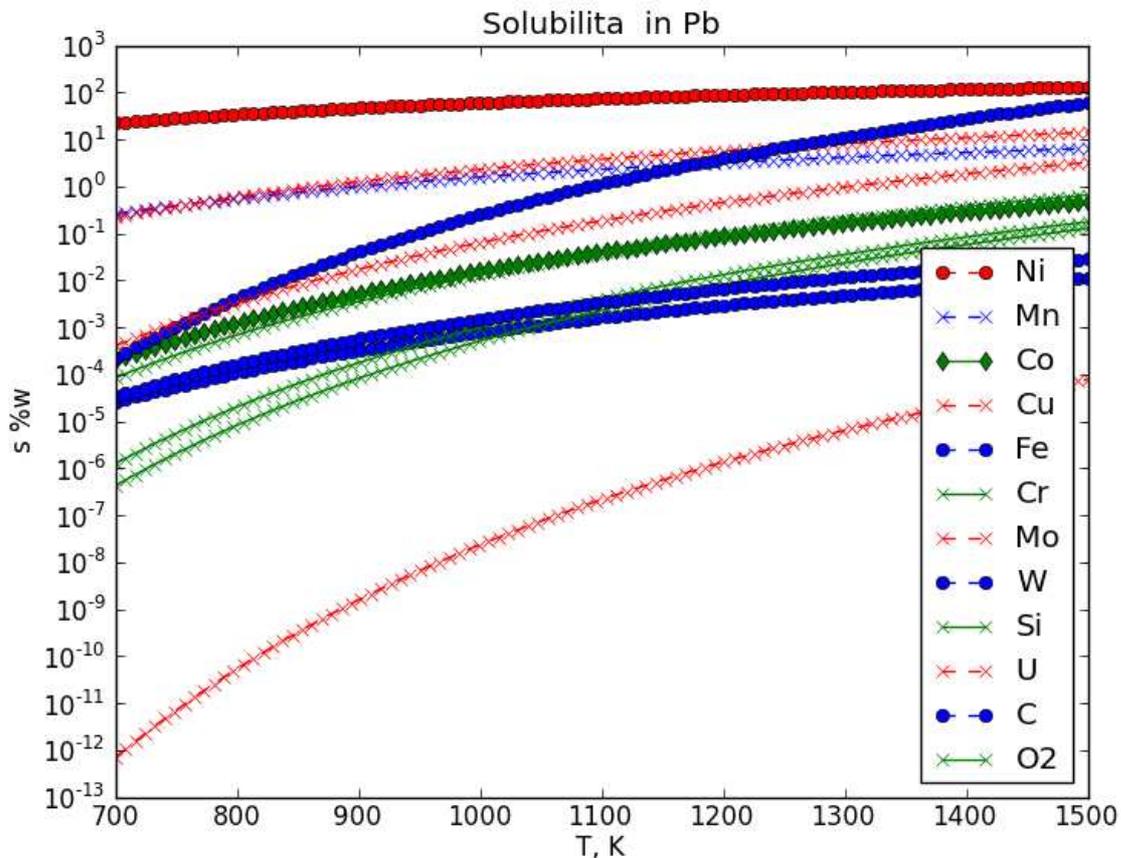


Figura 15 Solubilità di diverse specie chimiche in piombo (% wt)

Un recente studio sulla solubilità dell'idrogeno in leghe fuse ed anche in metalli liquidi puri è stato svolto da Jiang , Li and Liu [44] considerando la legge di Sievert nella forma:

$$C_H = \sqrt{\frac{P_{H_2}}{p_0}} \exp\left[-\frac{\Delta G_m^\ominus}{RT}\right]$$

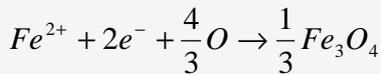
dove G_m^\ominus è la variazione dell'energia libera molare dell'idrogeno in soluzione in J/mol, T la temperatura in K, p_0 è la pressione standard pari a 0.1 MPa mentre p_{H_2} è la pressione parziale dell'idrogeno.. La concentrazione è espressa in mL/g di metallo fuso. La variazione dell'energia libera molare è fatta sulla base dei parametri di interazione binaria $L_{i,j}$ in J/mol e delle frazioni molari con relazioni del tipo:

$$\Delta G_m^{ex} = x_i x_j L_{i,j}$$

6.2 Modelli di corrosione/ dissoluzione e trasporto verso il refrigerante

Considerando una parete solida a contatto con un metallo liquido [45], si ha un trasporto di cationi metallici e di atomi di ossigeno. I processi di corrosione / ossidazione schematizzati in figura 16. Si ha la dissoluzione di atomi metallici nel refrigerante.

All'interfaccia liquido –parete si ha frequentemente la reazione elettrochimica di ossidazione per il ferro :



con formazione di magnetite e la reazione di ossido- riduzione, nel caso del piombo:

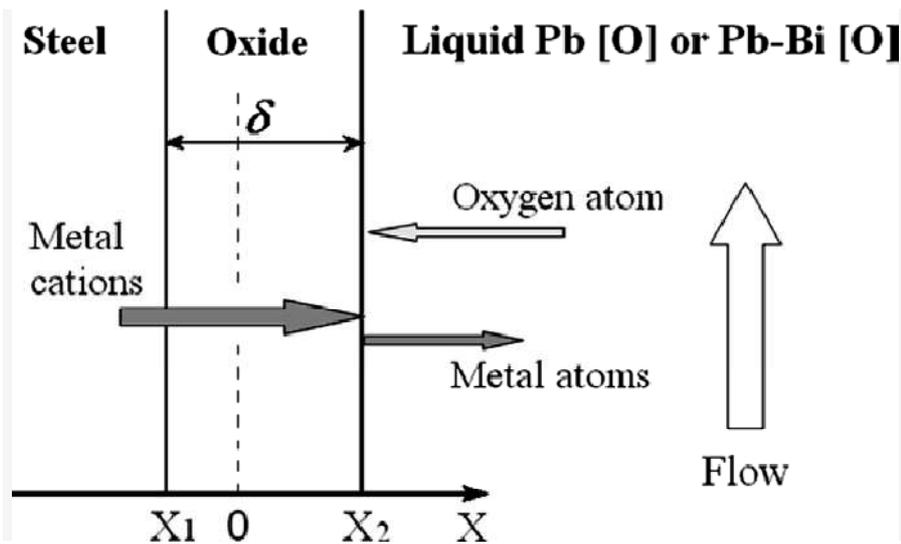
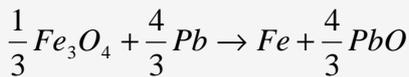


Figura. 66 Schematizzazione dei processi di corrosione/ossidazione.

Si tratta di due meccanismi in competizione nella formazione dello strato di ossido all'interfaccia. Si ha dissoluzione del ferro con trasporto da parte del refrigerante in moto. Meccanismi analoghi si possono manifestare per altre specie chimiche metalliche. Inoltre specie chimiche gassose possono fluire per permeazione. Si hanno rilevanti meccanismi di scambio di massa tra pareti e fluido in moto.

Per una generica specie chimica si considera la concentrazione in fase liquida c in kg/m^3 , la solubilità della specie chimica considerata C_s nel refrigerante in kg/m^3 ; la concentrazione all'interfaccia lato liquido c_{ll} , la concentrazione nel bulk del liquido c_{bl} , la concentrazione nel bulk del materiale solido c_{bs} , ed infine la concentrazione all'interfaccia lato solido c_{ls} .

Il bilancio della massa nella parete è descritto dalla:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \nabla J + Q = 0$$

dove:

Q termine di sorgente volumica ($\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$) associato alla presenza di reazioni omogenee e J è il flusso di massa in $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$.

In fase liquida il bilancio di massa è descritto da una legge del tipo:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \vec{u} \nabla c = \nabla(D \nabla)c + Q$$

Per ogni specie chimica i nella fase liquida l in moto con la velocità u il flusso di massa è dato dalla:

$$J_{i,l} = -D_{i,l} \nabla c_{i,l} + \vec{u} c_{i,l}$$

Nel solido s, in presenza di un rateo di corrosione/rimozione R(t), il flusso di massa per la specie i si esprime con la:

$$J_{i,s} = -D_{i,s} \nabla c_{i,s} + R(t) c_{i,s}$$

In corrispondenza dell'interfaccia si hanno fenomeni di deassorbimento e assorbimento. Siano ρ_l , ρ_s , la densità del liquido e del solido. e k_d e k_a i coefficienti di deassorbimento ed assorbimento .

In corrispondenza dell'interfaccia e in direzione normale a questa i flussi di massa sono descritti lato fase liquida e lato fase solida con le:

$$J_{i,l,l} = -\rho_l D_{i,l} \frac{\partial c_{i,l}}{\partial N} + \rho_l R c_{i,s}$$

$$J_{i,l,s} = -\rho_s D_{i,s} \frac{\partial c_{i,s}}{\partial N} + \rho_s R c_{i,s}$$

mentre processi di assorbimento/deassorbimento ,caratteristici della superficie sono descritti con la:

$$J_{i,3} = \rho_s k_d c_{i,l,s} - \rho_l k_a c_{i,l,l}$$

Le concentrazioni all'interfaccia sono descritte con delle equazioni differenziali ordinarie:

$$\frac{dc_{i,l,l}}{dt} = J_{i,3} - J_{i,l,l}$$

$$\frac{dc_{i,l,s}}{dt} = J_{i,l,s} - J_{i,3}$$

In condizioni stazionarie:

$$J_{i,l,l} = J_{i,l,s} = J_{i,3}$$

Il rateo di corrosione/trasferimento R è descritto con la:

$$R = \frac{\rho_l}{\rho_s - \rho_l \sum_i c_{i,l,l}} \sum_i D_{i,l} \frac{\partial c_{i,l}}{\partial \vec{N}}$$

ed è espresso in m/s, che si semplifica, per piccole concentrazioni, con la:

$$R = -\frac{\rho_l}{\rho_s} \sum_i D_{i,l} \frac{\partial c_{i,l}}{\partial \vec{N}}$$

Nella realtà degli impianti diverse situazioni possono presentarsi in relazione al comportamento della superficie di interfaccia.

Se questa si comporta come un semplice strato diffusivo alimentato dal solido il trasporto verso il liquido è descritto semplicemente in termini di perdita in peso con la:

$$R_{\Delta w} = -\rho_l \sum_i D_{i,l} \frac{\partial c_{i,l}}{\partial \vec{N}}$$

ovvero è il gradiente di concentrazione lato fase liquida che controlla i ratei di trasporto.

Nel caso in cui l'interfaccia oltre ad essere diffusiva è anche recessiva per cui la rimozione del solido è significativa il rateo R è valutato con la:

$$R = \frac{\rho_l}{\rho_s - \rho_l \sum_i c_{i,l,l}} \left(\sum_i D_{i,l} \frac{\partial c_{i,l}}{\partial \vec{N}} - \frac{\rho_s}{\rho_l} D_{i,s} \frac{\partial c_{i,s}}{\partial \vec{N}} \right)_l$$

e la perdita di massa è:

$$R_{\Delta w} = R \left(\rho_s - \rho_l \sum_i c_{i,l,l} \right)$$

Questi processi evolvono più o meno rapidamente per raggiungere le concentrazioni di saturazione all'equilibrio descritte, per le diverse specie chimiche, dalle solubilità.

Importanti sono, in funzione della temperatura le solubilità delle diverse specie chimiche nei refrigeranti ed anche allo stato solido. Queste concentrazioni sono importanti nello studio dei fenomeni di precipitazione (se $c > C_s$) e/o di solubilizzazione (se $c < C_s$). Una situazione stazionaria tipica si ha quando le concentrazioni in fase liquida ed in fase solida assumono le concentrazioni di equilibrio per la temperatura di esercizio.

6.3 Flussi di massa e coefficienti di trasferimento di massa

In presenza di trasporti convettivi i flussi di massa J in $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ verso la fase liquida sono stimati spesso con l'ausilio dei coefficienti di massa K_m , espressi in m/s.

Il processo diffusivo in prossimità dell'interfaccia solido liquido e lato liquido si manifesta nello strato limite. Si ipotizza un profilo lineare della concentrazione nello strato limite di spessore $\delta_{i,m}$ e si ha:

$$K_{i,m} = \frac{D_i}{\delta_{i,m}}$$

in m/s e il flusso lato liquido si esprime con la:

$$J_{i,l} = K_{i,m}(c_{i,l,l} - c_{i,b}) + Rc_{i,l,l}$$

Il coefficiente di trasferimento di massa è rappresentato, in analogia alla teoria dello scambio termico, con il numero dimensionato di Sherwood Sh con la:

$$Sh_i = \frac{K_{i,m}d}{D_i} = a Re^b Sc_i^c$$

che è una funzione del numero di Reynolds: Re :

$$Re = \frac{du}{\nu}$$

e del numero di Schmidt relativo alle diverse specie chimiche:

$$Sc_i = \frac{\nu}{D_{i,l}}$$

In tabella 14 si riportano i coefficienti a, b, c di alcune correlazioni frequentemente utilizzate nel trasporto di massa

Tabella 17: Correlazioni per il numero di Sherwood $Sh = aRe^bSc^c$

a	b	c	Ref.
0.0165	0.860	0.33	Berger and Hsu [1977]
0.0177	0.875	0.296	Silverman [1984]
0.0096	0.913	0.346	Harriott and Hamilton [1965]
0.0102	0.90	0.33	Pinczewski and Sideman [1974]

In ambienti stagnanti ovvero con trasporti convettivi trascurabili, il trasporto è puramente diffusivo. Il coefficiente di trasferimento di massa è espresso attraverso il rateo di dissoluzione α e si ha:

$$\frac{dc_i}{dt} = \alpha \lambda (c_{i,l,eq} - c_{i,l})$$

$$\lambda = \frac{A}{V}$$

dove: A è la superficie soggetta a corrosione, V è il volume di fluido coinvolto, α è il rateo specifico di dissoluzione in cm/s. La concentrazione di equilibrio corrisponde spesso alla concentrazione di saturazione alla temperatura di esercizio. La precedente relazione si integra facilmente e si ha:

$$c_{i,l} = c_{i,l,eq} [1 - \exp(-\alpha \lambda t)]$$

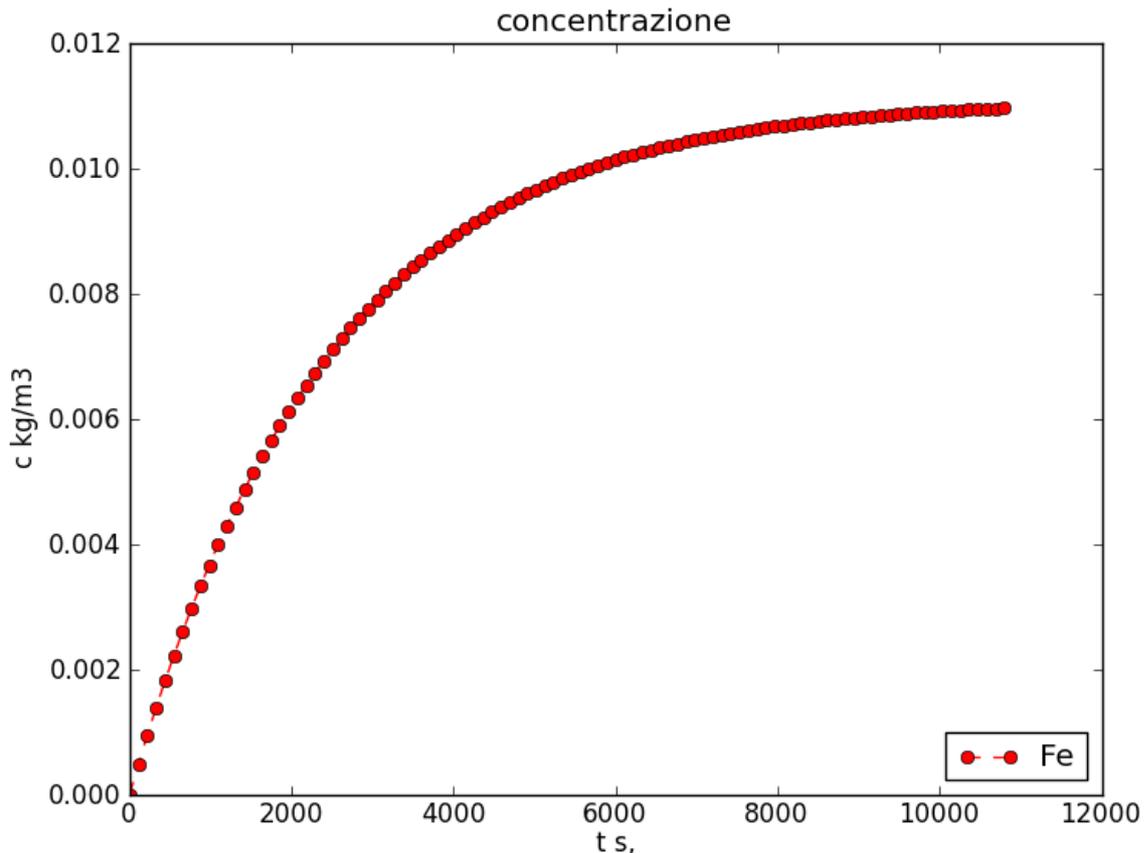


Figura 17 Evoluzione della concentrazione di una specie chimica (Ferro) in un metallo liquido stagnante (Sodio) inizialmente privo di ferro in soluzione.

Il rateo di dissoluzione α è correlato al coefficiente di diffusione con relazioni del tipo:

$$\alpha = k(D_{i,l})^n$$

o anche:

$$\alpha = 10^{\left(\frac{a+b}{T}\right)}$$

La presenza di ossigeno nei metalli liquidi comporta considerazioni di cinetica chimica e di equilibrio termochimico. I fenomeni sono dipendenti dalla concentrazione dell'ossigeno disciolto nel metallo liquido e nel caso degli acciai a contatto con **piombo** il rateo di corrosione R^* in m/s è espresso da una relazione del tipo:

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione			Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP2 – 004			0	R	64	104

$$R^* = 0.434u^{0.875} d^{-0.125} c_{O,l}^{-4/3} (1 - \alpha) \exp\left(-\frac{305797}{RT}\right)$$

dove: u è la velocità in m/s, d il diametro, $C_{O,l}$ è la concentrazione di ossigeno disciolto nel bulk, α è il rapporto tra la concentrazione del ferro nel bulk e la concentrazione del ferro nell'interfaccia di ossido alla parete, R in J/(mol*K) la costante universale dei gas e T la temperatura in K.

6.3.1 Stima dei ratei di corrosione e rilascio nell'apparecchiatura di progettata.

Le considerazioni precedenti insieme alla esemplificazione presentata da Balbaud_Celerier e Barbier [46] hanno permesso di valutare i ratei di corrosione nel circuito proposto per lo studio sperimentale dei rilasci. L'ipotesi di base è che le pareti presentino una concentrazione, per le specie solubilizzabili pari alla concentrazione C_s di saturazione in g/m^3 o in parti per milione (ppm). Si sono ipotizzate, per il piombo liquido le temperatura di 550 °C e 600 °C. Le velocità di riferimento considerate nei condotti di alimentazione sono 0.5 , 1.0 e 1.5 m/s.

Con riferimento ai dati di tabella 15 che caratterizzano il piombo liquido nella solubilizzazione del ferro degli acciai:

Tabella 18: Dati di riferimento per lo stima del trasporto del ferro nel circuito di figura 1.

Temperatura °C	600	550
viscosità cinematica del piombo m^2/s	$1.545 \cdot 10^{-7}$	$1.65 \cdot 10^{-7}$
coefficiente di diffusione del Fe in piombo liquido m^2/s	$1.15 \cdot 10^{-9}$	$9.67 \cdot 10^{-10}$
Concentrazione di saturazione C_s (solubilità) del Fe in g/m^3 (ppm)	25.1 (2.44)	14.5 (1.41)

e per un diametro $d= 10$ mm si sono ottenuti sulla base delle correlazioni di Berger e Hau (B-H), di Silverman e di Harriot ed Hamilton (H-H) e nell'ipotesi di refrigerante pulito (concentrazione di bulk nulla) sono stati stimati i coefficienti di trasferimenti di massa (m/s) e ratei di corrosione ($\mu g/(m^2*s)$) di tabella 16a, 16b e 16c per alcune condizioni operative tipiche

Tabella 19a Stime dei coefficienti di trasferimento di massa e del rateo di corrosione.

Temperatura °C	600			600		
velocità m/s	0.5			1.0		
correlazioni	B_H	Silverman	H-H	B_H	Silverman	H-H
coefficiente di trasferimento di massa m/s	$7.2 \cdot 10^{-5}$	$7.7 \cdot 10^{-5}$	$7.9 \cdot 10^{-5}$	$1.3 \cdot 10^{-4}$	$1.4 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^{-4}$
rateo di corrosione massimo $\mu g/(m^2*s)$	0.0018	0.0019	0.0020	0.0033	0.0035	0.0037

Tabella 19b Stime dei coefficienti di trasferimento di massa e del rateo di corrosione.

Temperatura °C	600			550		
velocità m/s	1.5			0.5		
correlazioni	B_H	Silverman	H-H	B_H	Silverman	H-H
		n			n	

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione NNFISS – LP2 – 004			Rev. 0	Distrib. R	Pag. 65	di 104

coefficiente di trasferimento di massa m/s	$1.9 \cdot 10^{-4}$	$2.0 \cdot 10^{-4}$	$2.2 \cdot 10^{-4}$	$5.5 \cdot 10^{-5}$	$5.7 \cdot 10^{-5}$	$6.0 \cdot 10^{-5}$
rateo di corrosione massimo $\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$	0.0047	0.0054	0.0054	0.0008	0.00083	0.00087

Tabella 19c Stime dei coefficienti di trasferimento di massa e del rateo di corrosione.

Temperatura °C	550			550		
velocità m/s	1.0			1.5		
correlazioni	B_H	Silverman	H-H	B_H	Silverman	H-H
coefficiente di trasferimento di massa m/s	$9.9 \cdot 10^{-5}$	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$1.1 \cdot 10^{-4}$	$1.4 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^{-4}$	$1.6 \cdot 10^{-4}$
rateo di corrosione massimo $\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$	0.0014	0.0015	0.0016	0.0020	0.0022	0.0024

6.4 Equilibrio termochimico e coefficienti di partizione

I prodotti di fissione volatili quali il cesio e lo iodio, i gas nobili quali lo xeno, il kripton, il trizio ecc. , in presenza di perdita dell'integrità della guaina delle barrette di combustibile sono rilasciati nel refrigerante e da questo trasportati e rilasciati nel gas di copertura del metallo liquido attraverso il pelo libero.

In questo tipo di problematica sono importanti i coefficienti di partizione delle concentrazioni del cesio, dello iodio, del trizio ecc. tra bulk del liquido e gas di copertura.

I coefficienti di partizione sono funzioni della temperatura , delle concentrazioni presenti nella piscina e nel gas di copertura. Un recente studio è dovuto a Miyahara et.altri [47]altri è fornisce dei dati per quanto riguarda il cesio e lo iodio con riferimento ad una piscina di sodio.

Il coefficiente di partizione K_d del soluto i in un solvente (per esempio il Piombo) in presenza di una interfaccia e di una atmosfera gassosa è definito con la:

$$K_{d_{i,Pb}} = \frac{\left[\frac{n_i}{(n_{Pb} + n_i)} \right]_{vap}}{x_i} = \frac{\left[\frac{p_i}{p_{Pb} + p_i} \right]_{vap}}{x_i} \quad (1)$$

dove:

x_i è la frazione molare della specie chimica i nel metallo liquido,

p_i è la pressione parziale di i

n_i è la concentrazione molare di i nell'atmosfera gassosa

n_{Pb} è la concentrazione dei vapori di metallo liquido nell'atmosfera gassosa.

In generale si applica la **legge di Raoult** considerando i *coefficienti di attività* γ e si hanno le relazioni:

$$p_{Pb} = \gamma_{Pb} x_{Pb} p_{Pb,0} \quad (2)$$

$$p_i = \gamma_i x_i p_{i,0} \quad (3)$$

dove:

γ è il coefficiente di attività,

$p_{Pb,0}$ è la pressione parziale del piombo puro alla temperatura di esercizio,

p_{i0} è la pressione del vapore della specie chimica i alla temperatura T di esercizio

Sostituendo la (2) e la (3) nella (1) si ha:

$$kd_{i,Pb} = \frac{\gamma_i P_{i0}}{(\gamma_i x_i P_{i,0} + \gamma_{Pb} x_{Pb} P_{Pb,0})} \quad (4)$$

Nel caso in cui $p_i \ll p_{Pb}$ e $x_i \ll (1-x_i)$ si ha $p_{Pb} = p_{Pb,0}$

La (4) in questo caso si semplifica nella:

$$kd_{i,Pb} = \frac{p_i}{x_i P_{Pb,0}} = \frac{\gamma_i P_{i,0}}{P_{Pb,0}} \quad (5)$$

Si pone il problema della determinazione dell'attività γ_i e più in generale della stima di $kd_{i,Pb}$ in funzione della temperatura e/o di altri parametri.

L'attività del soluto e la sua frazione molare sono correlate, grazie alla teoria di Castleman e Tang [30] con l'eccesso di energia libera di Gibbs di mixing:

$$\Delta G_i^E = \Delta G_i^M - RT \ln(x_i) = RT \ln(\gamma_i) \quad (6)$$

Dalla (6) segue:

$$\gamma_i = \exp\left(\frac{\Delta G_i^E}{RT}\right) \quad (7)$$

dove R è la costante dei gas perfetti mentre l'eccesso di energia libera parziale e molare è data da:

$$\Delta G_i^E = \Delta H_i^M - T\Delta S_i^E \quad (8)$$

dove:

ΔH_i^M è la variazione dell'entalpia molare parziale di mixing

ΔS_i^E è l'eccesso dell'entropia molare parziale di mixing

I coefficienti di attività definiti attraverso la (7) dipendono della temperatura, della variazione dell'energia libera di Gibbs. Si osserva che grazie alla (7) e alla (8) è possibile stimare kd_i .

Si tratta di una funzione che dipende dalle pressioni di saturazione della specie chimica i e del solvente oltre che da γ_i .

Questa metodologia di calcolo insieme ad indagini sperimentali di tipo termodinamico sulle miscele binarie ha portato a determinare diverse correlazioni semiempiriche aventi una struttura del tipo:

$$\log(kd_i) = A + \frac{B}{T} \quad (9)$$

dove i coefficienti A e B sono associati al sistema binario soluto-solvente considerato, all'intervallo di temperatura studiato, alla eventuale formazione di aggregati atomici gassosi (dimeri, trimeri, ecc.) In tabella 17 si riportano alcune correlazioni reperite in letteratura di potenziale interesse nei reattori veloci a metallo liquido.

Tabella 20: Correlazioni semiempiriche per il calcolo del coefficiente di partizione in condizioni di equilibrio correlazione : $\log(kd_i) = A + \frac{B}{T}$

soluto	solvente	A	B (K)	Tmin (C)	Tmax (C)	note
cesio	sodio	-1.0487	2173	450	850	Miyahara (2011)
cesio	sodio	-0.7276	2022			Castleman e Tang (1968)
iodio	sodio	-0.271	-215	450	850	Miyahara (2011)

Questa problematica è interessante per lo studio delle atmosfere gassose generate dai processi di rilascio dei prodotti gassosi da parte dei refrigeranti ed anche per risalire alle quantità solubilizzate all'interno del fluido termovettore. In questo tipo di analisi è importante la stima dei coefficienti di attività.

7. Trasporti convettivi

Si consideri un circuito e/o un volume di controllo all'interno del quale il fluido è in moto in presenza di un campo di temperatura, di pressione ed interagisce con le pareti di confinamento. Lo studio del trasporto dei gas solubilizzati o rilasciati nel fluido insieme ai prodotti di corrosione richiede l'analisi termofluidodinamica e termochimica dell'impianto. Per quanto possibile l'approccio è di tipo monodimensionale o meglio ancora con parametri concentrati associati a regioni dell'impianto (compartimenti).

7.1 Bilanci di massa per i prodotti solubilizzati trasportati.

L'impianto sia schematizzato in compartimenti o volumi di controllo. Ogni compartimento sia caratterizzato da:

- un volume di refrigerante $V_{c,i}$ in m^3
- una temperatura media del refrigerante $T_{c,i}$ in $^{\circ}C$
- una superficie di permeazione di gas nel refrigerante $A_{p,i}$ m^2
- flusso di permeazione J_i attraverso le superficie di permeazione (pareti)
- una concentrazione media del radio nuclide $C_{j,i}$
- un rateo di sorgente $S_{j,i}$ del nuclide J in V_i
- una costante di decadimento del radionuclide $J \lambda_j$
- una portata volumetrica di ingresso di refrigerante Q_{ci}
- una concentrazione di ingresso $C_{j,in,i}$

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP2 – 004	0	R	68	104

Il bilancio di massa molare per il nuclide j è dato da:

$$\frac{dC_{j,i}(t)}{dt} = -\lambda_j C_{j,i} + \frac{S_{j,i}}{V_{c,i}} - \frac{J_j A_{p,i}}{V_{c,i}} + \frac{Q_{c,i}}{V_{c,i}} (C_{j,i-1} - C_{j,i}) \quad (1)$$

In questa equazione il primo membro rappresenta il rateo di accumulo del nuclide j nel compartimento i. Gli addendi del secondo membro rappresentano :

- il rateo di scomparsa per decadimento radioattivo j
- il tasso di formazione del nuclide nel volume del refrigerante $V_{c,i}$,
- il rateo di rimozione attraverso le pareti
- il termine di ingresso con la corrente fluida
- il termini di rimozione dal volume con la corrente in uscita.

Il tempo di residenza del refrigerante nel volume di controllo è:

$$\tau_i = \frac{V_{c,i}}{Q_{c,i}} \quad (2)$$

Introducendo la (2) nella (1) si ha:

$$\frac{dC_{j,i}(t)}{dt} = -\lambda_j C_{j,i} + \frac{S_{j,i}}{\tau_i Q_{c,i}} - \frac{J_{j,i} A_{p,i}}{\tau_i Q_{c,i}} + \frac{1}{\tau_i} (C_{j,i-1} - C_{j,i})$$

Per un sistema descritto da N compartimenti si ha un sistema di N equazioni differenziali ordinarie da accoppiare con i modelli (di tipo algebrico) che descrivono i termini $S_{j,i}$, $J_{j,i}$

Sulla base del campo di temperatura, nel modello possono essere incorporati dei modelli fenomenologici che descrivono i processi specifici di precipitazione e/o solubilizzazione.

8. Trasporto diffusivo in lamine, guaine

Il trasporto diffusivo in una lamina, in una guaina, è caratterizzato dalla permeazione di una specie chimica attraverso la parete. Un modello diffusivo semplice, monodimensionale è stato recentemente utilizzato per l'analisi di misure di permeazione di idrogeno [48] in lamine di Nichel. Il flusso di permeazione $J_{perm}(t)$ è valutato con la prima legge di Fick:

$$J_{perm}(t) = -D \left[\frac{\partial c(x,t)}{\partial x} \right]_{x=L}$$

dove $c(x,t)$ è la concentrazione dell'idrogeno alla distanza x dalla superficie della parete e all'istante t. le distanze $x=0$ ed $x=L$ indicano le superfici della parete ed L lo spessore della lamina.

La distribuzione della concentrazione nella parete $c(x,t)$ in condizioni transitorie è descritta dall'equazione 1D di diffusione:

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2}$$

la cui soluzione dipende dalle condizioni iniziali nell'istante $t=0$ e dalle condizioni al contorno spesso espresse con le:

$$F = \left[k_u c^2 - D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) \right]_{x=0}$$

$$\left[k_d c^2 + D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) \right]_{x=L} = 0$$

dove F è il flusso della specie chimica assorbito dall'interfaccia, k_u e k_d coefficienti di ricombinazione alle interfacce.

Per la soluzione numerica è disponibile il metodo di Crank-Nicolson (implicito del secondo ordine) che risolve in sistema:

$$\frac{c_i^{t+1} - c_i^t}{\Delta t} = \frac{D}{2(\Delta x)^2} \left[(c_{i+1}^{t+1} - 2c_i^{t+1} + c_{i-1}^{t+1}) + (c_{i+1}^t - 2c_i^t + c_{i-1}^t) \right]$$

Le concentrazioni nella prima cella dell'estremità sinistra ($i=1$) e nell'ultima cella ($i=n$, cella di destra) sono calcolate con le:

$$c_1^{t+1} = \frac{D}{2k_u \Delta x} + \frac{1}{2} \sqrt{\left(\frac{D}{k_u \Delta x} \right)^2 + \frac{4Dc_2^t}{k_u \Delta x} + \frac{4F}{k_u}}$$

$$c_n^{t+1} = \frac{D}{2k_d \Delta x} + \frac{1}{2} \sqrt{\left(\frac{D}{k_d \Delta x} \right)^2 + \frac{4Dc_{n-1}^t}{k_d \Delta x}}$$

Stima del flusso di permeazione $J_{j,i}$

La parete del generico compartimento è assimilata ad una membrana di spessore L e coefficiente di diffusione D . Si segue l'approccio utilizzato da Sharma et. al.[49] nella misura della permeazione di idrogeno.

Il flusso di permeazione segue dalla prima legge di Fick:

$$J_{\text{permeazione}}(t) = -D \left[\frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \right]_{x=L}$$

dove $C(x,t)$ è la concentrazione nella parete in x e nell'istante t .

Lo studio della concentrazione nella parete segue dallo studio dell'equazione della diffusione:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2}$$

con le condizioni al contorno:

$$F = \left[k_u C^2 - D \frac{\partial C}{\partial x} \right]_{x=0}$$

$$0 = \left[k_d C^2 - D \frac{\partial C}{\partial x} \right]_{x=L}$$

dove k_u e k_d sono i coefficienti di ricombinazione della specie atomica in corrispondenza delle due superfici $x=0$ ed $x=L$

Lo studio numerico può essere effettuato con metodi alle differenze finite tipo il metodo di Crank-Nicolson (metodo implicito del secondo ordine)

Si ha:

$$\frac{C_i^{t+1} - C_i^t}{\Delta t} = \frac{D}{2(\Delta x)^2} \left[(C_{i+1}^{t+1} - 2C_i^{t+1} + C_{i-1}^{t+1}) + (C_{i+1}^t - 2C_i^t + C_{i-1}^t) \right]$$

$$C_1^{t+1} = -\frac{D}{2k_u \Delta x} + \frac{1}{2} \sqrt{\left(\frac{D}{k_u \Delta x} \right)^2 + \frac{4DC_2^t}{k_u \Delta x} + \frac{4F}{k_u}}$$

$$C_n^{t+1} = -\frac{D}{2k_d \Delta x} + \frac{1}{2} \sqrt{\left(\frac{D}{k_d \Delta x} \right)^2 + \frac{4DC_{n-1}^t}{k_d \Delta x}}$$

Conclusioni

L'analisi delle interazioni tra i prodotti di fissione e il refrigerante a partire dallo studio delle leggi di formazione nel combustibile (rese da fissione) ha permesso di mettere in evidenza come lo studio dei processi di trasporto diffusivo, dei processi di solubilizzazione con metodologie teoriche aiutano a comprendere come stimare e successivamente misurare le concentrazioni, i flussi di massa e di valutare ordini di grandezza ed incertezze. Si è provveduto ad una raccolta sistematica di dati e correlazioni sui coefficienti di diffusione, sulla solubilità di specie chimiche in matrici solide e

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP2 – 004	0	R	71	104

liquide. Si sono considerate le più recenti ricerche finalizzate ad approfondire e modellizzare i meccanismi di trasporto di massa (diffusione) in presenza di metalli liquidi.

Lo studio svolto ha permesso di :

- a) rivedere il progetto svolto nel precedente PAR alla luce del progetto europeo BRIDGE con la conclusione dell'importanza dell'acquisire la strumentazione e le competenze nella misura di specie chimiche in traccia con spettrometri di massa e/o gascromatografi sfruttando la tecnologia del desorbimento termico;
- b) di utilizzare in modo sistematico il linguaggio di programmazione ad oggetti Python per confrontare correlazioni e modelli e per risolvere le problematiche del trasporto diffusivo nelle pastiglie di combustibile e nelle guaine;
- c) di valutare le rese di fissione utilizzando il modello di Wahl presentato dalla IAEA nel riferimento
- d) di confrontare i coefficienti di diffusione di gas di fissione in matrici solide, e liquide (piombo)
- e) di caratterizzare le solubilità di diverse specie chimiche in piombo liquido e di stimare i coefficienti di diffusione per iodio e cesio in piombo liquido utilizzando la metodologia di Chapman-Enskog
- f) di formulare un modello a parametri concentrati per lo studio del trasporto di specie chimiche non reagenti ed in soluzione in sistemi con sviluppo prevalentemente monodimensionale

Riferimenti bibliografici

1. K. Lassmann, H. Benk, Numerical algorithms for intragranular fission gas release, Journal of Nuclear Materials 280 (2000) 127-135
2. www.f-bridge.eu
3. Paul Chan, UNENE Fuel Engineering Course, Part 4 Fuel Chemistry, University Network of Excellence in Nuclear Engineering
4. Aydin Karahan, Nathan C. Andrews, Extended fuel swelling models and ultra high burn-up fuel behavior of U-Pu-Zr metallic fuel using FEAST-METAL, Nuclear Engineering and Design 258(2013) 26-34
5. P. Van Uffelen et. al, Multiscale modelling for the fission gas behaviour in the Transuranus code, Nuclear Engineering and Technology, vol. 43, n.o 6, 2011
6. A. Schubert et al., Extension of the Transuranus burn-up model, Journal of Nuclear Materials 376 (2008), 1-10
7. G. De Angelis, M. De Salve, Progetto concettuale e studio di fattibilità di una apparecchiatura sperimentale per la caratterizzazione del rilascio e migrazione dei prodotti di fissione in un sistema LFR. Specifica di prova, NNFISS – LP3 – D3.B
8. IAEA, Compilation and evaluation of fission yield nuclear data, IAEA, VIENNA, 2000, IAEA-TECDOC-1168, ISSN 1011-4289
9. P Garcia et al., Experimental investigations of irradiation induced diffusion of He and I in UO₂, F_BRIDGE Project, WP1-1, Deliverable D-111, Gennaio 2013
10. A. Aiello, A. Chiampichetti, G. Benamati, Determination of hydrogen solubility in lead lithium using sole device, Fusion Engineering and Design 81 (2006) 639-644
11. P. Garcia et al., A study of helium mobility in polycrystalline uranium dioxide, Journal of Nuclear Materials 430 (2012) 156-165

12. V. Di Marcello, S. Lorenzi, L. Luzzi, D. Pizzocri, Improvements of the Transuranus Code for Lead-Cooled Fast Reactor Analysis: ALFRED Reactor Fuel Rod Performance, Towards Nuclear Fuel Modelling in Various Reactor Types Across Europe, EC JRC, Institute for Transuranium Elements, 10-11/06/2013-Karlsruhe,Germany
13. Alamberti A. et al., European lead fast reactor – ELSY, Nuclear Engineering and Design, 241,(2011), 3470-3480
14. IAEA, Thermophysical Properties of Materials for Nuclear Engineering: a tutorial and collection of data, IAEA-THO ISBN 978-92-0-106508-7, 2008
15. G. Pastore, L. Luzzi, V. Di Marcello, P. Van Uffelen, Physics-based modelling of fission gas swelling and release in UO₂ applied to integral fuel rod analysis, Nuclear Engineering and Design 256(2013) 75-86
16. Olander D., R., Fundamental aspects of nuclear reactor fuel elements. TID-26711-P1 (1976), pag. 78 e 166
17. T. Ishii, T. Asaga, An investigation of the Pu migration phenomena during irradiation in fast reactor, J. of Nuclear Materials 294(2001) 13-17.
18. V. Di Marcello, A. Schubert, J. van de Laar, P. Van Uffelen, Revision of the Transuranus PUREDI Model, EUR 25325 EN - 2012
19. J. Zhang, P. Hosemann, S. Maloy, Model of liquid metal corrosion, Journal of Nuclear Materials 404, (2010) 82-96
20. E.O Adamov, V.V. Orlov (editors), Naturally Safe lead-cooled fast reactor for large scale nuclear power, Moscow 2001
21. Jonathan E. Guyer, Daniel Wheeler, James A. Warren, FiPy Manual, Release 3.0, NIST, Metallurgy Division and the Center for Theoretical and Computational Materials Science, Material Measurement Laboratory, August 16, 2012
22. NumPy Reference Guide, Release 1.8.0, August 2012, NumPy Community
23. SciPy, Reference Guide, Release 0.11.0, June 2012, SciPy Community
24. OECD/NEA, The public Domain DataBase on Nuclear Fuel Performance Experiments for the purpose of code development and validation, international fuel performance (IFPE)
25. U.K. Viswanathan, D.N. Sah , B.N. Rath, S. Anantharaman, Measurement of fission gas release, internal pressure and cladding creep rate, in the fuel pins of PHWR bundle of normal discharge burnup, Journal of Nuclear Materials 392 (2009) 545–551
26. SCDAP/RELAP5-3D Code Manual Vol. 4: MATPRO - A Library of Materials Properties for Light-Water Reactor Accident Analysis , INEEL/EXT-02-00589, Revision 0, 2002
27. L. Devell, K. Johansson, Specific features of Cesium chemistry and physics affecting reactor accident source term predictions, NEA/CSNI/R(94)28, August 1994
28. C.T.Walker, C. Bagger,, Mogensen, Observation on release of cesium from UO₂ fuel, Journal of Nuclear Materials, 240 (1996) 32-42.
29. A.Deane, P.E. Potter (edis.) Proceedings of the specialists workshopt on iodine chemistry in reactor safety, September 11th and 12th , 1985, AERE, Harwell (GB)
30. OECD/NEA Behaviour of iodine project, NEA/CSNI/R(2001)11, January 2012
31. A. W: Castleman, A review of the current status of research on the chemical and physical aspects of liquid-metal-cooled fast breeder reactor safety. I Fission product in sodium, BNL-1427-8
32. A.H. Booth, AECL Report CRDC-721, 1957
33. Yong-Soo Kim, Theoretical analysis of two-stage fission gas release processes: grain lattice and grain boundary diffusion, Journal of Nuclear Materials 326 (2004) 97–105
34. L. Noirot, MARGARET: A comprehensive code for the description of fission gas behavior, Nuclear Engineering and Design 241 (2011) , 2099-2118

35. Federici E., Courcelle A., Blanpain P. Cognon H., Helium production and behavior in nuclear fuels during irradiation in LWR, International LWR Fuel Performance Meeting, San Francisco, California , USA, September 30- October 3 2007
36. Ronchi C., Hiernaut J. P., Helium Diffusion in Uranium and Plutonium Oxides, vol. 235, pp. 1-12- , 2004
37. C.T.Walker,C. Bagger,M. Mogensen, Observations on the release of cesium from UO₂ fuel, Journal of Nuclear Materials 240 (1996) 32-42
38. A. Karahan, J. Buongiorno, Modelling of thermo-mechanical and irradiation behavior of mixed oxide fuel for sodium fast reactor, Journal of nuclear materials 396 (2010) 272-282
39. OECD/NEA, Handbook on Lead-bismuth Eutectic Alloy and Lead Properties, Materials Compatibility, Thermal-hydraulics and Technologies, Editions 2007, ISBN 978-92-64-99002-9
40. R. Ganessan, T. Gnanasekaran, R. S. Srinivasa, Diffusivity, activity and solubility of oxygen in liquid lead and lead-bismuth eutectic alloy by electrochemical methods, Journal of Nuclear Materials 349 (2006) 133-149.
41. Z.H Wang, H.. Chen, L.Y. Zhang, Atomistic simulation of self-diffusion and interfacial diffusion of liquid lead, Journal of Non-Crystalline Solids 358 (2012) 2906-2909
42. R.S. Broadkey, H. C. Hershey, Transport Phenomerna, Mc Graw Hill Ed. 1988
43. F. Case et al., The second industrial fluid properties simulation challenge, Fluid Phase Equilibria 236 (2005) 1-14
44. Guang-rui Jiang, Yang-xian Li, Yan Liu, Calculation of hydrogen solubility in molten alloys, Trans. Non Ferrous Met. Soc. China 21 (2011) 1130-1135
45. Jinsuo Zhang,Ning Li, Analysis on liquid metal corrosion–oxidation interactions, Corrosion Science 49 (2007) 4154–4184
46. F. Balbaud-Célérier, F. Barbier, Investigation of models to predict the corrosion of steels in flowing liquid lead alloys, J. of Nuclear Materials 289 (2001) 227-242.
47. S. Miyahara, M. Nishimura, T. Nakagori, The dependence of equilibrium partition coefficient of cesium and iodine between sodium pool and the inert cover gas on the concentration in the pool, Nuclear Engineering and Design 241 (2011) 4731 -4736
48. S.K. Sharma et al., Permeation measurements for investigating atomic hydrogen flux and wall pumping/fuelling dynamics in QUEST, Journal of Nuclear Materials 420 (2012) 83-93
49. S.K. Sharmas et al., Permeation measurements for investigating atomic hydrogen flux and wall pumping/fuelling dynamics in Quest, Journal of Nuclear Materials 420 (2012) 83-93

Allegato I

Stima dei profili di temperatura nelle pastiglie e nelle guaine con l’ausilio dei “packages” FiPy.

Script numero 1.

Questo script integra l’equazione di conduzione del calore di una pastiglia di raggio r_1 in m con generazione di calore volumetrica q_v in W/m^3 considerando le proprietà di riferimento per tre tipici combustibili nucleari: l’ossido d’uranio, di plutonio ed un ossido misto $(U,Pu)O_2$.

E imposta la temperatura sulla superficie esterna (in r_1)

L’equazione risolta è:

$$(\nabla \alpha \nabla T) + \frac{q_v}{\rho c_p} = 0$$

dove:

α è la diffusività termica, ρ la densità, c_p il calore specifico

Sono stati considerati valori costanti con la temperatura. I valori adottati per la diffusività termica sono:

MOX diffusività $\alpha = 7.87962189072e-07 \text{ m}^2/\text{s}$

UO2 diffusività $\alpha = 7.23052929699e-07 \text{ m}^2/\text{s}$

PuO2 diffusività $\alpha = 5.59033989267e-07 \text{ m}^2/\text{s}$

La temperatura di superficie è pari a $T = 973.15 \text{ K}$. La generazione volumetrica di calore è pari a $q_v = 880264376.607 \text{ W/m}^3$

Script:

```
#!/usr/bin/env python
# -*- coding: cp1252 -*-
##
# #####
# FiPy - Python-based finite volume PDE solver
#
# conduzione in geometria cilindrica con generazione volumetrica di calore

#We define a 1D cylindrical mesh
# pastiglia in m
import math
import numpy as np
def diffusivity_thermal(k,rho,cp):
    #k conducibilità termica W/(m*K)
    #rho densità kg/m3
    #cp calore specifico J/(kg*K)
    # alfa diffusività m2/s
    alfa = k/(rho*cp)
    return alfa

from fipy import *
```

dati di riferimento estratti da: IAEA-THP, 2008
 # Thermophysical properties of materials for nuclear engineering:
 # A tutorial and collection of data.

```
#MOX fuel: proprietà di riferimento
#(U0.8Pu0.2)O2
PM_MOX =271.0 # amu peso molecolare
rho_MOX = 11070.0 # kg/m3
Tm_MOX = 3023.0 #K temperatura di fusione
cp_MOX =321.0 #J/(Kg*K) a 1523 K
k_MOX = 2.8 #W/(m*K) conducibilità termica
alfal_MOX =9.1e-6 #1/ K coefficiente dilatazione termica
#diffusività termica
alfa_MOX = diffusivity_thermal(k_MOX,rho_MOX,cp_MOX)
print 'MOX diffusivita alfa =',alfa_MOX, ' m^2/s'
```

```
#proprietà di riferimento ossido Uranio UO2
PM_UO2 =270.0 # amu peso molecolare
rho_UO2 = 10963.0 # kg/m3
Tm_UO2 = 3120.0 #K
cp_UO2 = 328.0 #J/(Kg*K) a 1523 K
k_UO2 = 2.6 #J/(Kg*K) a 1523 K e densità teorica
alfal_UO2 = 9.8e-6 #1/ K coefficiente dilatazione termica
alfa_UO2 = diffusivity_thermal(k_UO2,rho_UO2,cp_UO2)
print 'UO2 diffusivita alfa =',alfa_UO2, ' m^2/s'
Tm=Tm_UO2
```

```
#proprietà di riferimento ossido di plutonio PuO2
PM_PUO2 =271.0 # amu peso molecolare
rho_PUO2 = 11440.0 # kg/m3
Tm_PUO2 = 2663.0 #K
cp_PUO2 = 344.0 #J/(Kg*K) a 1523 K
k_PUO2 = 2.2 #J/(Kg*K) a 1523 K e densità teorica
alfal_PUO2 = 6.7e-6 #1/ K coefficiente dilatazione termica
alfa_PUO2 = diffusivity_thermal(k_PUO2,rho_PUO2,cp_PUO2)
print 'PuO2 diffusivita alfa =',alfa_PUO2, ' m^2/s'
```

dati di riferimento Pastiglia

```
Ts= 973.15 # K temperatura alla superficie
print ' temperatura di superficie T=',Ts, ' K'
pl =56000.0 #W/m potenza lineare
#pastiglia piena (non forata)
r0 = 0.0 # raggio interno m
r1 = 4.5e-3 # raggio esterno m
nr = 100 # numero di mesh radiali
#generazione volumetrica di calore
Lrif =1.0 #m #lunghezza di riferimento
vol = math.pi *(r1**2)*Lrif
```

```

qv=pl/vol #generazione volumetrica di calore W/m^3
print 'qv=',qv, ' W/m^3'
# flusso termico superficie pastiglia
flux = pl/(2.0*math.pi *r1 *Lrif)
print 'flusso termico superficie pastiglia phi=',flux, ' W/m^2'

# fuel UO2
k = k_UO2 # W/(m*K)
rho = rho_UO2 # kg/m3
cp = cp_UO2 #J/(kg*K)
alfa= k/(rho*cp)
print 'UO2 alfa =',alfa, ' m2/s'

#schematizzazione geometrica pastiglia
mesh = CylindricalGrid1D(dr=(r1 - r0) / nr, nr=nr) + ((r0,))

#The solution variable is initialized to ``valueLeft``:

valueRight = Ts # °K temperatura di superficie
r = mesh.cellCenters[0]
#print r
var = CellVariable(mesh=mesh, name = "Temperatura")

#condizioni al contorno

var.constrain(valueRight, mesh.facesRight)

# esercizio stazionario : Modello per il campo di temperatura
eq = (DiffusionTerm(coeff=alfa) + qv/(rho*cp))
#soluzione modello stazionario
eq.solve(var)

T_UO2 = var
#print T_UO2

# caso plutonio
# esercizio stazionario
alfa = alfa_PUO2
cp = cp_PUO2
rho = rho_PUO2

valueRight = Ts # °K temperatura di superficie
r = mesh.cellCenters[0]
#print r
var1 = CellVariable(mesh=mesh, name = "T_PuO2")

#condizioni al contorno
var1.constrain(valueRight, mesh.facesRight)
eq = (DiffusionTerm(coeff=alfa) + qv/(rho*cp))
eq.solve(var1)

```

```
T_PUO2 = var1
# caso ossidi misti
alfa = alfa_MOX
cp = cp_MOX
rho = rho_MOX
valueRight = Ts # °K temperatura di superficie
r = mesh.cellCenters[0]
#print r
var2 = CellVariable(mesh=mesh, name = "T_MOX")
```

```
var2.constrain(valueRight, mesh.facesRight)
eq = (DiffusionTerm(coeff=alfa) + qv/(rho*cp))
eq.solve(var2)
T_MOX = var2
datamax = max(var)
print 'valore massimo UO2 =',datamax
datamax1 = max(var1)
print 'valore massimo PUO2 =',datamax1
datamax2 = max(var2)
print 'valore massimo MOX =',datamax2
#print 'temperatura di fusione Tm=', Tm, ' K'
#for i in range(len(r)):
# print T_UO2[i],T_PUO2[i], T_MOX[i]
if datamax <= Tm :
    datamax = Tm + 50.0
```

```
if __name__ == '__main__':
```

```
    import matplotlib.pyplot as plt
    plt.figure(1)
    plt.plot(r,T_UO2,'r--o',r,T_PUO2,'b--x',r,T_MOX,'g')
```

```
    plt.axis([r0, r1, Ts, datamax])
    plt.ylabel(' T K')
    plt.xlabel('r, m')
    plt.title('pl=56 kW/m, Ts=973.15 K')
    plt.text(r[10],T_UO2[10],'UO2')
    plt.text(r[30],T_PUO2[30],'PuO2')
    plt.text(r[40],T_MOX[40],'MOX')
    plt.show()
```

```
if __name__ == '__main__':
```

```
    raw_input('finished')
```

Script n.2

Considera una pastiglia cava di raggi r_1 ed r_2 . Sono imposte le temperature sulle due superfici. Risolve la stessa equazione dello script n.ro 1.

```
#!/usr/bin/env python
# -*- coding: cp1252 -*-
###
# #####
# FiPy - Python-based finite volume PDE solver
#
# conduzione in geometria cilindrica con generazione volumetrica di calore
#

#We define a 1D cylindrical mesh cilndrica cava
# pastiglia in m
import math
import numpy as np
def diffusivity_thermal(k,rho,cp):
    #k conducibilità termica W/(m*K)
    #rho densita kg_/m3
    #cp calore specifico J/(kg*K)
    # alfa diffusività m2/s
    alfa = k/(rho*cp)
    return alfa
def permeability_heat(k,rho,cp):
    #k conducibilità termica W/(m*K)
    #rho densita kg_/m3
    #cp calore specifico J/(kg*K)
    # beta permeabilità termica W*(s^1/2)/(m*K)
    beta = math.sqrt(k *rho *cp)
    return beta

from fipy import *
# dati di riferimento estratti da: IAEA-THP, 2008
# Thermophysical properties of materials for nuclear engineering:
# A tutorial and collection of data.
#MOX fuel: proprietà di riferimento

#(U0.8Pu0.2)O2
PM_MOX =271.0 # amu peso molecolare
rho_MOX = 11070.0 # kg/m3
Tm_MOX = 3023.0 #K temperatura di fusione
cp_MOX =321.0 #J/(Kg*K) a 1523 K
k_MOX = 2.8 #W/(m*K) conducibilità termica a 1523 K
alfal_MOX =9.1e-6 #1/ K coefficiente dilatazione termica
```

```
#diffusività termica
alfa_MOX = diffusivity_thermal(k_MOX,rho_MOX,cp_MOX)
print 'MOX diffusivita alfa =',alfa_MOX, ' m^2/s'
beta_MOX= permeability_heat(k_MOX,rho_MOX,cp_MOX)
print 'MOX permeabilità termica beta=', beta_MOX
```

```
#proprietà di riferimento ossido Uranio UO2
PM_UO2 =270.0 # amu peso molecolare
rho_UO2 = 10963.0 # kg/m3
Tm_UO2 = 3120.0 #K
cp_UO2 = 328.0 #J/(Kg*K) a 1523 K
k_UO2 = 2.6 #J/(Kg*K) a 1523 K e densità teorica
alfal_UO2 = 9.8e-6 #1/ K coefficiente dilatazione termica
alfa_UO2 = diffusivity_thermal(k_UO2,rho_UO2,cp_UO2)
print 'UO2 diffusivita alfa =',alfa_UO2, ' m^2/s'
beta_UO2= permeability_heat(k_UO2,rho_UO2,cp_UO2)
print 'UO2 permeabilità termica beta=', beta_UO2
```

```
#proprietà di riferimento ossido di plutonio PuO2
PM_PUO2 =271.0 # amu peso molecolare
rho_PUO2 = 11440.0 # kg/m3
Tm_PUO2 = 2663.0 #K
cp_PUO2 = 344.0 #J/(Kg*K) a 1523 K
k_PUO2 = 2.2 #J/(Kg*K) a 1523 K e densità teorica
alfal_PUO2 = 6.7e-6 #1/ K coefficiente dilatazione termica
alfa_PUO2 = diffusivity_thermal(k_PUO2,rho_PUO2,cp_PUO2)
print 'UO2 diffusivita alfa =',alfa_PUO2, ' m^2/s'
beta_PUO2= permeability_heat(k_PUO2,rho_PUO2,cp_PUO2)
print 'UO2 permeabilità termica beta=', beta_PUO2
```

```
#pastiglia
Ts= 973.15 # K temperatura alla superficie esterna
Tc= 2873.15 #K temperatura superficie interna
print ' temperatura di superficie T=',Ts, ' K'
#geometria anulare
R1 =1.0e-3 #m
R2 =4.5e-3 #m
```

```
# fuel UO2
k = k_UO2 # W/(m*K)
rho = rho_UO2 # kg/m3
cp = cp_UO2 #J/(kg*K)
alfa= alfa_UO2
print 'UO2 alfa =',alfa, ' m2/s'
```

```
pl =56000.0 #W/m potenza lineare
Tm= Tm_UO2
#pastiglia piena (non forata)
r0 = R1 # raggio interno m
```

```

r1 = R2 # raggio esterno m
nr = 100 # numero di mesh radiali
#generazione volumetrica di calore
Lrif =1.0 #m
vol = math.pi *(R2**2 -R1**2 )*Lrif
qv=pl/vol #generazione volumetrica di calore
print 'qv=',qv, ' W/m^3'
mesh = CylindricalGrid1D(dr=(r1 - r0) / nr, nr=nr) + ((r0,))

```

```

#The solution variable is initialized to ``valueLeft``:
valueLeft = Tc #°K temperatura di centro barra
valueRight = Ts # °K temperatura di superficie
r = mesh.cellCenters[0]
#print r
var = CellVariable(mesh=mesh, name = "variable")

```

```

var.constrain(valueLeft, mesh.facesLeft)
var.constrain(valueRight, mesh.facesRight)

```

#The equation is created with the :class:`~fipy.terms.diffusionTerm.DiffusionTerm` and

```

# esercizio stazionario
eq = (DiffusionTerm(coeff=alfa) + qv/(rho*cp))
#record inseriti
eq.solve(var)
#print var

```

```

#print var.value
T_UO2 = var
#print T_UO2
# caso plutonio

```

```

valueRight = Ts # °K temperatura di superficie
r = mesh.cellCenters[0]
#print r
var1 = CellVariable(mesh=mesh, name = "variable")

```

```

var1.constrain(valueLeft, mesh.facesLeft)
var1.constrain(valueRight, mesh.facesRight)

```

#The equation is created with the :class:`~fipy.terms.diffusionTerm.DiffusionTerm` and

```

# esercizio stazionario
alfa = alfa_PUO2
cp = cp_PUO2
rho = rho_PUO2
eq = (DiffusionTerm(coeff=alfa) + qv/(rho*cp))
#record inseriti
eq.solve(var1)

```

```

T_PUO2 = var1
#caso ossidi misti U-Pu
valueRight = Ts # °K temperatura di superficie
r = mesh.cellCenters[0]
#print r
var2 = CellVariable(mesh=mesh, name = "variable")

var2.constrain(valueLeft, mesh.facesLeft)
var2.constrain(valueRight, mesh.facesRight)

#The equation is created with the :class:`~fipy.terms.diffusionTerm.DiffusionTerm` and

# esercizio stazionario
alfa = alfa_MOX
cp = cp_MOX
rho = rho_MOX
eq = (DiffusionTerm(coeff=alfa_MOX) + qv/(rho_MOX*cp_MOX))
#record inseriti
eq.solve(var2)
T_MOX = var2
datamax = max(max(var), max(var1),max(var2))
print 'valore massimo =',datamax
print 'temperatura di fusione Tm=', Tm, ' K'

#for i in range(len(r)):
# print T_UO2[i],T_PUO2[i],T_MOX[i]
if datamax <= Tm :
    datamax = Tm + 50.0

if __name__ == '__main__':
# viewer = Viewer(vars=var)
# viewer.plot()
import matplotlib.pyplot as plt
plt.figure(1)
plt.plot(r,T_UO2,'r--o',r,T_PUO2,'b--x',r,T_MOX,'g-s')

# plt.axis([r0, r1, Ts, datamax])
plt.ylabel(' T K')
plt.xlabel('r, m')
plt.title('pl=56 kW/m, Ts=973.15 K, Tc=2873.15 K')
plt.text(r[10],T_UO2[10],'UO2')
plt.text(r[30],T_PUO2[30],'PuO2')
plt.text(r[40],T_MOX[40],'MOX')
plt.show()

if __name__ == '__main__':

raw_input('finished')

```

Script n.ro 3: Pastiglia cava con generazione volumetrica di calore imposta.

Flusso termico sul raggio interno nullo.

```
# -*- coding: cp1252 -*-
##
# #####
# FiPy - Python-based finite volume PDE solver
#
# conduzione in geometria cilindrica con generazione volumetrica di calore

#We define a 1D cylindrical mesh representing an anulus
# pastiglia in m
import math
import numpy as np
def diffusivity_thermal(k,rho,cp):
    #k conducibilità termica W/(m*K)
    #rho densita kg_/m3
    #cp calore specifico J/(kg*K)
    # alfa diffusività m2/s
    alfa = k/(rho*cp)
    return alfa
def permeability_heat(k,rho,cp):
    #k conducibilità termica W/(m*K)
    #rho densita kg_/m3
    #cp calore specifico J/(kg*K)
    # beta permeabilità termica W*(s^1/2)/(m*K)
    beta = math.sqrt(k *rho *cp)
    return beta

from fipy import *
# dati di riferimento estratti da: IAEA-THP, 2008
# Thermophysical properties of materials for nuclear engineering:
# A tutorial and collection of data.
#MOX fuel: proprietà di riferimento
#(U0.8Pu0.2)O2
PM_MOX =271.0 # amu peso molecolare
rho_MOX = 11070.0 # kg/m3
Tm_MOX = 3023.0 #K temperatura di fusione
cp_MOX =321.0 #J/(Kg*K) a 1523 K
k_MOX = 2.8 #W/(m*K) conducibilità termica
alfal_MOX =9.1e-6 #1/ K coefficiente dilatazione termica
#diffusività termica
alfa_MOX = diffusivity_thermal(k_MOX,rho_MOX,cp_MOX)
print 'MOX diffusivita alfa =',alfa_MOX, ' m^2/s'
beta_MOX= permeability_heat(k_MOX,rho_MOX,cp_MOX)
print 'MOX permeabilità termica beta=', beta_MOX
```

```

#proprietà di riferimento ossido Uranio UO2
PM_UO2 =270.0 # amu peso molecolare
rho_UO2 = 10963.0 # kg/m3
Tm_UO2 = 3120.0 #K
cp_UO2 = 328.0 #J/(Kg*K) a 1523 K
k_UO2 = 2.6 #J/(Kg*K) a 1523 K e densità teorica
alfal_UO2 = 9.8e-6 #1/ K coefficiente dilatazione termica
alfa_UO2 = diffusivity_thermal(k_UO2,rho_UO2,cp_UO2)
print 'UO2 diffusivita alfa =',alfa_UO2, ' m^2/s'
beta_UO2= permeability_heat(k_UO2,rho_UO2,cp_UO2)
print 'UO2 permeabilità termica beta=', beta_UO2
#proprietà di riferimento ossido di plutonio PuO2
PM_PUO2 =271.0 # amu peso molecolare
rho_PUO2 = 11440.0 # kg/m3
Tm_PUO2 = 2663.0 #K
cp_PUO2 = 344.0 #J/(Kg*K) a 1523 K
k_PUO2 = 2.2 #J/(Kg*K) a 1523 K e densità teorica
alfal_PUO2 = 6.7e-6 #1/ K coefficiente dilatazione termica
alfa_PUO2 = diffusivity_thermal(k_PUO2,rho_PUO2,cp_PUO2)
print 'UO2 diffusivita alfa =',alfa_PUO2, ' m^2/s'
beta_PUO2= permeability_heat(k_PUO2,rho_PUO2,cp_PUO2)
print 'UO2 permeabilità termica beta=', beta_PUO2
#pastiglia
Ts= 973.15 # K temperatura alla superficie
print ' temperatura di superficie T=',Ts, ' K'
#geometria anulare
R1 =1.0e-3 #m
R2 =4.5e-3 #m

pl =56000.0 #W/m potenza lineare
Tm= Tm_UO2 #temperatura di fusione
#pastiglia piena (non forata)
r0 = R1 # raggio interno m
r1 = R2 # raggio esterno m
nr = 100 # numero di mesh radiali
#generazione volumetrica di calore
Lrif =1.0 #m
vol = math.pi *(R2**2-R1**2 )*Lrif
qv=pl/vol #generazione volumetrica di calore W/m^3
print 'qv=',qv, ' W/m^3'
# flusso termico superfice pastiglia
flux = pl/(2.0*math.pi *R2 *Lrif)
print 'flusso termico superfice pastiglia phi=',flux, ' W/m^2'

# fuel UO2
k = k_UO2 # W/(m*K)
rho = rho_UO2 # kg/m3
cp = cp_UO2 #J/(kg*K)

```

```

alfa= k/(rho*cp)
print 'UO2 alfa =',alfa, ' m2/s'
mesh = CylindricalGrid1D(dr=(r1 - r0) / nr, nr=nr) + ((r0,))
fluxLeft=0.0
#The solution variable is initialized to ``valueLeft``:
#valueLeft = 2400. #°K temperatura di centro barra
valueRight = Ts # °K temperatura di superficie
r = mesh.cellCenters[0]
#print r
var = CellVariable(mesh=mesh, name = "Temperatura")
var.faceGrad.constrain([fluxLeft], mesh.facesLeft)
#var.constrain(valueLeft, mesh.facesLeft)
var.constrain(valueRight, mesh.facesRight)

#The equation is created with the :class:`~fipy.terms.diffusionTerm.DiffusionTerm` and

# esercizio stazionario
eq = (DiffusionTerm(coeff=alfa) + qv/(rho*cp))
#record inseriti
eq.solve(var)

T_UO2 = var
#print T_UO2

# caso plutonio
# esercizio stazionario
alfa = alfa_PUO2
cp = cp_PUO2
rho = rho_PUO2

valueRight = Ts # °K temperatura di superficie
r = mesh.cellCenters[0]
#print r
var1 = CellVariable(mesh=mesh, name = "variable")
var1.faceGrad.constrain([fluxLeft], mesh.facesLeft)
#var.constrain(valueLeft, mesh.facesLeft)
var1.constrain(valueRight, mesh.facesRight)

#The equation is created with the :class:`~fipy.terms.diffusionTerm.DiffusionTerm` and
eq = (DiffusionTerm(coeff=alfa) + qv/(rho*cp))
eq.solve(var1)
T_PUO2 = var1
# caso ossidi misti
alfa = alfa_MOX
cp = cp_MOX
rho = rho_MOX
valueRight = Ts # °K temperatura di superficie
r = mesh.cellCenters[0]
#print r
var2 = CellVariable(mesh=mesh, name = "variable")

```

```

var2.faceGrad.constrain([fluxLeft], mesh.facesLeft)
#var.constrain(valueLeft, mesh.facesLeft)
var2.constrain(valueRight, mesh.facesRight)

#The equation is created with the :class:`~fipy.terms.diffusionTerm.DiffusionTerm` and
eq = (DiffusionTerm(coeff=alfa) + qv/(rho*cp))
eq.solve(var2)
T_MOX = var2
datamax = max(var)
print 'valore massimo UO2 =',datamax
datamax1 = max(var1)
print 'valore massimo PUO2 =',datamax1
datamax2 = max(var2)
print 'valore massimo MOX =',datamax2
#print 'temperatura di fusione Tm=', Tm, ' K'
#for i in range(len(r)):
# print T_UO2[i],T_PUO2[i], T_MOX[i]
if datamax <= Tm :
    datamax = Tm + 50.0

if __name__ == '__main__':
# viewer = Viewer(vars=var)
# viewer.plot()
import matplotlib.pyplot as plt
plt.figure(1)
plt.plot(r,T_UO2,'r--o',r,T_PUO2,'b--x',r,T_MOX,'g')

plt.axis([r0, r1, Ts, datamax])
plt.ylabel(' T K')
plt.xlabel('r, m')
plt.title('pl=56 kW/m, Ts=973.15 K')
plt.text(r[10],T_UO2[10],'UO2')
plt.text(r[30],T_PUO2[30],'PuO2')
plt.text(r[40],T_MOX[40],'MOX')
plt.show()

if __name__ == '__main__':

raw_input('finished')

```

Script numero 4: Barretta con pastiglia cava in MOX e guaina in acciaio

Simulazione stazionaria

Alcuni dati di riferimento sono:

flusso termico superficie cava pastiglia = 0.0 W/m²
 flusso termico superficie esterna pastiglia = 1980594.84737 W/m²
 flusso termico superficie interna guaina = 1916704.691 W/m²
 flusso termico superficie esterna guaina = 1697652.72631 W/m²
 coefficiente di scambio termico nel gap hg= 10000.0 W/(m²*s)
 MOX diffusività alfa = 7.87962189072e-07 m²/s
 temperatura superficie pastiglia Ts= 973.15
 temperatura cella pastiglia in nr-1 T2= 985.528717796
 caduta di temperatura nel gap DT_g= 198.059484737 K
 temperatura superficie interna guaina T3= 775.090515263
 conducibilità guaina di acciaio k= 28.5 W/(m*K)
 densità acciaio rho= 8000.0 kg/m³
 diffusività termica acciaio = 3.76984126984e-06 m²/s
 caduta di temperatura stimata nella guaina DT_g= 40.3516777052 K
 temperatura superficie esterna guaina T4= 734.738837558

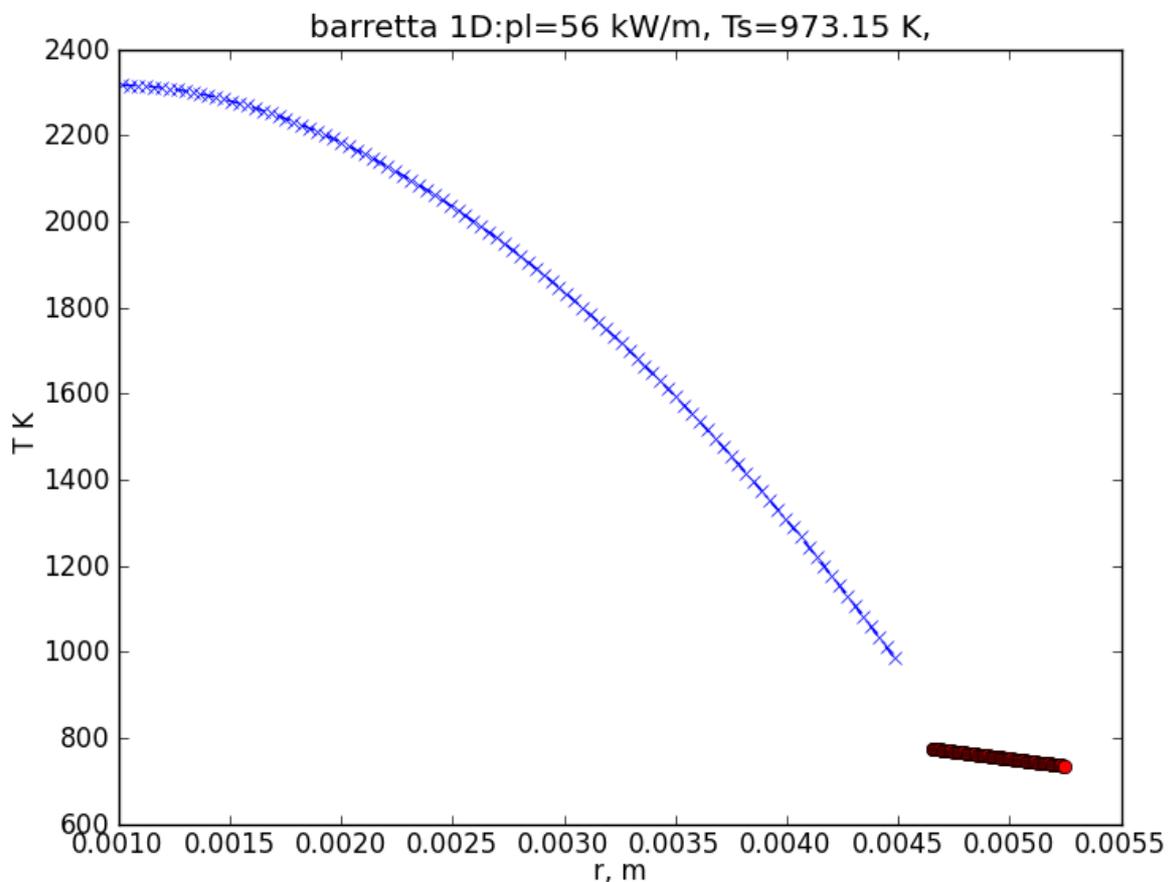


Fig. A1 Profilo di temperatura nella pastiglia e nella guaina stimato in condizioni stazionarie.

Script

```

# -*- coding: cp1252 -*-
import math
def diffusivity_thermal(k,rho,cp):
    #k conducibilità termica W/(m*K)
    #rho densità kg_/m3
    #cp calore specifico J/(kg*K)
    # alfa diffusività m2/s
    alfa = k/(rho*cp)
    return alfa

import numpy as np
from fipy import *
#geometria anulare
R1 =1.0e-3 #m
R2 =4.5e-3 #m
R3 =4.65e-3 #m
R4 =5.25e-3 #m
pl =56000.0 #W/m
nr = 100.0 # numero di mesh radiali
nr1= 10
dr1=(R2-R1)/nr
dr2=(R3-R2)/nr1
dr3=(R4-R3)/nr
mesh1 = CylindricalGrid1D(dr=(R2 - R1)/nr, nr=nr) + ((R1,))
mesh2 = CylindricalGrid1D(dr=(R3 - R2)/nr1, nr=nr1) + ((R2,))
mesh3 = CylindricalGrid1D(dr=(R4 - R3)/nr, nr=nr) + ((R3,))
flux1=0.0
flux2=pl/(math.pi*2.0*R2) #watt/m^2
flux3=pl/(math.pi*2.0*R3) #watt/m^2
flux4=pl/(math.pi*2.0*R4) #watt/m^2
print 'flusso termico superficie cavita pastiglia =',flux1, ' W/m^2'
print 'flusso termico superficie esterna pastiglia =',flux2, ' W/m^2'
print 'flusso termico superficie interna guaina =',flux3, ' W/m^2'
print 'flusso termico superficie esterna guaina =',flux4, ' W/m^2'
hg = 10000.0 #W/(m^2 K)
print 'coefficiente di scambio termico nel gap hg=',hg, 'W/(m^2*s)'

Lrif =1.0 #m
vol = math.pi *(R2**2 -R1**2 )*Lrif
qv=pl/vol #generazione volumetrica di calore
#pastiglia
#MOX fuel: proprietà di riferimento
#(U0.8Pu0.2)O2
PM_MOX =271.0 # amu peso molecolare
rho_MOX = 11070.0 # kg/m3
Tm_MOX = 3023.0 #K temperatura di fusione
cp_MOX =321.0 #J/(Kg*K) a 1523 K

```

$k_{MOX} = 2.8 \text{ #W/(m*K)}$ conducibilità termica a 1523 K

#diffusività termica

$\text{alfa}_{MOX} = \text{diffusivity_thermal}(k_{MOX}, \text{rho}_{MOX}, \text{cp}_{MOX})$

$T_s = 973.15 \text{ # K}$

$\text{valueRight} = 973.15 \text{ #K}$

`print 'MOX diffusivita alfa =', alfa_MOX, ' m^2/s'`

`r = mesh1.cellCenters[0]`

`#print r`

`TP = CellVariable(mesh=mesh1, name = "temp fuel")`

`TP.faceGrad.constrain([flux1], mesh1.facesLeft)`

`#var.constrain(valueLeft, mesh.facesLeft)`

`TP.constrain(valueRight, mesh1.facesRight)`

#The equation is created with the :class:`~fipy.terms.diffusionTerm.DiffusionTerm` and

`eq = (DiffusionTerm(coeff=alfa_MOX) + qv/(rho_MOX*cp_MOX))`

`eq.solve(TP)`

$T_2 = TP[nr-1]$

`print 'temperatura superficie pastiglia Ts=', Ts`

`print 'temperatura cella pastiglia in nr-1 T2=', T2`

#caduta di temperatura nel gap

$DT_{gap} = \text{flux2}/hg \text{ # K}$

$T_3 = T_s - DT_{gap}$

`print 'caduta di temperatura nel gap DT_g=', DT_gap, ' K'`

`print 'temperatura superficie interna guaina T3=', T3`

$k_3 = 28.5 \text{ #W/(m*K)}$

`print 'conducibilità guaina di acciaio k=', k3, ' W/(m*K)'`

$\text{cp}_3 = 945.0 \text{ #J/(kg*K)}$

$\text{rho}_3 = 8000.0 \text{ # kg/m}^3$

$\text{alfa}_3 = k_3/(\text{rho}_3 * \text{cp}_3)$

`print 'densità acciaio rho=', rho3, ' kg/m3'`

`print 'diffusività termica acciaio =', alfa3, ' m2/s'`

$DT_g = \text{flux3} * (R_4 - R_3) / k_3 \text{ # K}$

`print 'caduta di temperatura stimata nella guaina DT_g=', DT_g, ' K'`

$T_4 = T_3 - DT_g \text{ #°K}$

`print 'temperatura superficie esterna guaina T4=', T4`

#modello Fipy

`r3 = mesh3.cellCenters[0]`

`#print r3`

`Tg = CellVariable(mesh=mesh3, name = "T_guaina")`

`Tg.constrain(T3, mesh3.facesLeft)`

`#var.faceGrad.constrain(flux, mesh.facesLeft)`

`Tg.constrain(T4, mesh3.facesRight)`

`#Tg.faceGrad.constrain(-flux4, mesh3.facesRight)`

#The equation is created with the :class:`~fipy.terms.diffusionTerm.DiffusionTerm` and

```
# esercizio stazionario
eq = DiffusionTerm(coeff=alfa3)
eq.solve(Tg)

import matplotlib.pyplot as plt

if __name__ == '__main__':
    # viewer = Viewer(vars=var)
    # viewer.plot()

    plt.figure(1)
    plt.plot(r,TP,'b--x',r3,Tg,'r--o')

# plt.axis([r0, r1, Ts, datamax])
plt.ylabel(' T K')
plt.xlabel('r, m')
plt.title('barretta 1D:pl=56 kW/m, Ts=973.15 K,')

plt.show()

if __name__ == '__main__':

    raw_input('finished')
```

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP2 – 004	0	R	90	104

Appendice 1: Gruppo di Lavoro CIRTEN

Prof. Mario De Salve

Professore ordinario di Impianti Nucleari presso il Politecnico di Torino. Docente dei corsi di Centrali Termoelettriche e Nucleari, Tecnologie Nucleari presso il corso di laurea in Ingegneria energetica e Nucleare del Politecnico di Torino. L'attività di ricerca è finalizzata allo studio teorico e sperimentale della termofluidodinamica monofase e bifase nel campo degli impianti nucleari e convenzionali, della strumentazione, delle problematiche di decommissioning degli impianti nucleari, gestione dei rifiuti radioattivi, dell'impatto ambientale, e del comportamento dei materiali in presenza di radiazioni. Collabora attivamente nell'ambito delle attività di ricerca supportate da CIRTEN, ENEA, ANSALDO, REGIONE PIEMONTE.

Appendice 2: esecuzione di prove di laboratorio mediante il dispositivo sperimentale OGATA

Introduzione: il dispositivo sperimentale OGATA (Off-GAs Treatment Apparatus) per la cattura di sostanze volatili

Presso il Centro Ricerche Casaccia dell'ENEA è stata completata la realizzazione di un impianto pilota, denominato OGATA (Off-GAs Treatment Apparatus), per l'esecuzione di alcune prove sperimentali finalizzate allo studio dell'interazione con il piombo fuso ed alla successiva cattura di elementi volatili, individuando i parametri di prova.

L'impianto consta essenzialmente di tre fornetti: il primo, operante quale generatore di elementi e/o sostanze volatili; il secondo, nel quale viene fuso il piombo; il terzo, utilizzato quale "trappola" ad alta temperatura per la "cattura" di tali sostanze.

E' possibile, con tale impianto, eseguire esperienze su Cesio, Iodio, e Antimonio.

Cesio

Nel primo fornello viene posto del cesio cloruro, riscaldato alla temperatura di 900°C; la sostanza volatile, spinta da un gas, passa attraverso un tubo in acciaio inox e raggiunge un secondo fornello contenente Zeolite 4A in pellets, mantenuta alla temperatura di 520°C. Tale zeolite è in grado di trattenere il cesio volatile, anche se una quota parte può oltrepassarla e raggiungere una soluzione acquosa di acido nitrico 0.1M, capace di trattenere il residuo. A valle del sistema una pompa provvede a creare un vuoto che favorisce il flusso del gas.

Iodio

Nel primo fornello viene posto ioduro di potassio o ioduro di cesio, riscaldato alla temperatura di 900°C; il secondo fornello contiene piombo fuso; il terzo, mantenuto a 150°C, contiene invece una zeolite, mordenite, rivestita di argento, con cui lo iodio gassoso forma il rispettivo ioduro. A valle dell'impianto viene collegata anche in questo caso una bottiglia contenente soluzione di acido nitrico 0.1M per trattenere lo iodio residuo.

Antimonio

In un fornello viene posto antimonio metallico, riscaldato ad una temperatura di circa 1000°C. A differenza degli esperimenti precedenti, la sostanza volatile, dopo gorgogliamento nel piombo fuso, raggiunge direttamente una bottiglia contenente una opportuna soluzione in grado di trattenere il metallo.

In tutte le esperienze sommariamente descritte si può utilizzare argon o aria quale gas di trasporto, al fine di valutare le eventuali differenze. Un altro parametro di interesse è il flusso del gas, come pure la temperatura del primo fornello, nonché la durata dell'esperimento (prevista fra 30 e 60 minuti).

Nelle Tabelle 1-3 sono riportate le tensioni di vapore di alcune sostanze di interesse, oltre quelle sopramenzionate, unitamente ai relativi punti di fusione ed ebollizione.

Tabella 1 – Tensioni di vapore di iodio molecolare, sali, e alcuni ossidi

mm Hg	Temperatura, °C					
	I ₂ m.p. 112.9°C b.p. 183°C	CsI m.p. 621°C b.p. 1280°C	CsCl m.p. 646°C b.p. 1300°C	KI m.p. 723°C b.p. 1324°C	Sb ₄ O ₆ m.p. 656°C b.p. 1425°C	SrO m.p. 2530°C b.p. 3000°C
0.31	25.0					
1	38.7	738	744	745	574	2068
5	62.2	828	837	840	626	2189
10	73.2	873	884	887	666	2262
20	84.7	923	934	938	729	2333
40	97.5	976	989	995	812	2410
60	105.4	1009	1023	1030		
100	116.5	1055	1069	1080		
200	137.3	1124	1139	1152		
400	159.8	1200	1217	1238		
760	183.0	1280	1300	1324		

Tabella 2 – Tensione di vapore del piombo

Pb (m.p. 327.5°C; b.p. 1744°C)			
mm Hg	t, °C	mm Hg	t, °C
1	973	60	1358
5	1099	100	1421
10	1162	200	1519
20	1234	400	1630
40	1309	760	1744

Tabella 3 – Tensioni di vapore di alcuni metalli

mm Hg	Temperatura, °C					
	Cd m.p. 320.9°C b.p. 765°C	Te m.p. 452°C b.p. 1087°C	Sb m.p. 630.5°C b.p. 1440°C	Ag m.p. 960.5°C b.p. 2212°C	Sn m.p. 231.9°C b.p. 2602°C	Mo m.p. 2623°C b.p. 4639°C
1	394	520	886	1357	1492	3102
5	455	605	984	1500	1634	3393
10	484	650	1033	1575	1703	3535
20	516	697	1084	1658	1777	3690
40	553	753	1141	1743	1855	3859
60	578	789	1176	1795	1903	3964
100	611	838	1223	1865	1968	4109
200	658	910	1288	1971	2063	4322
400	711	997	1364	2090	2169	4553
760	765	1087	1440	2212	2270	4804

Descrizione dell'impianto

OGATA è un impianto pilota modulare utilizzato per la produzione, trasporto e cattura dei gas di fissione che hanno origine negli impianti nucleari, in condizioni incidentali e non. Alcuni dei possibili assemblaggi dei suoi componenti sono illustrati nelle Figure 1 (a-d), mentre le foto degli stessi sono riportate in Figura 2.

I principali componenti dell'impianto sono:

Reattori: realizzati in acciaio inox vengono utilizzati per generare i gas o vapori da testare, come pure per la fusione del piombo (*coolant*).

Fornetti: trattasi di forni verticali della Ditta Mario Di Maio, impiegati dagli orafi per la fusione dei metalli preziosi. Possono raggiungere 1100 e 1200 °C. Sono stati opportunamente tarati mediante termocoppie chromel-alumel.

Trappole: trattasi di contenitori in acciaio inox, all'interno dei quali si trova un crogiolo in allumina contenente sostanze (quali Zeolite 4A o Ag-mordenite) in grado di "trattenere" le sostanze volatili; sono trappole anche i contenitori in vetro contenenti soluzioni – quali, ad es., HNO₃ 0.1 M – per la cattura dei residui di sostanze volatili non trattenute dalle relative trappole.

Pompa da vuoto: posta a valle dell'impianto è utilizzata in particolare per rimuovere l'umidità residua dalla Zeolite 4A prima del suo impiego per la cattura del cesio volatile; può essere impiegata anche per favorire il flusso di gas.

Bombole di Argon: poste all'esterno del locale che ospita l'impianto, sono collegate a quest'ultimo mediante apposita tubazione terminante con un manometro ed un regolatore di flusso.

Pompa per insufflaggio di aria: nel caso di esperienze in atmosfera di aria, la pompa permette di inviare la stessa ad un flusso variabile; è dotata di una valvola a spillo per

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP2 – 004	0	R	93	104

regolare il flusso, e di n. 2 filtri per la purificazione dell'aria (filtro per la rimozione del particolato) e per la disidratazione della stessa (filtro a zeolite).

Flussimetro: del tipo rotametro a sfera, è posto in testa all'impianto e permette di visualizzare il flusso del gas di trasporto.

Manometro: permette di controllare la pressione del gas.

Coibenti: possono essere impiegati sia un materiale ecologico, utilizzabile fino a 800°C, temperatura oltre la quale si ha emissione di vapori, sia speciali mattoni refrattari caratterizzati da elevata lavorabilità per renderli adattabili ai vari componenti.

Valvole: di produzione SWAGELOCK, permettono il passaggio e/o l'interruzione del flusso dei gas tra i diversi componenti.

Piping: da 8 o 10 mm di diametro, in acciaio inox, collegano tra di loro i vari reattori e le trappole contenenti le soluzioni liquide.

Guarnizioni: sono in rame, e permettono la chiusura ermetica dei reattori, evitando la fuoriuscita dei gas trasportati.

Esperienze con cloruro di cesio: descrizione e prime valutazioni

Le esperienze effettuate mediante cloruro di cesio sono descritte nelle Figure 3 (a-c). Le prove sono state condotte sotto un flusso di argon, per una durata di 45 minuti.

- 1) **10.0 g di CsCl in polvere, portati a 900°C e tra sferiti in soluzione 0.1M HNO₃.**
Su 10.01 g introdotti nel reattore si sono persi 0.54 g, pari al 4.80%. Analisi di Cs-1 e Cs-2 (prima e seconda bottiglia di lavaggio; 250 ml in ciascuna di 0.1M HNO₃) sono in corso per verificare quanto cesio è stato trattenuto dalle soluzioni di acido nitrico.
- 2) **10.0 g di CsCl in polvere, portati a 900°C e fatti passare attraverso 72.67 g di piombo fuso, mantenuto a 900°C, quindi trasferiti in soluzione 0.1M HNO₃.**
Su 10.03 g si sono persi 0.21 g, pari al 2.09%. Analisi di Cs-3 e Cs-4 (prima e seconda bottiglia di lavaggio; 250 ml in ciascuna di 0.1M HNO₃). Buona parte del CsCl si è condensata all'interno del reattore, prima di fuoriuscire dal medesimo.
Di 72.67 g di Pb si sono persi 8.82 g, pari al 12.14%. Vapori di Pb hanno raggiunto le due bottiglie di lavaggio. Residui di Pb dalla prima bottiglia di lavaggio sono stati filtrati su filtro di carta e fotografati al microscopio ottico ed al SEM.
- 3) **10.0 g di CsCl in polvere, portati a 900°C e fatti passare attraverso 10.0 g di Zeolite 4A in pellets a 520°C, quindi trasferiti in soluzione 0.1M HNO₃.**
Su 10.01 g si sono persi 0.37 g, pari allo 0.37%. Analisi di Cs-5 e Cs-6 (prima e seconda bottiglia di lavaggio; 250 ml in ciascuna di 0.1M HNO₃). Buona parte del CsCl si è condensata all'interno, sia del primo che del secondo reattore, prima di fuoriuscire dai medesimi.

Per quanto riguarda la Zeolite 4A, alcuni granuli hanno un colore biancastro anziché beige, segno evidente di “cattura” del cloruro di cesio. E’ indispensabile eseguire lo spettro XRD delle polveri ottenute dalla triturazione.

Sulla base delle evidenze derivanti dagli esperimenti eseguiti, si possono trarre, cautelativamente, le seguenti conclusioni:

- A. Alla temperatura di 900°C il cloruro di cesio è particolarmente volatile. Buona parte dei vapori condensano all’interno del reattore, mentre un residuo viene verosimilmente trattenuto dalle soluzioni di acido nitrico.
- B. Quando il cloruro di cesio volatile gorgoglia attraverso piombo fuso, mantenuto a 900°C, non interagisce con quest’ultimo, ma condensa parzialmente all’interno del reattore. L’aliquota che fuoriesce dallo stesso viene “catturata” nelle bottiglie di lavaggio.
- C. La quota parte di cesio cloruro che raggiunge la trappola di Zeolite 4A, mantenuta alla temperatura di 520°C, interagisce, anche se solo in parte, con la zeolite, sulla quale si deposita verosimilmente per adsorbimento superficiale (assai improbabile lo scambio ionico). L’entità dell’interazione tra il cesio cloruro e la zeolite dipende, molto probabilmente, dal flusso di gas, dall’altezza della colonna di zeolite e dall’impaccamento della stessa: tutti parametri che andrebbero ottimizzati.

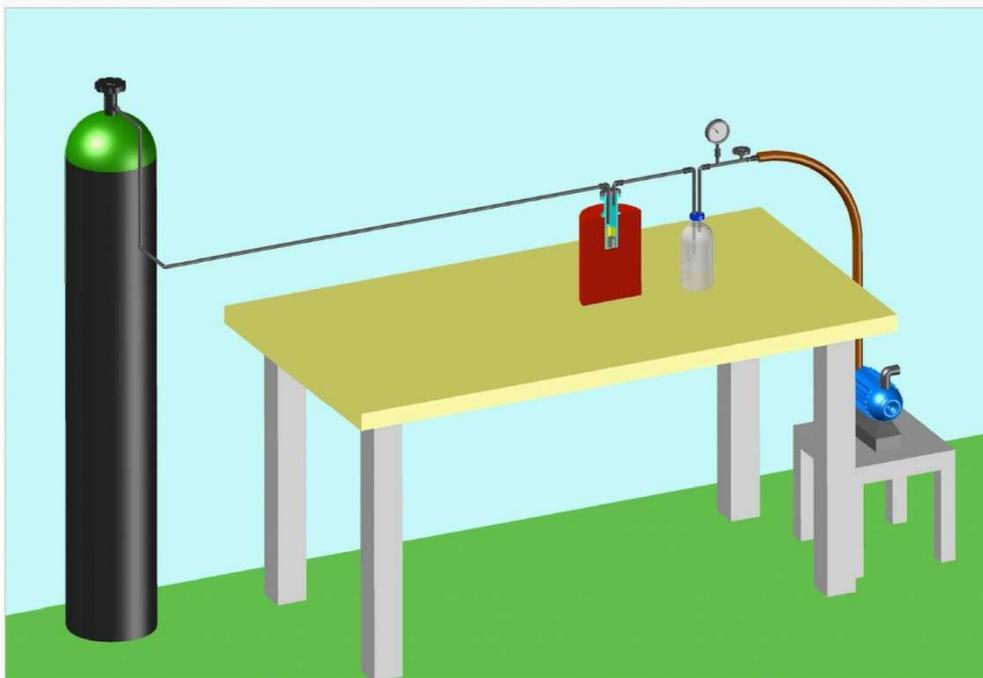
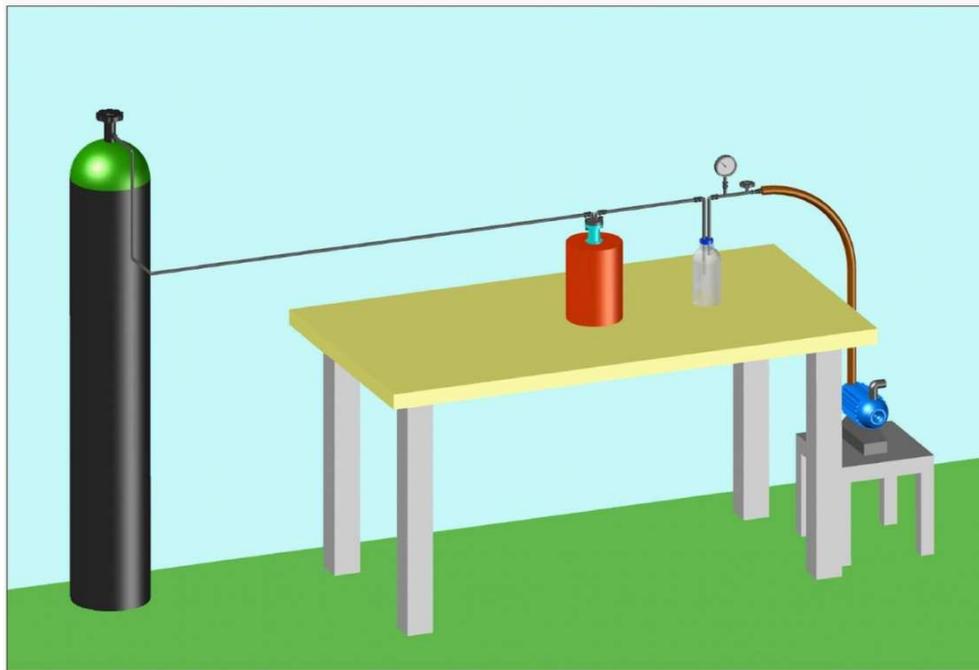
DIFFUSIONE DEI RISULTATI

C’è un notevole interesse, in ambito NEA/OECD, per quanto riguarda le ricerche, a livello internazionale, sui prodotti di fissione volatili, con particolare riguardo ai parametri di processo (diffusione e trasporto dei gas, temperatura, metodi di “cattura”, ecc.).

Quanto sopra esposto verrà presentato dal Dr. Giorgio De Angelis alla prossima riunione dell’*Expert Group on Fuel Recycling Chemistry*, che fa parte del *Working Party on Scientific Issues of the Fuel Cycle*, prevista per fine ottobre 2013.

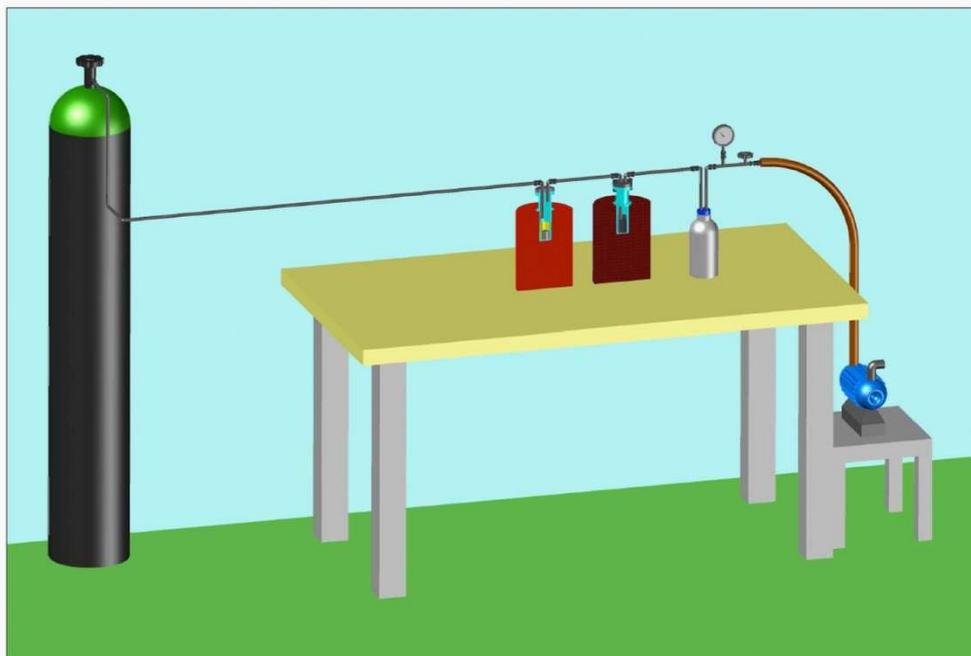
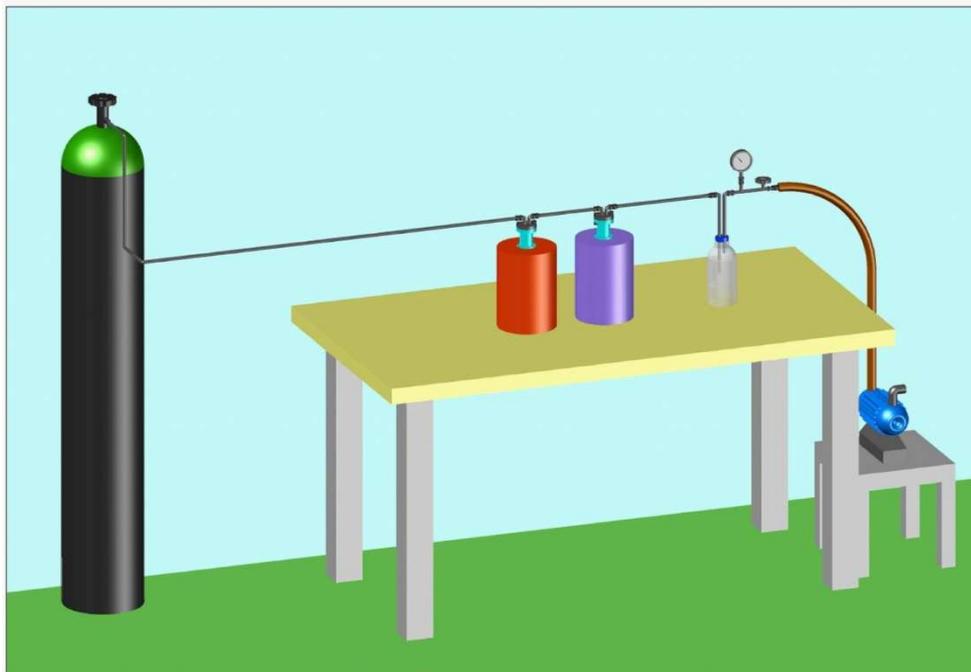
Per quanto attiene più specificatamente all’impianto OGATA, realizzato in ENEA, questo verrà presentato, sempre dal Dr. Giorgio De Angelis, alla Conferenza Internazionale GLOBAL 2013, che si svolgerà a Salt Lake City (USA) dal 29 settembre al 3 ottobre 2013 (Titolo della presentazione: “Facilities for Pyrochemical Process Studies at ENEA”, a cura di Giorgio De Angelis, Carlo Fedeli, Giuliano Tiranti, Elio Baicchi (ID 7277)).

Figura 1a – Possibili assemblaggi dell'impianto OGATA



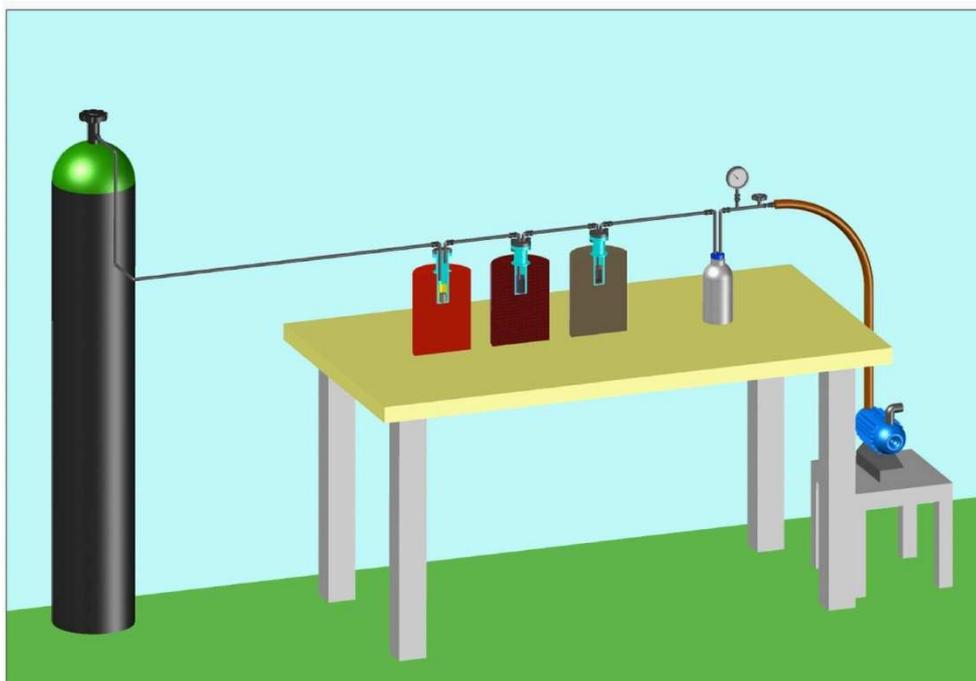
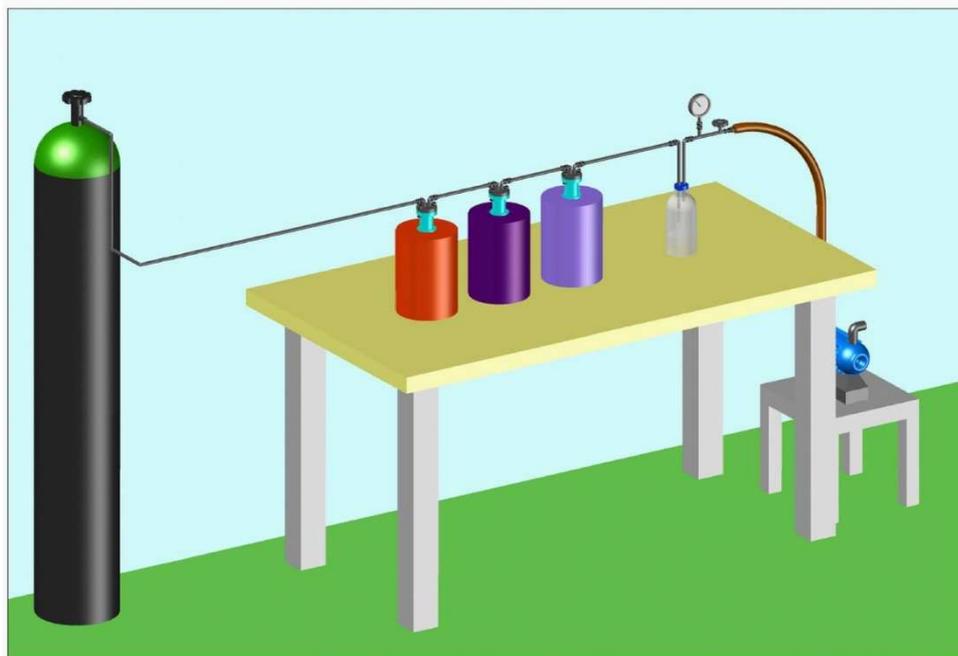
Generatore di gas e trappola singola ad acido nitrico
(gas di trasporto: argon)

Figura 1b – Possibili assemblaggi dell'impianto OGATA



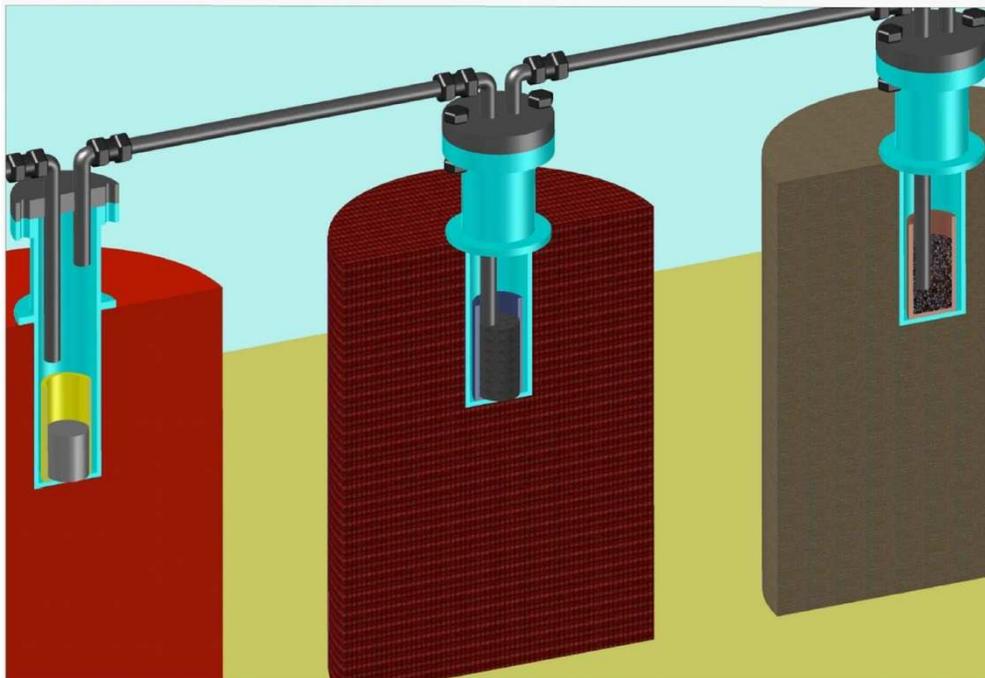
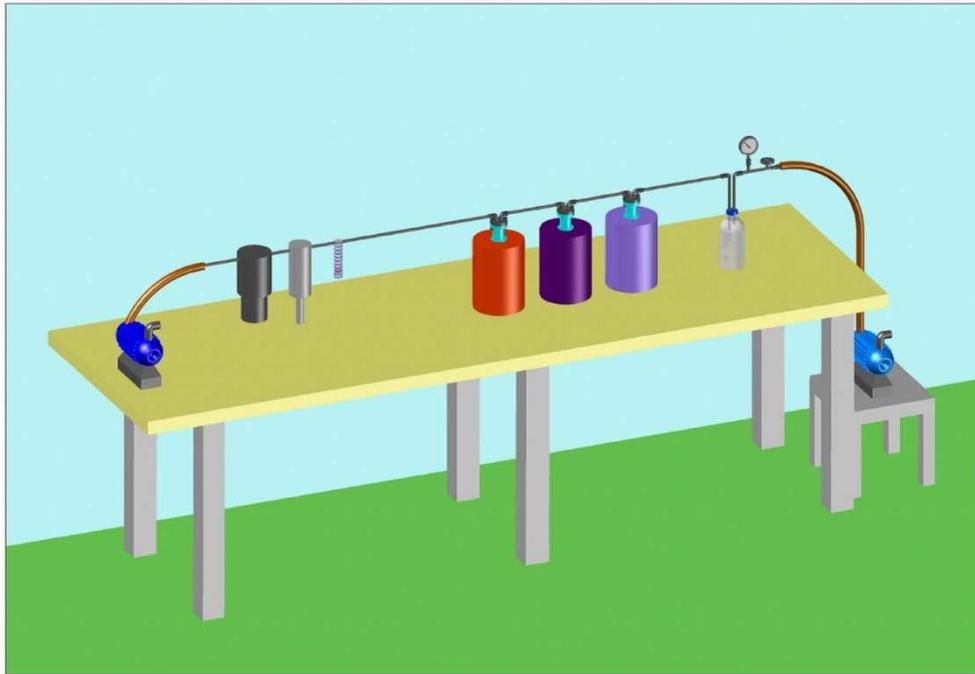
Generatore di gas, fornello con piombo fuso e trappola singola ad acido nitrico
(gas di trasporto: argon)

Figura 1c – Possibili assemblaggi dell'impianto OGATA



Generatore di gas, fornello per piombo fuso, trappola con zeolite a 520 C e trappola singola ad acido nitrico (gas di trasporto: argon)

Figura 1d – Possibili assemblaggi dell'impianto OGATA



Generatore di gas, fornello per piombo fuso, trappola con zeolite a 520 C e trappola singola ad acido nitrico (gas di trasporto: aria)

Figura 2 – Impianto OGATA e relativi componenti



Veduta d'insieme di uno degli assemblaggi dell'impianto OGATA



Parco bombole di Argon all'esterno dell'edificio che ospita l'impianto OGATA



Fornetto verticale operante fino a 1200°C



Fornetto verticale operante fino a 1100°C



Reattore e guarnizione in rame



Valvole SWAGELOCK



Piping



Reattore



Bottiglia di lavaggio



Bottiglia Drechsel



Pompa aspirante



Manometro



Pompa per insufflaggio d'aria con relativi filtri



Misuratore di flusso



Coibente ecologico



Mattoni refrattari



Mattoni refrattari



Mattone refrattario

Figura 3a – Esperimenti con CsCl



Fornetti impostati a 900°C



Sferette di piombo prima della fusione



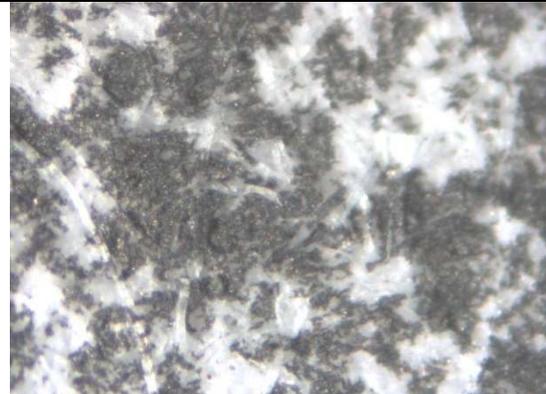
Residui di piombo nella bottiglia Drechsel



Crogiolo con il piombo al termine della prova



Particelle di piombo sul filtro



Particelle di piombo sul filtro viste al microscopio (70 X)



CsCl condensato all'interno del reattore

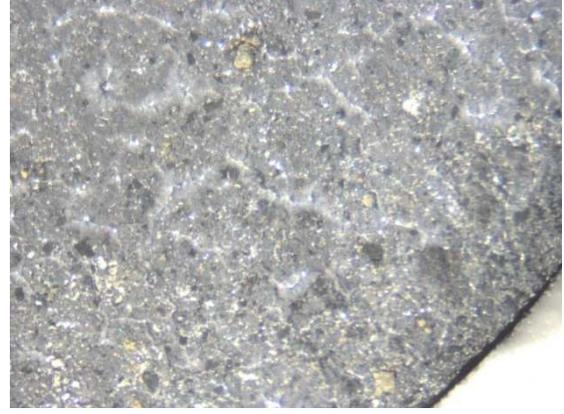


Residuo di CsCl nel crogiolo

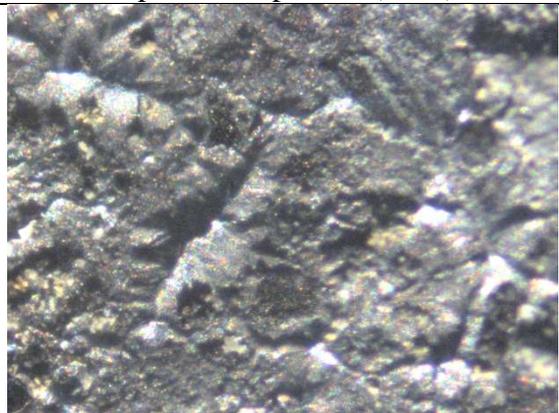
**Figura 3b – Superficie superiore e interna del piombo dopo esperimento con CsCl
(Foto al microscopio ottico ed al SEM)**



Superficie superiore (15 X)



Superficie superiore (15 X)



Superficie superiore (30 X)



Superficie interna dopo taglio (30 X)

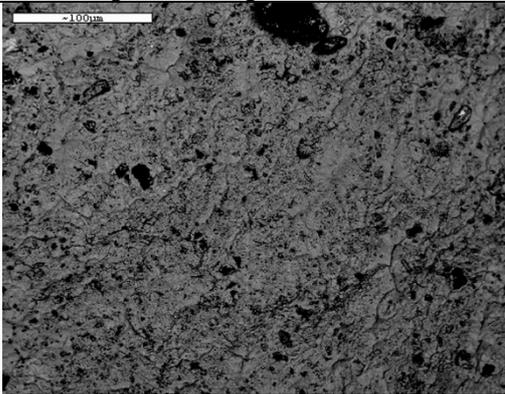


Foto al SEM

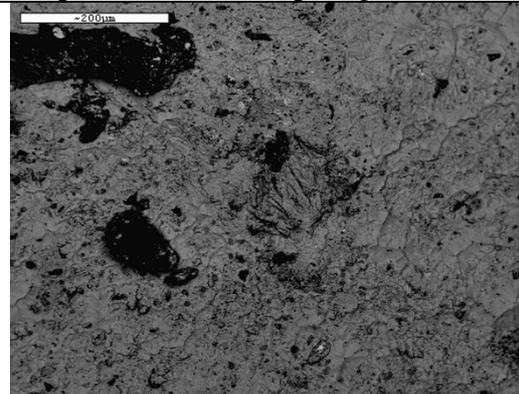


Foto al SEM

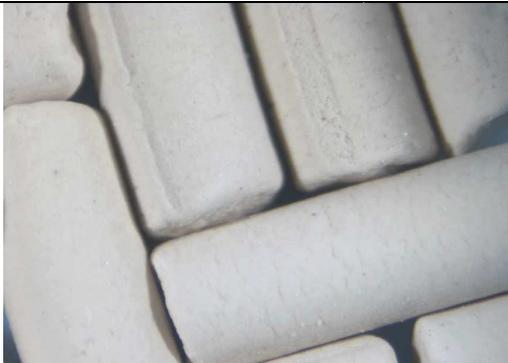
Figura 3c – Esperimenti con CsCl



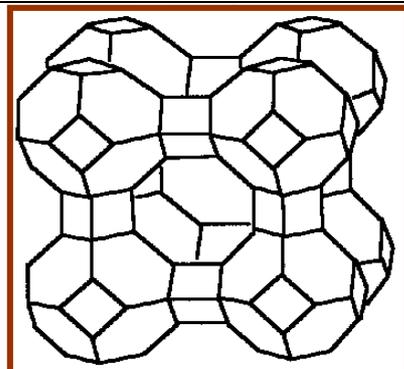
Fornetti impostati a 900 e 520°C



Bottiglie di lavaggio 1 e 2 con HNO₃ 0.1M



Granuli di Zeolite 4A



Reticolo cristallino di Zeolite 4A



Residuo di CsCl nel crogiolo



Granuli di Z4A nel crogiolo al termine dell'esperienza