
INTERACCIÓN VAINA-PASTILLA: ESTUDIOS SOBRE LA RESISTENCIA A LA OXIDACIÓN EN SISTEMAS MODELO ZrO_2-UO_2

Rodríguez-Villagra N. ^{1,*}, Elorrieta J.M. ¹, Milena-Pérez A. ^{1,2}, Bonales L.J. ¹, Gutiérrez L. ¹, Fernández-Carretero S. ¹, Núñez A. ¹, Galán H. ¹

¹ Unidad de Residuos Radiactivos de Alta Actividad, CIEMAT, Dirección: Avenida Complutense 40, 28040 (Madrid)

² Studsvik Nuclear AB. 61182, Nyköping (Sweden).

*nieves.rodriquez@ciemat.es

Resumen

El gradiente térmico que experimenta el combustible nuclear durante su operación en el reactor es una de las razones de la deformación provocada en la pastilla que, junto con la presión ejercida por el agua refrigerante, podría conllevar al cierre permanente del huelgo previamente existente entre la pastilla y la vaina. Esta interacción mecánica y/o química entre las pastillas de combustible y la vaina (de sus siglas en inglés, *Pellet-Cladding Interaction* PCI) es claramente uno de los temas de interés considerado en la gestión del combustible nuclear irradiado (CI) tras su descarga del reactor.

En este marco, antes o después del almacenamiento temporal en seco, los elementos de CI pueden ser dirigidos a una celda de transferencia que permitiría la manipulación de éstos para su examen y reparación. Teniendo en cuenta los posibles escenarios que pueden tener lugar en una instalación de almacenamiento temporal en seco, incluido el módulo de transferencia, es necesario investigar a fondo variables importantes como son los límites de temperatura y el tiempo que transcurre hasta que se produce la oxidación completa a U_3O_8 del CI desde UO_2 cuando se expone a una atmósfera oxidante. En tal escenario, es necesario comprender la degradación del combustible en la zona del PCI para poder proporcionar el soporte en la toma de decisiones en caso de fallos no detectados en vaina y evitar la liberación de material radiactivo. Este estudio experimental pretende proporcionar datos empíricos sobre el efecto que tiene la interacción combustible-vaina en la resistencia a la oxidación de la matriz del CI (de UO_2 a U_3O_8) en dicha zona. Para ello se han realizado dos bloques de ensayos: (1) síntesis y caracterización de materiales modelo que simulan el combustible en la zona del PCI, es decir, UO_2 dopado por vía pulvimetalúrgica con diferentes contenidos de ZrO_2 (0, 20, 40, 80 y 100 % en peso), y (2) estudio del comportamiento frente a la oxidación térmica de estos materiales bajo posibles condiciones de almacenamiento en seco.

Este trabajo es parte de los proyectos de I+D+i EURAD (EU, H2020, 847593) e IONMAT (PID2021-124913OA-I00, financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033/).

PALABRAS CLAVE: INTERACCIÓN VAINA-PASTILLA, PCI, COMBUSTIBLE NUCLEAR, OXIDACIÓN DE UO_2 .

1. INTRODUCCIÓN

En los reactores de agua ligera (LWR, por sus siglas en inglés), se utilizan principalmente pastillas de UO_2 como combustible, dentro de una vaina de aleación con base de circonio que protege el combustible y evita la liberación de radionucleidos al refrigerante [1]. Durante su operación en el reactor, los efectos de la radiación, la expansión térmica y las alteraciones microestructurales, es decir, la producción de elementos gaseosos (principalmente Xe y Kr, además del I altamente corrosivo) y otros productos de fisión (por sus siglas en inglés, FP), inducen cambios dimensionales y el hinchamiento de la pastilla [2, 3]. En particular, el gradiente térmico al que el combustible nuclear está sometido durante la operación es una de las razones de la deformación, lo que podría afectar su interacción con la vaina. De este modo, una disminución en el diámetro de la vaina (deformación por fluencia debido a la presión del refrigerante) [2] y un aumento en el diámetro de la pastilla redundaría en un contacto vaina-pastilla. Este fenómeno se conoce como interacción vaina-pastilla (PCI) y ocurre en la mayoría de las barras de combustible comerciales [3]. La interacción entre ambos materiales consta de dos regiones: una más cercana a la vaina (ZrO_2 policristalino) y una segunda zona más cercana a la pastilla de combustible e incluso como islas en la zona de zirconia, formada por soluciones sólidas de $(\text{U,Zr})\text{O}_2$. Esta segunda capa está compuesta por concentraciones variables de U y Zr [4]. El PCI es una de las causas identificadas que podrían llevar a la falla potencial del combustible LWR comercial durante un transitorio de potencia [5, 6]. Asimismo, la ocurrencia del fenómeno PCI aumenta con el grado de quemado del combustible. Estudios realizados en combustibles con quemados superiores a $55 \text{ MWd}\cdot\text{kgU}^{-1}$ mostraron la formación de una región reestructurada, denominada estructura de "borde" (en inglés, rim) o estructura de alto quemado (HBU, por sus siglas en inglés, High BurnUp) en la periferia de las pastillas de UO_2 [7]. A medida que aumenta el quemado, algunos efectos comienzan a aparecer en esta nueva región, como granos más pequeños, contracción de la red cristalina (recristalización) cuando el quemado local excede un umbral de aproximadamente $40 \text{ MWd}\cdot\text{kgU}^{-1}$ [8], mayor porosidad y disminución de la dureza [9]. Dado que el PCI podría inducir fallos en vaina bajo ciertas circunstancias, se considera un fenómeno de prioridad media en la investigación de su seguridad durante el almacenamiento en seco [6].

Comprender la resistencia a la potencial oxidación química de UO_2 (matriz de combustible) a U_3O_8 por el sistema ZrO_2/Zr en caso de vaina con fallos no detectados y una posible intrusión de aire es relevante en la evaluación de la integridad del combustible. Por lo tanto, asumiendo evidencias del cierre del huelgo entre el Zircaloy y el combustible (formación de una capa $\text{ZrO}_2\text{-UO}_2$) [2, 10], en este trabajo se muestra la caracterización de pastillas de UO_2 dopadas con Zr, incluyendo su análisis morfológico, químico y cristalográfico. Además, se presentan resultados sobre el comportamiento frente a la oxidación de estas muestras que simulan la unión química entre ZrO_2 y UO_2 ante condiciones de transporte o almacenamiento en seco que prueban la resistencia a la oxidación química de UO_2 a U_3O_8 cuando forma parte de la solución sólida $(\text{U,Zr})\text{O}_2$.

2. EXPERIMENTOS DE OXIDACIÓN DE $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$

Las características de las muestras fabricadas *ad-hoc* para este estudio se encuentran descritas previamente [10]. Para estudiar la influencia de la cantidad de ZrO_2 presente en la matriz de combustible (UO_2) y el efecto de la concentración de O_2 en el comportamiento frente a la oxidación, se analizaron pastillas molidas de UO_2 dopadas con diferentes porcentajes de ZrO_2 mediante análisis termogravimétrico (TGA). Se utilizó una termobalanza TGA Q50 (TA Instruments) bajo un flujo de O_2/N_2 de $60 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Se utilizaron diferentes mezclas de gases O_2/N_2 en los tratamientos térmicos: aire sintético con 20% O_2 – 80% N_2 (denominado como 21% O_2 en este trabajo); y baja disponibilidad de oxígeno usando 1% O_2 –99% N_2 (de ahora en adelante referido como 1% O_2), ambos suministrados por Air Liquide.

Las oxidaciones se llevaron a cabo bajo condiciones no isotermas e isotermas calentando las muestras en polvo en un crisol de platino abierto. Para los experimentos no isotermos, las muestras se calentaron desde temperatura ambiente hasta $900 \text{ }^\circ\text{C}$ a una velocidad lineal de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, tanto en 21% O_2 como en 1%

O₂, para obtener la conversión completa a U₃O₈ y estudiar la reacción global. Los experimentos isoterms consistieron en diferentes etapas: (1) estabilización durante 10 minutos en N₂; (2) calentamiento a la temperatura de interés (200, 300 y 400°C) a 10°C·min⁻¹ en N₂; (3) mantenimiento de la temperatura de reacción durante 10 minutos en N₂; (4) inyección de gas de mezcla de O₂/N₂ en la balanza a un flujo de gas constante de 60 mL·min⁻¹ y a la temperatura objetivo, la cual se mantuvo durante todo el experimento hasta 10 horas (5). Las curvas termogravimétricas se analizaron utilizando el software Universal Analysis (TA Instruments). La estructura cristalina de las muestras oxidadas se estudió mediante difracción de rayos X (DRX) (difractómetro Bruker D8 Advance Eco) siendo las condiciones instrumentales: 40 kV y 25 mA utilizando radiación Cu K α ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), con una configuración Bragg-Brentano en el rango 2θ de 20°-120 y tamaño de paso 0.01 °[2 θ].

3. RESULTADOS

Para comprender el efecto del ZrO₂ en la formación de U₃O₈, se presenta un análisis *in situ* de la reacción de oxidación realizado mediante TGA en muestras de UO₂ dopadas con diferentes contenidos de ZrO₂, bajo condiciones no isoterms (**Figura 1**) e isoterms (**Figura 3**), ambas a distintas presiones parciales de oxígeno. Las medidas de oxidación completa mediante TGA se realizaron por triplicado para comprobar la reproducibilidad y garantizar la fiabilidad de los resultados [11].

3.1. Ensayos no isoterms de ZrO₂-UO₂: 21% O₂ y 1% O₂

El incremento de masa y la derivada de la masa vs tiempo (o tasa de ganancia en masa) medidos por TGA para las cinco muestras de óxidos puros y mixtos U-Zr en atmósferas de 21% O₂ y 1% O₂ se representan en la **Figura 1**. No se observa un incremento significativo en masa en el ZrO₂ puro, tal como se esperaba; por lo tanto, no se calcularon las derivadas de dichas curvas. Estos resultados evidencian diferencias significativas en la oxidación de UO₂ dopado con ZrO₂, en función del contenido de Zr (0-100% en peso) bajo la misma concentración de O₂. Por un lado, un mayor contenido de Zr parece disminuir el grado y la velocidad promedio de oxidación. Por otro lado, a mayor porcentaje de O₂, mayor es el grado de oxidación a igual contenido de ZrO₂. Entre 350 y 600°C, la señal de tasa de ganancia en masa a 1% O₂ muestra un pico de oxidación más amplio que a 21% O₂, lo que indica una tasa de reacción más lenta.

El cambio total de masa a 900°C evidencia una clara dependencia con el contenido de Zr, disminuyendo a medida que aumenta la cantidad de ZrO₂ y frente a la concentración de oxígeno, se observa una ligera relación de la oxidación hasta un dopaje de 40% en peso ZrO₂. Por encima de esta cantidad de dopante en peso, las diferencias en el aumento de peso son insignificantes en función del porcentaje de O₂. Estos resultados revelan un efecto de mejora en la estabilidad térmica de la matriz de UO₂ debido a la presencia de ZrO₂, lo que se puede atribuir a la estabilidad química de la zirconia a altas temperaturas y bajo entornos fuertemente oxidantes. Cabe destacar que, a partir de un 80% en peso de ZrO₂, los cambios en la concentración del agente oxidante tienen un efecto irrelevante en la estabilidad térmica oxidativa de la matriz de UO₂; este interesante fenómeno podría atribuirse a la disminución de la solubilidad de UO₂ en las fases tetragonal y monoclinica de ZrO₂, respectivamente [12]. El UO₂ comienza a oxidarse alrededor de los 250°C en dos etapas, con un pequeño pico seguido de uno grande en ambas atmósferas. El primer pico corresponde a la transición térmica de UO₂ a U₄O₉/U₃O₇ y el segundo, que comienza alrededor de los 350°C, a la conversión a U₃O₈ [13]. La incorporación de un dopaje de 20% y un 40% en peso de ZrO₂ produce cambios significativos. Como se evidencia en la primera derivada de la curva de ganancia de peso, la reacción procede en una sola etapa. Además, se observó un anticipo en la temperatura inicial de oxidación de ~400°C a ~370 y 360°C, respectivamente. Con la incorporación de 80% en peso de ZrO₂ en UO₂, este valor aumentó a ~390°C.

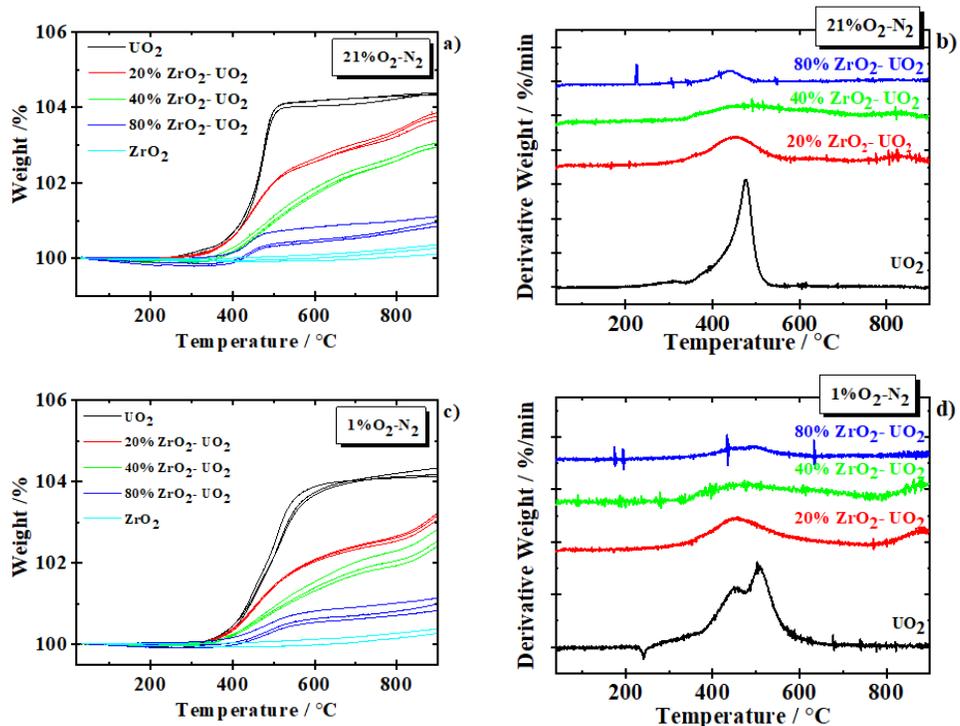


Figura 1. Curvas de oxidación térmica y tasas de reacción para: UO_2 ; 20 %, 40 % y 80 % en peso de ZrO_2 en UO_2 ; y ZrO_2 con una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ hasta 900°C en 21% O_2/N_2 y 1% O_2/N_2 .

La Figura 2 muestran los difractogramas obtenidos por DRX antes (a) y tras la oxidación de estas muestras (b y c).

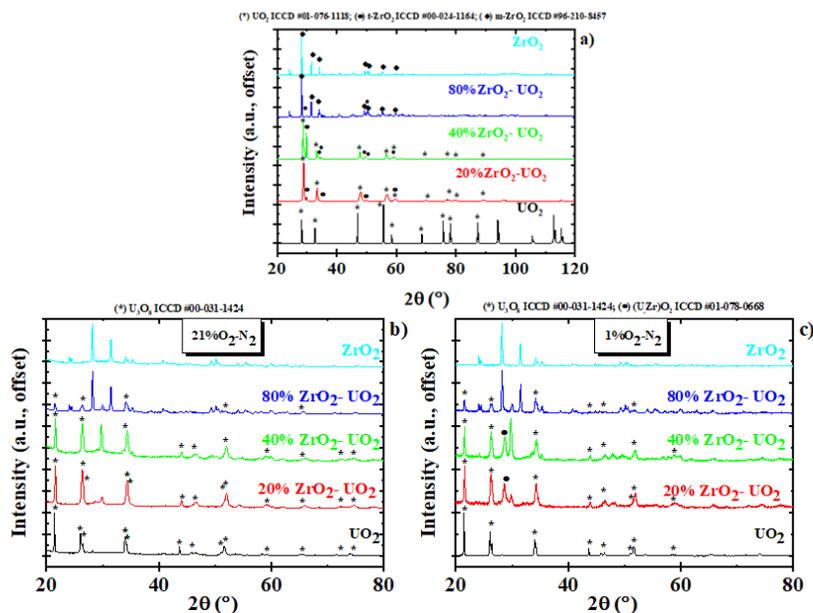


Figura 2. Difractogramas de las muestras para: UO_2 ; 20 %, 40 % y 80 % en peso de ZrO_2 en UO_2 ; y ZrO_2 no oxidado (a); y oxidado al 21 % de O_2 (b) y al 1 % de O_2 (c) hasta 900°C .

En los difractogramas de las muestras sin oxidar (**Figura 2.a**) se observa, por un lado la estructura cúbica tipo fluorita cuando el UO_2 está presente (ficha ICDD, International Centre for Diffraction Database PDF# 01-076-1118; Fm-3m); por otro lado, el ZrO_2 inicialmente monoclinico (PDF# 96-230-0545; P1 2₁/c) en la muestra pura, va transformándose en tetragonal de forma progresiva (PDF# 96-210-0389; P4₂/nmc) a medida que el contenido en ZrO_2 disminuye, al tiempo que se observan soluciones sólidas de (U,Zr) O_2 con estructura fluorita. Se observa que la fase de zirconia tetragonal se estabiliza frente a la monoclinica con la presencia de UO_2 (quizás como solución sólida) hasta el límite de solubilidad (~40% en peso de ZrO_2). Al oxidarse por TGA (**Figura 2.b y c**), se observa cómo el UO_2 puro ha desaparecido transformándose completamente en U_3O_8 en aire (PDF# 00-031-1424) como fase independiente segregada, y casi completamente en 1% de O_2 . Por otra parte, el aumento en contenido de ZrO_2 conduce a intensidades de U_3O_8 más bajas en las dos atmósferas utilizadas. Sin embargo, incluso siendo predominante la fase U_3O_8 , con la presión parcial de oxígeno más baja utilizada, es posible detectar fases oxidadas intermedias de uranio para las muestras de ZrO_2 al 20% y 40% en peso en forma de UO_{2+x} y U_3O_7 . Estos resultados concuerdan con estudios publicados previamente por Milena-Pérez *et al.* [14] utilizando muestras de UO_2 dopado con Cr_2O_3 , oxidadas hasta 700°C en 21% y 1% de O_2 , cuyos resultados de DRX tras la oxidación mostraron la presencia de U_3O_7 y U_3O_8 .

3.2. Ensayos isotermos de ZrO_2 - UO_2 : 21% O_2 y 1% O_2

El incremento de masa en muestras de UO_2 , tanto dopadas con ZrO_2 como no dopadas, durante la oxidación en isoterma, se midió a 200, 300 y 400°C bajo aire y 1% O_2 (**Figura 3**). A 200°C, después de 10 horas de exposición al agente oxidante, el aumento de masa es inferior al 0.5% para todos los materiales y concentraciones de oxígeno. Esto indica que la presión parcial de oxígeno a esta temperatura tiene un efecto inapreciable en el grado de oxidación. Sin embargo, al incrementar la temperatura en 100°C, es decir, a 300°C, se observa una forma parabólica en una primera etapa, seguida de una sigmoidal en las curvas de ganancia de peso durante la oxidación en isoterma [15, 16]. Este comportamiento dependiente de la temperatura se interpreta como resultado de dos mecanismos diferentes: 1) formación de óxidos intermedios de $\text{U}_4\text{O}_9/\text{U}_3\text{O}_7$ en una capa discreta y por un mecanismo controlado por difusión; y 2) mecanismo de nucleación y crecimiento de la fase U_3O_8 y aparición de una nueva superficie reactiva tras un "tiempo de incubación" o "periodo de inducción" asociado a un "espesor crítico de la capa" de UO_{2+x} y/o $\text{U}_4\text{O}_9/\text{U}_3\text{O}_7$ [15, 17]. En el caso de las curvas a 400°C, la forma que alcanza un *plateau* indica una estabilización de la fase formada a cada % de ZrO_2 para ambas concentraciones de oxígeno. La oxidación de UO_2 a U_3O_8 a 400°C en aire y 1% O_2 es completa; sin embargo, este comportamiento varía según el contenido de Zr, y por tanto, del contenido en UO_2 . Tanto a 300 como a 400°C, un mayor contenido de Zr disminuye el grado medio de oxidación. Según las observaciones de la literatura revisada, se ha encontrado que la resistencia a la oxidación completa en la segunda etapa de la reacción ($\text{U}_4\text{O}_9/\text{U}_3\text{O}_7 \rightarrow \text{U}_3\text{O}_8$) se debe a la presencia de dopantes tetravalentes, que estabilizan la fase cúbica intermedia $\text{U}_4\text{O}_9/\text{U}_3\text{O}_7$, similar a resultados observados con cerio [18], torio [19] y plutonio [20]. Esta ralentización también ha sido observada con elementos trivalentes [14, 21-23]. Los resultados mostrados indican que la presencia de una mayor concentración de oxígeno en la atmósfera parece aumentar ligeramente el grado de oxidación en las muestras dopadas con ZrO_2 , comparando con la misma cantidad de Zr bajo condiciones menos oxidantes (1% de O_2). Se observó que la temperatura y el contenido de Zr son los factores más importantes en la oxidación del UO_2 fresco.

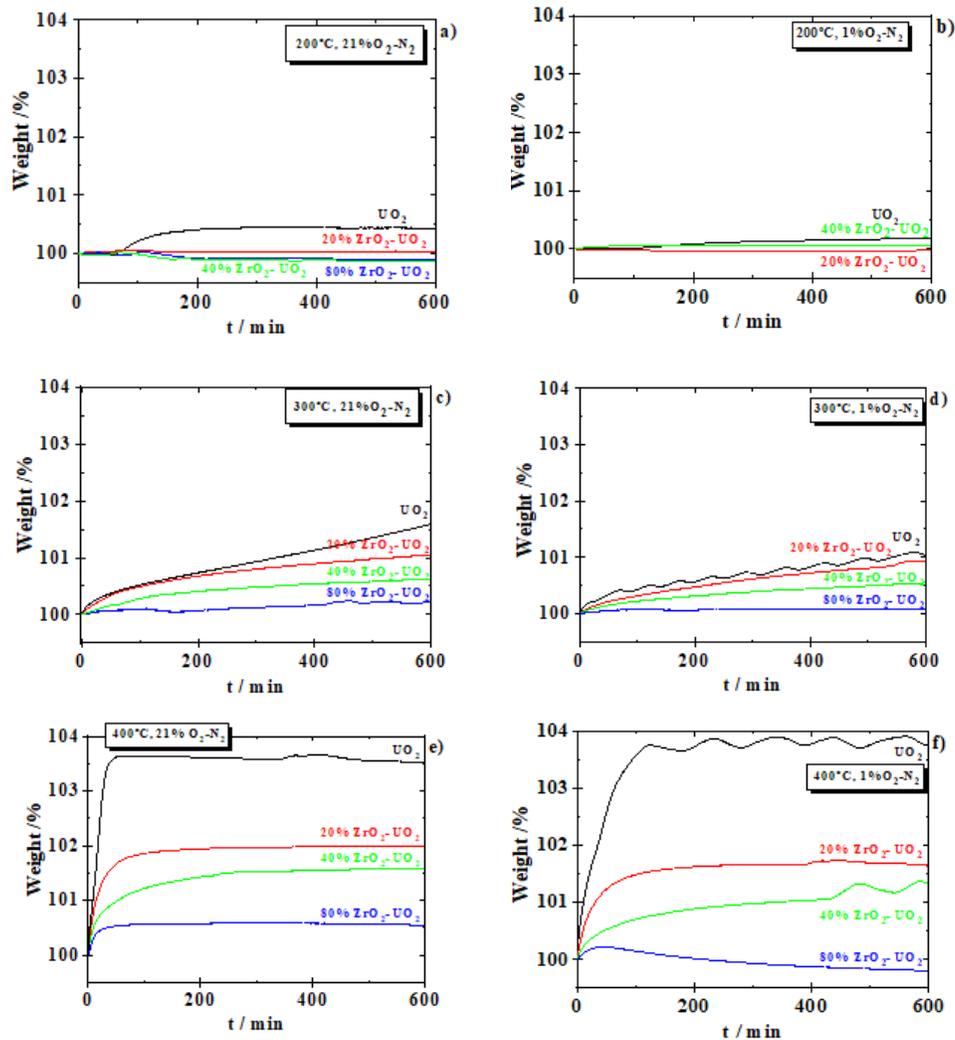


Figura 3. Curvas de oxidación isotérmica para: UO₂; 20 %, 40 % y 80 % en peso de ZrO₂ en UO₂; y ZrO₂ a 200 °C, 300 °C y 400 °C durante 10 h en 21% O₂/N₂ y 1% O₂/N₂.

La **Figura 4** muestra los difractogramas de las muestras de UO₂ dopado con ZrO₂ oxidadas en modo isoterma a 300 °C durante 10 h en 21% O₂ y 1% O₂, por ser la temperatura intermedia más relevante entre los extremos. A esta temperatura, incluso la conversión de UO₂ puro a U₃O₈ no es completa. Se pueden distinguir fases intermedias de U oxidadas tras 10 h de tratamiento isotérmico en todos los casos, como UO_{2+x} hiperestequiométrico (PDF# #01-076-1118; Fm-3m) o U₃O₇ (PDF# 00-042-1215) tanto al 21% como al 1% O₂. También se han identificado soluciones sólidas (U,Zr)O₂ con estructura Fm-3m, es decir, sin oxidar, cuando la concentración de ZrO₂ no supera el 40% en peso.

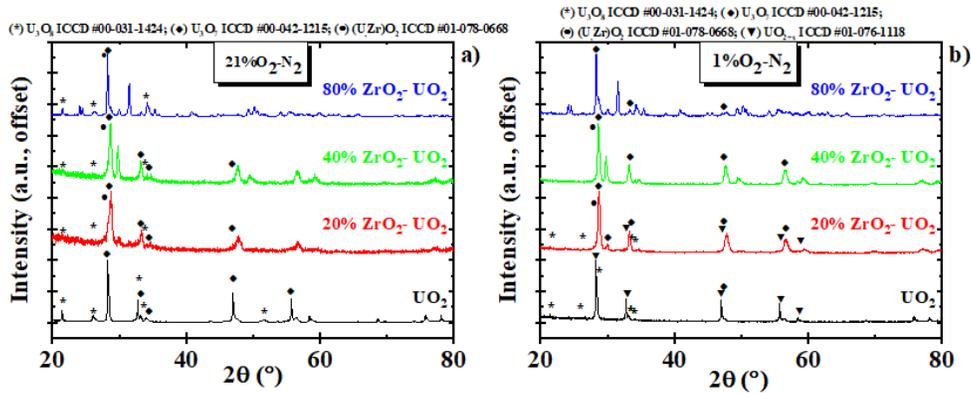


Figura 4. Difractogramas de muestras oxidadas a 300 °C durante 10 h para: UO_2 ; 20 %, 40 % y 80 % en peso de ZrO_2 en UO_2 ; y ZrO_2 al 21 % de O_2 (izquierda) y 1 % de O_2 (derecha).

4. CONCLUSIONES

Este trabajo tiene como objetivo mejorar la comprensión de los parámetros que rigen la reacción de oxidación del PCI analizando una variedad de materiales de UO_2 dopados con ZrO_2 . Se utilizó una metodología sistemática de termogravimetría para monitorizar *in situ* la reacción de oxidación de UO_2 a U_3O_8 bajo posibles condiciones de almacenamiento y transporte en un entorno seco, en función de: a) el contenido de ZrO_2 ; b) la atmósfera oxidante: porcentaje de O_2 (1% y 21%); y c) la temperatura. Las muestras fueron analizadas bajo condiciones no isotermas ($10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, hasta 900°C) e isotermas (200, 300 y 400°C). El comportamiento de oxidación de la matriz de UO_2 observado con los tres contenidos de ZrO_2 (20, 40 y 80 wt%) en función de la temperatura y la presión parcial de oxígeno, proporciona datos esenciales para evaluar el comportamiento post-PCI (simulando la interfase química ZrO_2/UO_2 en los combustibles LWR). El análisis térmico de algunos materiales modelo representativos de combustible de alto quemado y PCI mostró que no existen diferencias significativas en sistemas no isotermos entre las diferentes condiciones de oxidación (1% y 21% O_2), y ligeras diferencias se observaron para contenidos de ZrO_2 por debajo del 40% en peso. Según los resultados obtenidos hasta ahora, se pueden formular las siguientes conclusiones. La oxidación completa de muestras en polvo bajo condiciones no isotermas revela potenciales efectos del ZrO_2 . Las curvas de TGA obtenidas indican que la presencia de zirconio en la matriz de UO_2 proporciona cierta resistencia a la oxidación a U_3O_8 , dificultando la oxidación de la matriz. Además, cuanto mayor es el porcentaje de O_2 , mayor es el grado de oxidación de la matriz de uranio para contenidos de ZrO_2 inferiores al 40 wt%, lo que demuestra que el ZrO_2 puede mejorar la estabilidad térmica oxidativa del UO_2 hasta cierto punto. Las presiones parciales relativamente bajas de oxígeno utilizadas en este trabajo no evitaron una degradación a U_3O_8 más allá de cierto umbral de contenido de ZrO_2 (por encima del 40%), si bien en estas condiciones el grado de oxidación se ve ligeramente influenciado por la presión de oxígeno. Bajo condiciones isotermas, se confirma que la temperatura es un parámetro clave que afecta la alteración de la matriz de combustible. Aumentar el contenido de ZrO_2 disminuye el grado medio de oxidación. En general, la baja concentración de oxígeno en la atmósfera induce una moderación en el grado de oxidación promedio, para el mismo contenido de Zr, pero sin implicaciones notables. Con la metodología propuesta se pretende entender el comportamiento de oxidación del CI durante las etapas finales del ciclo del combustible, es decir, manejo, transporte y almacenamiento.

En un futuro, sería necesario completar el trabajo experimental mediante la mejora en la simulación de la capa de inter-difusión $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$. Análisis adicionales con fases polimórficas de ZrO_2 controladas refinarán los datos para describir el comportamiento post-PCI en el contexto de una posible exposición al oxígeno. Los resultados de este análisis son importantes en la evaluación de la seguridad de celdas de carga/descarga de CI o incluso durante su transporte en ambientes que contienen O_2 .

5. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por los proyectos de I+D+i EURAD (EU, H2020, 847593) e IONMAT (PID2021-124913OA-I00, financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033/).

6. REFERENCIAS

- [1] IAEA, *Thermophysical Properties of Materials for Nuclear Engineering: A Tutorial and Collection of Data*. Vienna: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, 2009.
- [2] C. Ciszak, L. Desgranges, P. Garcia, C. Sabathier, L. Fayette, and S. Chevalier, "On the origins and the evolution of the fuel-cladding bonding phenomenon in PWR fuel rods," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 520, pp. 110-120, 2019/07/01/ 2019.
- [3] D. G. Frost, C. O. T. Galvin, M. W. D. Cooper, E. G. Obbard, and P. A. Burr, "Thermophysical properties of urania-zirconia (U,Zr)O₂ mixed oxides by molecular dynamics," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 528, p. 151876, 2020/01/01/ 2020.
- [4] C. Ciszak, M. Mermoux, S. Miro, G. Gutierrez, F. Lepretre, I. Popa, *et al.*, "Micro-Raman analysis of the fuel-cladding interface in a high burnup PWR fuel rod," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 495, pp. 392-404, 2017/11/01/ 2017.
- [5] *Review of Fuel Failures in Water Cooled Reactors*. Vienna: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, 2010.
- [6] OECD and N. E. Agency, *Pellet-clad Interaction in Water Reactor Fuels*, 2005.
- [7] K. Lassmann, C. T. Walker, J. van de Laar, and F. Lindström, "Modelling the high burnup UO₂ structure in LWR fuel," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 226, pp. 1-8, 1995/10/01/ 1995.
- [8] V. Likhanskii, O. Khoruzhii, S. Kourtchatov, L. Matveev, V. Novikov, and A. Sorokin, "Analysis of physical processes affecting restructuring of UO₂ fuel in Rim-zone," in *International conference on WWER fuel performance, modelling and experimental support*, Bulgaria, 2001.
- [9] J. L. Spino and D. Papaioannou, "Lattice parameter changes associated with rim-structure formation in high burn-up UO₂-fuels by micro X-ray diffraction," *J. Nucl. Mater.*, vol. 281, pp. 146-162, 2000.
- [10] König T., Herm M., Metz V., Rodríguez-Villagra N., Elorrieta J.M., Milena-Pérez A., *et al.*, "Chemical and structural / crystallographic properties of simulated fuel pellets and irradiated fuel pellets at the cladding / fuel interface. ," 2024.
- [11] D. R. Costa, M. Hedberg, S. C. Middleburgh, J. Wallenius, P. Olsson, and D. A. Lopes, "Oxidation of UN/U₂N₃-UO₂ composites: an evaluation of UO₂ as an oxidation barrier for the nitride phases," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 544, p. 152700, 2021/02/01/ 2021.
- [12] I. Cohen and R. M. Berman, "A metallographic and X-ray study of the limits of oxygen solubility in the UO₂-ThO₂ system," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 18, pp. 77-107, 1966.
- [13] A. Milena-Pérez, N. Rodríguez-Villagra, S. Fernández-Carretero, and A. Núñez, "Thermal air oxidation of UO₂: Joint effect of precursor's nature and particle size distribution," *Progress in Nuclear Energy*, vol. 159, p. 104629, 2023/05/01/ 2023.
- [14] A. Milena-Pérez, L. J. Bonales, N. Rodríguez-Villagra, M. B. Gómez-Mancebo, and H. Galán, "Oxidation of accident tolerant fuels models based on Cr-doped UO₂ for the safety of nuclear storage facilities," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 582, p. 154502, 2023/08/15/ 2023.
- [15] R. J. McEachern and P. Taylor, "A review of the oxidation of uranium dioxide at temperatures below 400°C," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 254, pp. 87-121, 1998/04/01/ 1998.
- [16] P. Taylor, "Thermodynamic and kinetic aspects of UO₂ fuel oxidation in air at 400–2000K," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 344, pp. 206-212, 2005/09/01/ 2005.
- [17] S. Aronson, R. B. R. Jr., and J. Belle, "Kinetic Study of the Oxidation of Uranium Dioxide," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 27, pp. 137-144, 1957.
- [18] J. M. Elorrieta, L. J. Bonales, S. Fernández, N. Rodríguez-Villagra, L. Gutiérrez-Nebot, V. G. Baonza, *et al.*, "Pre-and post-oxidation Raman analysis of (U, Ce)O₂ oxides," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 508, pp. 116-122, 2018.
- [19] Y. K. Ha, J. G. Kim, Y. J. Park, and W. H. Kim, "Effect of a Tetravalent Dopant, Th⁴⁺ on the Oxidation of Uranium Dioxide," *Key Engineering Materials*, vol. 277-279, pp. 654-659, 2004.
- [20] J. M. Elorrieta, D. Manara, L. J. Bonales, J. F. Vigier, O. Dieste, M. Naji, *et al.*, "Raman study of the oxidation in (U,Pu)O₂ as a function of Pu content," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 495, pp. 484-491, 2017/11/01/ 2017.
- [21] M. Shafeeq, G. R. Patkare, R. Phatak, B. G. Vats, M. Keskar, S. K. Sali, *et al.*, "Oxidation studies of (U_{1-y}Gd_y)O_{2.00}; (y ≤ 0.2) under different oxygen partial pressures by thermogravimetry and in situ X-ray diffraction," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 148, pp. 6687-6698, 2023/07/01 2023.
- [22] Z. Talip, T. Wiss, P. E. Raison, J. Paillier, D. Manara, J. Somers, *et al.*, "Raman and X-ray Studies of Uranium–Lanthanum-Mixed Oxides Before and After Air Oxidation," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 98, pp. 2278-2285, 2015.
- [23] R. D. Scheele, B. D. Hanson, and A. M. Casella, "Effect of added gadolinium oxide on the thermal air oxidation of uranium dioxide," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 552, p. 153008, 2021/08/15/ 2021.