

**INFLUENCIA DE LA POROSIDAD Y PRODUCTOS DE FISIÓN EN LA
MICROESTRUCTURA DEL COMBUSTIBLE IRRADIADO
(PROYECTO IONMAT. SUBTAREA 1.2)**

DIVISIÓN DE FISIÓN NUCLEAR

Ciemat

Centro de Investigaciones
Energéticas, Medioambientales
y Tecnológicas



 DIVISIÓN DE FISIÓN NUCLEAR	INFORME DFN/RA-05/SP-25	HOJA 1 DE 31
	REF. EXTERNA	REVISIÓN 0

TITULO: Influencia de la porosidad y productos de fisión en la microestructura del combustible irradiado (Proyecto IONMAT. Subtarea 1.2).

AUTORES: M-López, F.; Elorrieta, J.M.; Fernández-Carretero, S.; Gutiérrez, L.; Anta, L.; Casado, A.I.; Milena-Pérez, A.; Rodríguez-Villagra, N; Galán, H.

ABSTRACT:

Durante la operación de un reactor nuclear, el combustible de óxido de uranio (UO₂) experimenta cambios significativos en sus propiedades fisicoquímicas debido a la irradiación y a los gradientes térmicos. Como resultado, se generan una gran variedad de nuevos elementos químicos y se desarrollan zonas con microestructuras diferenciadas. Una de estas zonas, conocida como zona RIM (del inglés *rim zone*), se localiza en el borde de las pastillas de combustible y se caracteriza por presentar una mayor porosidad.

La evolución microestructural del combustible irradiado es un proceso complejo que depende de diversos factores, tales como su historia térmica, composición inicial y grado de quemado. Estos aspectos influyen directamente en el comportamiento del combustible y en la gestión de los residuos radiactivos a largo plazo.

El presente estudio tiene como objetivo simular algunas propiedades fisicoquímicas del combustible irradiado utilizando elementos no radiactivos. En particular, se busca reproducir la formación de nuevos elementos y la porosidad asociada a la zona RIM. Para ello, se sintetizaron materiales análogos que posteriormente fueron caracterizados con el fin de evaluar su microestructura y morfología, como paso previo al desarrollo de materiales reales con UO₂.

	NOMBRE	FIRMA	FECHA	
Preparado por:	J.M. Elorrieta			
Revisado por:	N. Rodríguez-Villagra			
Conf por A. C.:	S. Fernández			FECHA DE EMISIÓN
Aprobado por:	E. González			



 DIVISIÓN DE FISIÓN NUCLEAR	INFORME DFN/RA-05/SP-25	HOJA 2 DE 31
	REF. EXTERNA	REVISIÓN 0 FECHA 01/10/2025

INDICE

1. INTRODUCCIÓN	3
2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	5
2.1. REACTIVOS.....	5
2.2. DESCRIPCIÓN DE EQUIPOS Y TÉCNICAS EMPLEADOS	5
2.2.1. Difracción de rayos X (XRD)	5
2.2.2. Microscopía electrónica de barrido con sonda de detección de energía dispersiva de rayos X (SEM-EDX).....	7
2.2.3. Espectroscopia Raman.....	8
2.2.4. BET	9
2.2.5. Distribución de tamaño de partícula (PSD) por el método de difracción laser (LD)	10
2.2.6. Determinación de la densidad geométrica de pastillas	11
2.3. PREPARACIÓN DE PASTILLAS.....	11
2.3.1. Preparación de las mezclas de polvos	11
2.3.2. Molino homogeneizador de alta energía	12
2.3.3. Compactación	12
2.3.4. Sinterización	15
3. RESULTADOS.....	18
3.1. Polvos de partida.....	18
3.1.1. Distribución de tamaño de partícula (PSD)	18
3.1.2. Espectroscopia Raman.....	18
3.1.3. SEM.....	20
3.2. Pastillas sinterizadas.....	21
3.2.1. Espectroscopia Raman.....	21
3.2.2. SEM-EDX	22
3.2.3. XRD	26
3.2.4. BET	28
4. CONCLUSIONES.....	29
5. AGRADECIMIENTOS	30
6. REFERENCIAS	31



 DIVISIÓN DE FISIÓN NUCLEAR	INFORME DFN/RA-05/SP-25	HOJA 3 DE 31
	REF. EXTERNA	REVISIÓN 0 FECHA 01/10/2025

1. INTRODUCCIÓN

El combustible nuclear fresco más utilizado en los reactores de agua ligera consiste en una matriz cerámica de óxido de uranio (UO_2) enriquecido en el isótopo ^{235}U . Durante su permanencia en el reactor, este material está sometido a condiciones extremas, como altos niveles de radiación y gradientes térmicos significativos, que inducen modificaciones sustanciales en sus propiedades fisicoquímicas y microestructura. Entre los efectos más destacados se encuentra la aparición de productos de fisión sólidos que, al acumularse en la matriz, disminuyen la conductividad térmica del combustible. Además, se observa la formación de una estructura porosa con un marcado gradiente radial, especialmente en la periferia de las pastillas, fenómeno conocido como efecto RIM, caracterizado por una elevada porosidad de tamaño nanométrico [1].

La complejidad de estas transformaciones dificulta el estudio directo del combustible irradiado (CI), debido tanto a los riesgos asociados a la radiactividad como a las limitaciones experimentales y la complejidad en la interpretación de los resultados. Por ello, en el presente trabajo se propone la fabricación y caracterización de análogos no radiactivos del CI, que permitan replicar su comportamiento estructural y poroso sin los riesgos inherentes a los materiales irradiados.

Comprender cómo afectan estos cambios estructurales relacionados con el grado de quemado en diferentes condiciones ambientales frente a la degradación es imprescindible para su gestión posterior o para poder aumentar su grado de quemado en el reactor en condiciones de seguridad.

Dentro del proyecto IONMAT, uno de los objetivos generales es la fabricación y caracterización de análogos del CI con características fisicoquímicas similares a las observadas para quemados medios y altos, incluyendo la caracterización microestructural. Profundizar en un aspecto clave como el papel de la porosidad en las propiedades físicas del combustible irradiado es uno de los hitos específicos del proyecto (*Tarea 1: Fabricación de análogos de CI. Subtarea 1.2: Simulación de porosidad*). Para ello, se obtienen y examinan en detalle "materiales modelo" que representan ciertas propiedades fisicoquímicas manteniendo un cierto grado de conservadurismo.

El presente estudio tiene como objetivo simular algunas propiedades fisicoquímicas del combustible irradiado utilizando elementos no radiactivos. En particular, se busca reproducir la formación de nuevos elementos y la porosidad asociada a la zona RIM. Para ello, se sintetizaron materiales análogos que posteriormente fueron caracterizados con el fin de evaluar su microestructura y morfología, como paso previo al desarrollo de materiales reales con UO_2 . Por lo tanto, en este trabajo se han fabricado diferentes lotes de análogos del CI simulando distintos grados de quemado y proporciones de productos de fisión (PF). Se tomó como matriz el óxido de cerio (CeO_2), debido a que su estructura tipo fluorita es similar a la estructura y propiedades del UO_2 [2], evitando los riesgos radiológicos asociados a su manipulación. Ésta se dopó con Nd_2O_3 , por ser el lantánido más abundante [3], y diferentes proporciones de etilen bis estearamida (EBS) ($\text{C}_{38}\text{H}_{76}\text{N}_2\text{O}_2$) para replicar los diferentes niveles de porosidad.

Se determinó la densidad aparente de las pastillas mediante el método geométrico, calculando la relación entre la masa y el volumen determinado a partir de sus dimensiones. Esta medida permitió estimar el grado de compactación y la presencia de porosidad, así como evaluar el efecto del contenido de EBS sobre la densificación del material.



 DIVISI3N DE FISI3N NUCLEAR	INFORME DFN/RA-05/SP-25	HOJA 4 DE 31
	REF. EXTERNA	REVISI3N 0 FECHA 01/10/2025

Se utiliz3 la difracci3n de rayos X (XRD) para identificar las fases cristalinas presentes y verificar la conservaci3n de la estructura tipo fluorita del CeO_2 tras la adici3n de Nd_2O_3 y EBS. A partir de los patrones de difracci3n se determinaron par3metros de red asociadas a la sustituci3n cati3nica por Nd^{3+} .

Mediante la microscopía electr3nica de barrido y con el an3lisis de energía dispersiva de rayos X (SEM-EDX) se observ3 la microestructura superficial y se analiz3 la distribuci3n elemental de Nd y Ce en la matriz. Las micrografías obtenidas proporcionaron informaci3n sobre la morfología de los granos, el tamaño promedio de partícula y la distribuci3n de poros generada por la presencia del EBS durante la sinterizaci3n.

Se emple3 espectroscopía Raman para evaluar cambios estructurales sutiles en la red del CeO_2 debidos al dopaje con Nd_2O_3 y para identificar defectos de oxígeno o vacancias inducidas por la incorporaci3n de EBS. Las variaciones en la posici3n y anchura de las bandas Raman se relacionaron con la distorsi3n de la red y la concentraci3n de defectos.

Aplicando el m3todo BET (Brunauer–Emmett–Teller) se determin3 la medida de área superficial específica, lo cual nos permiti3 cuantificar la superficie accesible y, por tanto, estimar el grado de porosidad introducida por el EBS.



 DIVISIÓN DE FISIÓN NUCLEAR	INFORME DFN/RA-05/SP-25	HOJA 5 DE 31
	REF. EXTERNA	REVISIÓN 0 FECHA 01/10/2025

2.PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1.REACTIVOS

Para la fabricación de los análogos de CI se partió de óxido de cerio (IV) comercial de pureza 99.99%, suministrado por Alfa Aesar. Como agente dopante se empleó polvo comercial de Nd_2O_3 suministrado por Aldrich Chemical Company (pureza 99.99%) y como aglutinante y lubricante, para facilitar el prensado, se utilizó EBS suministrado por Tokio Chemical Industry (TCI), cuyo uso también nos permite controlar la porosidad finalmente alcanzada.

2.2.DESCRIPCIÓN DE EQUIPOS Y TÉCNICAS EMPLEADOS

2.2.1.Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos X es una técnica analítica basada en la difracción de la radiación incidente sobre la muestra. Cuando el haz de rayos X incide sobre la muestra, provoca que los electrones de la misma dispersen la radiación en todas las direcciones. Determinadas direcciones se verán reforzadas por estar los rayos X en fase, produciéndose una interferencia constructiva que provoca un aumento de la intensidad de la difracción. Estas direcciones son recogidas en el difractograma, donde se representan los diferentes espaciados atómicos que dan lugar a difracción (equivalente a representar 2θ , ley de Bragg), así como su intensidad [4]. En la Unidad de Residuos Radiactivos de Alta Actividad (URRAA) el difractómetro utilizado es un Bruker D8 Advance Eco (Figura 1), trabajando en configuración Bragg-Brentano. Está compuesto por:



Ciemat DIVISIÓN DE FISIÓN NUCLEAR	INFORME DFN/RA-05/SP-25	HOJA 6 DE 31
	REF. EXTERNA	REVISIÓN 0 FECHA 01/10/2025

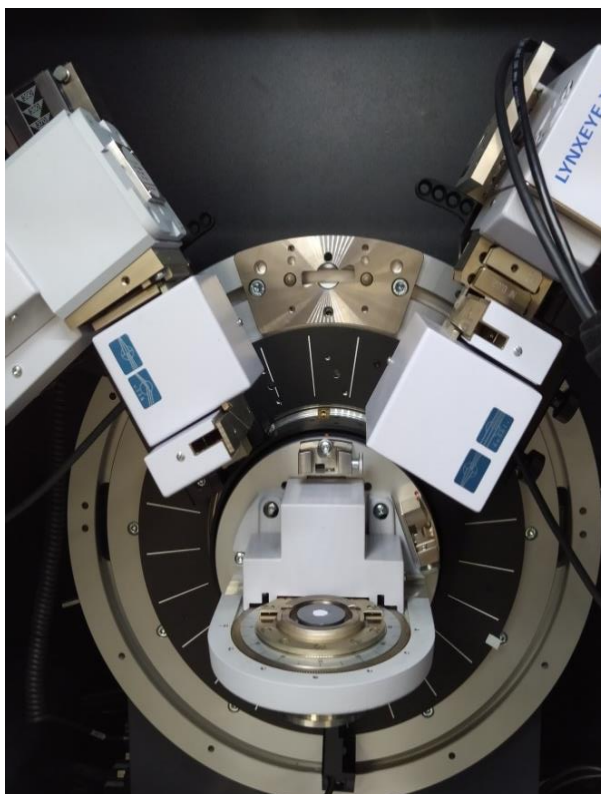


Figura 1 Configuración empleada para el análisis de los polvos en XRD.

- Tubo de cobre, encargado de generar los rayos X que inciden sobre la muestra.
- Monocromador.
- Detector tipo PSD (sensible a la posición).
- Ventanas y rendijas colocadas en el camino de la radiación con el objetivo de reducir el fondo y aumentar la resolución de los picos en el difractograma.
- Porta-muestras de silicio.

Al tratarse de una técnica de análisis no destructiva, el procedimiento de medida consiste en colocar la muestra, de forma adecuada, en el porta-muestras, seleccionando el adecuado, en base a la altura de las pastillas. Es fundamental que la muestra (tanto polvo como pastilla) quede alineada, ya que en caso contrario la radiación no incidiría correctamente. Dado que cada difractograma puede ser considerado como la huella dactilar de un material, la principal aplicación de esta técnica es la identificación de fases cristalinas en las muestras analizadas. En este sentido, el principal factor obtenido del análisis con XRD es el parámetro de red de la celdilla unidad de la sustancia considerada. Además, también permite la identificación simultánea de distintas fases cristalinas, pudiendo por tanto detectar impurezas mediante el empleo de la base de datos ICDD. En la URRRA, gracias a los softwares asociados al equipo, EVA y, especialmente, TOPAS (Bruker Analytical X-Ray Systems), se



 DIVISIÓN DE FISIÓN NUCLEAR	INFORME DFN/RA-05/SP-25	HOJA 7 DE 31
	REF. EXTERNA	REVISIÓN 0 FECHA 01/10/2025

lleva a cabo el refinamiento de la estructura por el método de Rietveld, lo que permite la cuantificación del porcentaje de cada una de las fases presentes en la muestra. Además, este refinamiento permite obtener el parámetro de red de forma precisa [4].

2.2.2. Microscopía electrónica de barrido con sonda de detección de energía dispersiva de rayos X (SEM-EDX)

La microscopía electrónica de barrido es una técnica de caracterización superficial y morfológica, cuyo fundamento consiste en iluminar la muestra con un haz de electrones para registrar, mediante detectores adecuados, los electrones generados como consecuencia de la interacción del haz incidente con la muestra. Estos electrones producidos pueden ser de dos tipos, y según ellos se obtendrán distintos tipos de imágenes SEM:

- Electrones retrodispersados (BSE, del inglés *Back-Scattered Electrons*), son electrones del propio haz que son retrodispersados al chocar contra la muestra. Este tipo de electrones sirven para formar una imagen en la que se observan los diferentes componentes de la superficie de la muestra con una mayor claridad, pero se tiene menos información sobre la profundidad o el relieve de estos componentes.
- Electrones secundarios (SE, del inglés *Secondary Electrons*), son electrones que se emiten de la propia muestra cuando el haz principal llega a la superficie de la misma, en patrones únicos. Dependiendo de la cantidad de electrones secundarios que se generen y que alcancen el detector, la imagen formada tiene diferente brillo. Este tipo de imágenes sí que ponen de manifiesto el relieve de la muestra, y permite hacer un análisis cualitativo de profundidad de los componentes de una muestra.



Figura 2 Equipo SEM Hitachi TM4000 Plus.

El equipo SEM disponible en la URRRA (Figura 2), tiene la ventaja de su fácil uso y no requirió especial preparación para la mayoría de las muestras (como por ejemplo el metalizado superficial). Consta de los siguientes componentes:



 DIVISIÓN DE FISIÓN NUCLEAR	INFORME DFN/RA-05/SP-25	HOJA 8 DE 31
	REF. EXTERNA	REVISIÓN 0 FECHA 01/10/2025

- Fuente de electrones: Se trata de un filamento de wolframio al que se le aplica una diferencia de potencial suficiente como para ionizar los electrones de su superficie y dirigirlos hacia la muestra. Usualmente el voltaje de trabajo es de 10 kV.
- Lentes: Al igual que los microscopios ópticos, los equipos de SEM utilizan lentes para formar una imagen lo más clara y nítida posible. Sin embargo, en este caso no están hechas de vidrio, sino que se trata de imanes que dirigen a los electrones tanto a la muestra como posteriormente al detector, mediante campos magnéticos.
- Porta-muestras: Es el dispositivo donde se coloca la muestra que se introduce en el equipo.
- Detectores: Los hay de dos tipos, para recolectar electrones secundarios y para recoger los electrones retrodispersados por la muestra.
- Cámara de vacío: Para que el haz de electrones no se encuentre con interferencias en su camino hacia la muestra, es necesario que el equipo esté a vacío. En nuestro equipo, el vacío se consigue por partes, primero con una bomba de vacío convencional que alcanza un vacío previo, y después con una bomba turbomolecular, que alcanza niveles de alto vacío (10^{-6} Pa).

La principal aplicación de la técnica de SEM en la caracterización de materiales es, principalmente, observar cambios morfológicos superficiales y tener una aproximación del tamaño de partícula y/o grano. En el caso de pastillas, la principal aplicación de SEM es la obtención del tamaño de grano, aplicando el *método de la interceptación lineal* [4].

La técnica de EDX es una técnica usada para análisis multi-elemental, cualitativa y semicuantitativa que consiste en la excitación de la muestra con rayos X para provocar una emisión de rayos X secundarios procedentes de la muestra. La identificación de las distintas energías de estos rayos X y su relación con los distintos elementos de la tabla periódica permite identificar los elementos químicos presentes en la región de la muestra analizada [4]. En la URRRA, se dispone de una sonda de EDX Quantax 75 con el software de medida asociado ESPRIT Compact. Dicha sonda se encuentra acoplada al equipo SEM, descrito en el apartado anterior. Por este motivo, la técnica es mucho más completa, al incluir la cuantificación de elementos en la zona de la muestra de la cual se obtiene la imagen por SEM [4].

2.2.3. Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico permitiendo así su identificación. El análisis mediante espectroscopia Raman se basa en hacer incidir un haz de luz monocromática de una frecuencia determinada sobre una muestra cuyas características moleculares se desean determinar, y examinar la luz dispersada por dicha muestra. La mayor parte de la luz dispersada presenta la misma frecuencia que la luz incidente, pero una fracción muy pequeña, típicamente entre 10^{-3} y 10^{-6} de la radiación incidente, presenta un cambio de frecuencia, resultado de la interacción de la luz con la materia. La luz que mantiene la misma frecuencia que la luz incidente se conoce como dispersión Rayleigh y no aporta ninguna información



 DIVISIÓN DE FISIÓN NUCLEAR	INFORME DFN/RA-05/SP-25	HOJA 9 DE 31
	REF. EXTERNA	REVISIÓN 0 FECHA 01/10/2025

sobre la composición de la muestra analizada. La luz dispersada que presenta frecuencias distintas a la de la radiación incidente, es la que proporciona información sobre la composición molecular de la muestra y es la que se conoce como dispersión Raman. El equipo Raman disponible en la URRRAA (Figura 3), tiene la posibilidad de medir con haces incidentes de diferente frecuencia/longitud de onda: (1) 532 nm (láser verde) y (2) 633 nm (láser rojo). Dispone también de un microscopio confocal BX4 con tres objetivos de diferentes aumentos (5x, 50x, 100x) para una adecuada visualización y medida de la muestra.



Figura 3 Equipo Raman modelo LabRam HR Evolution, de Horiba.

2.2.4. BET

El área superficial específica de un material sólido está relacionada con el tamaño y la morfología de las partículas que conforman la muestra. Por definición, la superficie específica (SE) es el área de superficie por unidad de masa y es una variable presente en muchos procesos físico-químicos superficiales.

Existen diferentes formas de obtener una aproximación empírica de este valor; una de ellas y quizás la más habitual es la técnica de BET, basada en la teoría de *Brunauer–Emmet–Teller* [5]. Dicha determinación se basa en la adsorción física de moléculas de gas en la superficie de un sólido hasta formar una monocapa. De esta forma, se puede calcular el área superficial expuesta de un sólido por unidad de masa [4].



Ciemat DIVISIÓN DE FISIÓN NUCLEAR	INFORME DFN/RA-05/SP-25	HOJA 10 DE 31
	REF. EXTERNA	REVISIÓN 0 FECHA 01/10/2025



Figura 4. Equipo Micromeritics ASAP 2020 utilizado para análisis BET.

La medida consiste en realizar una adsorción isoterma de un adsorbato gas inerte, generalmente N_2 , aunque también es posible utilizar Ar o Kr dependiendo de los rangos de SE, en condiciones de vacío para evitar interferentes [4]. En la URRRAA, se dispone de un equipo ASAP 2020 de Micromeritics para realizar las medidas de SE BET (Figura 4). El área superficial es una magnitud muy importante, puesto que, al poder relacionarse con la porosidad del material, permite analizar si hemos obtenido las características de los combustibles de alto quemado en su región periférica, lo que es la justificación para analizar tanto muestras pulverulentas como simulado del combustible irradiado.

2.2.5. Distribución de tamaño de partícula (PSD) por el método de difracción laser (LD)

La técnica de LD es una técnica óptica de análisis estadístico para determinar la distribución de tamaño de partículas, que consiste en preparar una suspensión de la muestra sólida (en forma pulverulenta) para la determinación de la distribución de tamaño de partícula para emulsiones o polvos secos, en dispersión líquida o seca en un agente dispersante apropiado para cada tipo de muestra, y hacer que la radiación del láser incidente atravesase dicha suspensión. De este modo, mediante la medida de la dispersión de los fotones de la radiación incidente se puede conocer la distribución de tamaños de las partículas presentes [6].



 DIVISIÓN DE FISIÓN NUCLEAR	INFORME DFN/RA-05/SP-25	HOJA 11 DE 31
	REF. EXTERNA	REVISIÓN 0 FECHA 01/10/2025



Figura 5 Mastersizer Series 3000 Hydro EV (Malvern Panalytical).

En la URRRA, esta determinación se lleva a cabo usando el equipo de Mastersizer Series 3000 Hydro EV (Malvern Panalytical) (Figura 5), que permite barrer un intervalo de entre 0.01 – 3500 μm .

2.2.6. Determinación de la densidad geométrica de pastillas

Para el cálculo de la densidad geométrica, se han medido las dimensiones de los materiales fabricados, utilizando un calibre y de esta forma calcular el volumen geométrico. Para la determinación de las masas se ha empleado una balanza (Sartorius modelo Cubis). De esta manera, a través del cociente masa/volumen, se ha obtenido la densidad geométrica tanto para las pastillas en verde como una vez sinterizadas.

2.3. PREPARACIÓN DE PASTILLAS

2.3.1. Preparación de las mezclas de polvos

Se prepararon muestras de CeO_2 con diferentes concentraciones de Nd_2O_3 , para emular diferentes concentraciones de productos de fisión que pueden ser producidos debido a la irradiación del combustible (Tabla I).

Tabla I Masas de los materiales pulverulentos de CeO_2 y Nd_2O_3 para las pastillas en verde, en función del porcentaje en peso del Nd_2O_3 .

Masas para mezclas de 10g (error ± 0.0001 g)				
Nd ₂ O ₃ (% en peso)	Nd ₂ O ₃		CeO ₂	
	Teórico	Exp.	Teórico	Exp.
0	0.0000	0.0000	10.0000	10.0003
4	0.4092	0.4091	9.5981	9.5983
17	1.7337	1.7338	8.2663	8.2664
25	2.5446	2.5445	7.4553	7.4553



 DIVISIÓN DE FISIÓN NUCLEAR	INFORME DFN/RA-05/SP-25	HOJA 12 DE 31
	REF. EXTERNA	REVISIÓN 0 FECHA 01/10/2025



Figura 6 Molino de bolas de alta energía, con su respectivo compartimento para los polvos.

Estas mezclas a su vez fueron separadas en 3 conjuntos diferentes (3.333 g cada uno), para posteriormente agregarles un 0%, 5% y 19% de EBS para simular diferentes porosidades asociadas al gradiente de porosidad que encontramos en el CI. Las proporciones empleadas fueron las siguientes:

Tabla II Masas de EBS para los lotes de pastillas en verde.

Masa (g) correspondiente al % en peso de EBS (error ± 0.0001 g)			
5%		19%	
Teórico	Exp.	Teórico	Exp.
0.1666	0.1666	0.6333	0.6333

2.3.2. Molino homogeneizador de alta energía

Para el correcto mezclado de los polvos se empleó un molino de bolas de alta energía (MM 400 Mixer Mill de Retsch). La mezcla de polvos se introdujo en un compartimiento especial del molino (como se observa en la Figura 6), donde se agita con una bola cerámica para lograr una mezcla más homogénea.

La frecuencia de molienda empleada es de 15 Hz durante 1 min para lograr una homogenización de los polvos, ya que se observó que a mayor tiempo de molienda no había cambios significativos en la mezcla final.

2.3.3. Compactación

Una vez obtenida la mezcla fina y homogénea, se llevó a cabo un prensado uniaxial usando una prensa manual de dos columnas P/O/Weber modelo PW-10 (Figura 7).



Ciemat DIVISIÓN DE FISIÓN NUCLEAR	INFORME DFN/RA-05/SP-25	HOJA 13 DE 31
	REF. EXTERNA	REVISIÓN 0 FECHA 01/10/2025

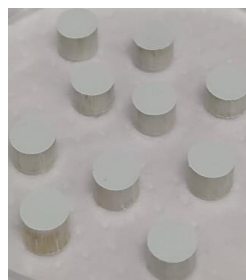


Figura 7 Prensa manual de dos columnas P/O/Weber.

Posteriormente se le aplicó una presión de 450 MPa para compactar los polvos en forma de pastillas (pastillas en verde, Figura 8).



A)



B)



C)



D)

Figura 8 Pastillas en verde obtenidas, con porcentajes de 0% Nd_2O_3 – 0% EBS (A), 4% Nd_2O_3 – 0% EBS (B), 17% Nd_2O_3 – 0% EBS (C) y 25% Nd_2O_3 – 0% EBS (D).

Se obtuvieron dos lotes de pastillas de entre 2-4 mm de altura, las primeras con un diámetro de 5 mm y las segundas con uno de 6 mm. A partir de estas dimensiones, se calculó la densidad geométrica de las pastillas en verde, reflejadas en la Tabla III junto con la densidad relativa, calculada en relación a la teórica correspondiente.



Ciemat DIVISIÓN DE FISIÓN NUCLEAR	INFORME DFN/RA-05/SP-25	HOJA 14 DE 31
	REF. EXTERNA	REVISIÓN 0 FECHA 01/10/2025

Tabla III Densidades de las pastillas en verde.

Media densidades pastillas en verde (g/cm ³)					
I.D.	Nd (% en peso)	EBS (% en peso)	ρ	σ	ρ_{rel}
1.1	0	0	5.0297	0.0300	70.5230
1.2	0	5	4.4259	0.0105	62.0569
1.3	0	19	3.1890	0.0112	44.7140
2.1	4	0	5.0576	0.0217	70.9142
2.2	4	5	4.3182	0.0261	60.5468
2.3	4	19	3.2254	0.0202	45.2243
3.1	17	0	5.0011	0.0088	70.1220
3.2	17	5	4.2549	0.0103	59.6593
3.3	17	19	3.1475	0.0495	44.1321
4.1	25	0	4.8675	0.0492	68.2487
4.2	25	5	4.3763	0.0194	61.3615
4.3	25	19	3.2896	0.0197	46.1245

Como cabría esperar, el dopaje con Nd₂O₃ y la adición de EBS afecta considerablemente a la densidad de las pastillas en verde; como se ve en la Tabla III, conforme la siguiente expresión:

$$\rho(x,y)_{sint} = 4.9664 + 0.004812 \cdot x - 0.093683 \cdot y \quad \text{Eq. 1}$$

Siendo “x” e “y” los porcentajes de Nd₂O₃ y EBS respectivamente. En concreto, se aprecia una densidad relativa de hasta un 70% inferior con respecto a la densidad del CeO₂ en las pastillas sin EBS.

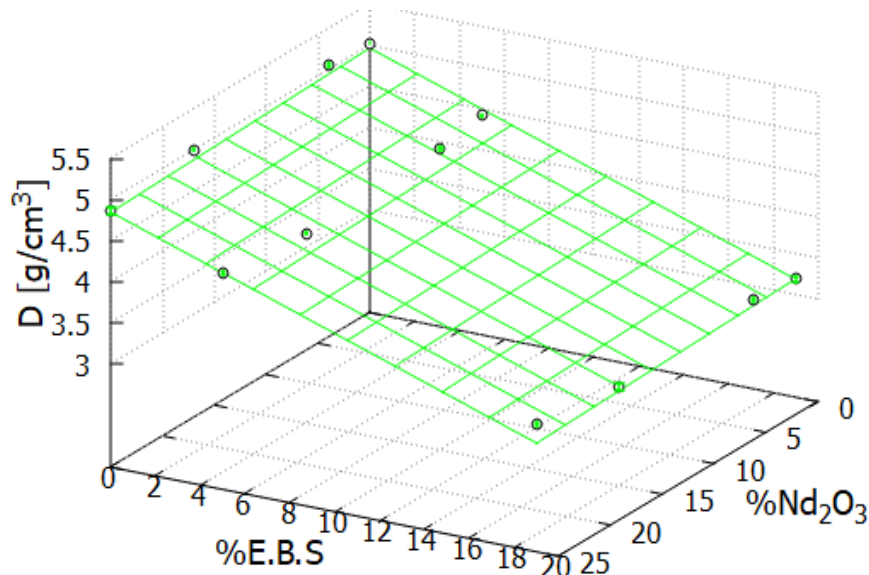


Figura 9 Gráfica de las densidades de las pastillas en verde y una función de ajuste, usando como parámetros los porcentajes de EBS y en peso de Nd₂O₃.



Ciemat DIVISIÓN DE FISIÓN NUCLEAR	INFORME DFN/RA-05/SP-25	HOJA 15 DE 31
	REF. EXTERNA	REVISIÓN 0 FECHA 01/10/2025

2.3.4. Sinterización

Las pastillas compactadas se introducen en un horno mufla modelo TH-1700 (Termolab) (Figura 10), en el cual se realiza un tratamiento térmico a 1550 °C durante 5 horas en aire. El proceso se ha realizado con una rampa de calentamiento de 10 °C/min.



Figura 10 Horno tubular Termolab TH-1700 utilizado para tratamientos térmicos controlados.

Este proceso permite que las partículas se difundan entre sí, mejorando la densidad y resistencia mecánica de la pastilla final, como se muestra en la Tabla IV.

Al finalizar el proceso de sinterización, se obtienen las pastillas densificadas, las cuales presentan una estructura sólida y compacta como resultado de la coalescencia de las partículas a altas temperaturas. El EBS se descompone y volatiliza completamente antes de alcanzar temperaturas superiores a 500 °C, dando lugar a la porosidad deseada. En esta etapa, las pastillas han adquirido las propiedades mecánicas y físicas necesarias para su uso (Figura 11). Se puede apreciar la presencia de Nd_2O_3 comparando el color de las mismas. Las pastillas de 100% CeO_2 presentan un tono más azulado.



Ciemat DIVISIÓN DE FISIÓN NUCLEAR	INFORME DFN/RA-05/SP-25	HOJA 16 DE 31
	REF. EXTERNA	REVISIÓN 0 FECHA 01/10/2025

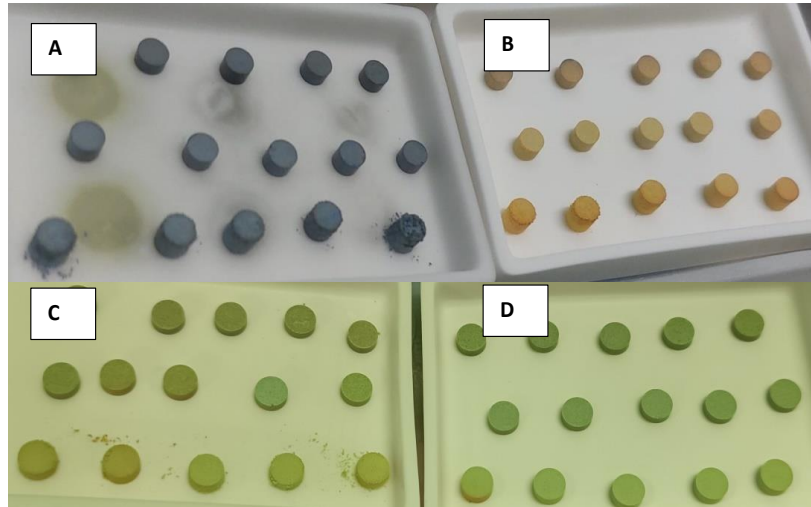


Figura 11 Pastillas sinterizadas, con distintos porcentajes de Nd (0, 4, 17, 25 % para A, B, C y D respectivamente) y EBS (0, 5 y 19% por fila en cada bandeja).

A partir de este punto, se ha procedido a su caracterización mediante diversas técnicas analíticas, con el fin de evaluar parámetros críticos como la densidad, la superficie específica, la composición química o la microestructura. Como se esperaba, la adición de EBS afecta significativamente a la porosidad de las pastillas; reduciendo considerablemente su densidad (Figura 12 y Tabla IV) conforme la siguiente expresión:

$$\rho(x,y)_{sint} = 6.29576 + 0.00113143 \cdot x - 0.149493 \cdot y \quad \text{Eq. 2}$$

Siendo “x” e “y” los porcentajes en peso de Nd_2O_3 y porcentaje de EBS, respectivamente. Se puede observar una densidad relativa de hasta un 93%, correspondiente a las pastillas con 4% Nd y 0% EBS.

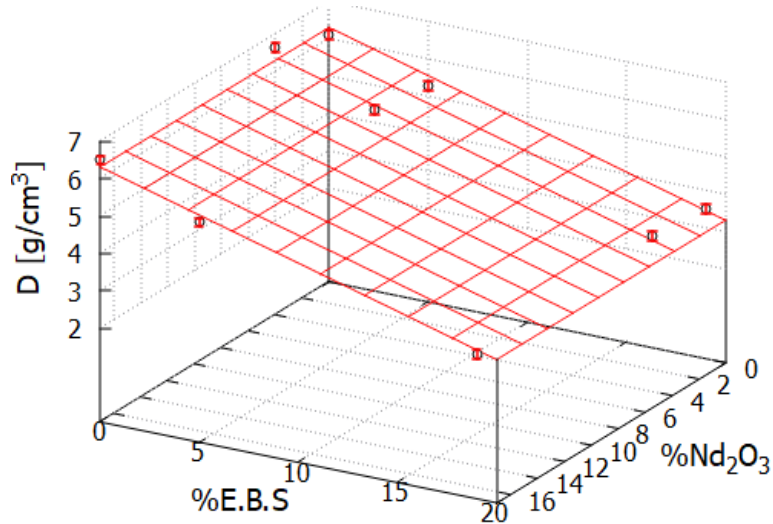


Figura 12 Gráfica de la función de ajuste de densidad después del sinterizado de las pastillas en función de los porcentajes EBS y en peso de Nd_2O_3 .



Ciemat DIVISIÓN DE FISIÓN NUCLEAR	INFORME DFN/RA-05/SP-25	HOJA 17 DE 31
	REF. EXTERNA	REVISIÓN 0 FECHA 01/10/2025

Tabla IV Densidades de las pastillas sinterizadas.

Media densidades pastillas sinterizadas (g/cm ³)					
I.D	Nd (% en peso)	EBS (% en peso)	ρ	σ	$\rho_{rel} \%$
1.1	0	0	6.1087	0.11870	85.6520
1.2	0	5	5.2905	0.12900	74.1798
1.3	0	19	3.4971	0.15250	49.0339
2.1	4	0	6.6435	0.11270	93.1506
2.2	4	5	5.5273	0.11050	77.5000
2.3	4	19	3.6694	0.14430	51.4498
3.1	17	0	6.5062	0.11660	90.9895
3.2	17	5	5.3794	0.10600	75.2312
3.3	17	19	3.3475	0.12040	46.8150
4.1	25	0	6.373	0.11840	89.0186
4.2	25	5	5.5289	0.10740	77.2282
4.3	25	19	3.6774	0.11740	51.3663



Ciemat DIVISI3N DE FISI3N NUCLEAR	INFORME DFN/RA-05/SP-25	HOJA 18 DE 31
	REF. EXTERNA	REVISI3N 0 FECHA 01/10/2025

3.RESULTADOS

3.1. POLVOS DE PARTIDA

3.1.1.Distribuci3n de tama1o de partcula (PSD)

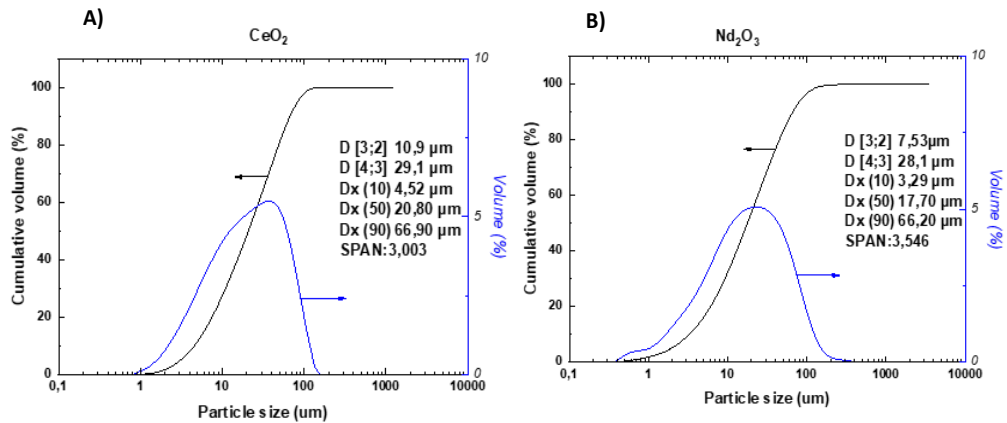


Figura 13 PSD del material de partida CeO_2 (A) y Nd_2O_3 (B).

La Figura 13 muestra la gr1fica de la distribuci3n de tama1os de partcula, expresada como densidad en porcentaje de volumen en funci3n del di1metro de partcula (μm) en escala logar1tmica. Ambas muestras tienen una distribuci3n monomodal con un tama1o medio ($\text{Dx}50$) similar, id3neo para su mezcla homog3nea, en el rango microm3trico ($\approx 17,70\text{--}20,80\ \mu\text{m}$).

3.1.2.Espectroscopia Raman

Se adquirieron los espectros Raman de los 3xidos que se emplearon para la sinterizaci3n de los an1logos de combustible nuclear, utilizando un l1ser de longitud de onda $\lambda=532\ \text{nm}$.



Ciemat DIVISIÓN DE FISIÓN NUCLEAR	INFORME DFN/RA-05/SP-25	HOJA 19 DE 31
	REF. EXTERNA	REVISIÓN 0 FECHA 01/10/2025

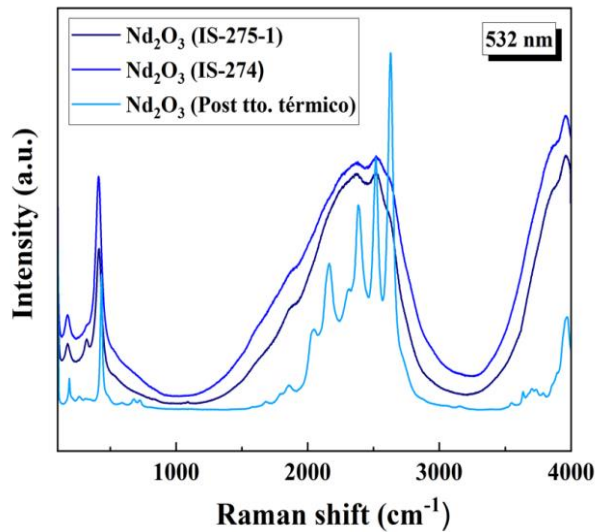


Figura 14 Espectro Raman de Nd_2O_3 (polvo) tras el tratamiento térmico, contrastado con polvo de Nd_2O_3 sin tratamiento térmico; $\lambda = 532 \text{ nm}$.

En la Figura 14 se comparan los espectros Raman de muestras de Nd_2O_3 , incluyendo:

- Dos lotes diferentes sin tratamiento térmico (IS-274 y IS-275-1).
- Una muestra de Nd_2O_3 (IS-274) tras su tratamiento térmico de 1000°C durante 2h.

Todas las muestras presentan múltiples bandas distribuidas en un rango amplio de desplazamientos Raman, indicando una estructura más compleja.

La muestra post tratamiento térmico muestra un espectro con mayor definición y variación en la intensidad de los picos, lo que sugiere cambios en la estructura cristalina o en la ordenación atómica debido a la temperatura [7]. Se observan diferencias claras entre los espectros tratados y no tratados, lo que sugiere que las muestras iniciales estaban hidratadas y carbonatadas.

La Figura 15 muestra el gráfico de los espectros Raman de los polvos de CeO_2 (verde) y Nd_2O_3 (rojo). El CeO_2 presenta un pico intenso y agudo en torno a los 462 cm^{-1} , característico del modo F_{2g} [8], asociado con la estructura fluorita del CeO_2 .



Ciemat DIVISIÓN DE FISIÓN NUCLEAR	INFORME DFN/RA-05/SP-25	HOJA 20 DE 31
	REF. EXTERNA	REVISIÓN 0 FECHA 01/10/2025

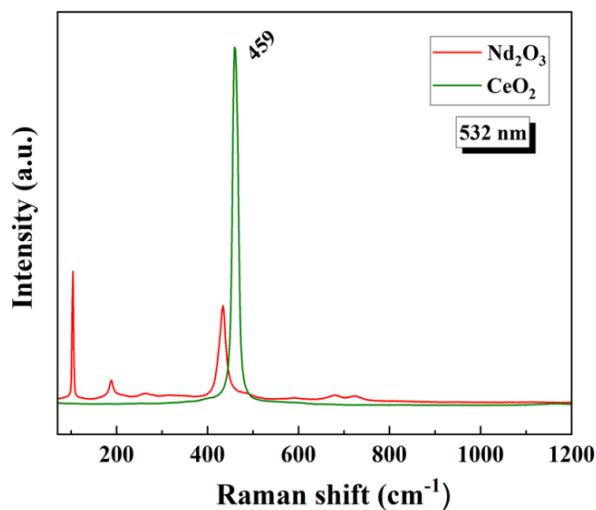


Figura 15 Espectro Raman de los polvos de CeO_2 y Nd_2O_3 .

El Nd_2O_3 muestra una serie de bandas Raman ubicadas principalmente entre 50 y 450 cm^{-1} , indicando claramente las diferencias estructurales entre ambos materiales.

3.1.3.SEM

Se depositó una pequeña cantidad del polvo sobre una cinta de carbono pegada al portamuestras de aluminio (Figura 16). A continuación, se esparció el polvo para evitar aglomerados y permitir una mejor observación de partículas individuales.

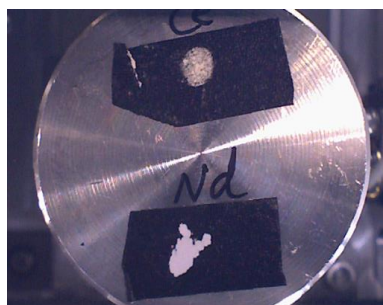


Figura 16 Arreglo de los polvos empleada para mediciones en SEM.



Ciemat DIVISIÓN DE FISIÓN NUCLEAR	INFORME DFN/RA-05/SP-25	HOJA 21 DE 31
	REF. EXTERNA	REVISIÓN 0 FECHA 01/10/2025

Mediante el SEM (Figura 17) se observó que las partículas de Nd_2O_3 inicial son redondeadas e irregulares, pequeñas, dispersas y uniformes, sin grandes aglomerados y poseen una dispersión homogénea. En cambio, las partículas de CeO_2 son más grandes, con una clara tendencia a formar aglomerados, textura rugosa y heterogénea. Esto concuerda con los resultados obtenidos del PSD LD.

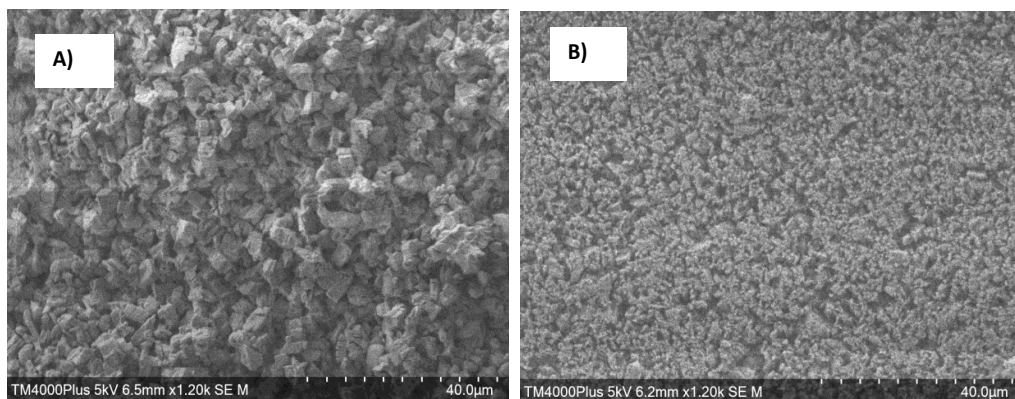


Figura 17 Imagen SEM de los polvos de CeO_2 (A) y Nd_2O_3 (B).

3.2.PASTILLAS SINTERIZADAS

3.2.1.Espectroscopia Raman

En el rango bajo de frecuencias ($100\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$), como lo muestra la Figura 18a, se observa que la introducción de Nd_2O_3 en la red cristalina del CeO_2 como solución sólida produce un desplazamiento a mayores frecuencias y un ensanchamiento de la banda principal característica del CeO_2 , localizada alrededor de los 460 cm^{-1} (banda T_{2g}). A medida que el contenido de dopante aumenta, esta banda parece además volverse asimétrica. Asimismo, se aprecia la aparición de nuevas bandas (indicadas con flechas en la figura) y el crecimiento constante de la banda a 540 cm^{-1} , característica de la presencia de vacantes de oxígeno. Este comportamiento sugiere una alteración del orden cristalino por sustitución de Ce^{4+} por Nd^{3+} en la red, lo cual probablemente da lugar a vacantes de oxígeno y distorsiones estructurales.

Por otro lado, los espectros Raman de todas las muestras (Figura 18b) evidencian la ausencia de influencia del EBS añadido (presentan el mismo aspecto para cada contenido en Nd), al afectar exclusivamente a la porosidad que presentan los lotes, no a su composición.



Ciemat DIVISIÓN DE FISIÓN NUCLEAR	INFORME DFN/RA-05/SP-25	HOJA 22 DE 31
	REF. EXTERNA	REVISIÓN 0 FECHA 01/10/2025

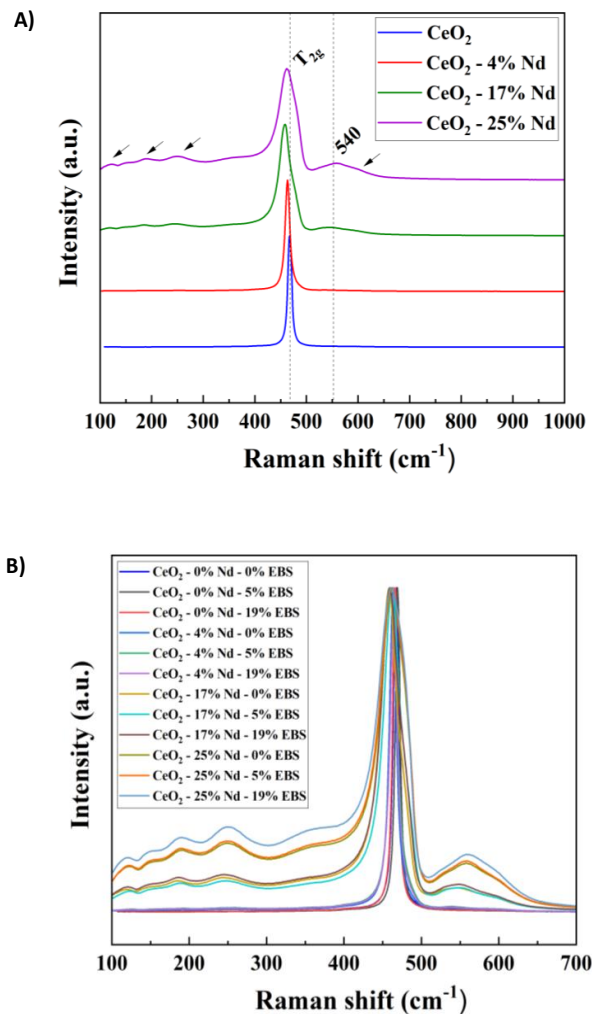


Figura 18 Espectros Raman obtenidos en muestras de CeO_2 dopadas con un 0, 4, 17 y 25% Nd, con 0% EBS (A) y para todos los porcentajes de EBS añadidos (B).

3.2.2.SEM-EDX

Una vez obtenidas las pastillas sinterizadas, se analizaron también en SEM (Figura 19). Las micrografías fueron tomadas con electrones retrodispersados (BSE) a 2000 aumentos.



 DIVISIÓN DE FISIÓN NUCLEAR	INFORME DFN/RA-05/SP-25	HOJA 23 DE 31
	REF. EXTERNA	REVISIÓN 0 FECHA 01/10/2025

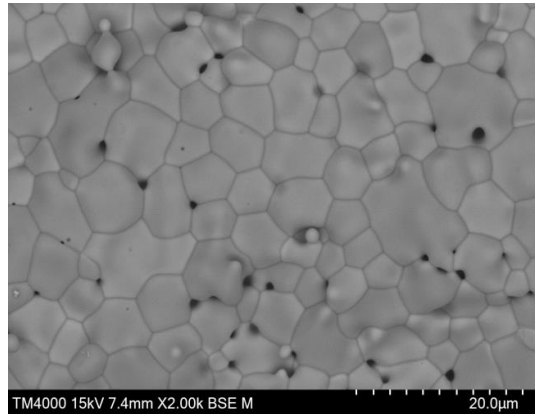


Figura 19 Micrografía SEM de la pastilla de CeO₂ con 0% Nd y 0% EBS.

En la micrografía SEM (Figura 19), la cual corresponde a la muestra de CeO₂ puro, sin la adición de Nd₂O₃ ni de EBS, se observa una microestructura policristalina compacta, con granos equiaxiales definidos y contactos entre ellos que sugieren una buena sinterización. Por otro lado, se aprecia una baja presencia de porosidad, lo que indica buena densificación del material, además de estar acorde a la nula presencia de EBS.

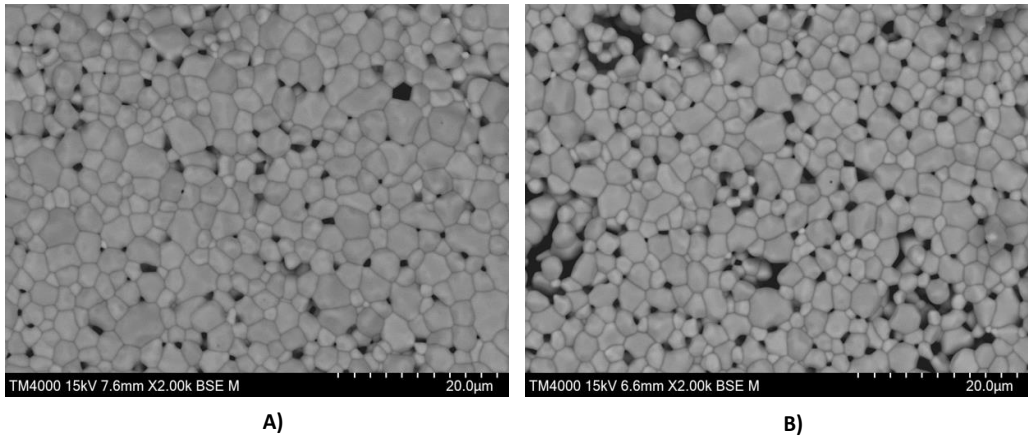


Figura 20 Micrografía SEM de las pastillas con 0% Nd y 5% EBS (A) y con 0% Nd y 19% EBS (B).

Las imágenes de la Figura 20, las cuales corresponden a la muestra de CeO₂ puro con un 5% (A) y 19% (B) de EBS, revelan un aumento en la porosidad y heterogeneidad de la microestructura. La superficie de la pastilla exhibe regiones porosas e irregulares, lo cual contrasta con la microestructura observada en la pastilla con 0% de EBS y adicionalmente se aprecia una diferencia en el tamaño de grano, esto al compararlos con los de la Figura 19.



Ciemat DIVISI3N DE FISI3N NUCLEAR	INFORME	DFN/RA-05/SP-25	HOJA 24 DE 31
	REF. EXTERNA		REVISI3N 0 FECHA 01/10/2025

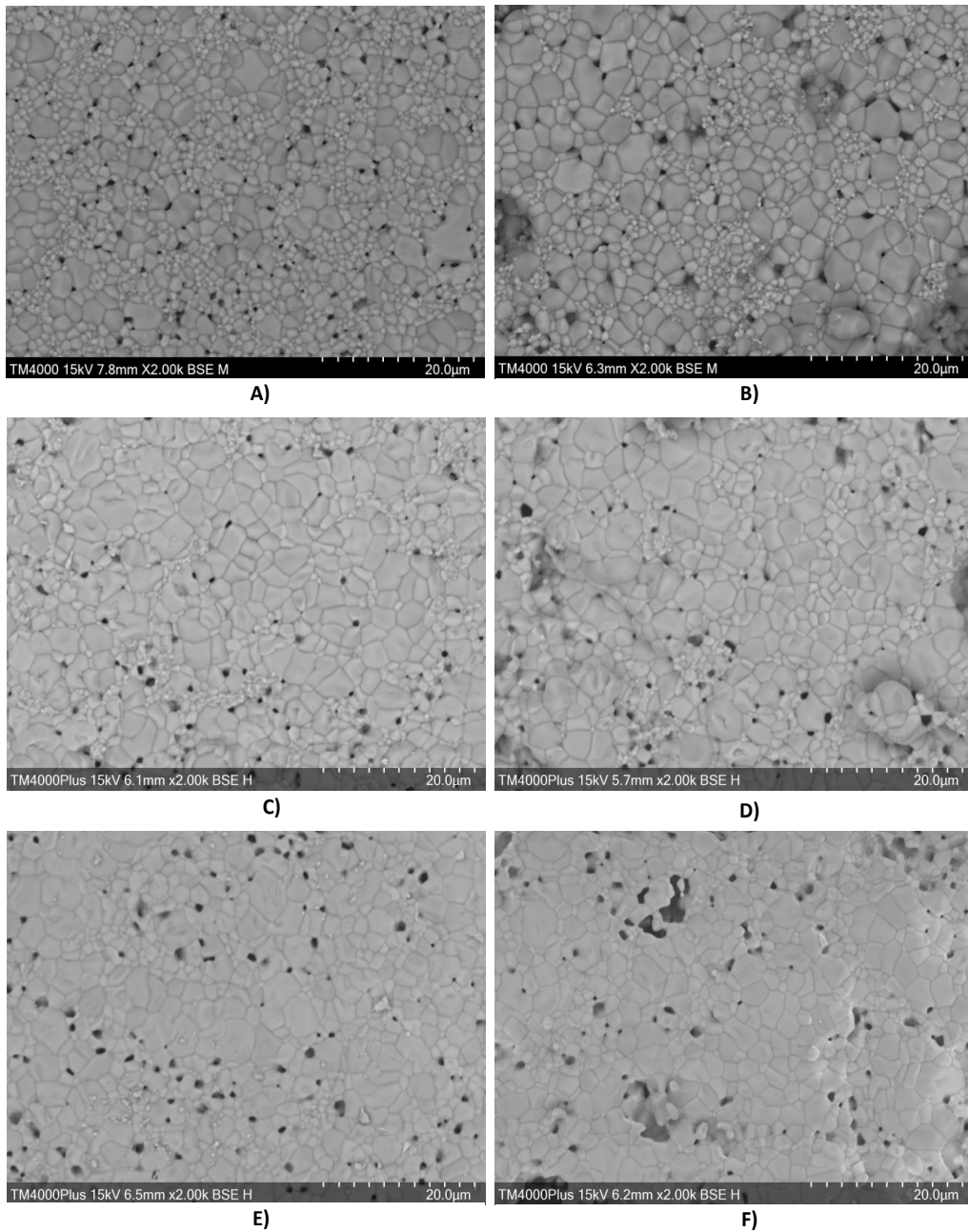


Figura 21 Micrografías SEM de las pastillas con 4% Nd y 0% EBS (A), 4% Nd y 19% EBS (B), 17% Nd y 0% EBS (C), 17% Nd y 19% EBS (D), 25% Nd y 0% EBS (E) y 25% Nd y 19% EBS (F).

En la Figura 21 se aprecia el cambio morfológico en las pastillas debido a la concentraci3n tanto de EBS como de Nd. Se han incluido a modo de referencia las pastillas de 0% y 19% de EBS. Las del 19% revelan un aumento en la porosidad y heterogeneidad de la microestructura (B, D y F), lo cual contrasta con la microestructura observada en las del 0% (A, C y E).



Ciemat DIVISIÓN DE FISIÓN NUCLEAR	INFORME DFN/RA-05/SP-25	HOJA 25 DE 31
	REF. EXTERNA	REVISIÓN 0 FECHA 01/10/2025

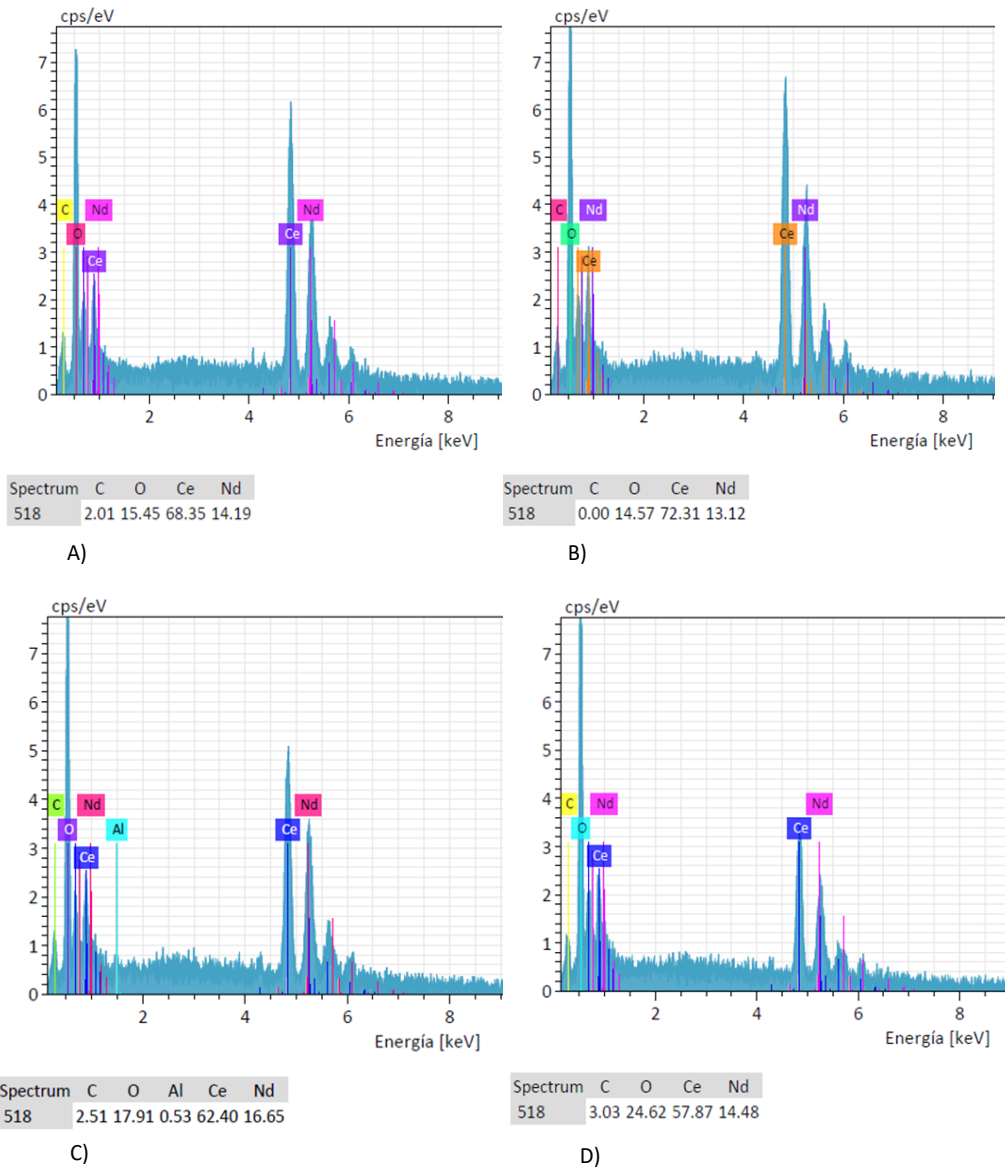


Figura 22 Espectros EDX de las pastillas con 17% Nd y 0% EBS (A), 17% Nd y 19% EBS (B), 25% Nd y 0% EBS (C), 25% Nd y 19% EBS (D).

La Figura 22 muestra, a modo de ejemplo, los espectros EDX de las pastillas con mayor concentración de Nd (17 y 25%), puesto que las del 4% Nd estaban por debajo del límite de detección.

En la Figura 23 vemos en las muestras con 5% EBS, cómo la muestra con 0% Nd muestra solo Ce y O (A), mientras que en la muestra con 25% Nd este elemento está distribuido homogéneamente en toda la superficie (B).



 DIVISIÓN DE FISIÓN NUCLEAR	INFORME DFN/RA-05/SP-25	HOJA 26 DE 31
	REF. EXTERNA	REVISIÓN 0 FECHA 01/10/2025

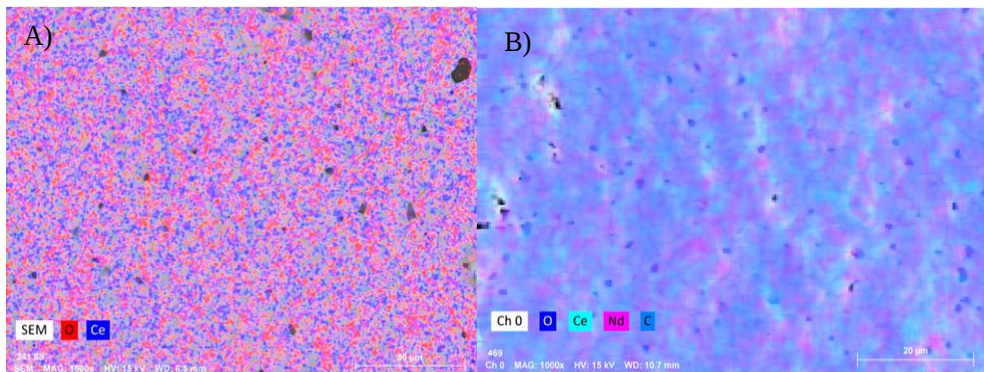


Figura 23 Mapeo químico elemental mediante EDX sobre la superficie de las pastillas con 0% Nd y 5% EBS (A) y 25% Nd y 5% EBS (B).

3.2.3.XRD

La Figura 24 muestra una sección de los difractogramas de las muestras más significativas para este estudio, donde se aprecia el cambio en el difractograma a distintas concentraciones de Nd_2O_3 , en la forma de un desplazamiento de los picos a la izquierda a mayor concentración.

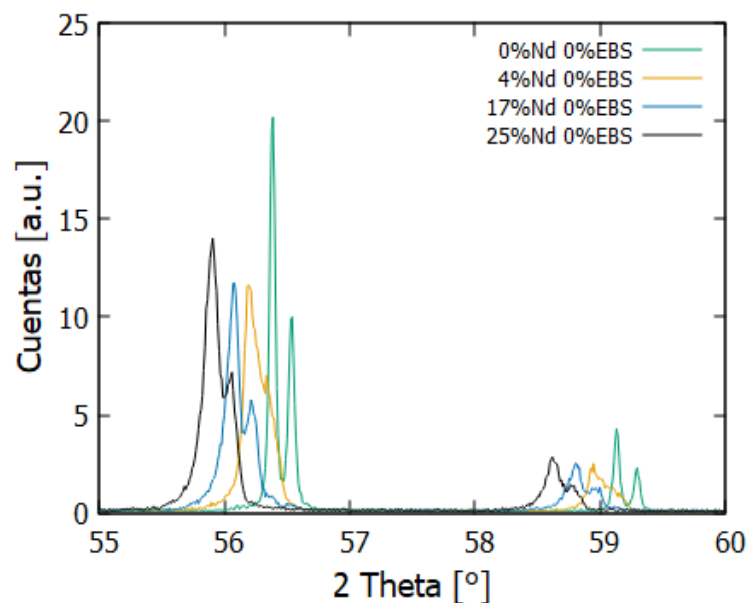


Figura 24 Difractograma de las pastillas con 0% Nd y 0% EBS, 4% Nd y 0% EBS, 17% Nd y 0% EBS, y 25% Nd y 0% EBS.

Los resultados obtenidos del análisis por XRD se recogen en la Figura 25, donde se aprecia que el parámetro de red es independiente de la concentración de EBS añadida, ya que no se muestra un cambio considerable para ninguna de las muestras con un contenido de Nd fijado. Por el contrario, con la introducción del Nd el cambio provocado en la red del CeO_2 es más representativo (Figura 25).



Ciemat DIVISIÓN DE FISIÓN NUCLEAR	INFORME DFN/RA-05/SP-25	HOJA 27 DE 31
	REF. EXTERNA	REVISIÓN 0 FECHA 01/10/2025

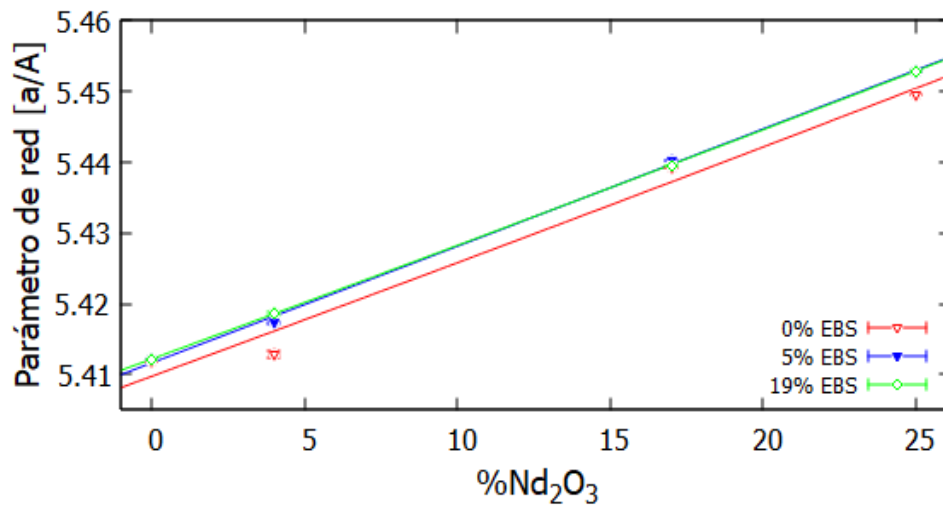


Figura 25 Parámetro de red en función del contenido en Nd₂O₃, para distintas concentraciones de EBS.

En particular, se aprecia un aumento lineal del parámetro de red a con el contenido de Nd. La relación del parámetro de red sigue la siguiente ecuación, obtenida del promedio de los ajustes de datos:

$$a(x) = 1.22921 \cdot 10^{-5} \cdot x^2 + 0.00136574 \cdot x + 5.41100667 \quad \text{Eq. 3}$$

Donde “ x ” es el porcentaje en peso de Nd₂O₃. Esta función es representativa para futuras aplicaciones, ya que los valores graficados pueden ser válidos, con el debido error relativo.

Se contrasta al graficar el parámetro de red frente al porcentaje de EBS (Figura 26), ya que no se muestra una dependencia directa con el contenido de EBS, como se ve con respecto al Nd.

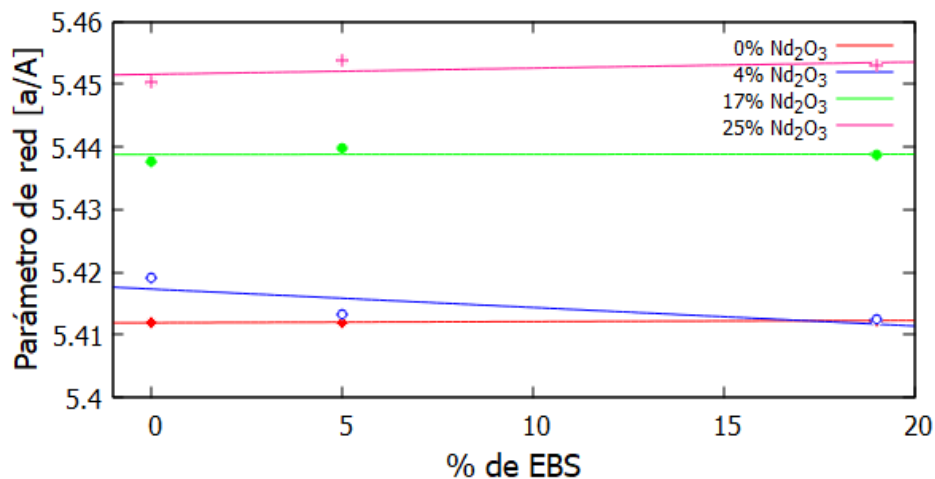


Figura 26 Parámetro de red en función del contenido de EBS, para distintas concentraciones de Nd₂O₃.



Ciemat DIVISIÓN DE FISIÓN NUCLEAR	INFORME DFN/RA-05/SP-25	HOJA 28 DE 31
	REF. EXTERNA	REVISIÓN 0 FECHA 01/10/2025

3.2.4.BET

La Figura 27 muestra la relación del área superficial con el porcentaje EBS para distintos contenidos en Nd. Se aprecia una tendencia a aumentar de manera lineal el área superficial, lo que se esperaba debido a las porosidades generadas por el EBS.

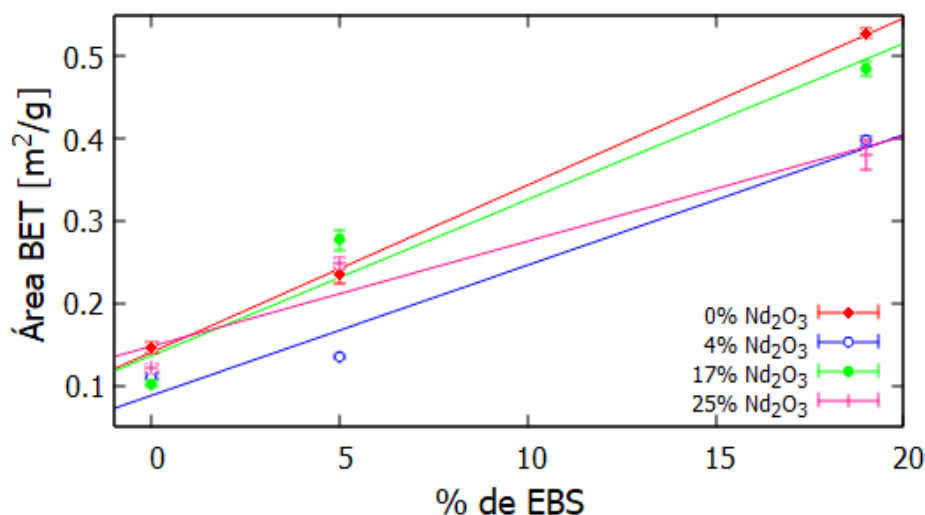


Figura 27 Área superficial BET vs. %EBS.

Al contrario, la presencia de un mayor contenido de Nd₂O₃ para un porcentaje de EBS fijado no parece afectar sustancialmente al valor del área superficial (Figura 28).

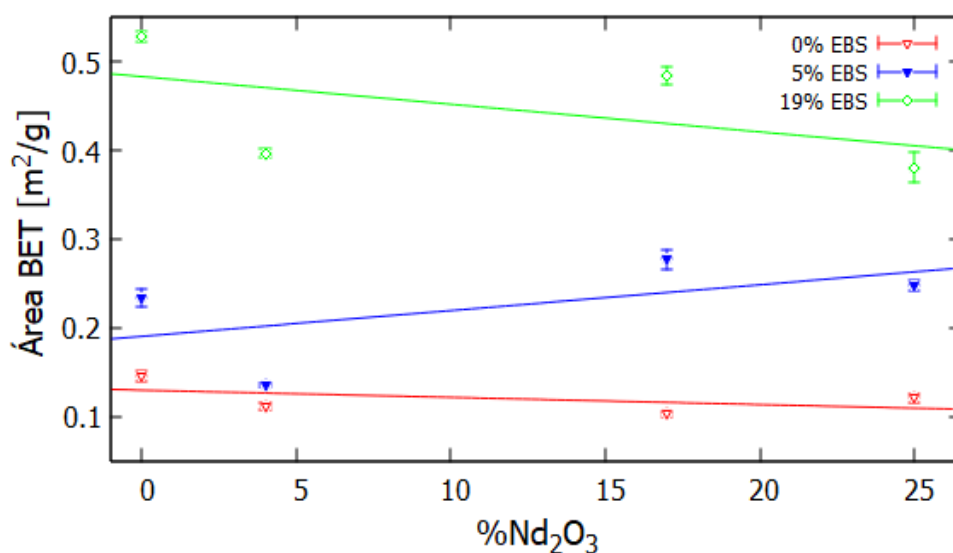


Figura 28 Área superficial vs %Nd₂O₃.



 DIVISIÓN DE FISIÓN NUCLEAR	INFORME DFN/RA-05/SP-25	HOJA 29 DE 31
	REF. EXTERNA	REVISIÓN 0 FECHA 01/10/2025

4. CONCLUSIONES

Se han obtenido pastillas de CeO_2 con diferentes concentraciones de Nd como representante de las diferentes proporciones de PF que aparecen en el combustible nuclear irradiado en función de sus diferentes grados de quemado. Al mismo tiempo, se han fabricado pastillas de cada concentración de PF con las distintas porosidades que se aprecian en el CI en función de su ubicación radial. Se ha comprobado mediante SEM-EDX que la distribución del dopante se produce de forma homogénea a lo largo de toda la pastilla en todo el rango de concentraciones de Nd empleadas.

De los resultados obtenidos por XRD y espectroscopia Raman se puede afirmar que la inclusión del Nd_2O_3 dentro de la estructura del CeO_2 se ha producido adecuadamente. Se muestra una tendencia lineal tanto en el aumento del parámetro de red observado por XRD, como en el desplazamiento de la banda Raman T_{2g} característica del CeO_2 . Además, se aprecia la aparición de la banda asociada a vacantes de oxígeno por efecto del Nd, cuya intensidad aumenta con el contenido del dopante. Y finalmente, otra evidencia de que se ha producido una adecuada inclusión es la no detección ni de precipitados ni fases segregadas mediante ninguna de las técnicas.



Ciemat DIVISIÓN DE FISIÓN NUCLEAR	INFORME DFN/RA-05/SP-25	HOJA 30 DE 31
	REF. EXTERNA	REVISIÓN 0 FECHA 01/10/2025

5. AGRADECIMIENTOS

Esta investigación forma parte del proyecto de I+D+i PID2021-124913OA-I00, IONMAT (Innovación en tecnología de fabricación nuclear. Innovation Of Nuclear MANufacturing Technology), financiado por MICIU/AEI/10.13039/501100011033/ y por FEDER, UE.



 DIVISIÓN DE FISIÓN NUCLEAR	INFORME DFN/RA-05/SP-25	HOJA 31 DE 31
	REF. EXTERNA	REVISIÓN 0 FECHA 01/10/2025

6.REFERENCIAS

- [1] R. C. Ewing, "Long-term storage of spent nuclear fuel," *Nat Mater*, vol. 14, pp. 252-257, 2015.
- [2] M. C. Stennet, C. L. Corkhill, L. A. Marshall, and N. C. Hyatt, "Preparation, characterisation and dissolution of a CeO₂ analogue for UO₂ nuclear fuel.," *JNM 432*, pp. pp 182-188, 2013.
- [3] B. J. Lewis, T. W.T, and F. C. Iglesias, "Fission product chemistry in oxide fuels in: Comprehensive Nuclear Materials," *Elsevier*, pp. pp. 515-546., 2012.
- [4] A. Milena-Pérez, N. Rodríguez-Villagra, S. Fernández-Carretero, C. Aguado, F. Fera, and L. E. Herranz, "Caracterización Analítica Del Combustible Nuclear," CIEMAT, Madrid2020. DFN/RA-01/SP-20.
- [5] S. Brunauer, P. Emmet, and E. Teller, *J. Am.Chem. Soc.*, vol. 60, p. 309, 1938.
- [6] M. I. Ltd, "Mastersizer 3000 User Manual," p. 182, 2013.
- [7] J. M. Elorrieta Baigorri, "Raman spectroscopy: a versatile tool in the multianalitycal characterisation of nuclear fuel," 2018.
- [8] B. Choudhury and A. Choudhury, "Lattice distortion and corresponding changes in optical properties of CeO₂ nanoparticles on Nd doping," *Current Applied Physics*, vol. 13, pp. 217-223, 2013/01/01/ 2013.



<u>FIRMANTE</u>	<u>NOMBRE</u>	<u>FECHA</u>	<u>NOTAS</u>
FIRMANTE[1]	JONE MIREN ELORRIETA BAIGORRI	22/10/2025 12:40 Sin acción específica	
FIRMANTE[2]	MARIA NIEVES RODRIGUEZ VILLAGRA	22/10/2025 12:43 Sin acción específica	
FIRMANTE[3]	M.SOLEDAD FERNANDEZ FERNANDEZ	22/10/2025 12:46 Sin acción específica	
FIRMANTE[4]	ENRIQUE MIGUEL GONZALEZ ROMERO	22/10/2025 12:57 Sin acción específica	

