

00576 25 2



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO DE DAÑOS POR IRRADIACION NEUTRONICA EN ALUMINATOS DE LITIO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE: MAESTRO EN CIENCIAS NUCLEARES PRESENTA OMAR GIL MERCED PALACIOS GONZALEZ

ASESOR: M. en C. LUZ MARIA CARRERA GARCIA



MEXICO, D. F.

ENERO 1999

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

269806



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AVENIDA DE  
MEXICO

FACULTAD DE QUÍMICA  
COORDINACIÓN DEL PROGRAMA DE MAESTRÍA Y  
DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**ING. LEOPOLDO SILVA GUTIÉRREZ**  
Director General de la Administración Escolar  
Presente.

**AT'N: Lic. Antonio Díaz García**  
Jefe de la Unidad de Administración del Posgrado.

Me es grato informarle que el alumno **IQ OMAR GIL MERCED PALACIOS GONZÁLEZ** presentará próximamente su examen para obtener el grado de Maestría en Ciencias Nucleares (Clave 476) ante el siguiente jurado:

Presidente:	Dr. Sergio Ramos Bernal (ICN)
Primer Vocal	Dra. Alicia Negrón Mendoza (ICN)
Secretario:	M. en C. Juan Lartigue Gordillo
Primer Suplente:	M. en C. Jesús Soberón Mobarak
Segundo Suplente:	M. en C. Jesús Arenas Alatorre (ININ)

Sin otro particular de momento, aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

Atentamente  
**"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"**  
Ciudad Universitaria, D. F., 12 de noviembre de 1998.

**La Coordinadora del Programa**

**Dra. Norah Barba Behrens**

C.c.p. Integrantes del Jurado  
C.c.p. Coordinador de Área  
C.c.p. Departamento de Control Escolar  
C.c.p. Interesado  
CAPMDCQ\*ggm.

## RESUMEN

Los aluminatos de litio propuestos para la producción de tritio en reactores de fusión nuclear, debido a la estabilidad térmica que presentan así como el comportamiento del aluminio a la irradiación.

Como no se cuenta todavía con un flujo de neutrones del perfil energético del reactor de fusión ( $\cong 14$  MeV), se diseñó un experimento de irradiación, para conocer los daños micro y nanoestructurales ocasionados por neutrones rápidos y térmicos en dos posiciones de irradiación del Reactor Triga Mark III, a saber: CT (Columna Térmica) y SIFCA (Sistema de irradiación Fijo de Cápsulas).

En éste trabajo se caracterizaron por DRX (Difracción de Rayos X), MET (Microscopía Electrónica de Transmisión) y MEB (Microscopía Electrónica de Barrido) muestras de aluminatos de litio preparados por dos métodos diferentes, a saber: a) método de Fusión y b) método del Peróxido. Esta caracterización incluyó tanto a muestras originales como irradiadas. Las muestras irradiadas sumaron 4 en total, una por cada método de preparación y cada posición de irradiación.

El objeto de éste análisis fue correlacionar los daños sufridos por irradiación neutrónica durante periodos largos ( $\cong 440$  hrs), en su parte micro y nanoestructural de las muestras con la dosis recibida, para entender los cambios en función de la zona de irradiación (con fluencia térmica y rápida) y los métodos de preparación de las mismas; teniendo como antecedente la irradiación en SIFCA por periodos cortos de irradiación (hasta 2 hrs).

Los resultados obtenidos se refieren a la estabilidad de la fase  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> bajo ciertas condiciones de irradiación y determinado arreglo nanoestructural. Así también se refieren a las propuestas de mecanismos de crecimiento y nucleación de nuevas fases y se discute el error asociado con la medición de la dosis neutrónica.

## SUMMARY

Lithium aluminates proposed to the production of tritium in fusion nuclear reactors, due to the thermal stability that they present as well as the behavior of the aluminum to the irradiation.

As a neutron flux with profile ( $\cong 14$  MeV) of a fusion reactor is not available. A irradiation experiment was designed in order to know the micro and nano structure damages produced by fast and thermal neutrons in two irradiation positions of the fusion nuclear reactor Triga Mark III: CT (Thermal Column) and SIFCA (System of Irradiation Fixed of Capsules).

In this work samples of lithium aluminate were characterized by XRD (X Rays Diffraction), TEM (Transmission Electronic Microscopy) and SEM (Scanning Electronic Microscopy). Two samples were prepared by two methods: a) Coalition method and b) Peroxide method. This characterization comprised original and irradiated samples. The irradiated sample amounted to 4 in total: one for each preparation method and one for each irradiation position.

The object of this analysis was to correlate with the received neutron dose the damages suffered by the samples with the neutron irradiation during long periods (440 h), in their micro and nano structure aspects; in order to understand the changes as a function of the irradiation zone (with thermal and fast neutron flux) and the preparation methods of the samples and having as an antecedent the irradiation in SIFCA position by short times (2h).

The obtained results are referred to the stability of  $\gamma$ -aluminate phase, under given conditions of irradiation and defined nano structure arrangement. They also refer to the proposals of growth mechanisms and nucleation of new phases. The error associated with the measurement of neutron dose is also discussed

Esta tesis fue dirigida por  
la M. en C. Luz Ma.  
Carrera García en el  
INSTITUTO NACIONAL  
DE INVESTIGACIONES  
NUCLEARES. Agradezco  
las oportunidades que se  
me han dado para  
realizarla.

## INDICE

1. Generalidades.	4
1.1. Fusión nuclear.	5
1.2. Producción de tritio.	7
1.2.1. El Reactor Nuclear Triga Mark III.	9
1.3. Aluminatos de litio.	11
1.3.1. Procesos de síntesis de aluminatos de litio.	12
1.3.2. Daños por radiación.	15
1.3.3. Caracterización de las muestras (originales e irradiadas).	16
1.3.4. Rayos X.	16
1.3.5. Microscopia electrónica.	17
1.3.6. Transmisión.	18
1.3.7. Barrido.	18
1.4. Alcance.	19
2. Desarrollo Experimental.	21
2.1. Materiales.	21
2.2. Equipo e Instalaciones.	22
2.3. Irradiación de muestras.	22
2.4. Flujo de neutrones.	23
2.5. Dosimetría de neutrones.	25
2.6. Daños por radiación.	27
3. Resultados y Discusión.	28
3.1. Flujo de Neutrones	28
3.2. Dosis.	28
3.2.1. Dosis por neutrones térmicos y rápidos para las muestras irradiadas en CT	30
3.2.2. Dosis por neutrones térmicos y rápidos para las muestras irradiadas en SIFCA.	30
3.3 Daños por radiación	31
3.3.1. Pérdida de litio.	31
3.3.2. Rayos X.	31
3.3.3. Microscopia.	34
3.3.4. Transmisión.	34
3.3.5. Barrido.	41
3.4. Alcance de las partículas cargadas.	48
3.5. Discusión.	48
4. Conclusión.	54
Bibliografía.	55

## 1. GENERALIDADES

Los diseños de reactores de fusión más comunes para producir energía nuclear incluyen una cubierta generadora de tritio, que suele estar constituida por un material cerámico que contenga litio. En realidad la producción de tritio es debida al litio ( ${}^6\text{Li}(n,\alpha){}^3\text{H}$ ) y se elige un material cerámico porque presenta alta estabilidad térmica y mantienen su cristalinidad a altos rangos de dosis neutrónica. Es debido a esto que existe gran interés en estudiar materiales cerámicos sólidos de litio, a saber:  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\gamma\text{-LiAlO}_2$ ,  $\text{Li}_8\text{ZrO}_6$ ,  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ , etc.. En general, lo trascendente en la elección de estos materiales se da en la cantidad de tritio que puede ser recuperado, es decir, la estructura cristalina debe presentar habilidad para liberar el tritio que se genere en su interior.

El  $\gamma\text{-LiAlO}_2$  es uno de los materiales más estudiados por la gran estabilidad que alcanza a altas temperaturas derivada de sus propiedades termofísicas, químicas y mecánicas. La recuperación del tritio producido es mucho más baja que en otros cerámicos de litio (óxido y zirconato de litio), pero la estabilidad química del aluminato es muy grande debido a la relativamente baja concentración de litio<sup>1</sup>, además que no se produce activación apreciable del aluminio por su relativamente baja sección eficaz y la vida media corta de sus productos.

Los factores microestructurales, como: tamaño de grano, porosidad y distribución de los poros; son fundamentales en la definición de propiedades de difusión y recuperación del tritio en la red cristalina del aluminato. A este respecto se han realizado pruebas con materiales dopantes que han favorecido la liberación del tritio como es el caso del berilio que es un generador de neutrones.

Sin embargo la mayoría de las investigaciones han proporcionado resultados experimentales de difusividad del tritio que difieren hasta en 6 ordenes de magnitud<sup>2</sup>, estas diferencias se han atribuido a la manera en que se desarrollan los experimentos para la recuperación de tritio producido. Sobre todo la aplicación como gas de arrastre de hidrógeno puro o de mezclas de gases ( $\text{H}+\text{He}$ ), es decir se han explorado las propiedades



químicas del proceso, pero no se ha profundizado en las propiedades físicas como la nanoestructura de los materiales usados.

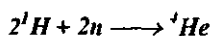
Es necesario realizar estudios teóricos que permitan asociar la estructura cristalina a los mecanismos que propician la formación del tritio y su difusión en los cerámicos estudiados.

### 1.1. Fusión nuclear.

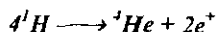
Cuando dos núcleos atómicos ligeros se fusionan para producir un núcleo pesado, se libera una cantidad enorme de energía porque el núcleo resultante tiene menos masa que los núcleos originales. La reacción de fusión nuclear se produce de dos diferentes formas: bombardeando blancos con partículas cargadas (aceleradores de partículas) o elevando suficientemente la temperatura, con lo que la energía cinética de las partículas es lo suficientemente grande para vencer la repulsión electrostática de los núcleos a fusionar, con lo que la fusión se produce espontáneamente. Hay que hacer notar que un gas en el que la fusión se produzca espontáneamente donde se pueda producir la fusión espontáneamente requerirá de un tiempo largo de confinamiento. La contención del plasma no puede hacerse por contacto térmico por lo que se ha desarrollado el confinamiento magnético (TOKAMAK).

La reacción de fusión puede producirse entre todos los tipos de átomos presentes en la Tabla Periódica, siempre que se cuente con las condiciones de energía necesarias. Sin embargo, a partir del Fe los átomos requieren mucha más energía de la que liberan al experimentar la fusión, por lo que reacciones de ese tipo no son estudiadas.

Se conocen algunas reacciones de fusión, como la combinación de dos átomos de hidrógeno y dos neutrones para producir un átomo de helio, es decir:

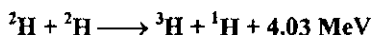


En la ecuación anterior la diferencia de masas atómicas es 0.030377 u.m.a. lo que equivale a una energía de 28.3 MeV. Una cantidad comparable de energía se obtiene de la combinación de cuatro núcleos de hidrógeno para formar un núcleo de helio y dos positrones, como sigue:



Esta reacción se efectúa continuamente en el Sol y otras estrellas. Hay que destacar que las reacciones de fusión del hidrógeno y sus isótopos no se producen de manera directa en el Sol, si no que requieren de un proceso catalizador conocido como el Ciclo del Nitrógeno-Carbono. Estos conceptos han sido utilizados para construir armas bélicas, en la bomba de hidrógeno, por ejemplo la fisión del  $^{235}\text{U}$  provoca las altas temperaturas necesarias para que se realice la fusión de átomos de hidrógeno en forma rápida y fuera de control. Sin embargo, en la actualidad se estudian ampliamente las reacciones de fusión controlada que utilicen combustibles baratos y abundantes. Hasta ahora no se ha desarrollado la infraestructura adecuada para usar la energía de la fusión nuclear de manera práctica.

Las reacciones más promisorias son las que usan isótopos del hidrógeno. Existen tres isótopos del hidrógeno:  $^1\text{H}$ ,  $^2\text{H}$  y  $^3\text{H}$ , a los que se ha dado respectivamente los nombres de hidrógeno ordinario o protio, deuterio (D) y tritio (T). Cuatro reacciones son importantes:

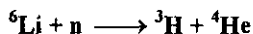


Las dos primeras ecuaciones implican la fusión del deuterio con el deuterio, y por eso se designan como reacciones D-D. Producen una cantidad de energía equiparable. Las dos últimas reacciones producen mucha más energía pero dependen de isótopos producidos artificialmente: tritio y helio tres. Hay que resaltar que los productos de las dos primeras ecuaciones son los reactivos de las dos últimas. Sin embargo la reacción más probable es la tercera pues la energía de activación del proceso es relativamente baja<sup>3</sup> comparada con las otras reacciones.

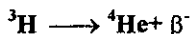
El rendimiento de energía por átomo de tritio fusionado es de aproximadamente 6 MeV, mientras que un átomo de  $^{235}\text{U}$  fisionado produce sólo 0.81 MeV, de ahí el interés por desarrollar materiales productores de tritio.

## 1.2 Producción de tritio

Los tres isótopos del hidrógeno tienen las mismas propiedades químicas, pero distintas propiedades físicas y nucleares. El isótopo del hidrógeno más abundante en la naturaleza es el  $^1\text{H}$ , mientras que el deuterio se encuentra constituyendo sólo el 0.015% del hidrógeno natural. Por su parte el tritio apenas se encuentra en el hidrógeno natural, pudiendo producirse artificialmente, por ejemplo, mediante el bombardeo de  $^6\text{Li}$  con neutrones en virtud de la reacción nuclear:



El núcleo del tritio es inestable, decae con una vida media de 12.26 años de acuerdo a la siguiente reacción:



El tritio es un emisor  $\beta^-$  puro. Como los emisores de este tipo presentan un perfil polienergético, podemos considerar un valor promedio de energía de 5.7 keV. El alcance máximo en aire es de 6 mm y de 6  $\mu\text{m}$  en agua. Este hecho también facilita su manejo en el laboratorio; generalmente se recomienda el uso de guantes, batas u overoles, además del uso de cajas de guantes y sistemas de extracción. De hecho el riesgo más alto resultaría de la ingestión, aunque este percance es muy improbable.

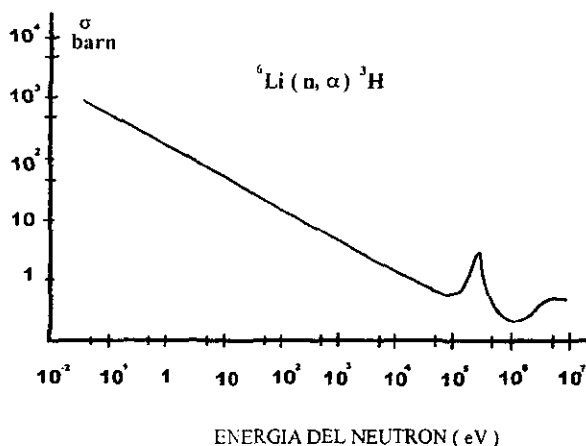


Fig.1.1. Sección eficaz para la reacción  ${}^6\text{Li} (n, \alpha) {}^3\text{H}$  en función de la energía del neutrón incidente.

Tanto la reacción  ${}^6\text{Li} (n, \alpha) {}^3\text{H}$  ( $Q=4.78$  MeV) como la reacción  ${}^{10}\text{B}(n, \alpha) {}^3\text{H}$  se emplean para la detección de neutrones térmicos, ya que el perfil de la sección eficaz de estas reacciones aumenta considerablemente cuando la energía de los neutrones disminuye<sup>3</sup>. Figura 1.1.

El litio dentro del reactor de Fusión se localiza en un compuesto que constituye la cubierta generadora de tritio, y que también tiene la función de absorber neutrones. El tritio producido queda dentro de la red cristalina del compuesto, por lo que se deberán conocer mecanismos que logren la liberación paulatina del mismo.

Generalmente los mecanismos aceptados para explicar la movilidad del tritio en la red cristalina del aluminato y su liberación de la misma son la difusión intergranular y la desorción del tritio en la superficie del cerámico<sup>4</sup> o una combinación de ambos.

A. R. Raffray y colaboradores<sup>5</sup> han estudiado el comportamiento del tritio en el  $\text{LiAlO}_2$  usando coeficientes pequeños de difusión volumétrica, con lo que logran reproducir resultados experimentales a altas temperaturas.

La recuperación del tritio se realiza haciendo pasar un gas a través del cerámico y se deben considerar los siguientes procesos:

1. Difusión intergranular de iones de tritio ( $T^+$ ) y permanencia de grupos  $OT^-$  en la superficie.
2. Desorción en la superficie de especies moleculares tritiadas en la interface sólido/gas.
3. Difusión de especies moleculares tritiadas en las porosidades del aluminato para que la purga de gas permita la reducción.

Para este estudio se irradian con neutrones muestras de aluminato. La fuente de neutrones utilizada es el reactor Triga Mark III del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares.

### 1.2.1. El Reactor Nuclear Triga Mark III.

El reactor nuclear del “Centro Nuclear Nabor Carrillo Flores” es experimental, térmico, de tipo alberca con potencia máxima en estado estacionario de un MW, con capacidad de pulsarse hasta una potencia máxima de 2000 MW durante periodos cortos de tiempo del orden de 10 mseg.

Posee un núcleo mixto, con elementos Uranio-hidruro de Zirconio con 20 y 70% de enriquecimiento en  $^{235}U$ . Emplea además como moderador y refrigerante agua ligera desmineralizada.

El reactor presenta zonas de irradiación localizadas fuera del núcleo donde la proporción térmica a rápida es relativamente grande. Estas zonas son el sistema fijo de irradiación (SIFCA) y el sistema rotatorio para cápsulas (SIRCA). Otra posición importante de irradiación es la columna térmica (CT) situada en el extremo norte de la estructura de la piscina. El blindaje de ésta columna es una puerta de concreto de alta densidad ( $3.5 \text{ g/cm}^3$ ), operada por un motor y montada sobre rieles. En la zona de irradiación de la columna no hay presencia de agua como en el SIFCA o SIRCA. La termalización es a través de una columna de grafito contenida en aluminio.

En la Figura 1.2. se presenta un esquema del núcleo del reactor, puede verse que esta constituido por elementos combustibles, elementos de grafito como moderador, elementos de control zonas para irradiación entre otros. El núcleo se ha dividido por zonas A,B, ...,G en función del flujo y tipo de neutrones que presenta cada una de ellas. En la Tabla 1.1. se presentan los valores específicos aproximados para cada zona.

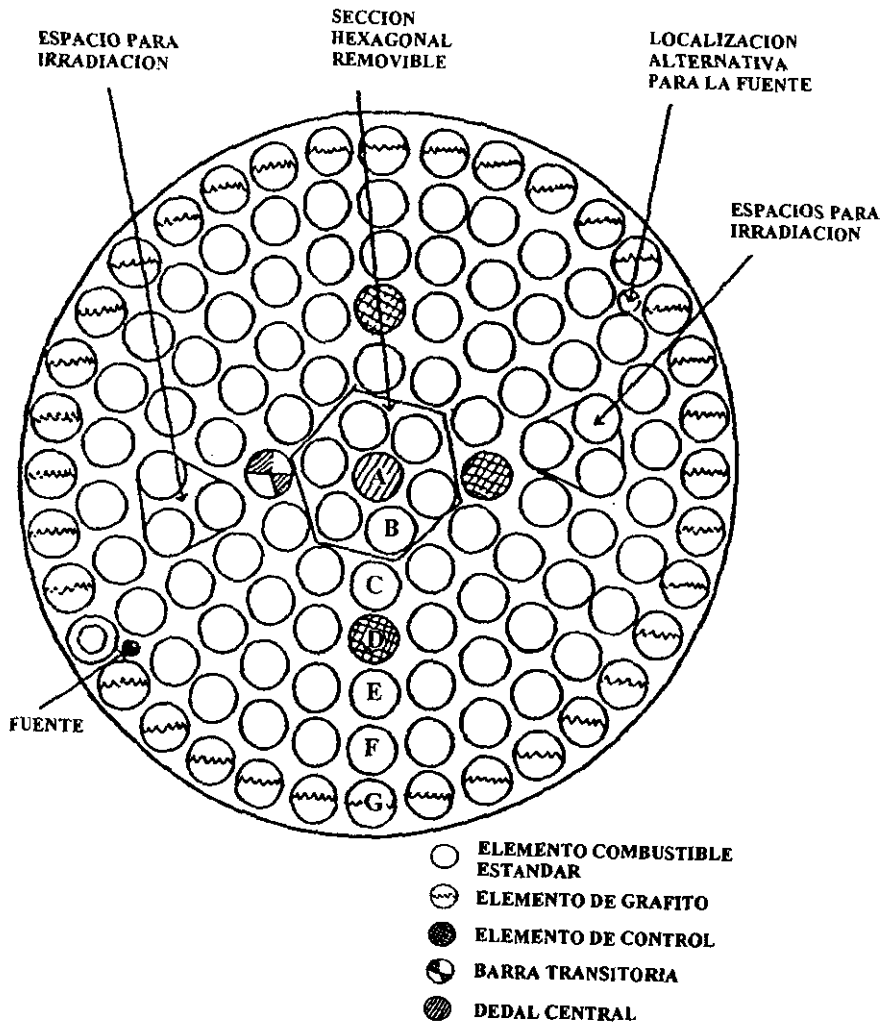


Figura 1.2 .Núcleo del Reactor Triga Mark III.

Tabla 1.1. Flujos de neutrones rápidos o térmicos en el núcleo del reactor.

FLUJO PROMEDIO POR ANILLO		
ANILLO	FLUJO RAPIDO n/cm <sup>2</sup> s	FLUJO TERMICO n/cm <sup>2</sup> s
A	3.03 X 10 <sup>13</sup>	2.35 X 10 <sup>13</sup>
B	3.27 X 10 <sup>13</sup>	1.43 X 10 <sup>13</sup>
C	3.25 X 10 <sup>13</sup>	6.66 X 10 <sup>12</sup>
D	2.82 X 10 <sup>13</sup>	5.80 X 10 <sup>12</sup>
E	2.11 X 10 <sup>13</sup>	9.05 X 10 <sup>12</sup>
F	1.40 X 10 <sup>13</sup>	8.23 X 10 <sup>12</sup>
G	6.80 X 10 <sup>12</sup>	8.50 X 10 <sup>12</sup>

### 1.3. Aluminatos de litio

Se conocen tres fases sólidas del LiAlO<sub>2</sub>, las tres son cristalinas, a saber: α-LiAlO<sub>2</sub>, β-LiAlO<sub>2</sub> y γ-LiAlO<sub>2</sub> y han sido estudiadas por diferentes autores. Marezio y Remika<sup>6</sup> han caracterizado a la fase α-LiAlO<sub>2</sub>. Cristaliza en el sistema hexagonal con grupo espacial R $\bar{3}$ M (Figura 1.3 (a) y (b)), los átomos de simetría se localizan a lo largo del eje de simetría. Los parámetros de red son a=2.803±0.0006 Å y c=14.216 ±0.003 Å. Los cationes se coordinan octaédricamente con el oxígeno. Su densidad es de 3.4 g/cm<sup>3</sup>.

El caso de β-LiAlO<sub>2</sub> es más complejo, pues hasta la fecha se han reportado tres estructuras probables, a saber :

1. Simetría ortorrómbica y grupo espacial P n a 2<sub>1</sub>, con parámetros de red a=5.28 Å, b=6.30 Å y c=4.90 Å como fue sugerido por Marezio<sup>7</sup>, a partir de una analogía cristalográfica con el LiGaO<sub>2</sub>.
2. Simetría tetragonal con parámetros de red a=10.488 Å y c=7.727 Å determinada por T. I. Barry et al.<sup>8</sup>

3. Simetría monoclinica con densidad de  $2.6 \text{ g/cm}^3$  como fue reportado por Von Gessner y Müller<sup>9</sup> en estudios de Al-NMR para determinar que en esa estructura los aluminios se coordinan tetraedricamente con los oxígenos.

La fase  $\beta\text{-LiAlO}_2$  es de transición y muy inestable.

El  $\gamma\text{-LiAlO}_2$  ha sido caracterizado por Marezio<sup>10</sup> cristaliza con simetría tetragonal y puede describirse con el grupo espacial  $P 4_1 2_1 2$  o su enantiomorfo  $P 4_3 2_1 2$  (Figura 1.3 (c) y (d)). Los parámetros de red son  $a=5.1687\pm 0.0005 \text{ \AA}$  y  $c=6.2679\pm 0.0006 \text{ \AA}$ . En esta estructura los cationes se coordinan tetraedricamente con el oxígeno. Su densidad es de  $2.6 \text{ g/cm}^3$ .

La fase  $\alpha\text{-LiAlO}_2$  es tradicionalmente considerada la fase alotrópica de baja temperatura, mientras que la  $\gamma\text{-LiAlO}_2$  es la de alta temperatura, transición que suele observarse durante la síntesis a partir de los  $800^\circ \text{C}$ .

### 1.3.1 Procesos de Síntesis de aluminatos de Litio.

Tomando en cuenta que la difusión de tritio en el aluminato de litio depende de sus características microestructurales (tamaño de grano y morfología) y que dichas características están influenciadas por el proceso de síntesis, y considerando que el aluminato puede emplearse sin un proceso de conformado en forma de polvo, se ha procurado establecer un método de síntesis que produzca el material adecuado<sup>11-13</sup>. En efecto, son variados los procesos de fabricación del aluminato de litio<sup>14-16</sup>. Alvani et al.<sup>16</sup> han establecido una correlación entre la porosidad del material sinterizado y su tamaño de grano ( $< 1 \text{ mm}$ ) para mejorar las propiedades termomecánicas y propiciar la liberación del tritio. Briec et al.<sup>17</sup> explicaron el hecho de que a altas temperaturas las muestras de tamaño de grano pequeño producen más tritio que las de tamaño grande, considerando que el tritio se adsorbe sobre la superficie de los granos. Una reacción secundaria no deseada en este proceso es la producción de  $^{18}\text{F}$  al irradiar el aluminato con neutrones<sup>18</sup>.

En nuestro laboratorio, se han correlacionado los métodos de preparación con la pureza y la cristalinidad de los aluminatos obtenidos<sup>19</sup> y en un trabajo más reciente<sup>20</sup> se analiza el efecto del método de síntesis del  $\gamma\text{-LiAlO}_2$  y del  $\text{LiAl}_3\text{O}_8$  en términos microestructurales

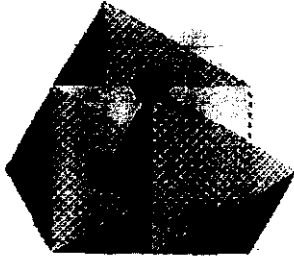


como la morfología de los compuestos, el tamaño promedio y la distribución de tamaño de cristalito.

Los métodos de síntesis más empleados son:

1. Reacción en estado sólido.
2. Reacción húmeda.
3. Reacción Sol-Gel.

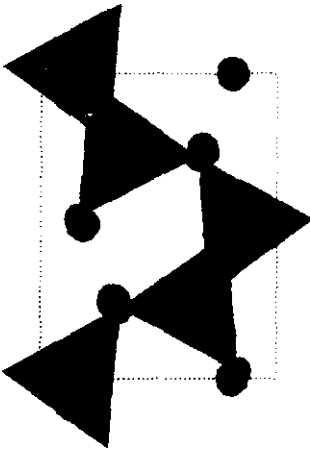
El uso de cada uno de estos métodos se relacionan con la cantidad y calidad del producto y la factibilidad de ser adoptados como método de fabricación industrial. El primero de ellos consiste de la reacción en estado sólido de carbonato de litio y alúmina a 700 °C y después un recocido a 1000 °C durante una hora produce una mezcla cerámica de  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> y LiH(AlO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O. Los métodos húmedos se desarrollan cuando la reacción en estado sólido se realiza en presencia de peróxido y produce mezclas cerámicas de  $\gamma$  y  $\alpha$  aluminato de litio con el LiH(AlO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O y Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en menores proporciones. El método Sol-Gel es una técnica de síntesis química de vanguardia para la obtención de cristales y cerámicos utilizado principalmente para la obtención de estructuras muy uniformes respecto a su morfología y a su cristalinidad.



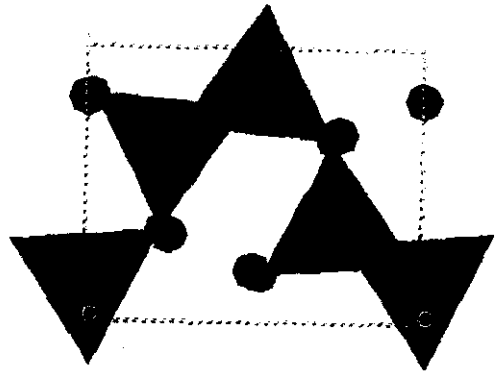
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 1.3 (a) y (b)  $\alpha$ -LiAlO<sub>2</sub> en las direcciones [010] y [100] respectivamente. (c) y (d) fase  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> en las direcciones [001] y [010] respectivamente. Los vértices de los poliédros están formados por oxígenos y el centro lo ocupa un átomo de aluminio (factor de ocupación igual a 1), los átomos libres son litios.

### 1.3.2 Daños por radiación.

El estudio de los efectos de la radiación es de interés científico y tecnológico ya que nuestro entorno está poblado de todo tipo de radiación<sup>21</sup>. En los aluminatos de litio para ser empleados como productores de tritio en futuros reactores de fusión, estarán sometidos a un campo intenso de irradiación neutrónica, por lo que se esperan efectos cristalográficos como:

1. La canalización.
2. La secuencia de colisiones lineales ( linear collisions secuency, LCS), las que dependiendo de la energía que las producen, pueden provocar que los átomos en línea cambien de posición; o bien los átomos no cambien de sitio sino solamente vibren en su posición, este efecto es conocido como "focuson".
3. Secuencias de desplazamiento o cascadas que se presentan a partir de un umbral de energía. En este caso se considera la suma de tres tipos de energía, a saber: la energía de enlace, la cual depende de la anisotropía cristalina y la energía máxima de captura por una vacancia. Las cascadas casi siempre terminan en un focuson que no es otra cosa sino una secuencia de colisiones lineales pero donde los átomos no cambian de sitio sino solamente vibran en su posición.

En la canalización se reduce el frenado nuclear y electrónico por lo que se produce poco desplazamiento atómico y por lo tanto el daño es mínimo y sucede cuando una partícula o proyectil se va por entre los huecos o cadenas empacadas de átomos en forma lineal. La secuencia de colisiones lineales se produce cuando un átomo choca con su vecino en línea y este a su vez choca con el subsecuente, este evento es más probable en bajas energías (10-100 eV) . En el final de una secuencia de desplazamiento frecuentemente terminan en secuencias "focuson".

Ejemplos de simulación ya aplicados a casos prácticos son los siguientes:

1. Alcance y penetración.
2. La generación de cascadas y subcascadas, difíciles de visualizar.
3. Número de átomos en movimiento, en función del tiempo.
4. Probabilidad de retroceso en función de la energía .

4. Probabilidad de retroceso en función de la energía .
5. Número de pares de Frenkel, proporcional a la energía inicial del proyectil.
6. Pérdida de energía inelástica en función de la energía (cuasilineal en log-log)
7. Energía de desplazamiento efectiva en función del material y PKA (Atomo de retroceso primario).

Estos estudios implicaron el empleo de paquetes muy grandes de computación.

Un efecto recientemente estudiado es el **desplazamiento de punta** definido cuando la densidad de energía de daño es bastante alta, todos o la mayoría de los átomos en una región límite del blanco pueden estar en movimiento. Lo interesante es que esta zona se enfría en sus interfaces resultando material relativamente sin daño, lo que ha dado lugar a similitudes de recocido térmico o a altas presiones (punta de presión).

### 1.3.3 Caracterización de las muestras (originales e irradiadas).

La caracterización de las muestras originales e irradiadas con la liberación de tritio se hace con difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB) y de transmisión (TEM), dichas técnicas se describen brevemente a continuación.

#### 1.3.3.1. Rayos X.

La aplicación de la difracción de rayos X en el estudio de los materiales permite la identificación, la determinación del parámetro de red y el grado de cristalinidad, del material de interés<sup>22</sup>.

1. **Identificación.** Para cada pico de difracción, se mide la distancia interplanar  $d$ , según la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta \quad (1.1)$$

en donde  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación incidente y  $\theta$  es el ángulo entre el haz incidente y el plano de la muestra. A partir de los datos obtenidos y por comparación con los datos reportados por el Joint Comité Powder Diffraction Standards (JCPDS), se identifican los compuestos que intervienen en cada muestra, asignándose índices a cada reflexión.

2. **Parámetros de Red.** De la posición exacta de los picos, o sea a partir del valor de  $d$ , es posible determinar los parámetros de red. Sin embargo, una de las dificultades que se

picos, ya que ésta se altera por el grosor de la muestra depositada sobre el porta muestras o por la respuesta inherente al equipo. Estos errores son variables de muestra a muestra y se tienen que estimar en cada caso. Para evitarlos se suele mezclar la muestra de interés con un compuesto de referencia, cuyos picos caen en posiciones conocidas y cercanas al pico estudiado. En el caso de los aluminatos de litio se empleó el grafito como patrón interno.

3. **Cristalinidad.** Para observar picos por difracción de rayos X en condiciones convencionales, la muestra debe ser cristalina y el diámetro promedio de los cristalitas debe ser mayor de 30 Å. Si la muestra fuese amorfa, se observan solamente picos muy anchos que abarcan más de 10 o 20 grados y están mal definidos. Sin embargo, cuando el material consiste de una mezcla de componentes cristalinos y amorfos es posible definir la concentración de material amorfo, mediante el cálculo del área bajo la curva de todo el difractograma, restándole el área de los picos que corresponden al material cristalino.

### 1.3.3.2 Microscopía Electrónica

La microscopía electrónica es una técnica que permite analizar las propiedades volumétricas y superficiales de una muestra sólida<sup>22</sup>. Cuando el haz de electrones interacciona con la muestra se producen varios tipos de señales:

1. Electrones retrodispersados.
2. Electrones secundarios.
3. Electrones absorbidos.
4. Electrones Auger.
5. Electrones transmitidos.
6. Rayos X característicos.
7. Electrones difractados.

La forma de detección de cada una de estas señales produce un equipo y una técnica de análisis diferente. Así por ejemplo los electrones retrodispersados y secundarios nos dan información sobre topología superficial y morfológica de la muestra (MEB), los electrones que atraviesan la muestra son los transmitidos y difractados y su estudio proporciona

información sobre las propiedades volumétricas del material (MET), los electrones absorbidos con el detector adecuado, nos dan información sobre la resistividad de la muestra. Los electrones Auger y los rayos X característicos dependen de la composición superficial de la muestra, por lo tanto el empleo de esta radiación nos permite realizar un análisis químico del material.

#### 1.3.3.2.1 Transmisión.

El microscopio electrónico de transmisión (TEM) consiste fundamentalmente de un cañón de electrones (su fuente de iluminación), lentes condensadoras, lente objetiva, lentes intermedias y lente proyectora. El cañón electrónico es la única lente electrostática que tiene el microscopio electrónico; las demás son lentes electromagnéticas<sup>23</sup>. Los haces transmitidos y difractados son los que usa la lente objetiva para formar la imagen de la muestra, la forma de observación de esta imagen da tres modos de operación del MET, a saber: Imagen de Campo Claro (haz transmitido y haces difractados), Imagen de Campo Oscuro (haz difractado) y Difracción de Área Selecta (patrón de difracción). En todos los casos se obtiene información sobre las características estructurales de la muestra (es como la huella digital para cada material).

Las características del patrón de difracción electrónica permiten no sólo determinar con exactitud la estructura cristalina, si no también su forma de presentación: monocristalino (patrón de difracción de puntos) o policristalino (patrón de difracción de anillos). También se pueden distinguir defectos<sup>24</sup> tales como vacancias e intersticios (variación en las intensidades de los puntos del patrón), fallas de apilamiento (puntos múltiples con o sin simetría aparente), superredes de capas (puntos intensos y débiles con simetría bien definida), acumulación de esfuerzos residuales en la zona elástica o dislocaciones (puntos alargados o en forma toroidal) y agregados policristalinos (debidos a la deposición en capa de una película policristalina de una fase diferente observándose anillos al rededor de los puntos principales).

#### 1.3.3.2.2 Barrido.

El microscopio electrónico de barrido (MEB) es un instrumento diseñado para estudiar en alta resolución la superficie de los sólidos<sup>23</sup>. Se basa en el hecho de que al barrer una

muestra con un haz electrónico de sección transversal pequeña y de alta energía se puede generar una imagen punto a punto de ella. Asimismo, al ser complementado con un detector de rayos X característicos se puede conocer localmente la composición química de la superficie que representa solo el primer paso para el análisis de composición elemental. Puede usarse para examinar partículas entre 10  $\mu\text{m}$  y 0.025  $\mu\text{m}$ . Las muestras deben estar secas y además deben ser conductoras.

#### 1.4 Alcance.

El alcance de las partículas cargadas se puede calcular considerando el poder de frenado electrónico<sup>25</sup>  $(-E/dx)$  el cual se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{5.09 \times 10^{-25} z^2 n}{\beta^2} \left[ \ln \frac{1.02 \times 10^6 \beta^2}{1 - \beta^2} - \ln I - \beta^2 \right] \left[ \frac{\text{MeV}}{\text{cm}} \right] \quad (1.2)$$

donde

$\beta$  es la relación de la velocidad del proyectil con respecto a la velocidad de la luz (c)

Z es la carga de la partícula

n es la densidad electrónica en electrones / $\text{cm}^3$  del compuesto y

$\ln I$  es el logaritmo natural promedio del potencial de ionización del compuesto.

Es importante hacer notar que la ecuación de frenado electrónico (1.2) considera los efectos relativísticos proporcionando aproximaciones muy buenas.

La ecuación 1.2 relaciona el alcance con las propiedades del material y de las partículas cargadas producidas en la reacción nuclear de interés ( ${}^6\text{Li}(n,\alpha){}^3\text{H}$ ), de tal manera que R se expresa de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$R = \frac{E_p}{(dE/dx)} \quad (1.3)$$

en donde

$E_p$  es la energía inicial de retroceso de la partícula cargada en MeV.

Otro dato de interés es el tiempo en que la partícula pierde su carga, para calcularlo, tomamos en cuenta la definición de la velocidad promedio que está dada por:

$$v = \frac{c}{2} \sqrt{\frac{2E_p}{mc^2}} \quad \left[ \frac{\text{cm}}{\text{s}} \right] \quad (1.4)$$

donde

$mc^2$  es el equivalente de energía a masa (931 MeV por **uma**).



## 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

La metodología seguida en este trabajo consiste en comparar los cambios producidos en las muestras de aluminatos de litio originales e irradiadas con neutrones utilizando la difracción de rayos X, la microscopía electrónica de transmisión y de barrido.

### 2.1 Materiales.

Las muestras empleadas en este trabajo fueron preparadas en el laboratorio de Catálisis de la ESQUIE, IPN por personal del mismo, empleando los métodos que a continuación se detallan.

1. Reacción en estado sólido o de fusión (FUS).
2. Método del peróxido (PER).

La reacción en estado sólido consiste en mezclar en acetona cantidades equimoleculares de carbonato de litio ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) y alúmina ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) la acetona fue evaporada a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  por 30 min. y el sólido resultante fue secado a  $700\text{ }^\circ\text{C}$  por 3 horas. El polvo blanco fue entonces calcinado a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  por 4 horas y a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  por una hora. Los granos que se producen por esta síntesis al comprimirse forman pastillas de alta densidad. La síntesis por el método del peróxido es similar a la anterior, los mismos reactivos en cantidades equimoleculares fueron mezclados en agua destilada adicionando igual volumen de peróxido de hidrógeno al 30 %. Esto origina la descomposición del carbonato de litio para dar  $\text{Li}_2\text{O}_2$ . La mezcla resultante fue calentada lentamente por 5 minutos. Cuando la reacción principia, el calentamiento finaliza y la solución es agitada hasta que la reacción termina. Se evaporó el excedente de agua y se secó el sólido a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  por 3 horas. El polvo blanco resultante fue calcinado a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  por 4 horas y a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  por una hora. El tamaño del grano fue más grande que el de la muestra sintetizada por estado sólido debido a un mejor orden cristalino que está en función de una mayor movilidad de los átomos en el medio del peróxido durante la síntesis. Las muestras así obtenidas serán designadas como FUS para el método del estado sólido y como PER para el método del peróxido.

## 2.2 Equipo e Instalaciones.

El equipo de difracción de Rayos X es un Siemens (D-5000), la fuente de rayos X es un tubo con anticátodo de cobre ( $\lambda=1.54 \text{ \AA}$ ). Todos los patrones de difracción se obtuvieron a un voltaje de 35 kV y una corriente de 25 mA. La velocidad usada fue de  $0.05(2\theta)/1.3$  seg. Para medir los parámetros de red se utilizó un patrón interno de grafito.

El equipo empleado en la determinación de la microestructura volumétrica es un microscopio electrónico de Transmisión Jeol 2010.

Por último, el equipo empleado en la determinación de la morfología superficial es un microscopio electrónico de barrido Phillips XL30.

El reactor nuclear TRIGA MARK III fue usado para irradiar las muestras con neutrones. Se emplearon dos posiciones en el reactor, a saber: SIFCA (Sistema de irradiación fijo de cápsulas) y CT (Columna térmica).

## 2.3 Irradiación de muestras.

En este trabajo se irradiaron en el reactor nuclear tanto muestras FUS como PER en la zona SIFCA de irradiación y en la columna térmica durante los tiempos indicados en la tabla 2.1, se presenta también la posición de irradiación y el tipo de muestra usada. La nomenclatura que se emplea para designar a las muestras irradiadas es el tipo de muestra con un subíndice que denota la posición, así FUS<sub>CT</sub> denota la muestra FUS irradiada en CT el tiempo que se muestra en la Tabla 2.1. La irradiación de las muestras se realizó en periodos de tiempo acumulativos en ambas instalaciones, cada vez que se introducían las muestras se instalaban nuevos monitores (Au, Al-Au).

Tabla 2.1. Características de la irradiación.

MUESRA	POSICION DE IRRADIACION	IRRADIACION (HORAS)	gr.
FUS <sub>CT</sub>	COLUMNA TÉRMICA	392.1	0.281
FUS <sub>SI</sub>	SIFCA	440.96	0.262
PER <sub>CT</sub>	COLUMNA TÉRMICA	392.1	0.276
PER <sub>SI</sub>	SIFCA	444.96	0.266

## 2.4 Flujo de neutrones.

El flujo de neutrones varía constantemente, en este trabajo se empleo el método de activación de laminillas de oro como monitores para determinar flujos<sup>26</sup>. Estas laminillas son materiales que se activan mediante reacciones nucleares (  $n, \gamma$  ). La actividad producida se debe a la mezcla de neutrones térmicos y rápidos.

La reacción nuclear de interés es :  $^{197}\text{Au} (n, \gamma) ^{198}\text{Au}$ . El  $^{198}\text{Au}$  decae de acuerdo al esquema dado en la Figura 2.1, donde se puede ver que la radiación del  $^{198}\text{Au}$  ( $\gamma=0.4118$  MeV) tiene un rendimiento del 99% y podrá darnos un conteo estadísticamente confiable.

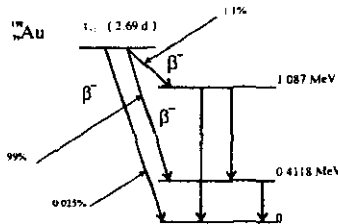


Figura 2.1

Se emplearon 3 tipos de placas: placas de oro puro, placas de una aleación de Al-Au (99%Al) y placas recubiertas con láminas de cadmio que emparedan a la lámina de oro. En CT se emplearon las láminas de oro puro y en SIFCA se emplearon las láminas de aleación para evitar la saturación del detector. Las laminillas cubiertas de Cd se emplearon en ambas posiciones.

La disposición de las laminillas es alternada, de tal manera que al lado de una cubierta con cadmio se localiza una descubierta, de esta manera, los neutrones con energías menores de 0.4 eV son discriminados por la laminilla cubierta. Así, el flujo total integrado en función de la energía puede definirse como:

$$\phi_T = \int_0^{0.4} \phi(E) dE + \int_{0.4}^{\infty} \phi(E) dE \quad (2.1)$$

La razón de átomos de  $^{198}\text{Au}$  que se producen durante la radiación es:

$$\frac{dG(t)}{dt} = N_0 \int_0^{\infty} \sigma(E) \phi(E) dE - \lambda G(t) \quad (2.2)$$

donde:

- $G(t)$  Número de átomos  $^{198}\text{Au}$  al tiempo  $t$
- $N_0$  Número total de átomos  $^{197}\text{Au}$  del material original
- $\sigma(E)$  Sección eficaz microscópica para la reacción nuclear en función de la energía
- $\phi(E)$  Flujo de neutrones con energía  $E$
- $\lambda$  Constante de decaimiento radiactivo

La actividad al tiempo  $t$  de irradiación será:

$$A(t) = \lambda G(t) = N_0 \left[ 1 - e^{-\lambda t} \right] \int_0^{\infty} \sigma(E) \phi(E) dE \quad (2.3)$$

considerando el tiempo de espera  $t_e$  desde que sale la laminilla del flujo de neutrones hasta que es contada en un multicanal. Por lo tanto se obtiene:

$$\int_0^{\infty} \sigma(E) \phi(E) dE = \int_0^{0.4} \sigma(E) \phi(E) dE + \int_{0.4}^{\infty} \sigma(E) \phi(E) dE \quad (2.4)$$

$$\int_0^{\infty} \sigma(E) \phi(E) dE = \frac{A_d(t_e) e^{\lambda t_e}}{N_0 [1 - e^{-\lambda t_e}]} \quad (2.5)$$

$$\int_{0.4}^{\infty} \sigma(E) \phi(E) dE = \frac{A_{cd}(t_e) e^{\lambda t_e}}{N_0 [1 - e^{-\lambda t_e}]} \quad (2.6)$$

Siendo este flujo el resultado de la suma de los flujos energéticos parciales, de donde podemos conocer la contribución de los neutrones subcádmicos y epicádmicos. Para los cálculos se utiliza el programa de cómputo llamado CALFLUX<sup>26</sup> el cual contempla los factores de corrección por autoblindaje, temperatura, depresión de flujo, etc.

## 2.5 Dosimetría de Neutrones.

La dosis se determina a partir de los flujos medidos tanto en SIFCA como en CT.

La dosis neutrónica en un átomo del material se calcula considerando el valor de la energía neta transferida a ese átomo por unidad de masa y se expresa mediante el Kerma atómico  $K^{27}$ , de la siguiente manera:

$$K = 1.602 \times 10^{-8} \phi \sigma N_i m^{-1} E_{tr} \quad (2.7)$$

donde:

$1.602 \times 10^{-8}$  es el factor para transformar MeV a g-rad.

$\phi$  es la fluencia de neutrones. ( $n/cm^2$ )

$\sigma$  es la sección eficaz microscópica total. ( $cm^2/\text{átomo blanco}$ )

$N_i$  es el número de átomos blanco de la muestra irradiada (átomos).

$m$  es la masa de la muestra en (g).

$K$  es el Kerma (rad o centigrays).

$E_{tr}$  es la energía cinética total (MeV).

El producto de:

$$F_n = \frac{1.602 \times 10^{-8} \sigma N_i E_{tr}}{m} \quad (2.8)$$

es conocido como el "factor Kerma", cuyas unidades son  $rad\ cm^2/n$ , los valores de  $F_n$  se encuentran reportados en la literatura<sup>27</sup>

Para materiales, compuestos y mezclas, la dosis se expresa en función de los factores Kerma, de tal manera que la ecuación (2.7) se expresa como:

$$D = K = \phi F_n \quad (2.9)$$

La energía cinética total de la reacción ( $E_{tr}$ ), puede expresarse en función de las energías cinéticas desarrolladas tanto en la interacción de los neutrones térmicos  $E'_{tr}$ , como en la de los neutrones rápidos  $E''_{tr}$  con los átomos del material, expresándose de la siguiente manera:

$$E_{tr} = E'_{tr} + E''_{tr} \quad (2.10)$$

Si se considera que la producción de neutrones subcádmicos, cuyas energías se localizan en el intervalo entre 0 y 0.4 eV contiene toda la producción de neutrones térmicos (0.025 eV) y los flujos de energías mayores, neutrones epicádmicos (>0.4 eV), representan toda la producción de neutrones rápidos, se puede obtener un valor de la energía depositada para cada interacción.

Además por su gran sección eficaz<sup>3</sup> los neutrones térmicos son los que provocan reacciones nucleares en el material, entonces, la energía depositada ( $E'_{tr}$ ) por ellos es la que nos proporciona la reacción  ${}^6\text{Li}(n,\alpha) {}^3\text{H}$ , por lo que

$$E'_{tr} = 4.78 \text{ MeV} \quad (2.11)$$

Análogamente por su baja sección eficaz<sup>3</sup> los neutrones rápidos son los responsables de las interacciones elásticas, así, la energía que deposita un neutrón por interacción  $E''_{tr}$ , esta dada por la siguiente ecuación:

$$E''_{tr} = E_n \frac{2M_a M_n}{M_a + M_n} \quad (2.12)$$

donde:

$E'_{tr}$  la energía promedio transferida.

$E_n$  es la energía del neutrón.

$M_a$  es la masa del núcleo blanco.

$M_n$  es la masa del neutrón.

Sustituyendo los valores de las ecuaciones 2.11 y 2.12 en 2.10, tenemos el valor de  $E_{tr}$  para una interacción única (neutrón - átomo).

Para un espectro continuo de neutrones el valor de la energía condiciona el tipo de interacción que se realiza entre el neutrón y el átomo blanco de fluencia diferencial  $\Phi'(E)$  (n/cm<sup>2</sup>MeV). La contribución del Kerma para la j-ésima interacción con el i-ésimo tipo de átomos blanco es:

$$K_{ij} = \frac{1.602 \times 10^{-8}}{m} N_i \int_0^{E_{max}} \Phi'(E) \sigma_{ij}(E) [E_{tr}(E)]_j dE \quad (2.13)$$

donde:

$N_i$

$m$  es el número de átomos del tipo i-ésimo por gramo de la muestra

$\sigma_{ij}(E)$  es la sección eficaz para la j-ésima interacción de átomos del tipo i con neutrones con energía  $E$

$[E_{tr}(E)]_j$  es la energía cinética total dada por partículas cargadas con tipo de interacción j con el i-ésimo átomo por neutrones de energía  $E$

Así, la dosis neutrónica en el volumen total del material se obtiene sumando las contribuciones atómicas sobre todo tipo de interacción i y para el tipo de átomo blanco j, obteniéndose el Kerma (o dosis).

$$D = K = \sum_i \sum_j K_{ij} \quad (2.14)$$

## 2.6 Daños por radiación.

Los daños se causaron en el Reactor mediante la irradiación neutrónica y se estudiaron mediante las técnicas de difracción tanto de Rayos X como de electrones (MET), y así mismo se estudió la morfología superficial (MEB).

### 3. RESULTADOS Y DISCUSION.

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos al aplicar las técnicas de análisis mencionadas en el capítulo de "Desarrollo Experimental" tanto a los materiales originales como a los irradiados. Así en el inciso de morfología (MEB) se presentan los resultados respectivos a las muestras originales seguidos por los respectivos a las irradiadas, análogamente para las otras técnicas (DRX y TEM). Por último, se presenta la discusión de los cambios observados y su trascendencia en la producción de tritio.

#### 3.1 Flujos de neutrones.

Con los datos de activación de las laminillas de oro y aluminio oro, se generó un archivo de entrada para el programa de cómputo CALFLUX<sup>26</sup>, que ajusta por mínimos cuadrados la lectura de cinco monitores diferentes dentro del área de interés, los resultados obtenidos se presentan en la tabla 3.1 para los flujos de neutrones térmicos y rápidos en la CT y en SIFCA.

Tabla 3.1 Flujo de neutrones térmicos y rápidos  
en CT y en SIFCA del RTMIII

Instalación	Flujo de neutrones térmicos promedio (n/cm <sup>2</sup> s)	Flujo de neutrones rápidos promedio (n/cm <sup>2</sup> s)
CT	$2.9493 \times 10^8$	$9.9087 \times 10^6$
SIFCA	$2.0507 \times 10^{12}$	$8.1685 \times 10^{11}$

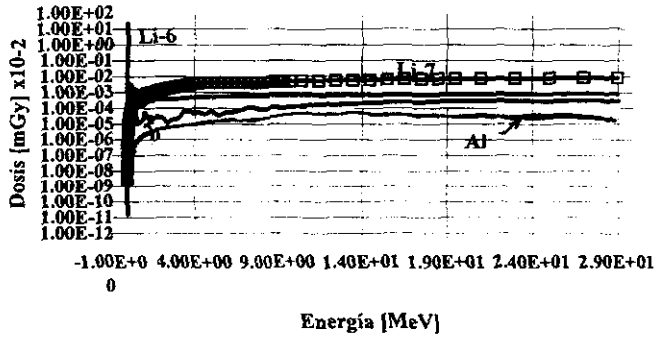
La irradiación de las muestras se realizó en periodos de tiempo acumulativos en ambas instalaciones, cada vez que se introducían las muestras se instalaban nuevos monitores (Au, Al-Au).

#### 3.2 Dosis.

A partir de los valores de  $F_e$ <sup>27</sup> se calculó la curva presentada en la Figura 3.1, que nos permite evaluar rápidamente la contribución de los neutrones rápidos a la dosis recibida por las muestras de aluminato de litio. La barra de error asociada al cálculo de la dosis es la que se arrastra desde la variación del flujo aproximadamente del 9%.

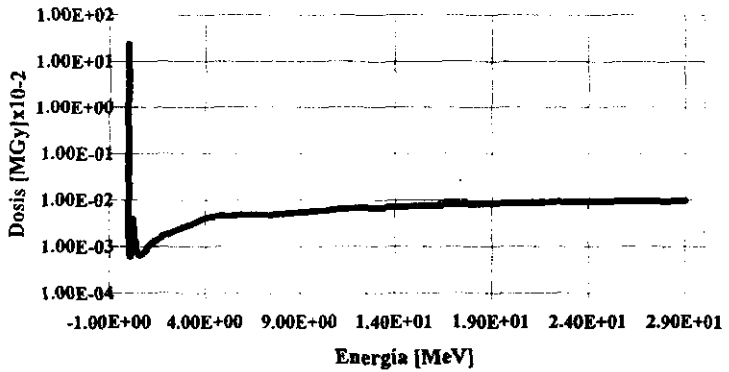


**Energía VS Dosis**  
**Para Li-6, Li-7, Al y O**



(a)

**Energía VS Dosis Total**  
**Suma de Li-6, Li-7, Al y O**



(b)

Figura 3.1 Energía del neutrón (MeV) vs. Dosis. (a) parcial y (b) Total para el caso de CT.

**3.2.1 Dosis por neutrones térmicos y rápidos para las muestras irradiadas en CT.**

Las dosis de irradiación se calcularon por medio de las ecuaciones 2.9 y 2.14 del capítulo anterior y los resultados de dosimetría para los aluminatos de litio al ser sometidos a los neutrones térmicos y rápidos en la CT del RTMIII, se presentan en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3 Dosis absorbida térmicos y rápidos en la CT del RTMIII

Muestra	Fluencia térmica (n/cm <sup>2</sup> )	Dosis de neutrones térmicos(MGy)	Fluencia rápida (n/cm <sup>2</sup> )	Dosis de neutrones rápidos(MGy)	Dosis Total (MGy)
FUS <sub>CT</sub>	4.16x10 <sup>14</sup>	0.235	1.39x10 <sup>13</sup>	6x10 <sup>-3</sup>	0.23506
PER <sub>CT</sub>	4.16x10 <sup>14</sup>	0.235	1.39x10 <sup>13</sup>	6x10 <sup>-3</sup>	0.23506

**3.2.2 Dosis por neutrones térmicos y rápidos para las muestras irradiadas en SIFCA.**

Los resultados de dosimetría en SIFCA se presentan en la Tabla 3.4

Tabla 3.4 Dosis por neutrones térmicos y rápidos en SIFCA

Muestra	Fluencia térmica (n/cm <sup>2</sup> )	Dosis de neutrones térmicos(MGy)	Fluencia rápida (n/cm <sup>2</sup> )	Dosis de neutrones rápidos(MGy)	Dosis Total (MGy)
FUS <sub>Sl</sub>	3.20x10 <sup>18</sup>	1837.62	1.29x10 <sup>18</sup>	0.625574	1838.25
PER <sub>Sl</sub>	3.28x10 <sup>18</sup>	1854.30	1.30x10 <sup>18</sup>	0.631253	1854.93

### 3.3 Daños por radiación.

#### 3.3.1 Perdida de Litio.

Una vez que se completaron los tiempos de irradiación, se calculó el porcentaje de quemado de litio usando la siguiente ecuación de activación<sup>28</sup>:

$$N = \phi\sigma N_0 t_i \quad (3.1)$$

Los resultados se presentan en la tabla 3.5.

Tabla 3.5

MUESTRA	Peso muestra (gr)	No. Ats. ${}^6\text{Li}$	% Quemado	Actividad esperada en $t_i$ (Ci)
FUS <sub>CT</sub>	0.281054	$2.22 \times 10^{20}$	$3.9 \times 10^{-5}$	$4.18 \times 10^{-6}$
FUS <sub>SI</sub>	0.2620	$2.07 \times 10^{20}$	0.15	$3.04 \times 10^{-2}$
PER <sub>CT</sub>	0.276332	$2.18 \times 10^{20}$	$3.9 \times 10^{-5}$	$4.11 \times 10^{-6}$
PER <sub>SI</sub>	0.2668	$2.06 \times 10^{20}$	0.15	$3.06 \times 10^{-2}$

La consideración de la cantidad de litio perdida por el material es importante debido a que el número de átomos de litio perdidos es igual al número de átomos de tritio formados, durante el tiempo de irradiación. Así, es posible establecer una correlación indirecta entre los efectos cristalográficos y la cantidad de tritio producida.

#### 3.3.2 Rayos X.

En este inciso se presentan los cambios observados en las características estructurales del aluminato de litio empleando la difracción de rayos X. En todos los casos se comparan los patrones de la muestra original con aquellos de las muestras irradiadas.

Los patrones de difracción de Rayos X de todas las muestras estudiadas se presentan en las Figuras 3.2 y 3.3.

irradiados La composición cristalográfica de cada uno de estos materiales determinada a partir de los datos de difracción se presenta en las tablas 3.6 y 3.7 para los materiales originales e respectivamente.

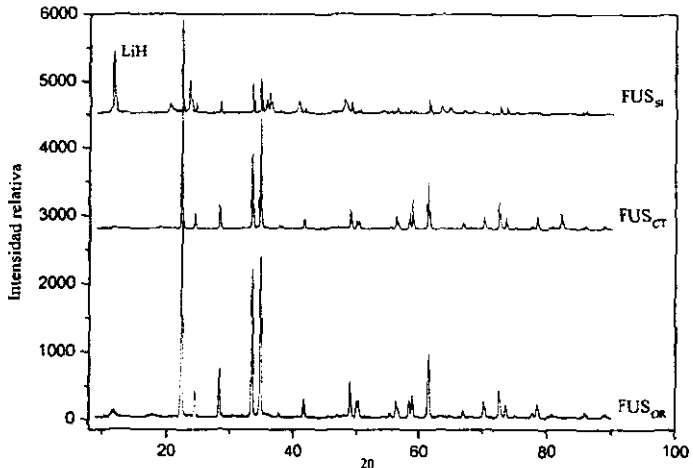


Figura 3.2 Patrones de las muestras FUS originales e irradiadas.  
LiH representa al compuesto  $\text{LiH}(\text{AlO}_2)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

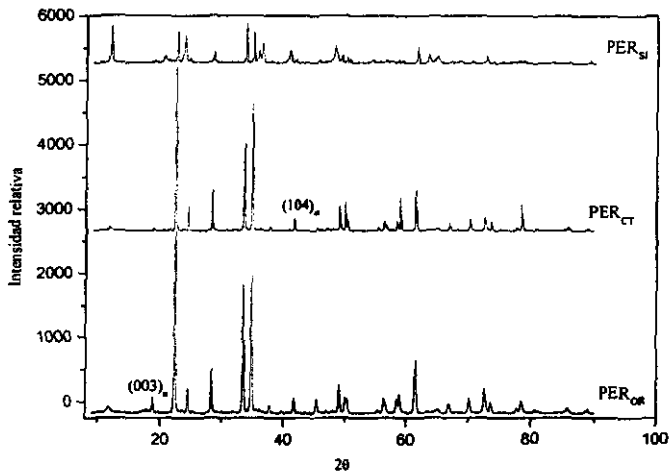


Figura 3.3 Patrones de las muestras PER originales e irradiadas.

Tabla 3.6 Composición (% en peso) de muestras originales.

COMPUESTOS CRISTALINOS	FUS <sub>OR</sub> (% EN PESO)	PER <sub>OR</sub> (% EN PESO)
$\gamma$ -LiAlO <sub>2</sub>	96	93
$\alpha$ -LiAlO <sub>2</sub>	0	4
Li <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0	≅2
LiH(AlO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> 5H <sub>2</sub> O	4	≅1

Tabla 3.7 Composición (% en peso) de muestras irradiadas.

COMPUESTO CRISTALINO	FUS <sub>CT</sub> (% EN PESO)	FUS <sub>SI</sub> (% EN PESO)	PER <sub>CT</sub> (% EN PESO)	PER <sub>SI</sub> (% EN PESO)
$\gamma$ -LiAlO <sub>2</sub>	81.0	66.0	84.0	37.0
$\alpha$ -LiAlO <sub>2</sub>	0	0	6.0	0
LiAl <sub>2</sub> (OH) <sub>7</sub> H <sub>2</sub> O	0	34.0	10.0	0
Li <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O	0	0	0	39.0
LiAlO <sub>2</sub> 8H <sub>2</sub> O	19.0	0	0	24.0

De los espectros mostrados en las Figuras 3.3 y 3.4 y de la tabla 3.7 se ve claramente que la estabilidad de nuestra fase de interés ( $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub>) se presenta en la zona de CT, lo que muestra la necesidad de termalizar los neutrones en el diseño del reactor de fusión, también la superred es inestable en SIFCA. Por otro lado la existencia de la fase  $\alpha$ -LiAlO<sub>2</sub> en la muestra PER, nos habla de la importancia en la elección del método de síntesis de los aluminatos ya que esta fase se encuentra en su totalidad en forma de superred lo cual favorece una mayor estabilidad a la radiación neutrónica.

En la tabla 3.8 se presentan los valores de los parámetros de red de los aluminatos  $\gamma$  y  $\alpha$  calculados a partir de los datos de difracción de Rayos X, que se obtienen cuando se emplea como estándar interno al grafito.

Tabla 3.8 Parámetros de red de muestras originales e irradiadas.

MUESTRA	Parámetros fase gamma (nm)	Parámetro fase alfa
FUS Original	a=0.516, c=0.627	
PER Original	a=0.516, c=0.627	a=0.280, 1.421
FUS <sub>CT</sub>	a=0.517 (0.19%), c=0.587(6.38%)	–
FUS <sub>SI</sub>	a=0.517(0.19%), c=0.625(0.31%)	–
PER <sub>CT</sub>	a=0.517(0.19%), c=0.629(0.31%)	a=0.280, c=1.422(0.07%)
PER <sub>SI</sub>	a=0.518(0.38%), c=0.627	

### 3.3.3 Microscopia Electrónica.

#### 3.3.3.1 Transmisión.

Los patrones de difracción de electrones para las muestras originales aparecen en las Figuras 3.4 y 3.5 cuya interpretación aparece al pie de cada una.



Figura 3.4 Patrones de difracción de electrones de la muestra FUS<sub>OR</sub>. (a) Región monocristalina del compuesto LiAl<sub>5</sub>O<sub>8</sub>, eje de zona  $[1\bar{1}\bar{4}]$ . (b) y (c) Regiones monocristalinas de  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub>, con ejes de zona  $[12\bar{2}]$  y  $[2\bar{1}\bar{1}]$  respectivamente.

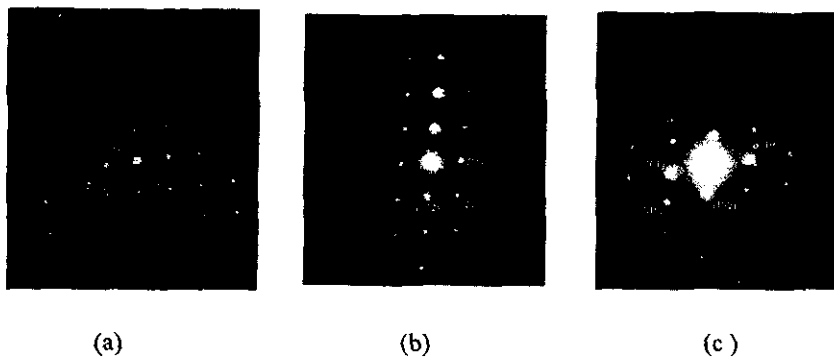


Figura 3.5 Patrones de difracción de electrones de la muestra PER<sub>OR</sub>. (a) y (b) regiones monocristalinas de  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> con ejes de zona  $[\bar{2}31]$  y  $[2\bar{3}\bar{1}]$  respectivamente. (c) Patrón de difracción de electrones correspondiente a una superred con  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> como fase principal y  $\alpha$ -LiAlO<sub>2</sub> como fase secundaria, los ejes de zona  $[\bar{1}\bar{2}\bar{3}]$  y  $[\bar{7}8\bar{1}]$  para  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> y  $\alpha$ -LiAlO<sub>2</sub> respectivamente.

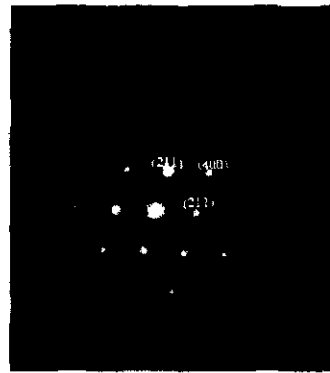
Al observar los patrones de difracción de electrones de las muestras originales se encuentra que:

- La fase  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> presente en la muestra FUS<sub>OR</sub> es una fase rica en litio, por la expansión que se presenta en el eje de c (6.27 Å), ya que el parámetro respectivo del estándar de aluminato de litio, fase  $\gamma$ , mide 6.26. La muestra presenta también regiones parcialmente ordenadas de pequeños núcleos de LiAl<sub>5</sub>O<sub>8</sub>, este compuesto es precursor de  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub>, se trata de pequeños núcleos, por el tipo de patrón de difracción que producen. La concentración de dicho compuesto en el volumen de la muestra es menor al 2% en peso, pues no se observa en el patrón de difracción de rayos X (véase Tabla 3.6).

- La fase  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> presente en la muestra PER<sub>OR</sub> es una fase ordenada, además, toda la fase  $\alpha$ -LiAlO<sub>2</sub> existente en esta muestra, se presenta en forma de superred con  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> como la fase principal y la  $\alpha$ -LiAlO<sub>2</sub> como secundaria. Como ambas fases presentan sistemas cristalinos diferentes (la fase  $\gamma$  es tetragonal y la fase  $\alpha$  es hexagonal), entonces el único tipo posible de superred es la que se forma al depositar capas ultra delgadas de cada una de estas fases<sup>29</sup> (tipo LUCS, del ingles Layered Ultrathin Coherent Structures).



(a)



(b)

Figura 3.6 Patrones de difracción electrónica para la muestra FUS<sub>CT</sub>. (a) Región monocristalina de  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> con eje de zona  $[2\bar{2}1]$ . (b) región monocristalina de LiAl<sub>5</sub>O<sub>8</sub> con eje de zona  $[011]$ .



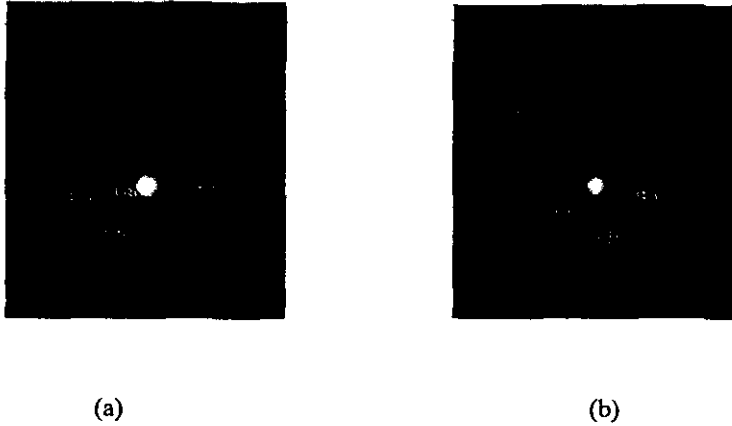


Figura 3.7 Patrones de difracción electrónica para la muestra FUS<sub>SI</sub>. (a) Región policristalina de la fase  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> con el eje de zona [010]. (b) Región monocristalina del LiAl<sub>5</sub>O<sub>8</sub> eje de zona [133].

Comparando los patrones de difracción de electrones de las muestras FUS irradiadas (FUS<sub>CT</sub> y FUS<sub>SI</sub>) con los de la muestra original tenemos:

- La dosis de irradiación (23.506 Mrad) que experimentaron en CT las muestras FUS es suficiente para propiciar la recristalización y crecimiento de los pequeños núcleos de LiAl<sub>5</sub>O<sub>8</sub>, debido a reacciones de desplazamiento de litios y oxigenos, como fue descrito por Auvray y colaboradores<sup>30</sup> pues son monocristales más grandes los que producen el tipo de patrones presentados en la Figura 3.6 (b). Además, la fase  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> presenta un patrón típico de regiones cristalinas con alta densidad de defectos, que atribuimos a desplazamientos de átomos de Li y O, los que pueden incrementar la densidad atómica en ciertos planos cristalográficos, generando puntos más brillantes que el resto de los puntos constituyentes. Y también, los átomos desplazados, al producir vacancias, provocan fallas de apilamiento que son observadas como puntos dobles en el patrón.

- Comparando los patrones de la muestra FUS<sub>OR</sub> (Fig. 3.4) con los patrones de la muestra FUS<sub>SI</sub> (Fig. 3.7) podemos afirmar que la fase  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> irradiada en SIFCA presenta regiones policristalinas (patrón de difracción de anillos). En esta posición la muestra interacciona con un flujo muy alto de neutrones, los que producen una enorme cantidad de defectos. Se afecta la energía de cohesión y se activan las dislocaciones, con la consecuente pulverización de la fase. Además, en la fase LiAl<sub>5</sub>O<sub>8</sub> se observa la formación de defectos.

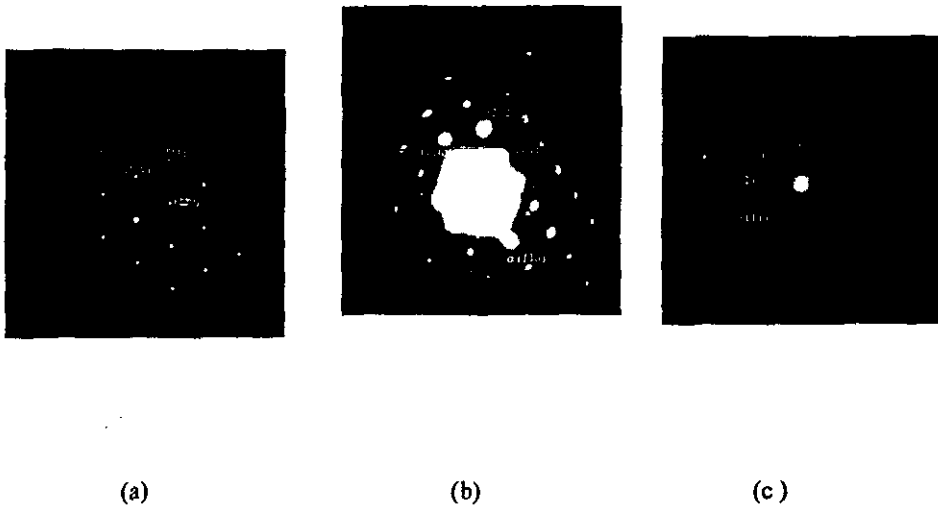


Figura 3.8 Patrones de difracción electrónico para la muestra PER<sub>CT</sub>. (a) Región monocristalina de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con el eje de zona  $[\bar{1}14]$  y (b) superred de la fase  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> como mayoritaria y la fase  $\alpha$ -LiAlO<sub>2</sub> como secundaria, en los ejes de zonas  $[\bar{2}21]$  y  $[10\bar{1}]$  respectivamente y (c) Región monocristalina del  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> en el eje de zona  $[21\bar{1}]$ .



Figura 3.9 Patrones de difracción electrónica de la muestra PER<sub>SI</sub>. (a) Región monocristalina de una superred del Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como fase cristalina mayoritaria y la del LiAl<sub>3</sub>O<sub>8</sub> como fase secundaria en los ejes de zona  $[0\bar{2}1]$  y  $[00\bar{1}]$  respectivamente. (b) Región monocristalina de la fase  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> en el eje de zona  $[\bar{4}1\bar{2}]$ .

Analizando los patrones de las muestras PER irradiadas podemos decir que:

- En la muestra PER<sub>CT</sub> se observaron regiones monocristalinas de la fase  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con diversos ejes de zona y la superred de la fase  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> como fase principal y la fase  $\alpha$ -LiAlO<sub>2</sub> como secundaria. La alumina se forma probablemente por la alta densidad de vacancias de litos en zonas puntuales.
- La muestra PER<sub>SI</sub> presenta también regiones monocristalinas de la fase  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> con diversos ejes de zona y la formación de superredes en la que destaca una superred de Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como fase cristalina mayoritaria y la del LiAl<sub>3</sub>O<sub>8</sub> como fase secundaria pero la superred de  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> y  $\alpha$ -LiAlO<sub>2</sub> sin embargo ha desaparecido.

A partir de cada patrón de difracción de electrones es posible medir los parámetros de red respectivos a la fase presente. Las variaciones de estos parámetros de muestra a muestra proporcionan información de las variaciones cristalográficas debidas a la irradiación. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 3.9.

Tabla 3.9. Parámetros de red y errores asociados con respecto a la muestra original y con respecto a los patrones JCPDS en el caso de nuevas fases.

Muestra	Fase	Sistema cristalino	Parámetros de red		Variación	
			a (nm)	c	a (%)	c
			(nm)		(%)	
FUS <sub>OR</sub>	$\gamma$ -LiAlO <sub>2</sub>	Tetragonal	0.51	0.65	0.58	4.46
	LiAl <sub>5</sub> O <sub>8</sub>	Cúbica	0.79	-	0.25	-
PER <sub>OR</sub>	$\gamma$ -LiAlO <sub>2</sub>	Tetragonal	0.49	0.67	4.06	7.17
	$\alpha$ en SR	Hexagonal	0.28	1.44	0.02	1.69
	$\gamma$ en SR	Tetragonal	0.48	0.8	6.58	27.56
FUS <sub>CT</sub>	$\gamma$ -LiAlO <sub>2</sub>	Tetragonal	0.51	0.63	0.19	2.59
	LiAl <sub>5</sub> O <sub>8</sub>	Hexagonal	0.74	-	5.68	-
FUS <sub>SI</sub>	$\gamma$ -LiAlO <sub>2</sub>	Tetragonal	0.50	0.65	1.36	0.52
	LiAl <sub>5</sub> O <sub>8</sub>	Cúbica	0.78	-	1.51	-
PER <sub>CT</sub>	$\gamma$ -LiAlO <sub>2</sub>	Tetragonal	0.54	0.57	2.0	0.9
	$\alpha$ en SR	Hexagonal	0.23	1.52	17.85	5.75
	$\gamma$ en SR	Tetragonal	0.51	0.64	7.05	19.62
	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cúbica	0.75	-	4.79	-
PER <sub>SI</sub>	$\gamma$ -LiAlO <sub>2</sub>	Tetragonal	0.49	0.69	0.60	3.86
	Li <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Hexagonal	0.27	0.59	12.76	22.74
	LiAl <sub>5</sub> O <sub>8</sub>	Cúbica	0.74	-	5.82	-

La variación tan grande en las superredes tipo LUCS se explican por la modulación de la longitud de onda<sup>29</sup> que es función del número de capas de cada fase asociada, mientras que la variación en las muestras irradiadas son función de los pares de Frenkel formados.

### 3.3.3.2 Barrido.

En el estudio de microscopía de barrido se observó la morfología de las muestras y se midió la distribución de tamaño de grano, tanto de las muestras originales como irradiadas. Los resultados obtenidos para la morfología y para la distribución de tamaños se presentan en las figuras 3.10 a 3.15 y en la tabla 3.10 respectivamente.

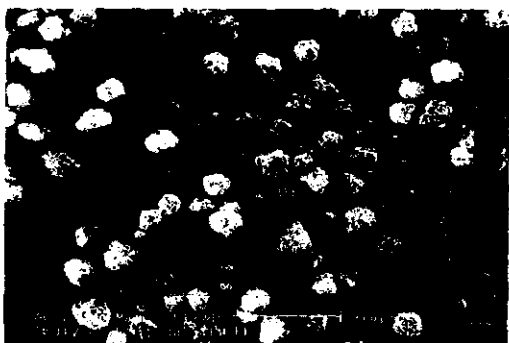
Observando las electromicrografías de barrido para las muestras originales (Figura 3.10 y 3.11) tenemos que el tamaño promedio de partícula es menor en la muestra FUS<sub>OR</sub> (140.0  $\mu\text{m}$ ) que el de la muestra PER<sub>OR</sub> (146.0  $\mu\text{m}$ ). En el caso de la muestra FUS<sub>OR</sub> se pueden distinguir dos tipos de morfología Figura 3.10 (b): partículas esféricas de superficie rugosa constituidas por granos medianos (62.0  $\mu\text{m}$ ) y partículas alargadas de superficie lisa constituidas por granos pequeños (31.0  $\mu\text{m}$ ). La muestra PER<sub>OR</sub> presenta también dos tipos de partículas una lisa y otra rugosa. La superficie lisa presenta plaquetas del aproximadamente 14  $\mu\text{m}$ , mientras que la superficie rugosa presenta hojuelas de aproximadamente 2  $\mu\text{m}$  estas hojuelas conforman subgranos de 60.00  $\mu\text{m}$ .

En las muestra FUS<sub>CT</sub> se mantienen los dos tipos de morfología observados en la muestra FUS<sub>OR</sub> una lisa y una rugosa. Figura 3.12 (a) y (b), el tamaño de la partícula disminuye con respecto a la muestra original en aproximadamente un 7 %. Las plaquetas que constituyen la partícula lisa miden aproximadamente 19  $\mu\text{m}$ , mientras que la partícula más rugosa se compone de hojuelas de aproximadamente de 1  $\mu\text{m}$  las cuales constituyen subgranos de aproximadamente 45  $\mu\text{m}$

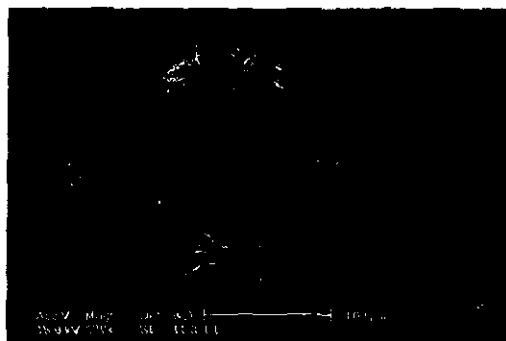
En el caso de la muestra FUS<sub>SI</sub> (Figura 3.13) ya no hay diferencia morfológica entre las partículas, todas se han vuelto totalmente rugosas. El tamaño promedio de las partículas disminuye con respecto a la original en aproximadamente 5.7 %.

En la muestra PER<sub>CT</sub> (Figura 3.14) se observa que las partículas aumentan su porosidad con respecto a la muestra original. El tamaño promedio de las partículas se redujo en un 21.0 %. Las hojuelas que se observan son del orden de 1  $\mu\text{m}$ .

En la muestra PER<sub>SI</sub> (Figura 3.15) las partículas son ahora muy rugosas con respecto a la muestra original. El tamaño promedio de las partículas se redujo en un 15.5%. Las hojuelas que se observan son del orden de 2.5  $\mu\text{m}$ .



(a)



(b)



(c)

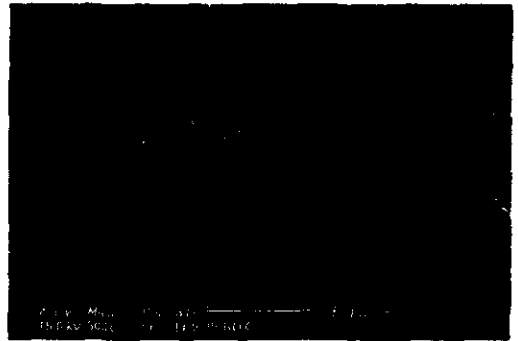


(d)

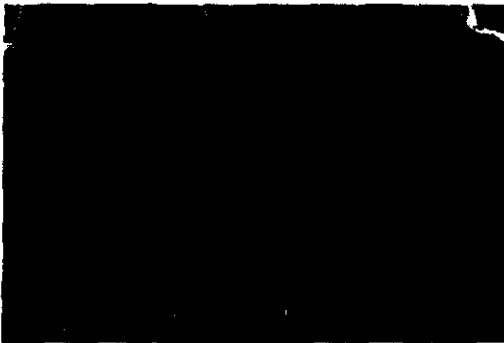
Figura 3.10 Morfología de la muestra original FUS<sub>OR</sub>.



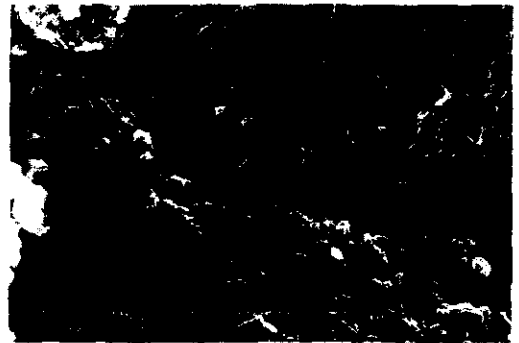
(a)



(b)



(c)



(d)

### 3.11. Morfología de la muestra original PER<sub>OR</sub>.



(a)



(b)



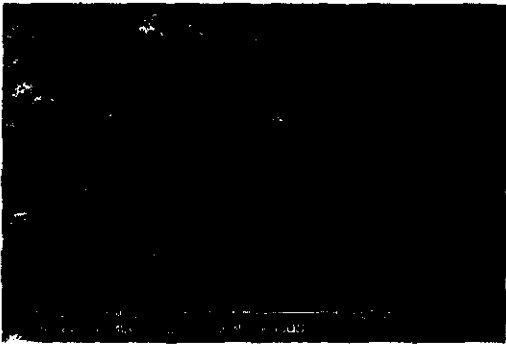
(c)



(d)

Figura 3.12 Muestra FUS<sub>CT</sub> irradiada en Columna Térmica.

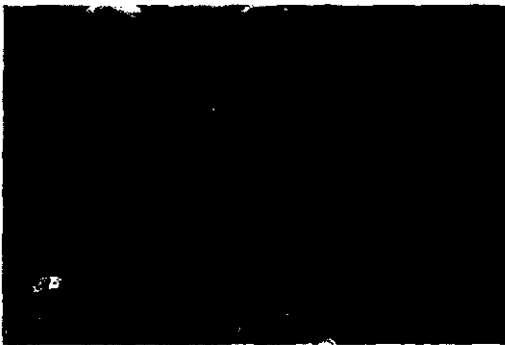




(a)



(b)



(c)

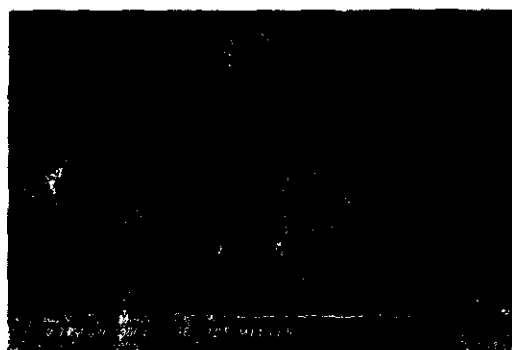


(d)

Figura 3.13 Muestra FUS<sub>51</sub> en SIFCA.



(a)



(b)

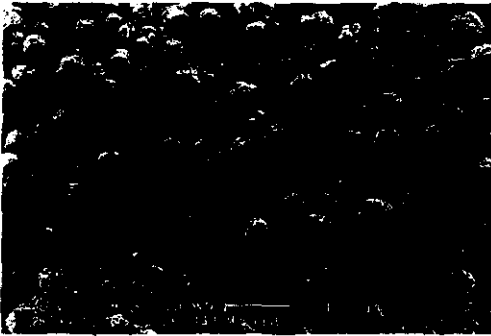


(c)



(d)

Figura 3.14 Muestra PER<sub>CT</sub> irradiada en columna térmica.



(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 3.15 Muestra  $PER_{Si}$  irradiada en SIFCA

Tabla 3.10. Area superficial y tamaño promedio de las partículas de las muestras originales e irradiadas.

MUESTRA	TAMAÑO PROMEDIO ( $\mu\text{m}$ )	AREA SUPERFICIAL ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
FUS <sub>OR</sub>	140	4.7
PER <sub>OR</sub>	146	3.2
FUS <sub>CT</sub>	131	3.5
FUS <sub>SI</sub>	133	42.7
PER <sub>CT</sub>	116	-
PER <sub>SI</sub>	123	53.7

### 3.4 Alcance de las partículas cargadas.

En la tabla 3.11 se resume el alcance y el tiempo de interacción de las partículas cargadas, que es el tiempo promedio que tienen las partículas cargadas desde que se producen por reacción nuclear hasta que pierden toda su energía cinética y se convierten en átomos neutros debidos a la reacción nuclear  ${}^6\text{Li}(n,\alpha){}^3\text{H}$ , es decir la partícula  $\alpha$  y el ión tritio.

Tabla 3.11. Alcance ( $\mu\text{m}$ ) y tiempo de interacción (s) de las partículas  $\alpha$  y el tritio.

Partícula	Fase cristalina	Alcance en $\mu\text{m}$	Tiempo de interacción en s.
Alfa	$\gamma\text{-LiAlO}_2$	5.8	$1.18 \times 10^{-12}$
	$\alpha\text{-LiAlO}_2$	4.5	$9.0 \times 10^{-13}$
Ión Tritio	$\gamma\text{-LiAlO}_2$	45.2	$6.8 \times 10^{-12}$
	$\alpha\text{-LiAlO}_2$	34.6	$5.22 \times 10^{-12}$

### 3.5 Discusión.

Los daños que experimenta el aluminato de litio por irradiación neutrónica son variados. Entre ellos los puntuales, producidos por átomos que son desplazados de su posición dentro del cristal, generando vacancias en ciertas zonas y agregándose en otras como intersticiales, lo que puede producir: un patrón de difracción electrónica con diferencias de intensidad en los puntos que lo componen los cuales están asociados a un aumento (puntos muy intensos) o a una disminución (puntos muy débiles) en la densidad atómica de ciertos elementos en el plano respectivo.

Cuando los defectos puntuales se producen a gran escala generan defectos lineales como fallas de deslizamiento y dislocaciones lo que puede producir un patrón de difracción con puntos múltiples con o sin simetría aparente (fallas de apilamiento) por la pérdida total de cierto tipo de átomos en planos específicos o deslizamiento de los planos más densos.

En los aluminatos estudiados, los átomos de litio son susceptibles de experimentar desplazamiento, debido a que la configuración más estable de su estructura, es la que esta formada por los poliedros de oxígeno y aluminio. Además cuando los neutrones rápidos interaccionan con el aluminato transfieren una mayor cantidad de energía cinética a los átomos de litio por ser los más ligeros, (Figura 3.1 (a)). La fase  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> presente en la muestra FUS<sub>OR</sub> experimenta ciertos cambios de acuerdo a la dosis recibida.

En la muestra FUS<sub>CT</sub> (0.23506 MGy) observamos aumento en la intensidad de los puntos del patrón de difracción electrónica correspondientes a los planos (011). Esos planos contienen sólo átomos de oxígeno, como puede verse en la figura 3.16, es decir hay una deficiencia de carga positiva, lo que propicia que los litios desplazados permanezcan en planos de este tipo como intersticiales produciendo aumento en la densidad de litio en el plano ocupado. También se observan puntos dobles sin periodicidad asociadas al plano (204). Hay 5 de estos planos dentro de la celda unidad 3 de ellos presentan baja densidad atómica y 2 de ellos alta densidad, contienen átomos de oxígeno, Figura 3.17. Los planos mencionados se distribuyen alternadamente dentro de la celda unidad, los litios desplazados por colisiones elásticas tienen un alcance de unas cuantas celdas, cuando pierden su energía cinética estos se depositan en planos densos en oxígeno (102) Figura 3.18, por otro lado la deposición de la energía será más grande en estos planos por su misma densidad lo que proporciona la energía necesaria para que el plano falle por deslizamiento. En la muestra FUS<sub>SI</sub> (1838.25 MGy) una parte considerable de la fase  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> se transforma en material policristalino debido a la migración de defectos a la superficie que trae como consecuencia el refinamiento del grano, Figura 3.7 (a).

Considerando la fase LiAl<sub>5</sub>O<sub>8</sub> (muestra FUS<sub>OR</sub>) antes de la irradiación se presenta como núcleo monocristalino, Figura 3.4(a), al experimentar la dosis de 0.23506 MGy se transforma en partículas monocristalinas bien definidas; esto puede explicarse por: desplazamiento de átomos y la consecuente formación de la fase, como ha sido explicada por Auvray-Gely<sup>30</sup>, recocido nuclear<sup>31</sup> o la combinación de ambos fenómenos. Por último, dicha fase sometida a una dosis de 1838.25 MGy presenta fallas de apilamiento o de deslizamiento por la acumulación de defectos puntuales.

La fase  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> se presenta en la muestra PER<sub>OR</sub> pura y combinada con la fase  $\alpha$ -LiAlO<sub>2</sub>, en forma de superred. La fase  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> pura esta enriquecida de litio en los planos (102) densos en oxígeno, Figura 3.5 (b) y (c).

Para la dosis 0.23506 MGy (CT) en la fase  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> pura se generan una gran cantidad de defectos, Figura 3.8 (c) donde se observa un patrón de difracción con puntos alargados en los planos (011), (111) y (102), debido al incremento en la densidad de dislocaciones. Además, el patrón de difracción es producido por regiones monocristalinas de diámetro pequeño, esta transformación es debida a la migración de esta gran cantidad de defectos a la superficie.

La estructura de superred a 0.23506 MGy (CT) presenta estabilidad estructural, con un aumento en la intensidad de los puntos relativos a la fase  $\alpha$ -LiAlO<sub>2</sub> lo cual indica que hubo un crecimiento de ésta fase dentro de la misma superred. El aumento en la concentración de esta fase se comprueba tanto por los resultados de difracción de rayos X (Tablas 3.6 y 3.7) como por los resultados de microscopía de transmisión (Figura 3.8 (b)). Por otro lado observamos una nucleación de la fase  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en esta misma muestra en los límites de grano, atribuible a deficiencias locales de litio como efecto global de la radiación. En este caso se trata de núcleos pequeños que no existían antes de la irradiación, ya que el efecto de la irradiación sobre esta fase es muy acentuado y produce material amorfo muy rápidamente,<sup>33</sup> de haber estado presente en la muestra PER<sub>OR</sub> observaríamos en el patrón de difracción de rayos X Figura 3.3 un aumento en la cantidad de material amorfo.

Para la dosis de 1854.93 MGy (SI) desaparece el orden nanométrico de superred, sin embargo la fase  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> pura presenta pocos defectos puntuales como se ve en la Figura 3.9 (b). Para esta muestra se observa la eventual formación de una superred de Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y de LiAl<sub>5</sub>O<sub>8</sub> del tipo LUCS, hay que recordar que los materiales cerámicos tienden a agregarse en estructuras cristalinas variadas como resultado del efecto de radiólisis (creación de nuevas especies químicas en presencia de radiaciones ionizantes) y la aniquilación de los pares de Frenkel<sup>34</sup>. Los pares de Frenkel de hecho son los que ocasionan variación significativa en los parámetros de red medidos con MET<sup>35</sup>.

Quedó perfectamente establecido que se generaron daños lineales y puntuales, tanto a baja fluencia de neutrones (CT) como a alta fluencia (SIFCA) como puede observarse en los patrones de difracción electrónica, Figuras 3.7 (a), 3.7 (b) y 3.9 (b). Estos efectos son muy dependientes de la técnica de preparación del aluminato de litio.

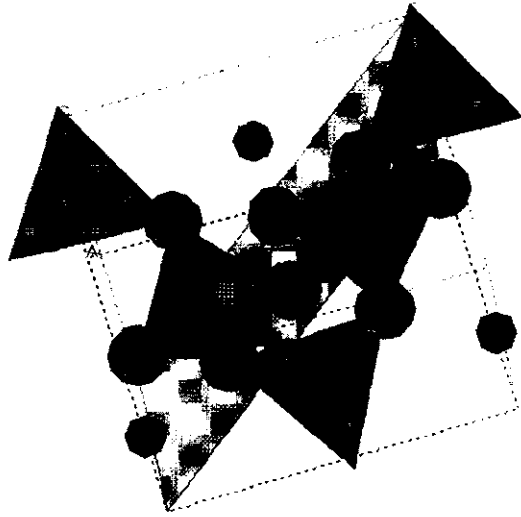


Figura 3.16 Fase  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> mostrando el plano (011).

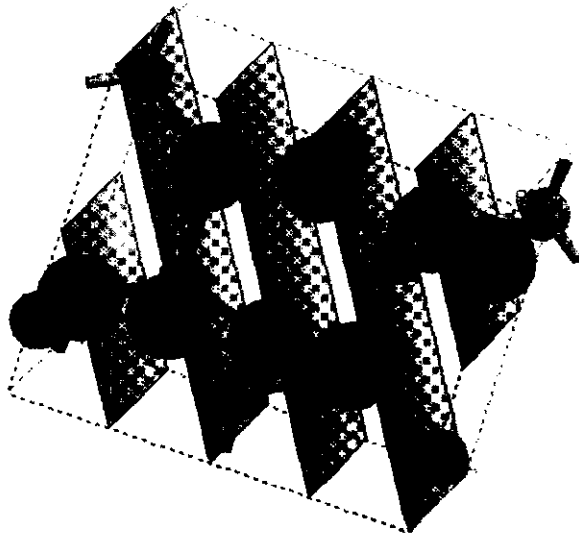


Figura 3.17 Fase  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> planos (204)

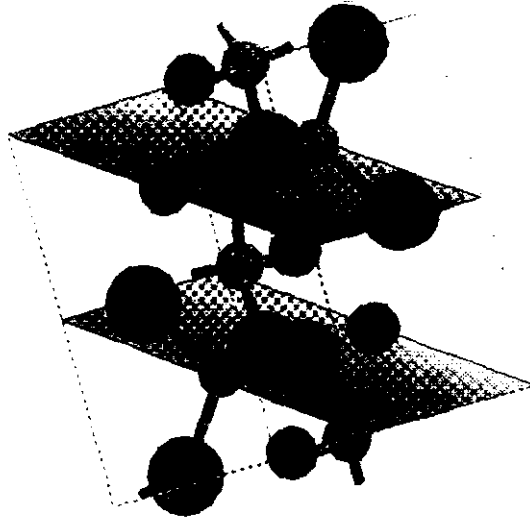


Figura 3.18 Fase  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> planos (102).

La muestra FUS<sub>SI</sub> consiste de la fase  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> como componente mayoritario (66%) y esta fase presenta canalización en la dirección [001], prácticamente estos canales establecen un límite de crecimiento al grano recristalizado (Figura 3.19), proporcionándole morfología acicular. Por otro lado la muestra PER<sub>SI</sub> presenta morfología bimodal debido a la abundancia de fases hidratadas de litio aluminio.



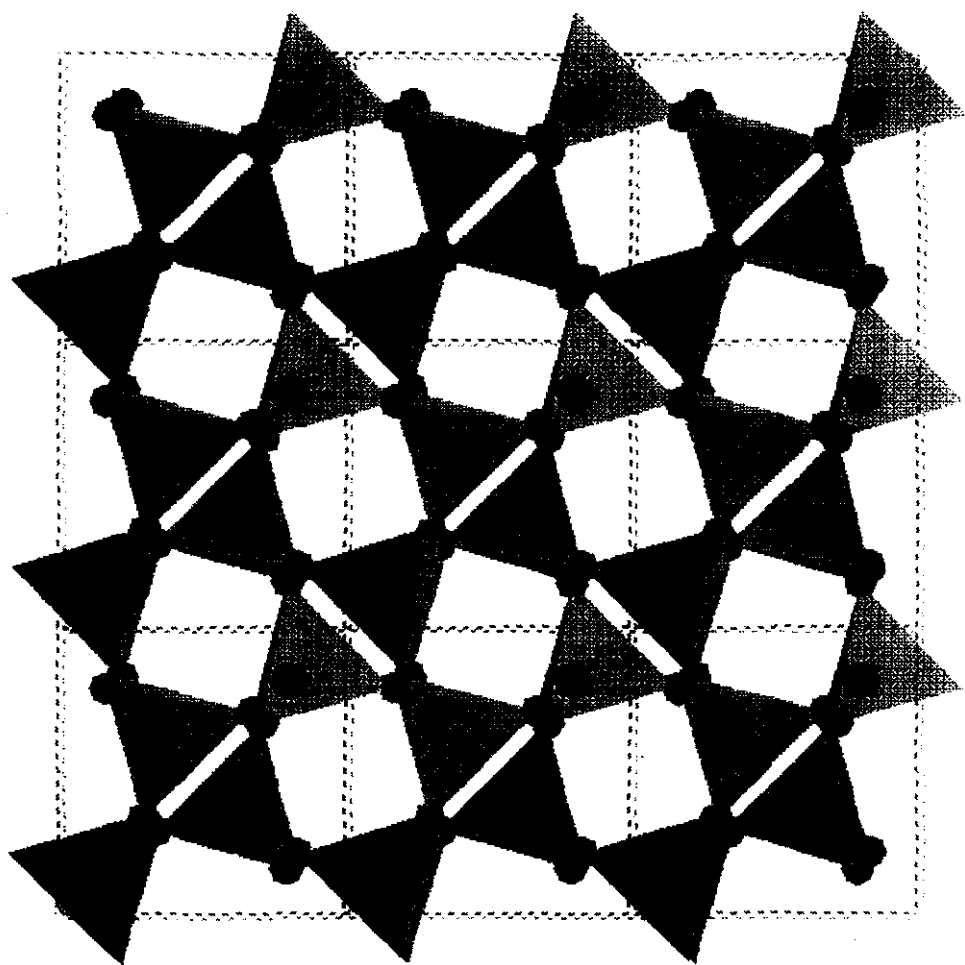


Figura 3.19. Canalización en la fase  $\gamma$ - $\text{LiAlO}_2$  en la dirección  $[001]$ .

#### 4. CONCLUSIONES

- Las dosis recibidas en CT y en SIFCA difieren en 4 ordenes de magnitud, sin embargo se nota que la estabilidad de la fase  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> es ligeramente mayor para las muestras PER en la CT, pero esta misma fase en la muestra FUS tiene mayor estabilidad al ser irradiada en SIFCA.
- El tamaño promedio de las partículas en general se reduce, pero en SIFCA en ambas muestras es mayor esto debido al efecto de recocido nuclear como ha sido reportado en la literatura para la reacción (n, $\alpha$ ).
- La superred  $\gamma$ - $\alpha$  del aluminato de litio observado en la fase PER<sub>OR</sub> es estable de 599.49 Gy hasta 0.23506 MGy dosis de neutrones en la CT.
- La irradiación neutrónica de 599.49 Gy hasta 0.23506 MGy produce la transformación anómala de  $\gamma$  a  $\alpha$  del aluminato de litio aunque en diferentes muestras y zonas de irradiación. La variación estadística asociada a los conteos por espectroscopia gamma son menores al 1%.
- Para estos fines, se recomienda termalizar los neutrones producidos interponiendo materiales de bajo peso atómico (Be, C) antes de llegar a la zona de producción del tritio, ya que el <sup>6</sup>Li tiene una sección eficaz alta en la región térmica. Por otro lado se evitarían los daños nanoestructurales o sea la destrucción de la superred  $\gamma$ - $\alpha$ .
- La irradiación propicia la transformación de superredes y el crecimiento de fases estables a baja temperatura.
- El proceso de síntesis que se considera más adecuado es el del peróxido debido que se mantiene el orden nanométrico de superred en columna térmica y a que el área superficial es comparativamente grande, y esto es favorable para la desorción del tritio producido.
- La fase más idónea para la producción de tritio es la fase  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub>, debido a su estabilidad térmica y estructural, la fase  $\alpha$ -LiAlO<sub>2</sub> por sí sola es muy inestable a la radiación. Sin embargo el orden nanométrico de superred  $\gamma$ - $\alpha$  produce más tritio según la literatura debido a su estabilidad térmica y estructural.

## BIBLIOGRAFIA

1. - C. E. Johnson, K.R. Kummerer, E. Roth. "Ceramic Breeder Materials". *J. Nucl. Mater.* **155-157** (1988) 188-201
2. - P. Kopasz, C. A. Seils, and C. E. Johnson. "Spatial tritium transport in single-crystal lithium aluminate". *J. Nucl. Mater.* **212-215** (1994) 912-916.
3. - Tomas J. Conolly. *Fundamentos de Ingeniería Nuclear*.
4. - Yamaki, S. Tanaka and M. Yamawaki. "Modeling of the surface reaction of tritium release from lithium ceramics". *J. Nucl. Mater.* **212-215** (1994) 917-922.
5. - A. R. Raffray, Z. R. Gorbis and M. A. Abdou, *Fusion Technol.* **19** (1991) 1525.
6. - Marezio and J. P. Reminka. "High-pressure synthesis and crystal structure of  $\alpha$ -LiAlO<sub>2</sub>". *J. Chem. Phys.* **44** (1996). 3143-3144.
7. - M. Marezio. "The crystal structure of  $\beta$ -LiGaO<sub>2</sub>". *Acta Cryst.* **18** (1965) 481-484.
8. - T. I. Barry, D. Clinton, L. A. Lay, R. A. Mercier and R. P. Miller. "The crystallisation of glasses based on the eutectic compositions in the system LiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>". *J. Mater. Sci.* **5** (1970) 117-126.
9. - W. Von Gessner and D. Müller. "Zur coordination des aluminiums im  $\beta$ -LiAlO<sub>2</sub>". *Z. Anorg. Allg. Chem.* **505** (1983) 195-200.
- 10.- M. Marezio. "The crystal structure and anomalous dispersion of  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub>". *Acta Cryst* **19** ((1965), 396-400.
- 11.- Johnson, C. E., Kummerer, K. R. y Roth, E., "Ceramic Breeder Matrials". *J. Nucl. Mater.* **155-157** (1988) 188-201.
- 12.- Roux, N., Johnson, C. Noda, K., *J. Nucl. Mater.* 191-194 (1992) 15.
- 13.- Liu, Y. Y., Billone, M. C., Fischer, A. K., Tam, S. W. and Hollenberg, G. W., *Fusión Tech.*, **8** (1985) 1970.
- 14.- Casadio, S., Alvani, C., Ciavola, C. y Cigna, P., *Fusión React. Des. Technol.*, **2** (1987) 421.
- 15.- Alvani, C., Casadio, S., Contursi, L. y Fava, R., *Ceramics Today-Tomorrow's Ceramics*. P. Vicenzini (Editor) Elsevier Science Publishers (1991) 3087.

- 16.- Alvani, C., Casadio, S., *Ceramics Today-Tomorrow's Ceramics*. P. Vicenzini (Editor) Elsevier Science Publishers (1991) 3069.
- 17.- Briec, M., Abassin, J.J., Masson, M., Roth, E., Sciers, P. y Werle, H., "In-Pile Tritium Extraction from Samples of Lithium Aluminate". *J. Nucl. Mater.* **155-157** (1988) 549-552.
- 18.- Jiménez Becerril, J., Bosch, P. y Bulbulian, S., *J. Nucl. Mater.* **189** (1992) 233.
- 19.- Jiménez Becerril, J., Bosch, P. y Bulbulian, S., *J. Nucl. Mater.* **185** (1991) 304.
- 20.- L. M. Carrera, J. Jiménez-Becerril, J. Arenas, S. Bulbulian and P. Bosch. "LiAlO<sub>2</sub> superlattice microstructure" *J. Mat. Chem.* Send to publication in september 1997.
- 21.- "Basic Physic of radiation damage production". Mark T. Robinson. *J. Nucl. Mater.* **216** (1994) 1-28.
- 22.- Teis de Maestria "Comportamiento de Zeolitas y arcillas en presencia de soluciones radiactivas". L. M. Carrera (1991).
- 23.- M. J. Yacamán y J. Reyes "Microscopía Electrónica, una Visión del Microcosmos". Fondo de Cultura Económica, México D. F. (1995) **34-39** y **95-97**.
- 24.- P. B. Hirsch, A. Howie, R. B. Nicholson, D. W. Pashley, M. J. Whelan. *Electron Microscopy of Thin Crystals*. London Butterworths, 1965.
- 25.- L. G. Cristophorrou. *Atomic and Molecular Radiation Physics*. Wiley-Interscience (1971) 6-16.
- 26.- A. Delfin L. y F. Aguilar H. "Determinación de flujos y Dosis", Informe Técnico No. GTN-01-98, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, (1998).
- 27.- F. H. Attix, *Introduction to Radiological Physics and Radiation Dosimetry*, John Wiley & Sons, Inc., (1986).
- 28.- A. Travesi, "Análisis por activación neutrónica". Publicaciones Científicas de la Junta de Energía Nuclear, España (1975).
- 29.- K. E. Meyer, G. P. Felcher, S. K. Sinha y I. K. Schuller. "Models of diffraction from layered ultrathin coherent structures". *J. Appl. Phys.* **52** (1981) 6608- 6610.
- 30.-M. H. Auvray-Gely, A. Dunlop y L. W. Hobbs. "Irradiation damage in lithium ceramics", *J. Nucl. Mat.*, **133-134** (1985) 230-233.
- 31.- I. K. Schuller, "New Class of Layered Materials", *Am. Phys. Soc.*, **44** (1980) 1597-1600.

- 32.- E. R. Vance, M. Y. Khalil, K. K. S. Pillay. "Radiation damage in crystalline phases by (n, $\alpha$ ) reactions" **108 & 109** (1982) 726-731.
- 33.- International Atomic Energy Agency, Viena (Austria). Unconventional options for plutonium disposition. Proceedings of a technical committee meeting held in Obninsk, Russian Federation, 7-11 November 1994. Nov 1995. 288p. p. 103-114.
- 34.- Linn W. Hobbs, Frank W. Clinard, Jr., Steven J. Zinkle. Rodney C. Ewing. "Radiation effects in ceramics". *Journal of Nuclear Materials* **216** (1994) 291-321.
- 35.- W. Schilling. "Properties of Frenkel defects". *Journal of Nuclear Materials* **216** (1994) 45-48.