

UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTÍN

COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA

INSTITUTO DE TECNOLOGÍA

“Prof. Jorge A. Sabato”

**Desarrollo y caracterización de un blanco de producción de
neutrones de alta potencia para aplicaciones nucleares y
médicas**

por Ing. Manuel Suarez Anzorena

Directores

Dr. Andrés J. Kreiner

Dra. Mariela F. del Grosso

(*) Tesis para optar por el título de Doctor en Ciencia y Tecnología, mención Física

República Argentina

2017

Resumen

Desarrollo y caracterización de un blanco de producción de neutrones de alta potencia para aplicaciones nucleares y médicas.

El presente trabajo se encuentra enmarcado en el proyecto de desarrollo de tecnología de aceleradores llevado a cabo por la sub-gerencia de tecnología y aplicaciones de aceleradores de la gerencia de investigación y aplicaciones (GI&A - GAIANN) de la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA).

En este contexto, la presente tesis se plantea como objetivo el diseño y construcción de un blanco de producción de neutrones (BPN) mediante reacciones nucleares inducidas por un haz de partículas cargadas, particularmente, existe un gran interés por las reacciones $D(d,n)$ y $T(d,n)$. Estas reacciones nucleares productoras de neutrones ocurren a energías de bombardeo muy bajas, y ya a 150 keV tienen secciones eficaces importantes. En particular, la reacción $T(d,n)$ presenta una sección eficaz muy elevada, generando neutrones de 14 MeV.

Este trabajo comprende la fabricación y caracterización de un blanco de titanio deuterado, con el objetivo de sentar las bases para la futura producción de blancos de titanio tritiado. Para eso, se generaron películas de titanio deuterado, se estudiaron los mejores métodos de deposición para tener una película estable, bien adherida y homogénea y se realizó la caracterización de la misma, que incluyó el estudio mediante distintas técnicas, de la relación D:Ti obtenida.

Como los sistemas sometidos a haces intensos presentan la problemática del daño por radiación e hidrógeno, se desarrolló un material potencialmente apto para afrontar dichos daños. En el trabajo se presentan los resultados sobre la fabricación, caracterización e irradiación de una nueva aleación, de cinco elementos (aleación de alta entropía),

desarrollada para minimizar los efectos del daño.

Por último, el presente trabajo explora la potencialidad de la Argentina como productor de tritio a partir de la recuperación del mismo de los circuitos de agua pesada de las centrales nucleares. En dicho capítulo, se presentan las tecnologías actuales de producción y recuperación de tritio, así como el estado actual a nivel global y local.

Palabras claves: Blanco de producción de neutrones, aceleradores, neutrones, titanio deuterado, aleación de alta entropía, tritio.

Abstract

Development and characterization of a high power neutron production target for nuclear and medical applications.

The present work is framed into the accelerators technology development project carried out by the Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA).

In this context, the present thesis aims at the design and construction of a neutron production target (NPT) by nuclear reactions induced by a charged particle beam, in particular, there is a great interest in the reactions $D(d,n)$ and $T(d,n)$. These nuclear reactions occur at very low bombardment energies, and already at 150 keV have important cross-sections. In particular, the reaction $T(d,n)$ has a very high cross-section, generating 14 MeV neutrons.

In this work the manufacture and characterization of a deuterated titanium target has been performed, with the aim of laying the groundwork for the future production of tritiated titanium targets. For that, films of deuterated titanium were generated, the best methods of deposition were studied to have a stable, well adhered and homogenous film. Also, film characterization by different techniques was carried out.

Since systems subjected to intense beams present the problem of radiation and hydrogen damage, a new material that preserves its physical and mechanical properties for a sufficient length of time under irradiation conditions and hydrogen damage is necessary. This work presents the results on the manufacture, characterization and the irradiation of a new alloy, composed of five elements (high entropy alloying).

Finally, the present work explores the potential of Argentina as a producer of tritium from the recovery of the heavy water circuits of nuclear power plants. We present the

current technologies of production and recovery of tritium, as well as the current state of tritium production around the world and in Argentina.

Key words: Neutron production target, accelerator, neutrons, deuterated titanium, high entropy alloy, tritium.

Agradecimientos

Este trabajo no podría haber sido llevado a cabo sin la confianza depositada por mis directores Andrés Kreiner y Mariela del Grosso. A ellos les quiero agradecer la libertad con la que me han dejado trabajar. Gracias por todo el conocimiento y la experiencia que han compartido.

Por otro lado, a mis compañeros del «pequeño grupo», Alma, Leo y Pedro. Consejeros, compañeros y colegas.

A todos los integrantes de la subgerencia de tecnología y aplicaciones de aceleradores. Especialmente a Juan Carlos Suárez Sandín, Marcelo Igarzabal, Guillermo Conti, Daniel Cartelli, Matías Baldo, Nico Canepa y Javier Bergueiro.

A su vez, quiero hacer un especial agradecimiento a Gerardo García Bermúdez, por su apoyo y trabajo en las largas horas de irradiación en el Tandar. A Diego Lamas, amigo y consejero. Gracias por presentarme a la ciencia.

Al grupo de trabajo del laboratorio de blancos del TANDAR, Hugo Grahman, Oscar Ruiz y Nicolás Samsolo. Gracias a las enseñanzas de Hugo y la colaboración de los muchachos se ha podido llevar a cabo los depósitos tan preciados.

A los muchachos del Acelerador Tandar: Juan Carlos Donaire, Omar Professi, Matías Acuña, Andrés Salares y todo el cuerpo técnico que mantiene vivo al acelerador TANDAR. Gracias por la onda que achica las largas horas de irradiación.

Al laboratorio de difracción de rayos X, departamento de física de la materia condensada: Daniel Vega y Alicia Petragalli.

A Carlos Eduardo Ararat Ibarguen, Manuel Iribarren y Nicolás Dilala, del grupo de difusión de la gerencia de materiales, por la colaboración y dedicación en las mediciones LIBS y la libertad otorgada en el uso del horno de fundición.

A Rodrigo Taboada, Ricardo Montero, Ramón Castillo y Guillermo Arnaldo, del Departamento de metalografía.

Laboratorio de Microscopía del departamento de materiales: Matías Aldunate, Adriana Dominguez, Gonzalo Zbihlei y Patricia Bozzano.

A el Rafa, por los consejos y la mano en la fundición de la aleación.

A Juan Bonaparte y Alejandro Fasciszewski, por facilitarme el acceso a la sala limpia del departamento de micro y nano tecnología

No quiero dejar de agradecer a mis compañeros de almuerzo: Leo, Christian, Mariano, Gustavo, Diego, Dafne, Delia, Marina, Aneely, Santiago, Nahuel, Jeremias y Aureliano. Y por más que no quiera almorzar con nosotros, a Emmanuel, quien ha compartido algunas de sus donaciones.

Quiero agradecer a la Comisión Nacional de Energía Atómica y particularmente a la gerencia de investigación y aplicaciones (G&IA), así como Universidad Nacional de San Martín.

Por último, a Carla, mi amiga, novia y esposa. Por su contaste apoyo y amor incondicional a lo largo de estos años (Yo más!).

Índice general

Resumen	II
Abstract	IV
Agradecimientos	VI
1. Introducción.	1
1.1. Propiedades y aplicaciones de los neutrones.	1
1.2. Fuentes de neutrones. Desarrollo de tecnología de aceleradores para la producción de neutrones.	3
1.3. Acelerador electroestático cuadrupolar. Desarrollo Argentino.	6
2. Diseño conceptual de blancos de producción de neutrones de titanio deuterado (TiD_2) para aceleradores.	8
2.1. Conceptos generales sobre la interacción de un haz de partículas cargadas con los materiales.	10
2.1.1. Poder de frenado y Rango.	11
2.1.2. Energía depositada.	15
2.1.3. Daño por radiación y daño por hidrógeno.	16
2.2. Diseño conceptual de un BPN de TiD_2	19
2.2.1. Material blanco.	21
2.2.2. Armadura.	24
2.2.3. Sistema de refrigeración.	26
3. Técnicas de caracterización.	27
3.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM).	27
3.2. Difracción de rayos X (DRX).	27

3.3. Medición de la densidad y micro dureza.	28
3.4. Perfilometría óptica.	29
3.5. Espectroscopia de ablación inducida por láser (LIBS).	29
3.6. Espectroscopía de iones dispersados elásticamente (ERDA).	30
4. Fabricación y caracterización de películas de TiD_2	38
4.1. Fabricación de películas delgadas de titanio sobre sustratos de cobre y aluminio.	38
4.2. Métodos de fabricación de películas delgadas de TiD_2	39
4.2.1. Fabricación de películas delgadas de TiD_2 por el método de absorción. Mecanismos de reacción.	42
4.2.2. Efecto de contaminantes.	46
4.2.3. Estabilidad de películas de titanio deuterado.	46
4.3. Diseño del arreglo experimental.	47
4.4. Fabricación de muestras de TiD_2	55
4.4.1. Preparación de sustratos.	55
4.4.2. Fabricación de películas de Ti.	56
4.4.3. Generación de TiD_2	59
4.5. Resultados experimentales.	60
4.5.1. Preparación de sustratos y fabricación de películas de Ti	60
4.5.2. Caracterización de películas de Ti.	63
4.5.3. Generación de películas de TiD_2	67
4.5.4. Caracterización de películas de TiD_2	69
4.6. Irradiación de películas de TiD_x	80
4.7. Conclusiones.	83
5. Armadura. Diseño de aleaciones especiales.	86
5.1. Aleaciones de alta entropía. Definición y conceptos.	87

5.1.1.	Características esenciales de las aleaciones de alta entropía. . . .	89
5.1.2.	Propiedades funcionales de las aleaciones de alta entropía. . . .	93
5.2.	Diseño, fabricación y caracterización de una aleación de alta entropía de MoTaVWZr.	96
5.2.1.	Fabricación de una aleación multicomponente de MoTaVWZr. .	97
5.2.2.	Resultados experimentales.	104
5.3.	Daño por radiación.	117
5.4.	Conclusiones.	119
6.	Blancos de producción de neutrones de titanio tritiado (TiT_2). Argentina como potencial productor de tritio.	121
6.1.	Introducción	121
6.2.	El tritio	122
6.3.	Blancos de producción de neutrones de titanio tritiado (TiT_2)	123
6.4.	El desafío de la obtención de tritio	124
6.5.	Métodos de recuperación de tritio del agua pesada	126
6.5.1.	Procesos de front-end	127
6.5.1.1.	Destilación del agua (DW)	127
6.5.1.2.	Intercambio catalítico en fase vapor (VPCE)	127
6.5.1.3.	Intercambio catalítico en fase líquida (LPCE)	128
6.5.1.4.	Intercambio catalítico combinado con electrólisis (CECE)	129
6.5.2.	Procesos de “back-end”	131
6.5.2.1.	Destilación criogénica (CD)	131
6.6.	Situación actual de tecnologías para la recuperación de tritio en el mundo	132
6.6.1.	Centro de remoción de tritio en Canadá.	132
6.6.2.	Compañía de tritio de Savannah River en Estados Unidos. . . .	133
6.6.3.	Laboratorio de tritio de Karlsruhe en Alemania.	134

6.6.4. Centro de remoción de tritio de Cernavoda en Rumania.	135
6.6.5. Centro de remoción de tritio de Wolsong en Korea.	135
6.7. Situación actual del tritio en los reactores nucleares argentinos (CNA I, CNA II, CNE).	136
6.8. Conclusiones	139
7. Conclusiones generales y trabajo a futuro.	141
A. Programa para las coincidencias de experimentos ERDA	145
Bibliografía	152
Lista de Publicaciones	166

Capítulo 1

Introducción.

1.1. Propiedades y aplicaciones de los neutrones.

Desde su descubrimiento en 1932 por James Chadwick, los neutrones han tenido un rol protagónico en la ciencia y la tecnología. Además de la importancia de su descubrimiento desde el punto de vista del entendimiento de la estructura nuclear, los neutrones se han utilizado en tecnologías que son transversales a todas las ciencias, y cuyo impacto ha sido clave para el desarrollo.

Una de las principales ventajas que presentan los neutrones, es la ausencia de carga eléctrica, permitiendo penetrar en la materia a profundidades mucho mayores que las partículas cargadas y la radiación electromagnética. En la tabla 1.1, se presentan las principales características del neutrón.

Masa	$1,675 \cdot 10^{-27}$ kg (939,56 MeV/c ²)
Carga	0
Spin	1/2
Vida Media	≈ 15 min.
Tipo de decaimiento	β^-

Tabla 1.1: Características físicas del neutrón

Asimismo, las aplicaciones que se han desarrollado, se basan en las propiedades de la interacción que existe entre los neutrones y la materia. Básicamente, esta interacción se puede dividir en dos grandes grupos: dispersión y absorción. El primero de ellos, tanto

elástico como inelástico, se debe a la interacción nuclear que existe entre un neutrón y el núcleo del material dispersor (dispersión nuclear). Asimismo, existe una interacción magnética dipolar, entre el momento magnético de los neutrones, y el campo magnético creado por el spin y el momento magnético orbital de los electrones en el sólido.

Dentro de los fenómenos de absorción, el neutrón es capaz de llevar a cabo reacciones nucleares con la formación de una nueva partícula. Por ejemplo, en esta clasificación se encuentran las reacciones (n,γ) , (n,α) , $(n,2n)$, entre otras [98].

Campo de aplicación	Ejemplos
Física y tecnología nuclear	Análisis por activación nuclear
	Física de neutrones
	Transmutación de residuos radioactivos
	Producción de radioisótopos
Materia Condensada	Estructura cristalina
	Propiedades magnéticas
Ingeniería	Estrés residual
	Fisuras internas e inhomogeneidad de materiales
	Daño inducido por neutrones
Industrial	Minería y prospección petrolífera
	Neutrografías
Arqueología	Inspección no destructiva de fósiles
Biología	Estructuras biológicas
Medicina	Terapia por captura neutrónica
Seguridad de fronteras	Detección de explosivos, armas químicas
	y materiales nucleares especiales

Tabla 1.2: Principales aplicaciones de los neutrones en ciencia y tecnología.

Gracias a los distintos procesos de interacción que presentan los neutrones con los materiales, se han desarrollado una serie de técnicas y tecnologías que van desde la caracterización de materiales, tanto desde el punto de vista de las ciencias básicas, hasta su utilización en campos de la ingeniería e industria. Inclusive, áreas como la medicina y la biología han sabido aprovechar estas propiedades. En la tabla 1.2, se resumen algunas de las principales aplicaciones de los neutrones en la ciencia y tecnología.

Sin embargo, estas aplicaciones no podrían llevarse a cabo sin un denominador común: las fuentes de neutrones.

1.2. Fuentes de neutrones. Desarrollo de tecnología de aceleradores para la producción de neutrones.

La primer fuente de neutrones desarrollada por el hombre consistió en una fuente radioactiva emisora de partículas alfa, las cuales al impactar sobre un blanco de berilio, inducen la reacción $\text{Be}(\alpha, n)$. Este experimento, llevado a cabo por J. Chadwick, fue el que permitió identificar al neutrón por primera vez, dando inicio a la carrera en el desarrollo de fuentes de neutrones.

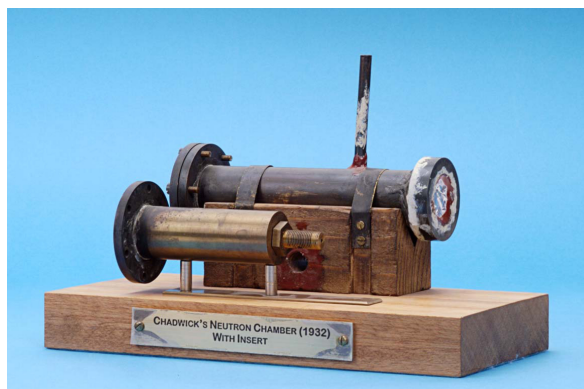


Figura 1.1: Primer generador de neutrones fabricado por James Chadwick en 1932.

Una de las formas de clasificar las fuentes es mediante el proceso físico por el cual los neutrones son producidos. En tal sentido, y tal cual hemos mencionado, la primer fuente pertenece al grupo en donde la generación de neutrones se lleva a cabo mediante reacciones nucleares inducidas a partir de un haz partículas cargadas.

Actualmente, mediante aceleradores, se puede manipular prácticamente cualquier tipo de ion que sea posible generar en una fuente de iones, teniendo la posibilidad de ace-

lerar las partículas en un rango de energías que puede ir desde los eV hasta los GeV. A su vez, dependiendo de la aplicación, la corriente del haz transportado puede ir desde los nanoamperes hasta los miliamperes. Por otro lado, existe una amplia gama de reacciones inducidas por haces de partículas cargadas [37, 54], que permiten disponer de un amplio espectro de tasas de producción de neutrones así como de la energía a la cual son generados.

Las fuentes de neutrones más usuales debido a los altos flujo obtenidos, no aparecieron hasta luego de diciembre de 1942, cuando entra en criticidad el primer reactor de fisión de uranio, el CP-1 (Chicago pile-1), dando inicio a una tecnología que creció exponencialmente hasta mediados de 1960.

Por otro lado, la generación de neutrones por espalación abre una nueva línea de acción. Este proceso consiste en el impacto de protones de alta energía ($\approx$ GeV) sobre un blanco compuesto por un material pesado, como por ejemplo plomo, tungsteno o mercurio. Asimismo, a principios de 1970, comenzaron a utilizarse aceleradores tipo LINAC en conjunto con aceleradores tipo sincrotrón. Una de las particularidades de estas fuentes, además de aumentar varios órdenes de magnitud el flujo neutrónico, es la disponibilidad de una fuente pulsada.

Otra tecnología desarrollada fueron los aceleradores de electrones. Los mismos pueden producir neutrones a partir de una reacción fotonuclear. Es decir, los electrones acelerados al impactar contra un blanco pesado, emiten radiación de frenado (Bremsstrahlung), la cual excita los núcleos promoviendo la producción de neutrones. Este tipo de fuentes también puede ser pulsada.

La mayoría de las tecnologías mencionadas contemplan grandes instalaciones, dificultando llevar las fuentes de neutrones a un sitio en particular, como puede ser un

aeropuerto, un hospital, una empresa, o simplemente transportarla hasta un yacimiento [27, 37]. Desde hace varios años, se han estado desarrollando generadores de neutrones compactos. Por ejemplo, la empresa SODER, comercializa generadores de neutrones compactos a través de las reacciones $D(d,n)$ y $T(d,n)$. En este caso, han logrado configurar todos los sistemas necesarios en un tubo de 25 mm de diámetro por 225 mm de largo.

Paralelamente, en la Argentina, el desarrollo de los reactores nucleares destinados a la investigación se inició en 1958, cuando entra en criticidad el RA-0. En 1969, entra en funcionamiento el acelerador de electrones para la producción de neutrones pulsados, actualmente fuera de servicio. Durante los sucesivos años, la CNEA a llevado adelante la construcción de más reactores de investigación, como son el RA-1, RA-3, RA-4, RA-6 y RA-8. La experiencia adquirida y desarrollada en la Argentina la ha posicionado como uno de los referentes en desarrollo y construcción de reactores multipropósito para investigación y producción.

Dadas las múltiples aplicaciones de las fuentes de neutrones, sumado a que, algunos países han decidido llevar a cabo un plan de cierre de reactores de fisión de investigación y producción, existe una demanda continua de fuentes de neutrones seguras. En tal sentido, los aceleradores tienen una ventaja importante, sea desde el punto de vista de la seguridad, la relativa sencilla operación y la posibilidad de instalación en sitios alternativos. Asimismo, los montos de inversión comparados, por ejemplo, con los reactores de fisión, son menores, así como el costo de operación. Por otro lado, existen ventajas en lo que respecta a la ausencia de residuos radioactivos por parte de los aceleradores (dependiendo de la reacción nuclear llevada a cabo).

Bajo este contexto, el proyecto de inversión perteneciente a la CNEA: “Tecnología

de aceleradores para aplicaciones nucleares”, tiene como objetivo general comenzar en nuestro país con una actividad de desarrollo de tecnología de aceleradores para el abordaje de diferentes aplicaciones nucleares. La idea central es la generación de flujos neutrónicos importantes vía reacciones nucleares inducidas por haces de partículas cargadas. Esta metodología responde a tendencias en desarrollo a nivel internacional, en una multiplicidad de países miembros del OIEA [50].

En este marco de trabajo, se requiere diseñar, construir y caracterizar blancos de producción de neutrones vía reacciones nucleares inducidas por haces intensos de partículas cargadas. Estos estarán sujetos a solicitaciones extremas, tanto termomecánicas, como de daño por radiación y por hidrógeno. La utilización de esta tecnología hace necesaria la fabricación de blancos resistentes que generen flujos neutrónicos adecuados a cada aplicación. Particularmente, existe un gran interés por las reacciones $D(d,n)$, ya que, a energías de bombardeo muy bajas (150 keV) tienen secciones eficaces importantes.

1.3. Acelerador electroestático cuadrupolar.

Desarrollo Argentino.

Desde hace varios años, en la CNEA, se está desarrollando tecnología de aceleradores electrostáticos [9, 17, 19, 52, 72, 100] para diversas aplicaciones. El desarrollo de aceleradores incluye la fabricación de estructuras mecánicas y subsistemas electromecánicos como las fuentes de alta tensión [52], tubos de aceleración y transporte de haces [19, 100], fuentes de iones [9], sistemas de generación de vacío, blancos de producción de neutrones, etc. [51–54, 56].

Como resultado de estos esfuerzos, el primer acelerador de 200 kV está en pleno funcionamiento actualmente [51, 54]. El mismo acelera protones (y puede acelerar deuterones)

con energías de hasta 200 keV con corrientes de hasta 10 mA. En la figura 1.2, se puede ver una fotografía del acelerador de 200 kV con todos los subsistemas montados, tales como alimentación de alta tensión, alto vacío, refrigeración y control.

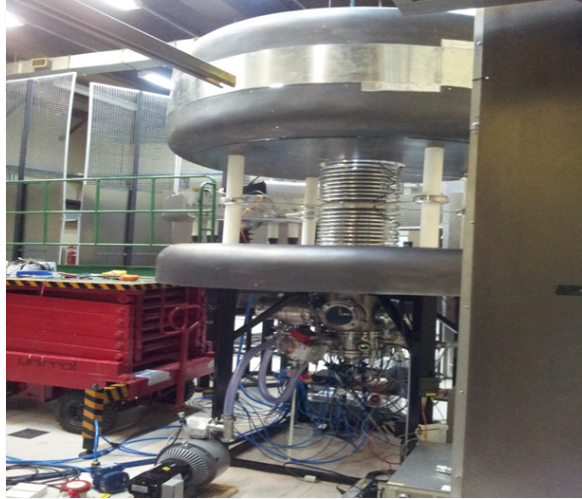


Figura 1.2: Acelerador electrostático de 200 kV de tensión de terminal.

Paralelamente a esto, continúan los trabajos para la construcción de aceleradores de 720 kV y 1,45 MV que sean capaces de generar haces con corrientes de hasta 30 mA.

Capítulo 2

Diseño conceptual de blancos de producción de neutrones de titanio deuterado (TiD_2) para aceleradores.

El diseño de blancos para la producción de neutrones (BPN) mediante reacciones nucleares inducidas por haces de partículas cargadas abre una serie de consideraciones especiales en la selección de los materiales y las técnicas de fabricación cuya incidencia es directa en el desempeño final del dispositivo. En otras palabras, la tasa de producción de neutrones, la transferencia de calor así como la vida útil del blanco debido al daño por radiación e hidrógeno serán consecuencias directas de estas decisiones.

En nuestro caso particular, con el fin de llevar a cabo la reacción D(d,n) , se requiere que un haz de deuterones (d^+) de alta corriente (decenas de miliamperes) impacte sobre un material al que llamaremos blanco, el cual debe contener, a su vez, átomos de deuterio de manera estable bajo las condiciones de vacío apropiado a cierta temperatura de operación. La concepción de la idea se puede apreciar en la figura 2.1, donde se muestra la última etapa de aceleración y conformación de un haz de deuterones que hará impacto sobre el BPN. En esta etapa se encuentra también una copa de Faraday que se utiliza para medir la corriente del haz.

En el presente capítulo hablaremos sobre los conceptos generales de la interacción de un haz de partículas cargadas con los materiales, tales como poder de frenado,

rango, potencia depositada, daño por radiación y daño por hidrógeno. En la segunda parte de este capítulo, pasaremos al diseño conceptual de un blanco para nuestro caso particular, describiendo los desafíos en temas como: selección de materiales, técnicas de fabricación y sistema de refrigeración.

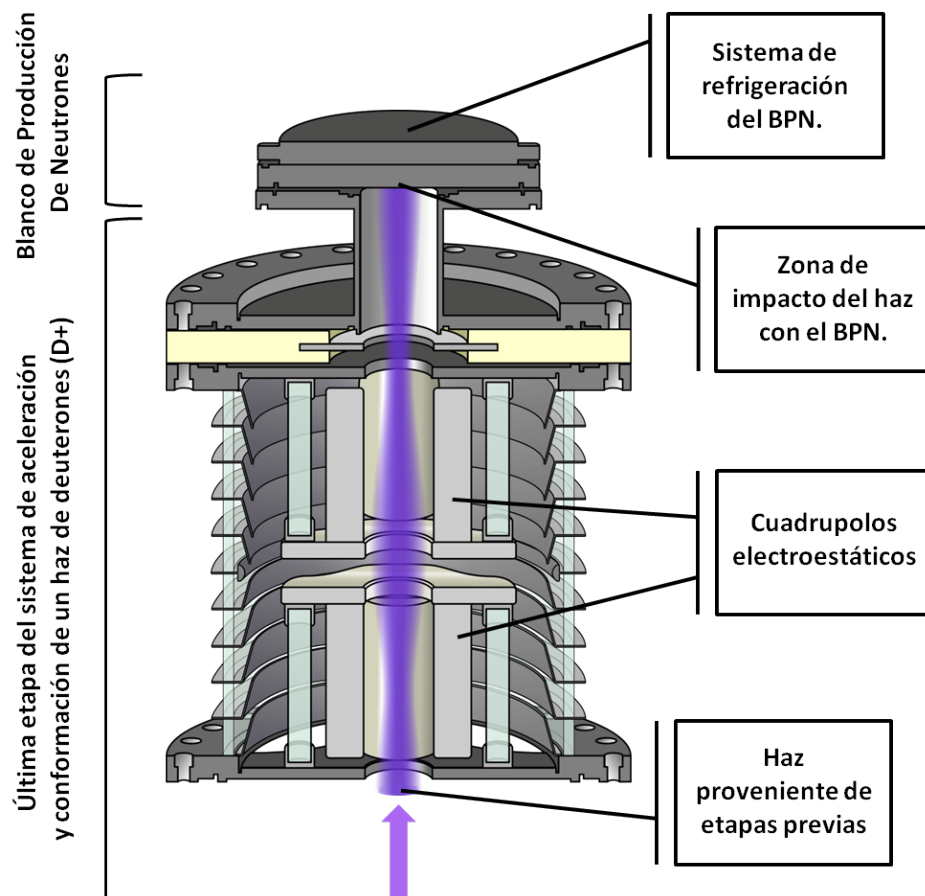


Figura 2.1: Esquema de la etapa final de un sistema de aceleración y conformación de un haz de deuterones sobre un blanco de producción de neutrones. Gentileza de D. Cartelli.

2.1. Conceptos generales sobre la interacción de un haz de partículas cargadas con los materiales.

Un ion o proyectil cargado que se mueve a través de un material interactúa con el mismo mediante una serie de mecanismos. Como resultado de estas interacciones, el proyectil pierde energía continuamente y finalmente se detiene después de atravesar una distancia determinada [98].

Los mecanismos de interacción de los proyectiles cargados con la materia son:

- Interacción Coulombiana con los electrones y núcleos
- Por emisión de radiación electromagnética (bremsstrahlung)
- Interacción nuclear
- Emisión de radiación Cerenkov

Para el caso particular de proyectiles como protones o deuterones, y en el régimen de energías que nos concierne, la pérdida de energía por emisión de radiación electromagnética, tanto bremsstrahlung o Cerenkov, así como de interacción nuclear, son despreciables. Por lo que nos concentraremos en la interacción Coulombiana.

El módulo de la fuerza Coulombiana sobre un electrón está dada por la expresión $F = k(ze^2/r^2)$, donde «ze» es la carga del proyectil y «k» es una constante que depende de las unidades. La acción de esta fuerza sobre un electrón ligado, durante un período de tiempo, tiene como consecuencia la transferencia de energía del proyectil al electrón unido al átomo del material. Puesto que un electrón ligado está en un estado cuantizado, el resultado del paso de la partícula cargada puede resultar en la ionización o excitación del electrón.

La ionización ocurre cuando el electrón obtiene suficiente energía para abandonar al átomo y convertirse en una partícula libre con energía cinética igual a la energía dada por el proyectil menos el potencial de ionización. El electrón liberado del átomo actúa como cualquier otra partícula cargada con movimiento, pudiendo causar la ionización de otro átomo si su energía es lo suficientemente alta.

Por otro lado, la excitación tiene lugar cuando el electrón adquiere suficiente energía para saltar a un estado vacío de otra órbita de energía superior. El electrón está todavía ligado al átomo, pero se ha movido de un estado de menor energía E_1 a uno con mayor energía E_2 , produciendo así un átomo excitado. En un corto período de tiempo, el electrón se moverá a un estado de energía inferior, siempre que haya uno vacío. Si el electrón cae de E_2 a E_1 , la energía $E_2 - E_1$ se emite en forma de un rayo X [98].

2.1.1. Poder de frenado y Rango.

Una partícula cargada que se mueve a través de un material ejerce fuerza coulombiana sobre los electrones ligados de cada átomo del material. A su vez, cada átomo tiene muchos electrones con diferentes potenciales de ionización y excitación, dando como resultado que cada una de las interacciones tiene su propia probabilidad de ocurrencia con una pérdida de energía específica. El poder lineal de frenado (Linear Stopping Power), «S», de un proyectil cargado en un material dado, es definido como el diferencial de energía perdido por esa partícula en el material en un diferencial de camino recorrido. La fórmula de Bethe define el poder de frenado de la siguiente manera:

$$S = -\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi e^4 z^2}{m_0 v^2} N B \quad (2.1)$$

Con «B» igual a:

$$B = Z \left[\ln \frac{2m_0 v^2}{I} - \ln \left(1 - \frac{v^2}{c^2} \right) - \frac{v^2}{c^2} \right] \quad (2.2)$$

Siendo:

m_0 : Masa del electrón en el reposo

e : Carga del electrón

z : Número atómico del proyectil

v : Velocidad del proyectil

N : Densidad atómica del material

Z : Número atómico del material

I : Potencial de excitación y ionización promedio del material

c : velocidad de la luz

Tal como podemos ver, para proyectiles no relativistas, únicamente el primer término de la ecuación 2.2 es relevante. En tal sentido, la expresión queda definida como:

$$S = -\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi e^4 z^2}{m_0 v^2} N Z \left[\ln \frac{2m_0 v^2}{I} \right] \quad (2.3)$$

Para un proyectil determinado sobre un material específico, el poder de frenado varía como $1/v^2$, o, si lo analizamos en función de la energía, como $1/E$. Es decir, a baja velocidad, el proyectil interactúa mas tiempo con los electrones del material, por lo tanto aumenta la energía transferida. Por otro lado, desde el punto de vista del material irradiado, podemos ver que en la ecuación 2.3 figura de manera directamente proporcional la densidad atómica («N») y el números atómico («Z») del blanco. Por lo tanto, materiales más densos o de mayor número atómico, generarán un poder de frenado mayor para una partícula dada.

Al graficar el poder de frenado en función de la trayectoria de la partícula a largo del material, tal como se muestra en la figura 2.2, se obtendrá lo que se conoce como curva de Bragg. Para este caso, se simuló la interacción de deuterones con 500 keV de energía inicial sobre 5 μm de TiD_2 . Como se puede ver, el incremento del poder

de frenado aumenta como $1/E$, tal como predice la ecuación 2.3, hasta un máximo, que en este caso está entre 2 y 2,5 micrones del material. Luego, cerca del final de la trayectoria, la carga del proyectil se reduce debido a la captura de un electrón, y la curva cae rápidamente.

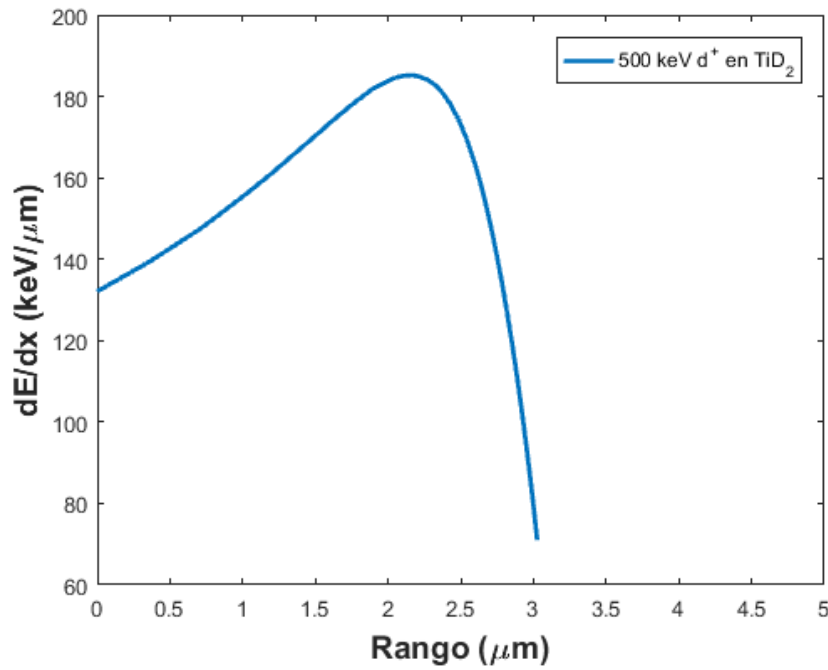


Figura 2.2: Curva de Bragg para un proyectil de D^+ con 500 keV de energía inicial en $5 \mu\text{m}$ de TiD_2 .

Otro fenómeno que ocurre en este tipo de procesos es el straggling o dispersión. Debido a la naturaleza de los procesos de pérdida de energía, como hemos comentado, cada interacción se lleva a cabo de manera aleatoria, promoviendo un proceso estocástico en lo que respecta a la pérdida de energía. Dado esto se espera que, para un haz incidente de partículas monoenergéticas que atraviesan un diferencial de espesor de un material blanco dado, se obtenga un espectro de energías. Esto se conoce como dispersión o straggling de energía.

Rango de un proyectil.

Pensemos en el caso en el que el proyectil es un electrón o un positrón. El mismo puede chocar con un electrón del material y perder toda su energía en una sola colisión, ya que la misma involucra dos partículas de igual masa. Estos también pueden dispersarse fácilmente a grandes ángulos, como resultado de lo cual su trayectoria es en zig-zag. Las partículas cargadas pesadas, en cambio, se comportan de manera diferente. En promedio, pierden cantidades menores de energía por colisión. Esta pequeña pérdida de energía provoca desviaciones pequeñas por lo que sus trayectorias son casi rectas.

La distancia total recorrida por la partícula se denomina longitud de trayectoria (S). La trayectoria, es igual a la suma de todas las longitudes de trayectos parciales. Sin embargo, se puede considerar el espesor lineal del material que detiene una partícula de una energía cinética inicial dada, el cual se denomina Rango «R» de la partícula en ese material. Es obvio que R es menor a S. Para los electrones que tienen una trayectoria en zig-zag, $R \ll S$. Para las partículas cargadas pesadas, que son muy ligeramente desviadas, $R \approx S$ [48, 98].

De esta forma, se podría estimar que todas las partículas que inciden en un material con una energía determinada, se frenarán a una profundidad característica. Sin embargo, durante el recorrido de los proyectiles en el material el straggling en energía proporcionará un conjunto de partículas con una cierta distribución en energías, dando como consecuencia una dispersión en la posición del Rango en el cual los proyectiles se detienen. De esta forma, se podrá definir una distribución de partículas alrededor de una posición media con una desviación dada, denominados Rango y dispersión longitudinal, respectivamente.

En la figura 2.3, se presenta la simulación llevada a cabo mediante SRIM [111], donde un haz monoenergético de deuterones de 500 keV impacta sobre una placa de $5 \mu m$ de espesor de TiD_2 . En principio podemos ver como todos los proyectiles se acumulan a distancia promedio igual a $3,17 \mu m$ con una distribución tipo Gaussiana. Para este

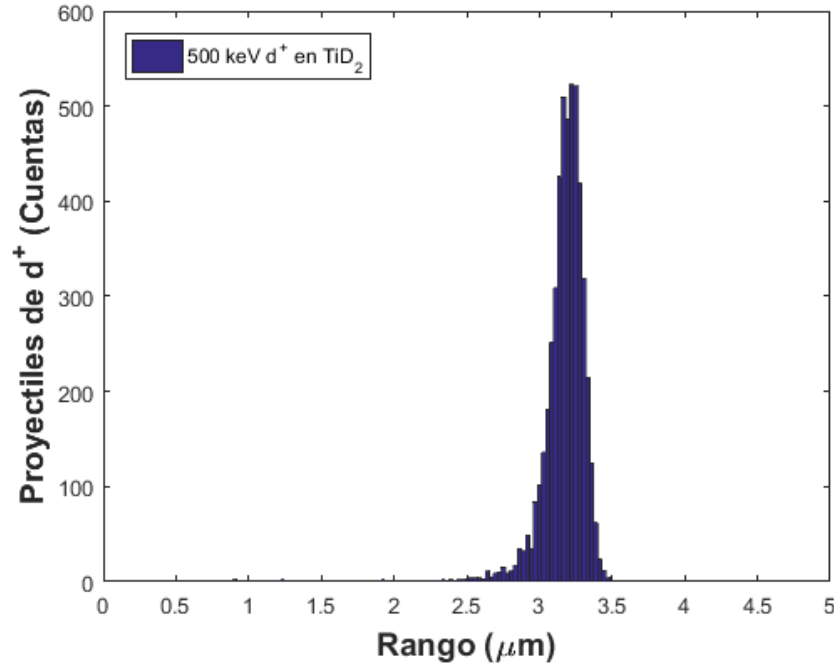


Figura 2.3: Rango y dispersión longitudinal para un haz de d^+ de 500 keV de energía inicial en 5 μm de TiD_2 .

caso, la dispersión longitudinal es igual a 0,16 μm , para 5000 proyectiles.

2.1.2. Energía depositada.

La potencia depositada (P) por un haz de partículas cargadas de corriente « i » y energía « E », sobre un material con espesor suficiente tal que el haz se detenga en el mismo, se puede definir como:

$$P = E \cdot i \quad (2.4)$$

Siendo « P » la potencia depositada en el blanco por un haz de partículas cargadas de corriente « i » medida en mA con energía « E » expresada en keV. Bajo este sistema de unidades, se espera que la potencia quede expresada en Watts o J/s [98].

En tal sentido, para conocer la densidad de potencia (ε) a drenar por el sistema de refrigeración, debemos conocer el área transversal del haz incidente (« A »), o bien, la

densidad de corriente. En tal sentido, la expresión 2.4, queda definida como:

$$\varepsilon = \frac{E \cdot i}{A} \quad (2.5)$$

2.1.3. Daño por radiación y daño por hidrógeno.

Daño por radiación.

Es bien conocido que la irradiación de materiales cristalinos a través de partículas cargadas produce un daño al material a través del desplazamiento de átomos de sus sitios originales [104]. Un ion de D^+ , por ejemplo, al penetrar en un material, interactúa con los átomos del mismo mediante colisiones causando el desplazamiento de los mismos. La máxima energía transferida ($E_{(max)}$) en esta colisión está dada por:

$$E_{(max)} = \frac{4m_1m_2}{(m_1 + m_2)^2} Ep \quad (2.6)$$

Donde « m_1 » y « m_2 » son las masas del proyectil y del átomo desplazado, respectivamente. Tal como habíamos mencionado previamente, una partícula con cierta energía inicial « Ep » puede viajar aproximadamente en una trayectoria recta hasta detenerse, sin embargo, ocasionalmente puede impactar fuertemente con uno o varios átomos de la red del material irradiado [25]. Un átomo que es desplazado de su posición original por algún tipo de radiación para posicionarse en un sitio intersticial de la red, es conocido como «PKA» (Primary Knock-on atom). Este proceso se conoce como la producción de un par de Frenkel, en donde se crea una vacancia y un átomo intersticial, tal como indica la figura 2.4a. Cabe mencionar que si el proyectil dispone de suficiente energía, además de aumentar el número de PKA, estos mismos átomos primarios desplazados pueden conducir a la producción de una segunda colisión con otro átomo de la red, conduciendo a un proceso en cascada. Los átomos desplazados por los PKA son llamados SKA (Secondary Knock-on Atom) [82].

La presencia de estas vacancias y átomos intersticiales dan inicio a la formación de una nueva serie de procesos tal como se puede ver en la figura 2.4b. En principio, es importante mencionar que estas vacancias y átomos intersticiales no mantienen una posición fija una vez generados, sino que tienen la capacidad de trasladarse por el material (2.4b (1)). En base a esto, puede ocurrir que un átomo intersticial y una vacancia se encuentren, dando como resultado la aniquilación de ambos, tal cual indica la figura 2.4b (2). Por otro lado, dos átomos intersticiales así como dos vacancias pueden agruparse (2.4b (3 y 4)) pudiendo en algunos casos formar un conjunto intersticial o un aglomerado de vacancias (void) tal como muestra la figura 2.4b (5 y 6). Otro de los mecanismos descritos implica la aniquilación de las vacancias así como la segregación de intersticiales, dada su migración a los borde de grano (2.4b (7)) [104].

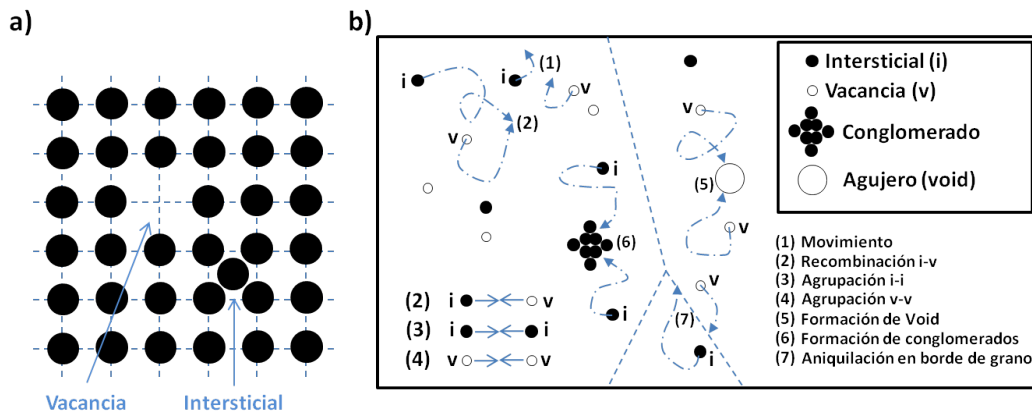


Figura 2.4: Mecanismos de formación y aniquilación de vacancias y átomos intersticiales [104].

Además, no debemos olvidarnos que el proyectil en algún momento perderá energía cinética, implantándose en el material. En este caso, puede quedar como un átomo intersticial o caer en una vacancia o en un aglomerado de vacancias. A partir de ese momento, si el proyectil corresponde a un ion de una molécula gaseosa no soluble (He) o parcialmente soluble (H_2 , D_2), su acumulación y recombinación en los huecos resultará en un nuevo fenómeno del daño por radiación, denominado daño por hidrógeno o

ampollamiento (blistering).

Daño por hidrógeno o blistering.

Otro efecto bien conocido al irradiar metales con iones de hidrógeno o helio, es la acumulación de los respectivos gases en los aglomerados de vacancias de un material irradiado, con la posterior formación de ampollas (blistering) y posibles roturas de las mismas (flakes), conduciendo a un proceso de erosión de las superficies expuestas a tales iones [6, 31, 104].

El umbral de formación de ampollas bajo un haz de protones está relacionado con la habilidad del metal en disolver el gas en cuestión [6].

Se requiere una cierta cantidad mínima para que el ampollamiento se haga visible debido a la irradiación con iones de H^+ o He^{2+} . Esta cantidad mínima es llamada «umbral de ampollamiento (ϕ)», el cual se entiende como la fluencia (átomos/cm²) a partir de la cual se nota el ampollamiento sobre la superficie del material irradiado. De igual manera, existe un umbral a partir del cual la ampolla puede colapsar para dar lugar a la exfoliación del material. De acuerdo con la teoría de ampollamiento propuesta por M. I. Guseva et al. [31], los principales factores que determinan el umbral de formación de ampollas son:

- Energía del ion: se conoce que a mayor energía, mayor será ϕ .
- Solubilidad del gas: a mayor solubilidad del gas, mayor será ϕ .
- Temperatura del material: a bajas T ($T < 0,1.T_m$, siendo T_m la temperatura de fusión), se favorece la formación de ampollas. A mayor temperatura, se favorece la erosión del material.
- Propiedades mecánicas del metal a irradiar.
- Daño por radiación con sus respectivos cambios de la microestructura. A mayor cantidad de vacancias y aglomerados de vacancias formados, mayor es la formación y acumulación de gas.

Por otro lado, el autor afirma que la densidad de corriente del haz incidente tiene un débil efecto en el umbral de formación de ampollas. A mayores densidades de corriente se percibe una leve disminución del umbral ϕ , con un pequeño aumento en el diámetro de la ampolla así como su concentración superficial [31].

2.2. Diseño conceptual de un BPN de TiD_2 .

Mientras que aceleradores destinados a física experimental, por ejemplo, manejan corrientes de iones del orden de los nanoamperes o microamperes, el proyecto marco en el cual se encuentra contemplada la fabricación del BPN, implica el diseño y construcción de un acelerador electrostático de alta corriente [18, 51, 53, 54]. Actualmente, el proyecto prevé disponer de un haz de hasta 15 mA de protones o deuterones con la idea de maximizar la producción de neutrones a través de la reacción $D(d,n)$, entre otras aplicaciones. De esta forma, nos encontramos ante el desafío del diseño y fabricación de un BPN de alta potencia capaz de resistir las sollicitaciones térmicas, así como de daño por radiación y por hidrógeno. En base a esto, el diseño del BPN queda determinado por las condiciones a las cuales serán sometidos los materiales, siendo el desafío maximizar la vida útil del sistema antes de perder su desempeño.

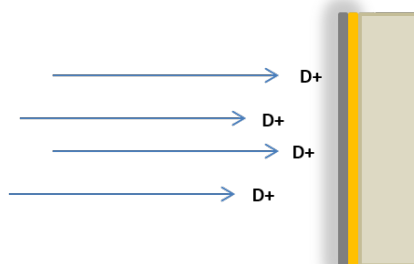
El diseño conceptual de este blanco contempla varios sub-sistemas tal cual indica el esquema de la figura 2.5. Como podemos observar, la propuesta consiste en primer lugar en un material blanco en donde se llevará a cabo la reacción nuclear propiamente dicha. En base a esto, uno de los primeros desafíos consiste en garantizar la retención de átomos de deuterio en una matriz sólida de manera estable bajo las condiciones de irradiación, temperatura de operación, así como las condiciones de vacío a las cuales se encuentra el material blanco.

BLANCO

✓ Se debe garantizar la máxima cantidad de deuterio en la matriz sólida. Esto hará que el flujo neutrónico sea máximo para una corriente dada.

ARMADURA

✓ Debe soportar daño por radiación y por hidrógeno con el fin de proteger al sistema de refrigeración.



BACKING

✓ Debe poder disipar la energía depositada por el haz.

Figura 2.5: Diseño conceptual de un blanco de producción de neutrones.

No cabe duda que la energía depositada por los proyectiles deberá ser drenada de manera eficiente, con el fin de lograr que la temperatura de operación del blanco no exceda la máxima admisible, tanto desde el punto de vista de la estabilidad química del material blanco, como la de los sellos mecánicos de la brida a los tubos de aceleración. El cálculo y diseño del sistema de refrigeración ha sido encarado por L. Galletti et al. [56, 59].

En el presente trabajo se ha considerado abordar los estudios desde dos puntos de vista, en lo que respecta a la operación del BPN. Por un lado, se contempla el caso en que los proyectiles no atraviesen el espesor del material blanco, es decir, los iones de deuterio impactan y se acumulan en el seno de la película de titanio deuterado. El otro caso, considera que la energía de los proyectiles es suficiente para atravesar el material blanco, y depositarse en el material de soporte o backing, a una profundidad definida. En ambos casos, la consecuencia de la acumulación de los proyectiles con su poste-

rior recombinación a la forma D_2 , es el daño por hidrógeno o blistering. La fluencia alcanzada debido al alto valor de corriente de haz, trae como resultado que en tiempos relativamente cortos se alcance el umbral de ampollamiento de los materiales. La generación de ampollas resultará en inestabilidad mecánica de la película superficial, de la interfaz entre el sustrato y el material blanco o del sustrato, según el caso. Una consecuencia no menor de la formación de ampollas, es la deficiencia en la transferencia de calor por parte del sistema de refrigeración.

Para el caso en que los proyectiles atraviesen el material blanco, y con el fin de minimizar el daño en el sistema de refrigeración, es que se ha propuesto la incorporación de una capa intermedia entre ambos, en donde los proyectiles se depositarán. A este sub-sistema lo llamamos armadura. La particularidad de la armadura radica en que debe estar compuesta de un material cuyo umbral de ampollamiento sea lo más elevado posible, dentro de las posibilidades tecnológicas de integración de los sub-sistemas. Cabe aclarar que el daño por radiación y por hidrógeno no se puede evitar, pero se puede maximizar la vida útil del sistema mediante la adecuada selección de materiales que garanticen el correcto desempeño del sistema durante cierto tiempo.

Además del estudio de los subsistemas con el fin de encontrar una solución al problema presentado, se debe tener en cuenta la integración de los sub-sistemas mencionados. Esto intenta garantizar la continuidad en lo que respecta a la unión de los materiales, con el objetivo de que la transferencia de calor encuentre valores de resistencia mínimas en dichas interfaces.

2.2.1. Material blanco.

Producción de neutrones mediante las reacciones $D(d,n)$ y $T(d,n)$.

La información sobre la tecnología de blancos de producción de neutrones para acele-

radores basados en deuterio (2_1H) o tritio (3_1H), es amplia y abundante en la literatura [10, 12, 45, 64, 74, 96]. Particularmente en este trabajo, como ya hemos comentado, se desea llevar a cabo la reacción $D(d,n)$, tal cual se detalla en la ecuación 2.7.



con $Q=3.26$ MeV, $E_n=2.45$ MeV y $E_{He3}=0.82$ MeV

La reacción de fusión es inducida por un ion de deuterio el cual impacta contra otro deuterio, promoviendo la formación de un neutrón y un átomo de Helio-3, por cada impacto. En este caso, la reacción 2.7, dispone de un exceso de masa Q positivo, clasificando dicha reacción como exógena. Debido a esta particularidad, es posible llevar a cabo esta reacción a bajas energías de d^+ , con una alta tasa de producción de neutrones, tal como se indica en la figura 2.6. Por ejemplo, para una energía de deuterones de 150 keV, la producción de neutrones asciende a 5.10^8 n/mA.s. Este tipo de reacción, tiene la propiedad de producir neutrones monoenergéticos de 2,45 MeV cuando la energía cinética de los iones de d^+ es relativamente baja [63].

Asimismo, la reacción $T(d,n)$, tiene la particularidad, además de proporcionar neutrones monoenergéticos de 14 MeV, de disponer de una sección eficaz más elevada que la anterior [36, 37, 75]. En la figura 2.6 se puede apreciar la tasa de producción para la reacción $T(d,n)$ en función de la energía del proyectil.



con $Q=17,6$ MeV, $E_n=14,1$ MeV y $E_\alpha=3,5$ MeV

Como se puede observar, para el caso de la reacción entre deuterones y tritio, si

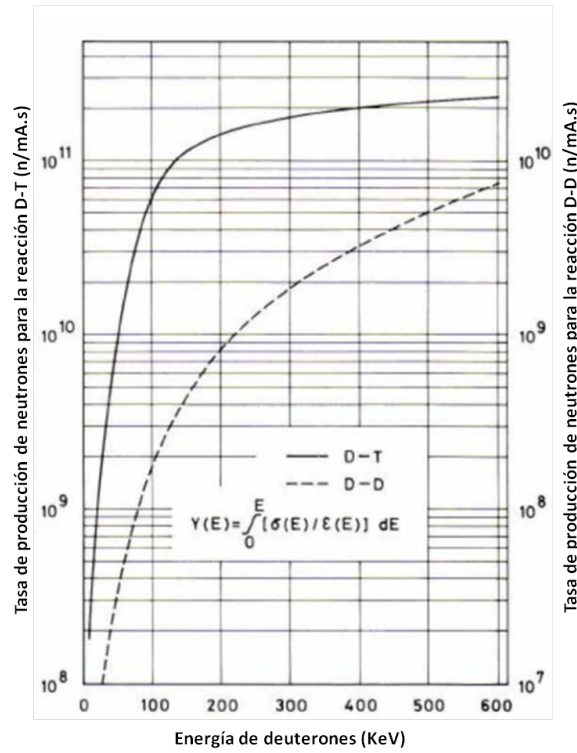


Figura 2.6: Tasa de producción de neutrones para la reacciones D(d,n) y T(d,n) en función de la energía de proyectiles de deuterio [37].

consideramos que la energía del haz incidente posee una energía de 150 keV, podremos obtener una tasa de 1.10^{11} n/mA.s. O sea, casi tres ordenes de magnitud superior a la reacción D(d,n).

Particularmente, este trabajo se centrará en el desarrollo y fabricación de BPN basados en deuterio. Sin embargo, otro objetivo de este trabajo es sentar las bases de la tecnología necesaria para la producción local de BPN basados en tritio, ya que, las condiciones de la fabricación de este tipo de blancos, son las mismas.

Blanco de producción de neutrones de titanio deuterado (TiD_2).

El deuteruro de titanio, es la forma química que más se ha estudiado debido a las particulares propiedades que presenta. Por ejemplo, el titanio es un conocido acumulador de hidrógeno (getter) y sus isótopos [13, 22, 44, 47, 66, 73, 76]. Una de las grandes ventajas

de esta forma química es que, la densidad atómica del deuterio por unidad de volumen en el sistema TiD_2 , presenta el mayor valor comparado con otros hidruros metálicos, también utilizados por ejemplo en tecnologías de almacenamiento de hidrógeno [22]. Si comparamos la densidad atómica del sistema TiD_2 , vemos que puede alcanzar un valor máximo de $8,7 \cdot 10^{22}$ átomos/cm³ [22], mientras que para el ZrD_2 y el MgD_2 de $8,3 \cdot 10^{22}$ átomos/cm³ y $6,6 \cdot 10^{22}$ átomos/cm³, respectivamente.

Otra ventaja que presenta utilizar titanio como matriz acumuladora de deuterio es que, dado su relativamente bajo número atómico respecto a otros metales acumuladores, el poder lineal de frenado del proyectil d^+ será menor, logrando alcanzar valores de profundidad mayores. Es decir, al recorrer más material, aumenta la probabilidad de interacción con átomos de deuterio.

A su vez, la forma TiD_2 presenta estabilidad química ante condiciones de alto vacío [22], así como gran estabilidad térmica para temperaturas inferiores a los 270 °C [62].

La suma de todas estas propiedades posicionan al deuteruro de titanio como uno de los materiales más adecuados para su uso como BPN para aceleradores, donde se desea maximizar la retención de deuterio con el fin de obtener el máximo flujo de neutrones posible.

En el Capítulo 4 se desarrollaran los mecanismos de formación de hidruros sobre películas de Ti, además de la fabricación de los blancos de titanio deuterado.

2.2.2. Armadura.

Tal cual como hemos adelantado, si la energía del haz es suficiente como para atravesar el material blanco, los proyectiles finalmente se detendrán y acumularán en el material soporte de dicho sistema. A lo largo de este proceso, los deuterones generarán daño por radiación con la posterior acumulación de gas. Con el objetivo de evitar que este proceso se lleve a cabo en el sistema de refrigeración y con el fin de preservar su

integridad física, se propone un material cuya capacidad de resistir el daño generado por los proyectiles, sea máxima.

En los últimos años ha habido un crecimiento continuo en el estudio del comportamiento de los materiales ante el daño por radiación inducido por partículas cargadas [6, 31, 32]. Las motivaciones que llevan adelante estos estudios son variadas, desde tecnología espacial, hasta nuevos materiales para los reactores de fisión y fusión, incluyendo tecnología de aceleradores. Astrelin et al. [6], por ejemplo, realizaron experimentos con la idea de seleccionar materiales puros capaces de resistir el daño por hidrógeno. Particularmente en este caso, estudiaron las fluencias a las cuales se comenzaba a observar el ampollamiento de las superficies de algunos materiales. En el mismo, detalla que tanto el Tantalio como el Vanadio han logrado valores de fluencia iguales a $1,2 \cdot 10^{20}$ iones/cm² y $2,3 \cdot 10^{20}$ iones/cm², mientras que el obtenido para el Molibdeno es $1,0 \cdot 10^{18}$ iones/cm² y el para el Tungsteno $2,0 \cdot 10^{19}$ iones/cm².

Si consideramos los valores de fluencia alcanzados en la bibliografía y los comparamos con los requerimientos de nuestro sistema, vemos que si disponemos de un haz de 15 mA con un diámetro de 10 cm, encontramos que la densidad de corriente toma un valor igual a $1,9 \cdot 10^{-4}$ Ampere/cm², equivalente a una fluencia, luego de una hora de irradiación, igual a $4,3 \cdot 10^{18}$ iones/cm². Como podemos ver, esto nos indicaría que el tiempo en el cual comienza a aparecer el daño por hidrógeno, puede ir desde 0.24 horas para el Mo, hasta 53 horas para el Vanadio.

Con la idea de adquirir más conocimiento sobre el umbral de ampollamiento de algunos materiales propuestos como armaduras para blancos de producción de neutrones, el grupo de trabajo de la Subgerencia de Tecnología y Aplicaciones en Aceleradores, encaró ensayos de irradiación de alta fluencia con protones sobre distintos materiales. Asimismo, y con el fin de profundizar en el estudio de materiales que puedan maxi-

mizar la vida útil de sistemas sometidos a la irradiación, se encaró la investigación de una nueva aleación denominada aleación multicomponente o aleación de alta entropía (HEA, por sus siglas en inglés).

Las aleaciones de alta entropía, están compuestas por cinco o más elementos, típicamente de tamaño similar y en mezclas equiatómica o cuasi equiatómica [77]. Estas aleaciones presentan propiedades específicas, que varían de las propiedades de las aleaciones tradicionales, debido a su gran cantidad de elementos. En el capítulo 5 del presente trabajo, se mostrarán los resultados obtenidos en el desarrollo y fabricación de una aleación de alta entropía formada por Mo, Ta, V, W y Zr.

2.2.3. Sistema de refrigeración.

El diseño y fabricación del sistema de refrigeración fue llevado a cabo por L. Galletti en el contexto de su tesis doctoral denominada «Desarrollo y construcción de un blanco de producción de neutrones, orientado a la terapia por captura neutrónica en boro con aceleradores» [59].

Actualmente, el diseño del sistema de refrigeración propuesto será a través de microcanales paralelos, por los cuales circulará agua desionizada. Las dimensiones de los microcanales, así como el flujo de agua, responden a maximizar el drenaje de potencia, dada la energía y corriente del haz, en cada caso particular.

Capítulo 3

Técnicas de caracterización.

En el presente capítulo, se mencionarán las distintas técnicas de caracterización empleadas a lo largo de esta tesis. Las mismas contemplan estudio de películas delgadas, contenido de deuterio y caracterización de las aleaciones especiales.

3.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM).

Las micrografías tomadas en el presente trabajo fueron realizadas con un microscopio electrónico de barrido marca FEI, modelo Quanta 200. A su vez, el mismo cuenta con un espectrómetro de dispersión en energía (EDS), marca Edax, el cual se emplea para determinar la composición elemental, permitiendo hacer mapeos. Este equipo pertenece al laboratorio de microscopia electrónica de la gerencia de materiales de la CNEA.

3.2. Difracción de rayos X (DRX).

Los espectros de difracción de rayos X se realizaron con un difractómetro Panalytical, modelo Empyrean, con detector PIXCEL3D. Este equipo, pertenece al laboratorio de difracción de rayos X, departamento de física de la materia condensada de la gerencia de investigación y aplicaciones de la CNEA. Además de utilizar la geometría de Bragg-Brentano (θ - 2θ), se empleó la configuración por incidencia rasante (GIXRD), tal como indica la figura 3.1. La particularidad de esta geometría, consiste en que el ángulo de incidencia del haz (α), sobre la superficie de la muestra, es pequeño y permanece fijo

durante el análisis. El bajo ángulo de incidencia garantiza que la trayectoria recorrida por los rayos X en la muestra sea pequeña, de tal forma que la información estructural del difractograma proviene de la película delgada y no del sustrato. La medición del difractograma se realiza manteniendo constante el haz de incidencia, mientras que el detector se mueve alrededor de la muestra, a diferencia de una configuración simétrica, en la que el ángulo de entrada cambia constantemente. Al graficar la intensidad en función de 2θ , se encuentra que las posiciones de las reflexiones de Bragg se encuentran en posiciones angulares similares a las obtenidas en un patrón medido en configuración simétrica [92].

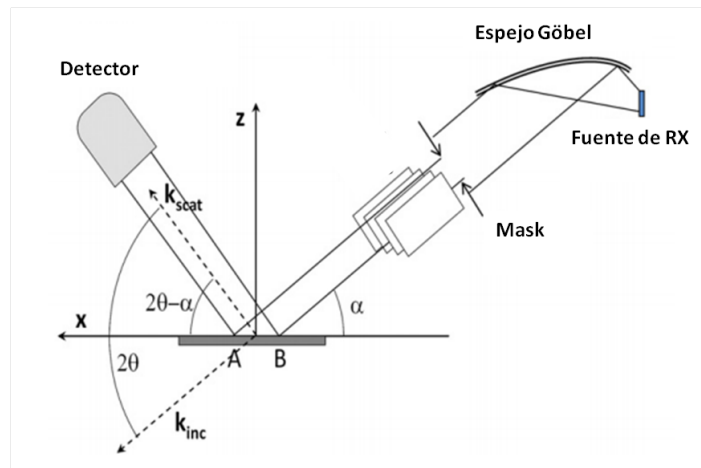


Figura 3.1: Esquema de trabajo en difracción de rayos X por incidencia rasante.

3.3. Medición de la densidad y micro dureza.

La densidad de las aleaciones especiales fue determinada mediante el método hidrostático a través de una balanza analítica de alta precisión marca Sartorius Secura, modelo 224-1 SAR, utilizando hexano como medio líquido, termostatzado a 20°C. Las medidas húmedas y secas fueron determinadas con una precisión de 0,001 g. Las medidas de densidad fueron realizadas por la división de caracterización de combustibles nucleares de la gerencia de ciclo del combustible nuclear. Por otro lado, la dureza Vic-

kers fue determinada con un equipo Leitz Wetzlar Durimet, sobre una de las caras pulidas de cada muestra. Estas medidas fueron llevadas a cabo en el departamento de metalografía de la gerencia de materiales.

3.4. Perfilometría óptica.

La técnica de perfilometría óptica permite medir rugosidades superficiales con muy buena precisión. Se basa en el uso de haces de luz, los cuales se hacen interferir de manera tal que se puedan comparar dos superficies (la de la muestra y una de referencia). Además de obtener una caracterización completa en términos de rugosidad, el equipo permite la medición de la altura entre dos planos, como en el caso de los depósitos delgados. En este trabajo, se tuvo acceso al perfilómetro óptico ubicado en la sala limpia del departamento de micro y nanotecnología de la CNEA. El mismo, corresponde a la firma VEECO PROFILER, modelo NT1100, el cual incluye el software WYKO Vision 3.0, para la visualización y procesamiento de la información recolectada.

3.5. Espectroscopia de ablación inducida por láser (LIBS).

La técnica LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy), se utiliza con el objetivo de determinar la composición elemental de una muestra en una zona determinada. La técnica consiste en la aplicación de un láser sobre un punto de la muestra, de tal manera que, la energía suministrada es suficiente como para promover a los electrones de los átomos constituyentes de la muestra a estados de energía excitados. A continuación, cuando los electrones decaen a sus estados fundamentales, emiten fotones de energía característicos de cada elemento, que son colectados por un detector. Así, esta técnica permite diferenciar entre los distintos elementos en un espectro en función de

la longitud de onda. Por otro lado, la intensidad de los picos, es proporcional a la concentración de los elementos correspondientes, por lo que esta técnica permite evaluar concentraciones, tanto de manera relativa, como de manera cuantitativa (mediante una calibración con patrones).

El equipo empleado en el presente trabajo pertenece a la firma Ocean Optics LIBS 2500 plusTM. El mismo, se encuentra equipado con un láser de Nd:YAG de 50 mJ de potencia y una longitud de onda de 1064 nm. La luz emitida por la muestra, es enfocada mediante una lente marca ACH-NIR 25x60 NIRII, para luego ser colectada por una fibra óptica conectada a un detector CCD, marca HR2000+ [5].

Una de las principales ventajas de esta técnica, es que permite realizar mediciones de manera sencilla y en tiempos cortos, lo que permite obtener resultados eventualmente en tiempo real.

Los estudios LIBS fueron llevados a cabo por la división difusión, perteneciente a la gerencia de materiales de la CNEA.

3.6. Espectroscopía de iones dispersados elásticamente (ERDA).

Dentro de las técnicas nucleares de análisis de superficies, se encuentra la espectroscopía de iones pesados dispersados elásticamente (ERDA, por sus siglas en inglés). Esta técnica, se emplea con la finalidad de determinar la presencia de elementos en la superficie de una muestra, inclusive hasta dentro de cierta profundidad. El principio físico de esta técnica, consiste básicamente en medir la distribución en energía de los átomos dispersados, que constituyen el blanco, mediante al impacto de proyectiles monoenergéticos [7, 24, 102]. En el esquema de la figura 3.2 se muestra la disposición experimental para la técnica ERDA por reflexión, en donde el ion dispersado, es

detectado en un ángulo rasante frente a la muestra.

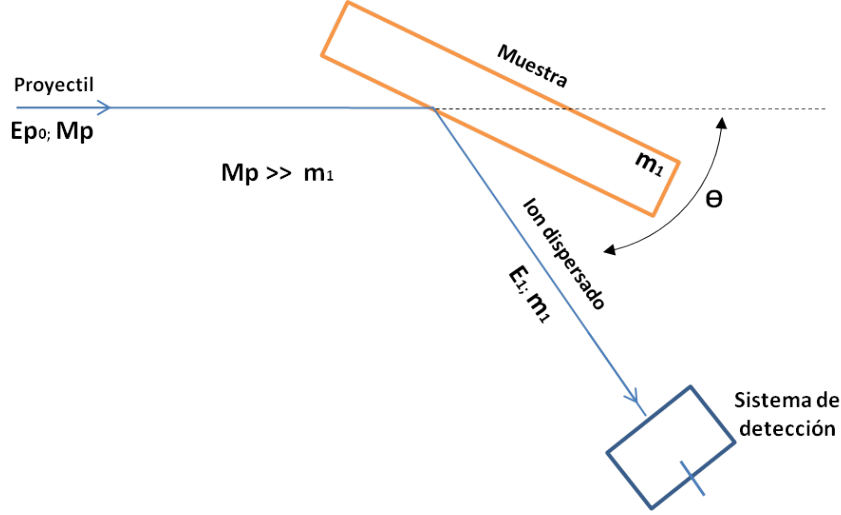


Figura 3.2: Esquema representativo de la técnica ERDA.

Cuando un ion incidente (proyectil) se encuentra en las proximidades de un núcleo perteneciente a la muestra, ambos sufren una interacción coulombiana elástica. La relación de energías entre la inicial del proyectil (E_{p0}), antes de la colisión, y la energía del ion dispersado (E_1), depende solo de la relación de masas de los núcleos involucrados y el ángulo de dispersión (θ). En tal sentido, y por conservación del impulso y la energía, se puede obtener la ecuación que relaciona la energía del ión incidente con la del átomo dispersado elásticamente.

$$E_1 = K.E_{p0} \quad (3.1)$$

Siendo K el factor cinemático, el cual se puede demostrar [102] que está definido como:

$$K = \frac{4.M_p.m_1.\cos^2\theta}{(M_p + m_1)^2} \quad (3.2)$$

En donde « M_p » es la masa del proyectil que incide sobre la muestra, « m_1 » la masa del átomo dispersado y « θ » el ángulo de dispersión. Como puede observarse, el factor

cinemático depende exclusivamente de las masas y del ángulo de dispersión. De esta forma, se pueden relacionar las energías (medidas con un detector a cierto ángulo) con las respectivas masas de las partículas dispersadas. De las ecuaciones 3.1 y 3.2 se desprende que, dado un proyectil de masa M_p y energía E_{p0} , la energía de los iones dispersados aumentará conforme aumenta la masa de los mismos.

Una de las ventajas que presenta esta técnica es que, dado que el proyectil tiene la capacidad de penetrar en la muestra, podríamos sondear átomos hasta una cierta profundidad de la muestra. Para ello, debemos tener en cuenta que el proyectil irá perdiendo energía a lo largo de su trayectoria dentro del blanco, por lo que es necesario acoplar los conceptos de poder frenado con el fin de obtener la verdadera energía del proyectil en función de la profundidad a lo largo de su recorrido. Asimismo, cada ion dispersado con cierta energía, debe recorrer una longitud definida dentro de la muestra según a la profundidad que se encuentra en el momento del impacto, también gobernada por la leyes del poder de frenado.

En la figura 3.3, se detalla la situación en la que un proyectil de masa « M_p » y energía inicial « E_{p0} » impacta sobre una muestra gruesa que contiene dos elementos: m_1 y m_2 , con m_2 mayor a m_1 .

Si analizamos lo ocurrido en la superficie de la muestra, vemos que los elementos más pesados serán dispersados a energías mayores, tal como se indica en la figura 3.3, es decir, a la derecha del espectro de cada elemento (canto). Sin embargo, a medida que la dispersión ocurre en capas internas de la muestra, comienza una zona de superposición de espectros, entre las zona de menor energía del ion más pesado (m_2) y todo el espectro del ion más liviano (m_1).

A modo de ejemplo, en la figura 3.4 se presenta el espectro ERDA por reflexión para una muestra gruesa compuesta por Titanio ($Z_{Ti}=22$) y Aluminio ($Z_{Al}=13$), a la cual se

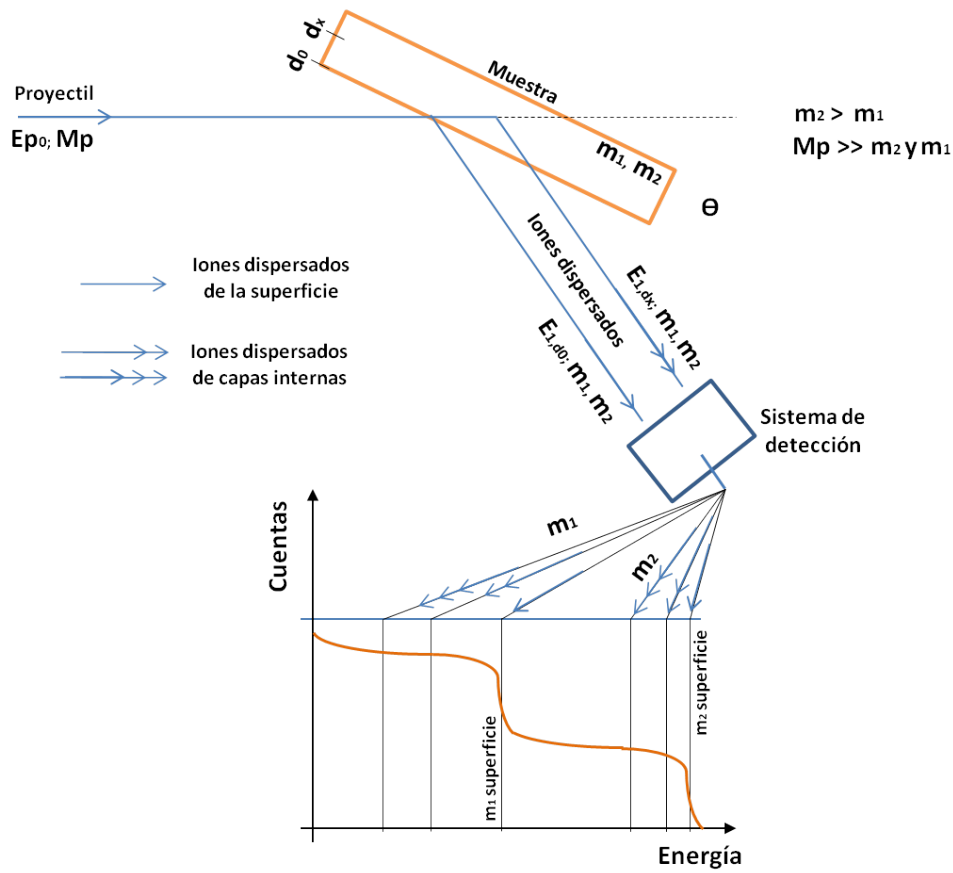


Figura 3.3: Principio físico de la técnica ERDA para un blanco de dos elementos.

la ha impactado con un haz de Yodo de 100 MeV. Esta simulación, generada mediante el programa SIMNRA [69], indica en línea de trazos los espectros individuales tanto del Ti, como del Al. Tal como hemos mencionado, el elemento más pesado aparece a energías más altas, mientras que el canto del Al se puede ver a la izquierda del Ti. Al ser un blanco grueso, el espectro continúa hacia una zona de menor energía, en donde ambas contribuciones se superponen. Cabe destacar que, en condiciones experimentales, uno recogerá el espectro suma, siendo imposible en algunos casos, poder diferenciar dichas contribuciones.

El principal desafío radica es poder diferenciar cada elemento que se encuentra dentro de la muestra, es decir, poder saber cual es la contribución que tiene cada elemento en el espectro suma o experimental. La solución a dicho problema se puede

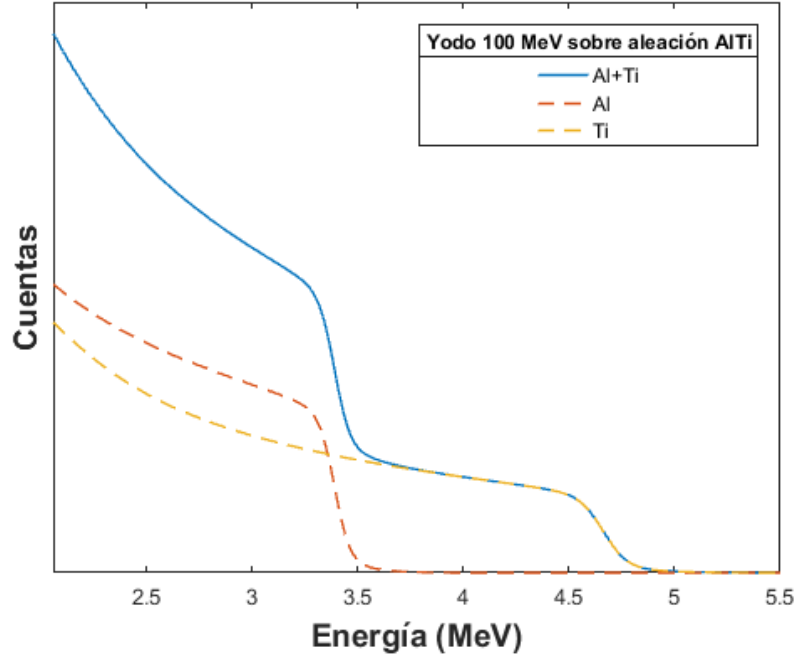


Figura 3.4: Espectro ERDA de Yodo 100 MeV sobre una aleación de TiAl

resolver mediante un arreglo de detectores, por ejemplo gaseoso-sólido, y a través del análisis de los datos adquiridos.

Como se puede ver en la figura 3.5, el detector gaseoso y el sólido se encuentran dispuestos en serie con respecto a la trayectoria de los iones dispersados. El primer detector recibe un ion de masa y energía total « m_i ; E_i ». Este ión, dejará parte de su energía cinética (ΔE_i) en el gas, la cual será proporcional al Z_p^2 . Luego, el ion continúa su recorrido hasta llegar al detector sólido, donde depositará toda su energía restante (E_s), también proporcional a su masa. Este proceso se repite para cada ion de masa m_i que ingresa al sistema de detección.

La técnica propone que, un ion dispersado que ingresa al sistema de detección alineado a un ángulo « θ » definido, pasará por el detector gaseoso a un tiempo t_g , para llegar al detector sólido en un tiempo t_s . El intervalo de tiempo, Δt , llamado tiempo de coincidencia, es el tiempo característico en el cual uno asegura que para ese valor de E_s ,

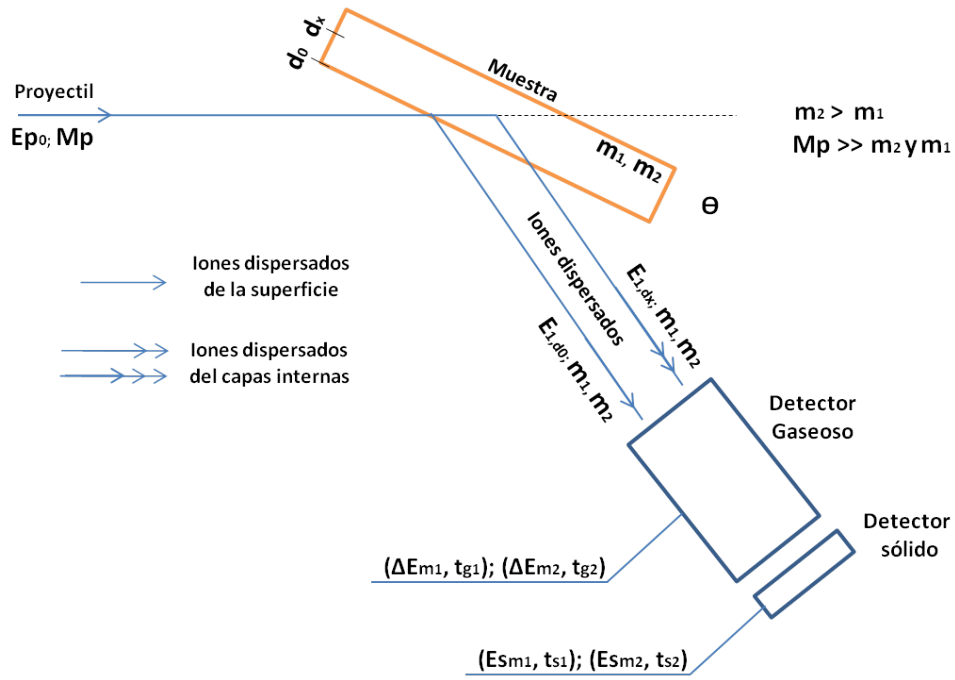


Figura 3.5: Arreglo experimental de ERDA por reflexión con dos detectores.

que se obtiene a un t_s , le corresponde un valor de ΔE_i , que se obtuvo a tiempo t_g , y que ambos eventos fueron consecuencia del mismo ion dispersado proveniente de la muestra.

Si graficamos los valores ΔE_i versus E_{s_i} , obtendremos un gráfico en donde cada curva representa un elemento, logrando separar los iones en función de su número atómico. En la figura 3.6, se indica el gráfico ΔE - E_s simulado para un blanco que contiene Deuterio, Carbono, Nitrógeno, Oxígeno, Aluminio y Titanio.

Como vemos, resulta que cada par de valores de « $\Delta E_i - E_{s_i}$ » es único para cada elemento. Si nos concentramos en un elemento dado, encontramos que el extremo superior de la curva corresponde a los átomos provenientes de la superficie de la muestra, presentando la mayor energía en el detector sólido (así como la máxima energía total). Luego, a medida que los iones de ese elemento son dispersados desde el interior de la muestra, la energía total disminuye, por lo tanto también lo hará la energía del detector sólido. Por ejemplo, para el caso del Nitrógeno, vemos que solo se extiende muy

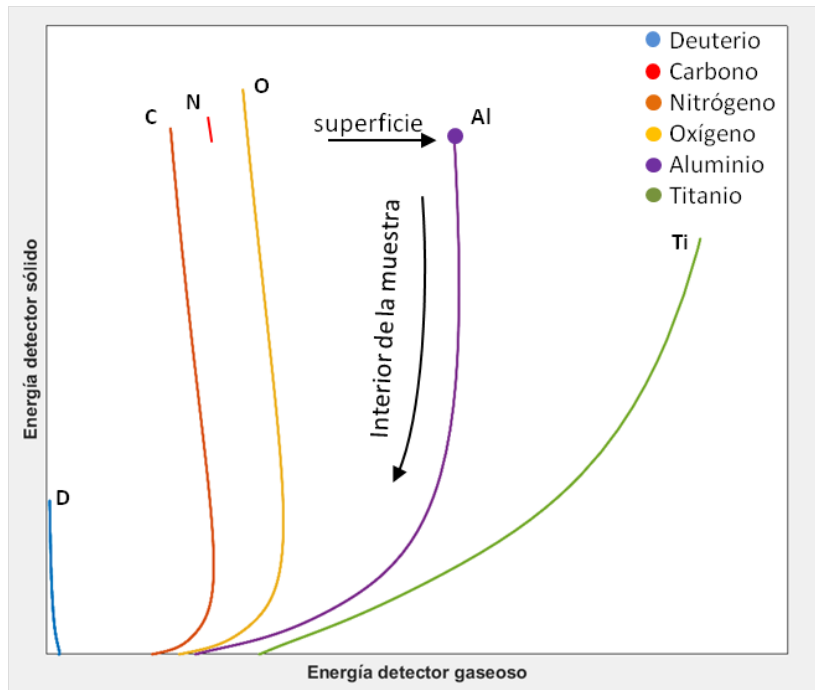


Figura 3.6: Gráfico « ΔE - E_s » simulado para iones de D, C, N, O, Al y Ti.

poco la curva, entendiendo que ese elemento se encuentra solamente en el superficie. El comportamiento de la pendiente de la curvas para los distintos elementos se explica debido a que la energía depositada en el detector gaseoso (ΔE) aumenta conforme aumenta «Z», como hemos visto en el capítulo 2. Es por eso que, elementos como C, N y O tienen un comportamiento casi constante en el valor de ΔE para distintos valores de energía total, mientras que para el Al o el Ti, la pérdida de energía en el detector gaseoso es significativamente mayor.

En lo que respecta al sistema de adquisición de datos, en este trabajo se empleó un multicanal digitalizador perteneciente a la firma CAEN, modelo TNT-N1728, el cual incluye un programa de configuración, TUC [15, 87]. En la figura 3.7 se muestra la configuración del arreglo experimental utilizado.

Las características constructivas y de funcionamiento de ambos detectores se encuentran detalladas en [24]. En lo que respecta al sistema de adquisición, cada detector

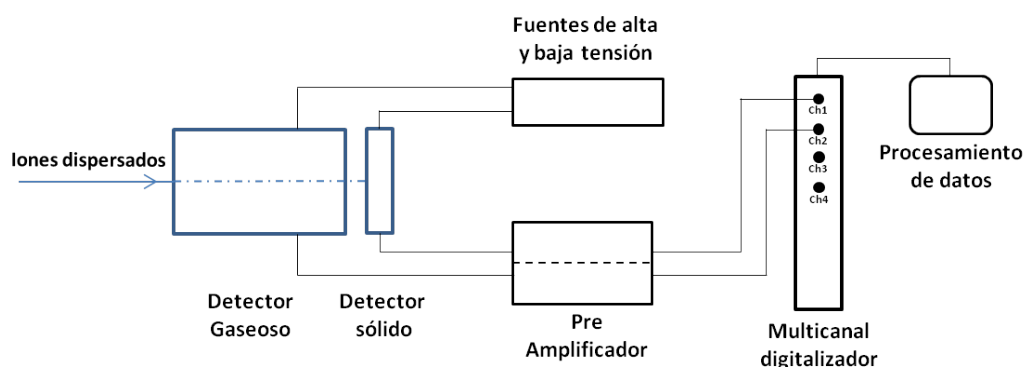


Figura 3.7: Esquema del arreglo experimental para la adquisición de datos.

dispone de una salida analógica la cual alimenta a los pre amplificadores, para luego ingresar a la placa TNT-N1728, en donde la señal analógica es digitalizada [15, 87]. Particularmente, esta placa dispone de un máximo de cuatro entradas, de los cuales solo se han usado dos en este trabajo, uno para cada detector. De esta forma, la parametrización de cada entrada y la adquisición de los datos se lleva a cabo de manera independiente. Sin embargo, el módulo de adquisición dispone de un reloj interno que corre para todos los canales simultáneamente. El formato básico de la información de salida contiene 3 columnas. La primera columna indica el número de entrada que da origen a la señal, mientras que la segunda columna indica el tiempo a la cual ocurrió el evento. Por último, se indica el grado de intensidad de la señal, ubicando dicho evento en un canal determinado, de los 32000 disponibles.

El procesamiento de los datos adquiridos se realizó a través de un código programado en MATLAB. Básicamente, el objetivo del algoritmo consiste en obtener los pares de señales que ambos detectores generan y que se encuentren en coincidencia temporal. El script del programa se encuentra en el Anexo I del presente trabajo.

Capítulo 4

Fabricación y caracterización de películas de TiD_2

El principal objetivo de este trabajo consiste en la fabricación y caracterización de muestras de TiD_2 , con el fin de obtener las condiciones experimentales óptimas que garanticen maximizar la carga de deuterio en una película de titanio. En tal sentido, conocer y entender los métodos de generación de películas delgadas de titanio, así como los mecanismos de reacción que gobiernan la formación de hidruros, nos dará las pautas que nos guiarán hacia el diseño del arreglo experimental necesario. En el presente capítulo, hablaremos sobre los métodos de fabricación de películas delgadas de titanio así como la generación del compuesto TiD_2 . Luego, pasaremos al diseño y armado del arreglo experimental, para finalmente mostrar los resultados obtenidos mediante la caracterización de las muestras fabricadas.

4.1. Fabricación de películas delgadas de titanio sobre sustratos de cobre y aluminio.

La fabricación de películas delgadas de titanio sobre un sustrato determinado, constituye un paso crítico en la fabricación de BPN de TiD_2 . El éxito de la fabricación de estos depósitos radica en obtener un material homogéneamente distribuido a lo largo del sustrato, con la adherencia suficiente, tal que, la película se mantenga estable a lo largo de los distintos pasos de fabricación y luego, bajo condiciones de operación.

El método conocido como Physical Vapor Deposition (PVD), fue la técnica seleccionada para la fabricación de depósitos de Ti, ya que presenta la versatilidad operativa necesaria, como veremos más adelante [81].

El equipo de deposición de películas consiste, básicamente, en un crisol donde se ubica el material a evaporar, el cual a su vez, dispone de un cañón de electrones que suministra la potencia necesaria para lograr la evaporación de este material. El material soporte de la película, llamado sustrato, se ubicará a una distancia determinada por arriba del crisol, de manera de recibir los vapores metálicos que irán generando la película deseada.

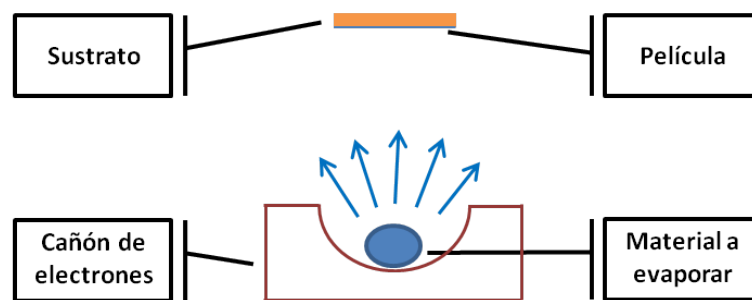


Figura 4.1: Esquema básico de formación de películas por el método PVD

4.2. Métodos de fabricación de películas delgadas de TiD_2 .

Los métodos de fabricación de blancos de producción de neutrones de TiD_2 reportados en la bibliografía son:

- Absorción de $\text{D}_{2(g)}$
- Atmósfera reactiva de $\text{D}_{2(g)}$
- BPN de titanio auto-generados (titanium drive-in target)
- Electrólisis

A continuación, daremos una breve descripción de cada uno de los métodos.

Absorción de $D_{2(g)}$

El método de absorción, consiste básicamente en poner en contacto una película de Ti con gas deuterio [13, 44, 66, 73, 76]. Es el método más conocido dentro de las técnicas de fabricación de BPN de titanio deuterado (o tritiado), a su vez, es el método más usual empleado en los estudios de cinética y termodinámica de hidruración de polvos y películas de titanio con cualquier isótopo del hidrógeno [1, 26, 28, 46, 70]. La sencillez del método, lo hace muy accesible a cualquier equipamiento estándar de laboratorio que disponga tecnología para la fabricación de películas delgadas, tal como PVD (Physical Vapor Deposition), Sputtering o cualquier variación de ellos.

Atmósfera reactiva de $D_{2(g)}$

El método de generación de películas de hidruros en atmósfera reactiva, consiste en generar el hidruro durante la evaporación del Ti, depositándose directamente el compuesto TiD_2 [22]. Dada esta característica, la técnica exige que la generación de la película delgada se deba hacer en una atmósfera de deuterio (o de cualquier isótopo de hidrógeno), promoviendo la reacción de hidruración entre el gas y el vapor del metal. Cabe mencionar que en estos casos, la presión del gas no debe ser superior a la presión admisible de funcionamiento del sistema de evaporación. Por ejemplo, para el equipo que se dispone en nuestro laboratorio, el cañón de electrones dispone de un enclavamiento de seguridad por presión, el cual se encuentra limitado a 0,1 Pa. El objetivo es proteger al filamento productor de electrones.

BPN de titanio auto-generados

Existe una propuesta alternativa en la fabricación de BPN de titanio deuterado para aquellos blancos en los que se desee llevar adelante la reacción $D(d,n)$, denominada BPN auto-generados (drive-in target) [47]. El mismo consiste en disponer de una película o un macizo de Ti, el cual será implantado con iones de deuterio del mismo haz que luego

inducirá la reacción nuclear. En este caso, y tal como comenta el autor citado, solo se ha logrado obtener un 10 % de la producción de neutrones comparado con los obtenidos si se partiera de un blanco puro de TiD_2 . Queda claro que esta técnica de fabricación queda restringida a laboratorios que dispongan de las instalaciones apropiadas para la generación de neutrones.

Electrólisis

En el caso de la generación de hidruros de titanio a través de la electrólisis [101], el mismo no ha sido un método reportado específicamente para la fabricación de BPN, sino que este caso se encuentra destinado al tratamiento superficial de implantes de titanio para piezas dentales. Lo interesante de la técnica, es que logra obtener una película de hidruro de hasta $13\ \mu\text{m}$ de espesor, utilizando a la pieza de Ti como cátodo de una celda electrolítica en un baño de ácido oxálico ($C_2H_2O_4$), tartárico ($C_4H_6O_6$) y acético (CH_3COOH). En este caso, la hidrólisis de los ácidos hidrogenados conduce a la formación de un hidruro del tipo TiH_2 . Sin embargo, en nuestro caso, se requeriría que las especies ácidas se encuentren bajo la formas deuteradas, con el fin de obtener la forma química TiD_2 .

En base a lo expuesto, hemos decidido iniciar los ensayos de generación de películas de titanio deuterado mediante la técnica de absorción, dado que es el método para el cual más bibliografía se ha reportado, tanto desde el punto de vista de la fabricación de BPN de TiD_2 , como de los estudios de la cinética y termodinámica de la reacción. La disponibilidad del equipamiento para la generación de películas delgadas, sumada a la capacidad para la producción de gas deuterio, hacen que este método sea el más accesible para nuestros objetivos.

4.2.1. Fabricación de películas delgadas de TiD_2 por el método de absorción. Mecanismos de reacción.

Los elementos de transición del grupo IV, tales como el Ti, tienen la capacidad de absorber cantidades considerables de hidrógeno (o cualquier isótopo del mismo) para formar los llamados hidruros binarios. En nuestro caso particular, la reacción de la ecuación 4.1 muestra la formación de $TiD_{2(s)}$ a partir de titanio sólido y deuterio gaseoso.



La entalpía de formación (ΔH_f) es de aproximadamente -160 kJ/mol, esto implica que, por un lado estamos frente a un metal con gran capacidad para absorber hidrógeno, promoviendo la formación del hidruro correspondiente, y por otro, al tener valores menores que muchos de los hidruros conocidos (AlH_3 , VH_2 o MgH_2), estamos frente a un compuesto el cual requiere mayor temperatura para dar inicio a la descomposición (reacción reversible). Esto da una idea de la estabilidad térmica del compuesto [22, 80].

Por otro lado, el Ti y el H (D,T) tienen la capacidad de formar una solución sólida intersticial para bajas concentraciones de hidrógeno en la denominada fase α (hcp), tal como muestra el diagrama de fases de la figura 4.2. Esta fase, se encuentra estable hasta una concentración de 7,9 %at. de H en Ti, entre temperatura ambiente y 319°C. A medida que aumenta la concentración de H, encontramos una zona de equilibrio entre la fase α (hcp) y la denominada fase δ . Esta última, presenta una estructura cristalina cúbica centrada en las caras (fcc), tipo CaF_2 , donde la transformación $\alpha \rightarrow \delta$ se completa en un rango de concentración de H entre 51 %at. y 59 %at., según la temperatura [22]. A partir de ese momento, podemos encontrar a la fase δ como una fase simple, en una relación H:Ti que puede ir desde 1,5 a 2,0. Cabe mencionar que

para temperaturas inferiores a los 37°C y concentraciones de H en Ti igual a 66 %at. (H:Ti=2,0), se presenta una nueva fase denominada ϵ , con celda cristalográfica tipo tetragonal centrada en las caras (fct). Esta última, es el resultado de una transición de fases en estado sólido $\delta \leftrightarrow \epsilon$.

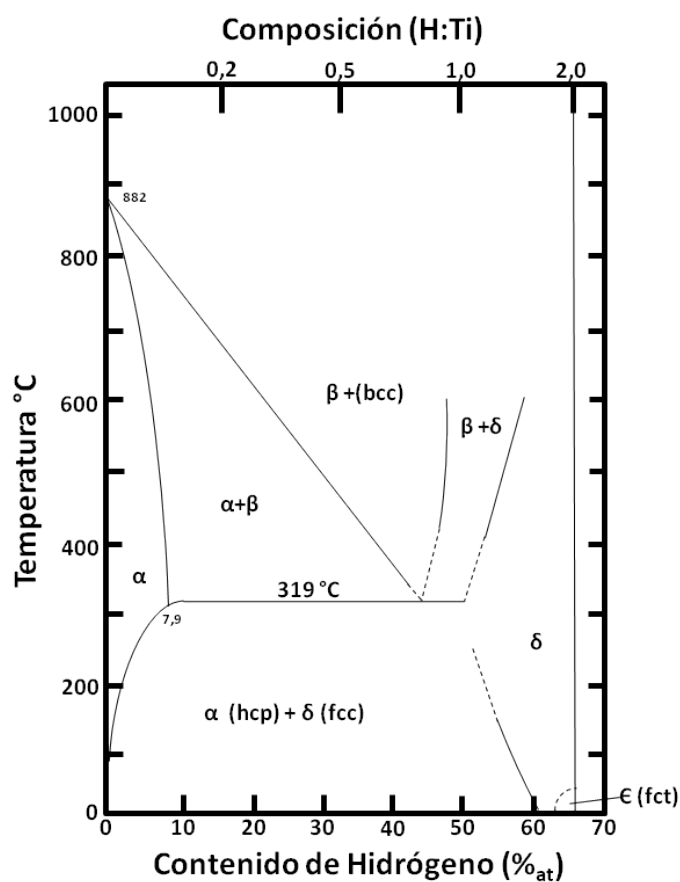


Figura 4.2: Diagrama de fases del sistema Ti-H.

En el cuadro 4.1 se resume la transformación de las distintas fases cristalográficas junto con la composición alcanzada de H en Ti y la fórmula química del hidruro asociado a temperatura ambiente.

Mecanismo de reacción de hidruros en películas de Ti.

B. Kasemo et al. en su trabajo «The kinetics of hydrogen interaction with TiH_x

Concentración de H (%at.)	0,0 - 0,1	0,1 - 59	59 - 66	66 - 67*
Fase cristalográfica	α	$\alpha \rightarrow \delta$	δ	$\delta \rightarrow \epsilon$
Celda cristalina	hcp	hcp - fcc	fcc	fct
Fórmula química	$TiH_{0,00-0,01}$	$TiH_{0,01-1,5}$	$TiH_{1,5-1,94}$	$TiH_{1,95-2,0}$

Tabla 4.1: Transformación de fases del sistema Ti-H a temperatura ambiente.

films» [46] expone un modelo sobre el mecanismo de reacción para la hidruración de una película delgada de Ti por el método de absorción. Una película de Ti puro expuesta a una atmósfera de hidrógeno, o cualquiera de sus isótopos, resulta en una absorción disociativa en la capa más externa de la película, en el cual una molécula de H_2 se fracciona en sus dos átomos de H. Luego, prosigue el transporte de cada uno de los átomos de H al interior del material, en donde se lleva a cabo la reacción de hidruración. De esta forma, se va generando un frente de reacción que avanza hacia el interior de la película. En este punto, los átomos de H deben transportarse a través de la capa de hidruro para luego llegar al Ti sin reaccionar. En el esquema de la figura 4.3 se puede apreciar el mecanismo descrito.

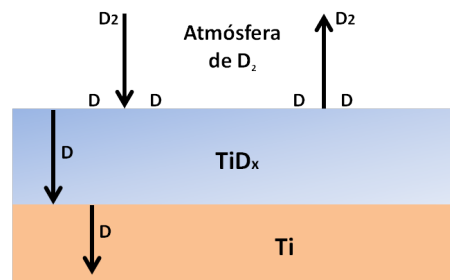


Figura 4.3: Esquema del mecanismo de formación de hidruro a lo largo de una película de titanio [46].

Asimismo, M.C. Burrell [13], afirma que la tasa de reacción está controlada por la difusión de los átomos de hidrógeno disociados en la superficie del material, destacando que en la superficie del hidruro formado existe una cantidad importante de hidrógeno absorbido, así como de H disociado, en concentraciones súper saturadas. Esto provoca que exista un flujo de gas, en el equilibrio, que sale desde la superficie al entorno.

B. Kasemo concluye que la tasa de hidruración queda determinada por el número de sitios disponibles para la disociación del H_2 , los cuales están fuertemente correlacionados con la presión del sistema. Asimismo, debido a la naturaleza difusiva de los átomos de H en el material, ambos autores afirman que la hidruración en películas delgadas tiene una fuerte dependencia con el tiempo y con la temperatura de sustrato.

Las trabajos publicados referidos a la fabricación de BPN de titanio deuterado, muestran condiciones de temperatura, presión y tiempo muy dispares entre si. Por ejemplo, C. Monnin et al. [73] llevó a cabo la fabricación de películas delgadas de Ti para luego realizar la deuterización a 1.10^4 Pa y 420°C . La mayor relación H:Ti alcanzada, según lo reportado, fue de 1,43. En el trabajo «Production and characterization of thin TiT_x and TiD_x targets», C.R. Brune et al. [12], genera un film de titanio deuterado por el método de absorción bajo una presión de gas deuterio igual a 200 Pa y una temperatura de sustrato de 200°C . El autor informa que una de las pruebas realizadas arrojaban diferencias en la relación H:Ti en puntos distantes de un mismo sustrato. Dicha inhomogeneidad fue resuelta al aumentar el tiempo de reacción, obteniendo una relación H:Ti uniforme e igual a 1,5. Por otro lado, Greene et al [30], hidrura folias comerciales de titanio bajo una atmósfera de hidrógeno con una presión de $1,3.10^4$ Pa y 350°C de temperatura de sustrato durante 2 horas. Bajo estas condiciones, afirma que la estequiometría alcanzada es TiH_2 . En la tabla 4.2 se resume la información disponible en la bibliografía correspondiente a la hidruración de películas delgadas de titanio.

Como podemos ver, los tres parámetros más relevantes en la hidruración de películas delgadas: temperatura de sustrato, presión de gas y el tiempo de reacción, presentan valores dispares entre autores, no pudiendo obtenerse una correlación concreta con la composición del hidruro.

Autor	Espesor película (μ)	T_s ($^{\circ}C$)	P_{gas} (Pa)	t (horas)	H:Ti
Kasemo et al	0,08	Amb	$1,3 \cdot 10^{-4}$	0,6	$\approx 2,0:1$
Burrel et al	0,10	Amb	$1,0 \cdot 10^{-3}$	0,5	$\approx 2,0:1$
Monnin et al	-	420	$1,0 \cdot 10^4$	0,5	1,4:1
Brune et al	0,05	400	$2,0 \cdot 10^2$	1,5	1,5:1
Greene et al	0,35	350	$1,3 \cdot 10^4$	2,0	$\approx 2,0:1$

Tabla 4.2: Condiciones experimentales en la hidruración de películas delgadas de titanio.

4.2.2. Efecto de contaminantes.

Los casos estudiados consideran que la película no posee contaminantes tales como gases o sólidos. Sin embargo, lograr condiciones de alta pureza no resulta trivial, por lo que conocer y entender la influencia de los mismos, es una parte importante en el control de la reacción. Kasemo y Torqvist [13, 46] demostraron que el óxido superficial en una película de Ti produce un efecto de pasivado ante la hidruración, producto de una drástica disminución en la absorción disociativa del hidrógeno. Sin embargo, al evaporar Ti puro sobre dicha superficie, se restablece la capacidad de la reacción, concluyendo que el óxido no es una barrera a la difusión.

Por otro lado, se conoce que la presencia de gases tales como el monóxido de carbono (CO), inhiben la capacidad de absorción de H_2 por parte de la superficie de titanio. El efecto de envenenamiento de las superficie de Ti con gases tales como H_2O , CO_2 , CH_4 , y SO_2 , también han sido reportados [35, 66].

4.2.3. Estabilidad de películas de titanio deuterado.

Una de las particularidades del hidruro de titanio, es la estabilidad térmica que presenta frente a otros hidruros binarios [1]. En tal sentido, es importante conocer el

punto de descomposición del material con el objetivo de diseñar el sistema de refrigeración tal que, la temperatura de operación del BPN sea inferior a dicho valor. Estudios de termogravimetría llevados a cabo por R. Checchetto [21] sobre películas de titanio deuterado demostraron que, a partir de los $227^{\circ}C$ y en condiciones de vacío, comienza la descomposición del hidruro, alcanzando un flujo máximo de desorción a los $290^{\circ}C$. En el trabajo se propone que los átomos de H salen de sus sitios de la red donde se encuentran contenidos, para luego comenzar un proceso de transporte por difusión a través de la película. Una vez alcanzada la superficie, se lleva a cabo la recombinación atómica de los deuterios con la posterior formación de la molécula D_2 . W. Lisowski [62] afirma además, que una película de titanio deuterado se logra descomponer completamente una vez alcanzados los $410^{\circ}C$.

4.3. Diseño del arreglo experimental.

El estudio del diseño conceptual del BPN propuesto, tal cual hemos visto en el Capítulo 2, junto a las características requeridas para la formación de películas de titanio deuterado, nos darán las herramientas necesarias para el desarrollo del arreglo experimental.

En principio, para determinar y encarar los detalles del arreglo experimental, debemos definir el proceso que nos permita obtener las muestras de TiD_2 , tal como muestra el esquema de la figura 4.4, en donde se puede apreciar el diagrama de flujo propuesto.

Como podemos ver, existen cinco grandes áreas, las cuales son:

1. Preparado de sustratos
2. Fabricación de películas de Ti
3. Sistema de calefacción y control de temperatura
4. Generación de gas deuterio

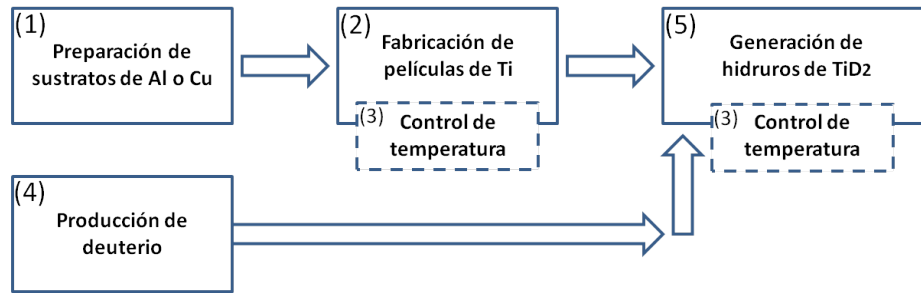


Figura 4.4: Esquema de fabricación de películas delgadas de titanio deuterado (TiD_2).

5. Inyección de gases y generación de hidruros

A continuación desarrollaremos la función y características de cada área, así como los trabajos realizados en relación al arreglo experimental.

1. Preparación de sustratos

La función del sustrato consiste en dar soporte mecánico a la película de Ti a depositar, así como disponer de un contacto físico total, tal que maximice la transferencia de calor dada la energía depositada por el haz incidente. Desde el punto de vista del diseño de un BPN, la armadura cumplirá esta función, siendo la superficie de la misma la que se utilizará a futuro como sustrato. A efectos de disponer del preparado de las muestras de TiD_2 , dado que aún no se ha decidido por una armadura en particular, se eligió al aluminio y al cobre como sustratos.

Para el sistema Cu/Ti, así como para el sistema Al/Ti, se ha encontrado en la bibliografía que uno de los parámetros más importantes para la obtención de películas homogéneas y bien adheridas, es la temperatura de sustrato [4, 20, 61, 95]. La idea consiste en la formación de compuestos en la interfaz sustrato/película, conteniendo ambos materiales. Por ejemplo, en el sistema Cu/Ti, se ha encontrado que a partir de los $150^{\circ}C$ aparecen fases intermetálicas del tipo $TiCu$ y $TiCu_3$. Por otro lado, en el sistema Al/Ti, se ha encontrado experimentalmente que para favorecer la adherencia del sistema se deberá realizar, luego de la deposición, un tratamiento térmico a $250^{\circ}C$,

durante al menos media hora. En este último caso, la alta temperatura favorece la rotura de la película protectora de óxido de aluminio que evita la interdifusión del Ti y el Al [95].

2. Sistema de fabricación de películas de Ti

El equipo utilizado para la generación de películas de titanio es una evaporadora tipo PVD (Physical Vapor Deposition) de la firma LEYBOLD, modelo UNIVEX 300. En la figura 4.5 se muestra un esquema del sistema de evaporación utilizado. Tal como podemos observar, el equipo dispone de un cañón de electrones de 3600 watts de potencia máxima, cuyo haz incide sobre el material a evaporar, en este caso titanio, el cual se ubica en el centro de un crisol refrigerado por agua. La ubicación de los sustratos donde se realiza el depósito se encuentra por sobre el crisol, siendo esta distancia variable según las necesidades. Por otro lado, mediante una microbalanza de cuarzo, el equipo permite la medición en línea del espesor de la película generada. La lectura de los valores de espesor así como de la tasa de evaporación, se pueden adquirir mediante un módulo electrónico dedicado a tal fin.

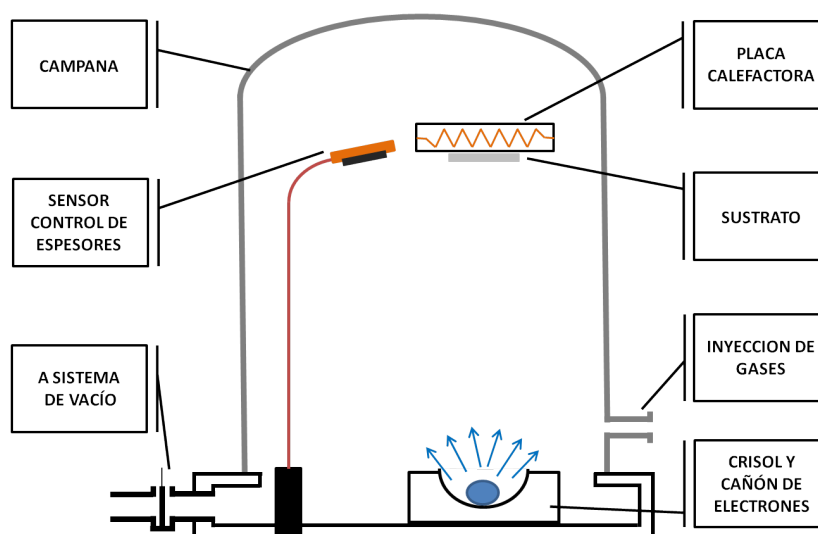


Figura 4.5: Esquema del sistema de generación de películas delgadas

3. Sistema de calefacción y control de temperatura

Una de las variables más importantes para la generación y estabilidad de películas delgadas es la temperatura del sustrato [95]. Asimismo, la calefacción de la película durante la etapa de hidruración también juega un papel fundamental, el cual promueve la generación de hidruros en el espesor buscado [13, 47, 73, 76]. Con el objetivo de tener un control preciso de la temperatura de sustrato, tanto para la etapa de fabricación de las películas delgadas, así como para la etapa de hidruración, se llevó a cabo el diseño y fabricación de un sistema de calefacción y control de temperatura.

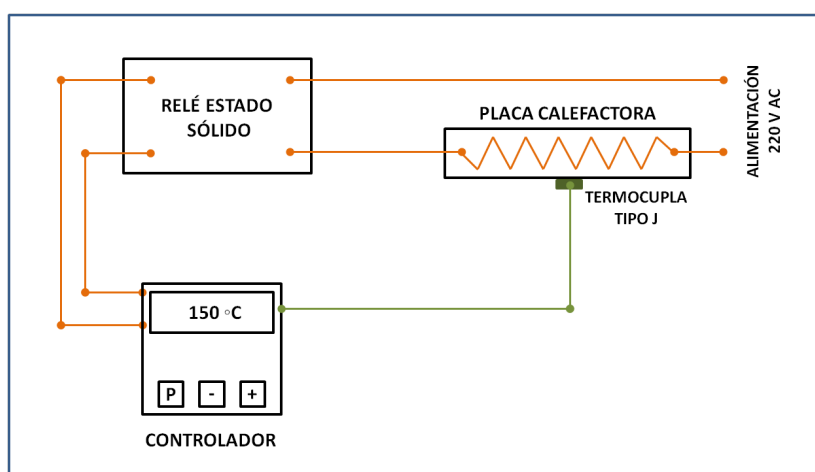


Figura 4.6: Circuito del sistema de calefacción y control de temperatura de sustratos.

Como podemos ver en el esquema 4.6, el diseño del sistema consiste en una placa calefactora integrada a un sistema de control compuesto por un módulo controlador y un relé de estado sólido. Asimismo, la retroalimentación del lazo de control se lleva a cabo mediante la medición de la temperatura alcanzada por la placa a través de una termocupla. De esta forma, una vez establecida la temperatura deseada, el módulo envía una señal al relé de estado sólido con la indicación de cerrar el circuito de la placa calefactora para alimentar la misma con 220 V. Como consecuencia del paso de corriente por la resistencia interna de la placa, la temperatura aumentará. De esta forma, la

termocupla irá registrando los valores de temperatura creciente hasta alcanzar el valor establecido, momento en el cual el módulo de control enviará una señal al relé para que este abra el circuito.

La construcción de la placa calefactora se llevó a cabo en conjunto con la empresa Diamore S.A.. Fabricada en fundición de aluminio y de base cuadrada, las dimensiones de la misma son de 10 cm de lado y 1 cm de espesor. En su interior, se encuentra una resistencia de 1000 watts de potencia, con salida a los bornes de conexión. Con el objetivo de favorecer el contacto térmico entre los sustratos y la placa, una de sus caras fue rectificada. A su vez, se incorporaron cuatro grampas, una en cada esquina, permitiendo colocar sustratos de diversos tamaños y geometrías dentro de los límites de la superficie de la placa calefactora. La medición de la temperatura se lleva a cabo mediante una termocupla tipo J, con terminación en forma de ojal, lo cual permite la sujeción de la misma en distintos puntos de la placa.



Figura 4.7: Placa calefactora de sustratos.

En lo que respecta al sistema de control de temperatura, se optó por un módulo de control de la firma NOVUS, modelo N480D-RP. En la fotografía 4.8 se puede apreciar el gabinete con la integración de los componentes descritos.



Figura 4.8: Sistema de control de temperatura de sustratos.

4. Generación de gas deuterio

La producción de gas deuterio en el laboratorio se realizó mediante la técnica de electrolisis de agua pesada (D_2O), según la siguiente reacción:



El agua pesada, proveniente de la Planta Industrial de Agua Pesada (PIAP), pertenece a la Empresa Neuquina de Servicios de Ingeniería (ENSI). En la tabla 4.3 se pueden apreciar las características físicoquímicas de la misma, así como el grado de pureza declarada.

La producción de deuterio se llevó a cabo mediante un generador de hidrógeno para laboratorio marca ICON, modelo PN LQ005. La tecnología actual de estos equipos consiste en la reacción de electrólisis mediante una celda PEM (Proton Exchange Mem-

Grado	Reactor
Concentración (% molar)	$99,82 \pm 0,01$
Peso Molar (g/mol)	20
Punto de congelamiento ($^{\circ}C$)	3,8
Punto de ebullición ($^{\circ}C$)	101,4
Características	Incolora, insípida e inodora

Tabla 4.3: Características físico-químicas del D_2O

brane) [8] y un sistema de secado de gas de salida mediante dos columnas desecadoras. La capacidad de producción de gas D_2 es de 500 ml/minuto, a una presión máxima de $4 \cdot 10^5$ Pa con una pureza de 99,99 % de D_2 , según declara el fabricante. En la imagen 4.9 se puede apreciar el equipo y la garrafa de almacenamiento de D_2 en operación.



Figura 4.9: Hidrolizador de agua pesada.

5. Inyección de gases y generación de TiD_2

La generación de hidruros mediante el método de absorción consiste en poner en contacto la superficie de una película de titanio puro con gas deuterio. Aprovechando las condiciones de vacío de la evaporadora donde se ha fabricado la película delgada de Ti, la idea consiste en inyectar el gas deuterio sin la necesidad de exponer la muestra a condiciones tales que pueda oxidarse o contaminarse con gases.

La inyección de gas deuterio se realizó mediante una válvula aguja marca PFEIFFER, modelo EVN 116, la cual ha sido instalada en una de las bridas de la base de la evaporadora, tal como se puede observar en la imagen 4.10. Desde la misma, y mediante un acople tipo “Te”, se acopla, además del tubo de D_2 , un tubo de gas inerte para el posterior venteo del sistema, en este caso nitrógeno (N_2). Es importante remarcar que el deuterio es un gas inflamable, por lo que el venteo del mismo se debe hacer con un gas inerte de tal forma de evitar generar una mezcla explosiva.

Por otro lado, el control de la presión del gas inyectado en la cámara se realizó mediante un manómetro absoluto tipo Bourdon marca Leybold. El mismo, permite obtener una buena lectura de la presión inyectada entre $2 \cdot 10^3$ Pa y $1 \cdot 10^5$ Pa.

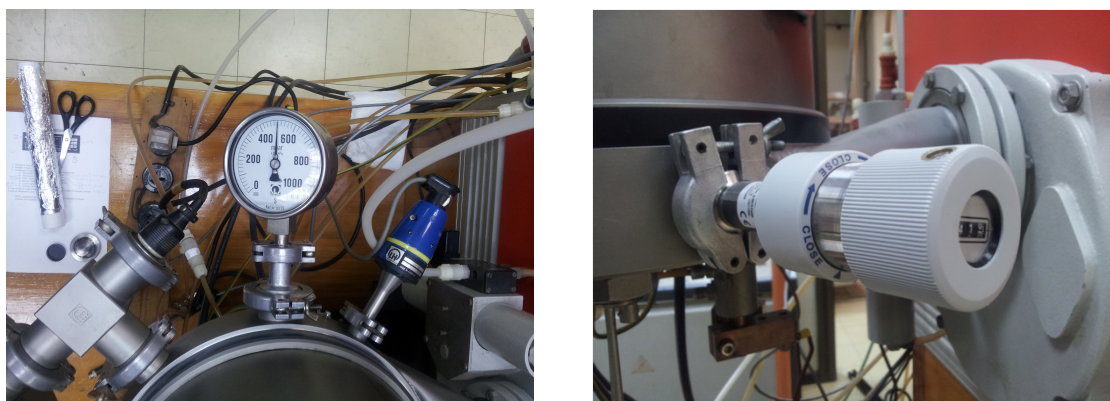


Figura 4.10: Medición de presión de gas deuterio y válvula de inyección de gases.

De esta forma, el arreglo experimental queda completo para poder generar una película de Ti sobre un sustrato adecuado, y luego sin necesidad de romper el vacío, inyectar gas deuterio para la generación del hidruro buscado. Bajo esta configuración, el arreglo experimental permite por un lado operar en un rango que va desde temperatura ambiente hasta 350°C , así como presiones de gas deuterio entre valores cercanos a $0,1\text{ Pa}$ hasta 1.10^5 Pa .

4.4. Fabricación de muestras de TiD_2 .

El principal objetivo consiste en determinar las condiciones de operación que maximicen la cantidad de deuterio dentro de la matriz de titanio generada, o dicho de otra manera, que el frente de generación de TiD_x a lo largo de la película de titanio llegue a valores de profundidad similares al espesor generado.

Como ya hemos mencionado anteriormente, las variables de operación que condicionan la carga de deuterio son:

- Preparación de sustratos
- Fabricación de películas de titanio
- Temperatura de sustrato
- Presión de gas D_2
- Tiempo

En tal sentido, todos los esfuerzos en el preparado de los sustratos, así como en el arreglo experimental, apuntan a generar las condiciones óptimas que garanticen la deuterización de las películas de Ti.

4.4.1. Preparación de sustratos.

Tal cual indica el esquema de trabajo del cuadro 4.4, el primer paso consiste en la preparación de la superficie del sustrato donde se depositará una película de Ti puro

mediante la técnica PVD. Con el fin de disponer muestras de tamaño adecuado para su posterior caracterización, se escogió una geometría cilíndrica de un diámetro no superior a los 25 mm y un espesor entre de 2 mm y 5 mm. Para ello, los sustratos fueron preparados a partir de una barra cilíndrica de aluminio de 18 mm de diámetro, de la cual se obtuvieron piezas con un espesor de 3 mm, aproximadamente. Estas dimensiones permiten ubicar y manipular las muestras en todas las técnicas de caracterización posteriores. Por otro lado, se prepararon sustratos de cobre. Los mismos fueron obtenidos de una barra de 25 mm de diámetro, efectuando también cortes de 3 mm de espesor, aproximadamente.

Cada uno de los sustratos obtenidos fueron desbastados en una pulidora de caras paralelas con papel de lija número #220. Luego, con la misma técnica y sobre una de las caras, se continuó con: #420, #620 y #1500, con el fin de proseguir a pulido espejo con paño y pasta diamantada de 6 μm y finalmente 1 μm . Los sustratos se lavaron en baño de alcohol etílico con ultrasonido, durante aproximadamente 15 minutos.

4.4.2. Fabricación de películas de Ti.

Con el objetivo de adquirir dominio sobre la técnica de deposición mediante PVD, y evaluar la adherencia del depósito en función de las principales variables, se decidió realizar algunos depósitos sobre sustratos de cobre bajo las condiciones descriptas en la tabla 4.4.

Variable	M_1	M_2	M_3	M_4	M_5
Velocidad de deposición V_d ($\text{\AA}/\text{seg}$)	10	20	40	40	40
Temperatura de sustrato T_s ($^{\circ}\text{C}$)	150	150	150	250	350
Distancia sustrato-crisol L (cm)	11	11	11	11	11

Tabla 4.4: Depósitos de Ti en Cu.

Como podemos observar, se decidió trabajar con tres temperaturas distintas de sustrato para evaluar la adherencia de las películas generadas y para aquellas cuya T_s

es de 150 °C, se modificó la velocidad media de deposición con el fin de evaluar el comportamiento del equipo a altas tasas de evaporación.

Antes de comenzar la evaporación, se debe cargar el crisol con el material a evaporar. En nuestro caso, el alambre de Ti utilizado corresponde al tipo Grado 1 (99,6 % de pureza), perteneciente a la firma RMI Titanium Company. Con el fin de eliminar el óxido superficial, así como impurezas que pueda contener, se decidió realizar un tratamiento de decapado químico mediante una mezcla de ácidos, según lo recomienda Günter Petzow, en «Metallographic Etching» [84]. Para el caso del titanio, el decapado rápido se logra sumergiendo al metal en una solución compuesta por: 10 ml de ácido fluorhídrico al 40 % (HF) + 40 ml de ácido nítrico al 68 % (HNO_3) + 50 ml de agua destilada (H_2O). Luego de llevar a cabo el decapado, el material se enjuaga en alcohol etílico. Previamente a cualquier evaporación, es importante fundir los ovillos de alambre de Ti con el fin de obtener un botón. Este proceso previo, se realiza también en el cañón de electrones del equipo PVD. La necesidad radica en que las condiciones bajo las que evapora un botón de Ti, comparado con un ovillo de alambre, son significativamente más controladas, sumado a que muchas veces se debe abrir el equipo y reacomodar el ovillo, ya que el haz de electrones no siempre logra impactar de manera correcta. En la fotografía 4.11 se muestra un ovillo de Ti en el crisol y un botón, producto de la fundición.

Una vez que se dispone de material suficiente en el crisol, se procede a la sujeción de los sustratos a la placa calefactora. Tal como se ha mencionado, la placa dispone de cuatro grampas para tal fin. Luego, se procede a la colocación de la placa dentro del equipo de PVD, tal cual muestra la fotografía 4.12.

Una vez conectada la termocupla, se cierra el sistema con la campana del equipo para iniciar la etapa de vacío. El sistema de vacío dispone de una bomba mecánica y



Figura 4.11: Preparado de un botón de Ti a partir de alambre en el cañón de electrones del equipo PVD.

una bomba turbo molecular, alcanzando luego de 3 horas de operación, una presión de $5,0 \cdot 10^{-3}$ Pa, aproximadamente.



Figura 4.12: Colocación de sustratos de cobre sobre placa calefactora (izquierda) e interior de cámara PVD con muestras evaporadas (derecha).

A medida que el vacío llega a los valores deseados, se procede a establecer la temperatura de sustrato a través del módulo de control de temperatura.

Una vez alcanzada la presión de vacío deseada, se enciende el cañón de electrones, y se comienza a realizar la fundición para dar inicio a la evaporación del titanio. La microbalanza de cuarzo, tal cual se indicó en el esquema 4.5, monitorea la tasa de evaporación, así como el espesor generado de manera simultánea a la evaporación. Ajustando la corriente del filamento del cañón de electrones, se puede modificar la tasa de evaporación.

Para el caso en que los sustratos utilizados sean de cobre, una vez alcanzado el valor deseado de espesor, se procede al corte de la potencia suministrada al cañón de electrones. Para el caso en que los sustratos sean de Al, una vez alcanzado el espesor deseado y cortada la potencia, se lleva el sistema a una temperatura igual a 250°C durante 30 minutos, con el fin de mejorar la adherencia entre la película y el sustrato.

4.4.3. Generación de TiD_2 .

Una vez obtenida la película de titanio, y sin romper vacío, se procede al ingreso de gas deuterio a la cámara del equipo PVD, tal cual se describió previamente. Recordamos que tanto la presión de gas deuterio, así como la temperatura de sustrato y el tiempo de reacción, son parámetros fundamentales para la generación de hidruros. Con el fin de estudiar como se modifica la carga de deuterio en las películas de titanio, se decidió realizar varias pruebas a distintas presiones de gas (P_{D_2}), temperatura de sustrato (T_s) y tiempo de reacción (t_r), dentro de un amplio espectro, según las limitaciones de nuestro sistema. Los distintos parámetros utilizados se describen en la tabla 4.5.

Muestra	P_{D_2} (Pa)	T_s (°C)	t_r (horas)
Cu/ TiD_x -01	$0,1 \cdot 10^5$	100	0,5
Al/ TiD_x -02	$0,1 \cdot 10^5$	100	1,0
Cu/ TiD_x -03	$0,1 \cdot 10^5$	100	2,0
Al/ TiD_x -04	$0,1 \cdot 10^5$	200	0,5
Al/ TiD_x -06	$0,1 \cdot 10^5$	200	2,0
Al/ TiD_x -07	$0,5 \cdot 10^5$	100	0,5
Al/ TiD_x -09	$0,5 \cdot 10^5$	100	2,0
Cu/ TiD_x -10	$0,5 \cdot 10^5$	200	0,5
Cu/ TiD_x -12	$0,5 \cdot 10^5$	200	2,0
Al/ TiD_x -14	$1,0 \cdot 10^5$	200	0,5
Cu/ TiD_x -13	$1,0 \cdot 10^5$	200	2,0
Al/ TiD_x -16	$1,0 \cdot 10^5$	100	0,5
Al/ TiD_x -18	$1,0 \cdot 10^5$	100	2,0

Tabla 4.5: Esquema de trabajo para la preparación de muestras de TiD_x .

4.5. Resultados experimentales.

4.5.1. Preparación de sustratos y fabricación de películas de Ti

En la imagen 4.13 se puede apreciar el resultado en la preparación de dos sustratos, uno de cobre (izquierda) y otro de aluminio (derecha), pulidos a espejo antes de su ingreso al equipo de fabricación de películas de titanio.

Con respecto a los depósitos de titanio, en la tabla 4.6, se indican los parámetros experimentales correspondientes para cada una de las muestras. Como se puede observar, la presión inicial a la cual se comenzó cada experimento se encuentra en el orden esperado, cercano a valores de $5 \cdot 10^{-3}$ Pa. A su vez, la temperatura de sustrato para las muestras M_1 , M_2 y M_3 , se pudo mantener controlada durante todo el desarrollo de la evaporación en el valor deseado (150°C), mientras que durante la deposición de las muestras M_4 y M_5 , se tuvo que anular el controlador debido a la aparición de arcos



Figura 4.13: Sustratos de cobre y aluminio pulidos a espejo.

eléctricos dentro de la campana. En más de una ocasión, estos arcos eléctricos provocaron la rotura del relé de estado sólido del módulo controlador. Este fenómeno se comenzó a presentar en los experimentos donde se deseaba utilizar una temperatura de sustrato superior a 250°C . Hasta poder encontrar una solución definitiva, se decidió sobrepasar en unos 10 grados la temperatura establecida y apagar el controlador durante el desarrollo de la evaporación. En la tabla 4.6 se indica la temperatura inicial (T_i) y la temperatura final (T_f) a la cual se han llevado a cabo los experimentos. Asimismo, se indican los valores mínimos ($V_{e,min}$) y máximos ($V_{e,max}$) de la velocidad de evaporación para cada muestra, así como el valor medio ($\bar{V}_e$) obtenido.

Muestras	P_{base} (Pa)	$T_i - T_f$ ($^{\circ}\text{C}$)	$V_{e,min} - V_{e,max}$ ($\text{\AA}/\text{s}$)	$\bar{V}_e$ ($\text{\AA}/\text{s}$)
M_1	$0,002 \pm 0,001$	150 ± 2	$(8 - 14) \pm 1$	11
M_2	$0,004 \pm 0,001$	150 ± 2	$(18 - 24) \pm 1$	21
M_3	$0,008 \pm 0,001$	150 ± 2	$(36 - 48) \pm 1$	42
M_4	$0,008 \pm 0,001$	$(260 - 184) \pm 2$	$(32 - 44) \pm 1$	38
M_5	$0,008 \pm 0,001$	$(360 - 214) \pm 2$	$(12 - 38) \pm 1$	25

Tabla 4.6: Fabricación de películas delgadas de Ti en Cu: parámetros experimentales de la evaporación.

Como vemos, el control de la velocidad de evaporación (V_e) presenta desviaciones. Una de las principales causas radica en el control manual de la corriente del cañón de

electrones, sumado a la variación del volumen por parte del botón a lo largo del experimento, promoviendo variaciones en el flujo de vapor de titanio. A modo de ejemplo, en la figura 4.14 se indica el registro de espesor (μm) versus velocidad de evaporación ($\text{\AA}/s$), para la muestra M_4 .

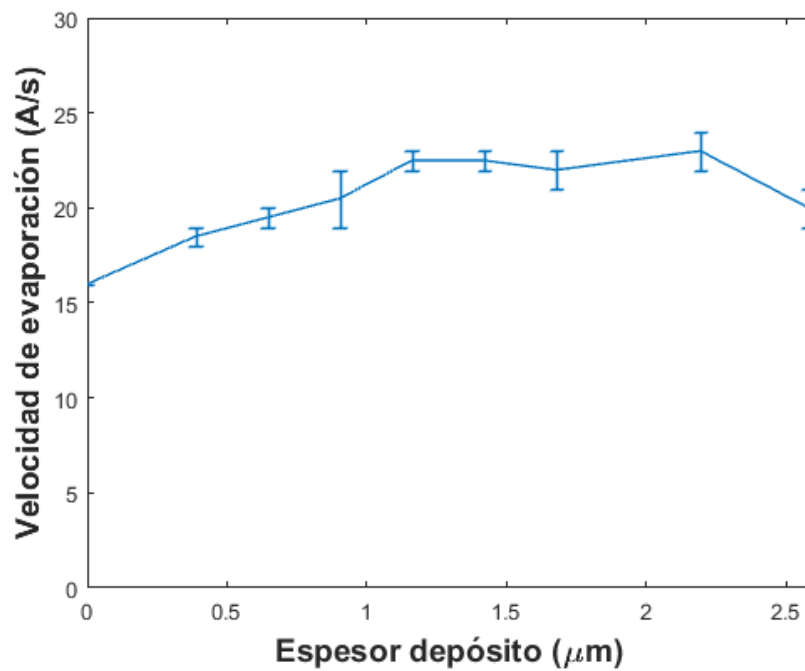


Figura 4.14: Variación de la velocidad de evaporación durante la deposición de Ti sobre un sustrato de Cu.

Durante las pruebas de fabricación de películas delgadas, se ha notado que para altas tasas de evaporación (mayores a $30 \text{ \AA}/s$), se experimentaron inestabilidades del cañón de electrones. Es decir, la presencia de arcos eléctricos en los electrodos internos de alimentación, provocando el corte de la fuente de alta tensión. Debido a esto, se dificultó poder alcanzar los valores deseados de $40 \text{ \AA}/s$.

Por otro lado, se ha logrado obtener películas bien adheridas al sustrato para todas las temperaturas elegidas. Esto significa que, ya para una temperatura de sustrato igual a $150^\circ C$, se habría generado una interfaz debida a la interdifusión del Ti y el Cu. Las pruebas de adherencia fueron realizadas mediante la técnica de la cinta (tape test) [83].

4.5.2. Caracterización de películas de Ti.

En la fotografía 4.15, se puede apreciar la primer película depositada correspondiente a la Muestra M_1 . También se realizaron cortes de las muestras con el fin de obtener imágenes del espesor de la película.

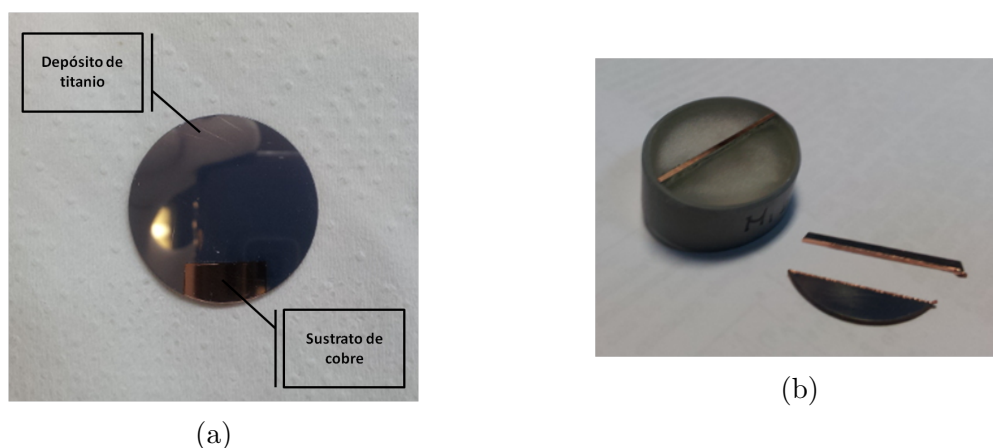


Figura 4.15: (a) Depósito de Ti sobre un sustrato de Cu mediante la técnica de PVD. (b) Corte de la Muestra M_1 para su inspección lateral.

Rugosidad superficial y espesor de película.

En la fotografía 4.16 se indican los puntos (P_i) en donde se han recogido los datos para la obtención de la rugosidad media (r_a) del depósito. Asimismo, en la zona marcada como «E», se tomó la medida del espesor mediante perfilometría óptica de la película de titanio depositada. Los resultados se pueden apreciar en la tabla 4.7, donde además se informa el espesor obtenido mediante la microbalanza de cuarzo perteneciente al equipo de PVD.

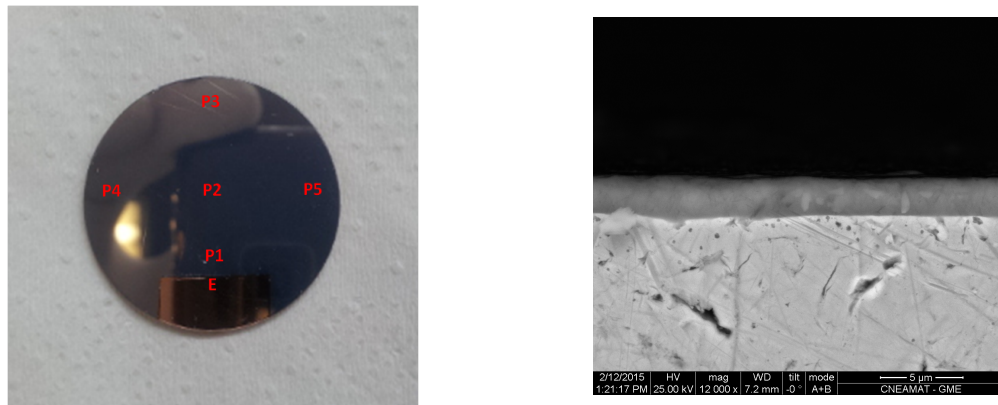


Figura 4.16: Indicación de los puntos de medición de rugosidad (P_i) y espesor de la película (E) (izquierda). Micrografías SEM de la sección transversal de la muestra M_5 (derecha)

Muestras	$\bar{T}_s$ (°C)	$\bar{V}_e$ (Å/s)	$\bar{R}_a$ (nm)	Espesor PL (μm)	Espesor MB (μm)
M_1	150 ± 2	11 ± 1	$11,09 \pm 3,50$	$1,95 \pm 0,01$	$2,10 \pm 0,01$
M_2	150 ± 2	21 ± 1	$13,80 \pm 6,00$	$2,05 \pm 0,01$	$2,16 \pm 0,01$
M_3	150 ± 2	42 ± 1	$13,60 \pm 1,00$	$1,89 \pm 0,01$	$2,03 \pm 0,01$
M_4	222 ± 2	38 ± 1	$16,90 \pm 6,00$	$2,58 \pm 0,01$	$2,26 \pm 0,01$
M_5	287 ± 2	25 ± 1	$19,30 \pm 4,00$	$1,91 \pm 0,01$	$2,07 \pm 0,01$

Tabla 4.7: Rugosidad media (R_a) y espesor de depósito de Ti por perfilometría (PL) y por microbalanza (MB).

Con respecto a la rugosidad obtenida mediante perfilometría óptica, no se ha encontrado una relación entre el valor obtenido y la velocidad promedio de evaporación. Por otro lado, confirmamos que los valores obtenidos de espesor mediante la microbalanza de cuarzo, arroja valores similares a los obtenidos mediante perfilometría óptica.

Características superficiales del depósito.

Cuando la muestra M_1 es estudiada con mayor detalle, se observaron discontinuidades en el depósito, tal como se puede apreciar en la micrografía 4.17.

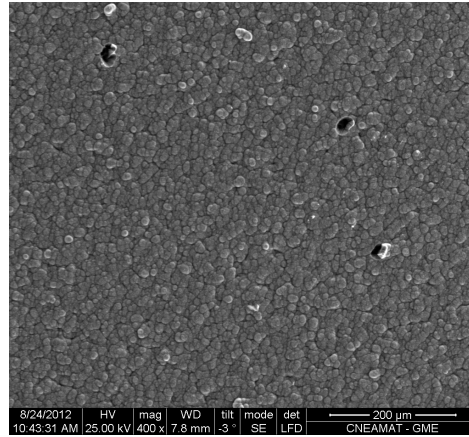
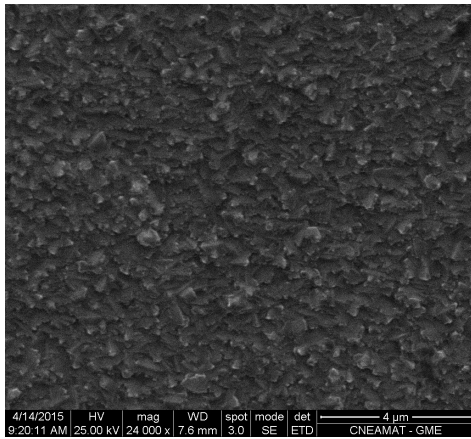
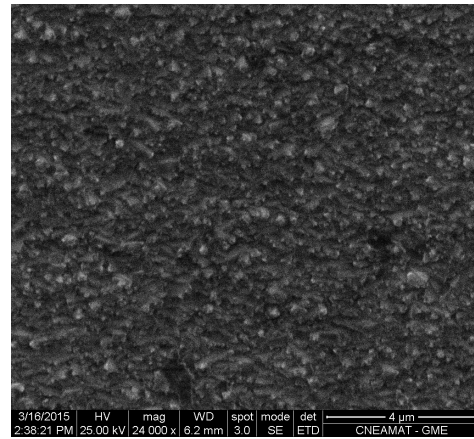


Figura 4.17: Micrografías SEM de la superficie de Titanio perteneciente a la muestra M_1 : $T_s=150^\circ\text{C}$, $\bar{V}_e=11 \text{ Å/s}$

Por otro lado, para la muestra M_3 , cuya velocidad de evaporación promedio fue de 42 Å/s , se observaron a lo largo de la superficie, algunas irregularidades en la morfología.



(a) M_2 : $T_s=150^\circ\text{C}$, $\bar{V}_e=21 \text{ Å/s}$



(b) M_3 : $T_s=150^\circ\text{C}$, $\bar{V}_e=42 \text{ Å/s}$

Figura 4.18: Micrografías SEM de la superficie de Ti depositado sobre Cu

Como resultado de la inspección realizada, las muestras M_1 y M_3 presentan discontinuidades en la superficie que podría afectar la futura estabilidad de la película ante un haz intenso de deuterones. Asimismo, hemos visto que el equipo de PVD presenta

inestabilidad para tasas de evaporación superiores a $30 \text{ \AA/s}$. En tal sentido, creemos que utilizar una velocidad de evaporación de $20 \text{ \AA/s}$, es la mejor opción.

Estructura cristalina de la película delgada.

El difractograma de la figura 4.19, realizado con una geometría por incidencia rasante, corresponde a la muestra M_4 cuyo espesor de película es de $2,58 \mu\text{m}$. En este caso, se calculó que con un ángulo de incidencia igual a 1° , lograremos poder estudiar $0,6 \mu\text{m}$ del espesor de la película.

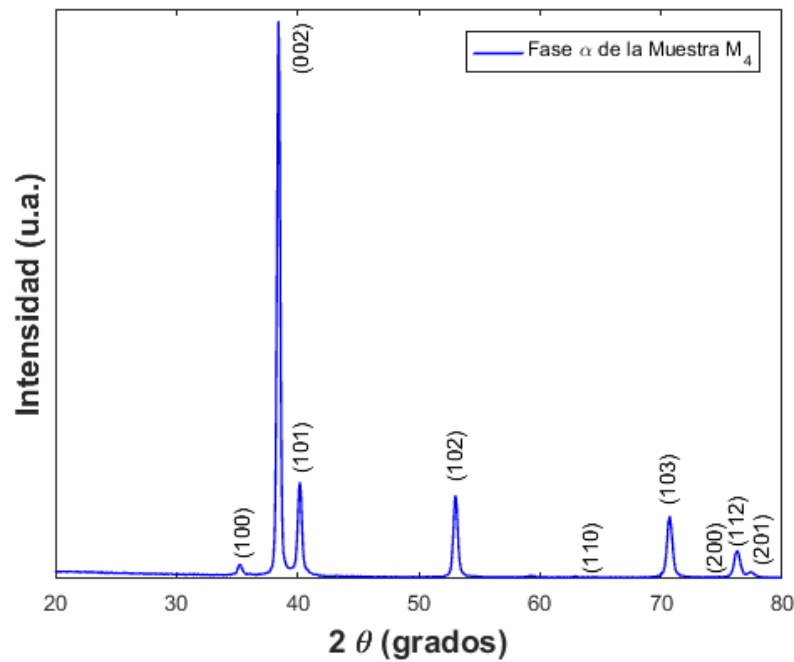


Figura 4.19: Difractograma por incidencia rasante de la muestra M_4 .

La indexación de los picos arroja que los mismos corresponden a la fase α del titanio, es decir, a una estructura tipo HCP. Sin embargo, se observó cierto grado de textura en la película, debido a la diferencia en la relación de intensidad de las reflexiones (100), (002) y (101) y dada las ausencias de las reflexiones (110) y (200).

4.5.3. Generación de películas de TiD_2 .

En el cuadro 4.8 se indican los parámetros experimentales de la fabricación de las muestras de titanio deuterado. La primera etapa del proceso consiste en la fabricación de la película de titanio, según la experiencia lograda, como hemos comentado. En tal sentido, la velocidad de evaporación se ha logrado mantener en valores que oscilaron entre $20 \text{ \AA/s}$ y $25 \text{ \AA/s}$. Por otro lado, la temperatura durante la generación de la película, se cambió según el sustrato a evaporar, para el sistema Cu/Ti se mantuvo en 150°C , mientras que para sustratos de aluminio, en 250°C .

En lo que respecta a la deuteración, las primeras pruebas no fueron satisfactorias, ya que durante el ingreso de gas deuterio se produjo un arco eléctrico en la placa calefactora, perdiendo el control de temperatura de sustrato. Este problema se resolvió mediante la mejora en la aislación de los bornes de la placa. La muestra Al/ TiD_x _19, corresponde a este caso. Luego, en la mayoría de los casos se ha logrado cumplir con las condiciones planeadas de presión de gas deuterio, tiempo y temperatura de sustrato durante la generación del hidruro.

Muestra	$\bar{T}_s$ (°C)	Presión base (Pa)	Distancia L (cm)	$\bar{V}_e$ (Å/s)	espesor (μm)	P_{D_2} (Pa)	T_s (°C)	t_r (horas)
Cu/ TiD_x -01	150 ± 2	0,004 ± 0,001	12	24 ± 1	0,65 ± 0,01	0,1.10 ⁵ ± 5,0.10 ³	100 ± 2	0,5
Al/ TiD_x -02	250 ± 2	0,004 ± 0,001	12	25 ± 1	0,60 ± 0,01	0,1.10 ⁵ ± 5,0.10 ³	100 ± 2	1,0
Cu/ TiD_x -03	150 ± 2	0,005 ± 0,001	12	24 ± 1	1,02 ± 0,01	0,1.10 ⁵ ± 5,0.10 ³	100 ± 2	2,0
Al/ TiD_x -04	250 ± 2	0,005 ± 0,001	12	20 ± 1	1,20 ± 0,01	0,1.10 ⁵ ± 5,0.10 ³	200 ± 2	0,5
Al/ TiD_x -06	250 ± 2	0,007 ± 0,001	12	25 ± 1	1,88 ± 0,01	0,1.10 ⁵ ± 5,0.10 ³	200 ± 2	2,0
Al/ TiD_x -07	250 ± 2	0,006 ± 0,001	12	20 ± 1	0,87 ± 0,01	0,5.10 ⁵ ± 5,0.10 ³	100 ± 2	0,5
Al/ TiD_x -09	250 ± 2	0,008 ± 0,001	12	20 ± 1	1,40 ± 0,01	0,5.10 ⁵ ± 5,0.10 ³	100 ± 2	2,0
Cu/ TiD_x -10	150 ± 2	0,008 ± 0,001	12	24 ± 1	1,06 ± 0,01	0,5.10 ⁵ ± 5,0.10 ³	200 ± 2	0,5
Cu/ TiD_x -12	150 ± 2	0,005 ± 0,001	12	24 ± 1	0,92 ± 0,01	0,5.10 ⁵ ± 5,0.10 ³	200 ± 2	2,0
Al/ TiD_x -16	250 ± 2	0,008 ± 0,001	12	26 ± 1	1,99 ± 0,01	1,0.10 ⁵ ± 5,0.10 ³	100 ± 2	0,5
Al/ TiD_x -18	250 ± 2	0,006 ± 0,001	12	25 ± 1	1,99 ± 0,01	1,0.10 ⁵ ± 5,0.10 ³	100 ± 2	2,0
Al/ TiD_x -14	215 ± 2	0,004 ± 0,001	12	20 ± 1	1,19 ± 0,01	1,0.10 ⁵ ± 5,0.10 ³	200 ± 2	0,5
Cu/ TiD_x -13	150 ± 2	0,006 ± 0,001	12	24 ± 1	1,41 ± 0,01	1,0.10 ⁵ ± 5,0.10 ³	200 ± 2	2,0
Al/ TiD_x -19	250 ± 2	0,004 ± 0,001	12	20 ± 1	1,40 ± 0,01	1,0.10 ⁵ ± 5,0.10 ³	—	1,0
Al/ TiD_x -20	250 ± 2	0,006 ± 0,001	12	24 ± 1	1,41 ± 0,01	—	100 ± 2	0,0

Tabla 4.8: Parámetros experimentales de fabricación de películas de titanio deuterado.

4.5.4. Caracterización de películas de TiD_2 .

Espectroscopía de iones dispersados elásticamente (ERDA).

El montaje del arreglo experimental destinado a la técnica ERDA se realizó en la cámara EDRA (estudios de daño por radiación con aceleradores) ubicada en la sala «C» del acelerador Tandem. En la fotografía 4.20 podemos ver el arreglo experimental de la técnica ERDA por reflexión en el momento de la alineación de muestras a un ángulo de 40° . En «1», se encuentra ubicado un láser en la misma dirección y sentido que el haz de proyectiles proveniente del acelerador Tandem. El mismo, impacta sobre el porta muestras «2», para reflejarse e impactar sobre la ventana de Maylar del detector gaseoso («3»). En la imagen 4.21 se puede ver una vista detallada del porta muestras con dos muestras de titanio deuterado sobre aluminio. Asimismo, se puede ver la pantalla de fósforo, la cual se utilizó para el enfoque del haz de iones.

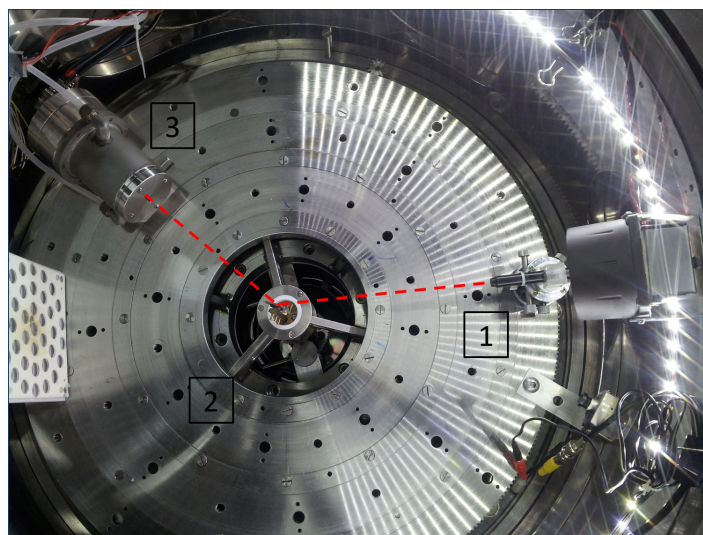


Figura 4.20: Arreglo experimental de la técnica ERDA en la cámara de irradiación EDRA del acelerador Tandem. Vista general.

Se usó yodo a 100 MeV como proyectil, ya que el mismo, debido a su alto número atómico, es capaz de expulsar del blanco tanto al deuterio como al titanio.

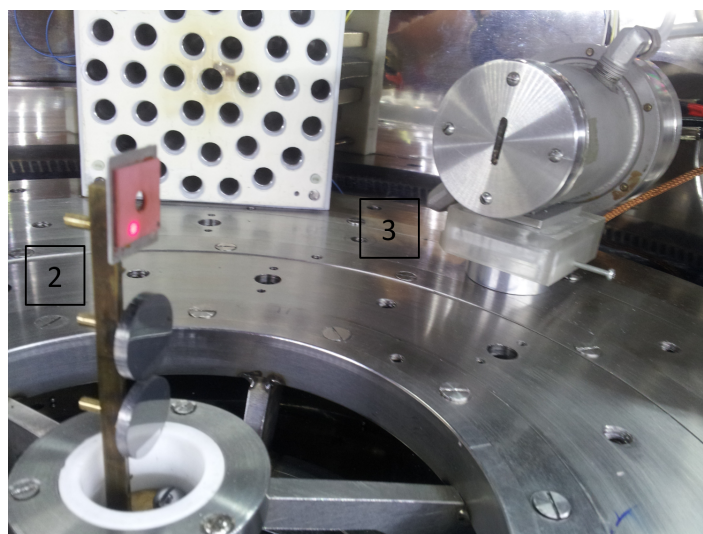


Figura 4.21: Arreglo experimental de la técnica ERDA en la cámara de irradiación EDRA del acelerador TANDAR. Detalle del blanco y detector gaseoso.

Una de las principales tareas consiste en el ajuste de los parámetros de la placa multicanal digitalizadora. Tal como habíamos comentado en el Capítulo 3, la misma cumple la función de transformar una señal analógica en una señal digital, para luego alimentar el multicanal incorporado. Este paso es crítico, ya que el objetivo es poder detectar dos señales en un amplio rango de energía. Es decir, los iones de titanio recibidos llegaran al sistema de detección con mucha mayor energía que los iones de deuterio.

Con el fin de poder llevar a cabo la correcta configuración de la placa multicanal, se utilizaron blancos calibradores de elementos conocidos. En este caso, se utilizó un blanco de diamante sintético, el cual contiene carbono e hidrógeno, así como un blanco calibrador de nitruro de titanio.

Los datos adquiridos en cada experimento son procesado mediante el código Matlab, programado especialmente para esta tesis. El mismo, tiene por objetivo hallar los pares de energía del detector sólido y del detector gaseoso que se encuentran en coincidencia temporal, para luego graficar los resultados de este análisis en un gráfico $\Delta E-E_s$. En la

figura 4.22 se muestra el resultado de la calibración del sistema.

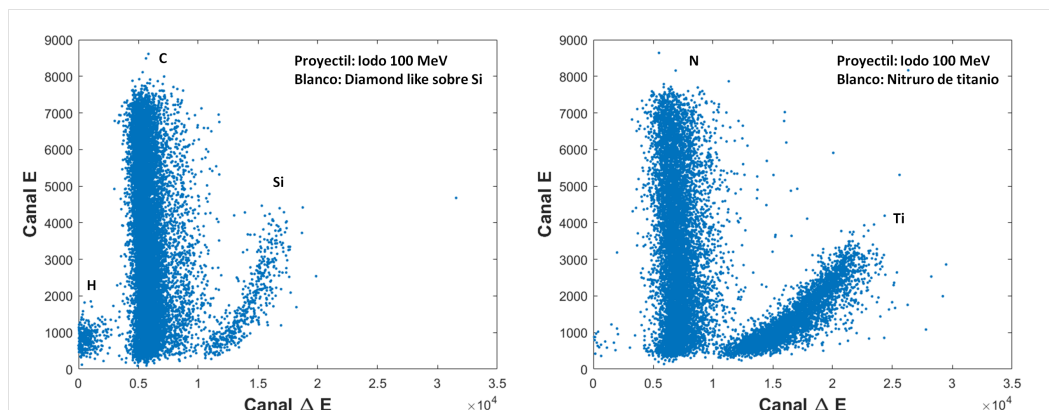


Figura 4.22: Resultado de la calibración del multicanal digitalizador. Detección de iones de H y iones de Ti bajo la misma configuración.

En la figura de la izquierda, podemos observar los resultados de dispersión de H y C para una muestra de diamante sintético (diamond-like), en donde además se detecta la presencia de Si, perteneciente al sustrato del depósito. Por otro lado, en la figura de la derecha, se presenta el resultado para un blanco de nitruro de titanio, donde podemos apreciar la presencia del N y Ti, además de muy pocas cuentas de H.

Una vez asegurada la correcta parametrización de la placa digitalizadora, se procedió a realizar el experimento de dispersión con las muestras de titanio deuterado. A continuación, y a modo de ejemplo, en la figura 4.23, se presentan dos gráficos ΔE - E_s . Las figuras se han ordenado de menor contenido relativo a mayor contenido relativo de deuterio en relación al titanio, correspondientes a las muestras Cu/TiD_{x-01} y Al/TiD_{x-14} .

Los iones de deuterio detectados se puede apreciar a bajos canales de ΔE , ya que el deuterio por su bajo número atómico, deposita muy poca energía en el detector gaseoso. Asimismo, en el canal E_s , vemos que comparado con el hidrógeno del blanco calibrador (figura 4.22), se encuentra ubicado al doble de canales. Esto se explica debido a que el

D tiene practicante el doble de masa que el H, por lo tanto, la energía de dispersión es el doble. Por otro lado, notamos la presencia de los elementos C y O, en ambas muestras. Finalmente el titanio, se encuentra bien definido en la posición esperada.

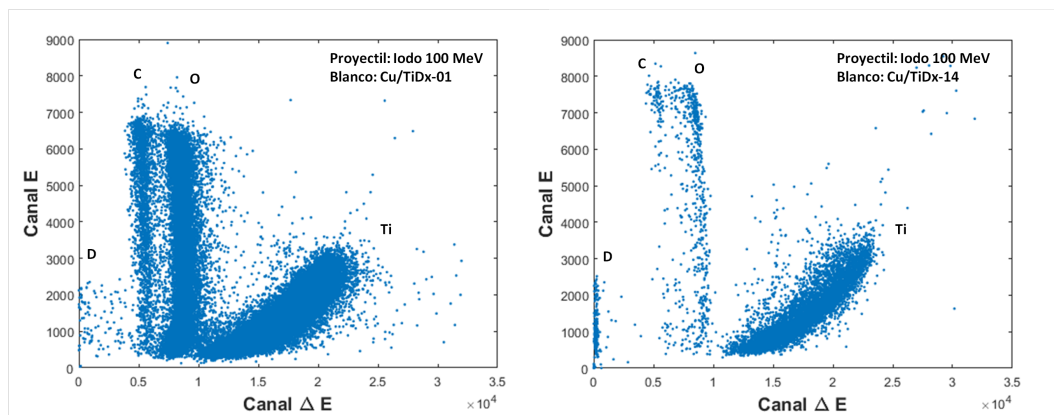


Figura 4.23: Determinación del contenido relativo de D/Ti para las muestras Cu/TiD_x-01 y Al/TiD_x-14 mediante la técnica ERDA.

Con el objetivo de ponderar las muestras de titanio deuterado en función del contenido relativo de D, se llevó a cabo el cociente de las señales provenientes de ambos elementos. En la figura 4.24, se muestra el resultado para las muestra fabricadas según las condiciones de la tabla 4.8. En principio, se observa que todas las películas estudiadas contienen deuterio. Sin embargo, existe un grupo de muestras que presenta valores medios de contenido relativo de deuterio más altos, como son las muestras Cu/TiD_x-13 , Al/TiD_x-14 y luego las muestras Al/TiD_x-18 , Al/TiD_x-07 y Cu/TiD_x-03 . El resto de las muestras presentan valores considerablemente menores.

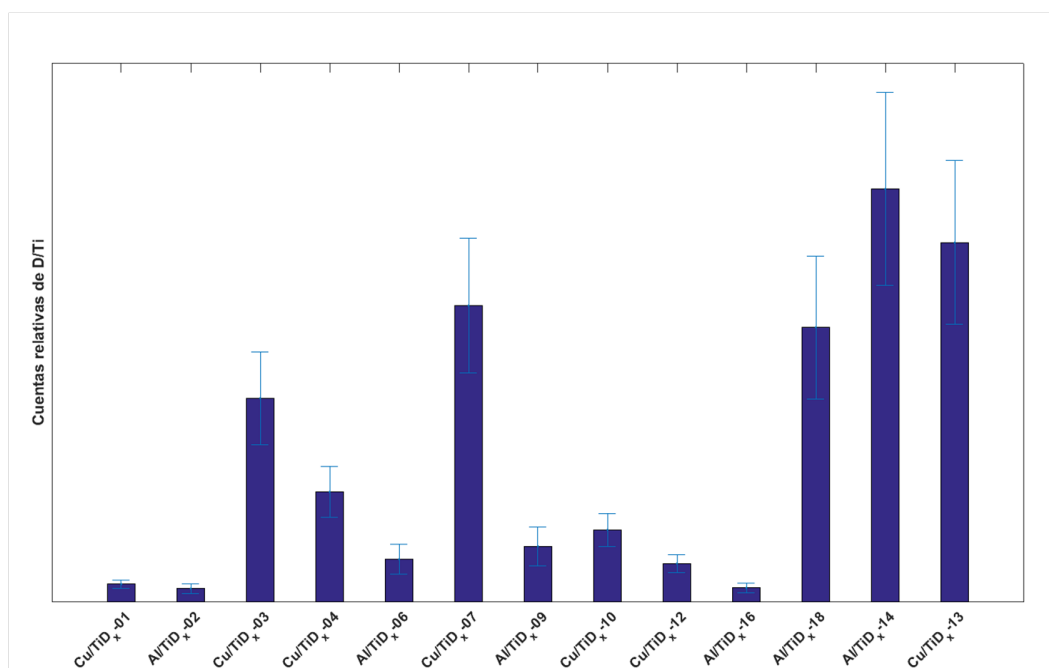


Figura 4.24: Contenido relativo de deuterio en titanio mediante la técnica ERDA.

Si analizamos la correlación entre el contenido de deuterio y las condiciones de fabricación, vemos que las muestras Cu/TiD_x-13 y Al/TiD_x-14 pertenecen al grupo de muestras fabricadas a una presión 1.10^5 Pa y a una temperatura de sustrato de 200°C. La muestra Al/TiD_x-18, pertenece al grupo de una presión de 1.10^5 Pa y una temperatura de 100°C, bajo un tiempo de 2,0 horas. Sin embargo, la muestra Al/TiD_x-16 perteneciente al mismo grupo, pero cuyo tiempo de reacción fue de 0,5 hora, presenta valores de contenido de deuterio muy inferiores. Una situación similar ocurre con la muestra Cu/TiD_x-3 ($P_{D_2}=0,1.10^5$ Pa y $T_s=100^\circ\text{C}$) para un tiempo de reacción de 2 horas. La muestra Al/TiD_x-07, sin embargo, no sigue la misma tendencia, ya que la misma a un tiempo de reacción de 0,5 horas presenta valores mayores en el contenido de deuterio que la muestra Al/TiD_x-09, a las mismas condiciones, pero a tiempo de reacción de 2 horas.

Espectroscopia de Ablación Inducida por Láser (LIBS).

Si bien en la bibliografía se presentan trabajos de aplicación de la técnica de LIBS en materiales con deuterio [33, 39], el grupo de trabajo local nunca había analizado muestras con este isótopo. Por lo tanto, se realizaron pruebas para adquirir experiencia y evaluar el comportamiento del sistema de detección para este elemento.

Para este trabajo en particular, la identificación del deuterio se llevó a cabo mediante la línea ubicada a los 434,4 nm de longitud de onda, mientras que la línea del Ti elegida corresponde a la que se ubica en los 429,86 nm. Se realizaron espectros puntuales en 50 lugares diferentes sobre la superficie de cada muestra, para luego promediar los resultados. Cabe mencionar que los experimentos se llevaron a cabo bajo condiciones atmosféricas.

En un principio, con el fin de evaluar la respuesta del sistema de detección ante la presencia del deuterio, se realizó un análisis de sensibilidad a lo largo de la superficie de una muestra sin deuterio (M_1), y de otra con deuterio (Cu/TiD_{x-13}). En la figura 4.25 se muestra la intensidad de la línea 434,4 nm para 50 disparos simples a lo largo de la muestra M_1 . Asimismo, en la figura 4.26, se muestra la misma situación para la muestra Cu/TiD_{x-13} .

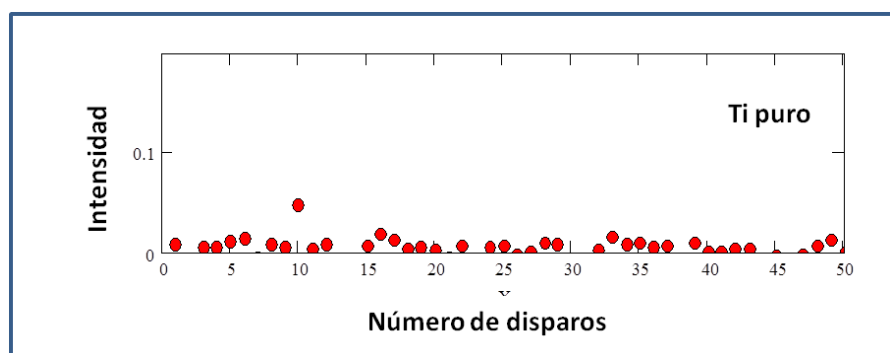


Figura 4.25: Intensidad de la línea de D (434,4 nm) en la muestra M_1 .

Como podemos ver en la figura 4.25, la intensidad de la señal de deuterio muestra

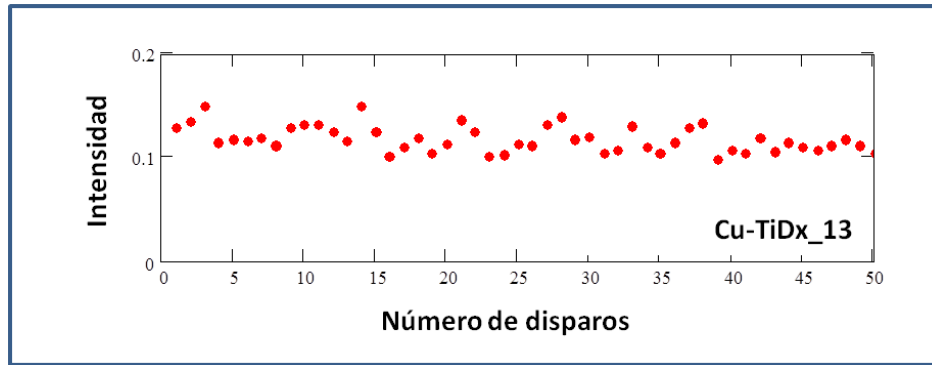


Figura 4.26: Intensidad de la línea de D (434,4 nm) en la muestra Cu/TiD_x-13.

valores prácticamente iguales a cero. Mientras que en la figura 4.26 se puede identificar claramente la señal correspondiente a la línea del deuterio. También puede observarse que la intensidad permanece prácticamente constante a lo largo de la muestra, demostrando la homogeneidad del compuesto sobre la superficie.

El contenido relativo de deuterio en titanio se realizó mediante el cociente de intensidades promedio de las líneas de emisión de cada elemento. En tal sentido, definimos el contenido relativo D/Ti ($R_{D/Ti}$) como:

$$R_{D/Ti} = \frac{\text{Promedio de intensidad de la línea de D (434,4 nm)}}{\text{Promedio de intensidad de la línea de Ti (429,9 nm)}} \quad (4.3)$$

La técnica LIBS permite trabajar con la modalidad de múltiples disparos, es decir, que en cada lugar de la muestra que se desea recoger un espectro, se puede realizar uno o varios disparos, promediando de manera instantánea y guardando los datos de ese promedio. Cabe mencionar que, a más disparos, aumenta la profundidad de la zona a inspeccionar, pudiendo llegar hasta el sustrato de ser necesario. En nuestro caso, luego de varios ensayos, se concluyó que luego del cuarto disparo, se comenzaba a detectar el sustrato, creciendo la intensidad de la línea que correspondía al Cu. En la figura 4.27, se muestran las improntas resultado de un ensayo con 1 disparo (izquierda) y con 4 disparos (derecha).

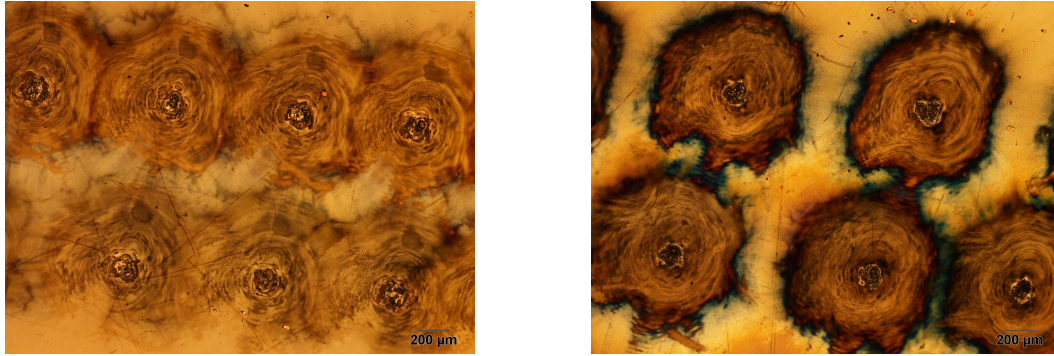
(a) Muestra $\text{Cu/TiD}_x\text{-13}$ con 1 disparo(b) Muestra $\text{Cu/TiD}_x\text{-13}$ con 4 disparo

Figura 4.27: Fotografías de las improntas dejadas en la superficie de la muestra $\text{Cu/TiD}_x\text{-13}$ por la técnica LIBS.

En la figura 4.28 se muestra los resultados obtenidos para las muestras M_1 , $\text{Cu/TiD}_x\text{-01}$, $\text{Cu/TiD}_x\text{-10}$, $\text{Cu/TiD}_x\text{-12}$ y $\text{Cu/TiD}_x\text{-13}$, para dos disparos.

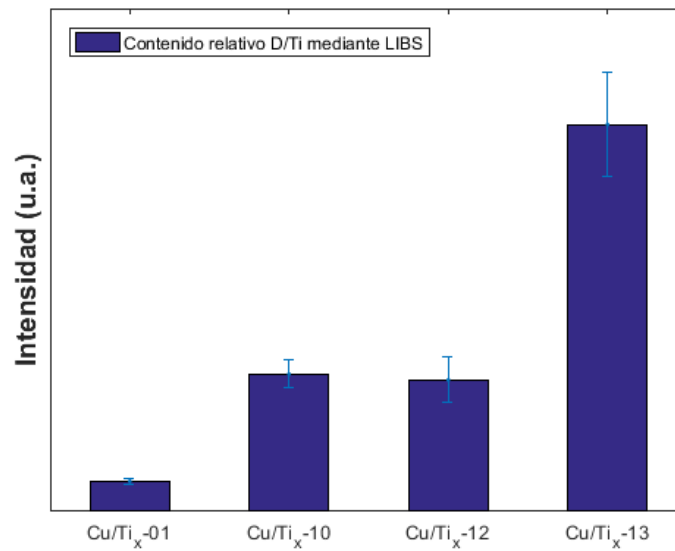


Figura 4.28: Contenido relativo D/Ti para 2 disparos.

Como podemos ver, para este conjunto de muestras, la correspondiente a la $\text{Cu/TiD}_x\text{-13}$ resulta ser la que mayor contenido de deuterio presenta. Por otro lado, la muestra $\text{Cu/TiD}_x\text{-01}$ presenta el valor más bajo del cociente de intensidades, mientras que las

muestras Cu/TiD_{x-10} y Cu/TiD_{x-12} poseen valores prácticamente iguales dentro del error informado.

A su vez, en la Figura 4.29, se indica el resultado para la muestra Cu/TiD_{x-13} con el fin de evaluar el contenido relativo de deuterio en función del número de disparos.

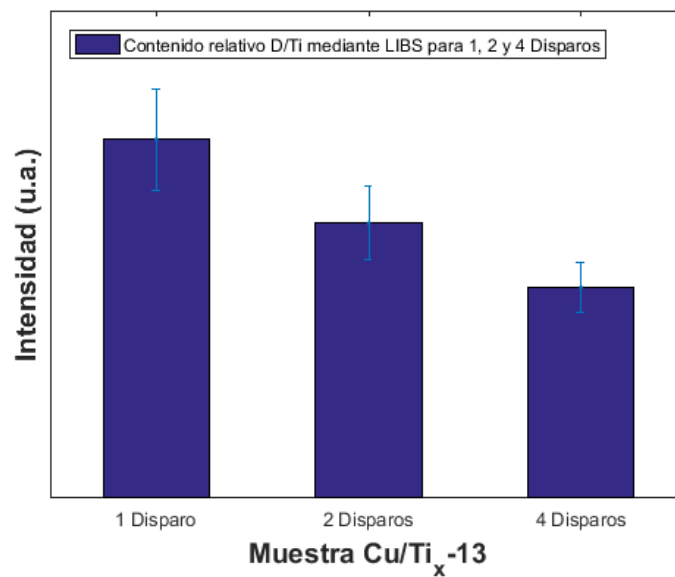


Figura 4.29: Contenido relativo D/Ti de la muestra Cu/TiD_{x-13} para 1, 2 y 4 disparos.

Según indican los resultados, se puede apreciar que para un disparo la relación D/Ti es mayor y la misma disminuye a medida que hacemos más disparos. Es decir, a medida que nos adentramos en la muestra, se observa una disminución de la relación D/Ti en función del número de disparos. Entonces, se podría interpretar que la cantidad de deuterio va disminuyendo en función de la profundidad de la película.

Por último, es conocido que la intensidad de las señales recolectadas depende fuertemente de las condiciones atmosféricas a la cual se realizan los ensayos. Por ejemplo, Ishibashi et al [39], demostró obtener una mayor resolución del espectro recogido llevando a cabo vacío en la cámara porta muestra. En tal sentido, el grupo de difusión en sólidos está llevando a cabo tareas de diseño y fabricación de un sistema de vacío y

atmósfera inerte para el equipo LIBS utilizado.

Comparación entre técnicas ERDA y LIBS.

Una vez obtenidos los resultados de contenido relativo de D en Ti a través de la técnica ERDA, se pudo evaluar si la técnica LIBS, bajo las condiciones que se comentaron previamente, disponía de la sensibilidad necesaria para poder estudiar este tipo de muestras. En la figura 4.30 se pueden evaluar los resultados de ambas técnicas para las muestras Cu/TiD_{x-01} , Cu/TiD_{x-10} , Cu/TiD_{x-12} y Cu/TiD_{x-13} .

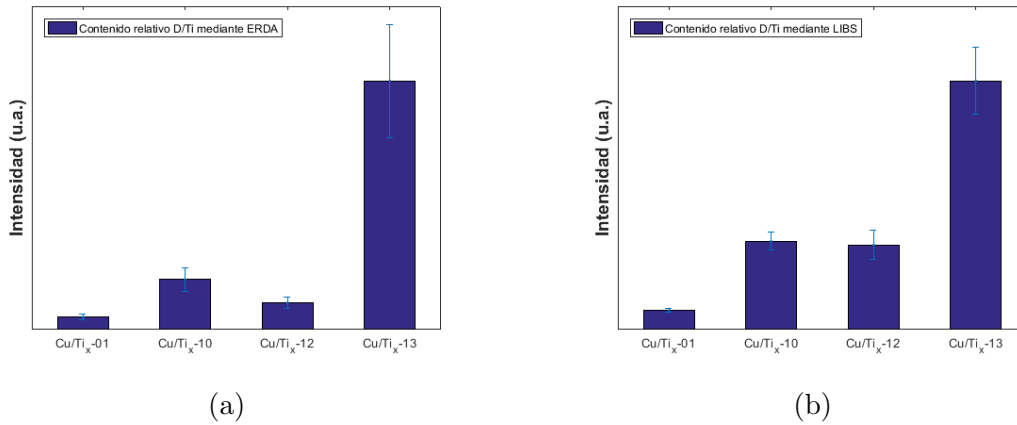


Figura 4.30: Contenido relativo de deuterio en titanio por las técnicas: (a) ERDA y (b) LIBS.

En principio podemos observar que para ambas técnicas la muestra Cu/TiD_{x-13} es la que presenta el mayor contenido de deuterio, y la muestra Cu/TiD_{x-01} , el menor contenido de la relación D/Ti.

Por otro lado, si normalizamos ambos gráficos en función de la muestra de mayor contenido de deuterio (Cu/TiD_{x-13}), podemos evaluar si la relación de las tres primeras muestras se corresponden para ambas técnicas. En tal sentido, podemos ver que los resultados de LIBS para las muestras Cu/TiD_{x-01} , Cu/TiD_{x-10} , Cu/TiD_{x-12} presentan valores relativos superiores a los correspondientes a ERDA. De hecho, la técnica LIBS estaría indicando que la muestras Cu/TiD_{x-10} y Cu/TiD_{x-12} presentan

prácticamente el mismo contenido de deuterio, mientras que ERDA indicaría que la muestra Cu/TiD_{x-12} contiene menos deuterio que la muestra Cu/TiD_{x-10} . De manera similar, los resultados LIBS para la muestra Cu/TiD_{x-01} arrojaría una relación D/Ti levemente superior comparada con ERDA. Si bien no son exactamente comparables cuantitativamente la tendencia cualitativa de la relación D/Ti es similar.

Difracción de rayos X por incidencia rasante.

A modo representativo, la muestra Cu/TiD_{x-13} , resultó ser la que presenta la mayor cantidad relativa de deuterio. En base a esto, se decidió llevar a cabo estudios de difracción de rayos X por incidencia rasante para evaluar si el frente de reacción, del hidruro generado, alcanzó a cubrir todo el espesor de la película de Ti. Es decir, mediante esta técnica, podremos evaluar la presencia de fases cristalográficas del sistema Ti-D, tal cual se indicaron en el diagrama de fases de la figura 4.2.

En la figura 4.31, se muestra el difractograma por incidencia rasante para un ángulo α de 1° , con paso de $0,05^\circ$ y un tiempo de 12 segundos por paso.

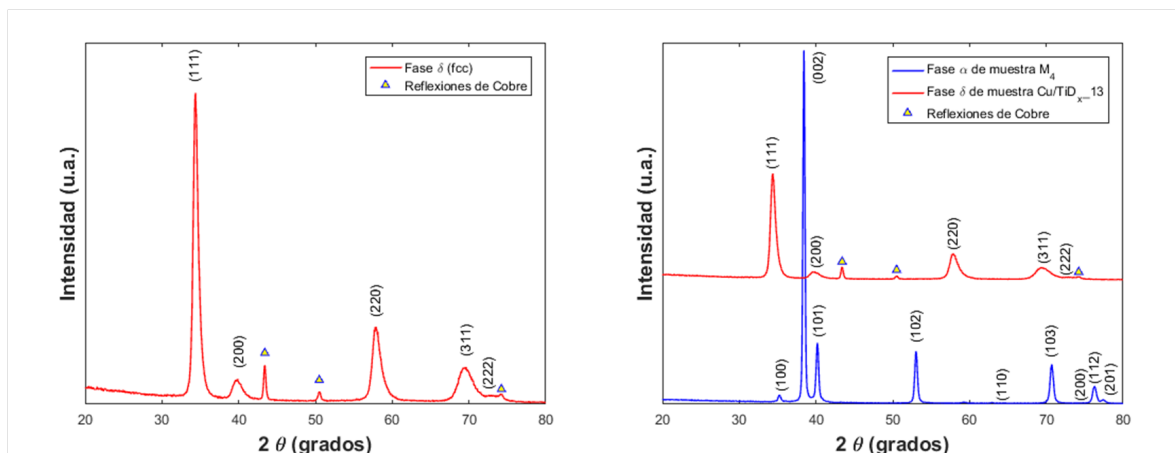


Figura 4.31: Difractograma por incidencia rasante de la muestra Cu/TiD_{x-13} .

La indexación de las reflexiones presentes corresponden a única estructura tipo CaF_2 , la cual corresponde a la fase δ . En este caso, el parámetro de red fue determinado como $a=4,48 \pm 0,01 \text{ \AA}$. A su vez, se presentan dos reflexiones provenientes del sustrato, en

este caso, cobre. Asimismo, se comparan los difractogramas de una película de titanio puro junto con el de la muestra Cu/TiD_x -13. Como podemos ver, las reflexiones del $Ti\ \alpha$ han desaparecido por completo, desarrollándose las reflexiones de la fase δ correspondiente a la estructura cristalina que adopta el TiH_x cuando x toma valores entre 1,5 y 1,94.

4.6. Irradiación de películas de TiD_x .

El objetivo de esta sección consiste en evaluar el comportamiento de las películas de titanio deuterado al ser sometidos a condiciones de irradiación. Básicamente, la idea es determinar el umbral de ampollamiento que presentan las muestras, con el fin de poder extrapolar el tiempo en el que aparece el daño por hidrógeno para las condiciones de irradiación en el acelerador en desarrollo. Este experimento corresponde a la situación tal que, los proyectiles se frenan en la película, tal cual comentamos en el Capítulo 2.2.

La irradiación de las películas se llevó a cabo en el inyector del Acelerador Tandem, perteneciente a la Gerencia de Investigación y Aplicaciones (GI&A) de la CNEA. La cámara de irradiación se encuentra ubicada en el nivel +47 de la torre Tandem, donde se dispone de una brida de acceso para el acople del porta muestras dedicado a tal fin. En la fotografías 4.32 se puede apreciar la cámara de irradiación, así como el porta muestras de seis posiciones y la ventana de inspección.

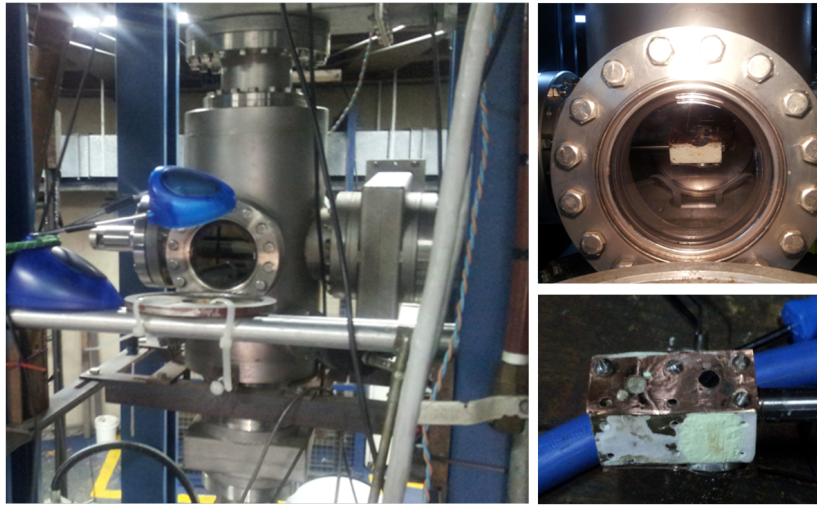


Figura 4.32: Cámara de irradiación nivel +47 Acelerador Tandem. Porta muestras de seis posiciones y ventana de inspección.

La energía del haz de protones lograda fue de 150 keV, con una corriente que podía variar entre $3 \mu\text{A}$ y $12 \mu\text{A}$, según las condiciones de la fuente de iones. Mediante un juego de lentes, se realizó el enfoque del haz sobre una de las caras del porta muestra, previamente impregnada con sulfuro de cinc. Esta sustancia también se utilizó alrededor de las muestras, con el fin de visualizar los límites del haz durante la irradiación. Experimentalmente, se ha logrado obtener diámetros de haz que podían variar entre 7 y 20 mm, según el caso, lo cual corresponde a una densidad de corriente entre $9,5 \cdot 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$ y $3,1 \cdot 10^{-2} \text{ mA/cm}^2$. Por otro lado, cabe mencionar que la penetración de los protones en titanio deuterado para una energía de 150 keV, es de $0,93 \mu\text{m}$.

A continuación, se resume las condiciones de irradiación para las siguientes muestras:

	Fluencia (iones/cm^2)
Cu/ TiD_x -13	$1,2 \cdot 10^{18} \pm 0,4 \cdot 10^{18}$
Al/ TiD_x -18	$1,1 \cdot 10^{18} \pm 0,3 \cdot 10^{18}$
Al/ TiD_x -19	$3,0 \cdot 10^{18} \pm 1,0 \cdot 10^{18}$

Tabla 4.9: fluencia de protones.

La corriente promedio obtenida a lo largo de las irradiaciones fue de $6,5 \mu A$, con un diámetro de haz cercano a los 15 mm. De esta forma, la densidad de corriente se pudo mantener en valores similares para todas las muestras.

A continuación se muestran las micrografías SEM de las muestras irradiadas, ubicándose a la izquierda la imagen de las superficies no expuestas al haz de protones, y a la derecha, la imagen de la zona irradiada bajo las condiciones mencionadas.

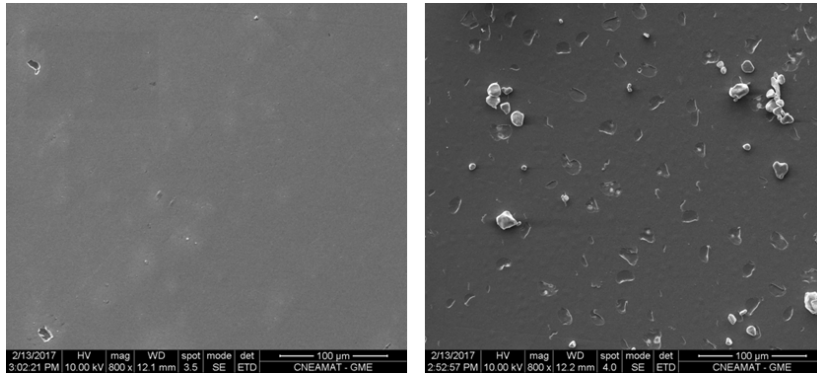


Figura 4.33: Daño por radiación muestra Cu/TiD_x -13: Protones 150 keV hasta una fluencia de $1,2 \cdot 10^{18}$ iones/cm².

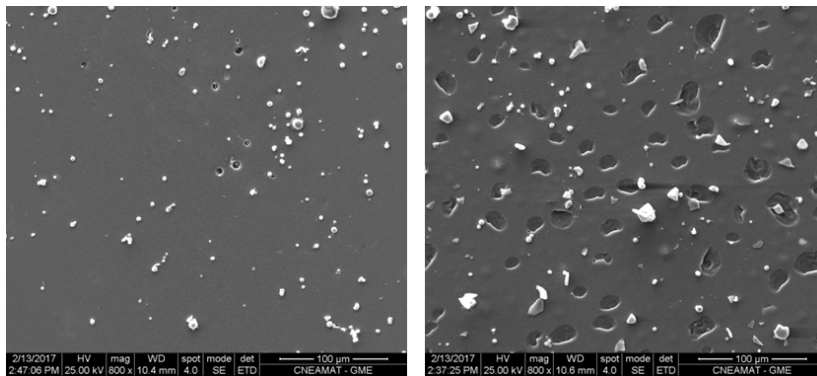


Figura 4.34: Daño por radiación muestra Al/TiD_x -18: Protones 150 keV hasta una fluencia de $1,1 \cdot 10^{18}$ iones/cm².

Tal como podemos ver en las micrografías 4.33 y 4.34, el daño por ampollamiento es claramente visible. La mayoría de las ampollas no presentan la tapa, lo cual indica que, además de existir la formación de ampollas, las mismas se han exfoliado, es decir, se han

erosionado. El diámetro promedio del daño provocado en las muestras Cu/TiD_{x-13} y Al/TiD_{x-18} se encuentra entre 30 y 50 μm . Cabe mencionar que las partículas brillantes que se encuentran a lo largo de toda la superficie, corresponde a sulfuro de cinc, material utilizado para determinar el tamaño del haz sobre la muestra.

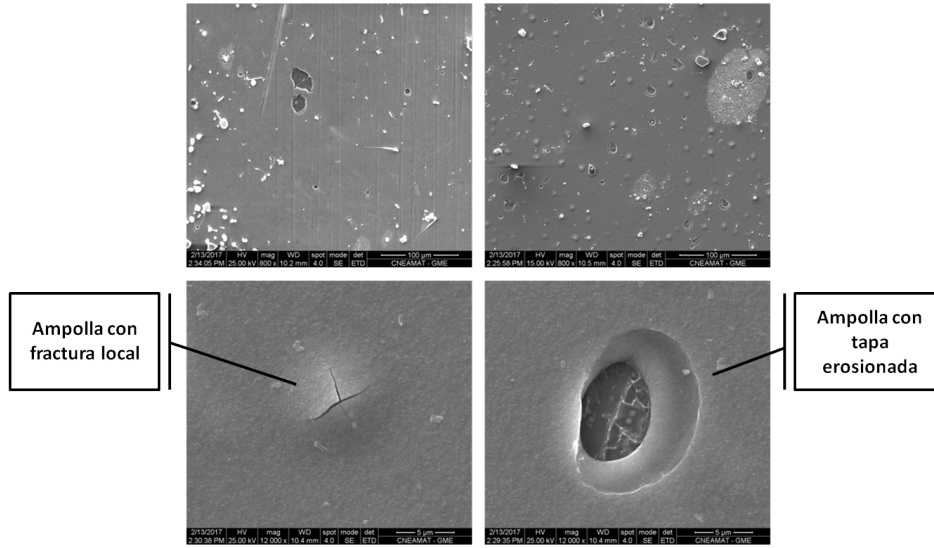


Figura 4.35: Daño por radiación muestra Al/TiD_{x-19} : Protones 150 keV hasta una fluencia de $3,1 \cdot 10^{18}$ iones/cm².

En la micrografías 4.35, el daño por ampollamiento también es claramente visible comparado con la superficie sin irradiar. Sin embargo, el proceso de erosión no ha avanzado en el grado que presentan las muestras anteriores, denotando una mayor densidad de ampollas sin exfoliar. La inspección visual a lo largo de la superficie, demuestra que las mismas se encuentran con la tapa fracturada, tal como se puede ver en el detalle de la micrografía 4.35. El diámetro promedio de las ampollas se encuentra cercano a los 15 μm .

4.7. Conclusiones.

En el presente capítulo hemos expuesto los diferentes métodos de fabricación de películas de titanio deuterado reportados en la literatura, justificando la elección del

método por absorción. Por otro lado, el estudio de los mecanismos de generación de hidruros nos permitió obtener los parámetros claves que gobiernan la formación de estos compuestos: temperatura de sustrato, presión de gas y tiempo de reacción. A su vez, los mismos han sido esenciales para el diseño del arreglo experimental que hemos realizado en este trabajo, desde la fabricación de un sistema de control de temperatura, hasta la generación de gas deuterio de alta pureza.

En lo que respecta a la fabricación de películas de titanio, obtuvimos películas de titanio homogéneamente distribuidas y bien adheridas sobre sustratos de aluminio y cobre. Es decir, hemos logrado obtener el dominio de la técnica y la metodología tal que garantice las condiciones requeridas para la posterior deuteración.

Mediante las distintas técnicas de caracterización utilizadas (ERDA, LIBS, DRX), hemos evaluado el contenido relativo de deuterio de las muestras fabricadas en este trabajo. Tanto ERDA como LIBS ponderan cualitativamente el contenido de deuterio en la película, determinando que las muestras Cu/ $TiD_{x-13/14}$ y Cu/ TiD_{x-13} son las que tienen mayor contenido del mismo. Sin embargo no se puede dar una relación exacta para cada muestra ya que ambas técnicas necesitan un refinamiento más adecuado tanto desde el punto de vista experimental (atmósfera controlada en LIBS) como en el tratamiento de los datos (calibración y cuantificación en ERDA).

Tanto la muestra Cu/ TiD_{x-13} como la muestra Al/ TiD_{x-14} , pertenecen al conjunto que han sido fabricadas bajo una presión de 1.10^{-5} Pa (1000 mbar), con una temperatura de sustrato de $200^{\circ}C$ y bajo un tiempo mínimo de reacción de 0,5 horas.

Con el objetivo de conocer las fases cristalográficas presentes para este contenido relativo de deuterio, los resultados de difracción de rayos de X por incidencia rasante

arrojaron que el sistema contiene una única fase cristalográfica denominada δ , a la cual le corresponde un contenido de deuterio entre $1,5 \leq x \leq 1,94$.

La irradiación de los blancos de titanio deuterado, aportó información importante sobre el desempeño de las películas ante el impacto y acumulación de un haz intenso de protones. En tal sentido, hemos concluido que bajo las condiciones a las cuales se ha desarrollado esta experiencia, el blanco presenta signos de daño por hidrógeno a una fluencia promedio de $2 \cdot 10^{18}$ iones/cm². Se pudo observar en las superficies irradiadas ampollas bien definidas, parcial o totalmente erosionadas, y en algunos casos, se puede apreciar la fractura a nivel local de las mismas. Es importante resaltar que, desde un punto de vista de la integridad general de la película, no se ha observado fracturas o material suelto que indique inestabilidad general de la misma.

Recordemos que para la energía a la cual ha sido realizado este experimento, el rango de los protones promedia el espesor de las películas de titanio deuterado fabricadas en este trabajo. Bajo esta premisa, y considerando la fluencia alcanzada como un límite operacional del blanco, se puede calcular el tiempo de duración de este material bajo las condiciones del haz del acelerador en desarrollo (corriente de 15 mA en 10 cm de diámetro). Bajo este escenario, el tiempo equivalente sería igual a 0,5 horas.

Capítulo 5

Armadura. Diseño de aleaciones especiales.

Como hemos comentado en el Capítulo 2, la búsqueda de nuevos materiales que maximicen la durabilidad de un blanco de producción de neutrones bajo un alto flujo de deuterones, se encuentra limitado a un grupo reducido de opciones. Dado este escenario, desde hace algunos años se han estado desarrollando nuevas aleaciones cuyas propiedades han tenido gran repercusión dentro de la comunidad científica. Las aleaciones multicomponente o HEA (High Entropy Alloys, por sus siglas en inglés) abren nuevas posibilidades en las propiedades de los materiales tales como mecánicas, magnéticas, electromecánicas así como gran resistencia a la oxidación y al daño por radiación [77, 89–91, 93, 106–108, 110].

Con el objetivo de ganar conocimiento sobre las aleaciones de alta entropía como potencial material para ser implementado en la armadura de los blancos de producción de neutrones de alta potencia, este trabajo presenta los primeros resultados obtenidos en el diseño, fabricación, caracterización e irradiación de una aleación de alta entropía compuesta por Mo, Ta, V, W, y Zr.

5.1. Aleaciones de alta entropía. Definición y conceptos.

Las aleaciones tradicionales se basan en un elemento solvente principal al cual se le ha agregado uno o varios elementos soluto, confiriéndoles propiedades específicas según el caso. Por el año 1979, un nuevo concepto en el diseño de aleaciones especiales surgió de la mano del Dr. Brian Cantor cuando comenzó el estudio de «aleaciones multi-componentes equiatómicas». Años después, en 1996, el Dr. Jien-Wei Yeh también inició de forma independiente sus investigaciones en este tipo de aleaciones. Lo particular es que ninguno publicó trabajo alguno hasta el año 2004, cuando ambos de manera independiente, presentan las primeras publicaciones reportadas en la bibliografía [16, 105].

Las aleaciones de alta entropía, nombre propuesto por Yeh, están compuestas por cinco o más elementos, típicamente de tamaño atómico similar y en mezclas equiatómicas o cuasi equiatómicas [77]. Estas aleaciones, dada la gran cantidad de elementos, tienen alta entropía de mezcla, por lo que tienden a formar soluciones sólidas desordenadas con una estructura cristalina única en general, tal como cúbica centrada en las caras (fcc), cúbica centrada en el cuerpo (bcc) o hexagonal (hcp) [107, 110]. Esta definición, llamada definición composicional como mencionan algunos autores, no describe completamente a una HEA. Con el fin de ampliar la definición, Miracle et al. [77] sugiere que una HEA puede definirse como toda aleación cuya entropía de mezcla en estado líquido sea mayor o igual a 1,5 veces R (siendo R , la constante universal de los gases). Esto significa que los sistemas con más de una fase no son excluidos de ser considerados HEA, como se ha demostrado en la actual bibliografía [77, 93, 109].

La necesidad de que los elementos constituyentes se encuentren en cantidades equiatómi-

cas o cuasi equiatómicas responde a que la entropía de mezcla (ΔS_{mix}) se hace máxima bajo esa circunstancia. Por ejemplo, para una mezcla binaria, se define ΔS_{mix} como:

$$\Delta S_{mix} = -R(Xa.\ln Xa + Xb.\ln Xb) \quad (5.1)$$

Siendo Xa la composición en átomos del elemento «a» y Xb la composición atómica del elemento «b». Como se puede ver en el gráfico 5.1b, la entropía de mezcla alcanza su valor máximo bajo la condición equiatómica. Se puede demostrar que para una mezcla multicomponente equiatómica, la ΔS_{mix} en función del número de elementos se define como:

$$\Delta S_{mix} = R.\ln N \quad (5.2)$$

Siendo «N» la cantidad de elementos constituyentes de la aleación. Como podemos analizar, la entropía de mezcla aumenta conforme aumenta N, lo cual tendrá incidencia directa en la formación y en la cinética de las fases, en las tensiones de las uniones y sus posteriores propiedades [77].

Yeh et al. [105] propone una clasificación de HEA en función del valor de la entropía de mezcla (ΔS_{mix}) como aleaciones de baja, media y alta entropía. En tal sentido, recomienda que aleaciones con $\Delta S_{mix} \leq R$ sean consideradas de baja entropía, siendo estas las aleaciones que tradicionalmente se conocen. En los casos donde $1,5 R \geq \Delta S_{mix} \geq R$ se denominan aleaciones de media entropía, dejando el término HEA para aleaciones donde $\Delta S_{mix} \geq 1,5R$. De aquí se desprende que para que una aleación sea considerada HEA la cantidad mínima de elementos sea igual o mayor a cinco.

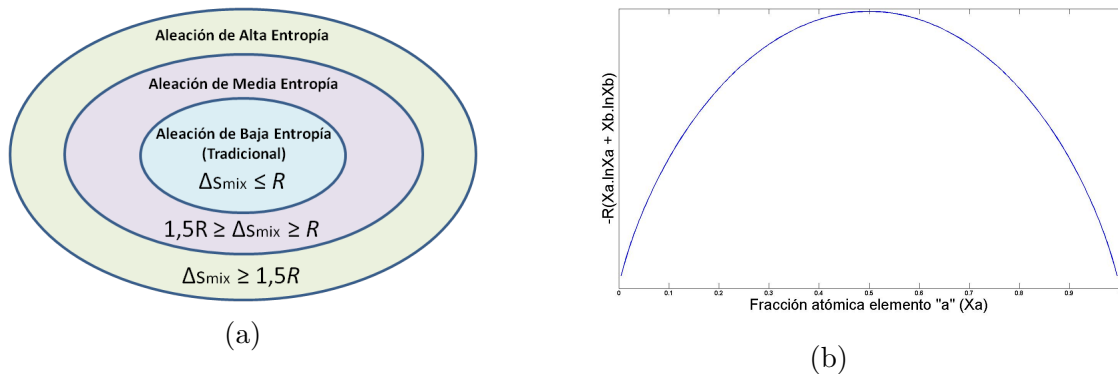


Figura 5.1: a) Clasificación de las Aleaciones en función de la Entropía de mezcla [77] y b) Entropía de mezcla de una aleación binaria alcanzando su valor máximo en composición equiatómica.

5.1.1. Características esenciales de las aleaciones de alta entropía.

Las características esenciales determinan las principales propiedades de una aleación multicomponente en comparación con las aleaciones tradicionales. Estas, según definen Murty, Yeh y Ranganathan, son [77]:

- Efecto de la alta entropía
- Distorsión de la red cristalográfica
- Efecto de difusión lenta
- Efecto sinérgico

Efecto de la alta entropía

Es el efecto más significativo que se expresa en este tipo de aleaciones dado que promueve la formación de soluciones sólidas desordenadas, originando una microestructura mucho más simple que lo esperado. Para comprender el efecto que brinda una aleación cuya entropía de mezcla es alta, en comparación con otro tipo de aleaciones, analizaremos el fenómeno a partir de la energía libre de Gibbs de mezcla, ΔG_{mix} , definiéndola como:

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} \quad (5.3)$$

Siendo ΔH_{mix} y ΔS_{mix} la entalpía de mezcla y la entropía de mezcla, respectivamente. De esta forma, comprendiendo el peso de cada término de la ecuación 5.3 podremos analizar cualitativamente la estabilidad del sistema.

En principio, una de las condiciones principales que promueve valores negativos de ΔG_{mix} es el alto número de elementos en cantidades equiatómicas, causando valores altos y negativos del término $-T\Delta S_{mix}$, lo cual origina valores bajos en la energía libre de mezcla.

En las aleaciones de estado sólido con igual poder de interacción entre todos los elementos que la constituyen (valores similares de ΔH_{mix}), el estado de equilibrio corresponderá al que tenga menor energía libre según el segundo principio de la termodinámica, en tal sentido, se puede demostrar que cuando hablamos de soluciones sólidas desordenadas, la entalpía de mezcla dispone de valores medios negativos y valores altos de entropía por lo que la energía libre de mezcla es baja, en comparación con fases de elementos simples, o en fases intermetálicas (sistema con cierto orden), siendo mas favorable la solución desordenada que la ordenada [77].

Considerando el caso en donde la entalpía de mezcla entre pares es fuertemente repulsiva, o sea valores altos y positivos de ΔH_{mix} , se espera que exista segregación de los elementos puros para formar fases puras con poca solubilidad entre sí. La entropía de mezcla no podrá alcanzar valores suficientes para compensar los valores de entalpía. A su vez, para el caso en que un solo elemento tenga alta repulsión con el resto de los elementos, la segregación tendrá alta concentración de ese elemento en la solución sólida debido al efecto de la entropía de mezcla.

Otro factor que afecta la estabilidad de las soluciones sólidas desordenadas es la diferencia del tamaño de los átomos que constituyen la aleación. Una gran diferencia provoca que la red esté muy distorsionada, contribuyendo a la entalpía de mezcla. A su vez, existen una variedad de estructuras que preferentemente se forman cuando la diferencia de los tamaños son significativos, por ejemplo, en los compuestos intermetálicos. Se ha estudiado que cuando la diferencia de los mismos se encuentra en un factor 1,1 - 1,6, es posible que los átomos llenen espacios más eficientemente en un arreglo ordenado, como lo hacen las estructuras de Laves [77], por ejemplo. Por otro lado, cuando esta diferencia es muy grande, existe la posibilidad de la formación de compuestos intersticiales, típicamente estructuras del tipo MX, M_2 , MX_2 y M_6X , con $M=Zr, Ti, V, Cr$ y «X» el átomo más pequeño.

Bajo este escenario, si los elementos que constituyen una aleación equiatómica disponen de entalpía de mezcla parecidos entre sí, y sus tamaños no difieren mucho, las soluciones sólidas desordenadas serán las dominantes.

Distorsión de la red cristalográfica

En una solución sólida desordenada, cada átomo es rodeado por diferentes átomos provocando tensiones en las uniones, principalmente por la diferencia del tamaño atómico. Además de la diferencia del tamaño, tienen diferentes energías de unión y distinta estructura cristalina entre los elementos que promueven aún más la distorsión de la red en una distribución no simétrica de la vecindad. Dos de las propiedades más relevantes que se desprenden de esta particularidad son la dureza y la resistencia. Estas dos cualidades se incrementan considerablemente en una solución sólida desordenada, en donde la distorsión de la red es alta. Particularmente, con respecto a la dureza, se ha demostrado que los valores experimentales obtenidos de aleaciones de alta entropía

superan considerablemente a los obtenidos por la regla de la mezcla [3].

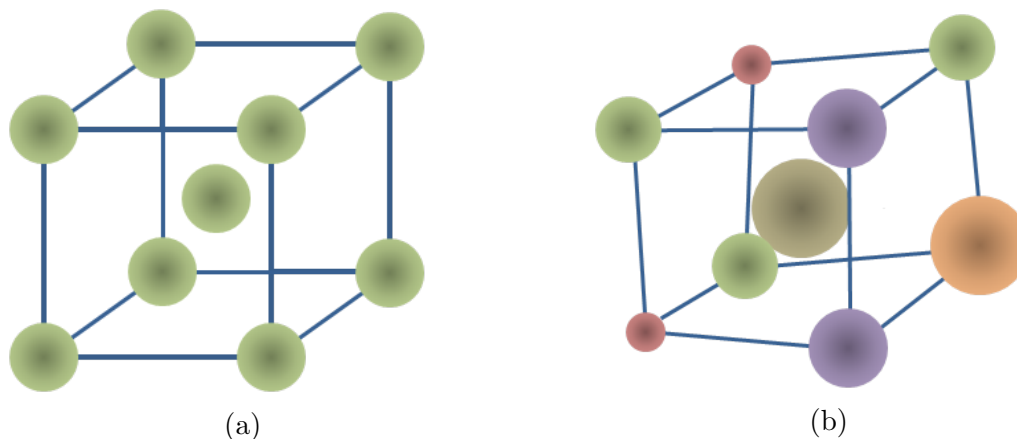


Figura 5.2: Esquema del efecto de distorsión que se genera en las uniones para una celda tipo BCC a) con átomos de la misma especie y b) con cinco especies distintas de átomos.

Efecto de difusión lenta

Se ha presupuesto que la difusión lenta y la alta energía de activación ocurrida en las HEA es debido a la gran fluctuación de la energía potencial de las uniones. Los valores bajos de la misma servirían como trampas impidiendo la difusión de los átomos, conduciendo a un efecto de difusión lenta. Se espera que el efecto de difusión lenta pueda afectar la nucleación de fases, crecimiento, distribución y morfología de nuevas fases a través de transformaciones por mecanismos de difusión. A su vez, proporciona ventajas en el control y propiedades de la microestructura: crecimiento lento de granos y aumento de la resistencia de termofluencia [77].

Efecto sinérgico

El efecto sinérgico (Cocktail effect) es usado para enfatizar el aumento de las propiedades de una HEA de al menos 5 elementos. Tenga la aleación de alta entropía una o más fases, dependiendo de la composición, todas sus propiedades serán el resultado de la contribución global de las fases que la constituyen. Esto se relaciona con tamaño de la fase, forma, distribución y propiedades de cada una. En tal sentido, el aumento de

sus propiedades serán el resultado del efecto sinérgico de las HEA [77].

5.1.2. Propiedades funcionales de las aleaciones de alta entropía.

Entre las propiedades funcionales reportadas en la bibliografía se encuentran:

- Barreras difusionales
- Propiedades eléctricas
- Propiedades catalíticas
- Propiedades magnéticas
- Propiedades térmicas
- Almacenamiento de hidrógeno
- Resistencia al daño por radiación

Particularmente en lo que respecta a tecnología de blancos de producción de neutrones y el estudio de materiales que maximicen la vida útil de los componentes, pasaremos a desarrollar las tres propiedades que a nuestro entender son las relevantes para el estudio de la capacidad de las HEA como material candidato.

Propiedades térmicas

La conductividad térmica (κ) es afectada por una variedad de mecanismos de dispersión de los portadores de energía térmica, como por ejemplo los electrones y los fonones. La frecuencia de ocurrencia de eventos de dispersión determina en buena medida la conductividad térmica, siendo el camino libre medio de los portadores limitado por la naturaleza del elemento dispersante, tales como: impurezas, distorsiones de la red, interacción fonón-fonón, interacción electrón-fonón, etc. Se ha comprobado que la conductividad térmica de las HEA aumenta con la temperatura, al contrario de lo que ocurre con los metales puros.

En los metales puros, la conductividad térmica se debe a la frecuencia de las colisiones de los electrones con los fonones de la red. Al aumentar la temperatura, aumenta la frecuencias de las colisiones, disminuyendo el camino libre medio, lo cual induce a que decrezca la conductividad. En las HEA, el efecto de distorsión de la red produce una menor sensibilidad a la temperatura y por consiguiente a la concentración de fonones, así como un efecto de expansión térmica, lo que provoca un mayor espaciado de la red aumentando el camino libre medio de los electrones y por lo tanto κ aumenta con la temperatura [77].

Almacenamiento de hidrógeno

Desde hace varios años, se ha comenzado a estudiar algunas aleaciones de alta entropía por sus potenciales capacidades de almacenamiento de hidrógeno. En tal sentido, sistemas como $\text{CoFeMnTi}_x\text{V}_y\text{Zr}_z$, fueron estudiados por Kao et al.[43]. Por ejemplo, en este caso, se estudió que el factor dominante en la absorción y desorción de hidrógeno le corresponde a la afinidad que tenga el mismo con los elementos Ti, V y Zr. Sin embargo, ante distintos valores de composición (x, y, z) se comprueba la variación de la cantidad de hidruro formado sin modificar la microestructura del sistema, tanto antes como después de la absorción. Esto se explica por la disponibilidad de sitios intersticiales que se modifica en función de la composición de la aleación bajo estudio, con la consiguiente expansión de los parámetros de red [77].

Resistencia al daño por radiación

Como ya hemos mencionado en el Capítulo 2, la irradiación de materiales cristalinos por medio de partículas cargadas dañan al mismo a través de mecanismos de desplazamiento de átomos de sus sitios originales, generando vacancias, átomos intersticiales y conglomerados de vacancias [104]. Este daño trae consecuencias sobre los materiales tales como, cambios de fases cristalográficas debido a la segregación de los elementos

que la constituyen (segregación inducido por radiación), y según el tipo de proyectil (protones y alfas, por ejemplo), favorece la formación de ampollas (blistering) y posibles roturas de las mismas (flakes) debido a la acumulación de gas [31], conociendo este último daño como daño por hidrógeno o blistering.

Sin embargo, en la caso de aleaciones de alta entropía, Xia et al. [104] asegura que muchos tipos de vacancias y átomos intersticiales que se forman a partir de la irradiación de las HEA exhiben alta energía de formación y alto estrés a nivel atómico, así como baja energía de migración. Dado esto, este tipo de vacancias y átomos intersticiales son inestables, y el alto estrés a nivel atómico puede promover amorfización de las HEA dada la irradiación, seguida de una recristalización, resultando en una alta tasa de recombinación, con el fin de aniquilar estos defectos y con el objetivo de disminuir la tensión. Se espera que este proceso deje muchos menos defectos en las HEA que en los materiales convencionales. Esto se conoce como el proceso de auto-curado de la HEA.

Por otro lado, Kumar et al. [55], al irradiar una aleación multicomponente de Fe-NiMnCr con iones de Ni entre 3 MeV y 5,8 MeV, no encontró modificaciones de fases cristalográficas, mientras que la segregación de los elementos resultó significativamente inferior en comparación con aleaciones tradicionales de iguales elementos. La ausencia de aglomerados de vacancias fue otra particularidad detallada. El autor establece distintos factores responsables sobre los resultados obtenidos en la irradiación de una HEA. Por un lado, presume que la «alta entropía de mezcla» puede influenciar en el fenómeno de recombinación de los materiales irradiados, produciendo una estabilidad distinta frente a otras aleaciones convencionales. La «segregación inducida por la radiación» es un fenómeno en el cual la composición local de la aleación es modificada por el movimiento en conjunto de las vacancias o intersticios de los materiales irradiados.

Esto lleva al enriquecimiento o reducción de soluto a los borde de grano, límites de fase, dislocaciones y aglomerados de vacancias [55]. En general se acepta que el daño producido por la radiación aumenta la difusión en sólidos, debido a la creación de defectos tales como vacancias y átomos intersticiales. Tal como ocurre en la aleación estudiada por el autor, la lenta difusión de los solutos puede reprimir la segregación inducida por radiación [55].

Por esta razón han sido identificados como grandes candidatos en aplicaciones nucleares como materiales estructurales de alta temperatura para reactores de fisión o fusión, así como componentes para blancos de producción de neutrones [3]. Actualmente, pocos estudios de daño por radiación con HEA han sido reportados [55, 58, 60, 78, 85, 104], sumado a que, no se ha encontrado publicación alguna de daño por hidrógeno, siendo un nuevo campo por explorar.

5.2. Diseño, fabricación y caracterización de una aleación de alta entropía de MoTaVWZr.

En base al nivel de conocimiento que se tiene de las aleaciones multicomponente o de alta entropía, y considerando las necesidades en el diseño de una armadura para un blanco de producción de neutrones, se ha diseñado una aleación equiatómica de cinco elementos compuesta de Mo, Ta, V, W y Zr. La elección de estos materiales responde a que, por un lado, tanto el Mo, Ta, V como el W han sido reportados por su capacidad de resistir al daño por radiación e hidrógeno según reporta Astrelin et al. [6], mientras que la elección del Zr responde a la capacidad del mismo en la formación de hidruros estables, tal cual ha reportado Kao et al. [43]. En base a esto, se propone la fabricación, caracterización y posterior irradiación de una aleación de MoTaVWZr con el fin evaluar el comportamiento de este nuevo material ante el daño por radiación e hidrógeno.

5.2.1. Fabricación de una aleación multicomponente de MoTaVWZr.

La fabricación de la aleación se llevó a cabo de una mezcla equiatómica de los elementos constituyentes. Para ello, se partió de los elementos puros tal cual detalla la tabla 5.1, donde se encuentran las principales propiedades de las materias primas tal como radio atómico, masa atómica, densidad, dureza, y pureza.

Con el objetivo de disponer una mezcla equiatómica, se realizaron los cálculos necesarios para poder conocer las relaciones de masas de cada elemento por cada gramo de aleación preparada. En tal sentido, la tabla 5.2 informa la carga específica de cada elemento por gramo de aleación a preparar.

Elemento	Radio Atómico (Å)	Masa Atómica (g/mol)	Densidad (g/cm ³)	Punto de Fusión (°C)	Pureza (% _{masa})
Molibdeno (Mo)	1,39	95,96	10,22	2623	99,90
Tantalio (Ta)	1,46	180,94	16,654	3017	99,95
Vanadio (V)	1,34	50,94	6,110	1910	99,93
Tungsteno (W)	1,40	183,84	19,300	3422	99,96
Circonio (Zr)	1,60	91,22	6,506	1855	—

Tabla 5.1: Radio Atómico, Masa atómica, Densidad, Punto de fusión y pureza.

	Mo	Ta	V	W	Zr	MoTaVWZr
Λ (g _i /g _{MoTaVWZr})	0,159	0,300	0,084	0,305	0,151	1,000

Tabla 5.2: Carga específica (Λ) de materias primas por gramo de aleación (Λ) para obtener una mezcla equiatómica de MoTaVWZr.

Antes de su fundición, los metales puros fueron decapados en una solución ácida con el objetivo de eliminar el óxido superficial así como impureza superficiales que puedan afectar la fundición. Para ello, la solución ácida seleccionada, según recomendación del libro *Metallographic Etching* de Günter Petzow [84], consistió en un solución acuosa compuesta por: 15 ml de ácido fluorhídrico al 40 % (HF) + 35 ml de ácido nítrico al 68 % (HNO₃) + 75 ml de agua destilada (H₂O). La misma es capaz de decapar en pocos minutos todos los metales mencionados. Luego, los mismos fueron enjuagados en alcohol etílico, y se realizó entonces la pesada final para obtener la cantidad de aleación buscada.

En este trabajo se prepararon 4 muestras (A, B, C y D) de una aleación de Mo-TaVWZr según detalla la tabla 5.3. Como se puede observar, en la misma se indica la denominación de la muestra y la secuencia de fundición elegida de cada elemento con el fin de garantizar una mezcla homogénea. Por último se indica la masa preparada de aleación y los tratamientos térmicos realizados.

Más allá de la secuencia de fundición seleccionada, tanto de pares individuales como del producto final, todas las fundiciones se realizaron en atmósfera de Argón, efectuando barridos previos de la cámara mediante el sistema de vacío que dispone el equipo, logrando llegar hasta una presión de vacío de 2 Pa, aproximadamente. El principal objetivo de este paso consiste en evacuar tanto el Oxígeno como el vapor de agua, con el fin de evitar la corrosión de los metales durante el proceso de fundición. Con el objetivo de mejorar la homogeneidad tanto de los pares intermedios como de la aleación final, en todo el proceso se llevó a cabo la refundición volteando el botón, en algunos casos hasta 12 veces. Asimismo, todas las muestras finales fabricadas fueron seccionadas en cuatro partes para su inspección metalográfica con la posterior refundición.

Las fundiciones A, B y C se realizaron en un horno por arco perteneciente a la Gerencia de Materiales, Grupo de Difusión. El mismo, tal como muestra la imagen

Muestra	Secuencia de fundición	Masa (g)	Tratamiento Térmico
A *	1º Mo V 2º Ta Zr 3º 1º 2º + W	5	NO
B	1º V W 2º Zr W 3º Ta W 4º Mo W 6º 1º 2º 5º 3º 4º 7º 5º 6º	5	NO
C	1º V W 2º Zr W 3º Ta W 4º Mo W 5º 1º 2º 6º 5º 3º 7º 6º 4º	7.5	i - 24 horas a 1100°C ii - 72 horas a 1100°C
D *	1º V W 2º Zr W 3º Ta W 4º Mo W 5º 1º 2º 6º 3º 4º 5º	73.8	NO

Figura 5.3: Esquema de trabajo para la fabricación de las distintas muestras de un aleación de alta entropía de MoTaVWZr.

5.4, consiste en un crisol de cobre refrigerado por agua. Por encima, un cilindro de vidrio pyrex es sujetado mediante una tapa, la cual contiene una rótula donde se ubica la empuñadura del electrodo de tungsteno. El horno dispone de un sistema de vacío mediante una bomba mecánica con el fin de evacuar la cámara de fundición. A su vez, el sistema dispone de inyección de gas inerte para efectuar fundiciones en atmósfera de argón. Para el caso de la muestra D, dado que la cantidad de material a preparar es significativamente mayor, se decidió llevar a cabo la aleación en el horno por arco perteneciente a combustibles nucleares, cuya capacidad de fundición es significativamente mayor.



Figura 5.4: Horno de fundición por arco.

Muestra «A»

La primer muestra de una aleación multicomponente de MoTaVWZr fue preparada a partir de la fundición de los pares tal cual indica la tabla 5.3. Las masas a fundir fueron calculadas a partir de la relación obtenida de la tabla 5.2. A continuación se indican las masas pesadas para cada elemento agrupados en los pares correspondientes para una masa final de aleación igual a 5 gramos.

El primer par que se llevó a cabo fue el Mo-V (1° paso), para luego continuar con el segundo par, Ta-Zr (2° paso). Ambos, individualmente, se lograron obtener sin ningún problema aparente. Sin embargo, en el tercer paso, al unificar el 1° paso con el 2°

	Mo - V	Ta - Zr	W	MoTaVWZr
Masa (g)	0,796 - 0,422	1,501 - 0,757	1,525	5,000

Tabla 5.3: Carga de materias primas para los pares Mo-V, Ta-Zr y W, para la fabricación de 5 gramos de una aleación de MoTaVWZr.

paso sumando al tungsteno, se notó que a igual potencia de arco eléctrico, el botón generado no se comportaba de igual manera, siendo imposible lograr el estado líquido en la mayoría del volumen, requiriendo voltear numerosas veces el botón con el fin de garantizar la homogeneidad de la mezcla.

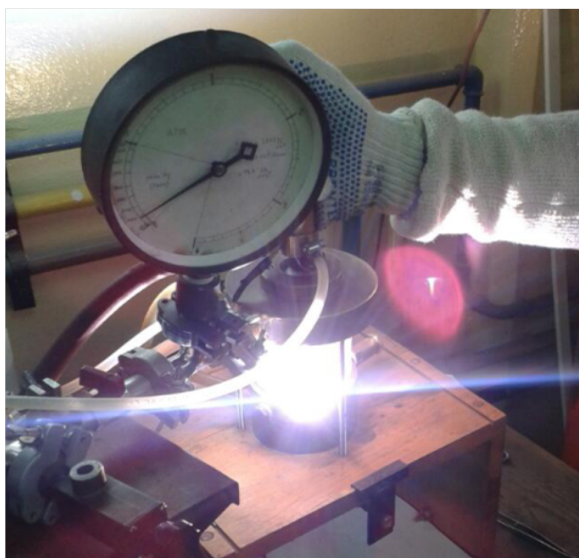


Figura 5.5: Horno de fundición por arco durante la fabricación de una aleación de MoTaVWZr.

Luego de la inspección metalográfica, se decidió re-fundir la muestra bajo un haz de electrones de un equipo de PVD (Physical Vapor Deposition) bajo condiciones de vacío (1.10^{-3} Pa) y un haz de 4,5 kV y 300 mA de corriente.

Muestra «B»

La masa de esta muestra fue de 5 gramos de aleación, por lo que las masas individuales de cada elemento requerida para que la mezcla sea considerada equiatómica coinciden con el caso «A». Sin embargo, en esta oportunidad y dados los resultados de la muestra

«A», se optó por modificar la secuencia de fundición considerando que el tungsteno tiene un punto de fusión más alto. En tal sentido, y con la idea de disminuir el mismo, así como de repartir la carga de dicho elemento, se procedió a la secuencia tal cual se indica en la tabla 5.3. El criterio adoptado consistió en la distribución de la masa de W en fracciones másicas (ω) similares entre los elementos que forman los pares. En la tabla 5.4 se puede apreciar las masas para uno de los pares propuestos para la muestra «B», así como la fracción másica de distribución de W por cada par.

	Mo - W	Ta - W	V - W	Zr - W
Masa (g)	0,796 - 0,350	1,501 - 0,650	0,422 - 0,175	0,757 - 0,350
Fracción másica (ω)	0,44	0,43	0,41	0,46

Tabla 5.4: Distribución de W por pares para la fabricación de 5 gramos de una aleación de MoTaVWZr.

Muestra «C»

Para este caso, la principal diferencia radica en la necesidad de disponer de una mayor cantidad de masa de aleación con el fin de facilitar las técnicas de preparación de muestras para su posterior caracterización. En tal sentido, la secuencia de fabricación se puede seguir en la tabla 5.3, siendo las masas necesarias para preparar 7,5 g de aleación, las indicadas en la tabla 5.5.

	Mo - W	Ta - W	V - W	Zr - W
Masas (g)	1,194 - 0,525	2,251 - 0,975	0,634 - 0,263	1,135 - 0,525

Tabla 5.5: Distribución de W por pares para la fabricación de 7,5 gramos de una aleación de MoTaVWZr.

Una vez fabricada, la muestra fue seccionada y caracterizada, y luego se le efectuaron dos tratamientos térmicos a 1100 °C, uno durante 24 horas y el otro por 72 horas. La principal idea de dicho experimento consistió en el estudio de potenciales cambios de fases o segregaciones por difusión durante el tratamiento.

Muestra «D»

Con el avance en el perfeccionamiento de la técnica de fabricación, la muestra «D» fue pensada con el fin de disponer material suficiente como para llevar a cabo irradiaciones con un haz de protones, con el objetivo de estudiar las propiedades de la HEA fabricada ante el daño por radiación y por hidrógeno. La masa preparada en este caso fue de 74 gramos, aproximadamente. Debido a la gran cantidad de material a preparar, y la imposibilidad de su fabricación en el horno del departamento de difusión, la misma se llevó a cabo en el horno por arco del departamento de combustibles nucleares. El mismo, perteneciente a la firma CENTORR, dispone de un crisol de cobre con tres subcrisoles de 70 mm de diámetro cada uno. Este equipo, permite cargar todos los materiales en un solo batch de proceso, para luego, gracias a un brazo manipulador, voltear o cambiar de crisol sin la necesidad de romper vacío. Las masas requeridas para esta muestra se detallan en la tabla 5.6.

	Mo - W	Ta - W	V - W	Zr - W
Masas (g)	11,755 - 5,170	22,165 - 9,601	6,240 - 2,585	11,175 - 5,170

Tabla 5.6: Distribución de W por pares para la fabricación de 73,8 gramos de una aleación de MoTaVWZr.

5.2.2. Resultados experimentales.**Muestra «A»**

En la imagen 5.6 se puede observar la primer muestra de una aleación multicomponente de MoTaVWZr fabricada en un horno de fundición por arco. Tal como se mencionó en el desarrollo experimental, la misma ha sido seccionada, pulida e inspeccionada en un microscopio óptico con el fin de evaluar si el proceso de fundición garantizó una aleación homogénea. En la imagen 5.6 se puede apreciar asimismo una fotografía de una sección de la muestra, en donde se aprecia la presencia de dos fases totalmente definidas, por lo que se concluyó que el proceso no garantizó la mezcla completa de los

elementos. Para ello, la aleación fue seccionada en cuatro partes y refundida bajo las mismas condiciones.



Figura 5.6: Primera fundición de la muestra «A» de una aleación multicomponente de MoTaVWZr (izquierda). Imagen del microscopio óptico tomada durante la inspección de una sección transversal de la muestra (derecha).

La muestra «A» refundida fue nuevamente seccionada, pulida e inspeccionada por microscopía electrónica. Tal como se puede observar en la micrografía 5.7, presenta la misma inhomogeneidad que antes. La misma, fue caracterizada por medio de espectroscopía de dispersión en energía (EDS), dando como resultado la exclusiva presencia de tungsteno en dicha inhomogeneidad.

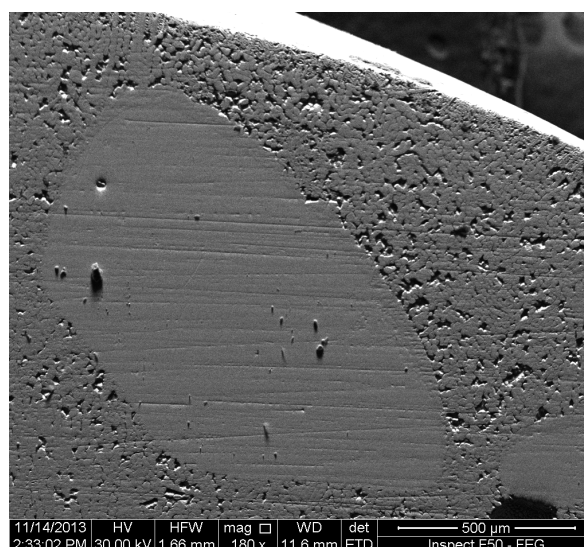


Figura 5.7: Segunda fundición de la muestra «A» de una aleación multicomponente de MoTaVWZr.

Bajo este escenario se decidió colocar la muestra bajo el haz de un equipo PVD

como se ha comentado. Los resultados de dicha prueba no fueron satisfactorias ya que se observaban proyecciones de material durante la fundición.

Muestra «B»

Con el objetivo de lograr un mezclado completo entre todos los elementos que constituyen esta aleación, se propuso llevar a cabo una secuencia distinta de formación de pares (ver tabla 5.3).

Los resultados obtenidos de la primera fundición no fueron satisfactorios, tal como muestra la micrografía SEM con electrones retrodifundidos de la figura 5.8, se identifican tres zonas tal cual se indica en el esquema adjunto. Con el fin de obtener información sobre la distribución de los elementos en las distintas zonas de la muestra, se llevó a cabo un análisis por espectroscopía de dispersión en energía (EDS). La tabla 5.7 informa las composiciones atómicas para las tres zonas definidas. En tal sentido, se puede observar que en la zona 1 se concentra gran parte del Mo, Ta y W, con ausencia de V y Zr. Sin embargo, a medida que nos dirigimos hacia las Zonas 2 y 3, las concentraciones presentan una distribución más homogénea.

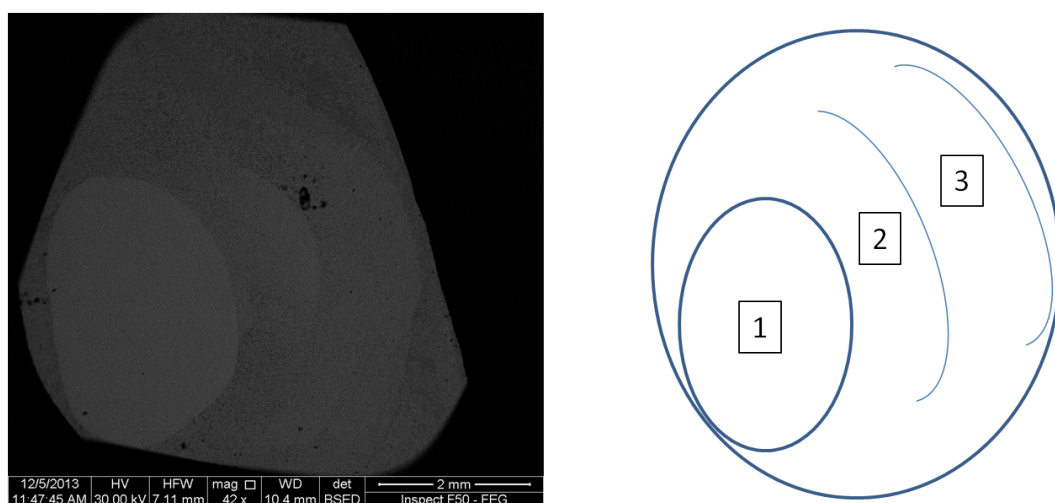


Figura 5.8: Primera fundición de la muestra «B» de una aleación multicomponente de MoTaVWZr.

	Zona 1	Zona 2	Zona 3
Molibdeno (Mo)	28,5	20,0	16,0
Tantalio (Ta)	41,5	23,6	17,5
Vanadio (V)	–	18,7	24,9
Tungsteno (W)	30,5	20,8	20,0
Circonio (Zr)	–	16,9	21,6

Tabla 5.7: Composición atómica ($\%_{at}$) de la muestra «B» primera fundición de una aleación de MoTaVWZr.

Con estos resultados, se decidió seccionar la muestra en cuatro fragmentos y refundir la misma bajo las mismas condiciones. En las micrografías 5.16 se puede apreciar el resultado obtenido para la segunda fundición de la muestra «B». En primer lugar se logró observar que a lo largo de toda la superficie de la sección de la muestra no se observa zonas ricas en elementos como el Mo, Ta o W. En este caso, hemos encontrado una distribución homogénea de granos de distintos tamaños, pudiendo llegar los mismos hasta más de 100 de μm . A su vez, se aprecia una zona intergranular.

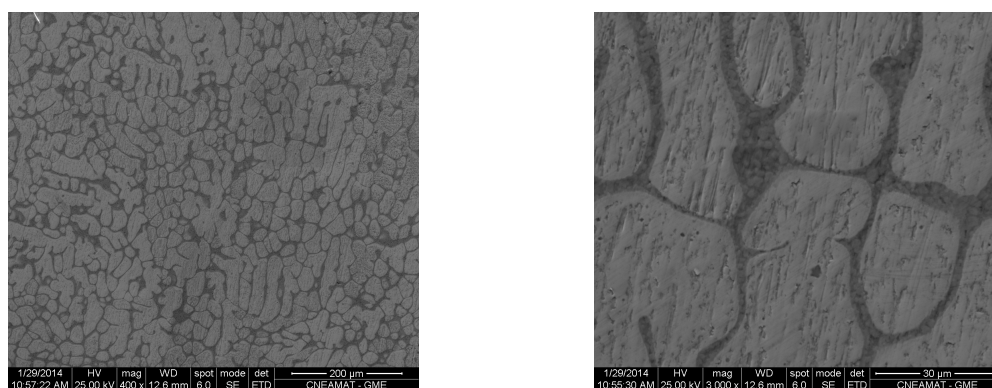


Figura 5.9: Segunda fundición de la muestra «B» de una aleación multicomponente de MoTaVWZr.

Por otro lado, se efectuó un mapeo mediante EDS con el fin de conocer la distribución de los elementos a lo largo de la muestra. La alta intensidad de color en la imagen indica una mayor concentración de un elemento en particular, mientras que la baja intensidad (cercano al blanco) indica ausencia de tal elemento. Lo primero que debemos mencionar es que se confirma haber logrado obtener una distribución regular de los elementos, no

encontrando zonas donde exista la presencia de elementos puros definidos. Sin embargo, un análisis más detallado de la composición presente en ambas fases: zona granular e intergranular, muestra segregación del Zr hacia la zona intergranular. Además en la zona intergranular encontramos baja concentración de Ta y W. La concentración de los elementos en las distintas fases se informan en la tabla 5.8.

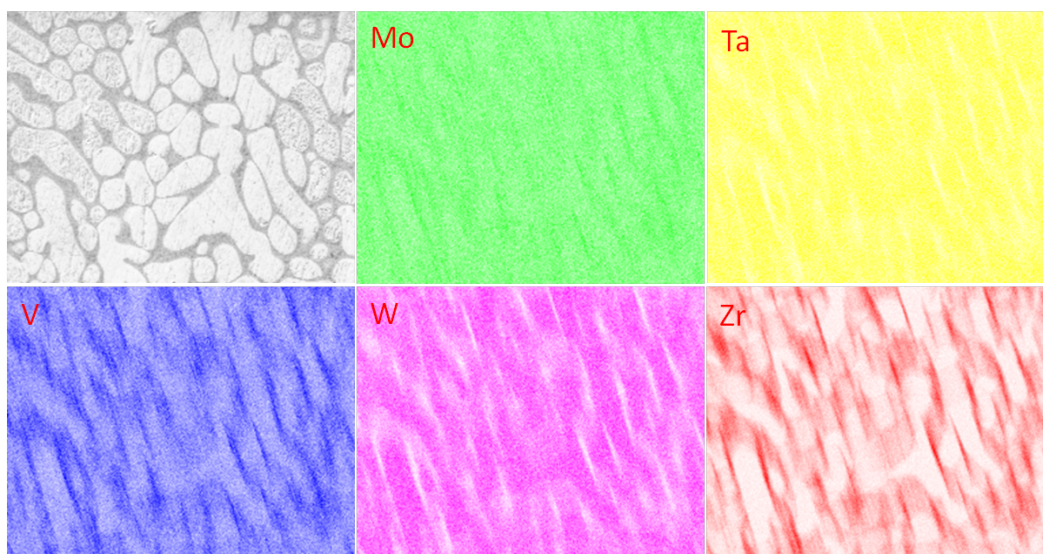


Figura 5.10: Mapeo de la muestra «B» refundida de una aleación multicomponente de MoTaVWZr

	Zona Granular	Zona Intergranular
Molibdeno (Mo)	21,9	11,3
Tantalio (Ta)	28,9	5,9
Vanadio (V)	16,0	21,4
Tungsteno (W)	31,4	1,8
Circonio (Zr)	1,8	59,6

Tabla 5.8: Composición atómica de la muestra «B» refundida de una aleación de Mo-TaVWZr.

La densidad de la aleación fue experimentalmente determinada mediante el método hidroestático obteniendo un valor igual a $11,373 \pm 0,001$ g/cm³. Por otro lado, la microdureza Vickers fue obtenida con la indentación de cinco zonas distintas con el fin de obtener un promedio. Utilizando una carga de 1000 gramos durante 15 segundos, el

valor promedio alcanzado fue de 6690 ± 60 MPa. La densidad y la dureza tanto de los elementos puros [89, 91] así como los obtenidos experimentalmente para la aleación se detallan en la tabla 5.11.

Como podemos apreciar, la medida de la microdureza Vickers para esta aleación es considerablemente mayor al correspondiente valor del elemento de mayor dureza, W (3430 MPa). La dureza excepcional de este tipo de aleaciones es mucho mayor que la dureza de los elementos individuales, atribuyendo esta propiedad principalmente a la distorsión local de las uniones tal cual como se ha comentado previamente [65, 89, 112].

	Mo	Ta	V	W	Zr	MoTaVWZr
Densidad (g/cm ³)	10,220	16,654	6,110	19,300	6,506	11,373
Dureza (Mpa)	1530	873	628	3403	903	6689

Tabla 5.9: Densidad y dureza de los elementos constituyentes y de la muestra «B» refundida de una aleación de MoTaVWZr.

Muestra «C»

En la figura 5.12 se muestran las micrografías SEM de una sección pulida de la muestra C. Las mismas fueron tomas en modo normal a diferentes magnificaciones con el objetivo de evaluar la microestructura y propiedades de las muestra *as-cast* (a, b y c) y de una muestra recocida, este caso la obtenida a 1100°C por 24 horas (d). La muestra *as-cast* revela una distribución de granos no uniforme, con una estructura dendrítica en la parte externa de la muestra, como se puede observar en la micrografía 5.12 a. Asimismo, presenta granos más grandes en la parte central del botón, con una variación de tamaños que puede ir desde los 20 μm a 100 μm (5.12 b). A mayor magnificación, tanto para la muestra *as-cast* como para la recocida, se puede observar además de la estructura granular (G), una zona intergranular (IG) y una zona intergranular fina (IGF), tal cual como se indica en la micrografía 5.12 d.



Figura 5.11: muestra «C» de una aleación de MoTaVWZr.

El análisis composicional de la muestra *as-cast* y recocida por 24 y 72 horas fue llevada a cabo mediante la técnica EDS. El porcentaje atómico de cada elemento fue medido en cada zona: G(grano), IG(intergranular), IGF(intergranular fina), tal como indica la tabla 5.10. Es interesante notar que la microestructura de la aleación permanece constante luego del recocido a 1100 °C para ambos tiempos. Esto coincide con los resultados reportados previamente por otros autores respecto a la baja difusividad de los elementos presentes en una HEA [90]. Las mediciones de composición realizadas, tal como se indica en la tabla 5.10, muestra que en la zona granular (G) la distribución de los elementos no es homogénea. Por un lado resalta la baja concentración de Zr seguida por la de V, encontrando una distribución más pareja para el Mo, Ta y el W. Asimismo, tanto para la muestra recocida por 24 horas como la de 72 horas, se puede apreciar que la tendencia es similar a la mencionada, con un aumento en la concentración de Zr. La zona intergranular (IG) es rica en Zr, notando una baja concentración de W seguida de Ta. Sin embargo, las muestras con recocido, indican que las concentraciones de Ta han crecido al igual que la de W. Por otro lado, la de V y Zr decrece. Con respecto a la zona (IGF) podemos ver que la concentración de Zr es ampliamente dominante. Esta zona, luego de los tratamientos térmicos, no experimenta cambios considerables en la distribución de sus elementos.

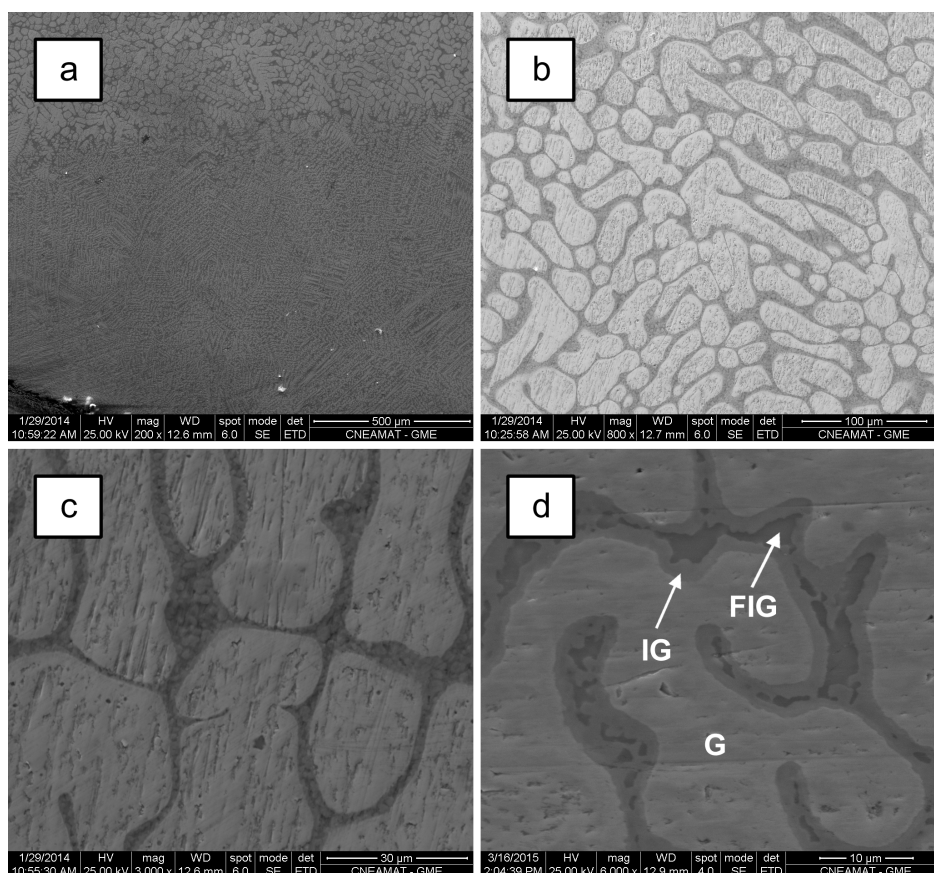


Figura 5.12: Micrografías SEM de una sección pulida de una aleación de MoTaVWZr: (a-c) *as-cast* y (d) recocida, indicando granos (G), región intergranular (IG) y zona intergranular fina (FIG).

En el mapeo realizado mediante EDS (Figura 5.13) se muestra la distribución relativa de los cinco elementos dando una imagen de las segregación característica de cada uno. La imagen indica que la distribución de los elementos no es homogénea, tal cual hemos analizado previamente. Los granos son ricos en W y Ta, mientras que la zona intergranular (IG) dispone de una distribución homogénea de los cinco elementos. La zona FIG, muy enriquecida de Zr, es presumiblemente debido a la asimetría en los puntos de fusión entre los materiales, liderados por el W que solidifica primero que el Zr, que segrega a la zona FIG.

En lo que respecta a la estructura cristalina, en la figura 5.14 se muestra el difractograma correspondiente a la muestra «C». Los primeros cinco picos de mayor intensidad

	Regiones	Mo	Ta	V	W	Zr
<i>as-cast</i>	G	21,90	28,93	16,05	31,39	1,73
	IG	20,97	6,64	28,82	2,48	41,09
	IGF	—	3,94	4,74	1,90	89,41
Recocido 1100°C 24h	G	25,13	27,10	12,66	31,86	3,25
	IG	20,13	17,08	18,88	15,60	28,30
	IGF	3,45	3,03	5,50	1,29	86,72
Recocido 1100°C 72h	G	26,98	26,80	12,73	29,75	3,73
	IG	21,22	18,02	17,66	18,81	24,29
	IGF	—	3,73	8,79	1,59	85,88

Tabla 5.10: Composición atómica (%) de la aleación en la zonas: Granular (G), Intergranular (IG), y la zona intergranular fina (FIG) de la muestra «C».

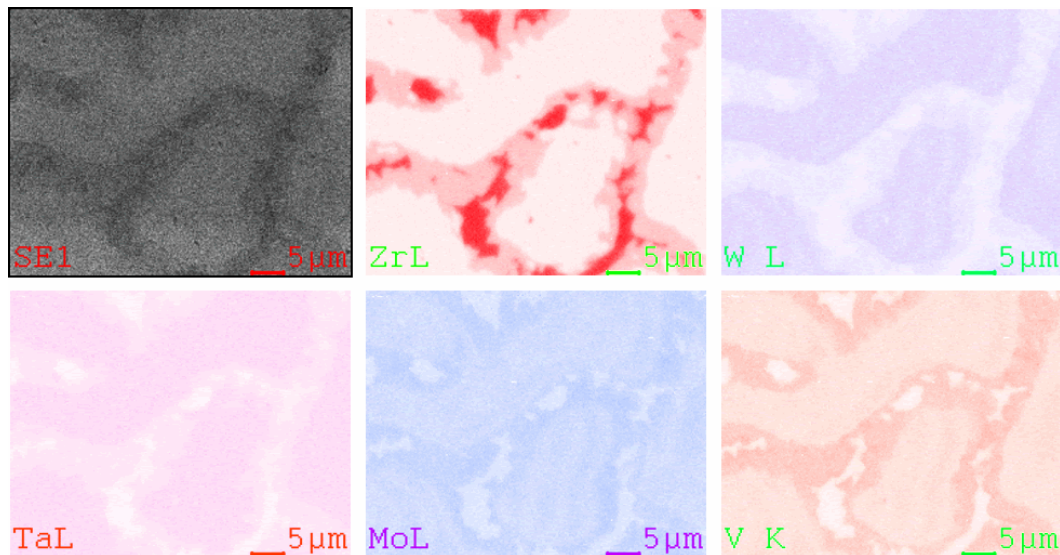


Figura 5.13: Mapeo por espectroscopía de dispersión en energía (EDS) de una sección de la muestra «C» de MoTaVWZr.

fueron identificados como pertenecientes a una fase cúbica centrada en el cuerpo, bcc. Los índices de los planos cristalinos correspondientes a la bcc se muestran en la figura 5.15. Por otro lado, se nota la presencia de una fase secundaria también identificada como bcc. Los parámetros de red de ambas fases fueron determinadas como $a_1 = 3,19 \text{ \AA}$ y $a_2 = 3,18 \text{ \AA}$, ambas en la muestra *as-cast* y recocida. Además, se han identificado algunas fases menores en el difractograma como hexagonal compacta (hcp) del Zr, y otra fase menor como C15 Laves (ZrX_2 , ZrXY). Esta característica nos indica

que la estructura cristalina durante el proceso de fabricación ya es estable durante la solidificación, y se mantiene aún después de los tratamientos térmicos.

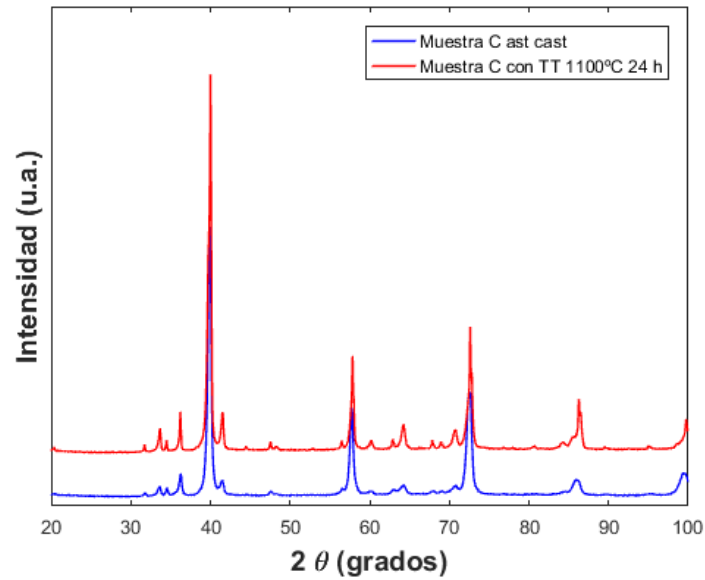


Figura 5.14: Difractograma de rayos X de la muestra *as-cast* y recocida

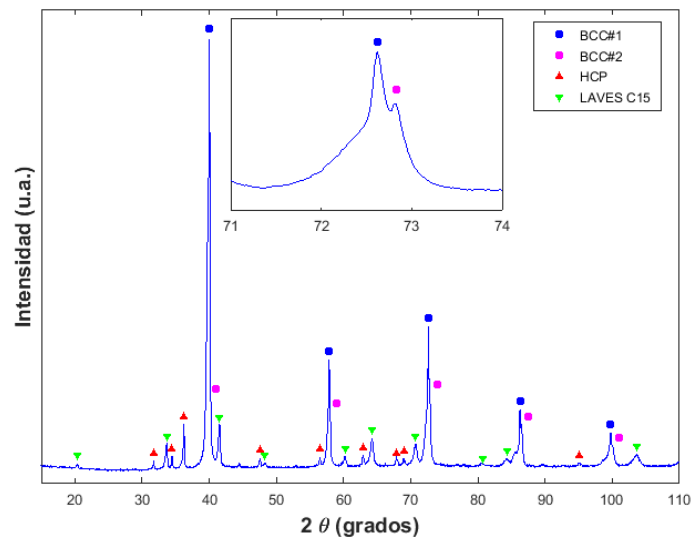


Figura 5.15: Indexación de los reflexiones de una aleación de MoTaVWZr

Para completar la caracterización de la misma, se llevaron a cabo ensayos de dureza y determinación de la densidad de la muestra «C», tal cual indica la tabla 5.11.

	Mo	Ta	V	W	Zr	MoTaVWZr
Densidad (g/cm ³)	10,220	16,654	6,110	19,300	6,506	—
Dureza (Mpa)	1530	873	628	3403	903	6400

Tabla 5.11: Densidad y dureza de los elementos constituyentes y de la muestra «B» refundida de una aleación de MoTaVWZr

Resumiendo, la muestra *as-cast* y la recocida muestran microestructuras similares. Las observaciones revelan que la aleación puede ser probablemente descrita como una zona granular bcc multielemento, una zona intergranular con una estructura bcc, con presencia de una fase de lave rica en Zr, y una zona intergranular fina rica en Zr con estructura hcp. Para una mejor evaluación un análisis TEM sería necesario para asegurar la interpretación de la microestructura de la aleación.

Muestra «D»

Tal como comentamos previamente, la diferencia que presenta la muestra «D» con respecto a las otras, es que ha sido fabricada en un horno por arco de mayor capacidad de producción, con la opción de disponer de múltiples crisoles sin la necesidad de romper vacío durante todo el proceso de fundición. El botón resultante de la primera fundición, presentó una forma irregular. Una primera inspección, demostró un buen grado de homogeneidad de los elementos, sin embargo, se notó la presencia de una gran cantidad de poros. Dado esto, se decidió refundir la muestra.

El producto de la segunda fundición se puede observar en la fotografía 5.16a, donde se nota la no uniformidad del botón, así como una tonalidad dorada sobre la superficie, confirmando por EDS, la presencia de cobre. En las figuras 5.16b y 5.17, se pueden apreciar las micrografías SEM de dos zonas de la muestra «D», a dos magnificaciones distintas. Como se puede ver, se ha logrado obtener nuevamente una aleación de Mo-TaVWZr de características similares a las estudiadas en las otras muestras.

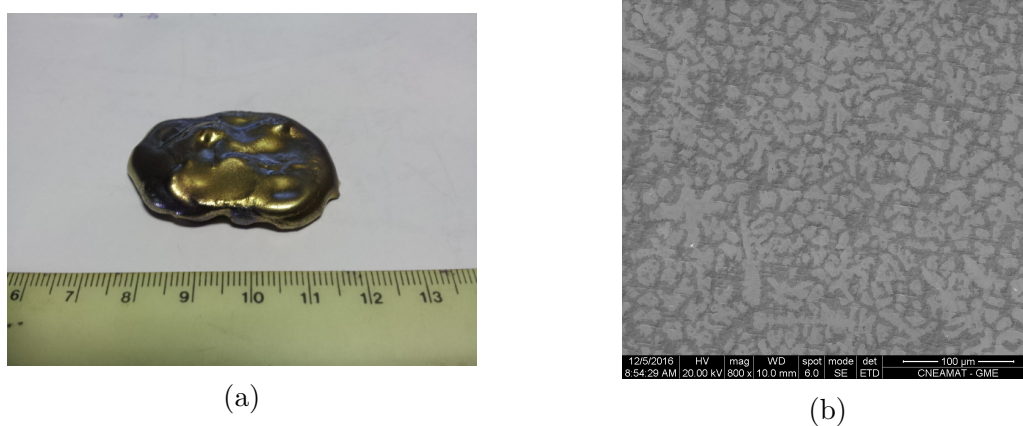


Figura 5.16: Segunda fundición de la muestra «D» de una aleación multicomponente de MoTaVWZr. Bostón *as-cast* (a) y Micrografía SEM (b).

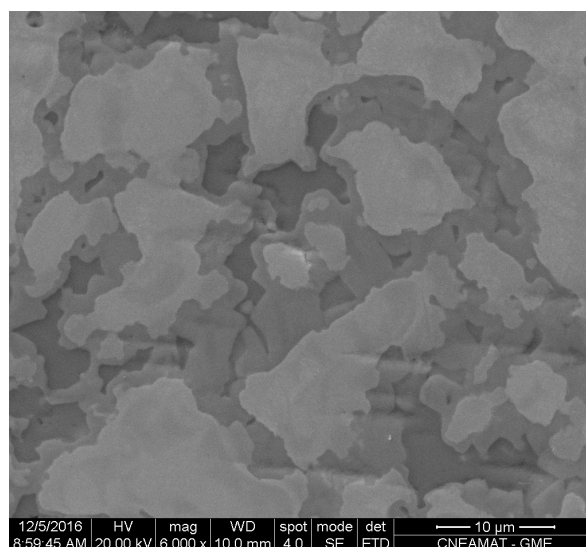


Figura 5.17: Micrografía SEM de la Segunda fundición de la muestra «D» de una aleación multicomponente de MoTaVWZr.

Asimismo, se realizó un mapeo por espectroscopía de dispersión en energía (EDS), figura 5.18, con el fin de evaluar la distribución de los elementos en los granos, zonas intergranulares e intergranular fina. Nuevamente, los resultados repiten el sistema estudiado. Por otro lado, se llevaron a cabo estudios de difracción de rayos X, figura 5.19, reconfirmando la presencia de dos fases BBC, una HCP y una fase de laves C15, tal

cual se concluyó previamente.

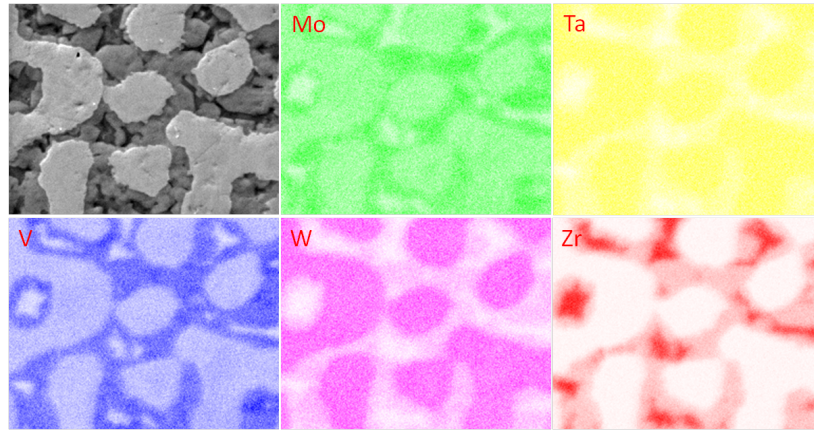


Figura 5.18: Mapeo por espectroscopía de dispersión en energía (EDS) de una sección de la muestra «D» de MoTaVWZr

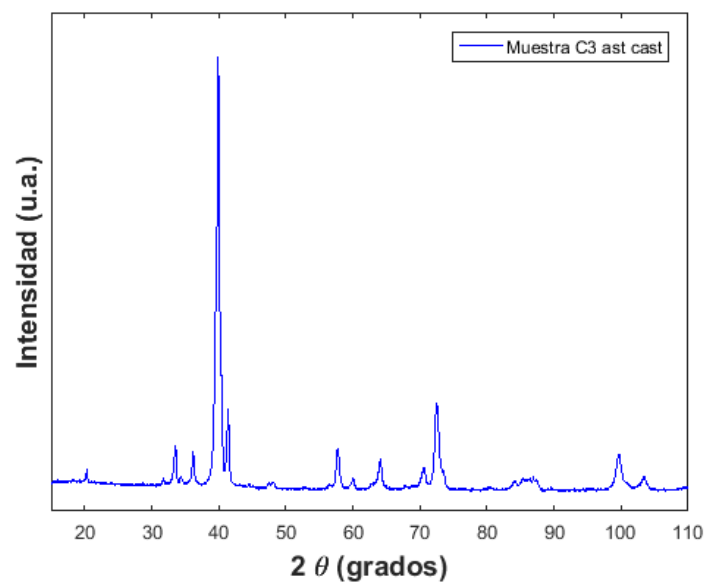


Figura 5.19: Difractograma de la muestra D

Con esto podemos afirmar que el procedimiento de fabricación ha arrojado resultados repetibles, disponiendo ahora de mayor masa para los estudios de daño por radiación.

5.3. Daño por radiación.

Uno de los principales objetivos de este capítulo, consiste en la fabricación de un material que maximice la vida útil de un BPN de alta potencia, debido al daño por radiación e hidrógeno.

La irradiación de la aleación multicomponente de MoTaVWZr se llevó a cabo en el inyector del Acelerador TANDAR, tal cual como se detalló en el capítulo 4.6.

A lo largo del experimento, se logró adquirir el valor de la corriente cada media hora, con el fin de hacer un seguimiento de la fluencia alcanzada. En la figura 5.20, se muestran los valores recolectados de corriente en función del tiempo, así como la sección irradiada de la muestra «D».

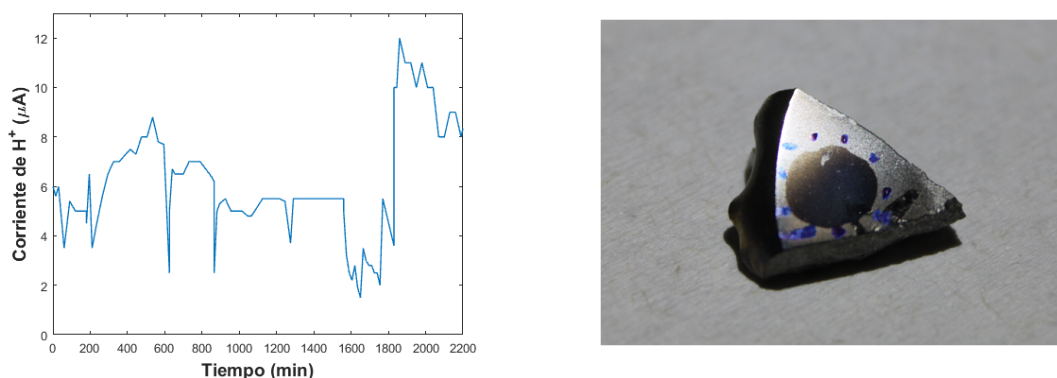


Figura 5.20: Corriente de H^+ en función del tiempo de irradiación y fotografía de la muestra «D» irradiada.

Como podemos observar, el experimento se llevó a cabo durante 2200 minutos, o sea, más de 36 horas de irradiación bajo un haz de protones con una corriente promedio de $6 \mu A$ y una densidad promedio de $2,6 \mu A/cm^2$. Bajo estas condiciones, se calculó que la fluencia alcanzada es igual a $1,3 \cdot 10^{19}$ partículas/ cm^2 . El diámetro de la impronta fue delimitado a 5 mm de diámetro, mediante una máscara de cobre que cubrió la muestra durante la irradiación.

Posteriormente, la muestra «D» irradiada, se llevó a inspección mediante microscopía SEM. En la micrografía 5.21, se puede comparar una zona irradiada, con una zona no irradiada.

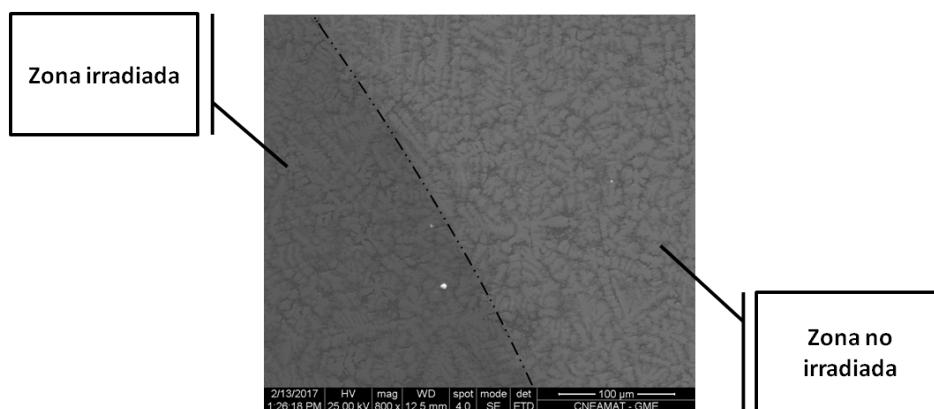


Figura 5.21: Micrografía SEM de la segunda fundición de la muestra «D» de una aleación multicomponente de MoTaVWZr irradiada con H^+ de 150 keV hasta una fluencia de $1,3 \cdot 10^{19}$ partículas/cm².

Más allá del cambio en el contraste que presenta la zona irradiada, correspondiente a leves cambios morfológicos superficiales, no se denota la presencia de daño por hidrógeno, como puede ser ampollamiento. En la micrografía SEM 5.22 se muestra con mayor detalle ambas zonas, sin la presencia de signos de daño por hidrógeno. A su vez, se presenta una imagen con electrones retrodifundidos de ambas zonas, sin notar diferencia alguna desde el punto de vista de la microestructura entre la zona irradiada y la no irradiada.

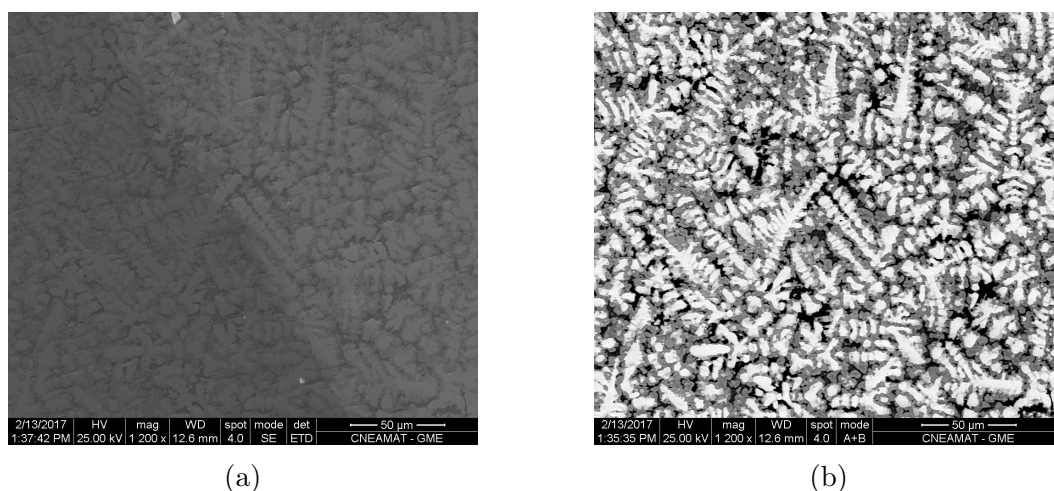


Figura 5.22: Segunda fundición de la Muestra «D» de una aleación multicomponente de MoTaVWZr irradiada con H^+ de 150 keV a una fluencia de $1,3 \cdot 10^{19}$ partículas/cm². (a) imagen con electrones secundarios, (b) electrones retrodifundidos.

Con el objetivo de estudiar los cambios a nivel cristalino, se llevó a cabo un estudio de difracción de rayos X por incidencia rasante. Cabe mencionar que la zona que ha sufrido daño, no solo está limitada al diámetro de la impronta sobre la muestra, sino que también se encuentra limitada por la profundidad que los protones han alcanzado. En este caso, simulaciones realizadas con SRIM, indican que, protones de 150 keV en una mezcla equiatómica de MoTaVWZr, pueden alcanzar un rango de $0,67 \mu\text{m}$, con una dispersión de $0,12 \mu\text{m}$.

Sin embargo, de los estudios cristalográficos realizados con difracción de rayos X hasta el momento, no podemos emitir una conclusión sobre las consecuencias a nivel cristalino del daño provocado por la irradiación.

5.4. Conclusiones.

En el contexto del desarrollo local de BPN para aplicaciones médicas y nucleares mediante aceleradores de alta potencia, una de las principales motivaciones es encontrar materiales que maximicen la vida útil del blanco. En este trabajo se ha diseñado, fabricado y caracterizado una aleación de alta entropía de MoTaVWZr.

Una de las propiedades más relevantes que hemos encontrado, es la gran dureza que presenta con respecto a los materiales que la constituyen. Por ejemplo, el elemento simple de mayor dureza es el W, con valores reportado de 3400 Mpa, mientras que el de menor valor es el vanadio, con valores cercanos a los 630 Mpa. En nuestro caso, la dureza alcanzada por la HEA fue de 6690 Mpa. Como podemos ver, las tensiones creadas por la diferencia de tamaño han generado una dureza extraordinaria.

Sin embargo, nuestro principal interés radica en la resistencia al daño por radiación y por hidrógeno que algunos autores han estimado y reportado [55, 58, 60, 78, 85, 104]. En principio, es importante remarcar que la fluencia alcanzada hasta ahora en este trabajo para la aleación de MoTaVWZr y sin haber llegado aún al umbral de ampollamiento, es de $1,3 \cdot 10^{19}$ iones/cm². Este valor de fluencia que se logrado alcanzar sin la presencia de ampollas visibles, es superior a la fluencia umbral de ampollamiento del Mo, y se encuentra en el orden de la correspondiente al W. Por otro lado, aún se encuentra por debajo de las correspondientes al Ta y V, según se puede ver en la tabla 5.12.

	Mo	Ta	V	W
Fluencia ($1 \cdot 10^{18}$ iones/cm ²)	1	120	230	20

Tabla 5.12: Umbral de ampollamiento de Mo, Ta, V y W.

Bajo esta consideración, en lo que respecta al daño por hidrógeno para la fluencia alcanzada en este trabajo, no hemos notado daño aparente en la superficie del material, como ampollas, o erosión superficial. Nuevamente, si consideramos que este material será sometido a las condiciones de irradiación del acelerador que se encuentra en desarrollo (corriente de 15 mA en 10 cm de diámetro), significa que podríamos trabajar durante 3 horas, sin notar la presencia de daño por hidrógeno.

Capítulo 6

Blancos de producción de neutrones de titanio tritiado (TiT_2).

Argentina como potencial productor de tritio.

6.1. Introducción

En el contexto del desarrollo de blancos de producción de neutrones con aceleradores, los Blancos de Producción de Neutrones de tritio juegan un papel fundamental como fuente alternativa de generación de neutrones. La producción de neutrones con aceleradores a través de la reacción D(d,n) nos ofrece la posibilidad de disponer de neutrones de 14 MeV de energía con tasas de producción superiores a las disponibles mediante la reacción D(d,n) [75]. Estas características permiten, por ejemplo, utilizar los neutrones generados para la producción de radioisótopos, tal como es el caso del ^{99}Mo [11].

Una de las principales dificultades que presenta este tipo de tecnología consiste en la disponibilidad de tritio como materia prima para la producción de BPN de titanio tritiado (TiT_2). Su escasez mundial debido a la alta demanda del producto de decaimiento, ^3He , posicionan al tritio como un producto de baja disponibilidad. Por otro lado, el tritio es considerado un material estratégico desde el punto de vista militar así como

material combustible de los futuros reactores de fusión [42], trayendo como consecuencia en los últimas décadas un crecimiento continuo y sostenido de su demanda y precio.

Bajo este contexto, el presente trabajo tiene como objetivo exponer una necesidad y demarcar el estado de la situación del tritio, tanto local como internacional. Replantear una discusión que alguna vez se ha llevado en nuestra institución bajo un nuevo entendimiento de los beneficios de su aplicación. La idea consiste en sentar bases de un estudio que se deberá llevar con mayor profundidad, identificando los requerimientos estratégicos del problema.

6.2. El tritio

El tritio, de símbolo 3_1H o T, es el isótopo más pesado del hidrógeno. Con dos neutrones y un protón en su núcleo, el mismo no presenta diferencias sustanciales en sus propiedades químicas con respecto a los otros dos isótopos. En condiciones normales de presión y temperatura se lo encuentra en la forma de gaseosa con fórmula molecular T_2 . En la Tabla 6.1 se resumen las principales características fisicoquímicas del tritio [42].

Una de las características más importantes que presenta el tritio es el subproducto al que el mismo decae, el isótopo 3He . Con una vida media de 12,3 años, el tritio decae, mediante un mecanismo de emisión de una partícula β a 3He . Este último, presenta excelentes propiedades tecnológicas en la fabricación de detectores de neutrones, teniendo en la actualidad una gran demanda a nivel mundial para uso militar o civil [49].

Las aplicaciones del tritio han sido desde hace mas de 60 años muy amplias . Normalmente, el tritio presenta una cierta variedad de usos, entre los cuales se encuentran:

- Dispositivos autoluminiscentes (en reemplazo de radio como emisor β)

Peso Atómico	3,017
Vida Media (años)	12,36
Tipo de decaimiento	Beta (β) 100 %
Producto de decaimiento	3He
Energía máx. partícula β (keV)	18,6
Volumen de 1 g de T en CNPT (litros)	3,72
Actividad específica de T_2 (TBq/g - Ci/g)	358 - 9676
Actividad específica de T_2O (TBq/g - Ci/g)	268 - 7243
Actividad específica de HTO (TBq/g - Ci/g)	53,7 - 1451

Tabla 6.1: Principales características físicoquímicas del tritio

- Desarrollo de reactores de fusión
- Marcador de perfiles de difusión
- Marcación radioquímica
- Generadores de neutrones de 14 MeV con aceleradores
- Producción de 3He
- Uso militar, tanto del tritio como del 3He

Por otro lado, según el documento presentado por Scott Willms en “Tritium supply considerations” [103], el precio del tritio procesado para el año 2003 se encontraba en 30.000 dólares el gramo. Sin embargo, se asume que el precio podría ascender a 130.000 dólares el gramo para el año 2020, donde se estima que la curva de disponibilidad de tritio sufre una gran caída ante la demanda debido a los proyectos de fusión.

6.3. Blancos de producción de neutrones de titanio tritiado (TiT_2)

La tecnología de BPN de tritio es amplia y abundante en la literatura [10, 12, 45, 64, 74, 96]. Como ya hemos mencionado, las características de este tipo de blancos radica en la mayor tasa de producción de neutrones y en la mayor energía con los que estos son producidos en comparación con los blancos estudiados de titanio deuterado [36, 37, 75]. Por otro lado, la reacción de interés revela que la energía de los neutrones producidos

para la reacción DT es de 14,1 MeV, mientras que para la reacción DD es de 2,45 MeV.

6.4. El desafío de la obtención de tritio

Las cantidades de tritio natural que se produce en la atmósfera terrestre por reacciones entre núcleos ^{14}N o ^{16}O con neutrones cósmicos es muy baja, esto hace impracticable su recuperación con fines tecnológicos. De este modo, su generación queda determinada por reacciones nucleares inducidas tanto en reactores nucleares o aceleradores [57, 99]. Según señala Martin B. Kalinowski en “International Control of Tritium for Nuclear Nonproliferation” [42], existen cuatro procesos principales para la generación de tritio de los cuales se pueden obtener tasas de producción significativas que justifiquen su implementación. Asimismo, el autor hace un estudio detallado de los procesos alternativos que se desprenden de estas cuatro procesos principales con sus respectivos procesos de separación y purificación.

A continuación mencionaremos brevemente los cuatro procesos principales de producción de tritio:

- Captura neutrónica en 6Li



La captura de un neutrón por parte del isótopo minoritario del litio, 6Li , genera una partícula alfa y un tritio. Particularmente, la sección eficaz de esta reacción aumenta con neutrones de energías del orden de los meV (neutrones fríos). El isótopo mayoritario, 7Li , también puede capturar un neutrón pero las energías necesarias para inducir esta reacción son mayores.

Esta reacción bien conocida, es muy utilizada para la producción de tritio en reactores de fisión o por medio de aceleradores.

- Fisiones ternarias en materiales combustibles

En el material combustible de los reactores de fisión, el tritio es producido durante la normal operación del reactor principalmente por fisiones ternarias. A su vez, la presencia de impurezas como el 6Li induce producción de tritio. Aproximadamente el 99 % del tritio que se produce en el material combustible permanece en el revestimiento de zircaloy, pudiendo ser liberado por re-procesamiento o tratamiento térmico.

- Captura neutrónica en 3He



La captura neutrónica por parte del 3He da como resultado un tritio y un protón. El helio-3 no es una material de alta disponibilidad de manera natural, sin embargo, la principal fuente del mismo proviene del decaimiento del tritio. Este método da como resultado una revalorización del mismo, ya que nos permite volver a la forma 3H .

- Captura neutrónica en D_2O



La captura de un neutrón por parte del deuterio presente en el agua pesada (D_2O) da como resultado la producción de agua superpesada o tritiada. Este proceso ocurre naturalmente en los circuitos de agua pesada de los reactores de fisión tipo CANDU, por ejemplo. El principal desafío no ocurre en la producción, sino en la separación y purificación del tritio, como veremos más adelante. Cuando un deuterio captura un neutrón, este se transforma en tritio. De esta forma, podremos encontrar moléculas de agua en donde la producción de tritio se encuentre bajo la forma: DTO o T_2O . Sin embargo, existe un equilibrio químico entre especies que son gobernadas por una constante de equilibrio. En un sistema donde además prevalece altas concentraciones de D_2O , el equilibrio se desplazará hacia el lado de los productos, favoreciendo la

formación de la especie DTO [34, 86].



El equilibrio entre la producción de tritio y su decaimiento resultará, a potencia constante de funcionamiento del reactor, una actividad constante en el circuito bajo estudio.

6.5. Métodos de recuperación de tritio del agua pesada

Del estudio de las distintas tecnologías de producción y/o recuperación de tritio, entendemos que la actual y principal fuente de generación se encuentra en aquellos reactores de fisión que utilizan agua pesada como moderador. De hecho, no es casualidad disponer en la bibliografía un gran caudal de información sobre los métodos de recuperación de tritio de circuitos de agua pesada. Entre las principales motivaciones se centra en la disminución de los niveles de actividad con el fin de proteger a los trabajadores y al medio ambiente. Por otro lado, está la recuperación del tritio como producto esencial en temas relacionados como ser seguridad de frontera, uso militar y tecnológico.

Generalmente, el proceso de remoción de tritio de los circuitos de agua pesada se lleva a cabo en dos etapas bien diferenciadas: una inicial, denominada “front-end”, en donde se remueve el tritio presente en el agua pesada con una corriente denominada “carrier”. Una segunda etapa denominada “back-end”, que consiste en la separación del tritio del deuterio, normalmente se lleva a cabo mediante una destilación criogénica, como veremos más adelante [86]. A continuación, y bajo esta clasificación, pasaremos a desarrollar las principales tecnologías disponibles para la recuperación de tritio del

agua pesada.

6.5.1. Procesos de front-end

6.5.1.1. Destilación del agua (DW)

El proceso de destilación de agua (DW, por sus siglas en inglés) es el más simple. Se emplea, por ejemplo, en reactores de agua pesada con la finalidad de remover el agua liviana, aumentando así la pureza y mejorando entonces la eficiencia del moderador (proceso de “upgrading” del agua pesada). De igual manera, en una mezcla de D_2O y DTO se puede emplear este método para la recuperación de tritio, obteniéndose por un lado agua pesada con baja concentración de tritio, y por otro lado agua pesada con alta concentración de tritio [86].

Este método es similar a la destilación fraccionada [97], con la diferencia de que, en lugar de los platos en la columna de destilación, se emplean torres rellenas que ofrecen una alta superficie específica, permitiendo al vapor y al líquido tener una región grande en la que realizar el intercambio. Asimismo, cumple el requisito de tener baja retención y baja caída de presión por etapa. La baja retención es necesaria para tener un proceso con baja cantidad de agua pesada en el moderador, reduciendo tanto el riesgo radiológico, como su costo. La baja caída de presión por etapa es necesaria si se quiere tener una caída de presión total razonable, teniendo en cuenta el gran número de etapas que requiere esta operación. Esta tecnología ha sido probada para la separación isotópica de las especies D_2O y DTO, dando muy buenos resultados.

6.5.1.2. Intercambio catalítico en fase vapor (VPCE)

El método Intercambio Catalítico en Fase Vapor (VPCE, por sus siglas en inglés) consiste en poner en contacto una corriente de agua pesada tritiada (D_2O y DTO) en contracorriente con una corriente gaseosa de gas deuterio (D_2), logrando llevar a cabo

la reacción de intercambio catalítico que se muestra a continuación:



La ecuación química posee una constante de equilibrio tal que se encuentra favorecida la formación de las especies $D_2O_{(v)}$ - $DT_{(g)}$, favoreciendo el intercambio de átomos de tritio de la corriente líquida a la corriente gaseosa, bajo la forma DT. De esta forma, se logra el intercambio de tritio entre ambas sustancias, lográndose así que el tritio presente en el agua pesada se traslade continuamente al flujo de deuterio gaseoso. Asimismo, en caso que el agua pesada contenga la especie HDO, se puede emplear este método como forma de mejorar la calidad de la misma llevándola a la forma D_2 mediante la siguiente reacción:



Mediante el proceso VPCE ocurrirán pues, tanto la reacción descrita en la ecuación 6.5 como la 6.6, obteniendo de esta forma dos beneficios concretos: la eliminación de tritio de la corriente principal para su posterior procesamiento y el upgrading del agua pesada dada la eliminación de las especies químicas DHO y DTO.

6.5.1.3. Intercambio catalítico en fase líquida (LPCE)

El intercambio catalítico en fase líquida (LPCE, por sus siglas en inglés) a diferencia de VPCE, no requiere vaporizar la corriente a tratar, la cual ingresa al reactor de intercambio catalítico en estado líquido para ponerse en contacto con la corriente gaseosa de deuterio. En este caso, el agua pesada tritiada se mantiene en estado líquido, lo cual implica menores tamaños de equipos, así como menores presiones y temperaturas. Con la intención de emplear esta tecnología, se construyó la planta de extracción de tritio de Chalk River en la década de 1980. En la misma se empleó la tecnología de LPCE

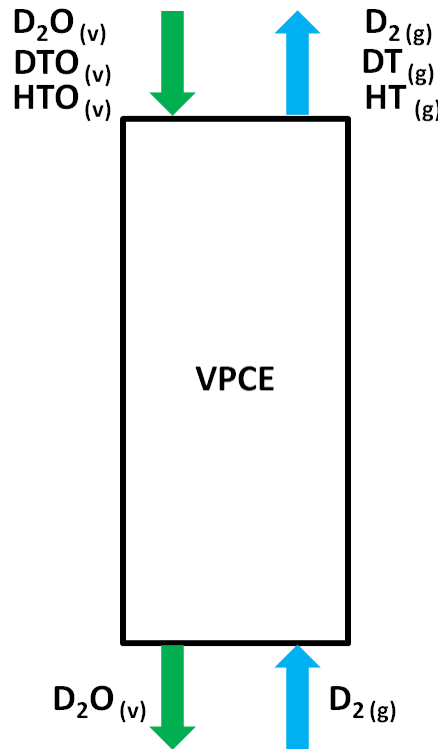


Figura 6.1: Esquema del sistema de recuperación de tritio por VPCE

para la extracción del tritio producido en el reactor nuclear de investigación «NRU» [34].

6.5.1.4. Intercambio catalítico combinado con electrólisis (CECE)

Lucía B. Ramilo y Susana M. Gómez de Soler en el trabajo “Tecnologías para el control de tritio en reactores de fisión moderados con agua pesada” [86] afirman que este método permite obtener concentraciones mayores de tritio en el gas de salida, reduciendo el volumen de gas con tritio a enviar a inmovilización o al “back-end”. Básicamente, el sistema consiste en emplear una columna LPCE en serie con una celda electroquímica.

La corriente de agua pesada tritiada se hace ingresar a la columna LPCE, tal como indica la figura 6.2, para ponerla en contacto con una corriente de gas deuterio rico en tritio proveniente de la celda electroquímica. De esta forma, y mediante un intercambio catalítico la corriente a tratar se enriquece de la especie DTO para luego ingresar a la

unidad de electrólisis.

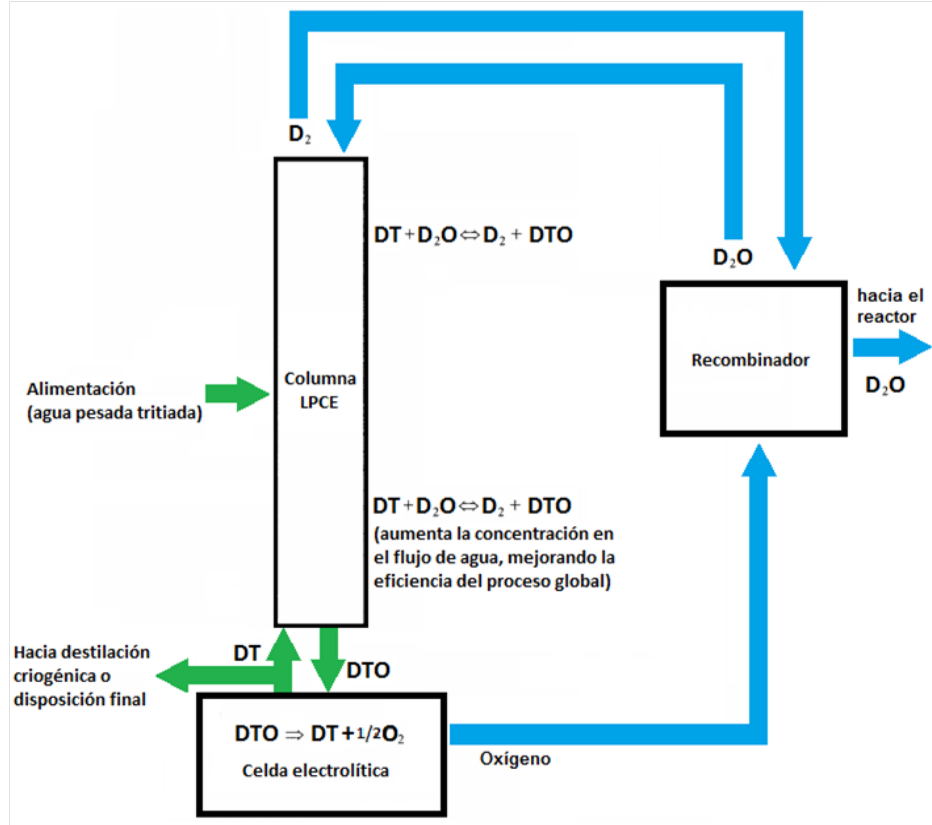


Figura 6.2: Esquema del sistema de recuperación de tritio por CECE

Las reacciones ocurridas en la unidad de electrólisis del agua pesada y el agua tritiada son las responsables de la producción de $D_{2(g)}$, $DT_{(g)}$ y $O_{2(g)}$ según se señala en las siguientes reacciones:



Luego, dicho gas se inyecta a la torre LPCE mencionada, en donde se hace circular en contra corriente con el flujo de agua pesada proveniente del reactor, realizándose así el intercambio mencionado, con el cual se obtiene gas deuterio libre de tritio a la salida de la columna. El gas rico en tritio que se obtiene de la electrólisis se divide en

dos partes antes de su ingreso a la torre: una fracción destinada a la recirculación a través de la columna LPCE y la otra corriente como producto final, el cual se puede enviar a inmovilización o al proceso de “back-end”, según corresponda. Por otro lado, el oxígeno producido por el electrolizador, se deriva a un recombinador donde junto con la corriente de deuterio puro que sale del tope de la columna LPCE producen agua pesada virgen, la cual una fracción se recircula a la torre LPCE y otra fracción se destina como producto final.

6.5.2. Procesos de “back-end”

6.5.2.1. Destilación criogénica (CD)

La destilación criogénica (CD, por sus siglas en inglés), consiste en la separación de compuestos de gases tales como: DT y D_2 , en condiciones de muy baja temperatura (alrededor de 24 K) a una presión tal que no supere el punto crítico, de tal manera que la mezcla se encuentre en estado de equilibrio líquido - vapor. Esta destilación es análoga a la ya descrita anteriormente para el sistema D_2O/DTO con la diferencia que bajo la condición criogénica, se obtiene una diferencia de volatilidad mucho más significativa, es decir, que la capacidad de separación del sistema es mas eficiente, obteniendo como resultado equipos de menor porte [86]. Esta tecnología fue ampliamente estudiada para la recuperación de tritio en el proyecto ITER [23, 41, 86]. La destilación criogénica, por lo tanto, es recomendada para su implementación en la etapa denominada “back-end”, en donde la alimentación consiste en un producto ya procesado por alguna de las tecnologías mencionadas en “front-end”, procesando únicamente al deuterio, hidrógeno y tritio en su forma molecular. Esto trae como ventaja que el manipuleo bajo la forma molecular es menos radiotóxica que el tritio bajo la forma de agua [23, 40, 41, 71].

6.6. Situación actual de tecnologías para la recuperación de tritio en el mundo

6.6.1. Centro de remoción de tritio en Canadá.

La central nuclear “Darlington Nuclear Generating Station” cuenta con una planta de extracción de tritio del agua pesada denominada “Darlington Tritium Removal Facility” (DTRF) cuyo objetivo es remover el tritio del moderador de los reactores tipo CANDU. En dicha planta se emplea el método VPCE, ya descrito, como etapa de “front-end”, y destilación criogénica como etapa de “back-end”. El proceso VPCE empleado consta de 8 etapas, y se extrae el tritio del agua pesada empleando un flujo de deuterio gaseoso. Luego, mediante la destilación criogénica, se obtiene tritio gaseoso con una pureza cercana al 99,9 %. En la figura 6.3, se puede observar esquemáticamente la disposición del sistema VPCE de dicha instalación. Como puede observarse, el mismo consiste en la vaporización y el calentamiento del agua pesada tritiada, para su posterior reacción con un flujo de deuterio gaseoso, obteniéndose el intercambio deseado. El tritio abandona el agua pesada, para pasar a formar parte del deuterio molecular. El gas de salida es una mezcla de hidrógeno con los tres isótopos presentes (esencialmente deuterio y tritio), la cual será procesada en la etapa de “back-end”. Como resultado, se obtendrá por un lado el deuterio sin tritio y, por otro lado, el tritio molecular destinado a inmovilización, para su posterior disposición [14].

Por otro lado, Canadá cuenta con una instalación dedicada al estudio del tritio ubicado en el laboratorio de Chalk River. Dicha instalación tiene la función de dar soporte a la tecnología requerida para los reactores tipo CANDU y dar soporte al programa canadiense de fusión. Entre las principales tareas de esta instalación se encuentran:

- Desarrollos en sistemas de separación de tritio tales como: LPCE y CECE.
- Desarrollos en tecnologías de reactores de fusión.

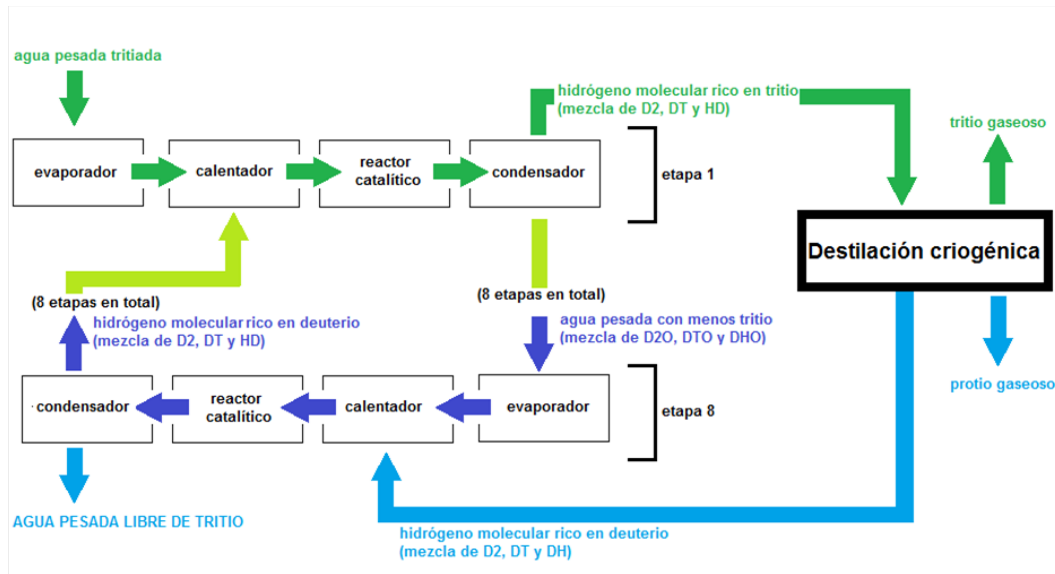


Figura 6.3: Esquema del sistema de recuperación de tritio DTRF

- Desarrollos en almacenamiento de tritio

6.6.2. Compañía de tritio de Savannah River en Estados Unidos.

En Estados Unidos existen actualmente en operación 99 reactores nucleares de potencia (según informe de la IAEA, del 31 de diciembre de 2014), de los cuales 65 son de tipo PWR y 34 son del tipo BWR, todos ellos reactores de agua liviana [38]. De esta forma, Estados Unidos se ve en la imposibilidad de generar tritio como un subproducto de la normal operación de un reactor que utiliza agua pesada como moderador. Sin embargo, ante la necesidad de disponer de tritio como material estratégico, ha desarrollado tecnología para la producción de tritio mediante las denominadas TPBARs («Tritium-Producing Burnable Absorber Rods»). Dichas barras están formadas por un material cerámico de aluminato de litio tal que, al ser sometidas al flujo neutrónico dará lugar a la formación de tritio. Este tritio es inmediatamente capturado por un recubrimiento de zirconio (que actúa como “getter” del tritio) para luego ser procesadas. La empresa encargada de esta tarea es Savannah River Tritium Enterprise (SRTE),

cuyas otras actividades son:

- Suministro de tritio: debido al decaimiento natural del tritio, el mismo debe ser reestablecido. Esto se lleva a cabo reciclando el tritio de las cabezas nucleares y de las barras de producción de tritio en reactores nucleares que son operados por la Tennessee Valley Authority (TVA). SRTE recicla, extrae y purifica gases para producir tritio.
- Mantenimiento de los bienes nucleares: SRTE colabora en el mantenimiento del stock nuclear de los EEUU mediante la reposición de gas, el cual asegura el desempeño del armamento nuclear.
- Evaluación de los bienes nucleares: dada la ausencia de armamento nuclear de prueba, los diseñadores deben verificar la confiabilidad del armamento nuclear de los EEUU. En tal sentido, muestras de dichas armas son transferidas a SRTE para su prueba de funcionamiento. Este ensayo asegura que el sistema de reposición de tritio es funcional a la hora de la utilización del armamento nuclear.
- Recuperación de helio-3: el tritio decae a helio-3, el cual se ha convertido en un producto de alto valor agregado. La principal razón del gran crecimiento en la demanda es debido a su uso en detectores de neutrones instalados para la protección contra el terrorismo. SRTE recupera, purifica y embotella este producto.

6.6.3. Laboratorio de tritio de Karlsruhe en Alemania.

El laboratorio de tritio de Karlsruhe ha sido planeado como una instalación central del Centro de Investigación Nuclear de Karlsruhe, principalmente para la investigación de tecnologías de tritio en el marco de Programa Europeo de Tecnologías de Fusión [88]. Las principales tareas de TLK se centran en reactores de fusión (ITER) y física de neutrinos (KATRIN). Las instalaciones tienen la capacidad de procesar tritio con licencia para el manipuleo de hasta 40 gramos. Acorde al sitio web de dicha institución, actualmente cuenta con un stock de 25 gramos de tritio. El suministro de tritio

proveniente de Canadá se encuentra en forma de hidruro metálico, esencialmente de residuos de los reactores CANDU.

6.6.4. Centro de remoción de tritio de Cernavoda en Rumania.

El ministerio de educación, investigación e innovación de Rumania, en su documento “Experimental Tritium Removal Facility an example/support for national and international collaboration” expone las necesidades de la extracción del tritio de los reactores de potencia de Cernavoda (CNPP, por sus siglas en inglés). Entre las principales premisas exponen un permanente aumento de los niveles de tritio, alcanzando en el estado estacionario una actividad de 65 Ci/litro. Esto genera dificultades en la operación de la planta, con potencial daño al medio ambiente, equipo de trabajo, y con un alto costo de reemplazo del suministro de agua pesada. Debido a esto, han propuesto la instalación de una unidad detritiadora con tecnología LPCE con destilación criogénica (CD), con el objetivo de la recuperación de tritio molecular. Según indica el reporte técnico, se planea para el año 2020 el inicio de sus actividades [2].

6.6.5. Centro de remoción de tritio de Wolsong en Korea.

Para fines del año 2003, se encontraban en funcionamiento cuatro reactores tipo CANDU en el emplazamiento de Wolsong. Por aquel entonces, se declaró que la concentración de tritio en el moderador de agua pesada de los reactores se encontraba alrededor de 80 Ci/kg en el moderador, y 60 Ci/kg en el circuito de refrigeración. Estos valores fueron obtenidos considerando el equilibrio entre la producción y el decaimiento del tritio, sumando las reposiciones de agua pesada virgen. Con el objetivo de reducir las actividad de tritio en sus instalaciones, Korea Hydro & Nuclear Power (KHNP) tomó la decisión de la construcción de una unidad de remoción de tritio. Los

objetivos planteados en el diseño de la unidad de remoción fue la de disponer de una capacidad de procesamiento de 100 kg/hr, con el fin de obtener en los cuatro reactores de Wolsong una actividad menor a 10 Ci/kg. La tecnología de front-end consiste en una unidad LPCE, en donde el tritio es removido del agua pesada. A continuación, el proceso continua hacia el back-end, alimentando así a una unidad de destilación criogénica. En el mismo se logra la destilación de una mezcla de $D_{(2)}/DT$, para producir esencialmente dos corrientes: Una de $D_{(2)}$ y otra de $T_{(2)}$. Como proceso final, WTRF ha decidido la inmovilización del tritio en lechos de titanio [94].

6.7. Situación actual del tritio en los reactores nucleares argentinos (CNA I, CNA II, CNE).

En la reunión anual de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear (AATN) de 1991 [86], Lucía B. Ramilo y Susana M. Gómez de Soler presentaron el trabajo titulado “Tecnologías para el control de tritio en reactores de fisión moderados con agua pesada”. En el mismo, reflejan la problemática del control del tritio en los circuitos de agua pesada de la Central Nuclear Atucha I (CNA I). Según las autoras, la concentraciones en el equilibrio son alcanzadas cuando la velocidad de generación resulta balanceada con la de decaimiento, estando en el orden de $4\text{-}5 \cdot 10^{-3}$ moles de DTO / mol D_2O , lo cual equivale a 55 Ci/kg para el circuito del moderador, aproximadamente. En este tipo de reactores la producción anual total de tritio es del orden de 1,4 - 1,5 kCi/MW. En el refrigerante solamente se genera el 2,5-3,0 % de este total, no obstante esto, y debido a las condiciones de temperatura y presión a las que opera respecto al moderador, las posibles perdidas de refrigerante contribuirían con el 50 % de la dosis debida al tritio. Se trata entonces de limitar la concentración de tritio en el refrigerante debajo de 2 Ci/kg [86]. En la misma reunión de la AATN de 1991 [86], Marcela I. Vidal y Claudio A. Cabrera, estudiaron las propiedades físico-químicas de la separación por destilación

en vacío del sistema D_2O - T_2O - DTO. Asimismo, se publica un trabajo sobre tecnología de inmovilización de tritio, también realizado por investigadores de la CNEA.

Según se desprende de estos trabajos, la preocupación por la presencia de tritio fue motivo de varios trabajos desarrollados dentro de la CNEA hacia inicios de la década de los 90. El principal enfoque se basó en la preocupación radiológica, tanto para los trabajadores del sector como para el medio ambiente. Ya por aquellos años, la necesidad de la remoción del tritio fue un tema de estudio. Particularmente en estos trabajos no se consideraba la recuperación de tritio en forma molecular, o su producto de decaimiento Helio-3, sino que los estudios se basaban en tecnologías de inmovilización como disposición final.

Con fecha del 31 de diciembre de 2004, el Tribunal de Tasaciones de la Nación publica el informe: “Tasación de la Central Nuclear Atucha I”. Según el informe, el detritiado del agua pesada de la central CNA I presentaría una revalorización de dicho activo. De acuerdo con ese informe, el valor del agua pesada virgen ronda los USD 400 por kilogramo, mientras que el valor de detritiado internacional llevado a cabo por una empresa canadiense es de USD 220 por kilogramo. De esto, se concluye que el valor del agua tritiada (depreciada por el procesamiento mencionado) es de USD/kg 180. Por otro lado, menciona que el tritio no tiene valor comercial o estratégico alguno, salvo el militar, y que la implementación de una planta de detritiado implicaría un costo muy alto [67].

Por otro lado, el mismo tribunal realiza un estudio de tasación para la central Embalse, en donde afirma que la tasación del agua pesada a lo largo del tiempo ha disminuido debido al contante incremento de la concentración de tritio. Afirma que la instalación de una planta de detritiado con su consiguiente costo es elevado por

dos razones: a) porque implica el empleo de técnicas de separación isotópica que son procesos físico químicos de energía intensiva y b) por su riesgo de transporte. Esto implica una gran inversión, ya que dicha planta debe estar junto a cada central con una tecnología que permita su montaje y desmontaje para ubicarla en otra central, y así evitar complicaciones ocasionadas por el transporte del agua pesada tritiada [68].

Como podemos ver, los dos informes consideraron que el tritio no tenía valor alguno salvo para aplicaciones militares. Por otro lado menciona que el costo para su tratamiento sería muy elevado, pero sin embargo no detalla un estudio que justifique el mismo.

Actualmente, según información suministrada por el Área de Ingeniería de Nucleoeléctrica Argentina S.A. (NASA), los reactores nucleares argentinos no cuentan con un proceso de detritiado. De esta forma, la concentración de tritio, por ejemplo para la central nuclear Embalse, es de 60 Ci/L. Asimismo, afirman que entre las tres centrales, la cantidad neta de tritio que existe es de 70 gramos.

En lo que respecta a las tecnologías propuestas para el detritiado, solo hemos encontrado referencias puntuales de propuestas tecnológicas en el documento de Lucía B. Ramilo y Susana M. Gómez de Soler [86]. Sin embargo, no hemos encontrado más profundidad en el estudio, como pueden ser ingenierías básicas, balances de masa y energía ni estudios de factibilidad económica.

Por otro lado, en lo que respecta a nuevas tecnologías para la separación isotópica de mezcla de especies, la División de Fotofísica Láser en Gases (DEILAP) del Instituto de Investigaciones Científicas y Técnicas para la Defensa (CITEDEF), han realizado pruebas para analizar la factibilidad de la separación del tritio del agua pesada en colaboración con INVAP. Dichos investigadores desarrollaron métodos de separación isotópica láser. Básicamente, el método consiste en el empleo de una molécula de traba-

jo, como puede ser el cloroformo $CHCl_3$. A la misma, y mediante una reacción química, le reemplaza el hidrógeno por los isótopos a separar, tales como el deuterio y el tritio, obteniendo una mezcla de $CDCl_3$ y $CTCl_3$. Cuando una molécula poliatómica es sometida a una fuente intensa de frecuencia coincidente con la banda vibracional, la misma absorberá una cierta cantidad de fotones. Cuando la energía acumulada exceda el umbral de disociación, la molécula se fraccionará. La técnica de separación isotópica por láser (SIL) consiste en aprovechar esta propiedad, ya que, si una especie isotópica es selectivamente excitada y disociada, esos fragmentos de la especie buscada podrán ser posteriormente separadas por técnicas convencionales [29, 79]. A pesar de ello, en 2010, las autoridades correspondientes decidieron no implementar este método ni continuar con la investigación.

6.8. Conclusiones

En el presente capítulo hemos expuesto la importancia del tritio como sustancia estratégica desde el punto de vista científico y tecnológico. Particularmente motivados en este trabajo por los blancos de producción de neutrones de titanio tritiado, cuyo principal objetivo consiste en la producción de neutrones mediante el uso de aceleradores para aplicaciones nucleares. Asimismo, hemos visto la gran y diversa utilidad del tritio en diversos campos de aplicación, además de la importancia del producto de decaimiento ($He-3$) en tecnología de detectores.

En lo que respecta a la obtención, se ha demostrado que la recuperación del mismo de los circuitos de agua pesada de los reactores tipo CANDU ha ido ganando terreno a lo largo de los años. Sin embargo, se han encontrado métodos alternativos de generación de tritio mediante el uso de reactores de agua liviana, como es el caso de EEUU.

Desde el punto de vista de las tecnologías disponibles de remoción de tritio en agua pesada, la recuperación y purificación se encuentran absolutamente probadas y

en funcionamiento. Podríamos decir que a escala industrial los sistemas de intercambio iónico en fase líquida (LPCE) asociada con una unidad de destilación criogénica (CD) es la más utilizada. El principal incentivo identificado radica en la necesidad de reducir las concentraciones de tritio de las centrales en pos de la seguridad radiológica de las personas y el medio ambiente.

En nuestro caso, Argentina se encuentra en una posición favorable en lo que respecta al potencial auto suministro de tritio a través de la recuperación de este isótopo de los circuitos de agua pesada de los reactores de potencia. Como hemos mencionado, las tres centrales no disponen en la actualidad de tecnología de remoción de tritio. En la década de los '90 se realizaron varios estudios al respecto, sin embargo no se llegó a su implementación. En particular, la visión en aquellos años consistía en la no utilización del tritio con fines científicos o tecnológicos, sino que su disposición final consistía en el confinamiento. Por otro lado, de la documentación encontrada, surge que el detritado no justificaba el valor de la inversión realizada, afirmando que el tritio solo tiene uso militar, cosa que ya hemos demostrado que no es así.

En base a lo expuesto, encontramos que la necesidad de estudiar el caso de manera profunda debería ser una prioridad para nuestra institución. Hemos detectado que la remoción es practicable desde el punto de vista tecnológico y entendemos que los beneficios de su implementación beneficiará tanto la operación de las centrales como a la comunidad científica local, que han expresado su interés por este isótopo, desde su utilización en detectores de neutrones, trazador para auto-radiografías, estudios de tecnología para reactores de fisión y blancos de producción de neutrones.

Capítulo 7

Conclusiones generales y trabajo a futuro.

Con el objetivo de continuar y fortalecer las actividades enmarcadas en el desarrollo de tecnología de aceleradores como fuentes de neutrones en la Argentina, en esta tesis se mostraron los avances en la fabricación y caracterización de un BPN de alta potencia para aplicaciones nucleares y médicas.

En este contexto, se presentaron los resultados de la fabricación de películas delgadas de titanio deuterado para su aplicación como BPN, a través de la reacción nuclear $D(d,n)$. Particularmente, se ha logrado la obtención de gas deuterio de alta pureza, así como la fabricación y generación de películas de Ti puro y TiD_x , respectivamente.

La caracterización mediante diversas técnicas (ERDA, LIBS, DRX), ha ayudado a determinar las condiciones experimentales para las cuales se garantiza el mayor contenido relativo de deuterio en titanio. Las condiciones de deuteración que generan el mayor contenido relativo de D:Ti, son aquellas en las que se alcanzó mayor temperatura de sustrato y mayor presión de deuterio. Esta situación responde a las muestras Cu/ TiD_x -13 y Al/ TiD_x -14. Tanto LIBS como ERDA indican que las muestras mencionadas, tienen la mayor concentración relativa D:Ti.

Por lo tanto, las condiciones experimentales mas favorables para la fabricación de TiD_x , son: presión de deuterio de 1000 mbar (1.10^5 Pa), con una temperatura de sustrato de 200°C y bajo un tiempo de reacción de 0,5 horas, en adelante.

También, mediante difracción de rayos X, se pudo obtener el rango de la composición estequiométrica a la cual se ajusta el contenido relativo. La composición del hidruro (TiD_x) alcanzada en estas muestras, se encuentra entre $1,5 \leq x \leq 1,94$.

Uno de los objetivos a futuro consiste en conocer la composición de deuterio a lo largo del perfil de profundidad de la película de TiD_x . Para ello, se está evaluando implementar ERDA con un proyectil liviano, con el objetivo de generar este perfil. Es importante resaltar el trabajo que se ha realizado en la adecuación de la cámara EDRA para los experimentos ERDA, así como la implementación y configuración del sistema de adquisición, programación de las herramientas de análisis, etc.

Por otro lado, continúan los trabajos de adecuación de la cámara porta muestras del equipo LIBS. Esta adecuación permitirá estudiar muestras en una atmósfera controlada, pudiendo mejorar la resolución y sensibilidad de la señal proveniente del deuterio y del hidrógeno.

Con el objetivo de evaluar el comportamiento de las películas delgadas ante el daño por radiación e hidrógeno, se irradiaron muestras de TiD_x bajo un haz de protones con una corriente promedio de $6,5 \mu\text{A}$ a 150 keV , con un diámetro cercano a los 15 mm . Bajo estas condiciones, y luego de alcanzar una fluencia cercana a $2 \cdot 10^{18} \text{ iones/cm}^2$, se observó claramente un daño en la superficie de las películas debido a la formación de ampollas de hidrógeno, apareciendo en algunos casos, fenómenos de erosión. Entendemos que estas condiciones de irradiación son las más desfavorables para la estabilidad del depósito.

En lo que respecta a la armadura propuesta en el diseño de un BPN, el grupo ha decidido encarar estudios de daño por radiación e hidrógeno de materiales puros y de un nuevo tipo de aleación, la denominada, aleación de alta entropía. Una de las pro-

propiedades que se le ha atribuido consiste en la potencial resistencia a la radiación que puede presentar, en comparación con los materiales puros. Con el objetivo de explorar la potencialidad de este tipo de materiales como armadura para ser implementados en los BPN, se ha diseñado y fabricado una aleación multicomponente equiatómica de Mo, Ta, V, W, y Zr. Uno de los primeros logros fue la obtención y caracterización de la primera aleación de alta entropía en Argentina, luego de un trabajo de puesta a punto de la técnica de fabricación. Posteriormente, se llevó a cabo la irradiación de este material en el inyector el acelerador Tandem, hasta alcanzar una fluencia promedio de $1,3 \cdot 10^{19}$ iones/cm², sin observar signos de daño.

Desde el punto de vista de la integración de los componentes estudiados, la filosofía de diseño en la cual los proyectiles atraviesan el material blanco, promueve la vida útil de la película de TiD_x . Es decir, al incidir con un proyectil que debe atravesar la película de titanio deuterado, evitamos la acumulación de d^+ , por lo tanto, el ampolamiento y erosión de la misma. De esta forma, los proyectiles se detendrán en la armadura, prolongando la vida útil del sistema.

Es importante resaltar que los estudios de daño por radiación e hidrógeno realizados hasta ahora a la aleación de MoTaVWZr, posicionan a este material en una situación intermedia, es decir, hemos observado que a la fluencia alcanzada hasta ahora, no se presenta daño. Cuando comparamos el desempeño de la aleación con los materiales que la constituyen, observamos que se ha logrado superar la fluencia umbral del Mo en un orden de magnitud. Asimismo, nos encontramos en el mismo orden de magnitud que el W, sin encontrar signos de ampolamiento. Estos resultados, sin ser concluyentes aún, nos alientan para proseguir con los ensayos de irradiación hasta obtener la fluencia umbral a la cual comienza a aparecer el daño por hidrógeno y evaluar si el posible efecto sinérgico que puede expresarse en la HEA, supera los valores del Tantalio y Vanadio,

como lo ha hecho con el Molibdeno.

Una vez que se decida que material será utilizado como armadura, el próximo paso consiste en la integración de los componentes, es decir, lograr unir la armadura al sistema de refrigeración, y a su vez, lograr fabricar una película de titanio deuterado sobre la armadura. Luego, se deberá estudiar el comportamiento del sistema integrado ante el daño por radiación e hidrógeno.

Por último, desarrollar el conocimiento y las técnicas de fabricación de titanio deuterado es un primer paso hacia la futura fabricación de BPN de titanio tritiado. Como ya mencionamos, la tasa de producción de neutrones mediante la reacción $T(d,n)$ supera en casi tres órdenes de magnitud a la reacción $D(d,n)$, para proyectiles de igual energía. Sin embargo, la disponibilidad de tritio no es trivial, y la demanda de este producto ha aumentado a nivel global dado sus múltiples usos. En este contexto, Argentina se encuentra en una posición favorable, como potencial recuperador de tritio de los circuitos de agua pesada de las centrales CNA I, CNA II y Embalse. Hemos visto que las tecnologías de recuperación existen y se encuentran probadas por varios países que han decidido implementar estas técnicas, tanto para la recuperación de este valioso producto, así como para la disminución de la actividad radioactiva de sus instalaciones.

Apéndice A

Programa para las coincidencias de experimentos ERDA

A continuación se presenta el código escrito en MATLAB, que permite la generación de coincidencias temporales de experimentos de ERDA, con una configuración de dos detectores.

```
1 function coincidencias2()
2 clc
3 % version final
4 % archivo coincidencias
5 % ultima actualizacion 06012017
6 % utiliza default.def ultima actualizacion 06012017
7 % utiliza ATOMDATA ultima actualizacion 05072016
8 % utiliza selec_elementos para graficar ultima actualizacion 05072016
9 canal_dE=[];
10 canal_E=[];
11 dtEdE=[];
12 archivo='';
13 ruta='';
14 in1=[];
15 cargacheck=0;
16 timetrn=[];
17 chaneln=[];
18 energyn=[];
19
20
21 defcal={'1','1'};
22 lista=([1 93 6 7 8 13 14 22]);
23 checkb=zeros(1,6);
24 fid2 = fopen('default.def', 'rt');
25 defa = textscan(fid2,'%s%f %f %f %f %f %f %f %f','headerlines',0, 'CollectOutput', false);
26 fclose(fid2);
27
28 %%
29 tc=defa{1,2}(1);
30 ds=defa{1,2}(2);
31 twin_mas=defa{1,2}(3);
32
```

```

33 s=0;n=0;
34 while s==0
35     n=n+1;
36     if numel(dir(['muestra_' num2str(n,'%04d') '.mat']))==0
37         s=1;
38     end
39 end
40 % disp(n)
41 %% carga archivo atomdata
42 if exist('atomdata','file')==2
43     warndlg('El archivo atomdata no se encuentra en la carpeta','interrupcion')
44     % se puede agregar especificar ruta del archivo
45     return
46 end
47
48 fid1 = fopen('ATOMDATA', 'rt');
49 C = textscan(fid1, '%d %s %s %d %f %f %f %f %f %f %f', 'HeaderLines', 2, 'CollectOutput', false);
50 fclose(fid1);
51
52
53 %% pregunta cual es el archivo de datos
54 fig=figure(1);
55 set (fig, 'Units', 'normalized', 'Position', [0.01 0.1 0.980 0.8]);
56 b1=uicontrol('style','pushbutton','position',[10 360 150 30],'string','cargar','callback',@cargar_datos);
57 b2=uicontrol('style','pushbutton','position',[10 320 150 30],'string','Canal<=>E','callback',@sel_canal);
58 b3=uicontrol('style','pushbutton','position',[10 280 150 30],'string','Elem','callback',@sel_elem);
59 b4=uicontrol('style','pushbutton','position',[10 40 150 30],'string','Avanzado','callback',@avanzados);
60 uicontrol('style','pushbutton','position',[10 240 150 30],'string','Buscar coincidencias','callback',@coinci);
61 ed1=uicontrol('style','edit','position',[10 200 150 30],'string',['muestra_' num2str(n,'%04d')]);
62 ed2=uicontrol('style','edit','position',[10 80 150 100],'string','Observaciones','Max',3);
63
64 b5=uicontrol('style','pushbutton','position',[180 360 50 30],'string','Region','callback',@region);
65 b6=uicontrol('style','pushbutton','position',[180 300 50 30],'string','Teoricos','callback',@teoricos);
66 set(b5,'visible','off')
67
68 %%
69 function coinci(~,~,~)
70
71     if sum(checkb)~=3
72         warn1=warndlg('Debe indicar todos los datos necesarios','interrupcion');
73         uiwait(warn1);
74         return
75     else
76
77         if ~isvarname(get(ed1,'string'))
78             warn1=warndlg('el nombre del archivo de salida no es valido, indique otro','interrupcion');
79             uiwait(warn1);
80             return
81         end
82
83         switch get(b2,'string')
84             case 'C1=E'
85                 ncanal_E=1;
86                 ncanal_dE=2;

```

```

87         otherwise
88             ncanal_E=2;
89             ncanal_dE=1;
90         end
91
92         if cargacheck==0
93             timetrn=[];
94             energyn=[];
95             chaneln=[];
96
97         if iscell(archivo)
98             for j=1:numel(archivo)
99                 fileID = fopen(fullfile(ruta,archivo{j}));
100                 datos=textscan(fileID,'%1d8_ %f_ %*d_ %d16','headerlines',1);
101                 [chanel, timetr, energy] =deal(datos{:});
102                 fclose(fileID);
103                 chaneln=[chaneln;chanel];
104                 timetrn=[timetrn;timetr];
105                 energyn=[energyn;energy];
106             end
107         else
108             fileID = fopen(fullfile(ruta,archivo));
109             datos = textscan(fileID,'%1d8_ %f_ %*d_ %d16','headerlines',1);
110             [chaneln,timetrn,energyn] =deal(datos{:});
111             fclose(fileID);
112         end
113         cargacheck=1;
114         end
115         tcanal_E = timetrn(and(chaneln==ncanal_E,energyn>0));
116         tcanal_dE = timetrn(and(chaneln==ncanal_dE,energyn>0));
117         ecanal_E = energyn(and(chaneln==ncanal_E,energyn>0));
118         ecanal_dE = energyn(and(chaneln==ncanal_dE,energyn>0));
119
120         g=1;
121         while (tcanal_dE(g)-tcanal_E(1)-tc)<0
122             d(g)=1;
123             g=g+1;
124         end
125
126         d(g)=sum((tcanal_dE(g)-tcanal_E(1:ds)-tc)>0);
127         salir=0;
128         g=g+1;
129         wait2=waitbar(0,'Progreso de la coincidencia');
130         sdE=size(tcanal_dE,1);
131         sE=size(tcanal_E,1);
132         t1=1;
133         tcanal_E_cut=tcanal_E(t1:(t1+ds));
134
135         while salir==0
136             cond1=sum((tcanal_dE(g)-tcanal_E_cut-tc)>=0);
137
138             if cond1==(ds+1)
139
140                 try

```

```

141         t1=t1+ds-1;
142         if rem(t1,100*(ds-1))==1
143             progreso=(t1)/min(sdE,sE);
144             waitbar(progreso,wait2);
145         end
146         tcanal_E_cut=tcanal_E(t1:(t1+ds));
147         catch
148             tcanal_E_cut=tcanal_E(t1:numel(tcanal_E));
149         end
150     else
151         d(g)=t1-1+condi1;
152         g=g+1;
153         if or(g==sdE,d(g-1)>sE)
154             d(g)=t1-1+condi1;
155             salir=1;
156         end
157     end
158
159 end
160 close(wait2)
161
162 eedE=ecanal_dE(1:g);
163 eeE=ecanal_E(d);
164 tccanal_dE=tcanal_dE(1:g);
165 tccanal_E=tcanal_E(d);
166 c1=and((tccanal_dE-tccanal_E)<=twin_mas,(tccanal_dE-tccanal_E-tc)>=0);
167 canal_E=double(eeE(c1));
168 canal_dE=double(eedE(c1));
169 dtEdE=tccanal_E(c1)-tccanal_dE(c1);
170
171 subplot(2,5,[2 3]),plot(canal_dE,canal_E,'.')
172 subplot(2,5,[4 5]),selec_elementos(canal_dE,canal_E,[50 0 0 0 0 2 2 0 0 1 1])
173 subplot(2,5,[7 8]),hist(-dtEdE,tc:twin_mas);
174 subplot(2,5,[9 10]),
175 gscatter(canal_dE,canal_E,(twin_mas-tc)/10*round(10*dtEdE/(twin_mas-tc)));
176 title([num2str(numel(canal_E)) 'Datos en coincidencia'])
177 datos_separados.elem_nombre=C{1,2}(lista(in1));
178 datos_separados.elem_Z=C{1,1}(lista(in1));
179 datos_separados.elem_A=C{1,4}(lista(in1));
180 nombre=get(ed1,'string');
181 observaciones{1,1}=get(ed2,'string');
182 observaciones{2,1}=['Procesado mediante coincidencias' date];
183
184 save([nombre '.mat'],'dtEdE','canal_dE','canal_E','nombre','observaciones','datos_separados')
185 ms1=msgbox('Se ha guardado el archivo de datos. ');
186 pause(1)
187 close(ms1)
188 set(b5,'visible','on')
189 end
190 end
191
192 %%
193 function cargar_datos('~','~')
194     [archivo,ruta]=uigetfile('*.txt',...

```

```

195         'indique el archivo de datos para analizar',...
196         'MultiSelect','on');
197
198     if ruta==0
199         warndlg('No se selecciono ningun archivo','interrupcion')
200         % se puede agregar pregunta quiere volver a intentar
201         set(b1,'backgroundcolor','r')
202         checkb(1)=0;
203         return
204     end
205     set(b1,'backgroundcolor','g')
206     checkb(1)=1;
207     cargacheck=0;
208 end
209 %%
210 function sel_canal(~,~,~)
211     % pregunta cual es el archivo de datos
212     if strcmp(get(b2,'string'),'C1=E')
213         set(b2,'string','C2=E');
214     else
215         set(b2,'string','C1=E');
216     end
217     checkb(2)=1;
218     set(b2,'backgroundcolor','g')
219 end
220 %%
221 function sel_elem(~,~,~)
222     % seleccionar de elementos
223     lista=[1 93 6 7 8 13 14 22];
224     disp(isempty('ini'))
225     in1=listdlg('liststring',C{1,3}(lista),'listsize',[240 330],'OKString','Aceptar'...
226         , 'CancelString','Todos los elementos','name','elementos');
227     if numel(in1)==0
228         lista2=[1 93 2:92];
229         in1=listdlg('liststring',C{1,3}(lista2),'listsize',[240 330],'OKString','Aceptar'...
230             , 'CancelString','Cancelar','name','elementos');
231         if numel(in1)~=0
232             lista=lista2;
233             checkb(3)=1;
234         end
235     else
236         set(b3,'backgroundcolor','g')
237         checkb(3)=1;
238     end
239 end
240 %%
241 function avanzados(~,~,~)
242     % parametros avanzados
243     ans2=inputdlg({'Tiempo inferior','Tiempo superior','Defasaje temporal maximo'},...
244         'Valores',[1 30;1 30;1 30],...
245         {num2str(defa{1,2}(1)),num2str(defa{1,2}(3)),num2str(defa{1,2}(2))});
246     if numel(ans2)~=0
247         tc=str2double(ans2{1});
248         ds=str2double(ans2{3});

```

```

249         twin_mas=str2double(ans2{2});
250     end
251     defa{1,2}=[tc;ds;twin_mas];
252     fid3= fopen('default.def','w+');
253     for j=[1 3 2]
254         fprintf(fid3,'%s_%.2f',defa{1,1}{j,1},defa{1,2}{j});
255         fprintf(fid3,'\r\n');
256     end
257     fclose(fid3);
258     set(b4,'backgroundcolor','g')
259 end
260
261 %%
262 function teóricos(~,~,~)
263     % parametros de escala
264     ans3=inputdlg({'Escala_dE','Escala_E'},...
265         'Valores',[1 30;1 30],defcal);
266     defcal=ans3;
267
268     pepe=(C{1,2}(lista(in1))');
269     for j=1:numel(in1)
270         target{j,1}=pepe{j};
271         target{j,2}=1;
272     end
273
274     subplot(2,5,[2 3])
275     plot(canal_dE,canal_E,'. '),hold on
276     for elem=1:size(target,1)
277         [x,y]=erda_Ti_tt(target{elem,1},target);
278         plot(str2double(ans3{1})*x,str2double(ans3{2})*y,'. ')
279         drawnow
280     end
281     hold off
282     set(b6,'backgroundcolor','g')
283 end
284
285 %%
286 function region(~,~,~)
287     subplot(2,5,[2 3]),plot(canal_dE,canal_E,'. ')
288     [xb,yb,boton]=ginput(1);
289     while boton~=2
290         subplot(2,5,[2 3]),plot(canal_dE,canal_E,'. '),hold on
291         plot(xb,yb,'--ok'),hold off
292         [xv,yv,boton]=ginput(1);
293         xb=[xb xv];
294         yb=[yb yv];
295     end
296     xb=[xb xb(1)];
297     yb=[yb yb(1)];
298     subplot(2,5,[2 3]),plot(canal_dE,canal_E,'. '),hold on
299
300     plot(xb,yb,'--ok'),hold off
301     [in,~] = inpolygon(canal_dE,canal_E,xb,yb);
302

```

```

303         histo1=hist(dtEdE(in),min(dtEdE):max(dtEdE));
304         histo2=hist(dtEdE(not(in)),min(dtEdE):max(dtEdE));
305         subplot(2,5,7),bb1=bar(min(dtEdE):max(dtEdE),[histo2;histo1]','Stacked');
306         set(bb1(2),'FaceColor',[1 0 0])
307         subplot(2,5,8),bar(min(dtEdE):max(dtEdE),histo1,'r')
308
309     end
310 end

```

Bibliografía

- [1] Anders Andreasen. Predicting formation enthalpies of metal hydrides. Inf. téc., Riso National Laboratory, Denmark., 2004.
- [2] A. Antoniazzi. Tritium separation at cernavoda nuclear, romania. Inf. téc., NuclearElectrica, 2015.
- [3] M Suarez Anzorena, AA Bertolo, L Galletti, AJ Kreiner, HO Mosca, G Bozzolo, y MF del Grosso. Characterization and modeling of a motavwzr high entropy alloy. *Materials & Design*, 111:382–388, 2016.
- [4] C Apblett, D Muira, M Sullivan, y PJ Ficalora. Reaction of cu-ti bilayer films in vacuum and hydrogen. *Journal of applied physics*, 71(10):4925–4932, 1992.
- [5] C Ararat-Ibarguen, RA Pérez, y M Iribarren. Measurements of diffusion coefficients in solids by means of libs combined with direct sectioning. *Measurement*, 55:571–580, 2014.
- [6] VT Astrelin, AV Burdakov, PV Bykov, IA Ivanov, AA Ivanov, Yves Jongen, SG Konstantinov, AM Kudryavtsev, KN Kuklin, KI Mekler, et al. Blistering of the selected materials irradiated by intense 200kev proton beam. *Journal of Nuclear Materials*, 396(1):43–48, 2010.
- [7] DK Avasthi y W Assmann. Erda with swift heavy ions for materials characterization. *CURRENT SCIENCE-BANGALORE-*, 80(12):1532–1541, 2001.
- [8] Frano Barbir. Pem electrolysis for production of hydrogen from renewable energy sources. *Solar energy*, 78(5):661–669, 2005.
- [9] J Bergueiro, M Igarzabal, JC Suarez Sandin, HR Somacal, V Thatar Vento, H Huck, AA Valda, M Repetto, y AJ Kreiner. Development of high intensity

- ion sources for a tandem-electrostatic-quadrupole facility for accelerator-based boron neutron capture therapy. *Applied Radiation and Isotopes*, 69(12):1676–1679, 2011.
- [10] C Bonetti. Preparation of self-supported (100–2000 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$) tritiated titanium targets. *Nuclear Instruments and Methods*, 167(1):13–16, 1979.
- [11] Edward Bradley. *Non-HEU Production Technologies for Molybdenum-99 and Technetium-99m*. IAEA NUCLEAR ENERGY SERIES PUBLICATIONS, 2013.
- [12] CR Brune y RW Kavanagh. Production and characterization of thin titanium targets. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 343(2-3):415–420, 1994.
- [13] Michael C Burrell y Neal R Armstrong. Deuterium uptake in titanium thin films: the effect of oxide, and the metal (ti and fe) overlayers. *Surface Science*, 160(1):235–252, 1985.
- [14] A Busigin y SK Sood. Optimization of darlington tritium removal facility performance: Effects of key process variables. *Canadian Nuclear Society*, -:458, 1987.
- [15] CAEN. Mc2 analyzer user manual. Inf. téc., CAEN, 2015.
- [16] Brain Cantor, ITH Chang, P Knight, y AJB Vincent. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 375:213–218, 2004.
- [17] ME Capoulat, DM Minsky, y AJ Kreiner. Applicability of the $9\text{Be}(\text{d},\text{n})^{10}\text{B}$ reaction to ab-bnct skin and deep tumor treatment. *Applied Radiation and Isotopes*, 69(12):1684–1687, 2011.

-
- [18] D Cartelli, ME Capoulat, J Bergueiro, L Gagetti, M Suarez Anzorena, MF Del Grosso, M Baldo, W Castell, J Padulo, JC Suarez Sandin, et al. Present status of accelerator-based bnct: Focus on developments in argentina. *Applied Radiation and Isotopes*, 106:18–21, 2015.
- [19] D Cartelli, V Thatar Vento, W Castell, H Di Paolo, JM Kesque, J Bergueiro, AA Valda, J Erhardt, y AJ Kreiner. Accelerator tube construction and characterization for a tandem-electrostatic-quadrupole for accelerator-based boron neutron capture therapy. *Applied Radiation and Isotopes*, 69(12):1680–1683, 2011.
- [20] L Castoldi, GI Visalli, S Morin, P Ferrari, S Alberici, G Ottaviani, F Corni, d, R Tonini, C Nobili, y M Bersani. Copper–titanium thin film interaction. *Microelectronic engineering*, 76(1):153–159, 2004.
- [21] R Checchetto, LM Gratton, A Miotello, A Tomasi, y P Scardi. Structural evolution and thermal stability of deuterated titanium thin films. *Physical Review B*, 58(7):4130, 1998.
- [22] R Checchetto y P Scardi. Structural characterization of deuterated titanium thin films. *Journal of materials research*, 14(05):1969–1976, 1999.
- [23] I Cristescu, Ioana R Cristescu, L Dörr, M Glugla, G Hellriegel, R Michling, D Murdoch, P Schäfer, S Welte, y W Wurster. Commissioning of water detritiation and cryogenic distillation systems at tlk in view of iter design. *Fusion Engineering and Design*, 82(15):2126–2132, 2007.
- [24] Mariela F. del Grosso. *Desarrollo de un detector E-DE para aplicaciones en análisis de recubrimientos*. Proyecto Fin de Carrera, Universidad de Buenos Aires, 2001.

-
- [25] Nuclear Science NEA NSC DOC. *Primary Radiation Damage in Materials*. Nuclear Science NEA, 2009.
- [26] A Efron, Y Lifshitz, I Lewkowicz, y MH Mintz. Kinetics and mechanism of titanium hydride formation. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 164(2):1255–1256, 1989.
- [27] K.N.Leung et al. Compact neutron generator development and applications. Inf. téc., Lawrence Berkeley National Laboratory, 2004.
- [28] Weimin Gao, Weiqi Li, Jin Zhou, y Peter D Hodgson. Thermodynamics approach to the hydrogen diffusion and phase transformation in titanium particles. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(5):2523–2529, 2011.
- [29] ND Gómez, VM Freytes, J Codnia, FA Manzano, y ML Azcárate. Implementation of laser induced fluorescence technique to study the kinetics of radicals generated in the ir multiphoton dissociation of chloroform. En *Journal of Physics: Conference Series*, tomo 274, pág. 012097. IOP Publishing, 2011.
- [30] John P Greene, Hye Young Lee, y Hans-Werner Becker. Preparation of thin metallic titanium foils as hydrogen targets. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 613(3):462–464, 2010.
- [31] MI Guseva y Yurii Vladimirovich Martynenko. Radiation blistering. *Physics-Uspekhi*, 24(12):996–1007, 1981.
- [32] AA Haasz, M Poon, y JW Davis. The effect of ion damage on deuterium trapping in tungsten. *Journal of nuclear materials*, 266:520–525, 1999.
- [33] Rinda Hedwig, Zener Sukra Lie, Koo Hendrik Kurniawan, Alexander Nikitich Chumakov, Kiichiro Kagawa, y May On Tjia. Toward quantitative deuterium

- analysis with laser-induced breakdown spectroscopy using atmospheric-pressure helium gas. *Journal of Applied Physics*, 107(2):023301, 2010.
- [34] WJ Holtslander, TE Harrison, y JD Gallagher. The chalk river tritium extraction plant construction and early commissioning. *Fusion Science and Technology*, 14(2P2A):484–488, 1988.
- [35] N Hosoda, HH Uchida, y E Fromm. Effect of o₂, n₂ and co impurities on the h₂ absorption rate of ti films at 300 k. *Journal of the Less Common Metals*, 172:824–831, 1991.
- [36] BJ Hughey. A long-lived tritiated titanium target for fast neutron production. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 95(3):393–401, 1995.
- [37] IAEA. *Neutron Generators for Analytical Purposes*. International Atomic Energy Agency Vienna International Centre, 2012.
- [38] IAEA. *Nuclear Power Reactors in the World*. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, 2015.
- [39] et al Ishibashi. Deuterium and hydrogen ratio measurments with laser induced breakdown spectroscopy. *Lunar and planetary science conference*, -(–):2080, 2014.
- [40] Y Iwai, T Yamanishi, S O’hira, T Suzuki, WM Shu, y M Nishi. Hdt cryogenic distillation experiments at tpl/jaeri in support of iter. *Fusion engineering and design*, 61:553–560, 2002.
- [41] Y Iwai, H Yoshida, T Yamanishi, S Senrui, y M Nishi. A design study of water detritation and hydrogen isotope separation systems for iter. *Fusion engineering and design*, 49:847–853, 2000.

-
- [42] Martin B Kalinowski. *International control of tritium for nuclear nonproliferation and disarmament*. CRC Press, 2004.
- [43] Yih-Farn Kao, Swe-Kai Chen, Jen-Haur Sheu, Jiun-Ting Lin, Wei-En Lin, Jien-Wei Yeh, Su-Jien Lin, Tzung-Hsien Liou, y Chia-Wen Wang. Hydrogen storage properties of multi-principal-component cofemntixvyzrz alloys. *international journal of hydrogen energy*, 35(17):9046–9059, 2010.
- [44] D. Karamanis. A study on the utilization of the tritide titanium targets for monoenergetics neutron production. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 195(-):350–357, 2002.
- [45] D Karamanis. A study on the utilization of tritide titanium targets for monoenergetic neutron production. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 195(3):350–357, 2002.
- [46] B Kasemo y E Törnqvist. The kinetics of hydrogen interaction with tihx films. *Applications of Surface Science*, 3(3):307–328, 1979.
- [47] IJ Kim, NS Jung, HD Jung, YS Hwang, y HD Choi. A dd neutron generator using a titanium drive-in target. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 266(5):829–833, 2008.
- [48] Glenn F Knoll. *Radiation detection and measurement*. John Wiley & Sons, 2010.
- [49] Richard T Kouzes, James H Ely, Luke E Erikson, Warnick J Kernan, Azaree T Lintereur, Edward R Siciliano, Daniel L Stephens, David C Stromswold, Renee M Van Ginhoven, y Mitchell L Woodring. Neutron detection alternatives to ^3He for national security applications. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 623(3):1035–1045, 2010.

-
- [50] A.J. Kreiner. Accelerator technology - summary talk. En *Proceedings of the International Topical Meeting on Nuclear Research Applications and Utilization of Accelerators*. AccApp, 2009.
- [51] AJ Kreiner, M Baldo, JR Bergueiro, D Cartelli, W Castell, V Thatar Vento, J Gomez Asoia, D Mercuri, J Padulo, JC Suarez Sandin, et al. Accelerator-based bnct. *Applied Radiation and Isotopes*, 88:185–189, 2014.
- [52] AJ Kreiner, W Castell, H Di Paolo, M Baldo, J Bergueiro, AA Burlon, D Cartelli, V Thatar Vento, JM Kesque, J Erhardt, et al. Development of a tandem-electrostatic-quadrupole facility for accelerator-based boron neutron capture therapy. *Applied Radiation and Isotopes*, 69(12):1672–1675, 2011.
- [53] Andrés J Kreiner, Javier Bergueiro, Daniel Cartelli, Walter Castell, Javier Gómez Asoia, Javier Padulo, Juan Carlos Suarez Sandín, Marcelo Igarzábal, Julián Erhardt, Daniel M Minsky, et al. Development of high power electrostatic accelerators for nuclear and medical purposes in argentina. *Physics Procedia*, 60:39–44, 2014.
- [54] Andres Juan Kreiner, Javier Bergueiro, Daniel Cartelli, Matias Baldo, Walter Castell, Javier Gomez Asoia, Javier Padulo, Juan Carlos Su=árez Sand=ín, Marcelo Igarzabal, Julian Erhardt, et al. Present status of accelerator-based bnct. *Reports of Practical Oncology & Radiotherapy*, 2:95–101, 2014.
- [55] NAP Kiran Kumar, C Li, KJ Leonard, H Bei, y SJ Zinkle. Microstructural stability and mechanical behavior of fenimncr high entropy alloy under ion irradiation. *Acta Materialia*, 113:230–244, 2016.
- [56] M. del Grosso L. Galletti, M. Suarez Anzorena y A. J. Kreiner. Microchannel system simulation for a neutron production target to be used in the boron neutron capture therapy. *Materials Science. Procedia Materials Science*, 8:461–470, 2015.

-
- [57] Rainer Lässer. *Tritium and helium-3 in metals*, tomo 9. Springer Science & Business Media, 2013.
- [58] Leonard. Ion irradiation effects on high entropy alloy. *Fusion Reactor Materials Program*, 54:145–153, 2013.
- [59] Gagetti Leonardo. *Desarrollo y construcción de un blanco de producción de neutrones, orientado a la terapia por captura neutrónica en boro con aceleradores*. Tesis Doctoral, Universidad de San Martín, Instituto de Tecnología Prof. Jorge A. Sábato, 2016.
- [60] Peter K Liaw, Takeshi Egami, Chuan Zhang, Fan Zhang, y Yanwen Zhang. Radiation behavior of high-entropy alloys for advanced reactors. Inf. téc., Battelle Energy Alliance, LLC, 2015.
- [61] JL Liotard, D Gupta, PA Psaras, y PS Ho. Intermetallic compound formations in titanium-copper thin-film couples. *Journal of applied physics*, 57(6):1895–1900, 1985.
- [62] Wojciech Lisowski, Enrico G Keim, Zbigniew Kaszukur, y Mark A Smithers. Decomposition of thin titanium deuteride films; thermal desorption kinetics studies combined with microstructure analysis. *Applied Surface Science*, 254(9):2629–2637, 2008.
- [63] Tak Pui Lou. Compact d-d and d-t neutron generators and their applications. Inf. téc., University of California, Berkeley, 2000.
- [64] BA Ludewigt, RP Wells, y J Reijonen. High-yield d-t neutron generator. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 261(1):830–834, 2007.

-
- [65] Soumyadipta Maiti y Walter Steurer. Structural-disorder and its effect on mechanical properties in single-phase tanbhfzr high-entropy alloy. *Acta Materialia*, 106:87–97, 2016.
- [66] M.E. Malinowski. Deutering of thin titanium film: The effect of carbon monoxide surface contamination. *Journal of nuclear materials*, 63(-):386–391, 1976.
- [67] Ing. Daniel Eduardo Martín. Tasación de la central nuclear atucha 1. Inf. téc., Sala B del Tribunal de Tasaciones de la Nación, 1994.
- [68] Ing. Daniel Eduardo Martín. Tasación de la central nuclear embalse. Inf. téc., Sala B del Tribunal de Tasaciones de la Nación, 1994.
- [69] Matej Mayer. Simnra user’s guide. Inf. téc., Max-Planck-Institut für Plasmaphysik Garching, 1997.
- [70] M. Vistoria M.I. Luppo, P.J. Paris. Hydrogen loading equipment sieverts type. Inf. téc., -, 2000.
- [71] AI Miller, DA Spagnolo, y JR DeVore. Choice of a process design for simultaneous detritiation and upgrading of heavy water for the advanced neutron source. *Nuclear technology*, 112(2):204–213, 1995.
- [72] DM Minsky, AJ Kreiner, y AA Valda. Ab-bnct beam shaping assembly based on $7\text{Li}(p,n)7\text{Be}$ reaction optimization. *Applied Radiation and Isotopes*, 69(12):1668–1671, 2011.
- [73] C Monnin, A Ballanger, E Sciora, A Steinbrunn, P Alexandre, y G Pelcot. Characterization of deuteride titanium targets used in neutron generators. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 453(3):493–500, 2000.

-
- [74] Carole Monnin, Pierre Bach, Pierre Alain Tulle, Marc van Rompay, y Anne Ballanger. Optimisation of the manufacturing process of tritide and deuteride targets used for neutron production. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 480(1):214–222, 2002.
- [75] Carole Monnin, Pierre Bach, Pierre Alain Tulle, Marc van Rompay, y Anne Ballanger. Optimisation of the manufacturing process of tritide and deuteride targets used for neutron production. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 480(1):214–222, 2002.
- [76] Carole Monnin, Pierre Bach, Pierre Alain Tulle, Marc van Rompay, y Anne Ballanger. Optimisation of the manufacturing process of tritide and deuteride targets used for neutron production. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 480(1):214–222, 2002.
- [77] BS Murty, Jien-Wei Yeh, y Srinivasa Ranganathan. *High-entropy alloys*. Butterworth-Heinemann, 2014.
- [78] Takeshi Nagase, Satoshi Anada, Philip D Rack, Joo Hyon Noh, Hidehiro Yasuda, Hirotaro Mori, y Takeshi Egami. Mev electron-irradiation-induced structural change in the bcc phase of zr–hf–nb alloy with an approximately equiatomic ratio. *Intermetallics*, 38:70–79, 2013.
- [79] AK Nayak, SK Sarkar, DJ Biswas, KVS RamaRao, y JP Mittal. Separation of tritium from deuterium by pulsed nh3 laser-selective multiple photon dissociation of ctcl3. *Applied Physics B*, 53(4):246–249, 1991.

-
- [80] H Numakura, M Koiwa, H Asano, y F Izumi. Neutron diffraction study of the metastable γ titanium deuteride. *Acta Metallurgica*, 36(8):2267–2273, 1988.
- [81] Milton Ohring. *Materials science of thin films*. Academic press, 2001.
- [82] D R Olander. *Radiation Damage*. –, 1975.
- [83] ASTM Committee D1 on Paint, Related Coatings Materials, y Applications. *Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test*. ASTM International, 2009.
- [84] Günter Petzow. *Metallographic etching: metallographic and ceramographic methods for revealing microstructure*. American Society for Metals, 1978.
- [85] Alexander D Pogrebnjak, Ivan V Yakushchenko, Oleksandr V Bondar, Vyacheslav M Beresnev, Keiji Oyoshi, Orest M Ivasishin, Hiroshi Amekura, Yoshihiko Takeda, Marek Opielak, y Czeslaw Kozak. Irradiation resistance, microstructure and mechanical properties of nanostructured (tizrhnbt) n coatings. *Journal of Alloys and Compounds*, 679:155–163, 2016.
- [86] Gómez de Soler SM. Ramilo LB. Tecnologías para control de tritio en reactores de fisión moderados con agua pesada. *Nuclear Power Competitiveness in the next two decades*, INIS - AR - 121(-):16–23, 1996.
- [87] M Richer y C Santos. Tnt2 digital pulse processor functionalities and tuc control software. *Centre National de la Recherche Scientifique, Institute Pluridisciplinaire Hubert Curien Institute National de Physique Nucleaire et de Physique des Particules, Strasbourg, --*, 2007.
- [88] P Schira, E Hutter, G Jourdan, y R-D Penzhorn. The tritium laboratory karlsruhe: laboratory design and equipment. *Fusion Engineering and Design*, 18:19–26, 1991.

-
- [89] ON Senkov, GB Wilks, DB Miracle, CP Chuang, y PK Liaw. Refractory high-entropy alloys. *Intermetallics*, 18(9):1758–1765, 2010.
- [90] ON Senkov, GB Wilks, JM Scott, y DB Miracle. Mechanical properties of nb 25 mo 25 ta 25 w 25 and v 20 nb 20 mo 20 ta 20 w 20 refractory high entropy alloys. *Intermetallics*, 19(5):698–706, 2011.
- [91] ON Senkov y CF Woodward. Microstructure and properties of a refractory nbcrmo 0.5 ta 0.5 tizr alloy. *Materials Science and Engineering: A*, 529:311–320, 2011.
- [92] David Simeone, Gianguido Baldinozzi, Dominique Gosset, Sophie Le Caer, y Jean-François Bérar. Grazing incidence x-ray diffraction for the study of polycrystalline layers. *Thin Solid Films*, 530:9–13, 2013.
- [93] Sheela Singh, Nelia Wanderka, BS Murty, Uwe Glatzel, y John Banhart. Decomposition in multi-component alcocrcufeni high-entropy alloy. *Acta Materialia*, 59(1):182–190, 2011.
- [94] KM Song, SH Sohn, DW Kang, y HS Chung. Introduction to the wolsong tritium removal facility (wtrf). *KNS, Autumn*, -:–, 2005.
- [95] P Sudheendra, AO Surendranathan, y NK Udayashankar. Deposition of ti-al intermetallic composite by reactive thermal evaporation. *Procedia Materials Science*, 5:962–968, 2014.
- [96] Shigeru Tanaka, Yuichi Abe, Masaru Kawabe, Chuzo Kutsukake, Yoshikazu Oginuma, Masayuki Yamada, Takumi Suzuki, Toshihiko Yamanishi, y Chikara Konno. Prototype manufacturing of small tritium target inside jaea. *Journal of Plasma and Fusion Research SERIES*, 9:338–341, 2010.
- [97] Robert E Treybal. *Mass transfer operations*. McGRAW-HILL, 1980.

-
- [98] Nicholas Tsoulfanidis. *Measurement and detection of radiation*. CRC press, 2013.
- [99] Gheorghe Vasaru. *Tritium isotope separation*. CRC Press, 1993.
- [100] V Thatar Vento, J Bergueiro, D Cartelli, AA Valda, y AJ Kreiner. Electrostatic design and beam transport for a folded tandem electrostatic quadrupole accelerator facility for accelerator-based boron neutron capture therapy. *Applied Radiation and Isotopes*, 69(12):1649–1653, 2011.
- [101] Ketil Videm, Sebastien Lamolle, Marta Monjo, Jan Eirik Ellingsen, S Petter Lyngstadaas, y Håvard J Haugen. Hydride formation on titanium surfaces by cathodic polarization. *Applied Surface Science*, 255(5):3011–3015, 2008.
- [102] Josef Visocnik. Analysis of light elements in solids by erda. Inf. téc., University of Ljubljana, 2008.
- [103] Scott Willms. Tritium supply considerations. En *Fusion Development Paths Workshop*. Citeseer, 2003.
- [104] Song-qin Xia, WANG Zhen, Teng-fei Yang, y Yong Zhang. Irradiation behavior in high entropy alloys. *Journal of Iron and Steel Research, International*, 22(10):879–884, 2015.
- [105] Jien-Wei Yeh, Su-Jien Lin, Tsung-Shune Chin, Jon-Yiew Gan, Swe-Kai Chen, Tao-Tsung Shun, Chung-Huei Tsau, y Shou-Yi Chou. Formation of simple crystal structures in cu-co-ni-cr-al-fe-ti-v alloys with multiprincipal metallic elements. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 35(8):2533–2536, 2004.
- [106] B Zhang, MC Gao, Y Zhang, y SM Guo. Senary refractory high-entropy alloy crxmonbtavw. *Calphad*, 51:193–201, 2015.

-
- [107] Fan Zhang, Chuan Zhang, Shuang-Lin Chen, J Zhu, Wei-Sheng Cao, y Ursula R Kattner. An understanding of high entropy alloys from phase diagram calculations. *Calphad*, 45:1–10, 2014.
- [108] Yan Zhang, Yuan Liu, Yanxiang Li, Xiang Chen, y Huawei Zhang. Microstructure and mechanical properties of a refractory hfnbtivsi 0.5 high-entropy alloy composite. *Materials Letters*, 174:82–85, 2016.
- [109] Yong Zhang, Ting Ting Zuo, Zhi Tang, Michael C Gao, Karin A Dahmen, Peter K Liaw, y Zhao Ping Lu. Microstructures and properties of high-entropy alloys. *Progress in Materials Science*, 61:1–93, 2014.
- [110] YJ Zhao, JW Qiao, SG Ma, MC Gao, HJ Yang, MW Chen, y Y Zhang. A hexagonal close-packed high-entropy alloy: The effect of entropy. *Materials & Design*, 96:10–15, 2016.
- [111] J. F. Ziegler, M. D. Ziegler, y J. P. Biersack. SRIM - The stopping and range of ions in matter (2010). *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 268:1818–1823, 2010. doi:10.1016/j.nimb.2010.02.091.
- [112] Yu Zou, Soumyadipta Maiti, Walter Steurer, y Ralph Spolenak. Size-dependent plasticity in an nb 25 mo 25 ta 25 w 25 refractory high-entropy alloy. *Acta Materialia*, 65:85–97, 2014.

Lista de Publicaciones

Revistas científicas

M. SUAREZ ANZORENA; A. A. BERTOLO; L. GAGETTI; A.J. KREINER; H.O. MOSCA; BOZZOLO; M.F. DEL GROSSO.

Characterization and modeling of a MoTaVWZr High Entropy Alloy

Materials & Design. Año: 2016, Vol. 111, p. 382 - 388.

ANDRES JUAN KREINER; JAVIER BERGUEIRO; DANIEL CARTELLI; MATIAS BALDO; WALTER CASTELL; JAVIER GOMEZ ASOIA; JAVIER PADULO; JUAN CARLOS SUAREZ SANDIN; MARCELO IGARZABAL; JULIAN ERHARDT; DANIEL MERCURI; ALEJANDRO A. VALDA; DANIEL M. MINSKY; MARIO E. DEBRAY; HECTOR R. SOMACAL; MARIA EUGENIA CAPOULAT; MARIA S. HERRERA; MARIELA F. DEL GROSSO; LEONARDO GAGETTI; MANUEL SUAREZ ANZORENA; NICOLAS CANEPA; NICOLAS REAL; MARCELO GUN; HERNAN TACCA

Present status of Accelerator-Based BNCT

Reports of Practical Oncology & Radiotherapy; Año: 2016 vol. 21 p. 95 - 101.

ANDRES J. KREINER; MATIAS BALDO; JAVIER BERGUEIRO; DANIEL CARTELLI; WALTER CASTELL; VLADIMIR THATAR VENTO; JAVIER GOMEZ; DANIEL O. MERCURI; JAVIER PADULO; JUAN CARLOS SUAREZ SANDIN; JULIAN ERHARDT; JOSE M. KESQUE; ALEJANDRO A. VALDA; MARIO E. DEBRAY; HECTOR E. SOMACAL; MARCELO IGARZABAL; DANIEL M. MINSKY; MARIA HERRERA; MARIA EUGENIA CAPOULAT; SARA GONZALES; MARIELA F. DEL GROSSO; LEONARDO GAGETTI; MANUEL SUAREZ ANZORENA; MARCELO GUN; O. CARRANZA

Accelerator-based BNCT

APPLIED RADIATION AND ISOTOPES; Lugar: Amsterdam; Año: 2014 vol. 88 p. 185 - 189.

Proceedings

LEONARDO GAGETTI; MANUEL SUAREZ ANZORENA; MARIELA F. DEL GROSSO; ANDRES J. KREINER

Microchannel System Simulation for a Neutron Production Target to be Used in the Boron Neutron Capture Therapy

Procedia Materials Science; Año: 2015 vol. 8 p. 461 - 470.

MANUEL SUAREZ ANZORENA; LEONARDO GAGETTI; MARIELA F. DEL GROSSO; ANDRES J. KREINER

Characterization of Be Deposits on Mo, W and Cu Substrates, to Implement in a Neutron Production Target for Accelerator-based Boron Neutron Capture Therapy

Procedia Materials Science; Año: 2015 vol. 8 p. 471 - 477.

ANDRES J. KREINER; JAVIER BERGUEIRO; DANIEL CARTELLI; WALTER CASTELL; JAVIER GOMEZ ASOIA; JAVIER PADULO; JUAN CARLOS SUAREZ SANDIN; MARCELO IGARZABAL; JULIAN ERHARDT; DANIEL M. MINSKY; ALEJANDRO A. VALDA; JOSE M. KESQUE; MARIA EUGENIA CAPOULAT; MARIA HERRERA; HECTOR R. SOMACAL; MARIO E. DEBRAY; MARIELA DEL GROSSO; LEONARDO GAGETTI; MANUEL SUAREZ ANZORENA; MARCELO GUN; HERNAN TACCA; O. CARRANZA

Development of High Power Electrostatic Accelerators for Nuclear and Medical Purposes in Argentina

Physics Procedia; Lugar: Bilbao; Año: 2013 vol. 60 p. 39 - 44.