



**INSTITUTO DE
TECNOLOGIA**

PROF. JORGE A. SABATO

**UNIVERSIDAD NACIONAL
DE GENERAL SAN MARTIN**

**COMISION NACIONAL
DE ENERGIA ATOMICA**

**MAESTRIA EN
CIENCIA Y
TECNOLOGIA
DE MATERIALES**

**IMPLEMENTACIÓN DE LA
ESPECTROMETRÍA- α APLICADA
A LA OBTENCIÓN DE PERFILES
DE DIFUSIÓN DE URANIO EN
MATERIALES DE INTERES NUCLEAR**

Jorge Gordillo

UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTIN
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA
“Prof. Jorge A. Sabato”

**Implementación de la espectrometría- α aplicada a la
obtención de perfiles de difusión de Uranio en materiales
de interés nuclear(*)**

por Lic. Jorge Gordillo

Director: Dr. Rodolfo Ariel Pérez

Codirector: Dr. Manuel Iribarren

(*) Tesis para optar al título de *Magister en Ciencia y Tecnología de Materiales*

República Argentina

2011

Agradecimientos

Quería agradecer en especial al director y codirector de esta tesis Rodolfo Pérez y Manuel Iribarren, al Grupo Difusión, especialmente a y Nicolás Di Lalla por haberme ayudado y permitido trabajar cómodamente y aprender en todo este tiempo.

También quería agradecer al personal de la Unidad de Actividad Materiales, particularmente a los integrantes de Metalografía.

Al Departamento de Control Físico y Químico de Combustibles Nucleares.

Al personal del Instituto Sabato sobre todo a Ricardo Carranza por su dedicación, buena predisposición y comprensión.

En lo personal a mi familia a mis compañeros a mis amigos y amigas.

INDICE

INTRODUCCION	1
CAPITULO1: TEORIA DE LA DIFUSION	8
1.1 DIFUSIÓN EN VOLUMEN	8
1.1.1 Primera Ley de Fick (1)	8
1.1.2 Dependencia del tiempo. " <i>Segunda Ley</i> ".	9
1.1.2.a Fuente Instantánea	11
1.1.2.b Fuente Constante o Concentración Superficial Constante	12
1.2 DEPENDENCIA DEL COEFICIENTE DE DIFUSIÓN CON LA TEMPERATURA	13
1.3 DIFUSIÓN POR BORDE DE GRANO. CINÉTICAS.	14
1.4 MECANISMOS DE DIFUSIÓN	17
1.4.1 Mecanismo de vacancia	18
1.4.2 Mecanismo intersticial	18
1.4.3 Intercambio directo/anillo	19
1.5 ALGUNAS CORRELACIONES EMPÍRICAS IMPORTANTES	20
1.6 TÉCNICAS PARA REALIZAR DEPÓSITOS DELGADOS	22
1.6.1 Electrodeposición	22
1.6.1.a Proceso	23
1.6.2 Evaporación en vacío de materiales	23
REFERENCIAS Y BIBLIOGRAFIA GENERAL	25
 CAPITULO 2: ANÁLISIS CON RADIACIÓN ALFA	 26
2.1 PARTÍCULA ALFA	26
2.2 DESINTEGRACIÓN ALFA	26

2.3 TRANSFORMACIONES RADIATIVAS NATURALES	27
2.4 CADENA DE DESINTEGRACIÓN	28
2.5 INTERACCIÓN DE LAS PARTÍCULAS ALFA CON LA MATERIA	29
2.5.1 Pérdida de energía de una partícula α al ir atravesando un sólido	29
2.5.2 Straggling	34
2.6 ESPECTROMETRÍA ALFA	35
2.6.1 Fundamentos de la espectrometría α .	36
2.6.1.a Espesor de la fuente	38
2.6.1.b Distancia fuente-detector	38
2.6.1.c Estabilidad en las mediciones por espectrometría α .	39
2.7 ESPECTRO ALFA DEL URANIO NATURAL	40
2.8 APLICACIÓN AL ESTUDIO DE LA DIFUSIÓN DEL URANIO	44
2.9 PROCEDIMIENTO EMPLEADO PARA EL CÁLCULO DEL COEFICIENTE DE DIFUSIÓN	47
BIBLIOGRAFÍA GENERAL y REFERENCIAS	51
 CAPITULO 3: PROCESOS EXPERIMENTALES	 52
3.1 MATERIALES SOBRE LOS QUE SE ESTUDIO LA DIFUSIÓN DEL U	53
3.2 PULIDO DE LAS MUESTRAS	55
3.3 PRECAUCIONES TOMADAS AL TRABAJAR CON EL U	56
3.4 DETERMINACIÓN DE LOS ESPECTROS ALFA	56
3.4.1 Calibración en energías	57
3.5 TRATAMIENTOS TÉRMICOS	58
3.6 DEPÓSITOS DE PELÍCULA DELGADA	60
3.6.1 Electrodeposición	60
3.6.1.a Aparatos y reactivos utilizados	60
3.6.1.b Procedimiento	61

3.6.2 Deposición de materiales por evaporación (evaporación en vacío de materiales)	64
3.6.2.b Procedimiento	66
 CAPITULO 4: ANALISIS DE DATOS	 68
4.1 RESULTADOS Y PROCESAMIENTO DE DATOS	68
4.1.1 Difusión del U en el Ti- α	68
4.1.2 Difusión del U en el Mo	75
4.1.3 Difusión del U en el Nb	76
4.1.4 Difusión del U en Al, acero inoxidable, Ti- β y C22	78
 CAPITULO 5: RESULTADOS COMPARACION Y DISCUSIÓN	 82
5.1 ANÁLISIS DE LOS VALORES DETERMINADOS Y CONTRASTE CON LOS OBTENIDOS POR OTROS AUTORES	82
5.2 ALCANCES Y LIMITACIONES DE LA TÉCNICA DE MEDICIÓN	86
REFERENCIAS	88
 CONCLUSIONES	 89
APENDICE A	90
APENDICE B	94

INTRODUCCIÓN

Objetivos: El principal objetivo de esta tesis es desarrollar y caracterizar la técnica de espectrometría α a fin de determinar perfiles de difusión de U en materiales de interés nuclear.

Se propone desarrollar un método experimental para la determinación de coeficientes de difusión de un difusor que emite partículas α , como es el caso del U, en distintos materiales de interés nuclear (Mo, Al, Nb Zr y sus aleaciones, Fe y sus aleaciones, etc), combinando la detección de partículas α con un detector de estado sólido con el desarrollo de un algoritmo que permita relacionar la pérdida de energía de la partícula con la distancia a la que se encuentra el U de la superficie de la muestra.

Tal cual sucede en la mayoría de las determinaciones de coeficientes de difusión, las principales dificultades experimentales son:

Lograr el par de difusión

Obtener el perfil de difusión

En este trabajo se puso particular énfasis en:

- a) Estudiar distintas opciones de formación de pares de difusión que permitan la misma, es decir que posibilite la adecuada penetración del difúndente (U)
- b) Obtenido el par de difusión adaptar la espectroscopía α en forma directa a la medición de la difusión de U en algunas matrices seleccionadas.

Antecedentes principales:

El U tiene muchas aplicaciones, se utiliza principalmente en la generación de energía siendo el combustible para los reactores nucleares, que producen el 17% de la energía generada por el ser humano, se usa también en la producción de municiones perforadoras y blindajes de alta resistencia, por su alta densidad, se utiliza en la construcción de estabilizadores para aviones, satélites artificiales y veleros entre otras cosas.

Los datos que existen sobre la difusión U en metales puros y en materiales utilizados en reactores nucleares como las aleaciones Zr (Zr-Nb, Zircaloy) y diferentes tipos de aceros, etc. es escasa e incongruente. La caracterización de los materiales utilizados para medir la difusión en muchos casos fue pobre o nula. La mayoría de esta información proviene de trabajos realizados en los años 60 y 70, y se obtuvo a temperaturas altas, muy por encima de $0.5 T_f$ (T_f es la temperatura de fusión) que son temperaturas que habitualmente están por encima del rango al que están sometidos los metales que se encuentran en contacto con el U en las aplicaciones tecnológicas antes enumeradas.

Algunos de los métodos experimentales que se utilizaron para medir los coeficientes de difusión, como la radiografía de fragmentos de fisión y la autorradiografía están en desuso y en otros casos ni siquiera han sido reportados (ver Tabla 1 y figuras 1,2 y 3). La precisión de estas técnicas es baja, especialmente cuando la penetración en el difusor es pequeña, del orden sub-micrométrico que es la profundidad posible de penetración para un tiempo razonable de recocido a temperaturas por debajo de $0.5 T_f$

En el Tabla 1 se presentan los distintos valores de D_0 y Q determinados por diferentes autores, puede verse que, por ejemplo, las dos medidas disponibles de difusión de U en Mo difieren en varios órdenes de magnitud en rangos de temperatura similares, existe una diferencia similar entre las mediciones de la difusión U en Nb. También se observa en los gráficos de Arrhenius figuras 1,2 y 3 que, por ejemplo, la difusión del U en el Ti- α según diferentes autores es de 1 a 2 órdenes de magnitud más alta que la auto-difusión en el Ti- α . Este comportamiento no es el esperable en una matriz con átomos más livianos que el difundente y con un mecanismo de difusión por vacancias.

Por lo tanto el desarrollo de una técnica confiable de medición de coeficientes de difusión, que permita medir perfiles de difusión submicrométricos es de gran interés tanto desde el punto de vista científico como del tecnológico.

Matriz de difusión	Rango de temperaturas[K]	D^0 [$10^{-4}\text{m}^2\text{s}^{-1}$]	Q [kJmol^{-1}]	Materiales; Método	Referencia
Mg	773...893	$1,6 \cdot 10^{-5}$	114,7	^{235}U ;Policristalino 99,95%;actividad residual	[1]
β -Ti	1188...1298	$2 \cdot 10^{-4}$	138,1	U(nat.); policristalino;99,34%; radiografía de fragmentos de fisión.	[2]
	1173...1773	$5,1 \cdot 10^{-4}$	122,7	^{235}U ;Policristalino 99,62%;actividad residual	[3]
	1173..1473	-----	-----	-----	[4]
α -Ti	1020...1124	$4,1 \cdot 10^{-7}$	114,5	-----	[2]
β -Zr	1223...1573	$8,5 \cdot 10^{-5}$	111,4	^{235}U ;Policristalino 99,61%;actividad residual	[5]
	1223..1773	-----	-----	^{235}U ;Policristalino; seccionamiento directo	[6]
Nb	1773...2273	$8,9 \cdot 10^{-2}$	321,5	^{235}U ;Policristalino 99,55%;actividad residual	[7]
	1993...2373	$5 \cdot 10^{-6}$	321,1	^{235}U ;Policristalino; no especificado	[8]
Mo	1773..2273	$7,6 \cdot 10^{-3}$	319,9	^{235}U ;Policristalino 99,98%;actividad residual	[7]
	2073..2373	$1,3 \cdot 10^{-6}$	316,5	^{235}U ;Policristalino; no especificado	[8]

Tabla 1: Coeficientes de difusión a dilución infinita del U en distintos materiales según varios autores.

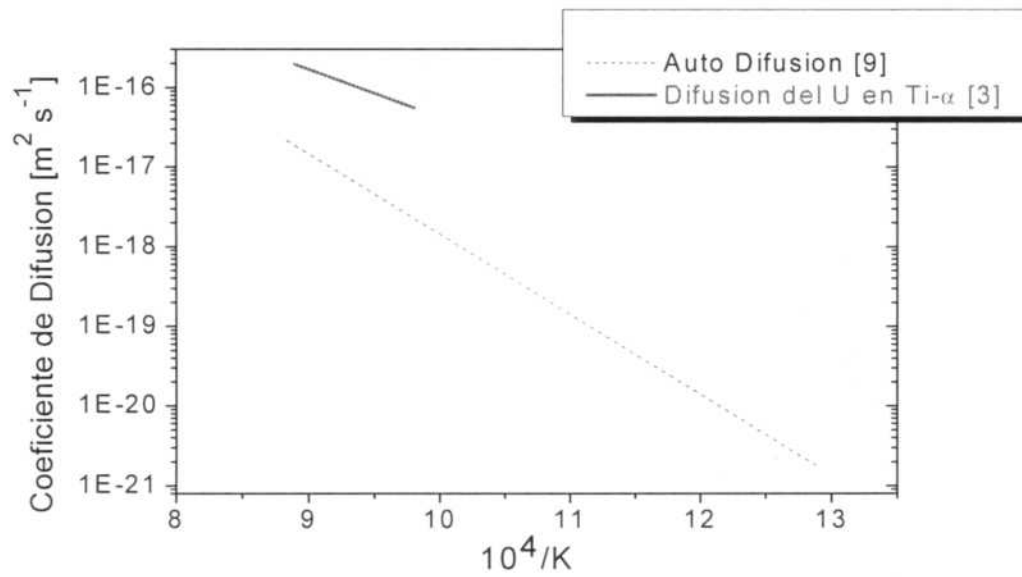


Fig.1: Grafico de los coeficientes de difusión del U en Ti- α y de la auto difusión del Ti- α vs el reciproco de la temperatura según varios autores.

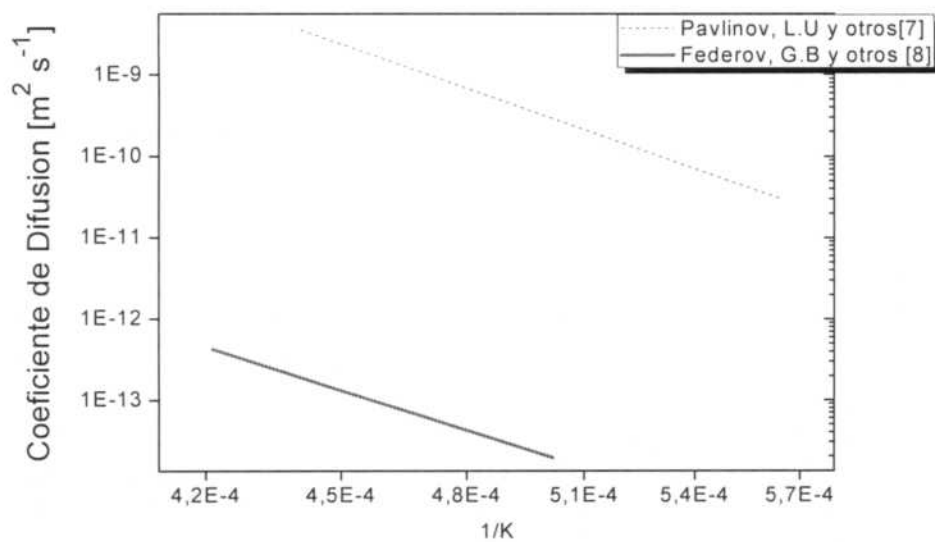


Fig.2: Grafico de los coeficientes de difusión del U en Nb vs el reciproco de la temperatura según diferentes autores.

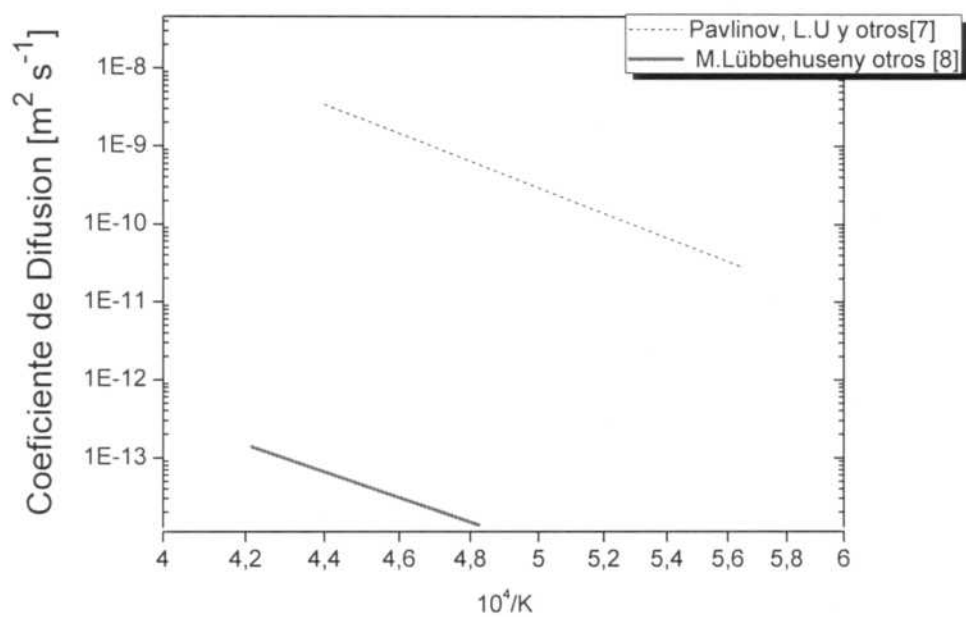


Fig.3: Grafico de los coeficientes de difusión del U en Mo vs el recíproco de la temperatura según varios autores.

Estructura de la tesis:

Esta tesis fue exitosa ya que se consiguió desarrollar un buen método de medición de coeficientes de difusión a partir de la medición de perfiles de difusión inferiores al micrón. Además la técnica es de fácil implementación, no se requieren complicados métodos experimentales ni costosos equipamientos. Los valores encontrados fueron contrastados con datos ya existentes y se comprobó que nuestros valores están más en coincidencia con los valores esperados. Sin embargo hay que destacar que el trabajo estuvo centrado más que nada en el desarrollo de la técnica de medición y no en la medición exacta de los coeficientes.

La estructura posterior de este trabajo se basa en 5 capítulos.

El capítulo 1 trata sobre la teoría de la difusión, leyes de Fick, dependencia del coeficiente de difusión con la temperatura, y breve reseña de difusión por borde de grano.

El capítulo 2 trata sobre interacción de la radiación con la materia y la espectroscopia α .

El capítulo 3 se basa en la descripción pormenorizada de los procedimientos experimentales llevados a cabo: cuidados que se tuvieron al trabajar con el U, obtención de los depósitos de película delgada, tratamientos térmicos, y sobre la medición de los espectros α .

El capítulo 4 es sobre el procesamiento y análisis de los datos obtenidos en la fase experimental, mostrándose todos los resultados obtenidos, efectuando una primera interpretación de la factibilidad de los métodos aplicados y una interpretación de los valores medidos.

En el capítulo 5 se analizan los resultados obtenidos y se contrastan con valores previos de otros autores, destacando las principales conclusiones del mismo.

REFERENCIAS

- [1] Pavlinov, L.V., Gladyshev, A.M., Bykov, V.N.: Fiz. Met. Metalloved. **26** (1969) 823; phys. Met. Metallogr. (English Transl.) **26** (5) (1968) 59.
- [2] De keroulas, F., Mory, J., Quéré, J.: J. Nucl. Mater. **22** (1967) 276.
- [3] Federov, G.B., Smirnov, E.A.: Diffuziya v. Reaktornykh Materialakh. Moskow: Atomizdat Publ. **1978**. Translation: Diffusion in Reator Materials. Trans. Tech. Publ., Switzerland **1984**.
- [4] Pavlinov, L.V., .: Fiz. Met. Metalloved. **30** (1930) 800; phys. Met. Metallogr. (English Transl.) **30** (4) (1970) 129.
- [5] Pavlinov, L.V., .: Fiz. Met. Metalloved. **30** (1930) 367; phys. Met. Metallogr. (English Transl.) **30** (2) (1970) 129.
- [6] Federov, G.B., Smirnov, E.A., Zhomov, F.I. , Gusev, F.I., Paraev, S.A. :Metall. Metalloved. Chist. Met. **9** (1971) 30.
- [7] Pavlinov, L.U., Nakonechnikov, A.I., Bykov, V.N.: Sov. J. At. Energy (English Transl.) **19** (1965) 1495.
- [8] Federov, G.B., Smirnov, E.A., Zhomov, F.I. , Gusev, F.I., Paraev, S.A. : Sov. J. At Energy (English Transl.) **31** (5) (1971) 1280.
- [9] M.Lübbehusen, K.Vierregge, G.M.Hood, H.Mehrer and Chr. Herzig: J.Nucl.Mater., **182** (1991) 164.

CAPITULO 1:

TEORÍA DE LA DIFUSIÓN

1.1 DIFUSIÓN EN VOLUMEN

Un proceso difusivo en sólidos se puede evaluar desde un punto de vista mecanicista, en el cual se considera a la materia como discreta permitiendo analizar mecanismos de difusión; o desde un punto de vista fenomenológico, empírico.

A partir del estudio fenomenológico de la difusión, en el cual se supone a la materia como un continuo, se obtienen ecuaciones diferenciales apropiadas para definir el “coeficiente de difusión” (parámetro que caracteriza la difusión en el sistema). La ventaja de este tipo de estudio es su aplicación general. A. Fick en 1855, reconociendo semejanzas entre la difusión en la materia (transferencia de difundente) y la transferencia de calor por conducción, propuso las leyes detalladas más abajo (conocidas como Leyes de Fick). Todos los desarrollos posteriores de la teoría de sólidos no afectaron la validez de las ecuaciones encontradas.

1.1.1 Primera Ley de Fick (1)

En un material isótropo, el flujo de difundente (J) es proporcional al gradiente de concentración del difundente (C), en la dirección de difusión:

$$\bar{J} = -D \cdot \bar{\nabla} C \quad (1.1)$$

donde D es una constante de proporcionalidad llamada coeficiente de difusión, que expresa una medida de la velocidad de difusión de los átomos difundentes; y ∇ es el operador gradiente. Esta ley expresa que para que exista difusión, o dicho de otra forma, para que el flujo de difundente sea distinto de cero, debe haber un gradiente de concentración; es decir, la concentración del difundente no debe ser homogénea en la muestra. Además, el signo negativo indica que el flujo de difundente está dirigido de la zona de mayor concentración a la de menor concentración. En el Sistema Internacional D debe expresarse en m^2/s . Debemos mencionar que D puede ser en general dependiente de la concentración, y por consiguiente de las coordenadas espaciales y temporales. Para difusión unidireccional la expresión (1.1) se reduce a:

$$J_x = -D \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1.2)$$

La mayoría de las determinaciones experimentales de difusión se logran solamente bajo condiciones de flujo unidireccional.

1.1.2 Dependencia del tiempo. “Segunda Ley”.

La primera Ley es adecuada para tratar problemas en régimen estacionario, típicamente empleada para problemas de difusión de gases a través de paredes metálicas. En cambio las condiciones experimentales usuales para la difusión en sólidos no son estacionarias (dependen del tiempo), tanto el flujo como el gradiente de concentración; por lo cual la ecuación (1.1) es de difícil aplicación. Una forma más conveniente de la ecuación (1.1), bajo condiciones no estacionarias, se obtiene si se considera el balance de difundente a través de un elemento de volumen de la matriz, de forma de obtener:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\bar{\nabla} \cdot \bar{J} \quad (1.3)$$

Si suponemos que D no depende de la posición, lo que implica independencia de la concentración y del tiempo, la combinación de las ecuaciones (1.1) y (1.3) conduce a:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \nabla^2 C \quad (1.4)$$

donde ∇^2 es el operador Laplaciano. Esta expresión es conocida como 2da Ley de la difusión o 2da Ley de Fick.

Diferentes soluciones analíticas de la segunda ley de la difusión se pueden obtener a partir de variadas condiciones iniciales y de contorno. Se considera que los coeficientes de difusión son constantes (independientes de la concentración, posición y tiempo) y que la matriz está constituida por un medio semi-infinito, homogéneo e isótropo; además los experimentos son diseñados de modo tal que se considera que la difusión es unidireccional, con lo cual la ecuación (1.4) se reduce a:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1.5)$$

Las condiciones de contorno que analizaremos son las referidas como fuente instantánea y fuente constante.

1.1.2.a Fuente Instantánea

La condición experimental que se debe satisfacer es la conocida como depósito delgado en muestra semi-infinita. El depósito delgado es la fuente constituída por una delgada capa del material a difundir, ubicado sobre la superficie de la muestra ($x=0$) que inicialmente se encontraba libre de difundente, $C(x,0) = 0$ para $x>0$. El espesor de la penetración por difusión debe ser en este caso mucho menor que el espesor de la muestra. La solución de la ecuación (1.5), conocida como “gaussiana”, resulta:

$$C(x,t) = \frac{M}{\sqrt{\pi \cdot D \cdot t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4 \cdot D \cdot t}\right) \quad (1.6)$$

donde M es la cantidad de difundente depositado por unidad de área y t es el tiempo medido a partir de $t=0$, durante el cual ocurrió el proceso de difusión a una temperatura fija T . Esta ecuación muestra que para un proceso de difusión en volumen, unidireccional en x , los perfiles de isoconcentración corresponden a planos paralelos a la superficie de la muestra, $x = 0$. Por lo cual la concentración medida a una profundidad x a partir de la superficie de la muestra es:

$$\langle C(x,t) \rangle = A \cdot C(x,t) \quad (1.7)$$

donde A es el área de la muestra $\langle C(x,t) \rangle$ es la concentración por unidad de longitud y la relación

$$\frac{d\langle \ln(C) \rangle}{d(x^2)} = -\frac{1}{4 \cdot D \cdot t} \quad (1.8)$$

permite obtener finalmente D:

$$D = -\frac{1}{4 \cdot t \cdot \frac{d\langle \ln(C) \rangle}{d(x^2)}} \quad (1.9)$$

1.1.2.b Fuente Constante o Concentración Superficial Constante

Si durante todo el tiempo que dura el experimento de difusión existe material a difundir en la superficie de la muestra, se considera que se tiene en $x=0$ una fuente constante, donde $C(0,t) = C_0$ para todo t . En esta situación, la solución de la ecuación (1.5) es la llamada función error complementaria:

$$C(x,t) = C_0 \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}}\right) \quad (1.10)$$

El coeficiente de difusión D puede ser obtenido comparando la expresión de la concentración media con las mediciones experimentales de la distribución del difundente. Puede verse que para ambos tipos de soluciones (fuente instantánea y constante) el argumento contiene la misma relación $x^2/4Dt$, característico de un proceso de movimiento aleatorio.

1.2 DEPENDENCIA DEL COEFICIENTE DE DIFUSIÓN CON LA TEMPERATURA

La dependencia del coeficiente de difusión con la temperatura obedece, en general, una relación de tipo Arrhenius:

$$D(T) = D_0 \cdot \exp\left(\frac{-Q}{R \cdot T}\right) \quad (1.11)$$

donde R es la constante de los gases, T la temperatura absoluta, D_0 el factor pre-exponencial o factor de frecuencia y Q la energía de activación del proceso. Los factores D_0 y Q son los llamados parámetros de difusión o parámetros de Arrhenius y contienen la información de los factores físicos intervinientes en el proceso (Q posee dimensiones de $\text{M} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{S}^{-2} \cdot \text{N}^{-1}$ en el sistema internacional las unidades son $\text{J} \cdot \text{Mol}^{-1}$ y D_0 tiene dimensiones de $\text{L}^2 \cdot \text{S}^{-1}$ en el sistema internacional las unidades son $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). El significado físico está dado por la teoría atómica de la difusión:

$$D_0 = \alpha \cdot a^2 v_D f_0 \exp\left(\frac{\Delta S_f + \Delta S_m}{k}\right) \quad (1.12)$$

$$Q = \Delta H_f + \Delta H_m \quad (1.13)$$

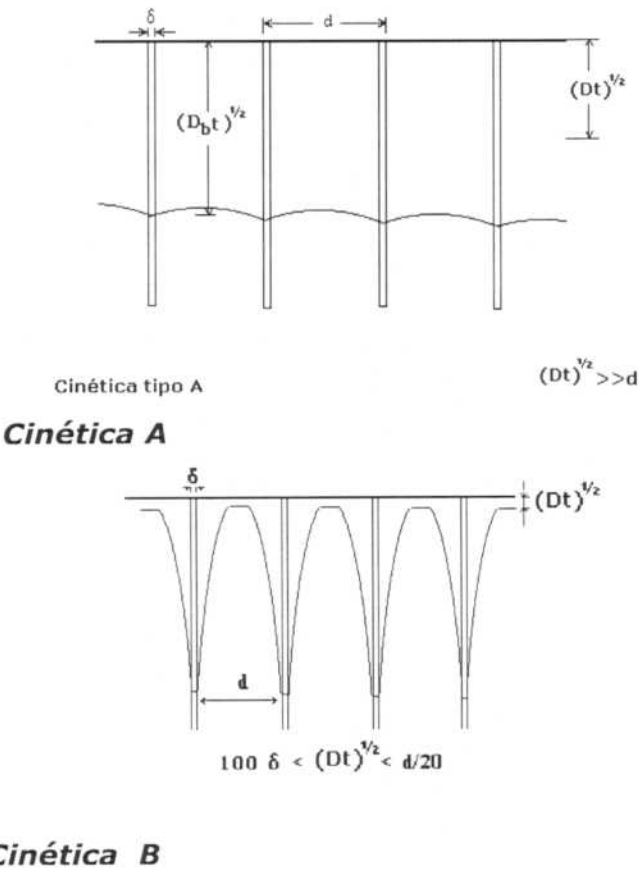
donde α es un factor geométrico, a es el parámetro de red de la matriz, v_D es la frecuencia de Debye y f_0 es un factor de correlación que aparece cuando hay correlación entre los saltos sucesivos del átomo que difunde. ΔS_f y ΔS_m son las

entropías de formación de defectos y de migración de los mismos respectivamente. ΔH_f y ΔH_m son las entalpías de formación y migración de defectos. Un análisis más detallado de las ecuaciones de la difusión y sus condiciones de contorno e iniciales más frecuentes, puede ser consultado en [1] y [2].

1.3 Difusión por borde de grano. Cinéticas.

La difusión por borde de grano (BG) en materiales policristalinos es un proceso complejo que involucra una serie de procesos elementales: difusión por volumen proveniente de la superficie, difusión a lo largo del BG, difusión por volumen proveniente del BG. Dependiendo de la importancia relativa de cada uno de estos procesos se pueden apreciar diferentes situaciones, regímenes o cinéticas.

La primera clasificación de éstas y la más utilizada es la de Hart, [3]. Considera tres regímenes llamados A, B y C en un policristal convencional.



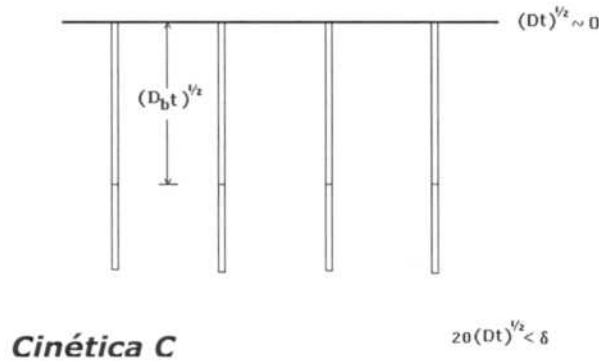


Fig.1.1: Ilustración esquemática de los tipos de cinéticas de difusión (A, B, C) según la clasificación de Harrison.

D: Coeficiente de difusión en volumen, **D_b** o **D_{bg}**: Coeficiente de difusión en borde de grano, **d**: Tamaño de grano, **t**: tiempo de recocido, **(Dt)^{1/2}**: camino medio de difusión en volumen, **δ**: ancho del borde de grano.

Cinética de tipo A

El proceso elemental de mayor importancia en esta cinética es la difusión en volumen. Se observa en los casos límites de alta temperatura, y/o largos tratamientos térmicos y/o coeficiente de difusión en volumen no muy inferior al del BG solo accesible en caso de altas temperaturas, dentro del rango de la existencia importante de la difusión por BG. En esta situación la difusión en volumen proveniente del BG es más grande que la distancia entre bordes de grano, por lo que la difusión se extiende por varios granos, solapándose los flujos provenientes de diferentes BG. La condición para este régimen es:

$$(Dt)^{1/2} \gg d$$

Átomos de trazador visitan varios granos y BG durante el TT. A escala macroscópica se podría considerar como un medio homogéneo que obedece las leyes de Fick con un coeficiente de difusión efectivo (**D_{ef}**).

$$D_{ef} = f D_{bg} + (1-f) D \quad (1.14)$$

donde **f** es la fracción en volumen ocupada por los bordes de grano (BG) en el policristal.

Cinética de tipo B

Los procesos elementales de mayor importancia en esta cinética son dos: la difusión por BG y la difusión por volumen. Ambos ocurren simultáneamente, pero a diferencia del régimen A, el campo de difusión en volumen proveniente del BG no se superpone con el campo de difusión proveniente de otros BG, por lo que cada uno de ellos puede tratarse como un BG aislado. Entonces, las soluciones matemáticas para BG aislado son válidas para policristales. Se observa este régimen cuando la temperatura es más baja que en la cinética A, y/o el TT es más corto que el anterior.

La condición es:

$$\delta s \ll (D t)^{1/2} \ll d,$$

Donde s es el factor de segregación y la teoría de difusión por BG aislado, desarrollada por Fisher [5], Suzuoka [7] y Whipple [6], permite obtener las relaciones:

$$\delta s D_{bg} = 1.322 (D/t)^{1/2} (-\partial c / \partial y^{6/5})^{-5/3} \quad (1.15)$$

para fuente constante.

Cinética de tipo C

En esta cinética el proceso elemental de mayor importancia es la difusión por BG. Se observa a bajas temperaturas y/o tratamientos térmicos (TT) de tiempos sumamente cortos.

La condición es: $(Dt)^{1/2} \ll \delta s$

Esto significa que la difusión sólo ocurre dentro del BG y el perfil de concentración en la cinética de tipo C puede ser una función gaussiana (fuente instantánea) o una función error (fuente constante), trabajando directamente con el coeficiente de difusión en BG (D_{bg}).

1.4 MECANISMOS DE DIFUSIÓN

En el análisis de los mecanismos de difusión se considera a la materia como discreta, con una distribución en el espacio de sus entidades elementales constituyentes siguiendo un determinado orden. Regiones en donde no se verifica este orden (en forma puntual, lineal o bidimensional) son consideradas defectos de la red. Los mecanismos explican la forma mediante la cual un átomo puede migrar, por una sucesión de saltos elementales, de un sitio a otro del cristal. Dichos saltos se producen cuando los átomos poseen la energía térmica necesaria. Esta energía requerida dependerá del lugar al cual salta, desde dónde salta, el “camino” por el que lo hace, etc. Estas particularidades dan lugar a los diferentes mecanismos de difusión.

En este análisis atomístico, para que exista un transporte neto de materia, es necesaria la existencia de defectos puntuales. De esta forma aparecen, como más probables, el mecanismo de vacancia y el mecanismo intersticial.

1.4.1 Mecanismo de vacancia

Cuando un sitio normal de la red no se encuentra ocupado, se dice que existe en tal posición una vacancia. Si un átomo vecino puede intercambiar su posición con la vacancia, entonces habrá difundido por el mecanismo de vacancia. Este átomo podrá continuar su migración cuando una nueva vacancia llegue a su entorno o volver a intercambiar posición con la antigua vacancia, después que ésta haya realizado una caminata aleatoria.

1.4.2 Mecanismo intersticial

Sitios intersticiales se encuentran normalmente en la red cristalina. Es así como se puede hablar de átomos de impureza en solución sólida intersticial. Si estos átomos se trasladan de un sitio intersticial a otro, se dirá que lo estarán haciendo mediante un

mecanismo intersticial. Este mecanismo es típico de la migración de C, O, N, H en metales. Se lo designa como mecanismo intersticial directo.

En soluciones infinitamente diluidas este mecanismo se caracteriza por la aleatoriedad total de los saltos, dado que un átomo ubicado en un intersticio de la red puede saltar indistintamente a cualquier otra posición intersticial vecina.

Una variante de este mecanismo se da cuando un átomo migra ocupando sucesivamente una posición sustitucional e intersticial; en este caso el mecanismo se llama intersticial indirecto.

A continuación se presenta un esquema de los mecanismos intersticial y de vacancia mencionados anteriormente, así como también otros mecanismos posibles y una explicación de los mismos.

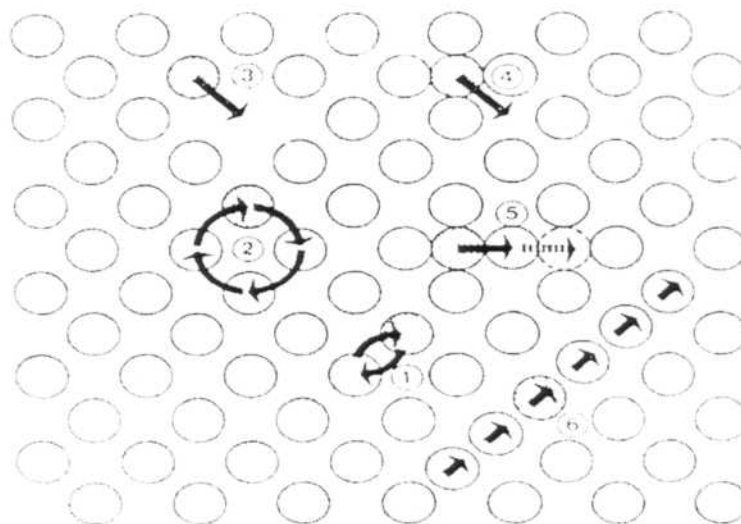


Fig.1.2: Esquema de los principales mecanismos de difusión: (1) intercambio directo, (2) anillo, (3) por vacancias, (4) por intersticial, (5) por intersticial indirecto, (6) Crowdion.

1.4.3 Intercambio directo/anillo

En el mecanismo de intercambio directo se concibe el movimiento atómico a través del intercambio de posición con un átomo vecino. Es altamente improbable en una estructura compacta debido a la fuerte repulsión de corto alcance entre los átomos. En cambio, en el mecanismo de anillo, esta fuerza repulsiva cumple un rol positivo para la migración, en donde cada átomo “empuja” a su vecino en una permutación circular. Este último mecanismo es energéticamente muy favorable, requiriendo baja energía, pero la probabilidad de ocurrencia es baja por tener que combinar el movimiento simultáneo de un conjunto de átomos vecinos.

El mecanismo de anillo se utiliza para explicar situaciones en sistemas donde se requiere mantener un determinado orden de la estructura cristalina (por ejemplo en algunos cristales iónicos).

Otros mecanismos más complejos también son posibles. Un ejemplo sería el caso de un intersticial extendido a lo largo de una dirección densa: “crowdion”; otro caso sería la vacancia deslocalizada, descrita como una zona de fusión local, en donde los átomos pueden migrar de forma similar a la que lo harían en un líquido.

1.5 ALGUNAS CORRELACIONES EMPÍRICAS IMPORTANTES

Si bien la teoría de la difusión ha encontrado en distintos modelos matemáticos una poderosa herramienta para describir mayoritariamente en forma analítica la migración de los defectos (tanto en volumen como a lo largo de bordes de grano, interfase y dislocaciones) y su dependencia con las variables termodinámicas, etc, resulta conveniente puntualizar algunas relaciones de uso frecuente.

1) El valor del coeficiente de difusión a la temperatura de fusión $D(T_M)$ adquiere un valor constante para una dada estructura y tipo de unión. Por ejemplo, 10^{-16} (m^2/s) para el diamante, entre 10^{-14} y 10^{-13} (m^2/s) para óxidos, 10^{-12} (m^2/s) para metales fcc y hcp y valores comprendidos entre 5×10^{-12} y 10^{-10} (m^2/s) para elementos de estructura bcc dependiendo si se trata de metales de transición, elementos alcalinos o tierras raras.

2) El cociente $Q/(RT_f)$ es constante para una dada estructura y tipo de unión, variando desde un valor 10 hasta 35.

3) El volumen de activación sigue la relación:

$$\Delta V^* = (Q / T_f) (dT_f / dp) \quad (1.16)$$

aplicable cuando $\Delta V < 0$.

4) Para el caso de autodifusión en metales:

$$5 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s} < D_0 < 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$Q/R \approx 17 T_f (\text{K})$$

Con estos resultados, cuando $T \approx T_f/2$, $10^{-20} \text{ m}^2/\text{s} < D < 10^{-19} \text{ m}^2/\text{s}$.

5) La difusión de impurezas en un metal para una dada temperatura generalmente no difiere en más-menos un orden de magnitud del coeficiente de autodifusión a esa temperatura.

1.6 TÉCNICAS PARA REALIZAR DEPÓSITOS DELGADOS

Para realizar el par difusivo se van a probaran 2 métodos diferentes una técnica es la de electrodeposición y otra la es la de evaporación en vacío.

Los depósitos realizados por estas técnicas fueron testeados antes y después de la difusión para escoger al más indicado para nuestros propósitos.

1.6.1 Electrodeposición

Proceso electroquímico mediante el cual se logra cubrir una pieza con una delgada capa de metal. Se usa una corriente eléctrica para reducir cationes en una solución acuosa; a fin de propiciar la precipitación de éstos sobre un objeto conductivo, probeta, que actuará como cátodo del sistema, creando un fino recubrimiento sobre el mismo con el material reducido. La calidad, adherencia y la velocidad de deposición sobre la capa, dependen principalmente del voltaje y de la corriente aplicada.

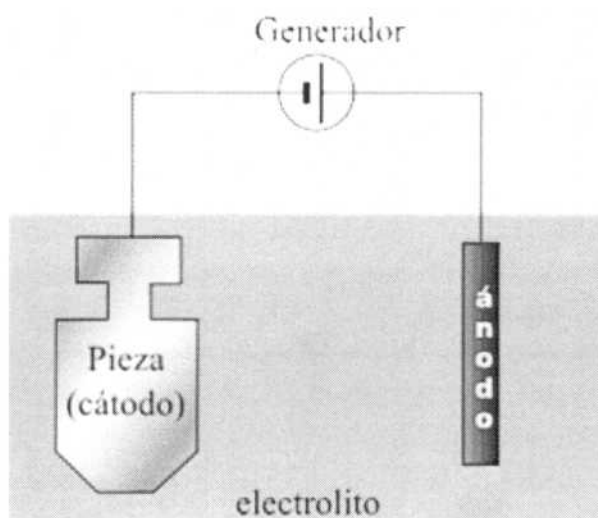


Fig. 1.3: Principio de la electrodeposición: El generador crea una corriente eléctrica que posibilita la migración de los iones presentes en el electrolito hacia el cátodo (pieza a cubrir)

1.6.1.a Proceso

La pieza a cubrir se pondrá en contacto con una fuente de corriente y con un electrodo que cumplirá la función de ánodo, cediendo electrones para que los iones metálicos en solución se reduzcan y se depositen sobre la pieza, que cumple la función de cátodo.

En este proceso se suelen usar corriente continua pulsada (ciclos de 8 a 15 segundos) con intervalos (1 a 3 segundos) de inactividad eléctrica. Este ciclado y el voltaje aplicado entre el ánodo y el cátodo constituyen los factores más importantes y son los determinantes para las propiedades finales del recubrimiento. La electrodeposición se realiza en un recipiente que contiene una solución acuosa, en la misma se encuentran sumergidos el ánodo, el cátodo y el elemento (normalmente en forma de sales) a ser depositado.

1.6.2 Evaporación en vacío de materiales

Es un proceso de deposición de película delgada de material sobre superficies. La técnica consiste en llevar la presión dentro de una cámara de vacío a valores inferiores a 10^{-5} torr y calentar el material que se desea evaporar para producir un flujo de vapor que se deposite en la superficie del sustrato a tratar. El material a ser vaporizado es por lo general calentado hasta el punto en que su presión de vapor es lo suficientemente elevada como para producir un flujo de materia tal que permite producir capas de varios Ångströms de espesor por segundo. Para evaporar el material suelen emplearse calentadores eléctricos resistivos o puede hacerse mediante el bombardeo de un haz de partículas [4].

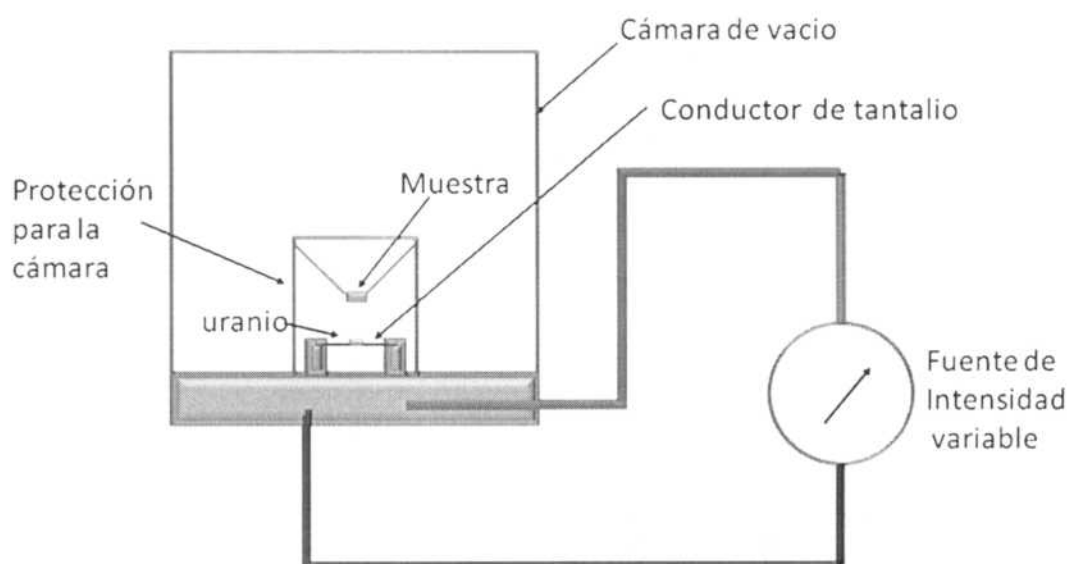


Fig. 1.4: Esquema de una evaporadora de U (con la muestra y el U a evaporar) destinada a realizar depósitos de película delgada

BIBLIOGRAFÍA GENERAL

- Francis W. Sears (2005). Física Universitaria. Volumen 2. Apolo. Mexico D.F.
- Samuel Glasstone (1952). Elementos de Fisicoquímica. Medico Quirurgica. Buenos Aires.

REFERENCIAS

- [1] H. S. Carslaw and J. C. Jaeger. *Conduction of Heat in Solids*, Clarendon Press, Oxford (1959) 233.
- [2] J. Crank. *The mathematics of diffusion*, Clarendon Press, Oxford (1956) 84.
- [3] E. W. Hart, *Acta Metall*, **5** (1957) 597.
- [4] A. Juárez, M. Hernández, R. Hernández, Un sistema *ad hoc* para la evaporación de metales, *Superficies y Vacío*, México, D.F (1999) 99.
- [5] J.C Fisher, *J. Appl. Phys.* 22 (1951) 74
- [6] R.T.P Whipple *Phil. Mag.* 45 (1954) 1225.
- [7] T. Suzuoka, *Trans. Jap. Inst. Metals* 2 (1961) 25

CAPITULO 2:

ANÁLISIS CON RADIACIÓN α

2.1 PARTÍCULA α

Las partículas o rayos α son núcleos de ${}^4\text{He}$ completamente ionizados. Estos núcleos están formados por dos protones y dos neutrones enlazados entre si y con spin total cero, su carga eléctrica es $(+2q_e)$, mientras que su masa es de 4 uma.

Tienen una capacidad de penetración pequeña, en la atmosfera pierden rápidamente su energía cinética por que interaccionan con otras moléculas, generando una gran cantidad de iones; la interacción de estas partículas con la materia será detallada más adelante (sección 2.5). La partícula α , es una de las más estables y, por tanto, puede existir como tal en la estructura de núcleos pesados. Estas partículas se generan habitualmente en reacciones nucleares o desintegración radioactiva de otros nucleídos que se transmutan en elementos más ligeros.

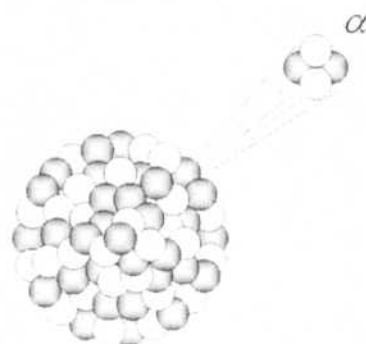
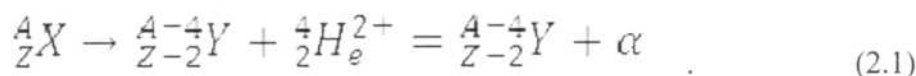


Fig.2.1: Esquema de un nucleído emitiendo una partícula α

2.2 DESINTEGRACIÓN α

Es una forma de desintegración radiactiva considerada como la emisión espontánea de partículas α a partir de núcleos de átomos más pesados. La emisión alfa se presenta principalmente en núcleos que son demasiado grandes para ser estables.

Cuando un núcleo emite una partícula alfa, sus valores N y Z disminuyen cada uno en dos, y A disminuye en 4 este fenómeno de desintegración se representa con la siguiente ecuación:



Esta ecuación para el caso del U es:



El espectro de la desintegración alfa es discreto, en un estudio espectroscópico de estas emisiones pueden observarse picos en energías identificables a las propias del proceso de decaimiento.

Un ejemplo conocido de los emisores alfa es el radio, ${}^{226}\text{Ra}$. La velocidad de la partícula alfa emitida, determinada a partir de la curvatura de su trayectoria en un campo magnético transversal es de $1,52 \cdot 10^7$ m/s. Esta velocidad, aunque es grande, solo es el 5% de la velocidad de la luz, por lo que podemos usar la ecuación no relativista de energía cinética

$$K = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}(6,64 \cdot 10^{-27} \text{ kg})(1,52 \cdot 10^7 \text{ m/s})^2 = 7,7 \cdot 10^{-13} \text{ J} = 4,8 \text{ MeV} \quad (2.3)$$

Las partículas α resultantes de la desintegración tienen una energía cinética típica del orden de 5 MeV.

2.3 TRANSFORMACIONES RADIATIVAS NATURALES

Un elemento naturalmente radiactivo emite partículas alfa o partículas beta. A veces la emisión de partículas va acompañada de emisión gamma.

Dado un gran número de átomos N el número medio de átomos que se desintegra dN en un tiempo dt , es proporcional al número de átomos presentes N esto es:

$$-dN = N(t) \cdot \lambda \cdot dt \quad (2.4)$$

Siendo λ una constante propia del elemento radiactivo en cuestion (constante de desintegración). Resolviendo la ecuacion queda:

$$N(t) = N_0 e^{-\lambda t} \quad (2.5)$$

Siendo N_0 el numero de atomos al instante $t=0$

Esta es una función exponencial que decrece en función del tiempo, al cabo de un de cierto tiempo $t_{1/2}$ se desintegraran la mitad de atomos N_0 . A este tiempo se lo denomina **periodo de semidesintegración** aunque también suele llamárselo periodo de vida probable o simplemente periodo y es igual a:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} \quad (2.6)$$

Otro concepto relacionado es la denominada **vida media τ** que es igual a:

$$\tau = \frac{1}{\lambda} \quad (2.7)$$

La velocidad de desintegración es una constante independiente de todas las condiciones físicas y químicas.

2.4 CADENA DE DESINTEGRACIÓN

Se llama cadena de desintegración al conjunto de radioisótopos que se generan durante el proceso mediante el cual un isótopo radiactivo decae en otro isótopo (llamado hijo), y éste a su vez decae o se desintegra en otro isótopo y así sucesivamente hasta alcanzar un isótopo estable.

Las cadenas de desintegración naturales son 3, llamadas: La del ^{232}Th o $4n$, La del ^{238}U o $4n+2$ y La del ^{235}U o $4n+3$ (apéndice). Cada una de estas tres familias se inicia con un isotopo de larga vida.

Existe otra cadena que es la cadena $4n+1$ que es la del ^{237}Np que se ha eliminado de la lista de las cadenas radiactivas naturales debido a que este isótopo, aunque estaba en el principio en la corteza terrestre, ha desaparecido totalmente porque tiene una vida media menor que el tiempo de vida de la Tierra (actualmente se puede generar todos los isótopo que componen estas cadena radiactiva de forma artificial).

2.5 INTERACCIÓN DE LAS PARTÍCULAS α CON LA MATERIA

2.5.1 Pérdida de energía de una partícula α al ir atravesando un sólido

A medida que una partícula α penetra un sólido esta pierde energía cinética. El monto de la energía perdida ΔE al atravesar una distancia Δx , depende de la composición del sólido y lo que la hace más difícil de determinar, de su propia energía.

Experimentalmente se puede determinar dicha pérdida haciendo incidir un haz de energía E sobre un blanco delgado de ancho Δx y midiendo la pérdida de energía de la partícula ΔE después de haber atravesado el blanco.

Se define la pérdida de energía (stopping power) como:

$$\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta E}{\Delta x} = - \frac{dE(E)}{dx} \quad (2.8)$$

Tablas experimentales del stopping power para los iones H y He en los límites de energía de interés para esta tesis han sido bien determinados por varios autores [2] y [3]. Distintos programas de computación basados en modelos físicos plausibles y complementados con valores medidos y consideraciones semi-empíricas, son utilizados para obtener, los valores de stopping power a distintas energías.

El más utilizado de estos es el programa conocido como SRIM [1] y [4] cuyas hipótesis básicas y modelos físicos utilizados pasaremos a describir.

El SRIM (frenado y distribución de iones en la materia) es un conjunto de programas informáticos que calculan la interacción de iones con la materia, el núcleo de SRIM es un programa de transporte de iones en la materia (TRIM) que se basa en el método de simulación Monte Carlo. Los programas fueron desarrollados por James F. Ziegler y Jochen P. Biersack alrededor de 1983 y están siendo actualizados cada cinco años.

Se utiliza el método de Monte Carlo para simular por computadora la dispersión y la pérdida de energía de iones en un material.

Las claves para conocer el funcionamiento del programa son:

- * Se sigue la "historia" de un gran número de iones o partículas individuales en un blanco. Cada historia comienza con una dada energía, posición y dirección.
- * Los cambios de dirección son el resultado de colisiones nucleares binarias.

- * Los movimientos entre colisiones son rectos, los llamamos ffp (Free—Flight Paths).
- * La energía disminuye como resultado de pérdidas de energía nuclear y electrónica (inelástica).
- * La historia se termina cuando la energía cae por debajo de un nivel preestablecido o cuando sale del blanco.
- * Se consideran blancos amorfos, por lo que se desprecian las propiedades direccionales de la red.
- * Es aplicable a energías de incidencia de 0.1 KeV a varios MeV.
- * En el límite inferior se incluyen solo colisiones binarias. En el superior se desprecian los efectos relativistas. No se incluyen reacciones nucleares.
- * A altas energías se introduce una dependencia con la energía del ffp (mas largo a altas energías).
- * A bajas energías, donde el scattering nuclear es particularmente importante, se realiza un análisis basado en el potencial interatómico de Moliere [4]
- * El potencial de Coulomb sin apantallar es suficiente para tratar el scattering a altas energías.
- * En la pérdida de energía electrónica a baja energía se usa el tratamiento dependiente de la velocidad de Lindhard y Scharff [5] y a altas, la formulación de Bette-Bloch.

Si la velocidad de la partícula incidente es mayor a la de los electrones orbitales como en los casos analizados por nosotros, y no se trata de un electrón, con lo que no existe radiación de frenado, entonces la perdida específica media de energía, viene dada por la formula de Bette-Bloch que se obtiene a través de realizar consideraciones relativistas:

$$\frac{-dE}{dx} = \frac{4\pi k_0^2 n Z^2 e^4}{m_e c^2 \beta^2} \left[\ln \left(\frac{2m_e c^2 \beta^2}{I(1 - \beta^2)} \right) - \beta^2 \right] \quad (2.9)$$

donde

$$\beta = v / c$$

v =velocidad de la partícula

E =energía de la partícula

c =velocidad de la luz

z =Numero atómico de la partícula

e =carga del electrón

m_e =masa en reposo del electrón

n =densidad de electrones en el blanco

I =Potencial de ionización medio del blanco

$$K_0 = 8,99 \cdot 10^9 \text{ N m}^2 \text{ C}^{-2}$$

Para velocidades pequeñas de la partícula ($\beta \ll 1$), la fórmula de Bethe-Bloch se reduce a:

$$\frac{-dE}{dx} = \frac{4\pi k_0^2 n z^2 e^4}{m_e v^2} \left[\ln \left(\frac{2m_e v^2}{I} \right) \right] \quad (2.10)$$

* El gap entre bajas y altas energías se cubre con una interpolación formulada y justificada en [6] y [7].

* Se usa un intervalo de tiempo de integración τ de forma que su influencia en el cálculo sea mínima, salvo a energías inferiores a 1 KeV.

El programa es aplicable a una gran variedad de combinaciones ion-blanco. Provee información sobre el rango del ion, las características del daño y las propiedades de reflexión y transmisión de blancos planares.

En nuestro caso particular, sólo necesitamos utilizar la información provista por la subrutina srange del programa SRIM en la zona de stopping electrónico.

Ejemplo:

Se quiere determinar la energía E de una partícula α que emerge de un sólido en este caso Ti en función de la profundidad x a la que fue emitida fig. 2.2, las partículas α tienen una energía inicial E_0 de 4270 keV.

1-Se calcula con el SRIM $-\frac{dE}{dx}$ para los rangos de interés (ver apéndice B).

2-Con la tabla calculada (apéndice) por el SRIM se realiza un grafico E vs. $-\frac{dE}{dx}$ y se aproxima la zona de interés por un polinomio de segundo orden.

$$-\frac{dE}{dx} = P(E) = c + b \cdot E + a \cdot E^2 \quad (2.11)$$

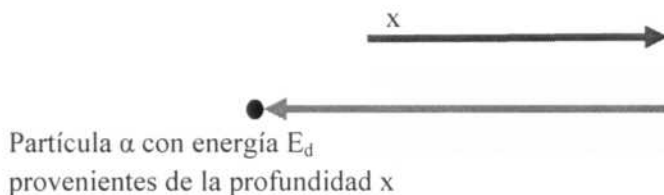


Fig. 2.2: Esquema de una partícula α emergiendo de un sólido, la partícula es emitida a la profundidad x con energía E_0 , que se va perdiendo a medida que interactúa con el sólido hasta llegar al valor E_d .

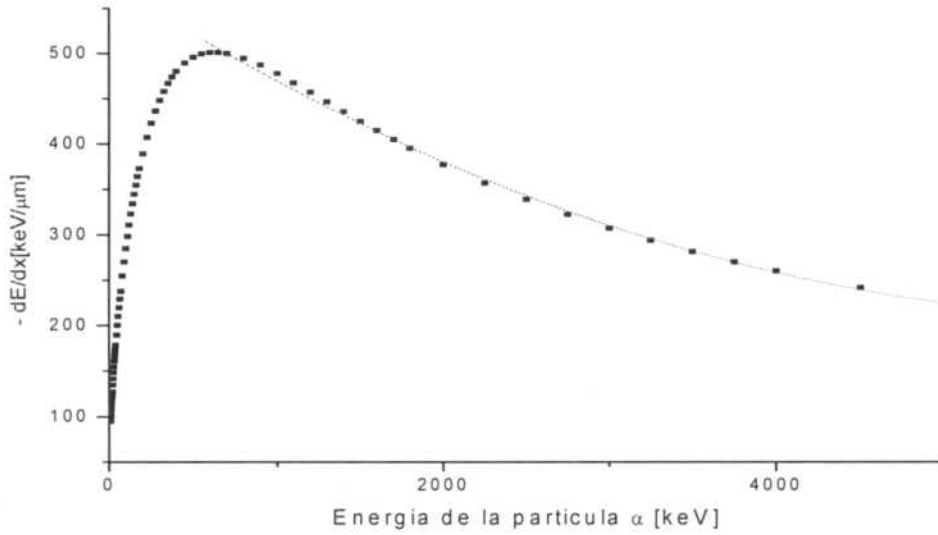


Fig. 2.3: Stopping power en función de la energía de una partícula α moviéndose en una matriz de Ti- α . Se muestra también una aproximación binomial a esta función.

3-De la ecuación (2.11) se deduce que realizando la integral (2.12) para $E_0 = 4270$ keV y $x_0 = 0$ se obtiene X en función de E.

$$\int_{x_0}^x dx = - \int_{E_0}^E \frac{1}{P(E)} dE \quad (2.12)$$

La solución general de la integral $\int \frac{1}{P(E)} dE$ es

$$\int \frac{dE}{aE^2 + bE + c} = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{b^2 - 4ac}} \cdot \log \left| \frac{2aE - b - \sqrt{b^2 - 4ac}}{2aE - b + \sqrt{b^2 - 4ac}} \right| & (b^2 > 4ac) \\ \frac{2}{\sqrt{4ac - b^2}} \cdot \tan^{-1} \frac{2aE - b}{\sqrt{4ac - b^2}} & (b^2 < 4ac) \end{cases} \quad (2.13)$$

Y en este caso como $b^2 < 4ac$ para $E_0 = 4270$ keV y $x_0 = 0$ x sería igual a:

(2.14)

$$x(E) = -2.247 \cdot \tan^{-1} \left(\frac{1.8 \cdot 10^{-5} \cdot E - 0.11}{0.089} \right) - 3.53$$

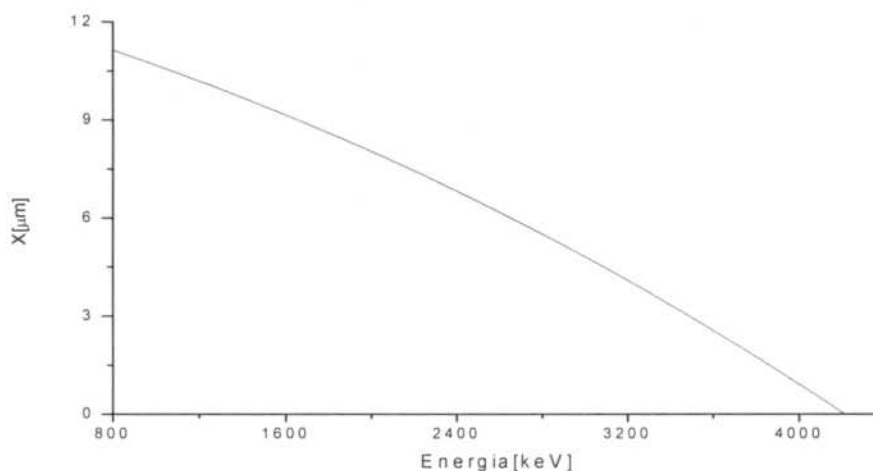


Fig. 2.4: Gráfico de la energía de una partícula α ; con energía inicial $E_0 = 4270$ keV en función de la distancia recorrida x dentro de una matriz de α -Ti.

2.5.2 Straggling

Si colocamos una fuente monoenergética, un detector ideal y entre los 2 un medio denso como se muestra en la fig.2.5 el espectro medido tendrá una forma próxima al de una distribución de Poisson. Esto se debe a que una partícula que se mueve en un medio denso pierde energía debido a los muchos encuentros individuales que va sufriendo siendo este un fenómeno aleatorio; como resultado, partículas con la misma velocidad inicial, no tienen todas exactamente la misma energía luego de atravesar un espesor Δx , a este fenómeno se le llama straggling.

Las fluctuaciones para nuestros rangos energéticos de interés son esencialmente producidas por interacciones con los electrones del material, por lo que el ensanchamiento en la señal debido al straggling es despreciable y no lo tendremos en cuenta al analizar nuestras mediciones.

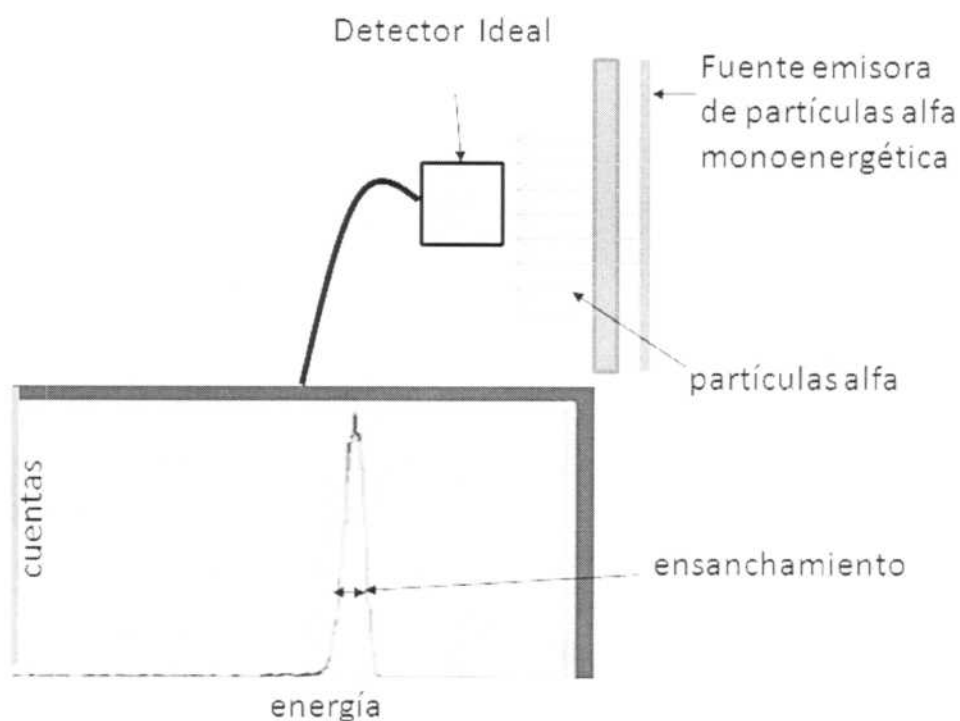


Fig. 2.5: Fenómeno Straggling

2.6 ESPECTROMETRÍA α

Técnica que permite determinar cualitativa y cuantitativamente los nucleídos emisores de partículas α .

La identificación y cuantificación de radionucleídos α emisores juega un rol importante en los estudios y monitoreos ambientales, en la protección radiológica, en las inspecciones en instalaciones nucleares, salvaguardias ambientales y en los estudios geológicos y geomorfológicos (datación por UTh). La espectrometría α es un método extremadamente útil y sensible para la detección de radionucleídos α emisores en una gran variedad de materiales, debido a su excelente resolución en energías y gran sensibilidad.

En los últimos tiempos, cada vez son más los laboratorios que cuentan con

detectores y equipamiento para realizar este tipo de mediciones. A pesar de que esta tecnología parece no implicar grandes dificultades en su implementación, su aplicación puede traer aparejados problemas que comprometen los datos y los resultados obtenidos. Es por eso que, como para todo método analítico, es necesario realizar una buena selección del instrumental de medición, conocer las limitaciones del mismo y controlar la preparación de las muestras que van a ser medidas, para obtener resultados válidos.

2.6.1 Fundamentos de la espectrometría α .

Los radionucleidos α emisores producen espontáneamente partículas α (núcleos de ^4He) con energías que les son características, generalmente comprendidas entre 4 y 6 Mev. Algunos son monoenergéticos como el ^{210}Po (5,304 Mev) y el ^{222}Rn (5,490 Mev), mientras que otros tienen diferentes energías con variados rendimientos, como es el caso del ^{241}Am con emisión α de 5,486 Mev ($y=86\%$), 5,443 Mev ($y=12,7\%$) y otras emisiones α , ninguna de las cuales supera el 0,25%.

Las emisiones α son partículas cargadas pesadas y por ser grandes pierden, rápidamente energía al interactuar con los materiales, siendo éste el fundamento de su medición en detectores semiconductores. **Los detectores para espectrometría α** son cristales de Si de ultra pureza (valencia IV) que han sido impurificados en su cara anterior y posterior con elementos tri y pentavalentes (del orden de ppm), lográndose una estructura p-i-n, en los cuales la zona depleta es amplificada por la aplicación de una tensión invertida. Esta zona depleta es el volumen sensible del detector y puede extenderse hasta un voltaje límite de ruptura. Los detectores generalmente tienen zonas depletadas que van de 100 a 1000 μm , siendo el costo directamente proporcional a la profundidad de la zona depleta. Este volumen sensible es el que permite la colección de cargas generadas por la partícula α al atravesar el cristal, y el número de cargas colectadas es directamente proporcional a la energía de la partícula. Estas cargas colectadas provenientes de la ionización generan un pulso resultante muy pequeño, al que es necesario amplificar inicialmente con un preamplificador. La cadena de análisis se completa con un amplificador, un ADC, un MCA asociado a una PC y un software analizador de espectros.

Las partículas α son frenadas por una simple hoja de papel o la piel humana y esto aplicado a la detección, hace que cualquier medio físico presente entre el radionucleido emisor α y la porción activa del detector absorba parte de la energía de la partícula α . Esta atenuación característica, que se manifiesta tanto por la muestra en sí misma (autoabsorción), como por los materiales existentes entre la muestra y el volumen activo del detector, produce una cola característica en el pico α . Este pico α tiende a tener una forma asimétrica, más que la forma Gaussiana, típica de la espectrometría gamma. Al realizar la espectrometría se debe tratar de reducir al máximo el tamaño de la cola, es por

eso que, se realizan las mediciones en cámaras en las que se ha efectuado vacío y las muestras deben estar adecuadamente preparadas.

Las mediciones por espectrometría α demandan detectores con alta resolución y eficiencia, bajo ruido, buena confiabilidad y estabilidad, reducidas corrientes de fuga y resistencia frente a la limpieza y de contaminación de sus superficies.

Una forma de definir la resolución de un detector es a través del ancho del pico a la mitad de la altura (FWHM). En espectrometría α , una alta resolución se logra manteniendo una uniforme y muy delgada ventana de entrada sobre la superficie del detector y reduciendo las corrientes de fuga y el ruido. Para partículas α se logran resoluciones de 12-35 Kev y para partícula β de 6-30 Kev, siendo una resolución de 17 Kev, comúnmente alcanzable por un detector de 450 mm² de área activa, nuestro detector posee una resolución de 16 Kev. La resolución en espectrometría α depende del radionucleido considerado ya que algunos emiten partículas α de diferentes energías y rendimientos, que se integran en un solo pico (multiplete), ensanchándolo.

Los detectores para espectrometría α se caracterizan tanto en términos del área activa como por el espesor de su zona depletada. La resolución depende fundamentalmente del tamaño del detector, siendo mejor un detector con área pequeña. Los detectores más comúnmente usados tienen áreas activas que van de 25 a 3000 mm² y el usado por nosotros tenía una área activa de 150 mm².

Otras de las características requeridas para una medición por espectrometría α es la alta eficiencia del detector, que se logra con detectores de ventana delgada y asegurando una zona depletada mínima de 140 μ m, la cual absorberá el 100% de las partículas α de hasta 15 MeV, cubriendo en su totalidad el rango de radionucleidos α emisores.

El bajo fondo se logra con detectores y cadenas de amplificación de bajo ruido. La capacitancia del detector se reduce a altos voltajes, por lo que el nivel de ruido más bajo y la mejor resolución se obtienen aplicando el voltaje más alto dentro del rango recomendado. Con voltajes superiores a los recomendados, la corriente de fuga se incrementa causando ruido excesivo y pérdida de resolución. Los fondos comúnmente medidos están en el orden de 0,05 cuentas por hora y cm², éstos se logran tanto a través de una manufactura y testeo limpios como con un uso cuidadoso de los detectores nosotros llegamos a tener 0,07 cuentas por hora en nuestro detector.

Factores que influyen en la resolución y la eficiencia de una medición por espectrometría α :

Debe destacarse que la obtención de una buena resolución no depende sólo del detector, ya que influyen otros factores externos tales como: correcta preparación de la fuente que asegure un espesor adecuado, distancia detector-fuente y presión de operación dentro de la cámara de vacío optimizada, y especialmente la calidad del preamplificador y el sistema de espectrometría en su conjunto.

2.6.1.a Espesor de la fuente

Las fuentes para ser medidas por espectrometría α deben ser homogéneas y muy finas (nunca superiores a 3 μm de espesor y no más de 20 μg de depósito), para evitar la degradación de energía por autoabsorción. La autoabsorción es proporcional al espesor de las fuentes e inversamente proporcional a la actividad específica. Para fuentes libres de carrier (carrier es material que acompaña a la muestra emisora de rayos α) con actividades específicas del orden de 100 Bq/cm^2 , la autoabsorción es generalmente despreciable.

Cuando se estima el espesor de una fuente con carrier, todos los isótopos depositados deben ser considerados, esto se aplica tanto para dos isótopos diferentes del *mismo* elemento en cuestión o para la deposición simultánea de otros elementos durante la preparación de la fuente.

2.6.1.b Distancia fuente-detector

Para que todas las partículas que llegan a la superficie activa de un detector de ventana delgada sean contadas, la zona depletada del detector debe ser tal que la energía de la partícula α sea completamente absorbida dentro de esta zona. Para una zona depletada de 150 μm , como es el caso de nuestro detector, partículas α de hasta 15 Mev son contadas, lo que cubre en su totalidad el rango de radionucleidos.

La eficiencia de conteo de un detector con estas características está dada por la eficiencia geométrica, que resulta de considerar cuanto de la fuente ve el detector. En el caso de tener una fuente puntual y un detector de área circular, esta cantidad es el ángulo sólido subtendido entre ellos, medible geométricamente. En caso de tener una fuente extensa, (en nuestro caso se trata de un disco circular isotrópico), el ángulo sólido puede ser calculado integrando en forma analítica sobre el área total de la fuente o a través de un método de Monte Carlo.

Se puede observar que la eficiencia geométrica de conteo disminuye al aumentar la distancia fuente detector, mientras que para una misma distancia, aumenta la eficiencia de conteo al aumentar el área sensible del detector.

Cuando la fuente se acerca al detector, mejora la eficiencia geométrica pero se produce un ensanchamiento del pico aumentando el FWHM y empeorando la resolución. Esto se debe a que se incrementa el ángulo de incidencia de las partículas, hay un aumento efectivo del espesor de la ventana de entrada y una consecuente degradación de la energía. Para una distancia dada también se observa un aumento del FWHM y un corrimiento del pico hacia la izquierda del espectro al aumentar la capa del absorbente (aire) entre la fuente y el detector, haciéndose extremo si la fuente es cubierta con una

capa de Mylar.

Al calibrar un sistema de medición por espectrometría α se trata de optimizar los parámetros: distancia fuente-detector y espesor del absorbente. Se debe considerar si están presentes uno o más nucleidos cuyos picos se puedan solapar y también se debe tener en cuenta las actividades involucradas, que pueden requerir alta eficiencia de conteaje para disminuir los tiempos de medición.

2.6.1.c Estabilidad en las mediciones por espectrometría α .

En las mediciones por espectrometría α se necesita estabilidad en el tiempo y con respecto a la temperatura, ya que las mediciones en general pueden ocupar muchas horas o días, y un corrimiento durante el tiempo de conteaje podría llevar a resultados erróneos o espectros no válidos.

La falta de estabilidad en los detectores de barrera de superficie está dada por los bordes epoxi del encapsulado. En los detectores del tipo ión implantado, como los que aquí usamos, no existen estos problemas, por lo que son intrínsecamente estables a largo plazo. Además, los detectores de ión implantado tienen corrientes de fuga un orden de magnitudes menores que los detectores de barrera de superficie, por lo que la dependencia con la temperatura se hace despreciable, y hasta la temperatura máxima aconsejada (35°C) no se observan corrimientos en los picos del espectro.

2.7 ESPECTRO α DEL U NATURAL

El U natural esta compuesto por un 99,284% de ^{238}U , un 0,711% de ^{235}U y un 0,0085% ^{234}U . Estos isótopos de U emiten radiación α con valores de energía respectivamente de 4270 keV, 4678 keV y 4859 keV.

Si colocamos una fuente fina de U natural de 50 nm de espesor aproximadamente en frente de un detector el espectro obtenido será como el que se muestra en la fig.2.6

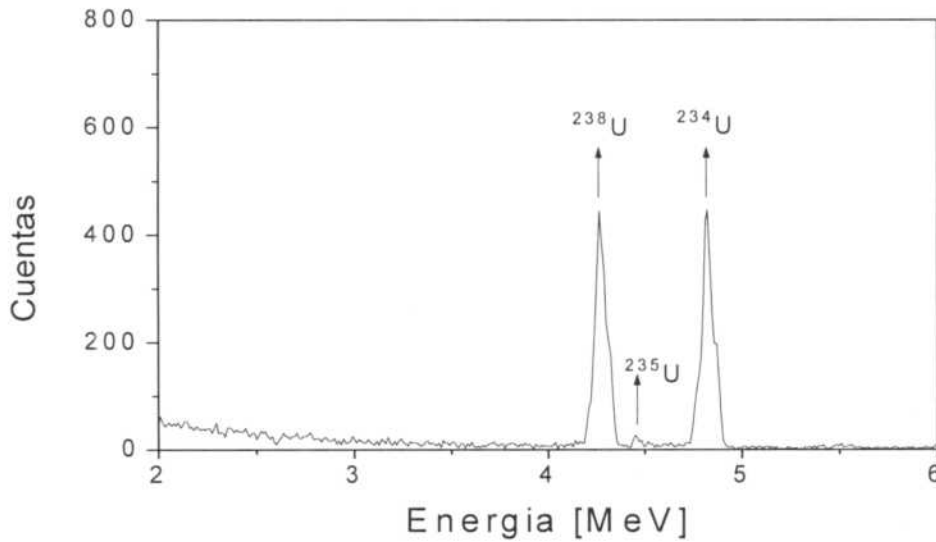


Fig.2.6: Espectro de radiación alfa del U natural obtenido en esta tesis.

Este espectro esta formado por 3 líneas características correspondientes a cada uno de los isótopos de U que componen al U natural. El ancho de las líneas está relacionado con la incerteza propia de la detección; y las alturas relativas de los picos con la proporción de material existente y sus vidas media.

Se pueden calcular las intensidades relativas de los picos tomando en cuenta que:

Según la sección 2.3 la cantidad de átomos radiactivos en función del tiempo debido a la desintegración α es:

$$N(t) = N_0 e^{-\lambda t} \quad (2.15)$$

De acuerdo a esto la cantidad de radiación α por unidad de tiempo (intensidad) es:

$$\frac{-dN(t)}{dt} = \lambda N_0 e^{-\lambda t} \quad (2.16)$$

Si tenemos una película delgada con N_0 átomos de U natural, y por lo tanto de acuerdo al porcentaje de ^{238}U en el U natural $N_0 * 0,99284$ átomos de ^{238}U , la cantidad de partícula α provenientes del ^{238}U que llegarían al detector sería igual a

$$I_{\text{U-238}} = A * N_0 * 0,99284 * e^{-t/4,468 \cdot 10^9 \text{a}} / 4,468 \cdot 10^9 \text{a} \quad (2.17)$$

A: constante que incluye el tiempo de exposición la distancia al detector etc..

La intensidad relativa de esta línea con respecto a la del ^{235}U estaría dada por el cociente:

$$\frac{I_{\text{U-235}}}{I_{\text{U-238}}} = \frac{A * N_0 * 0,00711 * \exp\left(-\frac{t}{7,04 \cdot 10^8 \text{a}}\right) / 7,04 \cdot 10^8 \text{a}}{A * N_0 * 0,99284 * \exp\left(-\frac{t}{4,468 \cdot 10^9 \text{a}}\right) / 4,468 \cdot 10^9 \text{a}} \quad (2.18)$$

Tomando a los exponentes como 1 por los tiempos en los que se trabajara queda

$$\frac{I_{\text{U-235}}}{I_{\text{U-238}}} \approx 0,044 \quad (2.19)$$

De la misma manera se puede calcular la intensidad relativa de la línea del ^{234}U respecto a la del ^{238}U

$$\frac{I_{\text{U-234}}}{I_{\text{U-238}}} \approx 1,4 \quad (2.20)$$

En estos espectros solo aparece la radiación producida por los isótopos de U que componen al U natural y no la producida por los productos de sus desintegraciones. Esto se debe a que la cantidad de los elementos productos de la desintegración del U es despreciable en comparación a los elementos propios del U natural y además la velocidad de decaimiento de estos no es muy elevada.

Ejemplo:

El ^{234}U decae a ^{230}Th emitiendo una partícula α , a su vez el ^{230}Th decae emitiendo también partículas α . Para conocer cual es la intensidad relativa de emisión de estos elementos es necesario primero conocer como es la cantidad de estos en función del tiempo, para ello es hay que plantear 2 ecuaciones diferenciales acopladas.

$$\frac{dN_1}{dt} = \lambda_0 N_0 - \lambda_1 N_1 \quad (2.21)$$

$$\frac{dN_0}{dt} = -\lambda_0 N_0 \quad . \quad (2.22)$$

Donde:

N_0 = cantidad de átomos de ^{234}U

N_1 = cantidad de átomos de ^{230}Th

λ_0 = es la constante de desintegración del ^{234}U .

λ_1 = es la constante de desintegración del ^{230}Th

La solución de la primera ecuación es ya conocida:

$$N_0 = N_0(0)e^{-\lambda_0 t} \quad (2.23)$$

Para la segunda se ensaya una solución de la forma:

$$N_1(t) = \alpha e^{-\lambda_0 t} + \beta e^{-\lambda_1 t} \quad (2.24)$$

con la que obtenemos:

$$\frac{dN_1}{dt} = -\lambda_0 \alpha e^{-\lambda_0 t} - \lambda_1 \beta e^{-\lambda_1 t} = \lambda_0 N_0(0) e^{-\lambda_0 t} - \lambda_1 \alpha e^{-\lambda_0 t} - \lambda_1 \beta e^{-\lambda_1 t} \quad (2.25)$$

Los términos en β y las exponenciales se simplifican, resultando una ecuación para α

$$-\lambda_0 \alpha = \lambda_0 N_0(0) - \lambda_1 \alpha \quad (2.26)$$

que permite encontrar la siguiente solución para α :

$$\alpha = \frac{\lambda_0 N_0(0)}{\lambda_1 - \lambda_0} \quad (2.27)$$

β se determina considerando el valor de $N_1(0)$:

$$N_1(0) = \alpha + \beta \Rightarrow \beta = N_1(0) - \alpha \quad (2.28)$$

y por tanto:

$$N_1(t) = \alpha e^{-\lambda_0 t} + N_1(0) e^{-\lambda_1 t} - \alpha e^{-\lambda_1 t} = \alpha (e^{-\lambda_0 t} - e^{-\lambda_1 t}) + N_1(0) e^{-\lambda_1 t} \quad (2.29)$$

La intensidad de emisión estaría dada por:

$$I_{U-234} = \frac{dN_0}{dt} - \frac{dN_1}{dt} \quad (2.30)$$

Y la intensidad relativa después de aproximadamente un día de medición sería

$$\frac{I_{Th-230}}{I_{U-234}} \approx 2 \cdot 10^{-7} \quad (2.31)$$

Que como queda demostrado la emisión del ^{230}Th frente a la del ^{234}U es despreciable y por lo tanto también la de los productos del ^{230}Th . Una demostración similar se puede hacer para los demás elementos que componen al U natural.

2.8 APLICACIÓN AL ESTUDIO DE LA DIFUSIÓN DEL U

El U natural es un emisor α natural. Si sobre la cara pulida de una matriz de un material B se hace un depósito muy delgado (idealmente una monocapa) de U, el espectro obtenido será como el que se muestra en la figura 2.7.

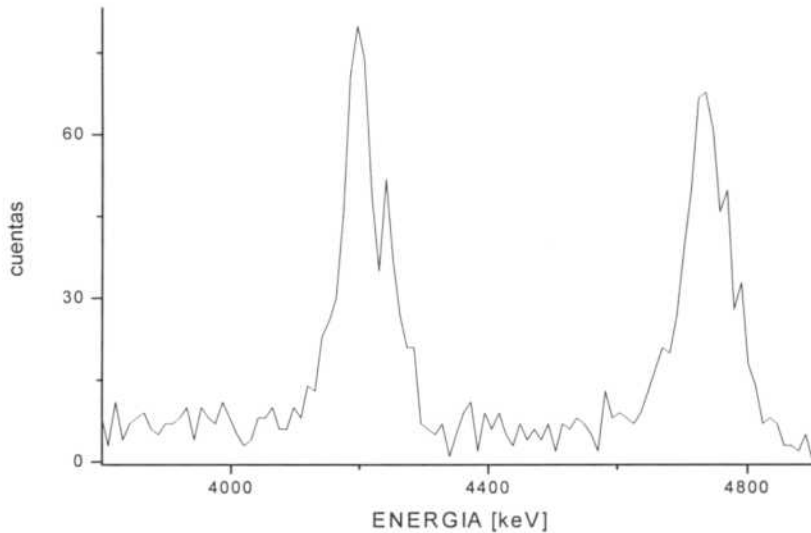


Fig.2.7: Espectro de radiación alfa del U natural obtenido de una matriz de un material B con depósito de U muy delgado.

Esta situación experimental satisface la condición de depósito infinitamente delgado que da una solución gaussiana a la segunda ley de Fick si la solubilidad del U en el material B es mayor que la cantidad depositada:

$$C(x,t) = \frac{M}{\sqrt{\pi \cdot D \cdot t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4 \cdot D \cdot t}\right) \quad (2.32)$$

Llevando el par U-B a una determinada temperatura una cantidad de tiempo y colocando luego un detector α frente de la cara pulida, se obtendrá un espectro como el de la figura 2.8.

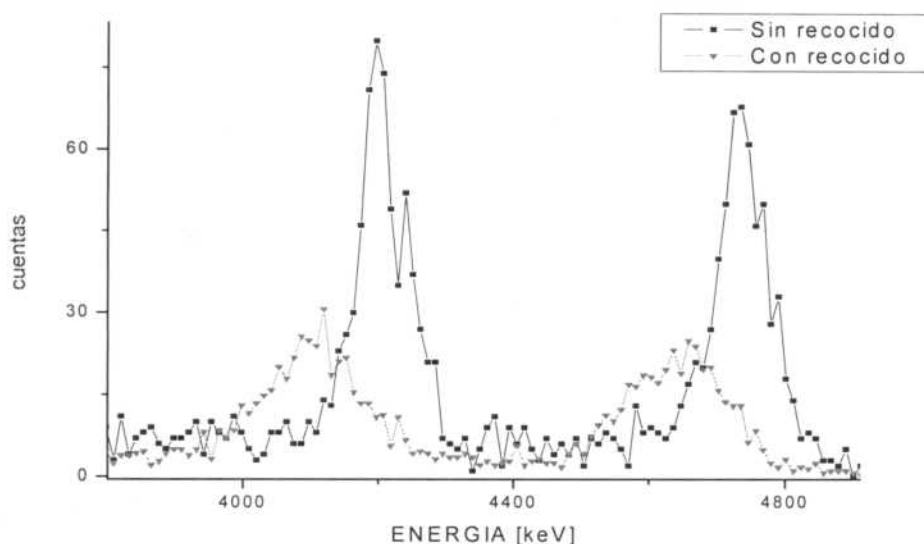


Fig.2.8: Espectros de radiación alfa del U natural obtenido de una matriz de un material B con deposito de U muy delgado; con y sin recocido de difusión.

Esta deformación y corrimiento en el espectro es debido a que el U difundido sobre la matriz B emite radiación desde diferentes profundidades. Analicemos la forma de los espectros antes y después del recocido de difusión:

Antes del recocido de difusión (cuadrados la figura 2.8), si el depósito es lo suficientemente delgado, deberíamos tener una señal que fuese una delta de Dirac a los 4859 keV correspondiente a la emisión del ^{234}U y de 4270 keV para el ^{238}U . Sin embargo, la señal observada tiene una forma gaussiana, centrada en cada una de las energías (en adelante analizaremos lo que pasa para el ^{238}U , para el otro pico el análisis es análogo).

Lo anterior se produce por un lado porque todo sistema de detección tiene una incapacidad intrínseca para diferenciar partículas con energías entre $E - \sigma_e$ y $E + \sigma_e$, siendo σ_e la resolución electrónica definida en la sección 2.6.1, a lo que se suma el efecto de la diferencia de trayectorias de cada partícula emitida de acuerdo a la variación del ángulo sólido subtendido entre cada punto de la superficie y el detector, explicada en la sección 2.6.1.b y, eventualmente, el espesor del depósito.

Llamemos entonces σ_d al ancho de la gaussiana inicial, producto del efecto conjunto de todos los factores que contribuyen a limitar la sensibilidad del detector. De aquí en más todas las mediciones van a estar convolucionadas por esta señal.

Después del recocido de difusión el espectro se ha ensanchado, como puede verse en el espectro representado con triángulos de la fig 2.8. Analicemos la causa de dicho ensanchamiento:

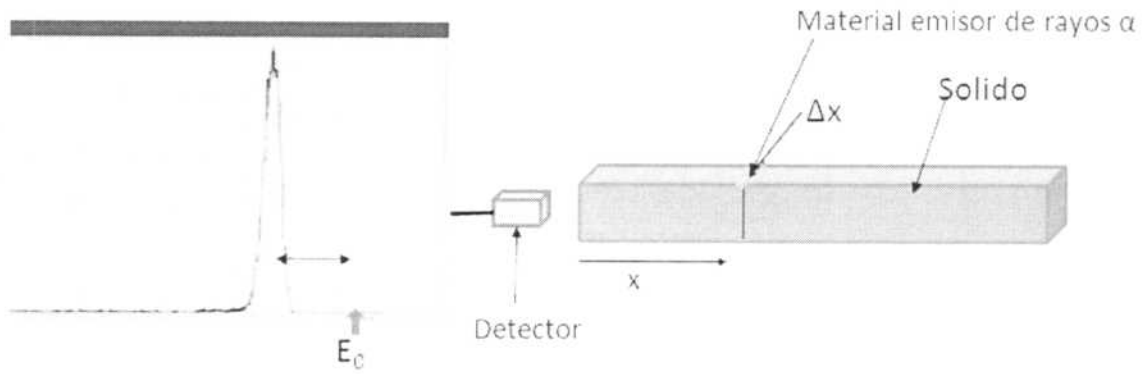


Fig.2.9: Se esquematiza la situación en la que partículas α son detectadas y emitidas desde un volumen $A \cdot dx$ que se encuentra a una profundidad x de la superficie de un sólido.

En la fig. 2.9 se esquematiza la situación en la que partículas α son emitidas desde un volumen $A \cdot dx$ que se encuentra a una profundidad x de la superficie de la muestra. El espectro que se mediría tendría, en forma análoga al caso anterior, una forma gaussiana; centrada en E y con ancho σ_d . (donde hemos despreciado el efecto del straggling). El valor energético $E < E_0$ es consecuencia de la pérdida de energía de las partículas α al interactuar con los átomos del sólido en su trayectoria desde x a la superficie, pérdida que es posible calcular a través del *poder de frenado* o stopping power definido en la sección 2.6.1.

El espectro medido es el resultado de sumar todas las contribuciones a lo largo de la coordenada x . Como la concentración de U también tiene una forma gaussiana, por la ec. 2.33, el resultado es la convolución de dos gaussianas, la de ancho $\sqrt{4Dt}$ producto del proceso difusivo y la de ancho σ_d . producto de las incertezas involucradas en el proceso de medición. Es posible demostrar que la convolución de dos gaussianas da como resultado una nueva gaussiana de ancho σ dado por la igualdad $\sigma^2 = 4Dt + \sigma_d^2$.

Por comodidad definiremos un tiempo ficticio t_0 de forma tal que $\sigma_d^2 \equiv 4Dt_0$; de esta forma el espectro inicial, antes del recocido, tiene la forma:

$$C_0(x) = A_0 \exp\left(-\frac{x^2}{4 \cdot D \cdot t_0}\right) \quad (2.33)$$

Graficando $\ln(C_0)$ vs x^2 se obtendrá una recta a cuya pendiente ajustada por cuadrados mínimos llamaremos s_0 .

Después del recocido de difusión, como dijéramos arriba, lo que se mide es la convolución:

$$C'(x,t) = A \exp\left(-\frac{x^2}{4 \cdot D \cdot t + 4 \cdot D \cdot t_0}\right) = A \exp\left(-\frac{x^2}{4 \cdot D \cdot (t + t_0)}\right) \quad (2.34)$$

Nuevamente es posible ajustar por cuadrados mínimos y obtener una pendiente $s = [4D(t + t_0)]^{-1}$; por lo tanto el coeficiente de difusión D es:

$$D = \frac{s - s_0}{4 t s s_0} \quad (2.35)$$

De esta forma nos independizamos de los errores sistemáticos de medición que son descontados a través de s_0 .

2.9 PROCEDIMIENTO EMPLEADO PARA EL CÁLCULO DEL COEFICIENTE DE DIFUSION

El procedimiento que se empleo para determinar los coeficientes de difusión a partir de los espectros determinados en todos los casos fue el mismo. A continuación se detallan los pasos seguidos.

- 1) Los espectros de las muestras de antes y después de los recocidos fueron graficados en los mismos ejes y normalizados con respecto a los tiempos de conteo en el detector; luego se compararon las diferencias entre ellos y se verificó si se podían detectar diferencias luego de él o los recocidos de difusión.
- 2) Una vez comparados los espectros y comprobada las diferencias entre ellos se selecciona el pico del ^{238}U para ser analizado.
- 3) De acuerdo al material utilizado como matriz con el programa SRIM se calcula $-\frac{dE}{dx}$ para los rangos de interés, esto se hace para obtener la relación entre la energía detectada E y la profundidad x a la que fue emitida (fig.2.2) como en el ejemplo de la sección 2.5.1.
- 4) Con la tabla calculada por el SRIM se realiza un grafico E vs. $-\frac{dE}{dx}$ y se aproxima la zona de interés por un polinomio de segundo grado (esta aproximación tiene cierto rango de validez que es suficiente para nuestros propósitos).

$$-\frac{dE}{dx} = P(E) = c + b \cdot E + a \cdot E^2 \quad (2.36)$$

- 5) Posteriormente realizando la integral de la ec. (2.12) para $E_0 = 4270$ que es la energía de las partículas α emitidas por el ^{238}U y $x_0 = 0$ obtengo x en función de E .

$$\int_{x_0}^x dx = - \int_{E_0}^E \frac{1}{P(E)} dE \quad (2.37)$$

La solución general de la integral $\int \frac{1}{P(E)} dE$ es

$$\int \frac{dE}{aE^2 + bE + c} = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{b^2 - 4ac}} \cdot \log \left| \frac{2aE - b - \sqrt{b^2 - 4ac}}{2aE - b + \sqrt{b^2 - 4ac}} \right| & (b^2 > 4ac) \\ \frac{2}{\sqrt{4ac - b^2}} \cdot \tan^{-1} \frac{2aE - b}{\sqrt{4ac - b^2}} & (b^2 < 4ac) \end{cases} \quad (2.38)$$

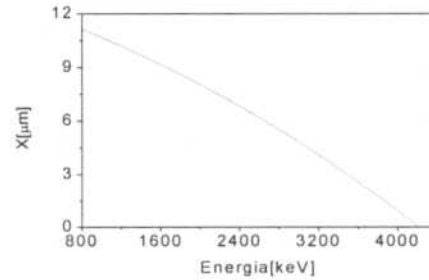
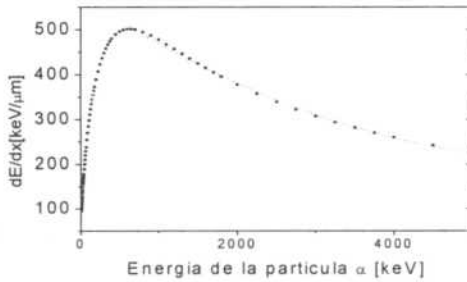


Fig 2.10: Resultados obtenidos en el ejemplo de la sección 2.5.1: Izquierda gráfico del stopping power para las partículas α en una matriz de α -Ti. Derecha gráfico de la energía de las partículas α en función de la distancia recorrida en la matriz de Ti- α

- 6) Obtenido $x(E)$ realizando la conversión correspondiente se grafica $\ln(\text{cuentas})$ vs. x^2 siendo esto equivalente a graficar concentración del U vs. x^2 en unidades arbitrarias.

- 7) Se realiza una regresión lineal sobre los datos que constituyen el gráfico $\ln(\text{cuentas})$ vs. x^2 . Para ejemplificar a continuación se muestran los espectros del α -Ti y la relación $\ln(\text{cuentas})$ vs. x^2 obtenida para una temperatura de difusión $T = 700^\circ\text{C}$.

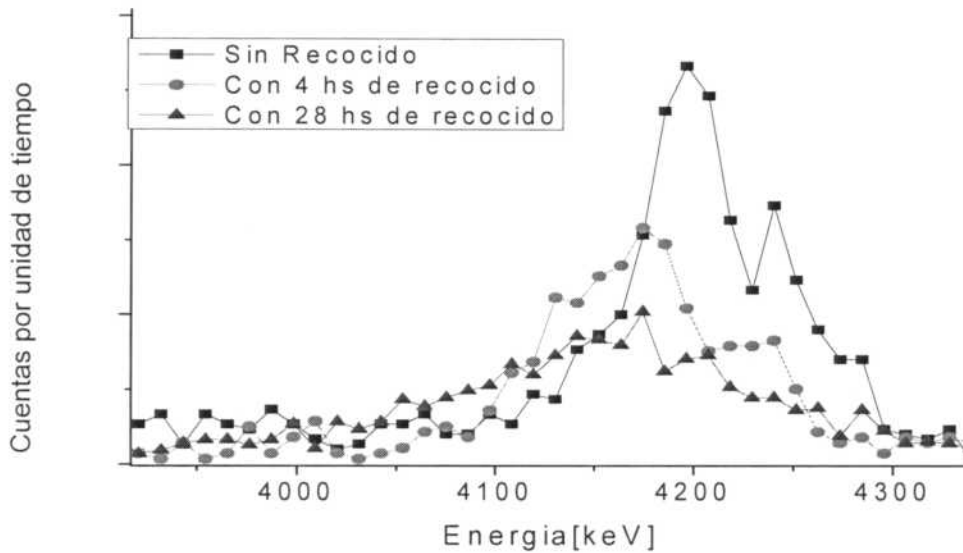


Fig. 2.11: Espectros α de una muestra de Ti- α con película delgada de U natural sobre la que se aplicaron tratamientos térmicos a 700°C .

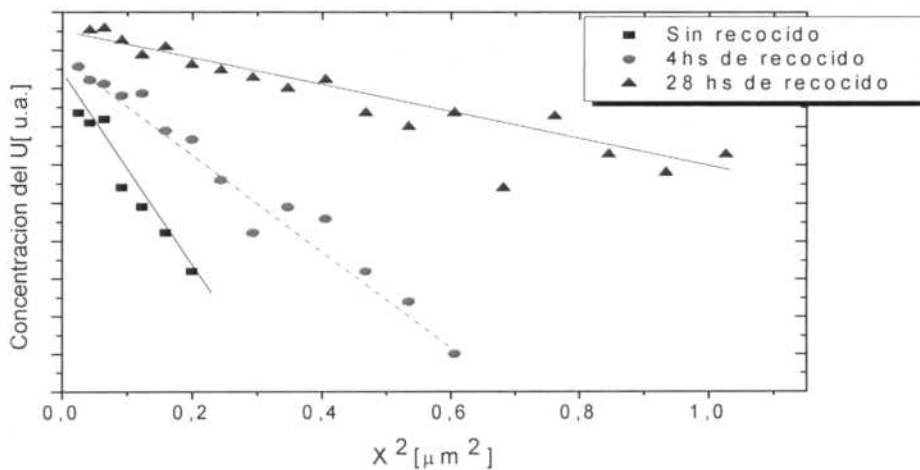


Fig.2.12: Perfiles de difusión del U en α -Ti a 700°C

- 8) A partir de las pendientes calculadas se calcula el coeficiente de difusión según la sección 2.8 el valor del coeficiente de difusión estará dado por la ec.(2.35)

$$D = \frac{s - s_0}{4 t s s_0}$$

Siendo:

s_0 = La pendiente correspondiente a la recta extrapolada de los puntos de la gráfica obtenidos del material sin tratamiento térmico.

s = La pendiente correspondiente a la recta extrapolada de los puntos de la gráfica obtenidos del material con tratamiento térmico.

Para el caso del ejemplo del Ti- α los resultados serían para 4 hs de tratamiento térmico ${}^U D_{\text{Ti-}\alpha} (700^\circ\text{C}) = (1,4 \cdot 10^{-18} \pm 0,4) \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ y para 28 hs. ${}^U D_{\text{Ti-}\alpha} (700^\circ\text{C}) = (1,5 \cdot 10^{-18} \pm 0,2) \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, donde los errores consignados provienen fundamentalmente de la dispersión estadística de los valores de las pendientes obtenidos por cuadrados mínimos. También es posible comparar los perfiles de dos recocidos a tiempos distintos, en este caso consideramos como s_0 a la pendiente correspondiente a la regresión para el recocido de 4 hs y s a la correspondiente al de 28 hs; $t = 24$ hs y el resultado obtenido es:

$${}^U D_{\alpha\text{-Ti}}(700^\circ\text{C}) = (1,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-18} \text{ m}^2\text{s}^{-1}.$$

Tomando en cuenta el promedio de estos valores obtenemos:

$${}^U D_{\text{Ti-}\alpha} (700^\circ\text{C}) = (1,5 \pm 0,4) \cdot 10^{-18} \text{ m}^2\text{s}^{-1}.$$

El error estadístico puede ser disminuido aumentando el tiempo de conteo al adquirir los espectros, sin embargo la dispersión de $\pm 0,1 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, observada entre los tres valores de D obtenidos para los distintos tiempos es la cota inferior asignable al error.

BIBLIOGRAFÍA GENERAL

- H. Semat. (1959) Física Atómica y Nuclear. Aguilar. Madrid
- Francis W. Sears (2005). Física Universitaria. Volumen 2. Apolo. Mexico D.F.
- James E. Turner. (2007). Atoms, Radiation, and Radiation Protection. Wiley. Alemania.
- Wei-Kan Chu. (1978) *Backscattering Spectrometry*. California Institute of Technology Pasadena, California
- Bombem, A. M. (1997) *Fluorimetría y Espectrometría alfa*. Buenos Aires, Argentina

REFERENCIAS

- [1] J. F. Ziegler, J. P. Biersack and U. Littmark (1985 (new edition in 1996)). New York: Pergamon Press.
- [2] J.F.Ziegler and W.K.Chu: At.Data Nuc:l.Data Tables **13** (1974) 483.
- [3] H.M.Andersen and J.F.Ziegler: "Hydrogen stopping powers and ranges in all elements" Pergamon, Oxford (1977).
- [4] J. F. Ziegler and J. P. Biersack and M. D. Ziegler (2008). *SRIM - The Stopping and Range of Ions in Matter*. SRIM
- [5] J.Biersack and G.Haggmark: Nucl.Inst. and Meth. **174** (1980) 257..
- [6] G.Moliere: Z Naturforsch **A21** (1947) 133.
- [7] J.Lindhard and M.Scharff: Phys.Rev. **124** (1961) 128.
- [8] J.P.Biersack and D.Fink: "Ion implantation in semiconductors" Ed. S. Namba, Plenum Press, N.Y. (1974).

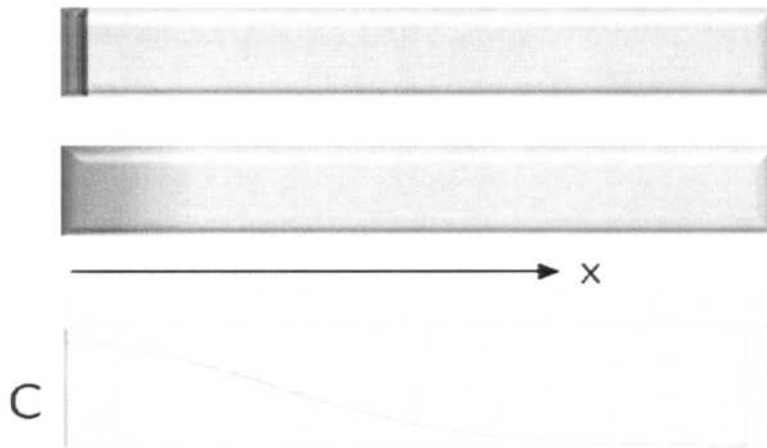
CAPITULO 3:

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En esta sección se detallarán los procesos experimentales a los que fueron sometidas las probetas para poder determinar los coeficientes de difusión.

La condición experimental que se debía satisfacer es la conocida como depósito delgado en muestra semi-infinita. El depósito delgado es la fuente constituida por una delgada capa del material a difundir, en este caso U, ubicado sobre la superficie de la muestra ($x=0$) que inicialmente se encontraba libre de difundente, $C(x,0) = 0$ para $x>0$ fig.3.1. El espesor de la penetración por difusión debe ser en este caso mucho menor que el espesor de la muestra. Debido a la sensibilidad de la técnica utilizada para medir la difusión, la cara pulida sobre las que se realizaron los depósitos debía tener una rugosidad menor a la del micrómetro. Para lograr esa rugosidad las muestras fueron pulidas con distintas técnicas dependiendo del material.

Los recocidos fueron realizados con hornos eléctricos al vacío y los espectros α fueron determinados con un detector de Si de estado sólido.



$$C(x,t) = \left(\frac{M}{\sqrt{\pi D t}} \right) e^{-\frac{x^2}{4 D t}}$$

Fig. 3.1: Esquema de un material que posee un depósito de película delgada antes (arriba) y después del tratamiento térmico (abajo). La función, $C(x,t)$ es la función densidad del depósito.

3.1 MATERIALES SOBRE LOS QUE SE ESTUDIO LA DIFUSIÓN DEL U

Diferentes metales de una alta pureza fueron utilizados para medir la difusión del U a dilución infinita, a continuación se muestra un cuadro con las características de cada uno de ellos

Metales	Pureza	Tamaño de grano
Ti- α	99,999%	Entre 1 y 0,1 mm
Ti- β	99,999%	Entre 0,3 y 0,5 cm
Al	99,999%	-----
Mo	99,9%	Entre 0,3 y 0,5 cm
Nb	>99,9%	-----
Acero inoxidable	-	-----
C22	-	-----

Tabla 3.1: Características de los metales sobre los que se estudio la difusión del U

El C22 es una aleación de Ni-Cr-Mo con mejor versatilidad y resistencia a la corrosión en general que cualquier otra aleación de NiCrMo disponible. Tiene una excelente resistencia a la corrosión localizada es aplicada entre otras cosas en sistemas de cloración, reprocesamiento de combustible nuclear y sistemas de decapado.

Composición Química Aproximada del C22	
Ni	56 %
Cr	22 %
Mo	13 %
Co	1,5 % Max
W	3%
Fe	3%

Tabla 3.2: Composición Química Aproximada del C22

El acero inoxidable sobre el que se midió la difusión era un AISI 410 que es un acero inoxidable martensítico que combina una buena resistencia a la corrosión y propiedades mecánicas. Este acero sí puede ser endurecido por tratamiento térmico y es ferromagnético. Es muy usado en partes de bombas de agua, flechas de bomba y equipos petroquímicos.

Composición Química del AISI 410	
C	max. 0.15%
P	max. 0.040%
Cr	11.50% / 13.50%
S	max. 0.030%
Mn	max. 1.00%
Si	max. 1.00%

Tabla 3.3: Composición Química del AISI 410

Las probetas de Ti, Mo, Nb y Al fueron cortadas de barras cilíndricas de entre 0.9 mm y 1.2 mm de diámetro con una sierra de diamante. Los cortes fueron hechos normales a los ejes de los cilindros de tal forma que todas las muestras tuvieran un ancho de entre 3 mm y 5 mm. Las probetas del C22 y el acero inoxidable usadas para el análisis de la difusión eran de forma rectangular de pocos cm^3 y se contó sólo con una para cada caso.

Las probetas para la difusión en Ti- β fueron obtenidas a partir de las de Ti- α a través de tratamientos térmicos. Las muestras de Ti- α fueron envueltas en una lámina de Ta procurando que no se toquen entre sí y se colocaron en un tubo de cuarzo que después fue sellado al vacío. La lámina de Ta, se colocó para evitar la oxidación del Ti producida por el cuarzo; esta y las muestras de Ti- α fueron limpiadas previamente en acetona con ultrasonido y después en agua bidestilada hirviendo.

El recocido para cambio de fase fue hecho en un horno eléctrico que garantizaba la estabilidad de temperatura en $\pm 1^\circ\text{C}$ (el cambio de fase de Ti- α a Ti- β se produce a 882°C). El horno se llevó a 1033°C y se lo dejó regulando un par de horas para garantizar su estabilidad. Las muestras preparadas dentro del tubo de cuarzo se dejaron en el horno a 1033°C durante 210 min. posteriormente, se bajó la temperatura del horno a 900°C durante 1440 min. Una vez cumplido el tiempo el tubo con las muestras fue sacado del horno y se introdujo rápidamente en una cubeta con agua, para conservar parte de la fase β del Ti (la presencia de las fases α y β en las muestras fue comprobada posteriormente por difracción por rayos x). De esta forma en el tratamiento térmico de

difusión que se aplicaría sobre esta muestra, con el depósito de U por encima de los 882 °C se obtiene en un breve tiempo una muestra compuesta sólo de Ti-β.

3.2 PULIDO DE LAS MUESTRAS

Las muestras de Mo, Al, Ti, C22, acero inoxidable y Nb fueron pulidas mecánicamente respetando el siguiente procedimiento:

El primer pulido (pulido grueso) se realizó con una pulidora metalográfica; la muestra fue sujeta firmemente con la mano con una presión no muy grande y se mantuvo en una dirección respecto del giro del papel. Una vez que las estrías en la muestra se encontraban todas en la misma dirección se pasaba a otro papel de menor granulometría. Las probetas se lavaban bien con agua antes de pasar de un papel al otro y se colocaban en la máquina de tal manera que las nuevas estrías quedaran a 90° de las efectuadas por el papel anterior; se trabajó con estas pulidoras hasta llegar al papel 600.

Los pulidos (pulido fino) con papeles 1000 y 1500 se realizaron a mano en estos casos se apoyaba la probeta firmemente, sobre el papel, y se le daba movimientos alternativos amplios y regulares con exclusión de todo movimiento de rotación. Se usó el mismo criterio que en el caso anterior para pasar de un papel al otro.

Posteriormente se pasó al pulido con paño diamante; este pulido fue realizado con una pulidora metalográfica. El tiempo fue de alrededor de 10 minutos por grado de diamante.

Se pulieron todas las muestras hasta paño de diamante de 1 µm.

Las muestras de Ti fueron pulidas mecánicamente (como en el caso anterior) hasta llegar a papel 1500 posteriormente se aplicó un pulido fino con paño Mol de Struers, en el que se depositan cenizas de dicromato de amonio y ácido fluorhídrico al 0,5 %, hasta obtener una superficie especular sin ningún tipo de rayas y plana del orden de los centenares de Å. Esto fue comprobado posteriormente usando interferometría óptica fig. 3.2.

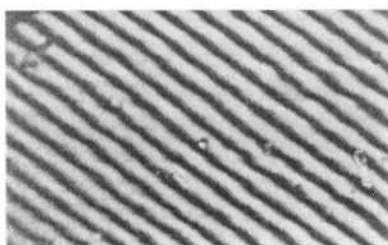


Fig. 3.2: Patrón de interferencia de la superficie de una de las muestras Ti pulido

3.3 PRECAUCIONES TOMADAS AL TRABAJAR CON EL U

El trabajo con U requiere tomar algunas precauciones debido no solo a su radioactividad (extremadamente baja en nuestro caso por las cantidades involucradas) sino a su toxicidad.

El riesgo radiológico está relacionado con emisión de partículas alfa, beta y la radiación gamma, no obstante, la radiación beta se reduce drásticamente con la distancia debido a la absorción del aire, la radiación alfa se absorbe en 10 mm de aire o en los primeros 0,07 mm de piel y en el caso de la radiación gamma, una dosis típica a una distancia de trabajo de 400mm para una muestra de 50 gr es 1×10^{-6} R/h que es aproximadamente un décimo del fondo de radiación natural.

Entonces el manipuleo normal en el laboratorio no implicaba riesgo de exposición.

Sin embargo es importante considerar que el U es químicamente tóxico como cualquier metal pesado, por lo que se deben evitar los riesgos de ingestión. Por lo cual se debe manipular con guantes y mantener las muestras en recipientes cerrados.

En base a las consideraciones previas, es que todas las tareas que involucraron la utilización de U se realizaron en el Laboratorio Clase II *LABORATORIO DE URANIO* del Departamento de Materiales.

3.4 DETERMINACIÓN DE LOS ESPECTROS α

Los espectros alfa analizados fueron medidos con un detector de silicio de unión pn modelo Camberra PD 150-16-100-AM, con una superficie activa de 150 mm^2 , una resolución de energía de alrededor de 16 keV y una zona de depletada de $100 \mu\text{m}$ de espesor. El sistema de detección contaba además con un preamplificador de bajo ruido, un amplificador y un analizador multicanal, asociados a una PC que contaba con un software analizador de espectros. Los espectros se almacenaron en discos duros o disquete para su posterior análisis. Todas las mediciones se realizaron en cámara de vacío con un vacío estimado de 10^{-4} torr y una distancia fuente-detector de 15 mm.

Los espectros se determinaron antes y después de los tratamientos térmicos para todas las muestras sobre las que se realizó la electrodeposición del U.

En el caso de las probetas sobre las que se realizó la deposición por evaporación como se realizaban varios depósitos de U por vez se seleccionaba una de estas muestras para determinar su espectro antes de los tratamientos térmicos suponiendo que, en todas, este depósito era uniforme. Después de los tratamientos térmicos se determinó el espectro alfa de cada una.

Entre medición y medición se tuvo la precaución de minimizar el tiempo de exposición al aire.

Los tiempos de medición en todos los casos fueron de aproximadamente 24 hs (86400s). Después de casi todas las mediciones se colocó una muestra patrón de ^{233}U (energía de emisión de 4.11 MeV) para testear que la calibración del equipo no se hubiese alterado.

3.4.1 Calibración en energías

Muestras patrones de diferentes elementos fueron medidas con el espectrómetro con el fin de encontrar una relación entre el número de canal del espectro y la energía de las partículas. Las muestras utilizadas como patrones fueron el Am con energías de 5805 keV 5486 keV y 5153 keV y el U natural, de este último se usaron los picos del ^{238}U y ^{234}U con energías de 4270 keV y 4859 keV respectivamente.

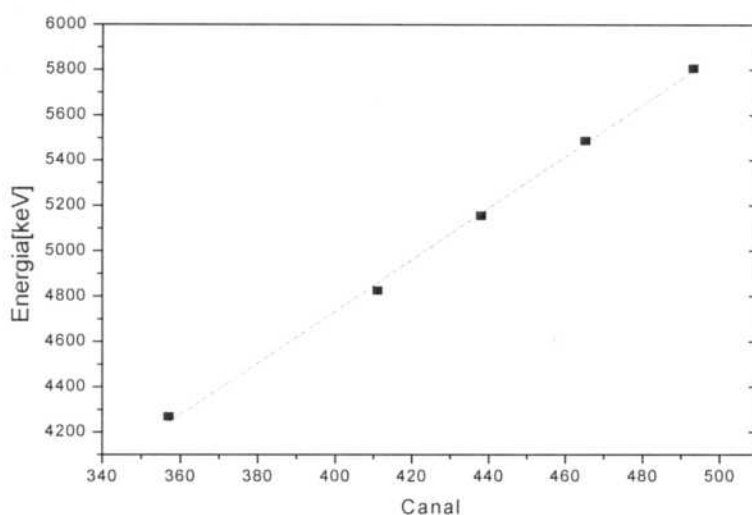


Fig. 3.3:..Recta de calibración en energías.

La relación entre canal y E_x es lineal fig.3.3, siendo la pendiente de la recta de calibración y la ordenada al origen en esta experiencia: $b= 11,39 \text{ keV/canal}$ y $a=175,3 \text{ keV}$

3.5 TRATAMIENTOS TERMICOS

Los tratamientos térmicos de todas las muestras fueron realizados en hornos eléctricos que garantizaban la estabilidad de temperatura en $\pm 1^\circ\text{C}$. Todos los tratamientos, a excepción de algunos realizados sobre una probeta de Mo, fueron realizados con el horno que se muestra en la fig.3.4. Este horno se utiliza conjuntamente con un recipiente hermético de cuarzo donde son colocadas las muestras y donde es posible hacer un alto vacío a través de una bomba mecánica y otra turbomolecular; en este recipiente los vacíos llegan a 10^{-6} torr. El recipiente de cuarzo es insertado dentro del horno a través de un sistema con rieles como se ve en la fig 3.4 .

Una de las probetas de Mo como debía ser tratada térmicamente durante un tiempo prolongado, fue encapsulada en un tubo de cuarzo en atmósfera inerte de Ar y se dejó en el horno que se muestra en la fig.3.5 como se detallará más adelante.

Procedimientos

El procedimiento seguido para las muestras tratadas en el horno de la fig. 3.4 fue el siguiente. El horno se dejó regulando durante una hora para garantizar la estabilidad en la temperatura, mientras tanto se procedió a introducir las muestras en el recipiente de cuarzo para luego hacer vacío. Una vez alcanzado un vacío mayor a $4 \cdot 10^{-5}$ y transcurrido el tiempo de estabilización de la temperatura del horno se insertó el recipiente para proceder con el tratamiento térmico; el vacío alcanzado estuvo en todos los casos entre los $4 \cdot 10^{-5}$ y los $2 \cdot 10^{-6}$ torr.

Sobre las probetas de Mo con depósito de U se realizaron tratamientos térmicos de algunas horas en el horno de la fig.3.4. Observando el espectro de la muestra luego del recocido de difusión y a través de los datos tabulados, se concluyó que para llegar a observar cambios significativos en el espectro la temperatura y el tiempo de recocido debían ser mayores.

Por esta razón algunas de las probetas de Mo con depósito de U fueron recocidas durante varios días en un tubo de cuarzo en atmósfera inerte de Ar en el horno que se muestra en la fig 3.5. Cada una de las muestras fue envuelta en un film de Ta tratando de minimizar la superficie de contacto entre el Ta y el U; el Ta fue antes limpiado cuidadosamente con acetona en ultrasonido y agua hirviendo. Se hizo vacío en el tubo y posteriormente se lo selló en una atmósfera de Ar de alta pureza (99,99%) y con una presión tal que, a la temperatura del tratamiento térmico tuviese el tubo de cuarzo una presión ligeramente por encima de la atmosférica.

En todos los casos se procuró que las muestras antes y después de los tratamientos térmicos estuvieran la mínima cantidad de tiempo expuestas al aire.

Los detalles de los tiempos y las temperaturas a las que fueron sometidas cada una de las probetas serán enunciados en el capítulo 4, donde serán mostrados los resultados obtenidos.

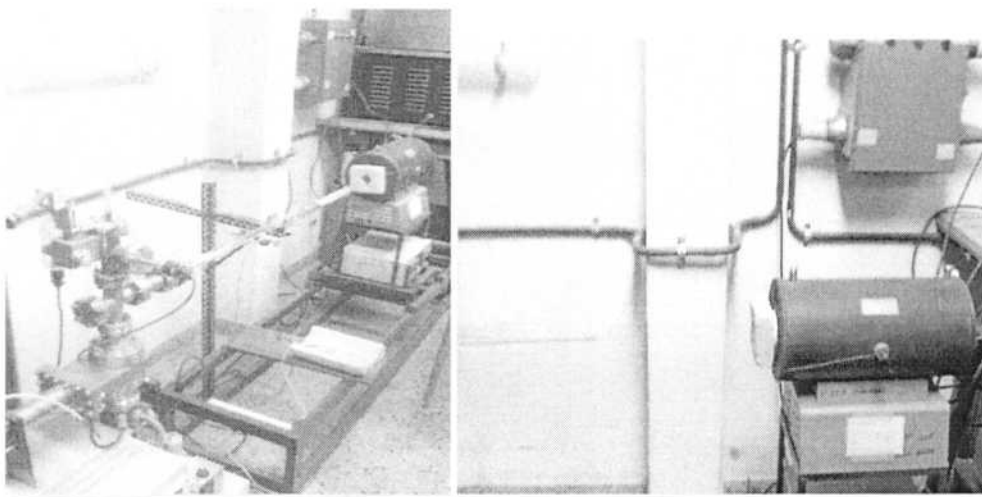


Fig. 3.4: Fotos del horno eléctrico donde se realizaron la mayoría de los tratamientos térmicos se observa el recipiente de cuarzo donde se colocan las muestras y es posible alcanzar un alto vacío.

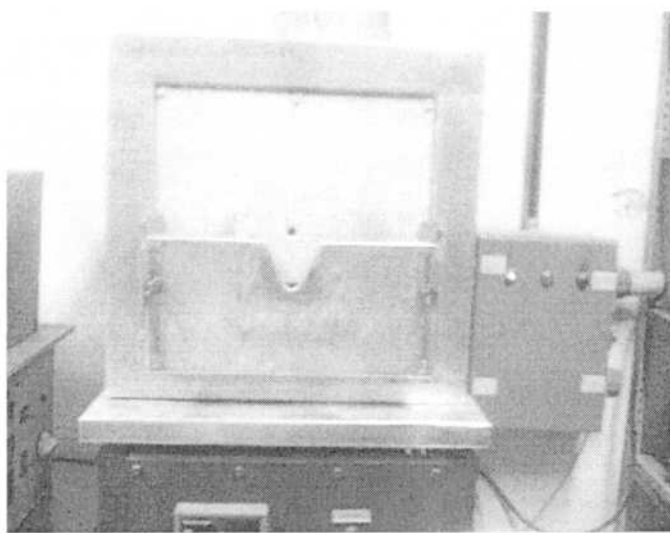


Fig. 3.5: Fotos del horno eléctrico donde se realizaron los tratamientos térmicos por tiempos prolongados de las muestras de Mo.

3.6 DEPÓSITOS DE PELÍCULA DELGADA

Los depósitos de película delgada se realizaron con 2 técnicas diferentes, estos debían tener un espesor del orden de unas pocas decenas de nanómetros (para ser considerados como película delgada).

En esta sección además de describir los pasos experimentales seguidos, se mostrarán algunos de los espectros alfa tomados de las probetas antes y después de cada tratamiento térmico. Esto se hace a fin de analizar primariamente la eficacia de cada uno de los tipos de depósito.

3.6.1 Electrodeposición

3.6.1.a Aparatos y reactivos utilizados

- Fuente de corriente continua ajustable entre 0-5 Amp.
- Celda de electrodeposición: cilíndrica construida en plástico con un volumen de 200 ml aproximadamente fig. 3.6.
- Electrodo de platino (ánodo): Alambre de Pt de 1mm de espesor y de aproximadamente 18 cm de longitud que forma un círculo enfrentando al disco de la muestra (cátodo), con un diámetro similar a este fig. 3.6
- Discos de Mo Al y Ti con una cara pulida a espejo de 1 cm de diámetro aproximadamente sobre los que se realizó el depósito.
- Material general de laboratorio.
- Agua bidestilada
- Solución de sulfato de amonio 1M: 132g de $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ disuelto en 1 litro de agua bidestilada (electrolito soporte).
- Hidróxido de amonio concentrado: NH_4OH 15 M, densidad $0,90 \text{ g/cm}^3$.
- Alcohol Etilico 95 %.

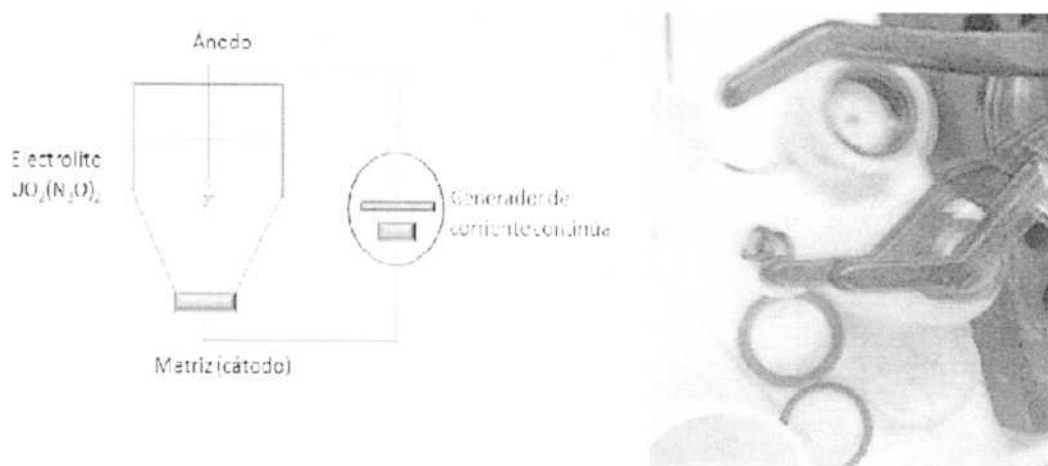


Fig. 3.6: Foto de los recipientes empleados en la electrodeposición y esquema de los mismos.

3.6.1.b Procedimiento

-Se armó la celda de electrodeposición, colocando el ánodo de Pt(+) a aproximadamente 1cm por encima del disco (cátodo).

-Se transfirieron a la celda 25 ml del electrolito soporte y se agregó una alícuota de la solución que contiene al $\text{UO}_2(\text{N}_3\text{O})_2$.

-Se conectó el cátodo (-) a la base de la celda y se encendió la fuente de corriente continua y se ajustó la corriente a 2,5 Amp, (la tensión correspondiente fue de alrededor de 4 V).

-Se realizó la electrodeposición durante 2 horas (tiempo suficiente como para que todo el U disuelto se deposite) luego, se agregó 1ml de NH_4OH y se mantuvo durante 1 minuto más la circulación de corriente.

-Se apagó la fuente de corriente y se desarmó la celda, retirando primero la solución remanente y luego, el disco que se lavó con agua bidestilada y alcohol etílico.

Procurando que la muestra no pase demasiado tiempo expuesta al aire para evitar la oxidación se la llevó al espectrómetro alfa. Analizando los espectros, la altura de los picos, el tiempo que llevó tomarlos etc. se determinó si la cantidad de U depositada era la óptima.

El espectro obtenido del primer depósito, fig.3.8, permitió inferir que para tener una buena estadística el depósito debería tener una cantidad de material 5 veces mayor; por lo tanto en la segunda electrodeposición que se realizó siguiendo el mismo procedimiento se colocaron 50 μgr de U, fig.3.8.

Tomando en cuenta que todo el U en solución se depositaba en la muestra y que el depósito era homogéneo se calculó el espesor del depósito a través de la siguiente fórmula:

$$h = \text{Masa} / \rho * A \quad (3.1)$$

Siendo:

h: espesor

Masa: la masa total del U depositado

ρ : densidad del U

A: área de la muestra

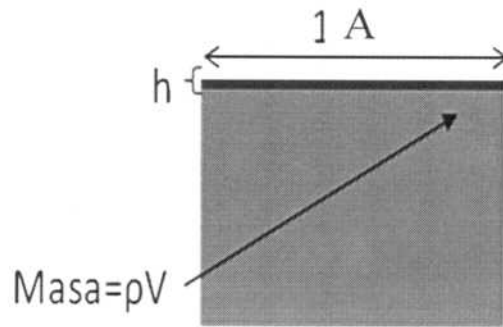


Fig.3.7: Espesor del deposito

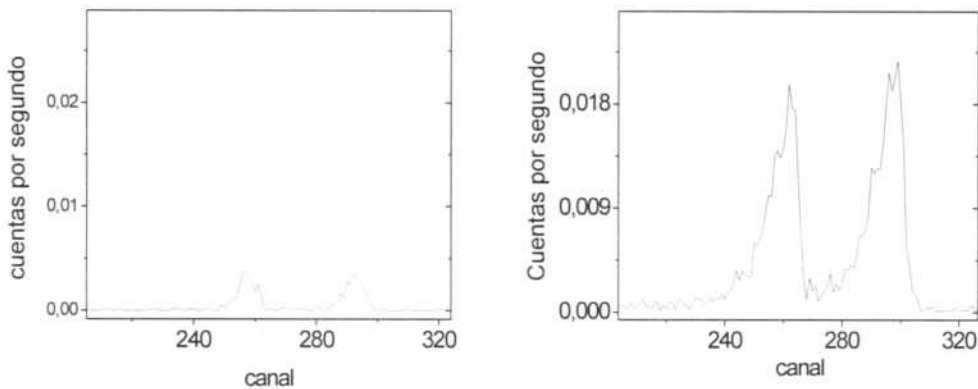


Fig.3.8: Espectros obtenidos de muestras de Mo pulidas hasta paño de diamante de 1 μm - Los espectros están normalizados con respecto al tiempo de exposición la muestra de la izquierda poseía una película de 10 μgr de U y la de la derecha de 50 μgr de U

El espesor de los depósitos de U óptimo y utilizado para realizar nuestras mediciones fue según lo calculado de aproximadamente $3 \cdot 10^{-8}$ m.

Una vez optimizadas las electrodeposiciones del U se realizaron los tratamientos térmicos sobre las muestras en vacío o en atmósferas inertes para evitar la oxidación. A partir de los coeficientes de difusión tabulados ver Tabla 1 (se tomaron valores promedios) y de acuerdo con la resolución del espectrómetro, se estimaron los tiempos y temperaturas de recocido.

A continuación se muestran los espectros alfa obtenidos de muestras de Mo con y sin tratamiento térmico.

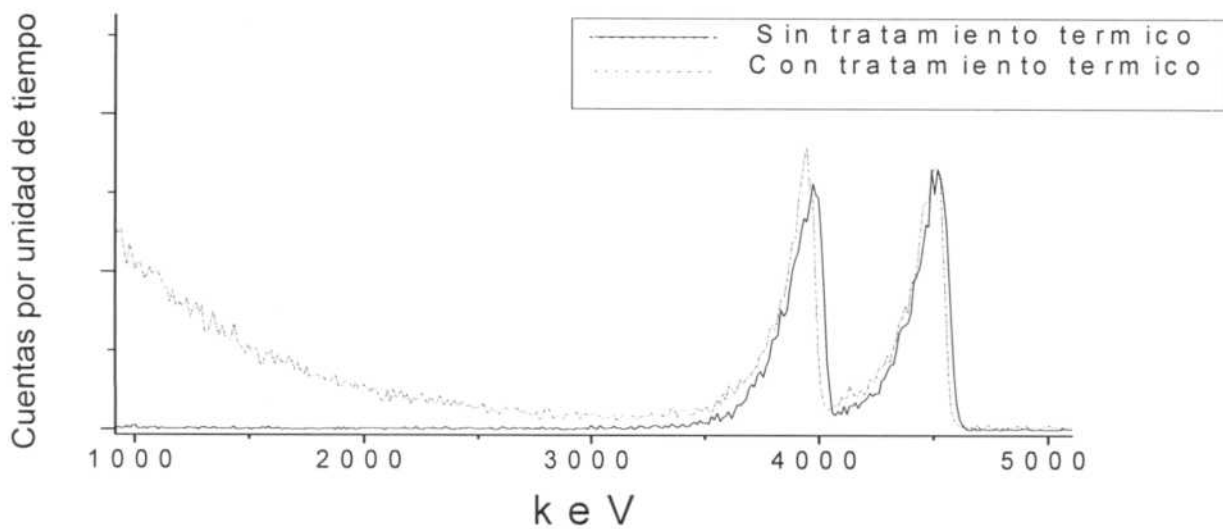


Fig.3.9: Espectros obtenidos de una muestra de Mo (pulida con electrodeposición de U) con y sin tratamiento térmico. El tratamiento térmico fue de 10 días (864000 s) a 1000 °C

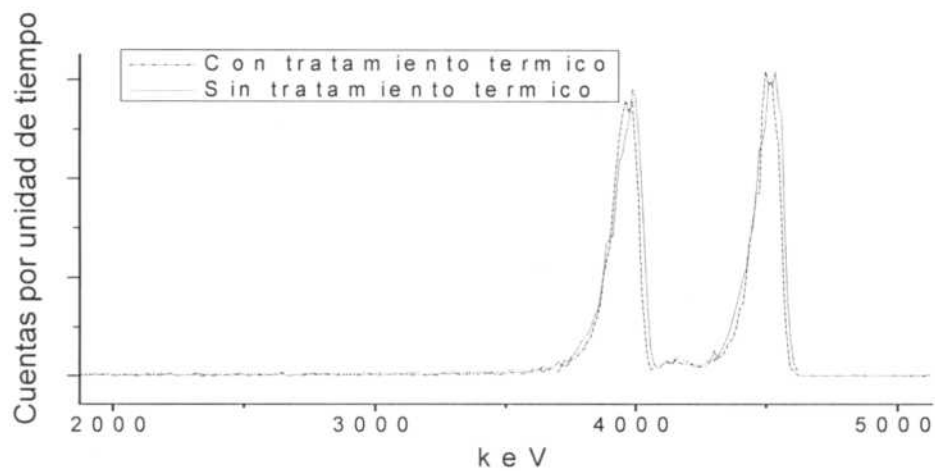


Fig.3.10: Espectros obtenidos de una muestra de Mo (pulida con electrodeposición de U) con y sin tratamiento térmico- El tratamiento térmico fue de 17h a 1350 °C

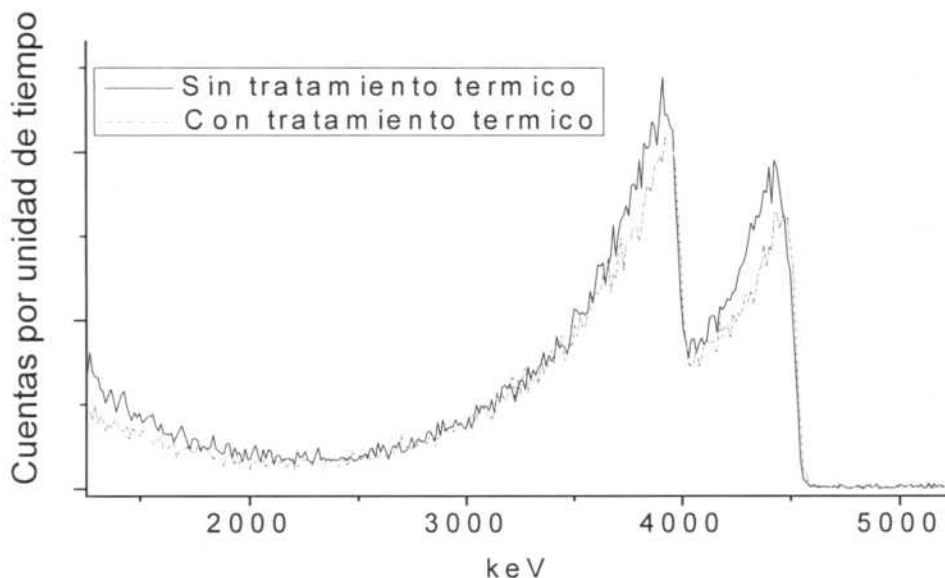


Fig.3. 11: Espectros obtenidos de una muestra de Ti- α (pulida con electrodeposición de U) con y sin tratamiento térmico. El tratamiento térmico fue de 2hs 850 °C

Se puede observar que no hay gran diferencia entre los espectros antes y después del recocido, lo que nos hace suponer que no se estaba produciendo la difusión. Por lo tanto se dedujo que existía un problema en el tipo de depósito. Algo que puede tener que ver con algún fenómeno de oxidación, hidrolización etc por esa causa se realizaron los depósitos con otra técnica buscando mejores resultados.

3.6.2 Deposición de materiales por evaporación (evaporación en vacío de materiales)

Los depósitos de U fueron hechos en una metalizadora no comercial que fue construida y adaptada para su uso en la evaporación de U a partir de una estación de vacío pre-existente. La metalizadora es como se muestra en las fig.3.13 y fig.3.14.; en la campana de vidrio se hace vacío, empleando una bomba mecánica primero y luego una bomba difusora que puede llegar hasta 2×10^{-6} torr. En el interior de esta campana se encuentra otra más pequeña y aislada del sistema (se utiliza para disminuir la contaminación) en cuyo interior se realiza la metalización. La campana pequeña es un tubo de vidrio de aproximadamente 10 cm de diámetro con una tapa de cobre. A esta tapa se le practicaron agujeros de un diámetro ligeramente mayor al de las probetas en donde fueron apoyadas, también cuenta con una lámina de acero ajustada con un tornillo que sirve para colocar muestras con diferentes formas. El U evaporado en unos casos fue U natural y en otro depletado - el depletado tiene una proporción del 0.2 %

^{235}U , contra el 0.711 existente en el U natural- se encontraba en estado sólido en forma de pequeños bloques de aproximadamente 1 mm^3 . Estos bloques fueron decapados para liberarlos de impurezas superficiales y fueron evaporados usando en un caso una navicilla de Mo y en otro alambre de W.

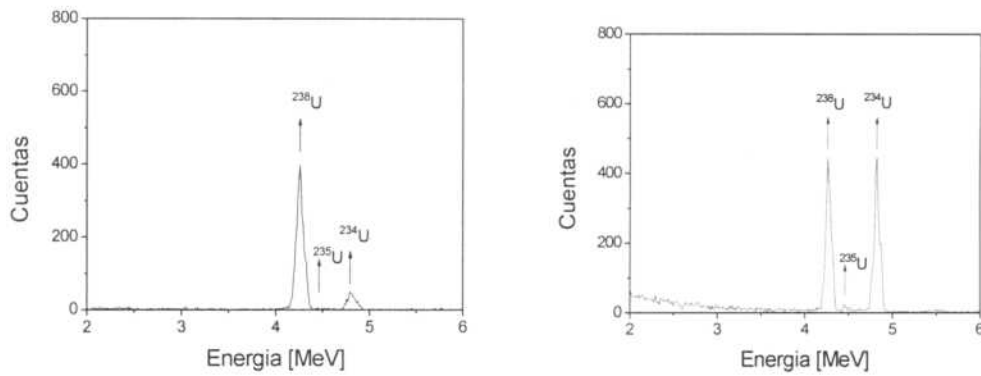


Fig. 3.12: Espectros alfa de una muestra de U natural (derecha) y otra de U depletado (izquierda)

Debido a que en algunos casos se esperaba que el U penetrara a profundidades importantes en la matriz, se utilizó, en estos casos, U depletado para disminuir el efecto de la superposición entre las señales de los distintos isótopos.

Como con esta técnica se comprobó que el par obtenido permitía la difusión, se realizaron depósitos sobre distintos tipos de materiales.

3.6.2.b Procedimiento

-Las muestras pulidas fueron limpiadas con acetona y ultrasonido y posteriormente con agua bidestilada, para después ser colocadas con cuidado en la tapa de la campana pequeña.

-Los bloques de U decapado se colocaron en la navecilla de Mo o fueron sujetado con el alambre de W.

-Una vez armada la campana pequeña y colocada la campana grande en la metalizadora, se procedió a hacer vacío, primero con bomba mecánica y luego con bomba difusora; los vacíos alcanzados estuvieron entre $4 \cdot 10^{-5}$ Torr. y los $2 \cdot 10^{-6}$ Torr..

-Alcanzado el alto vacío se le entregó tensión con un variac a la navecilla de Mo o al alambre de W dependiendo del caso; esta tensión provoca el incremento de temperatura. Se procuró elevar la tensión con cuidado para evitar que se funda el Mo o el Tungsteno, se dio tensión hasta observar luz blanca, momento en el cual se produce la evaporación; no se posee otro control de temperatura que no sea el visual.

-Se dejó enfriar en vacío y para verificar la eficiencia de la metalización, se midió la actividad de las probetas comparándola con la de las electrodeposiciones anteriores, de esta manera también se puede tener una idea del espesor de estos nuevos depósitos.



Fig.3.13: Foto de la metalizadora.

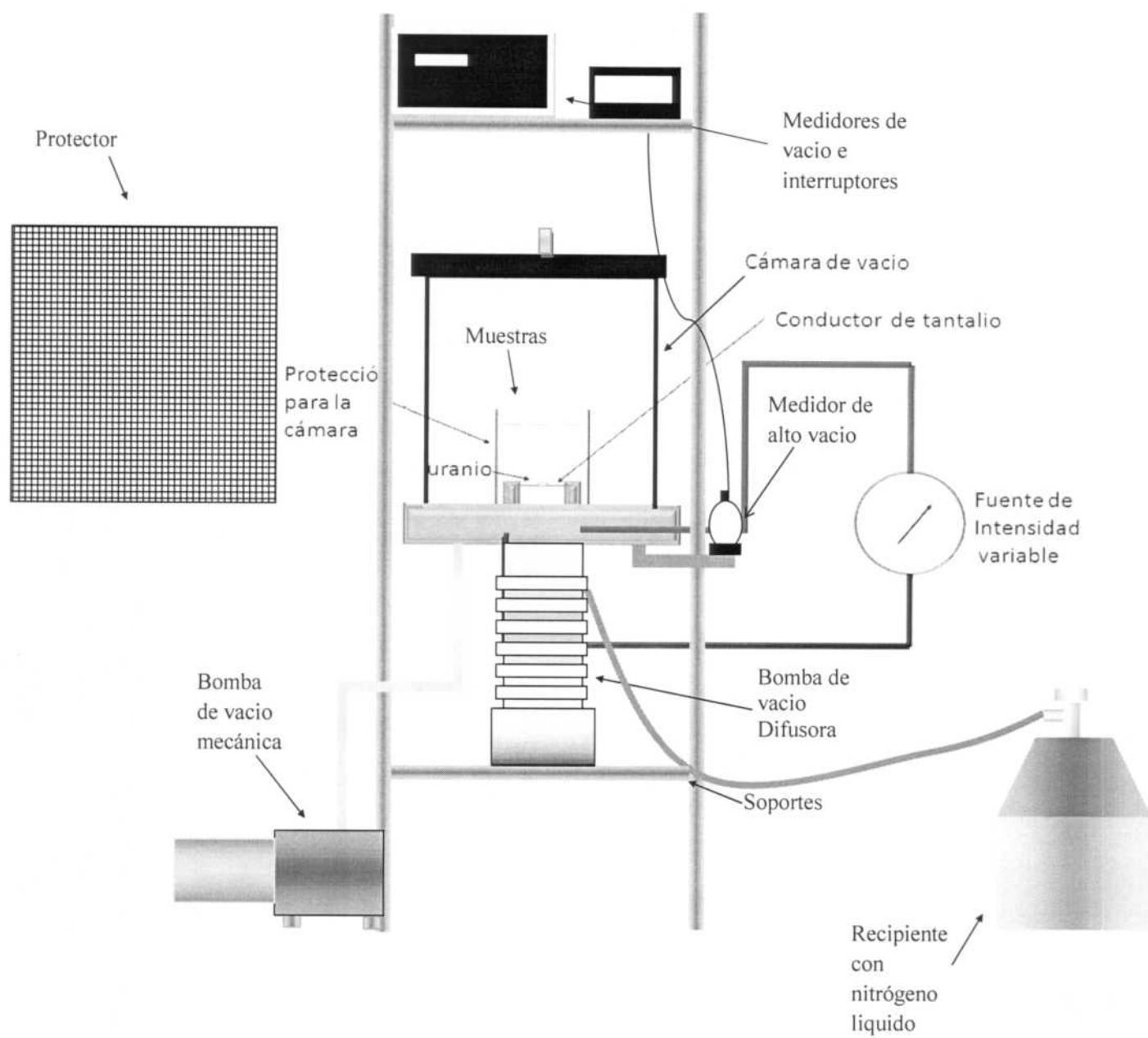


Fig.3.14: Esquema de la metalizadora

CAPITULO 4:

ANALISIS DE DATOS

En esta sección serán analizados los espectros a fin de obtener los coeficientes de difusión correspondientes. A tales efectos se convirtieron los espectros a través de la matemática que se describiera en la sección 2.9 pero que, primariamente, permite obtener un perfil de penetración clásico, asimilable al de otros métodos de difusión convencionales tales como el seccionamiento directo.

4.1 RESULTADOS Y PROCESAMIENTO DE DATOS

Los espectros de las muestras de antes y después de los recocidos fueron colocados en los mismos ejes y normalizados con respecto a los tiempos de exposición para comparar las diferencias entre ellos y verificar si se podían detectar diferencias luego de él o los recocidos de difusión.

Una vez comparados los espectros, se seleccionó la línea del ^{238}U para ser analizada. Luego, de acuerdo al procedimiento enunciado en la sección 2.9, se calcularon los coeficientes de difusión.

A continuación este análisis por cada material y los resultados obtenidos.

4.1.1 Difusión del U en el Ti- α

La difusión del U sobre el Ti fue la más estudiada en este trabajo, sobre este material se realizaron tratamientos térmicos a distintas temperaturas y se midieron los coeficiente de difusión a 4 temperaturas diferentes para varios tiempos. Estos cuatro valores, aunque pocos y acotados, fueron usados para realizar un Arrhenius. Los primeros tratamientos térmicos fueron hechos sobre una muestra de Ti- α a 700 °C. Con estos tratamientos se fue verificando (a través del análisis de los espectros obtenidos) si realmente se producía la difusión y por lo tanto si el depósito de U era el apto para nuestro propósito.

En la Fig.4.1 vemos los gráficos de los espectros alfa obtenidos antes y después de los tratamientos térmicos; se observa la diferencia entre ellos, en el análisis posterior de la línea de emisión del ^{238}U se comprueba claramente que esta diferencia es debida a la difusión del U en el Ti- α ..

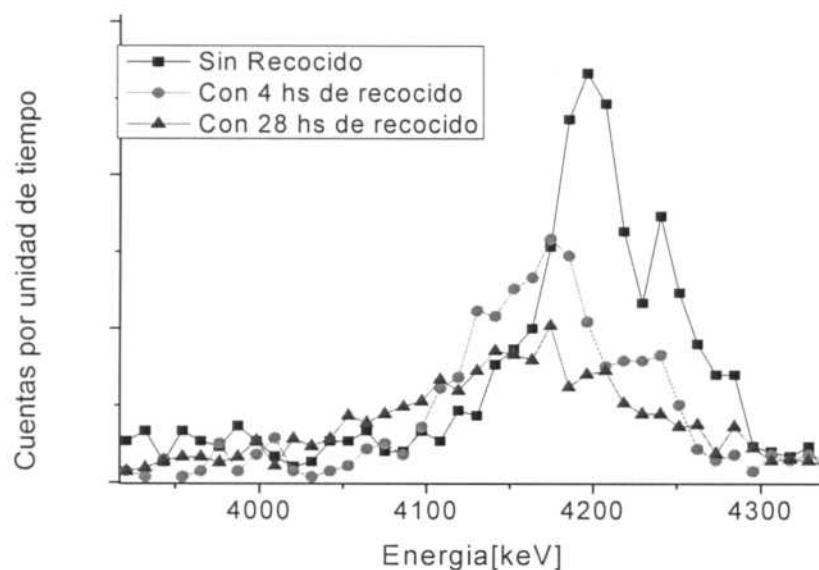


Fig.4.1: Espectros α de una muestra de Ti- α con película delgada de U natural sobre la que se aplicaron tratamientos térmicos a 700 °C .

Para poder determinar los coeficientes de difusión es necesario conocer la relación entre la energía de las partículas alfa detectadas E y la profundidad a la que fueron emitidas x fig. 4.2 - En este caso el análisis se realizó sobre la línea de emisión del ^{238}U de acuerdo a la sección 2.9. Esta relación se obtiene como se muestra en la sección 2.5.1; a través de la tabla que entrega el SRIM para el stopping power de las partículas α , en este caso en la matriz de Ti. Con esta tabla se realiza el gráfico de dE/dx vs. energía fig. 4.3 y a través de una aproximación binomial de los valores dE/dx se puede obtener la relación $x(E)$ fig 4.3 sección 2.5.1.

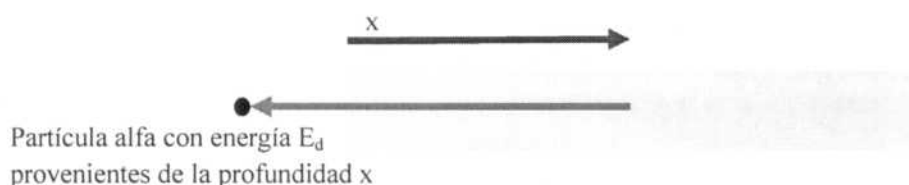


Fig. 4.2: Esquema de una partícula alfa emergiendo de un sólido, la partícula es emitida a la profundidad x con energía E_0 , que se va perdiendo a medida que interactúa con el sólido hasta llegar al valor E_d .

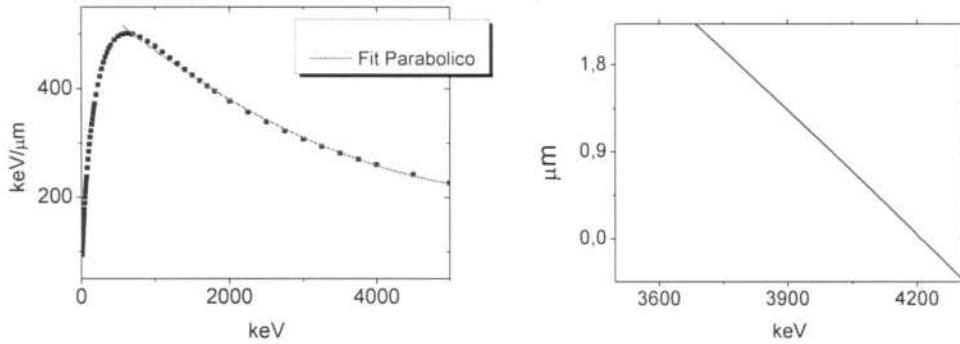


Fig. 4.3: Gráficos del stopping power entregado por el SRIM (izquierda) y de la relación entre la profundidad de emisión de una partícula alfa de una determinada energía y su energía (dercha)

Seleccionando la línea de emisión del ^{238}U a través de los procesos mostrados en la sección 2.10 y a partir de las pendientes extrapoladas, es posible conocer los valores de los coeficientes de difusión a dilución infinita.

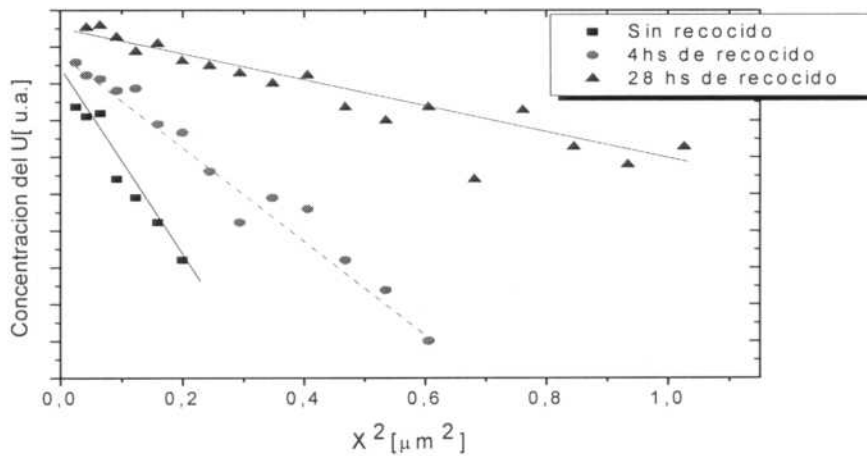


Fig.4.4: Perfiles de difusión del U en Ti- α sometido a recocidos de 700 °C

De acuerdo a la ec. (2.35) el coeficiente de difusión está dado por $D = \frac{s - s_0}{4t s s_0}$

siendo s_0 la pendiente de ajuste correspondiente a la muestra antes de la difusión y s la pendiente de ajuste para luego de la difusión (el análisis de estos espectros se realizó en la sección 2.9 y se tomó como ejemplo). Promediando los resultados para los diferentes tiempos de tratamientos térmicos el coeficiente de difusión sección 2.9 para esta temperatura es $^{238}\text{U}_{\text{Ti-}\alpha}(700^\circ\text{C}) = (1,5 \pm 0,4) 10^{-18} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$.

Como se mencionó antes el coeficiente de difusión a dilución infinita del U en el Ti- α fue medido a diferentes temperaturas. Sobre los espectros obtenidos se realizó un procesamiento idéntico al anterior y se logró determinar los diferentes perfiles y coeficientes de difusión. A continuación los espectros y los resultados obtenidos.

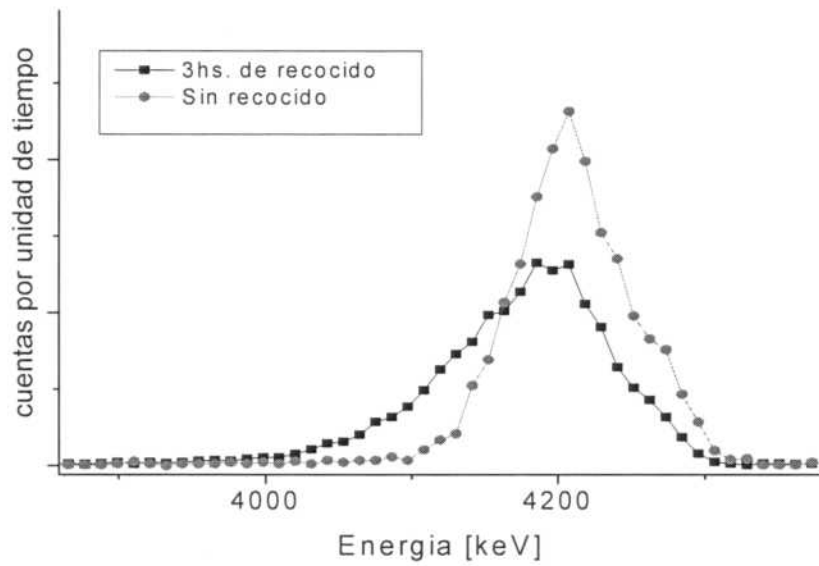


Fig.4.5: Espectros α de una muestra de Ti- α con película delgada de U natural sobre la que se aplico un tratamiento térmico a 750 °C.

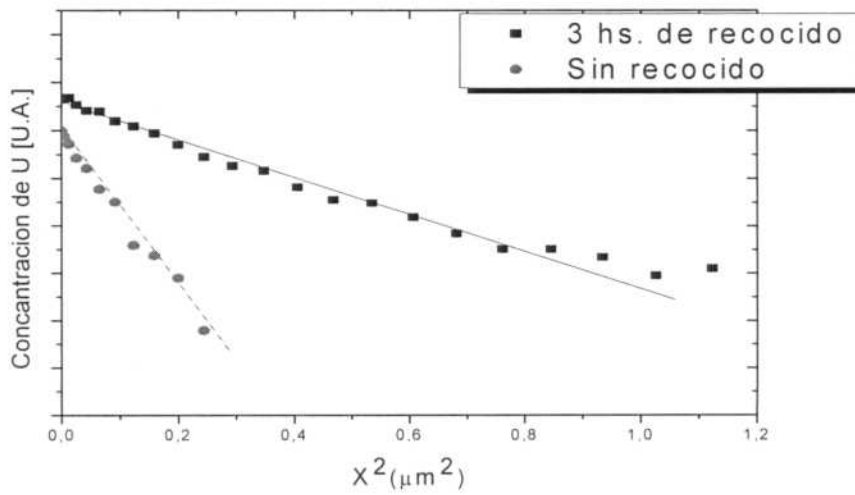


Fig.4.6: Perfiles de difusión del U en Ti- α sometido a recocidos a 750 °C

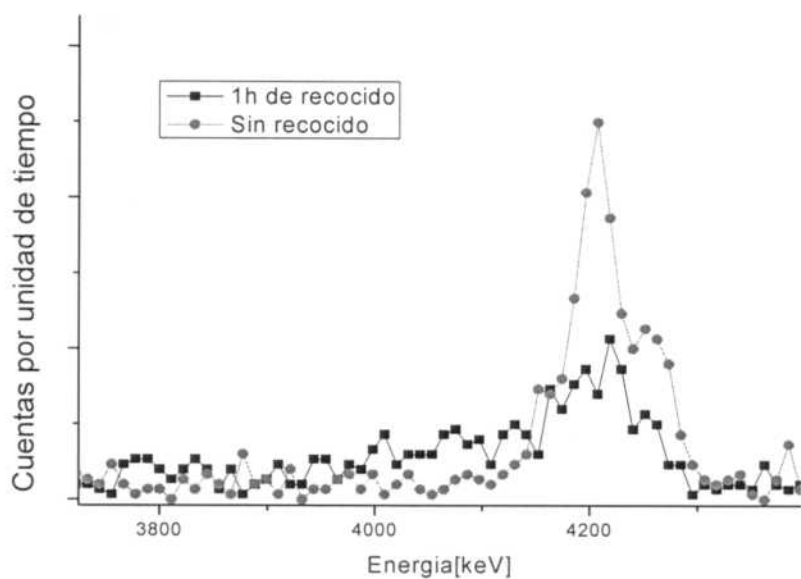


Fig.4.7: Espectros α de una muestra de Ti- α con película delgada de U natural sobre la que se aplicó un tratamiento térmico a 800 °C.

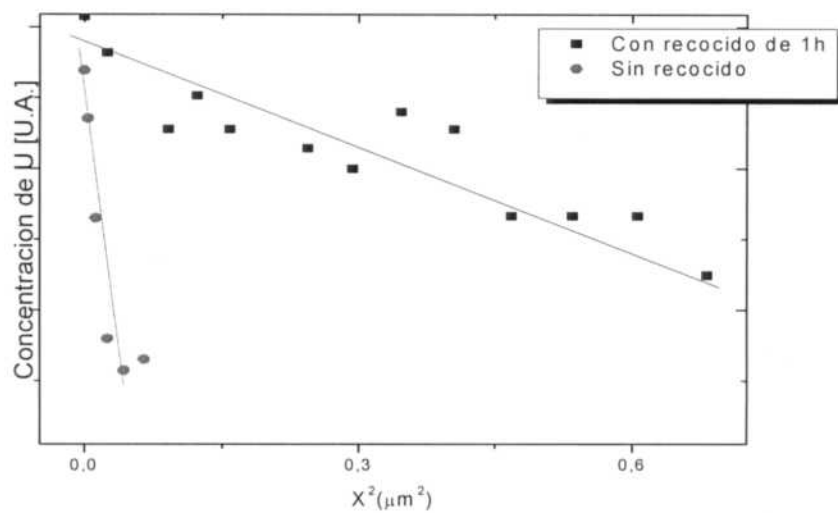


Fig. 4.8: Perfiles de difusión del U en Ti- α sometido a recocidos a 800 °C

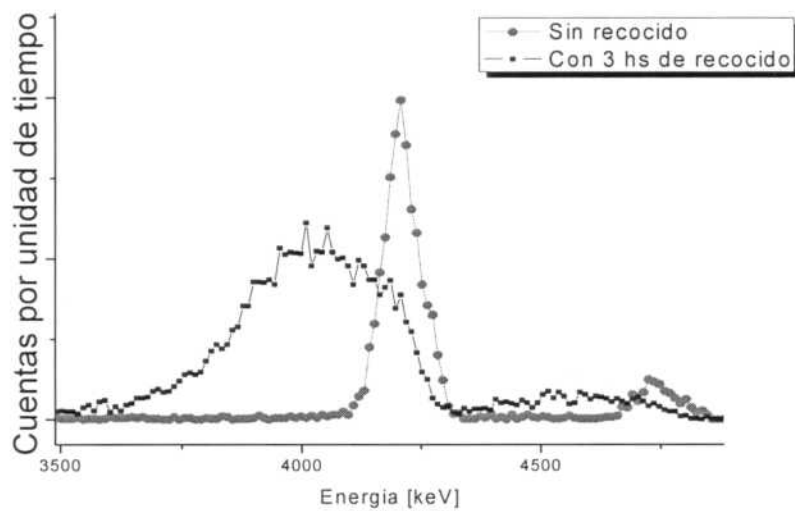


Fig.4.9: Espectros α de una muestra de Ti- α con película delgada de U natural sobre la que se aplicó un tratamiento térmico a 850 °C.

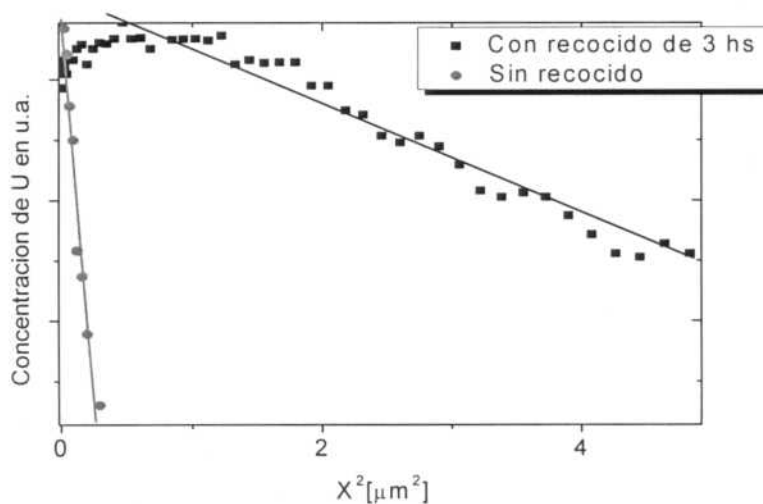


Fig. 4.10: Perfiles de difusión del U en Ti- α sometido a recocidos a 850 °C

El espectro de la fig. 4.9 que se obtuvo luego del recocido de difusión es notablemente diferente a los anteriores; tiene su máximo muy corrido respecto al pico inicial y un achatamiento en toda una zona adyacente a la superficie. Esto probablemente se deba a que la rugosidad superficial de esta muestra era mayor que la de las anteriores, debido a un defecto en el pulido a la hora de realizar el depósito de U. Debido a esto, el valor obtenido del coeficiente de difusión para esta probeta no fue

tenido en cuenta para el cálculo de D_0 y Q ; sin embargo este valor es reportado para demostrar cual es el efecto de un mal pulido sobre una medición.

Realizando un análisis similar al hecho para la muestra tratada a 700°C se obtuvieron de los gráficos anteriores los coeficientes de difusión:

$$^U D_{\text{Ti-}\alpha}(750^\circ\text{C}) = (4,5 \pm 0,1) 10^{-18} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \quad ^U D_{\text{Ti-}\alpha}(800^\circ\text{C}) = (2,0 \pm 0,6) 10^{-17} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ y}$$

$$^U D_{\text{Ti-}\alpha}(850^\circ\text{C}) = (1,2 \pm 0,8) 10^{-16} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

Como de acuerdo a la sección 1.2 el coeficiente de difusión es igual a:

$$D(T) = D_0 \cdot \exp\left(\frac{-Q}{R \cdot T}\right) \quad (1.11)$$

Graficando D vs $10^4/T$ es posible obtener D_0 y Q a través de una regresión lineal (gráfico de Arrhenius).

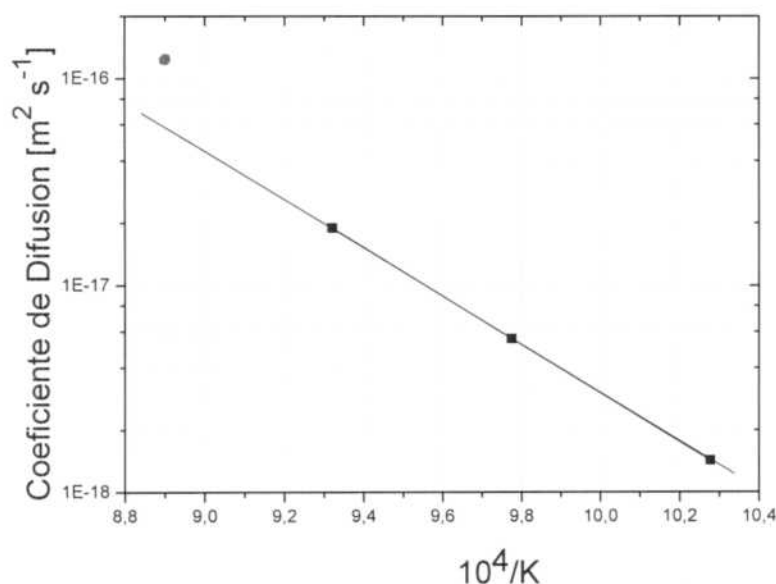


Fig.4.11: Gráfico del Arrhenius de la difusión del Ti- α en U según este trabajo

Dadas las características de nuestras muestras y a pesar de que tenemos solo tres puntos medidos en un rango de temperaturas acotado es posible obtener una estimación aproximada de $Q = 224 \text{ kJ mol}^{-1}$ y $D_0 = 1,5 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

4.1.2 Difusión del U en el Mo

Se realizaron varios depósitos de U sobre muestras de Mo, estas fueron sometidas a varios tratamientos térmicos y a través del análisis de sus espectros se tuvo una idea estimativa de cuanto era el tiempo y la temperatura a los cuales se debía someter una probeta de Mo para poder calcular con esta técnica un coeficiente de difusión.

Realizando un análisis idéntico al hecho en el caso del Ti- α a través de los gráficos del stopping power fig. 4.12 y los espectros α determinados fig.4.13 se obtuvo el coeficiente de difusión ${}^U\text{D}_{\text{Mo}}(1100\text{ }^\circ\text{C}) = (7.0 \pm 0.3) \cdot 10^{-21} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ y los perfiles de difusión fig. 4.13 para una sola temperatura.

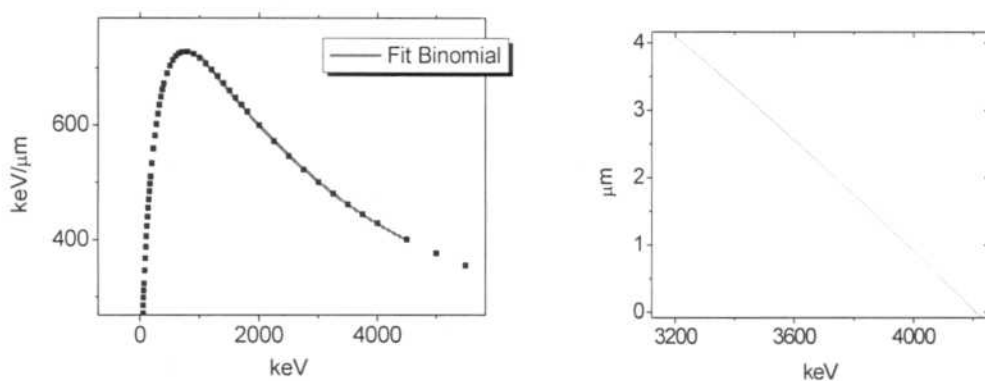


Fig. 4.12: Gráficos del stopping power entregado por el SRIM (izquierda) y de la relación entre la profundidad de emisión de una partícula alfa de una determinada energía y su energía (derecha)

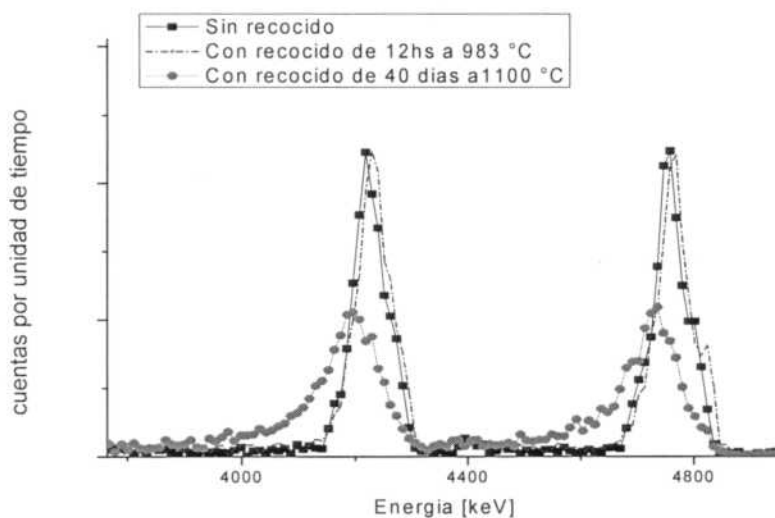


Fig.4.13: Espectros α de una muestra de Ti- α con película delgada de U natural sobre la que se aplicaron tratamientos térmicos..

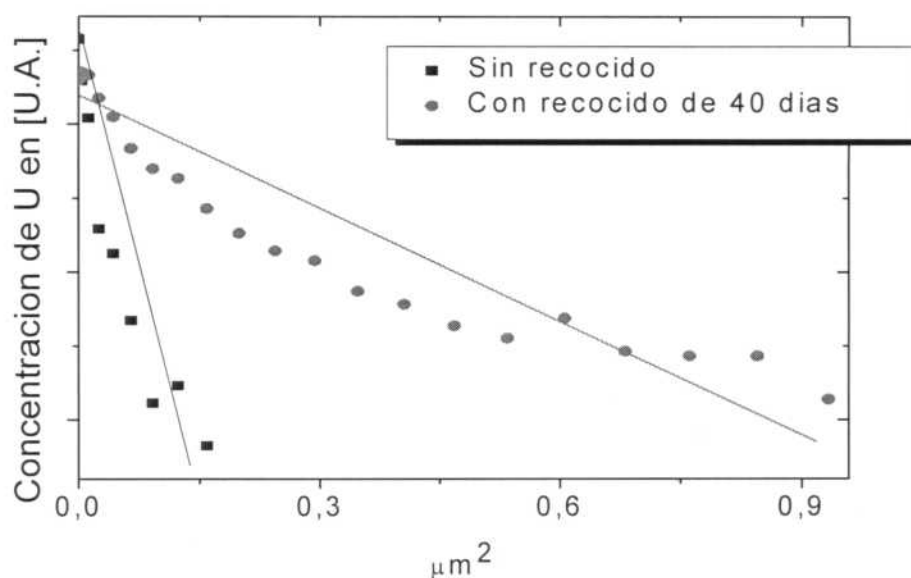


Fig. 4.13: Perfiles de difusión del U en Mo sometido a recocidos de 1100 °C

4.1.3 Difusión del U en Nb

En los espectros obtenidos de las muestras de Nb, fig. 4.14, luego del primer recocido (2hs a 900 °C) se observa un corrimiento y un ensanchamiento respecto al inicial; sin embargo, este fenómeno que pensábamos que podría estar relacionado con la difusión, no se repite al hacer un segundo recocido (4hs a 900 °C). Esto se debería a que la muestra de Nb luego del pulido y antes de realizar el depósito por evaporación, quedó expuesta al aire aproximadamente 1 día, pudiendo haberse provocado una capa de óxido de Nb. Entonces al realizar el primer tratamiento térmico, conjeturamos que pudo producirse una reacción entre el óxido de Nb y el U causante del corrimiento observado luego del primer recocido. Al efectuarse el segundo recocido, todo el óxido de Nb ya habría sido consumido anteriormente, por lo que el U queda retenido e inmóvil.

Otra explicación a este fenómeno es que la muestra no se hubiese oxidado después del pulido y antes de realizado el depósito de U, sino que se hubiese oxidado la capa de U-Nb formada durante el primer recocido, inhibiendo la difusión durante el segundo.

Igualmente se realizó un análisis del primer espectro medido, similar al de los casos anteriores, obteniéndose un valor para el coeficiente de difusión en este material a 900 °C: $^U D_{Nb}(900^{\circ}C) = (5.2 \pm 0.3) \cdot 10^{-18} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, pero solamente a título orientativo,

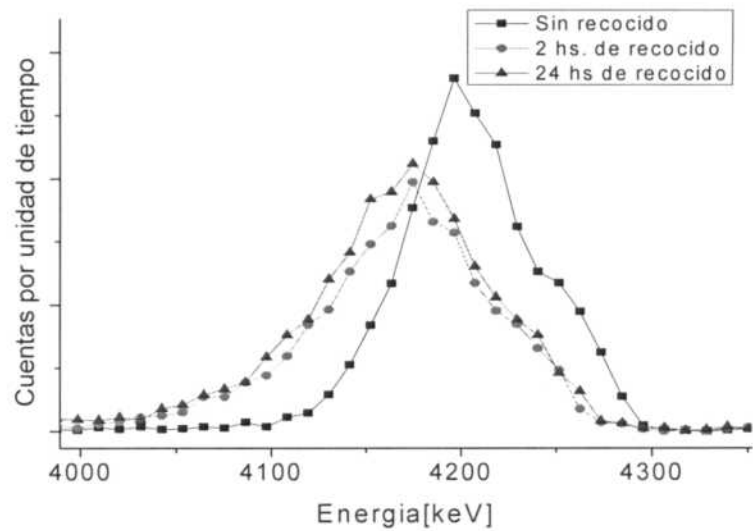


Fig.4.14: Espectros α de una muestra de Nb con película delgada de U natural sobre la que se aplicaron tratamientos térmicos a 900 °C.

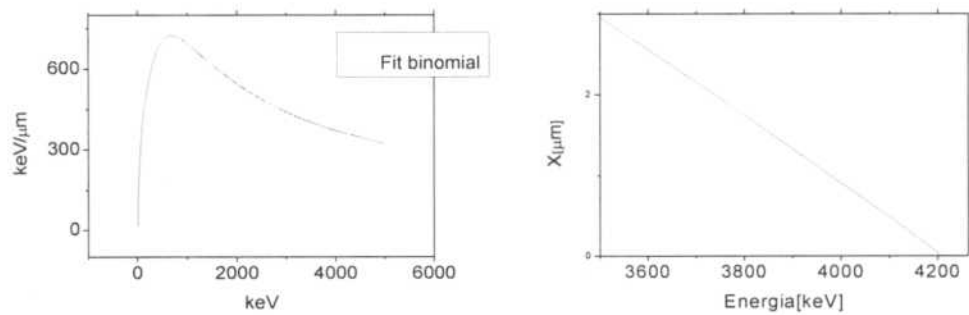


Fig. 4.15: Gráficos del stopping power entregado por el SRIM (izquierda) y de la relación entre la profundidad de emisión de una partícula alfa de una determinada energía y su energía (derecha)

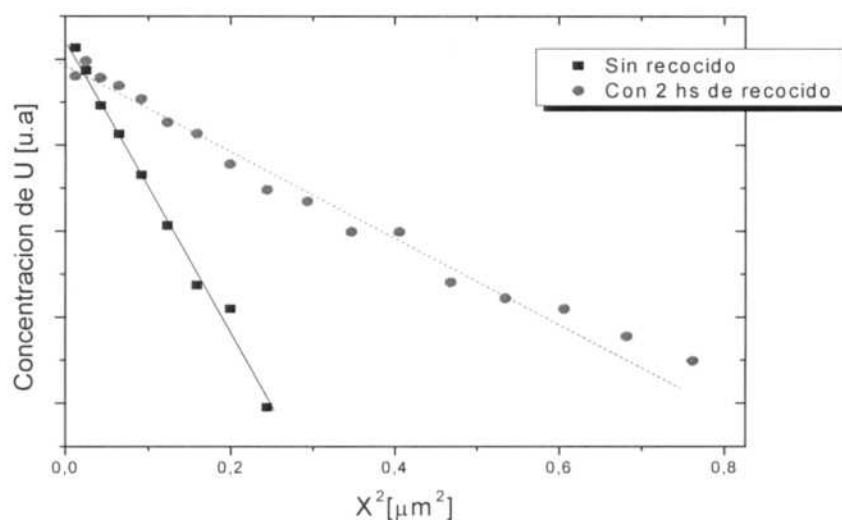


Fig. 4.16: Perfiles de difusión del U en Nb sometido a recocidos de 900 °C

4.1.4 Difusión del U en Al, acero inoxidable Ti-β y C22

Sobre estos materiales no se logró medir un coeficiente de difusión, por esa razón fueron agrupados. Sin embargo del análisis de sus espectros y de los procesos experimentales; se extrajo una valiosa información vinculada a la técnica de medición, en qué casos puede aplicarse, cuidados que hay que tener con las muestras etc. Esta información será detallada más adelante; en esta sección solo serán analizados los espectros y los procesos experimentales a lo que fueron sometidas las muestras.

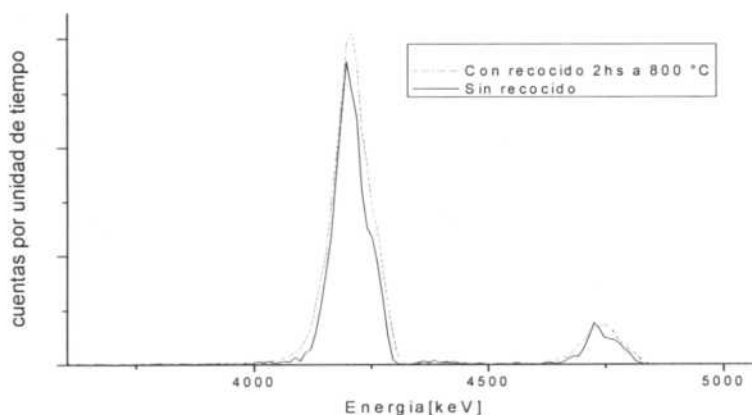


Fig.4.17: Espectros α de una muestra de C22 con película delgada de U natural depletado sobre la que se aplicó un tratamiento térmico de 2 hs 800 °C

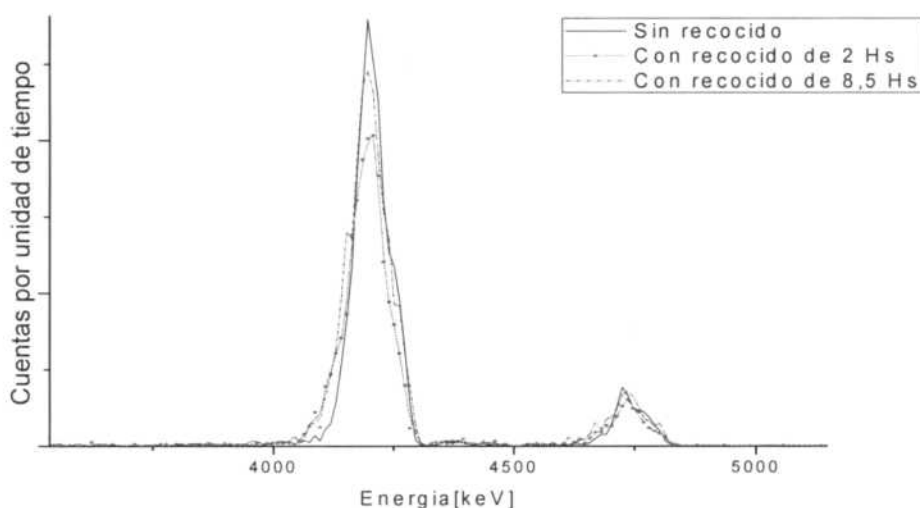


Fig.4.18: Espectros α de una muestra de acero inoxidable con película delgada de U natural depletado sobre la que se aplicaron tratamientos térmicos a 800°C.

En los espectros obtenidos de las muestras de acero inoxidable fig. 4.18 y C22 fig. 4.17 no se observan diferencias entre los espectros determinados antes y después de los tratamientos térmicos. Esto se debe, conjeturamos, a que los tiempos de los tratamientos térmicos fueron muy cortos. Las temperaturas a las que fueron llevadas estas muestras no podían ser más elevadas ya que estas aleaciones a mayor temperatura empiezan a tener cambios de fase.

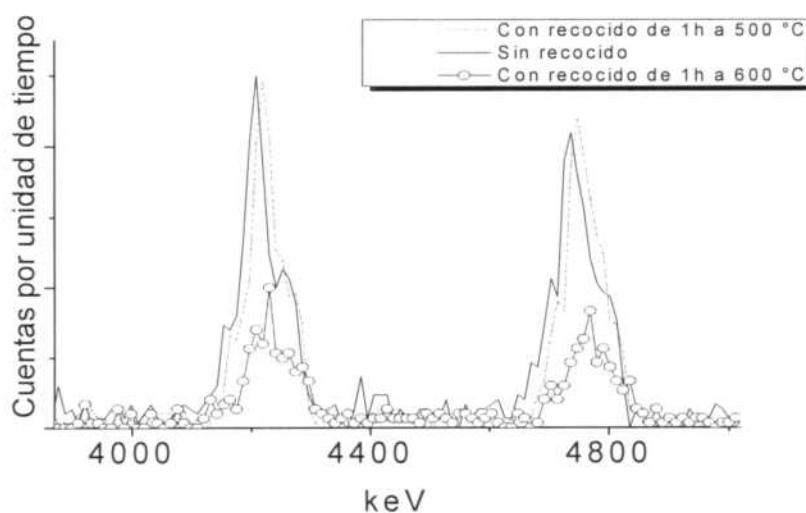


Fig.4.19: Espectros α de una muestra de Al con película delgada de U natural sobre la que se aplicaron tratamientos térmicos.

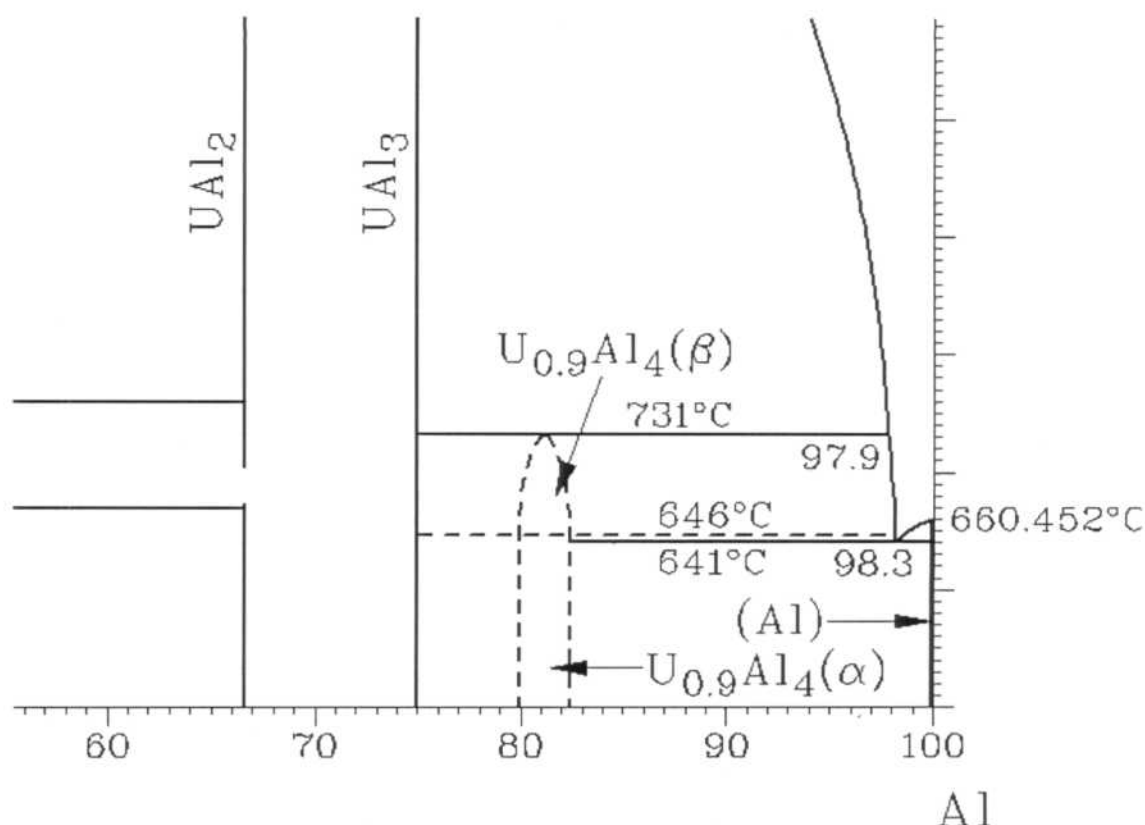


Fig. 4.20: Parte del diagrama de fase binario del Al y el U

En los espectros obtenidos de las probetas de Al fig. 4.19 se observa que existe una gran diferencia entre la altura del pico obtenido después del segundo tratamiento térmico y los otros dos; habiendo sido determinados todos bajo las mismas condiciones. Esto se debió, conjeturamos, a que se produjo difusión en el último tratamiento térmico (muy próximo a la temperatura de fusión del Al) y a que la miscibilidad del U en el Al es prácticamente nula fig. 4.20. En este caso determinar el coeficiente de difusión con este método no hubiera sido imposible, una alternativa podría haber sido medir la diferencia de altura de los picos pero este análisis no se realizó por que existía una gran posibilidad que parte del U se hubiese evaporado.

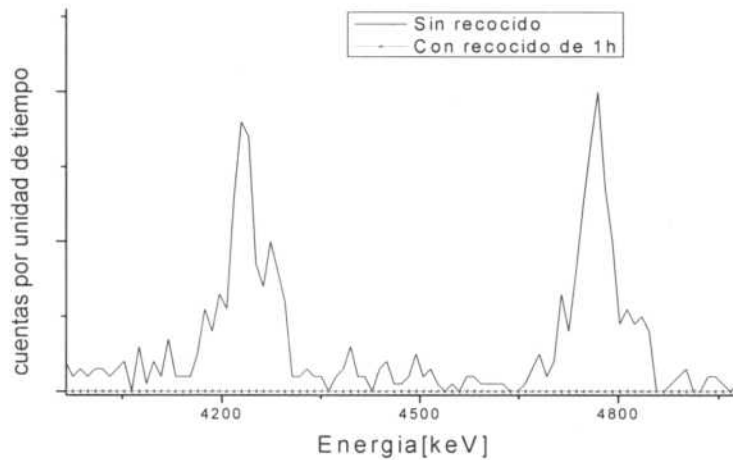


Fig.4.21: Espectros α de una muestra de Ti- β con película delgada de U natural sobre la que se aplico un tratamiento térmico a 990°C.

En los espectros obtenidos de las probetas del Ti- β se observó que el espectro del U difundido después del tratamiento térmico de 1 h era prácticamente plano, fig.4.21; esto pudo deberse a la combinación de un coeficiente de difusión del U en Ti- β a esa temperatura muy elevado junto a un incremento en la difusión por caminos rápidos ocurrida por efecto de la transformación de fase α - β .

En efecto luego del tratamiento térmico para obtener el cambio de fase (ver sección 3.1) es muy probable que durante el enfriamiento el material se haya reconvertido a α . Sobre este material bifásico se hizo la evaporación del U; al ser llevado el par a la temperatura de difusión, por encima de $T_{\alpha\beta}$, el remanente de fase α nuevamente se convierte a β , y se vuelve a repetir el proceso durante el enfriamiento, luego del recocido de difusión. Todos estos procesos pueden haber incrementado notablemente la movilidad del U en la matriz.

CAPITULO 5:

RESULTADOS COMPARACIÓN Y DISCUSIÓN

En esta sección se muestran los coeficientes de difusión medidos, se discute sobre los resultados obtenidos y se comparan y contrastan con los valores de otros autores con el fin de validar nuestro trabajo. También se muestran los alcances de nuestra técnica de medición.

5.1 ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS Y CONTRASTE CON LOS OBTENIDOS POR OTROS AUTORES

En la tabla 5.1 se muestran los resultados obtenidos en este trabajo y las características de las matrices analizadas. Con respecto a los valores de los coeficientes de difusión no encontrados se puede decir que para el caso del C22 y el acero inoxidable estos no fueron medidos por una cuestión de tiempo sin embargo otros metales aquí analizados, como es el caso del Al y el Ti- β no fueron medidos debido a las limitaciones de nuestra técnica como se verá mas adelante.

Hay que destacar que por una cuestión de tiempo debido a que solo contamos con aproximadamente 8 meses de la fase experimental no se midieron los coeficientes de difusión de más materiales.

Las probetas mas estudiadas fueron las que poseían el depósito de U realizado por evaporación, debido a que el otro método empleado para realizar depósitos de película delgada, la electrodeposición, demostró ser inadecuada ya que no permitía la difusión. Esto ocurriría debido a que el U podría haber sufrido un proceso de oxidación y/o hidrolización mientras se depositaba sobre la matriz a analizar, o bien que el sustrato se oxidaba por deposición de O proveniente de la ionización del solvente acuoso durante la electrodeposición.

Metales	Características de la matriz analizada		Mediciones			
	Pureza	Tamaño de grano	Tempe- -ratura (°C)	Coef. de Difusión (m ² /s)	Q (kJ mol ⁻¹)	D ₀ (m ² s ⁻¹)
Ti-α	99,999%	Entre 1 y 0,1 mm	700	(1,5 ± 0,4) 10 ⁻¹⁸	224	1,5 10 ⁻⁶
			750	(4,5 ± 0,1) 10 ⁻¹⁸		
			800	(2,0 ± 0,6) 10 ⁻¹⁷		
			850	(1,24±0,8) 10 ⁻¹⁶		
Ti-β	99,999%	Entre 0,3 y 0,5 cm	900	-----	----	-----
Al	99,999%	-----	500	-----	----	-----
			600	-----		
Mo	99,9%	Entre 0,3 y 0,5 cm	1100	(7,0 ± 0,3) 10 ⁻²¹	----	-----
Nb	>99,9%	-----	900	5,2 x 10 ⁻¹⁸	----	-----
				Valor orientativo		
Acero inoxidable	-----	-----	800	-----	----	-----
C22	-----	-----	800	-----	----	-----

Tabla 5.1: Resumen de las mediciones realizadas

En el Arrhenius fig.5.1 se muestran los valores de los coeficientes de difusión calculados en este trabajo y se comparan con los de otros autores.

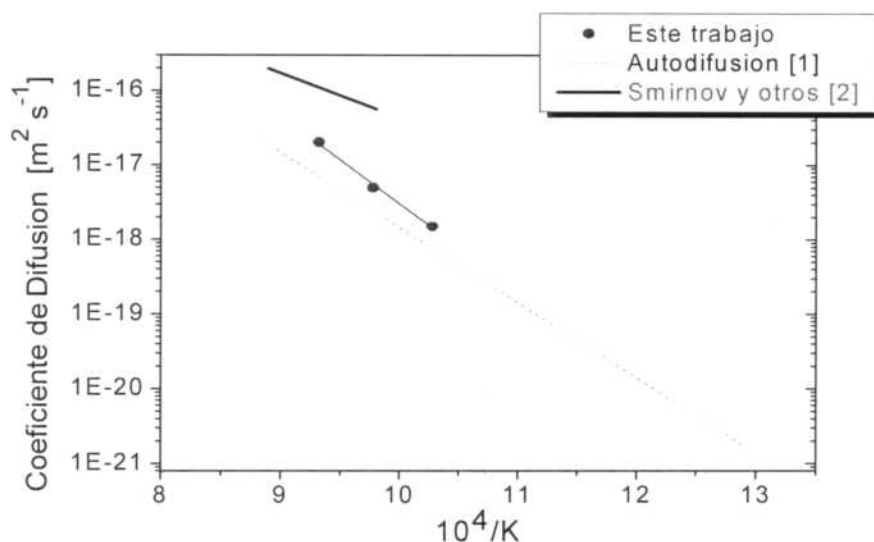


Fig.5.1: Gráfico del Arrhenius de la difusión del Ti-α en U según varios autores

A pesar de que tenemos solo tres puntos medidos en un rango de temperaturas acotado y dadas las características de nuestras muestras, los valores de los parámetros de difusión que a continuación se presentan son sólo estimativos: $Q = 224 \text{ kJ mol}^{-1}$ y $D_0 = 1,5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

Como podemos ver en el gráfico según otros autores la difusión del U en el Ti-α es de 1 a 2 órdenes de magnitud más alta que la auto-difusión en el Ti-α. Este comportamiento no es esperable en una matriz con átomos más livianos que el difundente y con un mecanismo de difusión por vacancia, ver sección 1.5. Los valores obtenidos por nosotros de acuerdo a esto se ajustan más a lo esperable, a pesar de que las mediciones no fueron hechas en una matriz monocristalina. La matriz de Ti analizada poseía granos de aproximadamente $100 \mu\text{m}$ y no fue tratada térmicamente para relevar tensiones, esto nos hace suponer que el valor medido con este método en una matriz monocristalina y sin tensiones internas sería aún menor y por lo tanto más ajustado a los valores esperables.

Para el caso del Mo y el Nb se calcularon los coeficientes de difusión para una sola temperatura ${}^U D_{\text{Mo}}(1100^\circ\text{C}) = (7.0 \pm 0.3) \cdot 10^{-21} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ y ${}^U D_{\text{Nb}}(900^\circ\text{C}) = (5.2 \pm 0.3) \cdot 10^{-18} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ en la Fig. 5.2 y Fig. 5.3 se observan nuestros valores conjuntamente con los calculados por otros autores. Estos 4 trabajos fueron los únicos que se encontraron para estos materiales. Como se ve, los rangos de medición están muy alejados de la $T_f/2$, y por lo tanto lejos del rango de utilidad para las aplicaciones nucleares como se mencionó en la introducción, por lo tanto de acuerdo a esto, sería muy importante seguir midiendo los coeficientes de difusión con este método. Hay que puntualizar que el valor

estimado en el caso del Nb debe ser corroborado con nuevas mediciones, ya que en el segundo tratamiento térmico no se verificó un cambio en el espectro alfa de esta muestra sección 4.1.3.

Como se enunció antes, el objetivo de este trabajo es el desarrollo de la técnica de medición, mostrar sus posibilidades y sus límites y no es el hacer una determinación precisa de los coeficientes de difusión.

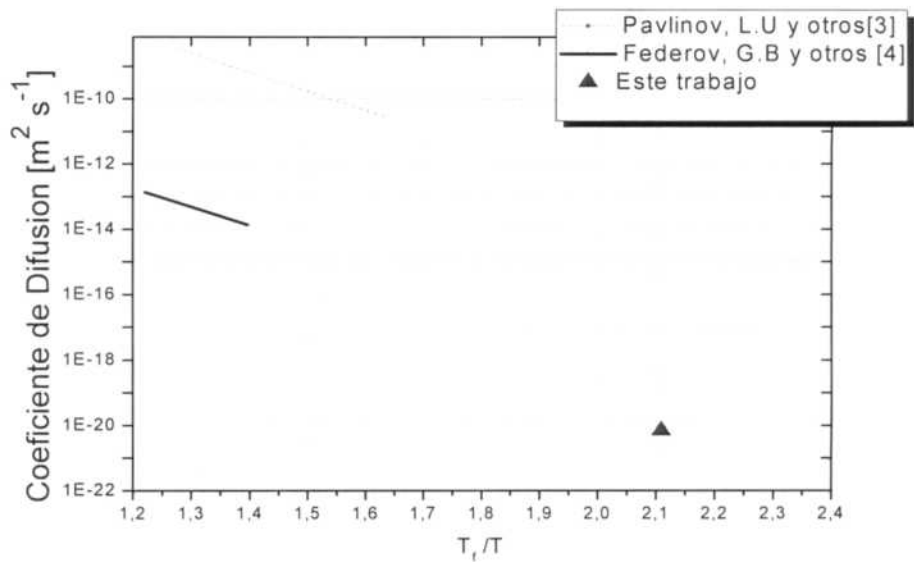


Fig.5.2: Gráfico del Arrhenius de la difusión del U en Mo según varios autores

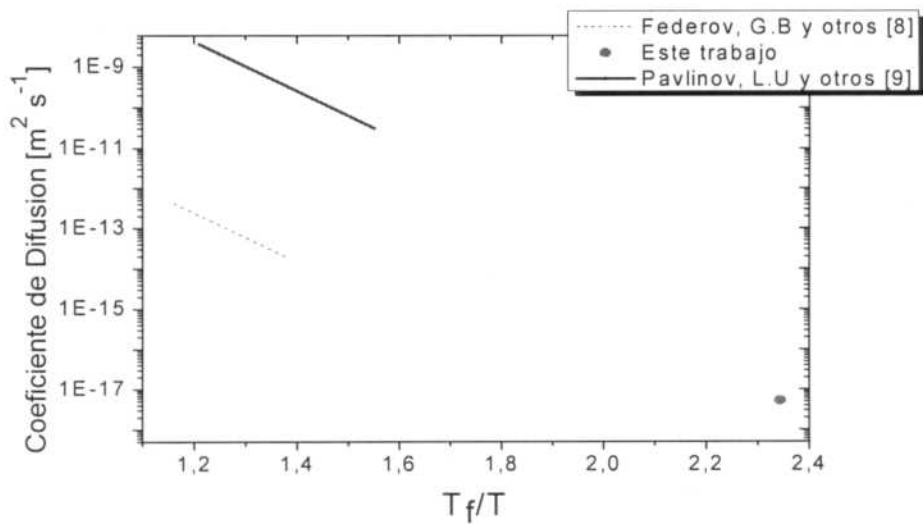


Fig.5.3: Gráfico del Arrhenius de la difusión del U en Nb según varios autores

5.2 ALCANCES DE LA TÉCNICA DE MEDICIÓN

A través del análisis de los espectros y los procesos experimentales se extrajo importante información sobre la técnica de medición.

La técnica tiene un valor mínimo y un valor máximo óptimos de penetración del difundente dentro de los cuales se puede trabajar con precisión, lo que implica valores máximo y mínimo para los coeficientes de difusión medibles.

Como la ec. 2.34 nos permite descontar todos los factores que contribuyen al ensanchamiento del pico inicial y que convolucionan la medición, la estimación para el valor mínimo $x_{\min}$ viene dada por nuestra capacidad de discriminar si efectivamente ocurrió un ensanchamiento en el pico del espectro luego del recocido de difusión. Un incremento de 3 o 4 canales en el FWHM (Full width at half maximum) es una estimación razonable que, traducida a distancias, nos da un valor $x_{\min} \approx 100$ nm. Considerando este valor y tomando en cuenta que los tratamientos térmicos no podían exceder por mucho a $t_{\max} = 10^7$ segundos (3 meses aproximadamente en este trabajo puntualmente) se puede estimar cual es el valor mínimo del coeficiente de difusión a dilución infinita medible con esta técnica de la siguiente manera:

$$x_{\min} \approx 0.1 \mu\text{m} \leq \sqrt{4Dt} \Rightarrow D_{\min} \approx \frac{x_{\min}^2}{4t_{\max}} \approx 10^{-21} \frac{\text{m}}{\text{s}^2} \quad (5.1)$$

El valor máximo de aproximadamente 3 meses, que es una restricción de nuestro tiempo de trabajo, es una estimación que vale en general, ya que para disminuir en un orden de magnitud el coeficiente de difusión medible se requeriría de tiempos de recocido del orden de 10^9 segundos, esto es algo más de 32 años.

A su vez el valor máximo de penetración media del difundente $x_{\max}$ está relacionado con el hecho de que como la masa total de U se conserva (o incluso disminuye si hay algo de evaporación durante los recocidos de difusión) a medida que el pico se ensanche, su altura, en cuentas por segundo, irá disminuyendo. Finalmente se llegará a un punto en que la señal se hará indetectable respecto al ruido de fondo. En nuestras condiciones de trabajo esta condición se alcanza cuando la penetración es de unas pocas decenas de μm . Considerando un valor para $x_{\max} \approx 10 \mu\text{m}$ y tomando en cuenta que los tiempos mínimos de los tratamientos térmicos en nuestros hornos deben tener una duración mínima para garantizar la estabilidad térmica, de entre media y una hora ($t_{\min} = 2500$ seg, para simplificar las cuentas), se puede calcular cual es el valor máximo del coeficiente de difusión a dilución infinita que es posible medir con esta técnica:

$$x_{\max} \approx 10 \mu\text{m} \leq \sqrt{4Dt} \Rightarrow D_{\max} \approx \frac{x_{\max}^2}{4t_{\min}} \approx 10^{-14} \frac{\text{m}}{\text{s}^2} \quad (5.2)$$

Eventualmente, esta limitación puede ser subsanada incrementando el espesor del depósito inicial para incrementar el conteo de U.

Por ejemplo, cuando se intentó medir el coeficiente de difusión a dilución infinita en el Ti- β se observó que el espectro del U difundido después del tratamiento térmico de 1 h era prácticamente plano fig.5.4, esto pudo deberse a la combinación de un coeficiente de difusión del U en Ti- β a esa temperatura muy elevado junto a un incremento en la difusión por caminos rápidos ocurrida por efecto de la transformación de fase α - β .

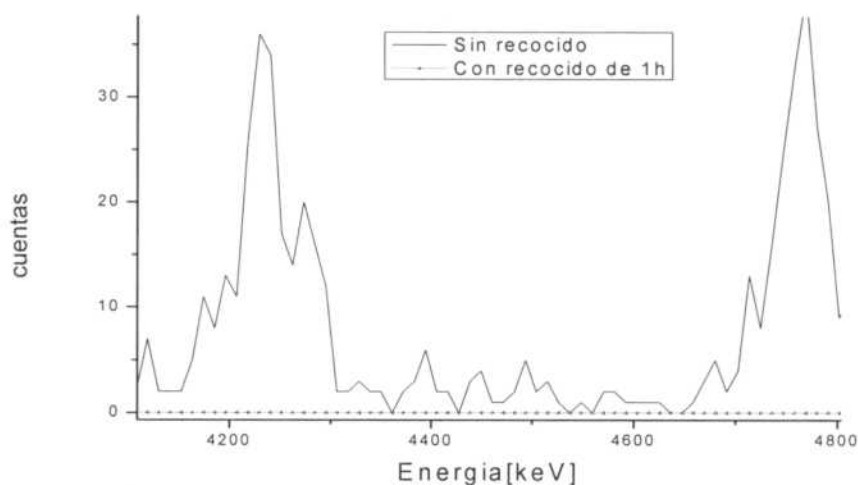


Fig.5.4: Espectros α de una muestra de Ti- β con película delgada de U natural sobre la que se aplicó un tratamiento térmico a 990°C.

También se comprobó que es necesario usar U depletado cuando el U difunde demasiado en la matriz a analizar para evitar que los picos de los espectros terminen interfiriendo unos con otros.

Se comprobó cuando se analizó la difusión en la muestra de Al fig 4.17 que con este método es necesario una mínima solubilidad por parte del U en el material matriz. Esto es porque si dicha solubilidad es casi nula fig. 4.18 por más que se produzca la difusión, como en el caso del Al, la cantidad de U en la matriz de difusión es tan poca que no alcanza a ser detectada por encima del ruido de fondo.

REFERENCIAS

- [1] M.Lübbehusen, K.Vierregge, G.M.Hood, H.Mehrer and Chr. Herzig: J.Nucl.Mater., **182** (1991) 164.
- [2] Federov, G.B., Smirnov, E.A.: Diffuziva v. Reaktornykh Materialakh. Moskow: Atomizdat Publ. **1978**. Translation: Diffusion in Reator Materials. Trans. Tech. Publ., Switzerland **1984**.
- [3] Pavlinov, L.U., Nakonechnikov, A.I., Bykov, V.N.: Sov. J. At. Energy (English Transl.) **19** (1965) 1495.
- [4] Federov, G.B., Smirnov, E.A., Zhomov, F.I. , Gusev, F.I., Paraev, S.A. : Sov. J. At Energy (English Transl.) **31** (5) (1971) 1280.

CONCLUSIONES

Se adaptó la técnica de espectroscopía alfa para determinar perfiles de difusión de U en materiales de interés nuclear.

Se concluyó que el método de depósito por evaporación es más eficiente y confiable en comparación con el de depósito electrolítico.

Aplicando este método de formación del par de difusión fue posible medir coeficientes de difusión dependiendo exclusivamente de las características físico-químicas de los sistemas involucrados, esto es, por ejemplo de la solubilidad del U y de la velocidad de difusión propiamente dicha. En definitiva este método permite evitar problemas de oxidación y falta de adhesión de la capa depositada del difundente.

Se pudo aplicar un algoritmo matemático que permite transformar los espectros alfa en perfiles de penetración convencionales como el de seccionamiento directo

Pudo comprobarse que la técnica desarrollada para medir la difusión del U es mas precisa que otros métodos; es de fácil implementación y no se necesita de costosos equipamientos.

Resulta particularmente útil cuando la penetración en el difusor es pequeña, de orden sub-micrométrico por lo que permite, con tiempos razonables de difusión, medir la difusividad del U a temperaturas por debajo de $0.5 T_F$, donde, de acuerdo a la bibliografía consultada existen pocas mediciones en volumen.

Accesoriamente, se determinaron coeficientes de difusión de U en Ti- α y Mo. La difusión del U en el Ti- α es de 1 a 2 órdenes de magnitud más baja que la medida anteriormente por Federov y colaboradores con una técnica no reportada en el trabajo. Con respecto al Mo, se logró medir en un rango de temperaturas mucho menor que los escasos datos de la literatura, obteniendo resultados de mayor utilidad en aplicaciones nucleares.

A la luz de estos resultados, consideramos que es imprescindible remedir y revisar los datos de la difusión a dilución infinita de U en metales reportados en la literatura.

APENDICE A

Cadenas de desintegración naturales

Serie del torio

La desintegración del Th-232 se le conoce comúnmente como la familia radiactiva del Torio. En la tabla siguiente, la letra 'a' representa un año trópico (365.25 días).

Núclido	Modo de desintegración	Periodo de semidesintegración	Energía desprendida (MeV)	Producto de desintegración
Th 232	α	$1.405 \cdot 10^{10}$ a	4.081	Ra 228
Ra 228	β^-	5.75 a	0.046	Ac 228
Ac 228	β^-	6.25 h	2.124	Th 228
Th 228	α	1.9116 a	5.520	Ra 224
Ra 224	α	3.6319 d	5.789	Rn 220
Rn 220	α	55.6 s	6.404	Po 216
Po 216	α	0.145 s	6.906	Pb 212
Pb 212	β^-	10.64 h	0.570	Bi 212
Bi 212	β^- 64.06%	60.55 min	2.252	Po212
	α 35.94%		6.208	Tl 208
Po 212	α	299 ns	8.955	Pb 208
Tl 208	β^-	3.053 min	4.999	Pb 208
Pb 208	.	estable		

Serie del radio

A la cadena radiactiva del U-238 se la conoce comúnmente como la familia radioactiva del radio.

Núclido	Modo de desintegración	Periodo de semidesintegración	Energía desprendida (MeV)	Producto de desintegración
<u>U</u> 238	α	$4.468 \cdot 10^9$ a	4.270	<u>Th</u> 234
<u>Th</u> 234	β^-	24.10 d	0.273	<u>Pa</u> 234
<u>Pa</u> 234	β^-	6.70 h	2.197	<u>U</u> 234
<u>U</u> 234	α	245500 a	4.859	<u>Th</u> 230
<u>Th</u> 230	α	75380 a	4.770	<u>Ra</u> 226
<u>Ra</u> 226	α	1602 a	4.871	<u>Rn</u> 222
<u>Rn</u> 222	α	3.8235 d	5.590	<u>Po</u> 218
<u>Po</u> 218	α 99.98 %	3.10 min	6.115	<u>Pb</u> 214
	β^- 0.02 %		0.265	<u>At</u> 218
<u>At</u> 218	α 99.90 %	1.5 s	6.874	<u>Bi</u> 214
	β^- 0.10 %		2.883	<u>Rn</u> 218
<u>Rn</u> 218	α	35 ms	7.263	<u>Po</u> 214
<u>Pb</u> 214	β^-	26.8 min	1.024	<u>Bi</u> 214
<u>Bi</u> 214	β^- 99.98 %	19.9 min	3.272	<u>Po</u> 214
	α 0.02 %		5.617	<u>Tl</u> 210
<u>Po</u> 214	α	0.1643 ms	7.883	<u>Pb</u> 210
<u>Tl</u> 210	β^-	1.30 min	5.484	<u>Pb</u> 210
<u>Pb</u> 210	β^-	22.3 a	0.064	<u>Bi</u> 210
<u>Bi</u> 210	β^- 99.99987%	5.013 d	1.426	<u>Po</u> 210
	α 0.00013%		5.982	<u>Tl</u> 206
<u>Po</u> 210	α	138.376 d	5.407	<u>Pb</u> 206
<u>Tl</u> 206	β^-	4.199 min	1.533	<u>Pb</u> 206
<u>Pb</u> 206	-	estable	-	-

Serie del actinio

Núclido	Modo de desintegración	Periodo de semidesintegración	Energía desprendida (MeV)	Producto de desintegración
<u>Pu</u> 239	α	$2.41 \cdot 10^4$ a	5.244	<u>U</u> 235
<u>U</u> 235	α	$7.04 \cdot 10^8$ a	4.678	<u>Th</u> 231
<u>Th</u> 231	β^-	25.52 h	0.391	<u>Pa</u> 231
<u>Pa</u> 231	α	32760 a	5.150	<u>Ac</u> 227
<u>Ac</u> 227	β^- 98.62%	21.772 a	0.045	<u>Th</u> 227
	α 1.38%		5.042	<u>Fr</u> 223
<u>Th</u> 227	α	18.68 d	6.147	<u>Ra</u> 223
<u>Fr</u> 223	β^-	22.00 min	1.149	<u>Ra</u> 223
<u>Ra</u> 223	α	11.43 d	5.979	<u>Rn</u> 219
<u>Rn</u> 219	α	3.96 s	6.946	<u>Po</u> 215
<u>Po</u> 215	α 99.99977%	1.781 ms	7.527	<u>Pb</u> 211
	β^- 0.00023%		0.715	<u>At</u> 215
<u>At</u> 215	α	0.1 ms	8.178	<u>Bi</u> 211
<u>Pb</u> 211	β^-	36.1 m	1.367	<u>Bi</u> 211
<u>Bi</u> 211	α 99.724%	2.14 min	6.751	<u>Tl</u> 207
	β^- 0.276%		0.575	<u>Po</u> 211
<u>Po</u> 211	α	516 ms	7.595	<u>Pb</u> 207
<u>Tl</u> 207	β^-	4.77 min	1.418	<u>Pb</u> 207
<u>Pb</u> 207	.	estable	.	.

Serie del neptunio

Núclido	Modo de desintegración	Periodo de semidesintegración	Energía desprendida (MeV)	Producto de desintegración
<u>Pu</u> 241	β^-	14.4 a	0.021	<u>Am</u> 241
<u>Am</u> 241	α	432.7 a	5.638	<u>Np</u> 237
<u>Np</u> 237	α	$2.14 \cdot 10^6$ a	4.959	<u>Pa</u> 233
<u>Pa</u> 233	β^-	27.0 d	0.571	<u>U</u> 233
<u>U</u> 233	α	$1.592 \cdot 10^5$ a	4.909	<u>Th</u> 229
<u>Th</u> 229	α	$7.54 \cdot 10^4$ a	5.168	<u>Ra</u> 225
<u>Ra</u> 225	β^-	14.9 d	0.36	<u>Ac</u> 225
<u>Ac</u> 225	α	10.0 d	5.935	<u>Fr</u> 221
<u>Fr</u> 221	α	4.8 m	6.3	<u>At</u> 217
<u>At</u> 217	α	32 ms	7.0	<u>Bi</u> 213
<u>Bi</u> 213	α	46.5 m	5.87	<u>Tl</u> 209
<u>Tl</u> 209	β^-	2.2 min	3.99	<u>Pb</u> 209
<u>Pb</u> 209	β^-	3.25 h	0.644	<u>Bi</u> 209
<u>Bi</u> 209	α	$1.9 \cdot 10^{19}$ a	3.14	<u>Tl</u> 205
<u>Tl</u> 205	.	estable	.	

APENDICE B

Tabla de stopping power de partículas α en Ti.

===== Calculation using SRIM-2006 SRIM version ---> SRIM-2008.04 Calc. date ---> febrero 10, 2011 =====							
Disk File Name = SRIM Outputs\Helium in Titanium							
Ion = Helium [2] , Mass = 4,003 amu							
Target Density = 4,5189E+00 g/cm3 = 5,6812E+22 atoms/cm3							
===== Target Composition =====							
Atom	Atom	Atomic	Mass				
Name	Numb	Percent	Percent				

Ti	22	100,00	100,00				
=====							
Bragg Correction = 0,00%							
Stopping Units = keV / micron							
See bottom of Table for other Stopping units							
Ion	dE/dx	dE/dx	Projected	Longitudinal	Lateral		
Energy	Elec.	Nuclear	Range	Straggling	Straggling		

999,999 eV	2,565E+01	1,767E+01	72 A	93 A	69 A		
1,10 keV	2,690E+01	1,777E+01	78 A	99 A	73 A		
1,20 keV	2,810E+01	1,784E+01	84 A	105 A	78 A		
1,30 keV	2,924E+01	1,789E+01	90 A	111 A	82 A		
1,40 keV	3,035E+01	1,792E+01	96 A	117 A	87 A		
1,50 keV	3,141E+01	1,793E+01	102 A	122 A	91 A		
1,60 keV	3,244E+01	1,793E+01	108 A	128 A	95 A		
1,70 keV	3,344E+01	1,792E+01	114 A	133 A	100 A		
1,80 keV	3,441E+01	1,790E+01	120 A	139 A	104 A		
2,00 keV	3,627E+01	1,783E+01	132 A	149 A	112 A		
2,25 keV	3,847E+01	1,771E+01	147 A	161 A	122 A		
2,50 keV	4,055E+01	1,757E+01	162 A	174 A	131 A		
2,75 keV	4,253E+01	1,741E+01	177 A	186 A	140 A		
3,00 keV	4,442E+01	1,724E+01	192 A	197 A	150 A		
3,25 keV	4,624E+01	1,707E+01	206 A	208 A	158 A		
3,50 keV	4,798E+01	1,689E+01	221 A	219 A	167 A		
3,75 keV	4,967E+01	1,670E+01	236 A	230 A	176 A		
4,00 keV	5,130E+01	1,652E+01	251 A	240 A	184 A		
4,50 keV	5,441E+01	1,616E+01	281 A	260 A	200 A		
5,00 keV	5,735E+01	1,580E+01	311 A	280 A	216 A		
5,50 keV	6,015E+01	1,545E+01	341 A	298 A	231 A		
6,00 keV	6,282E+01	1,512E+01	370 A	316 A	246 A		
6,50 keV	6,539E+01	1,480E+01	400 A	333 A	261 A		
7,00 keV	6,786E+01	1,449E+01	430 A	350 A	275 A		
8,00 keV	7,254E+01	1,392E+01	489 A	381 A	302 A		
9,00 keV	7,704E+01	1,339E+01	548 A	411 A	328 A		
10,00 keV	8,134E+01	1,290E+01	606 A	439 A	353 A		
11,00 keV	8,547E+01	1,246E+01	664 A	465 A	377 A		

12,00 keV	8,945E+01	1,204E+01	722 A	490 A	399 A
13,00 keV	9,331E+01	1,166E+01	779 A	514 A	421 A
14,00 keV	9,704E+01	1,131E+01	835 A	537 A	443 A
15,00 keV	1,007E+02	1,098E+01	891 A	558 A	463 A
16,00 keV	1,042E+02	1,067E+01	947 A	578 A	483 A
17,00 keV	1,077E+02	1,038E+01	1002 A	598 A	502 A
18,00 keV	1,110E+02	1,011E+01	1056 A	617 A	520 A
20,00 keV	1,175E+02	9,616E+00	1163 A	651 A	555 A
22,50 keV	1,253E+02	9,073E+00	1294 A	691 A	596 A
25,00 keV	1,327E+02	8,597E+00	1422 A	727 A	634 A
27,50 keV	1,398E+02	8,176E+00	1547 A	760 A	670 A
30,00 keV	1,466E+02	7,802E+00	1670 A	791 A	704 A
32,50 keV	1,532E+02	7,465E+00	1789 A	818 A	735 A
35,00 keV	1,596E+02	7,160E+00	1906 A	844 A	765 A
37,50 keV	1,658E+02	6,884E+00	2020 A	868 A	793 A
40,00 keV	1,717E+02	6,631E+00	2133 A	891 A	820 A
45,00 keV	1,832E+02	6,185E+00	2351 A	932 A	870 A
50,00 keV	1,941E+02	5,803E+00	2561 A	968 A	915 A
55,00 keV	2,044E+02	5,471E+00	2764 A	1000 A	957 A
60,00 keV	2,143E+02	5,181E+00	2960 A	1029 A	995 A
65,00 keV	2,238E+02	4,924E+00	3151 A	1055 A	1031 A
70,00 keV	2,329E+02	4,694E+00	3336 A	1079 A	1064 A
80,00 keV	2,500E+02	4,302E+00	3692 A	1121 A	1124 A
90,00 keV	2,659E+02	3,977E+00	4031 A	1157 A	1178 A
100,00 keV	2,807E+02	3,703E+00	4356 A	1189 A	1226 A
110,00 keV	2,945E+02	3,469E+00	4668 A	1217 A	1270 A
120,00 keV	3,074E+02	3,266E+00	4969 A	1241 A	1309 A
130,00 keV	3,196E+02	3,088E+00	5260 A	1264 A	1346 A
140,00 keV	3,311E+02	2,931E+00	5543 A	1284 A	1380 A
150,00 keV	3,418E+02	2,791E+00	5818 A	1302 A	1412 A
160,00 keV	3,520E+02	2,665E+00	6086 A	1319 A	1441 A
170,00 keV	3,615E+02	2,551E+00	6348 A	1335 A	1469 A
180,00 keV	3,705E+02	2,447E+00	6605 A	1349 A	1495 A
200,00 keV	3,871E+02	2,266E+00	7103 A	1376 A	1544 A
225,00 keV	4,052E+02	2,078E+00	7702 A	1405 A	1598 A
250,00 keV	4,209E+02	1,921E+00	8280 A	1431 A	1647 A
275,00 keV	4,345E+02	1,788E+00	8841 A	1455 A	1691 A
300,00 keV	4,463E+02	1,674E+00	9388 A	1475 A	1732 A
325,00 keV	4,564E+02	1,576E+00	9923 A	1494 A	1770 A
350,00 keV	4,650E+02	1,489E+00	1,04 um	1512 A	1806 A
375,00 keV	4,724E+02	1,412E+00	1,10 um	1528 A	1840 A
400,00 keV	4,787E+02	1,343E+00	1,15 um	1543 A	1871 A
450,00 keV	4,882E+02	1,226E+00	1,25 um	1574 A	1931 A
500,00 keV	4,946E+02	1,129E+00	1,35 um	1603 A	1986 A
550,00 keV	4,984E+02	1,048E+00	1,45 um	1629 A	2038 A
600,00 keV	5,001E+02	9,779E-01	1,55 um	1654 A	2087 A
650,00 keV	5,003E+02	9,177E-01	1,64 um	1677 A	2134 A
700,00 keV	4,991E+02	8,651E-01	1,74 um	1700 A	2179 A
800,00 keV	4,940E+02	7,773E-01	1,94 um	1754 A	2266 A
900,00 keV	4,863E+02	7,069E-01	2,14 um	1806 A	2350 A
1,00 MeV	4,771E+02	6,491E-01	2,35 um	1857 A	2431 A
1,10 MeV	4,670E+02	6,007E-01	2,56 um	1908 A	2511 A
1,20 MeV	4,565E+02	5,595E-01	2,77 um	1958 A	2591 A
1,30 MeV	4,458E+02	5,239E-01	2,99 um	2009 A	2670 A
1,40 MeV	4,352E+02	4,930E-01	3,22 um	2060 A	2750 A
1,50 MeV	4,247E+02	4,657E-01	3,45 um	2111 A	2831 A
1,60 MeV	4,146E+02	4,415E-01	3,69 um	2163 A	2912 A
1,70 MeV	4,047E+02	4,199E-01	3,93 um	2216 A	2994 A
1,80 MeV	3,952E+02	4,005E-01	4,18 um	2270 A	3078 A
2,00 MeV	3,773E+02	3,668E-01	4,69 um	2435 A	3249 A
2,25 MeV	3,569E+02	3,325E-01	5,37 um	2680 A	3471 A
2,50 MeV	3,385E+02	3,043E-01	6,08 um	2928 A	3704 A

2,75 MeV	3,219E+02	2,809E-01	6,84 um	3180 A	3947 A
3,00 MeV	3,070E+02	2,610E-01	7,63 um	3437 A	4202 A
3,25 MeV	2,935E+02	2,439E-01	8,46 um	3698 A	4468 A
3,50 MeV	2,812E+02	2,291E-01	9,33 um	3965 A	4745 A
3,75 MeV	2,700E+02	2,161E-01	10,23 um	4236 A	5034 A
4,00 MeV	2,597E+02	2,045E-01	11,17 um	4512 A	5334 A
4,50 MeV	2,416E+02	1,850E-01	13,16 um	5452 A	5968 A
5,00 MeV	2,261E+02	1,690E-01	15,29 um	6366 A	6646 A

Multiply Stopping by for Stopping Units

1,0000E-01	eV / Angstrom
1,0000E+00	keV / micron
1,0000E+00	MeV / mm
2,2130E-03	keV / (ug/cm2)
2,2130E-03	MeV / (mg/cm2)
2,2130E+00	keV / (mg/cm2)
1,7602E-01	eV / (1E15 atoms/cm2)
1,8833E-02	L.S.S. reduced units

(C) 1984,1989,1992,1998,2008 by J.P. Biersack and J.F. Ziegler