

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTÍN
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA
«Prof. Jorge A. Sabato»**

**Reproductores de tritio: síntesis, procesamiento y
evaluación de las propiedades en diferentes atmósferas
gaseosas (*)**

por Tomás Rabago

**Directora: Dra. Fabiana Gennari
Co-Directora: Dra. Luisa Fernández Albanesi**

(*) Trabajo de Seminario - Ingeniería en Materiales

República Argentina

2023

Agradecimientos

A la Comisión Nacional de Energía Atómica y al Instituto Sábato, por darme la posibilidad de acceder a una educación de primer nivel y en particular a sus docentes, quienes con enorme vocación nos enseñan y alientan a ser mejores profesionales.

A la fundación Hermanos Rocca, por proporcionarme la beca durante todo el ciclo académico en el Instituto Sábato, permitiendo que pueda dedicarme exclusivamente al estudio.

A todos los profesionales y personal del grupo Fisicoquímica de Materiales del Centro Atómico Bariloche, por permitirme realizar mi trabajo final en sus laboratorios y brindarme su asistencia en todo momento.

A Bernardo y Carlos, por las imágenes y mediciones obtenidas en el SEM y su buena predisposición.

Al Dr. Esteban Sánchez, por realizar las irradiaciones y brindar asistencia en el abordaje de los cálculos necesarios.

Al Dr Alejandro Yawny, por realizar los ensayos de compresión.

Al Dr Pierre Arneodo, por realizar las Termogravimetrías.

A la Codirectora de este trabajo, Dra Luisa Fernández, por su asistencia no solo en el laboratorio y en cuestiones técnicas si no también en las tareas administrativas.

A la directora de este trabajo, Dra Fabiana Gennari, por guiarme durante todo este proceso y enseñarme como se lleva a cabo la labor de un investigador con pasión y responsabilidad.

A Mati, Anto, Majo, Ignacio, Leo y Gero, por todos los almuerzos e inolvidables aventuras compartidas a lo largo de estos meses. En especial a Dolores, quien fue una estupenda compañera de oficina y me brindó su apoyo en la confección de este trabajo.

A mis compañeros de curso en el Instituto Sábato, con quienes formamos un grupo muy unido y siempre nos apoyamos los unos a los otros.

A mi familia, por su compañía y comprensión a lo largo de todo mi recorrido académico.
En especial a mis abuelas Cristina y Franca, por su incondicional afecto.

A Celeste, por ser mi compañera durante tantos años y transitar tanto los buenos como los malos momentos a mi lado.

A mis viejos Mónica y Alfredo, por alentarme a perseguir mis sueños y por brindarme siempre todo lo que estuvo a su alcance para crecer como persona.

Índice de abreviaturas

ITER – International Thermonuclear Experimental Reactor

DEMO – Central eléctrica de DEMOstración

TBR – Tritium Breeding Ratio / Relación de producción de tritio

SSR – Solid Solid Reaction / Reacción sólido sólido

DFT - Density Functional Theory / Teoría del funcional de la densidad

DRX – Difracción de Rayos X

FWHM - Full Width at Half Maximum / Anchura a media altura

SEM – Scanning Electron Microscopy / Microscopio electrónico de barrido

EDS – Energy Dispersive X-ray Spectroscopy / Espectrómetro de Energía Dispersiva

TPR – Temperature Programmed Reduction / Reducción a temperatura programada

TCD – Detector de Conductividad Térmica

TG – Termogravimetría

DSC – Differential Scanning Calorimetry / Calorimetría diferencial de barrido

DPA – Displacement Per Atom / Desplazamiento por átomo

DT – Densidad Teórica

TRIM – Transport of Ions in Matter

Índice

1. Resumen	3
2. Introducción.....	5
2.1. Producción de energía, estado actual y proyección futura	5
2.2. Fusión nuclear y producción de energía	9
2.3. Titanato de Litio	14
2.4. Alginato de Sodio.....	17
2.5. Mecanismo de liberación de tritio	19
2.6. Referencias.....	21
3. Materiales y métodos.....	24
3.1. Síntesis del Titanato de Litio	24
3.2. Conformado de pebbles.....	27
3.3. Caracterización.....	31
3.3.1. Difracción de rayos X – DRX.....	31
3.3.1.1. Análisis Microestructural	32
3.3.2. Microscopia electrónica de barrido con análisis dispersivo de energía (SEM -EDS)	33
3.3.3. Espectroscopía Raman.....	34
3.3.4. Determinación de densidad de pebbles mediante método óptico	36
3.3.5. Ensayo de compresión.....	37
3.3.6. Reducción a Temperatura Programada (TPR)	37
3.3.7. Termogravimetría.....	38
3.3.8. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	39
3.3.9. Proceso de irradiación de Iones He	40
3.3.10. Desplazamientos por átomo (DPA).....	43
3.3.10.1. Cálculo de daño por irradiación.....	44
3.4. Referencias.....	46
4. Resultados y discusión.....	48
4.1. Síntesis del Titanato de Litio	48
4.2. Conformado de <i>pebbles</i>	54
4.2.1. Puesta a punto de la composición del slurry.....	55
4.2.2. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	64
4.2.3. Sinterizado	67
4.2.3.1. Ensayo de compresión.....	75
4.3. Daño por Irradiación	77
4.4. Estabilidad en atmósferas reductoras.....	82
4.4.1. Termogravimetría (TG)	82
4.4.2. Reducción a Temperatura Programada (TPR)	85
4.5. Referencias.....	87
5. Conclusiones.....	89

1. Resumen

La obtención de energía eléctrica segura, fiable y sustentable se ha vuelto imprescindible a la hora de asegurar cubrir la creciente demanda energética. En este sentido, cobra importancia el desarrollo de la fusión nuclear, y en particular, de los materiales implicados en la misma. Los materiales reproductores de tritio tienen el objetivo de producir el tritio necesario para llevar a cabo la reacción de fusión *in situ*, por lo que estos deben cumplir estrictas condiciones para ser considerados. En este trabajo se logró sintetizar con éxito el óxido titanato de litio (Li_2TiO_3), candidato a ser utilizado como material reproductor. Además, se logró poner a punto un método de conformado basado en la reacción de intercambio iónico del alginato de sodio con iones Ca^{2+} . También se caracterizó tanto el óxido como las *pebbles* obtenidas mediante DRX, SEM-EDS, TG, DSC y ensayos de compresión. Por otro lado, se estudió el daño por irradiación de iones He^+ y la estabilidad de las *pebbles* en flujo de gases reductores mediante espectroscopia Raman.

Palabras clave: Material reproductor de tritio, Litio, Fusión nuclear, Titanato de litio

Abstract

Obtaining safe, reliable and sustainable electrical energy has become essential to ensure that the growing energy demand is covered. In this sense, the development of nuclear fusion, and in particular, of the materials involved in it, becomes important. Tritium breeding materials are intended to produce the tritium necessary to carry out the fusion reaction in situ, so they must meet strict conditions to be considered. In this work, it was possible to successfully synthesize lithium titanate oxide (Li_2TiO_3), a candidate to be used as breeder material. In addition, it was possible to develop a shaping method based on the ion exchange reaction of sodium alginate with Ca^{2+} ions. Both the oxide and the pebbles obtained were also characterized by XRD, SEM-EDS, TG, DSC and compression tests. On the other hand, both the damage by irradiation of He^+ ions and the stability of pebbles in flow of reducing gases were studied by means of Raman spectroscopy.

Keywords: Tritium breeder material, Lithium, Nuclear fusion, Lithium titanate

2. Introducción

2.1. Producción de energía, estado actual y proyección futura

La humanidad sufre de una necesidad por los combustibles fósiles, los cuales son un recurso no renovable, y también peligroso debido a que su quema impacta directamente en la emisión de gases de efecto invernadero, contribuyendo en gran medida al creciente problema del cambio climático.

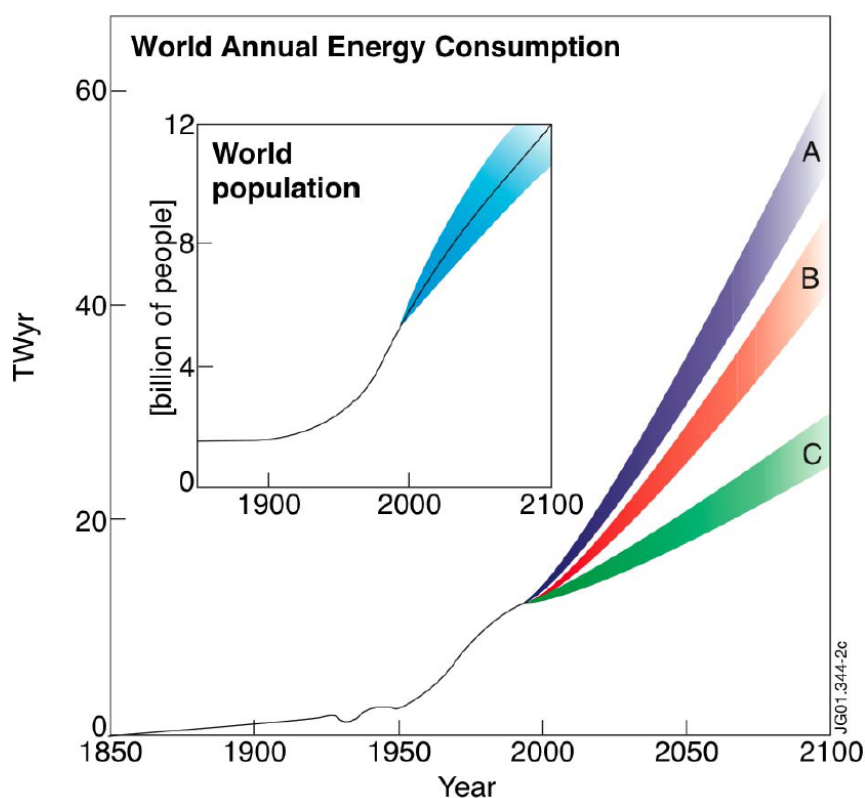


Figura 1. Evolución anual pasada y proyectada del consumo energético (TWatt por año) [1]. En el gráfico inserto se presenta la evolución de la población mundial (billones de personas) por año.

Los combustibles fósiles son la principal fuente energética del mundo y por ende la principal contribución al impacto que generan los gases de efecto invernadero en el medioambiente. Por otro lado, su condición como recurso no renovable agrava la dependencia de la humanidad a esta fuente de energía.

Las proyecciones del consumo energético futuro no hacen más que aumentar en forma continua, lo cual nos posiciona como sociedad en un contexto ambiental

preocupante (Figura 1). Esto se debe, principalmente, al incremento poblacional y el aumento del consumo energético per cápita. Se proponen tres escenarios en relación a la evolución del consumo energético futuro. Caso A: Un escenario de alto consumo energético con grandes desarrollos tecnológicos y gran crecimiento económico. Caso B: escenario intermedio, más realista en cuanto a los desarrollos tecnológicos y un bajo crecimiento económico. Caso C: un escenario reinado por el concepto “ecológico”, con grandes desarrollos tecnológicos, pero a la vez estrictas regulaciones medioambientales

Combustible	Reservas aprovechables (2009)	Años de disponibilidad con tasa de consumo actual
Carbón	0.9×10^{12} ton	30-40
Crudo (petróleo)	1.3×10^{12} barriles	60-70
Gas natural	190×10^{12} m ³	60-70
Uranio (mineral)	4.7×10^6 ton	85-270* (2600-8000)**
Uranio (agua de mar)	4.5×10^9 ton	81000-260000

Tabla 1. *Años de disponibilidad para distintos combustibles no renovables.* Traducido de [1]. y una colaboración internacional sin precedentes.

Como se observa en la Tabla 1, si se continua con la tasa de consumo actual, escenario conservador teniendo en cuenta que países como India y China planean la construcción de varias plantas térmicas usando carbón como combustible, resta menos de un siglo para que las reservas de combustibles fósiles lleguen a niveles alarmantemente bajos. Además, es importante aclarar que el uso de estos recursos finitos en la industria química y farmacéutica resulta invaluable, por lo que una merma en las reservas de los mismos generaría graves faltas en la producción de muchos compuestos químicos.

El uso masivo de combustibles fósiles conlleva a la emisión de ingentes cantidades de CO₂, lo cual genera graves consecuencias sobre el medioambiente. A partir de la información brindada en la Tabla 2, se observa que prácticamente el 90% de la energía primaria (anterior a su conversión energética) es producida a partir de la quema de combustibles fósiles.

Fuente de energía primaria	Contribución a la producción de energía primaria (2008)
Petróleo	33,7%
Carbón	23,8%
Gas natural	29,6%
Fisión nuclear	5,2%
Hidroeléctrica	6,4%
Solar, viento, madera, desechos, etc.	1,3%

Tabla 2. *Contribución de distintas fuentes a la producción de energía primaria en el mundo.* Traducido de [1].

Existen dos grandes alternativas al uso de combustibles fósiles para la producción de energía a largo plazo: las energías renovables y la energía nuclear (tanto de fisión como de fusión). Aunque las energías renovables poseen grandes ventajas, como ser virtualmente inagotables, su potencial es limitado debido a su baja densidad energética y fluctuaciones del clima. Debido a esto, es necesario buscar maneras de almacenar la energía generada a partir de recursos renovables, disminuyendo la eficiencia y aumentando los costos.

En el caso de la energía nuclear, los procesos basados en fisión se encuentran más desarrollados y establecidos que los de fusión nuclear. Una de las principales desventajas de la fisión es la generación de desechos radioactivos, los cuales poseen isótopos de larga vida media, por lo que requieren almacenaje en lugares geológicamente estables durante miles de años. Además, existe el problema de las reservas mundiales de mineral de Uranio. La disponibilidad de este recurso podría aumentar considerablemente si se desarrollaran ciertas tecnologías, como por ejemplo: la obtención de U del agua de mar de una manera económicamente factible y la utilización de reactores *breeder*. Este tipo de reactor permite utilizar el combustible ya “gastado” de las centrales convencionales para generar energía. Sin embargo, la producción de isótopos de Pu, considerados peligrosos en cuanto a su proliferación, prácticamente descarta la utilización de los reactores *breeder*.

Por otro lado, aunque la seguridad se ha vuelto un factor primordial de la industria nuclear en las últimas décadas, los accidentes de Chernóbil y Fukushima condicionan la opinión pública acerca de la energía nuclear de fisión.

2.2. Fusión nuclear y producción de energía

El desarrollo de la fusión nuclear como fuente de energía es una de la tareas científicas y técnicas no militares más complejas jamás abordadas. La misma se basa en una reacción de fusión nuclear entre isótopos de H, la cual libera neutrones muy energéticos que colisionan contra las paredes del reactor generando calor. Existen dos enfoques para lograr una reacción nuclear de fusión de forma artificial: la fusión inercial y de confinamiento magnético. Este último es el más estudiado y en el que se basarán los primeros reactores comerciales de fusión nuclear [1].

La principal ventaja de los procesos basados en fusión nuclear corresponde a la disponibilidad de las materias primas necesarias (deuterio y litio para producir tritio), las cuales se encuentran en grandes reservas alrededor del mundo. Además, se necesita una cantidad considerablemente menor de reactivos respecto a otros métodos de generación de energía (Tabla 3).

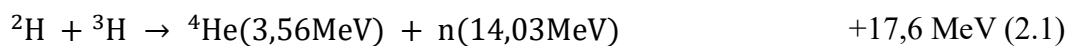
Método	Consumo anual para producir 1000MW eléctricos
Carbón	2700000 ton
Petróleo	1900000 ton
Fisión nuclear	28 ton de U
Fusión nuclear	100kg Deuterio y 150Kg de Tritio

Tabla 3. *Consumo de combustible para diferentes métodos de producción de energía.*
Traducido de [1].

Otra ventaja de la fusión nuclear es su seguridad intrínseca. La reacción de fusión es inherentemente inestable y cualquier interrupción en el suministro eléctrico o perturbación al delicado equilibrio necesario para mantener al plasma, conllevaría a su extinción. Por otro lado, a diferencia de la fisión, no genera desechos nucleares de larga duración ni material que pueda ser atractivo para su proliferación.

Actualmente, el esfuerzo de la investigación y el desarrollo en el campo de la fusión nuclear más importante del mundo es el proyecto ITER, en el cual están directamente involucrados China, Estados Unidos, la Unión europea, Rusia, Corea del Sur, India y Japón. Este megaproyecto tiene como principal objetivo demostrar que las reacciones de fusión pueden producir mayor cantidad de energía que la suministrada para mantener estable al plasma, lo que resultará en una ganancia global de energía. Se espera que los primeros plasmas sean generados en el 2025. No obstante, ITER no tendrá la capacidad de generar de energía eléctrica, pues su fin es poner a punto el *know-how* científico-técnico de los distintos sistemas involucrados. La primera central de fusión nuclear que generará energía eléctrica será DEMO. Se prevé que producirá entre 300 y 500 MW de energía eléctrica y debería entrar en funcionamiento a mediados de siglo.

La reacción nuclear entre Deuterio y Tritio (2.1) es, de las posibles candidatas, aquella que requiere menor energía para que se lleve a cabo.



Para producir suficientes reacciones de fusión, la temperatura del plasma deberá alcanzar entre 100 y 200 millones de grados centígrados. Esto se logrará calentando el plasma mediante bobinas y confinando el mismo para evitar cualquier contacto con las paredes internas del reactor (primera pared). Como productos se obtienen He y neutrones de alta energía. En cuanto a los reactivos necesarios, el Deuterio (D) es un isótopo estable del Hidrógeno y puede ser obtenido del agua de mar, donde si bien se encuentran grandes cantidades, el mismo está muy diluido (33gr D / 1 ton H₂O). Afortunadamente, la tecnología para su separación es bien conocida.

Por otro lado, el Tritio (T) es un isótopo radioactivo del Hidrógeno con vida media de 12,3 años, y es prácticamente inexistente en el planeta Tierra, por lo que su obtención será *in situ*. Es decir, se implementará un ciclo cerrado de Tritio, dentro del cual dicho isótopo del hidrógeno será producido a partir de la interacción de un “material reproductor” alojado en el *blanket* del reactor con los neutrones provenientes de la reacción de fusión.

En futuros reactores de fusión cuyo principal objetivo sea la generación de energía, la función de producción de Tritio estará integrada en el *blanket*. Este sistema funciona también como el principal encargado de conversión de energía térmica. Además, actúa como blindaje con el fin de proteger los componentes adyacentes al reactor de la radiación γ y del flujo neutrónico (Figura 2). El *blanket* está compuesto por “una primera pared” la cual estará en contacto con las excursiones del plasma.

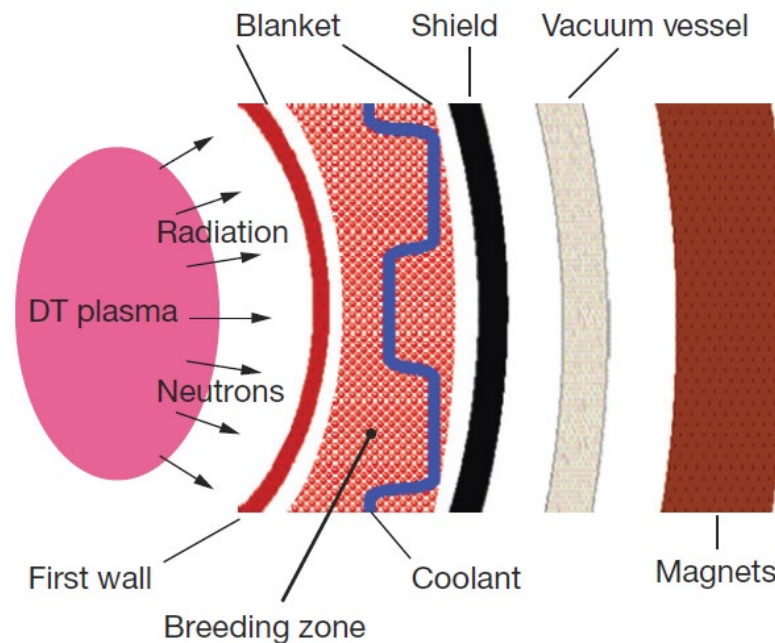


Figura 2. Esquema de sección de la pared de un reactor de fusión por confinamiento magnético. La zona de reproducción de Tritio se encuentra entre la “primera pared” y el blindaje [2].

A fin de implementar un circuito cerrado de Tritio, es mandatorio que la tasa de producción de Tritio sea como mínimo igual a su tasa de consumo, teniendo en cuenta la tasa de decaimiento y posibles pérdidas por desgasado. La producción de tritio requiere que los materiales reproductores se localicen de manera tal que la captura de neutrones provenientes de la reacción de fusión, sea máxima.

La captura efectiva de neutrones para reproducción de tritio requiere el uso de multiplicadores de neutrones en el blanket ya que parte del área expuesta al plasma es usada para el calentamiento, diagnóstico y control del mismo. Los TBR ($TBR = \frac{N^{\circ} \text{ de átomos de Tritio producidos/seg}}{N^{\circ} \text{ de neutrones producidos/seg}}$) previstos para la producción de energía deberán ser entre 1.05 - 1.1.

El Litio es identificado como el único elemento viable para ser utilizado como reproductor de tritio. Esto se debe a la reacción de transmutación dada por el Li expuesto a un flujo de neutrones obteniéndose Tritio y Helio.



Además, el ${}^6\text{Li}$ tiene una alta sección eficaz para la captura neutrónica (Figura 3). La reacción entre un flujo neutrónico y ${}^6\text{Li}$ es exotérmica (2.2), lo que provee una pequeña ganancia de energía. Por otro lado, la reacción con ${}^7\text{Li}$ es endotérmica pero no consume neutrones (2.3). El litio natural contiene 7,42% ${}^6\text{Li}$ y 92,58% ${}^7\text{Li}$. Por lo tanto, mediante el enriquecimiento isotópico la densidad de ${}^6\text{Li}$ puede ser aumentada y llegar a un material que tenga las proporciones de ${}^6\text{Li}$ y ${}^7\text{Li}$ óptimas.

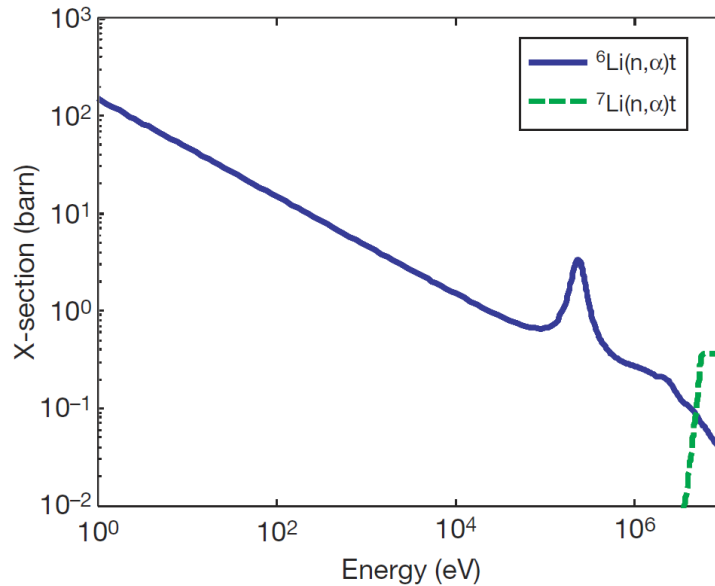


Figura 3. Secciones eficaces de los isotopos ${}^6\text{Li}$ y ${}^7\text{Li}$ [2].

Actualmente existen dos sistemas propuestos de materiales aportantes de Li al *blanket*. En los sistemas líquidos, se utilizan aleaciones eutécticas (estado líquido) como LiPb, FLiBe. Por otro lado, los sistemas sólidos se basan en materiales cerámicos con Li. Los requerimientos básicos para estos son: contener alta densidad de Litio por unidad de

masa, poseer alta estabilidad térmica y mecánica, contar con estabilidad química frente a las corrientes de gases de arrastre, exhibir cierta resistencia a la irradiación, tanto de neutrones, como de radiación α , ya que éstas pueden modificar la morfología del cerámico, afectando la capacidad de reproducción de tritio [3].

Los materiales con mayor relevancia a ser candidatos como reproductores de tritio sólidos son, el Ortosilicato de litio (Li_4SiO_4) y el Titanato de litio (Li_2TiO_3). Estos materiales irán alojados en el *blanket* del reactor en forma de esferas o *pebbles*. La capacidad de reproducción de tritio depende en gran medida del método de conformado de las *pebbles*, así también como de su densidad, grado de porosidad y tamaño de cristalita. Por ejemplo, los parámetros a cumplir por las *pebbles* reportados por Hanada y colaboradores, para el modelo propuesto de blanket SlimCS [4] son: diámetro de pebble entre 0,2 y 2mm, una densidad entre 80 a 85% de la teórica del material y un tamaño de partícula menor a 5 μm .

En este trabajo, se pretende desarrollar un material reproductor de tritio sólido de Titanato de litio. Para ello se sintetizó Li_2TiO_3 mediante una síntesis novedosa, luego se puso a punto un método de conformado de *pebbles* y se caracterizó el material obtenido, tanto su microestructura, composición, densidad, estabilidad térmica en atmósferas reductoras y los efectos de la irradiación de iones He en la microestructura. Finalmente, se utilizarán estos resultados para comprender mediante los mecanismos de liberación de tritio conocidos en la literatura, las cualidades del material obtenido como reproductor de tritio.

2.3. Titanato de Litio

El Titanato de Litio (Li_2TiO_3) es un óxido ternario que posee una estructura cristalina del tipo Li_2SnO_3 . Se la puede representar como un apilamiento de capas de litio, oxígeno, titanio/litio y oxígeno [5]. Esto lleva a un apilamiento del tipo $\text{AB(C,D)BAB(C,D)B}\dots$. La celda unitaria de este compuesto pertenece al sistema cristalino monoclinico y su grupo espacial es C2/c ($n^\circ 15$), además el Z de la celda igual a 8. Las constantes de celda determinadas a partir de difracción de rayos-X de monocristal son $a = 5.0623(5) \text{ \AA}$, $b = 8.7876(9) \text{ \AA}$, $c = 9.7533(15) \text{ \AA}$ y $\beta = 100.212^\circ$. En la Figura 4 se observan dos vistas distintas de la estructura cristalina donde se puede apreciar el apilamiento de capas atómicas descrito anteriormente [6].

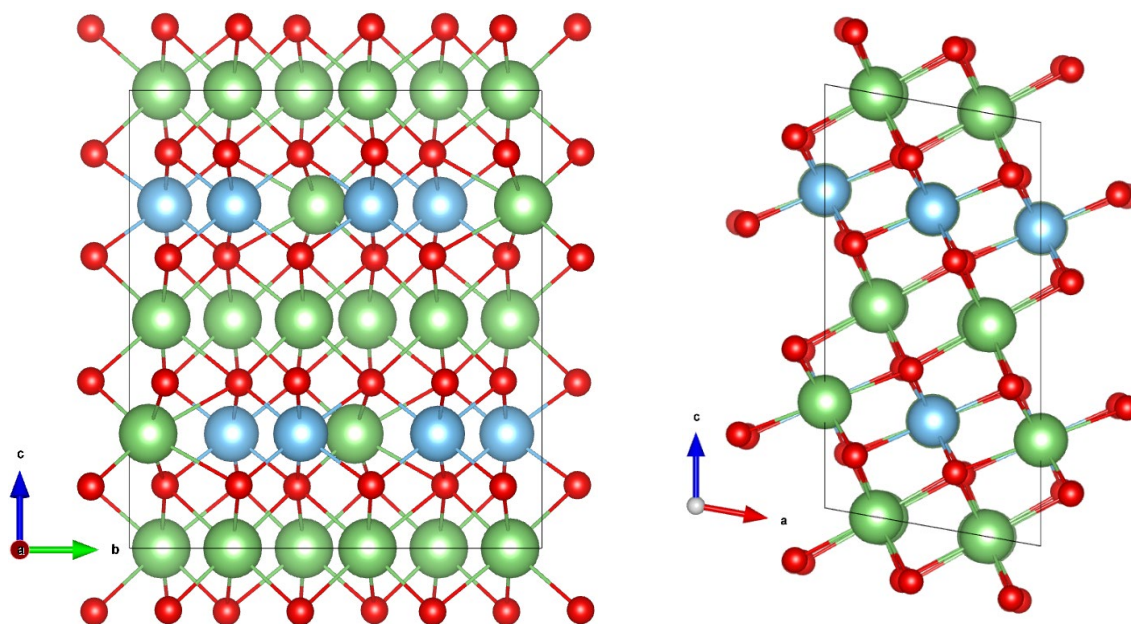


Figura 4. Izquierda, *Vista perpendicular al eje cristalográfico a (dirección [100])*. Derecha, *Vista perpendicular al eje cristalográfico b (dirección [010])*. Esferas rojas = O, esferas azules = Ti, esferas verdes = Li.

Con el fin de comprender mejor la estructura cristalina del Titanato de Litio, en la Figura 5 se muestran los dos tipos de capas existentes en la celda unitaria. Ambas vistas son perpendiculares al eje cristalográfico c (dirección $[001]$). Para los dos tipos de capas, O-Li-Ti-O (Fig. 5 Izq) y O-Li-O (Fig. 5 Der), se puede ver que los dos iones metálicos están coordinados octaédricamente por iones O^{2-} [6].

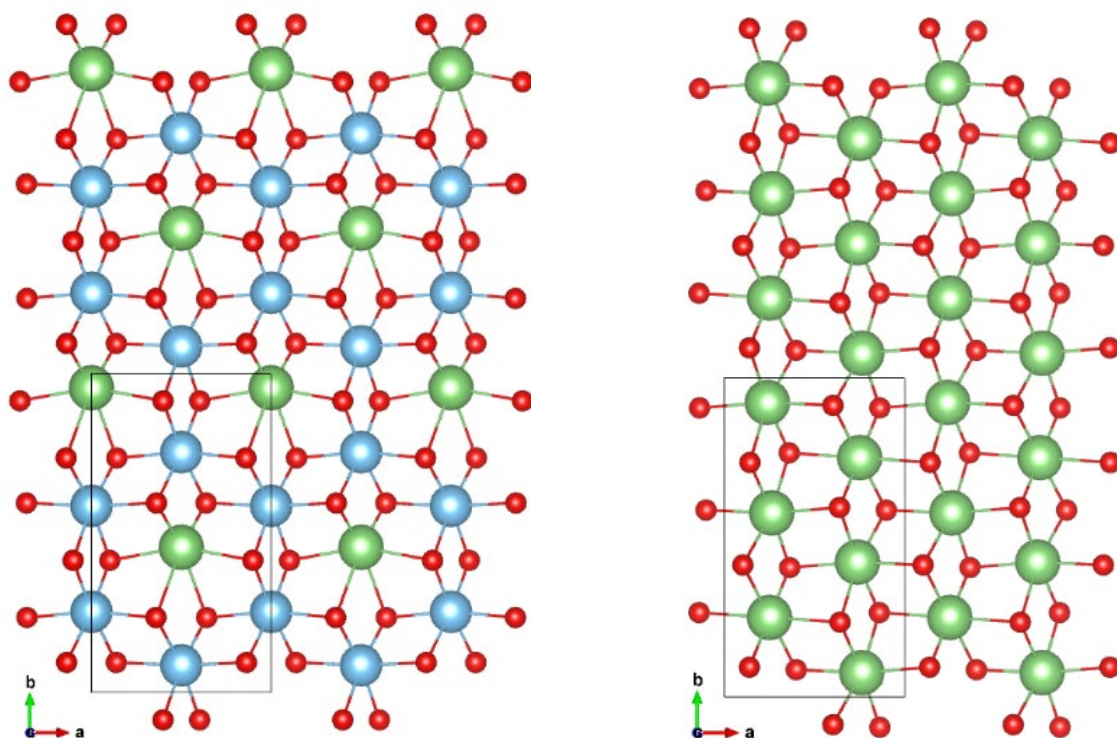


Figura 5. Izquierda, Vista perpendicular al eje cristalográfico c , capa O - Li - Ti - O (dirección $[001]$). Derecha, Vista perpendicular al eje cristalográfico c , capa O - Li - O (dirección $[100]$). Esferas rojas = O, esferas azules = Ti, esferas verdes = Li.

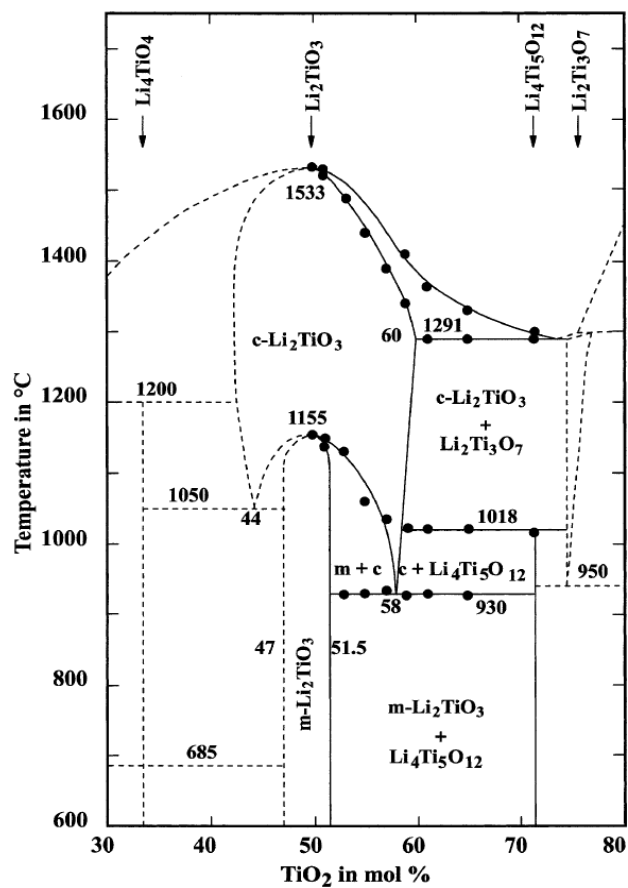


Figura 6. Diagrama de fases pseudo-binario del sistema $\text{Li}_2\text{O} - \text{TiO}_2$ [7].

El sistema $\text{Li}_2\text{O} - \text{TiO}_2$ (Figura 6) está caracterizado por cuatro óxidos ternarios: Li_4TiO_4 , Li_2TiO_3 en tres fases, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, y la fase de alta temperatura $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ la cual sufre una transformación eutectoide a 950°C .

La fase β - Li_2TiO_3 tiene un acotado rango de homogeneidad entre 47 y 51 %mol TiO_2 . La fase α es metaestable y transforma irreversiblemente a β cuando la temperatura es superior a 300°C . La fase de alta temperatura, γ , es cúbica y posee una estructura cristalina del tipo NaCl.

2.4. Alginato de Sodio

Los alginatos son una familia de polisacáridos lineales, conteniendo cantidades variables de ácido β -D-manurónico (M: 1,4- enlace ácido β -D-manopiranosilurónico 4C1) y de ácido α -L-gulurónico (G: 1,4-enlace ácido α -L-gulopiranosilurónico 1C4). Estas unidades se distribuyen en secciones constituyendo homopolímeros tipo bloques G (-GGG-), bloques M (-MMM-) o heteropolímeros en los que los bloques M y G se alternan (-MGMG-) (Figura 7).

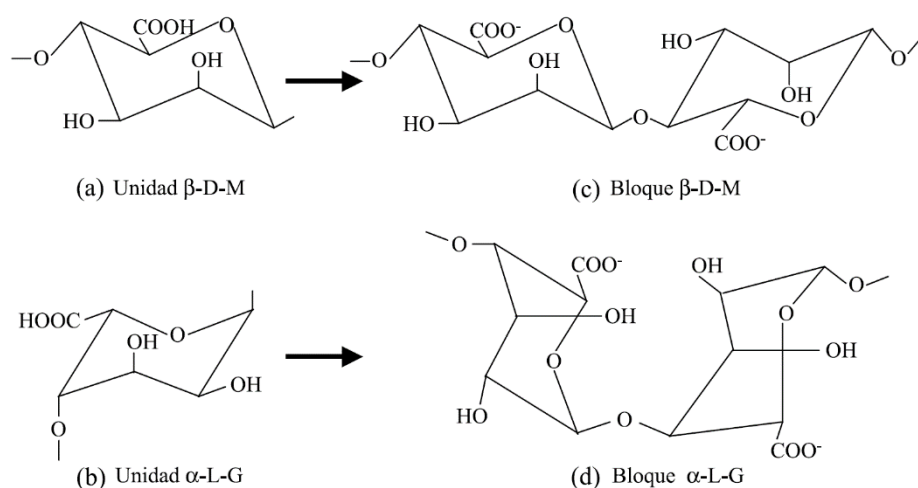


Figura 7. Estructura del alginato, (a) y (b) monosacáridos, ácido β -D-manurónico y ácido α -L-gulurónico, respectivamente, y (c) y (d) unidades que se repiten en cadena [8].

Tanto la distribución de los monómeros en la cadena polimérica como la carga y volumen de los grupos carboxílicos, confieren al gel formado características de flexibilidad o rigidez dependiendo del contenido de gulurónico. Cuando dos cadenas de bloque G se alinean, se forman sitios de coordinación. Debido a la forma de bucles de estas cadenas, existen cavidades entre ellas que tienen el tamaño adecuado para acomodar al ion calcio (o cualquier catión divalente) y además están revestidas con grupos carboxílicos y otros átomos de oxígeno electronegativos. Después de la adición de iones de calcio (2.4), el alginato de sodio- sufre cambios conformacionales, dando lugar al modelo de gelificación del alginato conocido como “egg box” (Figura 7).



Esto se basa en la dimerización de la cadena y, finalmente, en la mayor agregación de los dímeros. Se encontró que la fuerza de los geles de alginato depende del número de

enlaces cruzados formados, del tipo de reticulación iónica, de la longitud y la rigidez de los bloques entre los enlaces [9].

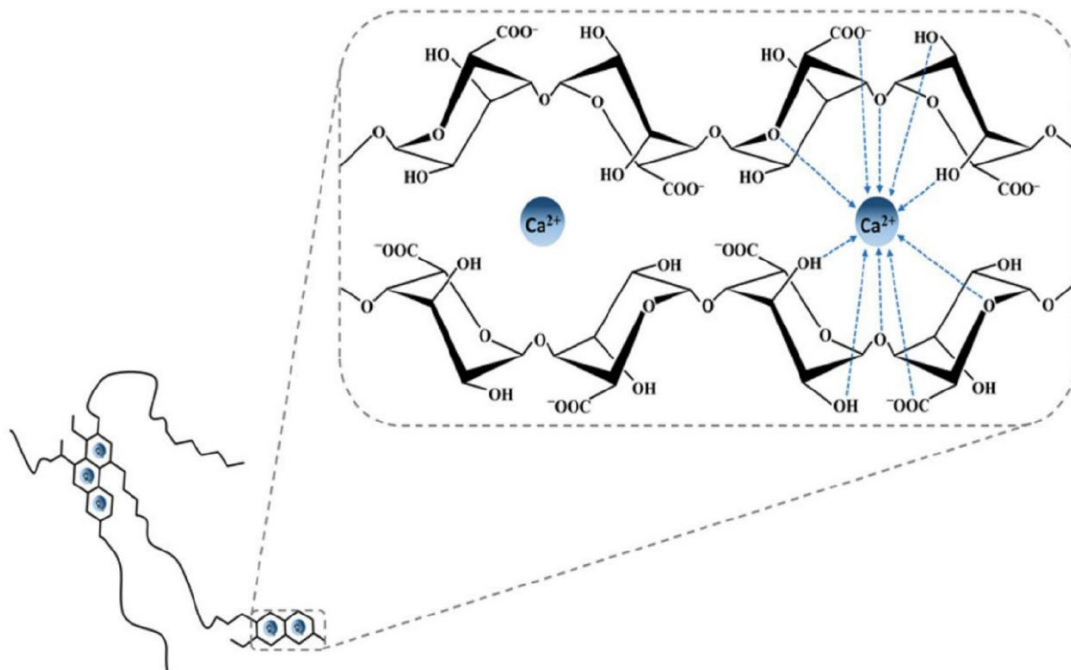
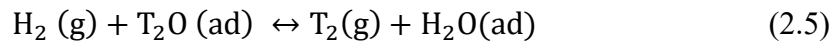


Figura 8. Modelo "egg box" representando las interacciones entre los bloques-G y los iones de Calcio [10].

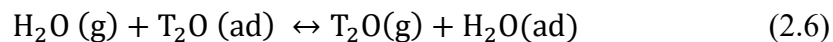
2.5. Mecanismo de liberación de tritio

El mecanismo de liberación de tritio está compuesto por una serie de procesos que involucran tanto la difusión del tritio en el grano como reacciones en la superficie de las *pebbles*. Los procesos que contribuyen a la liberación del tritio desde el material reproductor son:

- Adsorción y desorción del tritio en la superficie (**Adsorción/desorción**).
- Difusión de los átomos de tritio a través de los granos del material reproductor (**Difusión T**)
- Intercambio isotópico entre el H_2 (g) en el gas de arrastre y el tritio ubicado en la superficie de grano (**Reacción de intercambio isotópico 1**)(2.5).



- Intercambio isotópico entre el vapor de agua, H_2O , en el gas de arrastre y el tritio ubicado en la superficie de grano (**Reacción de intercambio isotópico 2**)(2.6).



- Formación de agua cuando el H_2 es utilizado como gas de arrastre en el *blanket* (**Reacción de formación de agua**).
- Evaporación del Li debido a las altas temperaturas en el *blanket* (Evaporación de litio).

En la figura 9 se ilustran los mecanismos arriba mencionados. No obstante, se considera que el paso determinante en la liberación de tritio es la difusión del mismo en los granos del reproductor. Es por esto, que uno de los requerimientos fundamentales para estos materiales es el bajo tamaño de grano o cristalita. [11]

Por otro lado, se espera que conforme aumente la cantidad de T producida, aumente también la densidad de vacancias de Li (debido a que Li transmuta a T). Se estudiaron mediante DFT las barreras energéticas del atrapamiento del T producido en estas vacancias y las energías necesarias para provocar la difusión del T en estas condiciones. La conclusión es que a medida que aumente el *burn up* de las pebbles, aumente la retención de T, lo que impondrá la vida útil del material reproductor de tritio [12].

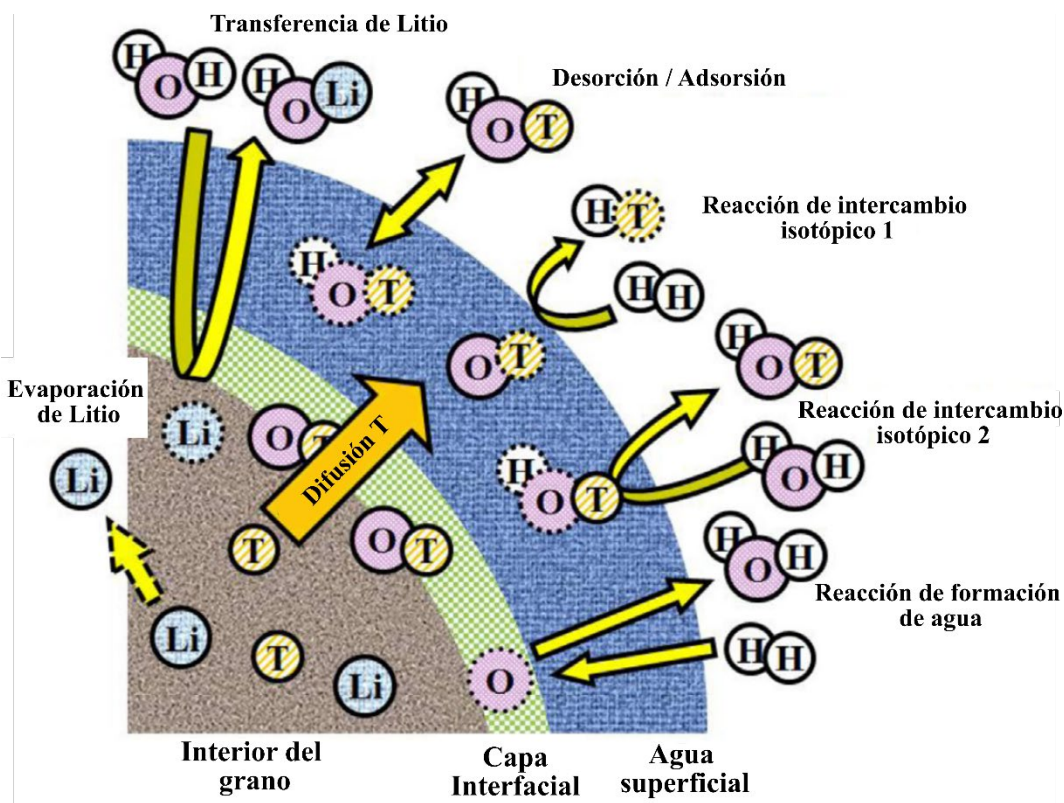


Figura 9. Mecanismos propuestos para la liberación del tritio en un material reproductor sólido. Traducido de [12].

2.6. Referencias

- [1] J. Ongena, G. Van Oost. Energy for Future Centuries: Prospects for Fusion. *Fusion Science and Technology* 3-16 (2017).
- [2] Konings, Rudy J.M. *Comprehensive Nuclear Materials*. 10.1016/B978-0-08-056033-5.90001-6 (2012).
- [3] M.H.H. Kolb. Tritium breeder materials. KIT – University of the State of Baden-Wuerttemberg and National Research Center of the Helmholtz Association.
- [4] T. Hanada, M. Nishikawa, T. Kanazawa, H. Yamasaki, N. Yamashita, S. Fukada, *Journal of Nuclear Materials*. 417 (2011) 735–738.
- [5] K. Kataoka, Y. Takahashi, N. Kijima, H. Nagai, J. Akimoto, Y. Idemoto, K. Ohshima. Crystal growth and structure refinement of monoclinic Li_2TiO_3 . *Materials Research Bulletin*. 44 (2009) 168–172.
- [6] A. Buljan, P. Luis. Posibles sitios de ocupación para el tritio en el titanato de litio: un estudio DFT periódico. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, vol. 1, núm. 2, 2010, pp. 37-46.
- [7] H. Kleykamp. Phase equilibria in the Li - Ti - O system and physical properties of Li_2TiO_3 . *Fusion Engineering and Design* 61- 62 (2002). 361-366.
- [8] Santacruz Isabel. Nuevas aplicaciones de los alginatos en el conformado cerámico. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. Febrero 2011.
- [9] G. C. Avendaño - Romero, A. López - Malo y E. Palou. *Propiedades del alginato y aplicaciones en alimentos*. Temas Selectos de Ingeniería de Alimentos 7 - 1 (2013): 87 – 96.
- [10] G. Auriemma, P. Russo, P. Gaudio, C A. García-González, M. Landín, P. Aquino. *Technologies and Formulation Design of Polysaccharide-Based Hydrogels for Drug Delivery*. Molecules, MDPI.

- [11] T. Kinjo, M. Nishikawa, M. Enoeda, S. Fukada. Tritium diffusivity in crystal grain of Li_2TiO_3 and tritium release behavior under several purge gas conditions. *Fusion Engineering and Design* 83 (2008) 580–587.

- [12] Kamal N. Goswami and Samuel T. Murphy. Influence of Lithium Vacancy Defects on Tritium Diffusion in $\beta - \text{Li}_2\text{TiO}_3$. *J. Phys. Chem. C* 2020, 124, 12286–12294.

3. Materiales y métodos

A continuación, se describirán las técnicas empleadas, tanto para sintetizar el Titanato de Litio, como para caracterizar las *pebbles* obtenidas en relación a su densidad, morfología, tamaño y forma, estabilidad química en atmósferas reductoras y efectos de la irradiación de iones de He.

3.1. Síntesis del Titanato de Litio

La molienda mecánica es una técnica de procesamiento que permite la producción de materiales homogéneos en forma de polvos. Las variables más importantes en la molienda mecánica son: el material de la cámara y de las bolas; la masa, la cantidad de bolas y su relación con la masa de la muestra; el tiempo y velocidad de molienda (RPM); la atmósfera de molienda. En este caso, la etapa de molienda permite homogeneizar la mezcla de reactivos y disminuir el tamaño de partícula. Esto aumenta el área de contacto entre partículas, lo que favorecerá luego la reacción en estado sólido.

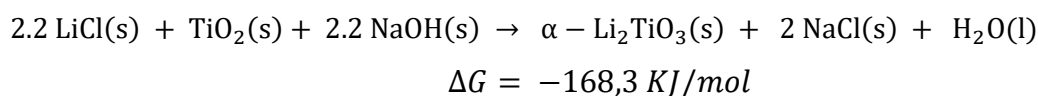
A fin de obtener Li_2TiO_3 se procedió a realizar la síntesis desarrollada en el grupo [1]. La misma consiste en una reacción en estado sólido que tiene la ventaja de no requerir solventes ni temperaturas tan elevadas como otras síntesis *SSR* (*Solid State Reaction*), debido al uso de medios mecánicos (molienda, en este caso). Además, posee la ventaja de no generar residuos y evita el uso de reactivos de alto costo. Durante la etapa de molienda mecánica y el posterior tratamiento térmico, se produce la reacción requerida para producir titanato de litio con tamaño de grano pequeño (aprox 100 nm). La síntesis propuesta resulta novedosa debido al uso de LiCl, TiO_2 y NaOH como reactivos, a diferencia de otras síntesis de Li_2TiO_3 [2, 3] (Tabla 1).

Nombre	Fórmula química	Especificaciones
Hidróxido de Sodio	NaOH	Marca: Biopack Pureza: $\geq 97,0\%$ CAS [1310-73-2]
Oxido de Titanio (IV)	TiO ₂	Marca: Sigma-Aldrich Pureza: $\geq 99,5\%$ CAS [13463-67-7]
Cloruro de Litio	LiCl	Marca: Biopack Pureza: $\geq 99,5\%$ CAS [7447-41-8]

Tabla 1. *Reactivos químicos utilizados para la síntesis de Li₂TiO₃.*

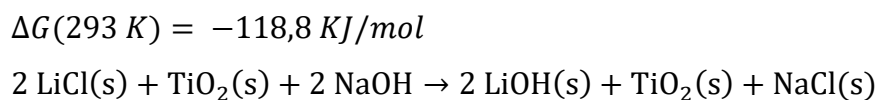
En primera instancia se sintetizó el material Li₂TiO₃ a partir del método reportado por Carbajal y colaboradores [1]. Al emplear cantidades estequiométricas, en [1] se obtuvieron titanatos no estequiométricos, con una menor relación Li/Ti. Es por eso, que se planteó agregar un 10% de exceso de LiCl.

A continuación, se presenta la reacción general de la síntesis (3.1):

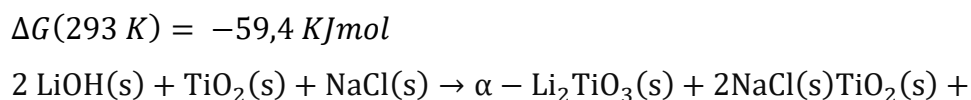


En [1], se comprobó que la reacción 3.1 sucede en dos etapas:

Reacción 3.2



Reacción 3.3



En la Figura 1 se observa un diagrama de flujo con los pasos seguidos para sintetizar titanato de litio. En primer lugar, se pesaron las masas de reactivos calculadas para obtener un gramo de titanato de litio. Se colocaron en una cámara de molienda de acero inoxidable, junto con 8 bolas del mismo material (cada una con una masa igual a 16 g, manteniendo una relación $m_{\text{bolas}}/m_{\text{reactivos}} = 53$). Se realizó una molienda durante 15 minutos (3 etapas de 5 minutos con cambio de giro), a 400 RPM en un molino de bolas planetario (Fritsch-Pulverisette P6).

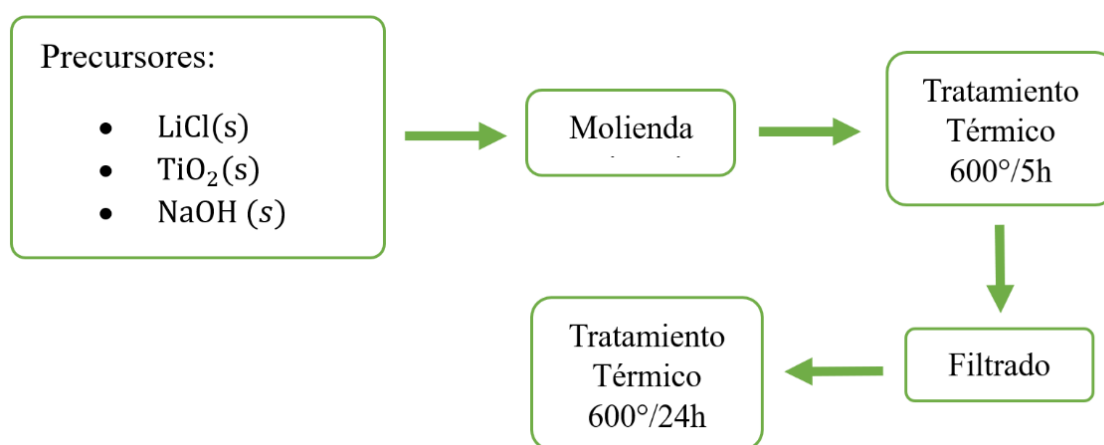


Figura 1. *Procedimiento de síntesis de $\text{Li}_2\text{TiO}_3 \beta$ (monoclínico)*

Luego, el polvo se vertió en un crisol de alúmina y se sometió a un primer tratamiento térmico a 600 °C durante 5 horas. Posteriormente la muestra se lavó y se filtró. Para llevar a cabo la etapa de lavado, el polvo obtenido luego de la síntesis (reacción 3.1) se mezcló con agua destilada para disolver y separar el NaCl en solución acuosa. El Li_2TiO_3 permaneció en estado sólido como precipitado, por ser insoluble en agua. Se realizó la filtración de esta mezcla utilizando un Büchner. El polvo colectado se llevó estufa a 90 °C durante una hora con el objetivo de facilitar su recuperación. El material obtenido se colocó en un crisol de alúmina y se llevó a una mufla donde se realizó un segundo tratamiento térmico (600 °C durante 24 horas). Con este tratamiento térmico se buscó promover la transformación de fase de $\alpha - \text{Li}_2\text{TiO}_3$ (cúbica) a $\beta - \text{Li}_2\text{TiO}_3$ (monoclínica).

3.2. Conformado de pebbles

Se realizó una amplia búsqueda bibliográfica sobre distintos métodos de conformado de *pebbles* a partir de polvo de titanato de litio, con el objetivo de seleccionar uno de ellos y llevarlo a cabo en el laboratorio. Basado en esto, se confeccionó una tabla a modo de resumen de los métodos más utilizados y sus principales características (Tabla 2).

Nombre	Fórmula química	Especificaciones
Cloruro de Calcio	CaCl_2	Marca: Biopack
		Pureza: $\geq 93,0\%$
		CAS [10043-52-4]
Alginato de Sodio	$(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6\text{Na})_n$	Marca: -
		Pureza: $\geq 99,8\%$
		CAS [9005-38-3]

Tabla 3. *Reactivos químicos utilizados para el proceso de conformado de pebbles.*

Como se observa en la Tabla 3, diferentes métodos de conformado han sido probados para obtener *pebbles* de titanato de litio (referencias citadas en la tabla). Entre ellos dry-rolling; combinación de extrusión, esferoidización y sinterizado; procesos empleando vía húmeda y moldeado por goteo ("drip casting"). En dicha tabla, se listan además las principales características de cada método. Considerando las mismas, se decidió continuar los trabajos de conformado de las *pebbles* con el método *Drip Casting* [3]. Este método tiene características generales similares al método *Wet Process*: es sencillo y factible para producir grandes cantidades; además, los reactivos necesarios no son costosos y se encontraban disponibles en el laboratorio. En particular el Alginato de Sodio, es de interés por ser un reactivo que proviene de fuentes vegetales.

Método	Insumos	Etapas críticas	Parámetros obtenidos	Observaciones
Dry – Rolling [4]	- Polvo de Li_2TiO_3 - Alcohol - Polivinílico (PVA) 3% (como aglutinante)	Síntesis de Li_2TiO_3: Hidrotermal 1. Mezcla de Li_2TiO_3 + PVA 3% 2. Extrusión, mediante una jeringa sin aguja, para obtener una tira. 3. Se divide esa tira en partículas. 4. Se hacen rodar las partículas en el molino a bolas. 5. Calcinación (500°C), se remueve aglutinante. 6. Sinterizado (850°C 3h).	• $\phi_{obtenido} = 1,0 - 1,2mm$ • Esfericidad = 1,08 • $\delta = 81\%TD$ • TG = 0,82μm	• Método sencillo. • Potencialmente gran volumen de producción. • Utiliza baja cantidad de reactivos. • Tamaño de pebble difícil de controlar durante etapa de roleo. • Método de fabricación de pebbles completamente mecánico.
Extrusion Spherodization Sintering [5]	- Polvo de Li_2TiO_3 - Alcohol Polivinílico (PVA) - Metanol	Síntesis de Li_2TiO_3: Reacción en estado solido 1. Molienda del polvo en molino de bolas planetario. 2. Se agrega pequeña cantidad de metanol, formando una pasta. 3. Calentamiento 750°C en 2h y mantención 6h. 4. Agregado pequeña cantidad de PVA formando una pasta. 5. Extrusión 6. Las tiras extrudadas son ingresadas en un esferoidizador. 7. Las pebbles esféricas son secadas en un secador de lecho fluido a 100°C. 8. Sinterizado (900°C 6h).	• $\phi_{obtenido} = 0,8 - 1,5mm$ • Esfericidad = 1,0 – 1,06 • $\delta = 85 - 90\%TD$ • TG = 1 – 6μm	• Alta esfericidad. • Alta densidad teórica. • Proceso de síntesis y fabricación escalable • No genera residuos. • Método de fabricación de pebbles completamente mecánico.
Wet Process [6]	- Polvo de Li_2TiO_3 - Alcohol Polivinílico (PVA) - Glicerina - Ácido Borico	Síntesis de Li_2TiO_3: Reacción en estado solido 1. Mezcla de Li_2TiO_3 + PVA. 2. Se dosifica y se vierte en glicerina + Ácido bórico. 3. Las pebbles verdes se secan al aire. 4. Sinterizado (1200°C 3h).	• $\phi_{obtenido} = 1,52mm$ • Esfericidad < 1,03 • δ = No informado • TG = 10μm • Porosidad abierta = 10%	• Alta esfericidad. • Microestructura uniforme • Baja cantidad de etapas de fabricación. • Variedad de insumos necesarios. • Alto tamaño de grano obtenido
Drip Casting [7]	- Polvo de Li_2TiO_3 - Alginato de Sodio - Cloruro de Calcio	Síntesis de Li_2TiO_3: Reacción en estado solido 1. Se realiza una suspensión con 20% wt. De Li_2TiO_3 en agua. 2. Se realiza una solución de Alginato de sodio 3% wt. 3. Ambos preparados se mezclan, obteniendo el <i>slurry</i>. 4. Se dispensan gotas de <i>slurry</i> en una solución 5% wt de $CaCl_2$ 5. Luego del tiempo de endurecimiento, se retiran las <i>pebbles</i>. 6. Se secan a 40°C durante 4h. 7. Sinterizado (900°C 10h).	• $\phi_{obtenido} = 1mm$ • Esfericidad (R_{MAX} vs R_{MIN}) = 1.8% • δ = No informado • TG = 2,3μm	• Alta esfericidad. • Microestructura uniforme. • Insumos de bajo coste. • Alginato de sodio es un compuesto de origen vegetal, bajo impacto ambiental. • Bajo tamaño de grano.

Tabla 3. Resumen de distintos métodos de conformado de pebbles en la bibliografía

El método *Drip Casting* se basa en preparar un *slurry* que contiene la suspensión del titanato de litio y un aglomerante (alginato de sodio en este caso) el cual se gotea sobre una solución de CaCl_2 . El endurecimiento se da producto del intercambio iónico entre el alginato de sodio y los cationes Ca^{2+} de la solución de cloruro de calcio. Los pasos para obtener *pebbles* a partir del polvo de Li_2TiO_3 se muestra en forma esquemática en la Figura 2.

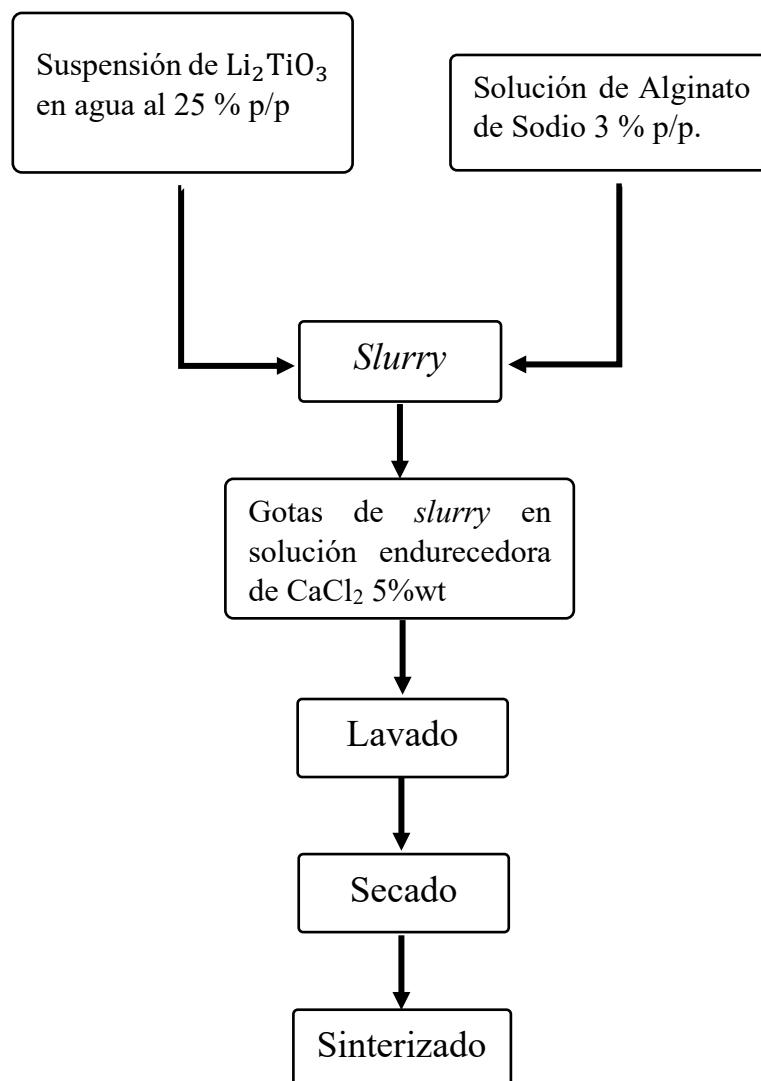


Figura 2. Procedimiento de obtención de *pebbles* seguido.

Con el fin de elaborar el slurry, primero se introdujo el polvo de Li_2TiO_3 en una cámara de molienda de acero inoxidable con 4 bolas y 3 ml de agua destilada. La molienda mecánica se llevó a cabo a 400RPM durante 15 minutos con cambio de sentido cada 5 minutos. El objetivo de la molienda fue formar una suspensión acuosa. Por otro lado, se

realizó una solución de alginato de sodio 3 % p/p. Posteriormente se mezcló la suspensión con la solución de alginato utilizando un agitador magnético. Se agitó durante 30 min para que la mezcla resulte homogénea, obteniéndose como producto el *slurry* buscado. Paso seguido, se introdujo el *slurry* en una jeringa con aguja hipodérmica y se procedió a gotear el *slurry* sobre una solución endurecedora de CaCl_2 5 % p/p utilizando un agitador mecánico. La agitación constante durante el proceso de conformado permitió mantener homogénea la concentración de la solución endurecedora y evitar la aglomeración de las *pebbles* recién formadas. Se dejó endurecer las *pebbles* durante 2 hs en la solución. Pasado ese tiempo se recuperaron las mismas mediante un tamiz. Se lavaron con agua destilada con el objetivo de arrastrar el exceso de solución CaCl_2 . A continuación, se procedió a secar las *pebbles* en una estufa a 40 °C durante 4 hs.

Una vez que las *pebbles* fueron secadas, se realizó el sinterizado de las mismas. Se eligieron dos temperaturas de sinterizado (900 °C y 1100 °C) a fin de caracterizar las diferencias microestructurales, mecánicas y de estabilidad de las *pebbles*. El objetivo del sinterizado es el de consolidar y unir las partículas de polvo, densificando los materiales.

A fin de optimizar la reproducibilidad del método de conformado, se utilizó una bomba de infusión a jeringa PC11UBT, la cual permite el uso simultáneo de hasta dos jeringas de máximo 60 ml cada una. En este caso se utilizó una jeringa de 10 ml junto a una aguja hipodérmica 21G, la cual fue curvada en un ángulo de 90° para utilizar la infusora en posición horizontal. Además, se programó la infusora para que inyecte el *slurry* a un caudal de 100 ml/hora.

3.3. Caracterización

3.3.1. Difracción de rayos X – DRX

Es una técnica de uso extendido en relación a la caracterización de materiales. Permite conocer información acerca de la estructura cristalográfica de las fases cristalinas que se encuentran en la muestra, también se pueden diferenciar fases, calcular tamaño de grano cristalográfico y determinar la proporción de cada fase, entre otras características del material. El fundamento de la técnica se basa en el fenómeno de dispersión del haz de rayos X incidente debido a la interacción de éste con la muestra, y en la interferencia constructiva dada por la Ley de Bragg (1):

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta \quad (1)$$

Donde n es un numero entero, λ es la longitud de onda del haz incidente, d_{hkl} es la distancia entre planos de índices hkl, y θ es el ángulo entre le haz incidente y el haz difractado. [8]

La caracterización por rayos X en este caso se llevó a cabo en un difractómetro Bruker D8 Advance, perteneciente al Departamento de Fisicoquímica de Materiales del Centro Atómico Bariloche, en el rango 20° a 80° de 2θ , con un slit de divergencia 0,6mm y un paso de $0,02^\circ$, con radiación $\text{CuK}\alpha$. En todos los casos, se llevó la muestra a un estado de polvo fino y homogéneo, a fin de garantizar aleatoriedad en la orientación de los granos cristalográficos y asegurando que haya suficiente cantidad de planos cumpliendo la ley de Bragg. Las muestras de polvo se prepararon sobre un portamuestra de vidrio esmerilado, además, se formó una superficie plana y homogénea de polvo. Los difractogramas se analizaron usando la base de datos de fases cristalinas ICSD en el programa HighScore Plus Version 3.0.

3.3.1.1. Análisis Microestructural

Los cambios en la microestructura de un material se ven reflejados en el ancho de los picos de difracción. Las principales causas de ensanchamiento de picos pueden ser: la disminución del tamaño de cristalita y, el aumento de las deformaciones por tensiones residuales. Por encima de $1\mu\text{m}$ y/o en ausencia de deformaciones, el valor del ancho de pico adquiere un valor mínimo, el cual es propio de la óptica del difractómetro y que se denomina ancho instrumental. [9]

En este trabajo, se utilizará el ancho del pico a mitad de altura FWHM para caracterizar el ancho de pico. Para calcular el ancho del pico asociado al tamaño de grano, y cuando solo se tome en cuenta este fenómeno (es decir, se considere al material sin tensiones residuales), se utiliza la fórmula de Scherrer (2):

$$\beta_{hkl_{grano}} = \frac{k \cdot \lambda}{D_{hkl} \cdot \cos\theta} \quad (2)$$

En la que $\beta_{hkl_{grano}}$ es el ancho del pico (radianes) asociado a los planos cristalográficos (hkl), λ es la longitud de onda de la radiación X, D_{hkl} es el tamaño de cristalita o grano promedio en la dirección [hkl], es decir una dirección perpendicular a los planos (hkl), θ la posición angular del pico y k el factor de forma del grano (en general, $k=0,9$).

3.3.2. Microscopia electrónica de barrido con análisis dispersivo de energía (SEM -EDS)

El microscopio electrónico de barrido utiliza electrones en lugar de luz para formar una imagen. Para lograrlo, se cuenta con un filamento que emite electrones y con distintos detectores que recogen los electrones generados de la interacción de la muestra con el haz incidente a fin de formar una imagen de la superficie de la muestra.

Electrones secundarios: son electrones que han sido dispersados inelásticamente por la interacción de los electrones del haz incidente con la muestra. Están caracterizados por una energía baja, del orden de los 20-50 eV. Dada esta baja energía, sólo pueden llegar a la superficie los originados en una pequeña zona contigua a la superficie de la muestra. Las pequeñas dimensiones de esta zona son las que permiten obtener las imágenes de máxima resolución.

Electrones retrodispersados: son los electrones del haz incidente que han sido dispersados en forma elástica por los átomos de la muestra. Su energía es próxima a la del haz incidente: 10-30 keV. Se originan en zonas más profundas del volumen de interacción y la resolución espacial de las imágenes correspondientes es peor. Pero dada la fuerte dependencia de la emisión de electrones retrodifundidos con el número atómico Z , este modo de visualización permite detectar variaciones de la composición en distintos puntos de la muestra analizada. Zonas de mayor número atómico son más eficientes en la emisión de electrones retrodifundidos y aparecen por lo tanto más brillantes en la imagen.

El análisis de los rayos X característicos emitidos por una muestra alcanzada por el haz de electrones de alta energía de un microscopio electrónico de barrido o una microsonda electrónica permite la identificación de los elementos que componen dicha muestra.

La identificación de estos elementos presentes se basa en la determinación de las energías o de las longitudes de onda de los fotones X característicos emitidos. Ambas magnitudes caracterizan unívocamente la radiación emitida por los elementos presentes en la muestra y están relacionadas por la expresión clásica (3):

$$E(KeV) = \frac{12.398}{\lambda(\text{\AA})} \quad (3)$$

En el caso del Análisis Dispersivo en Energía (EDS - *Energy Dispersive Spectroscopy*) los rayos X característicos emitidos por la muestra son detectados por un sistema que produce pulsos de altura proporcional a la energía de cada fotón incidente. Estos pulsos electrónicos son luego procesados por un analizador multicanal, y finalmente visualizados en un espectro que grafica la cantidad de pulsos en función de la energía característica de cada pulso. De esta manera, con el sistema dispersivo en energía, se pueden identificar rápidamente los elementos presentes en una muestra si su concentración es superior a ≈ 1 %. El sistema EDS tiene una mejor eficiencia de colección de fotones X, permite la colección simultánea de todos los elementos presentes y es muy fácil de adosar a un microscopio electrónico de barrido. [10]

El microscopio utilizado fue un SEM-FIB, Zeiss, Crossbeam 340, con EDS, a cargo del Departamento Fisicoquímica de Materiales y perteneciente a la Gerencia de Investigación Aplicada. La preparación de las muestras se realizó distribuyendo el polvo o las *pebbles* sobre una cinta adhesiva conductora. Dado que las muestras de SEM tienen que ser conductoras, y se recubrieron con una capa de oro mediante una técnica de *sputtering*.

3.3.3. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica espectroscópica empleada para el análisis cuantitativo de prácticamente cualquier material, ya sea orgánico o inorgánico. Sus principales ventajas radican en que no es necesaria ninguna preparación de la muestra a estudiar y que se trata de un proceso no destructivo.

El fundamento físico de la técnica está basado en el efecto Raman (físico indio que descubrió el efecto que lleva su nombre) el cual consiste en la dispersión inelástica de una fracción de la luz incidente en la muestra, la cual sufre entonces un cambio de frecuencia debido al intercambio de energía con la materia en dicha colisión, según la ecuación de energía de los fotones:

$$\Delta E = h\Delta\nu \quad (4)$$

donde h es la constante de Planck y ν la frecuencia de la luz incidente.

El procedimiento de medida es el siguiente: un haz de luz monocromático, de frecuencia ν_0 , incide sobre la muestra, dispersándose de manera elástica (dispersión Rayleigh) en su mayor parte, pero existiendo una cantidad de luz que ha sido dispersada inelásticamente, y por tanto presenta un cambio en su frecuencia. Estos cambios en la frecuencia son característicos de la naturaleza química y del estado físico de la muestra, y por tanto son los datos que permiten identificar distintos compuestos y características moleculares.

Microscópicamente, este efecto se puede describir como una excitación de la nube electrónica de la molécula debido a la interacción con el fotón incidente. Este provoca que la excitación de la molécula a un estado excitado virtual, luego emite otro fotón con el objetivo de regresar al estado fundamental. Sin embargo, si el choque ha sido inelástico y se ha perdido o ganado energía, la molécula no volverá exactamente al mismo estado, sino que se encontrará en un estado rotacional o vibracional distinto de la inicial. La diferencia de energía entre estos estados es lo que modifica la frecuencia del fotón emitido (4).

El procedimiento de medida es el siguiente: un haz de luz monocromático, de frecuencia ν_0 , incide sobre la muestra, dispersándose de manera elástica (dispersión Rayleigh) en su mayor parte, pero existiendo una cantidad de luz que ha sido dispersada inelásticamente, y por tanto presenta un cambio en su frecuencia. Estos cambios en la frecuencia son característicos de la naturaleza química y del estado físico de la muestra, y por tanto son los datos que permiten identificar distintos compuestos y características moleculares.

Microscópicamente, este efecto se puede describir como una excitación de la nube electrónica de la molécula debido a la interacción con el fotón incidente. Este provoca que la excitación de la molécula a un estado excitado virtual, luego emite otro fotón con el objetivo de regresar al estado fundamental. Sin embargo, si el choque ha sido inelástico

y se ha perdido o ganado energía, la molécula no volverá exactamente al mismo estado, sino que se encontrará en un estado rotacional o vibracional distinto de la inicial. La diferencia de energía entre estos estados es lo que modifica la frecuencia del fotón emitido (según la ecuación 1). [11]

Mediante espectroscopia Raman se obtuvo información estructural del material antes y después de diferentes tratamientos (atmósfera reductora e implantación de iones). Para ello empleó un microscopio confocal (microscopio LabRAM HR Evolution Raman) perteneciente al Laboratorio de Fotónica y Foelectrónica). Las pebbles fueron directamente montadas sobre un porta objetos, y los espectros fueron colectados a temperatura ambiente utilizando una longitud de onda láser de 514 nm.

3.3.4. Determinación de densidad de pebbles mediante método óptico

Con el fin de determinar la densidad obtenida en las *pebbles* sintetizadas, se recurrió a un método óptico. El mismo consiste en hallar el volumen de una *pebble* mediante un microscopio digital USB. Se utilizó la regla de referencia provista con el equipo a fin de calibrarlo. Debido a que las *pebbles* obtenidas distan de ser esféricas, su forma se termina asemejando a un elipsoide

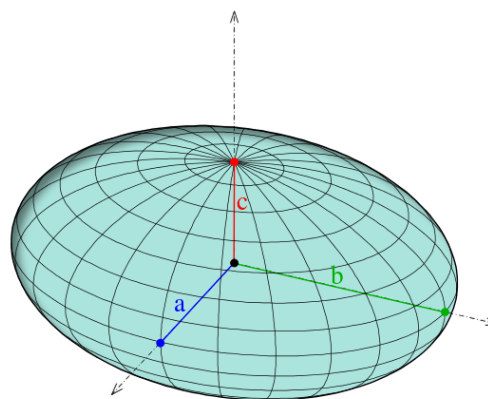


Figura 3. *Elipsoide*

(Figura 3), se midieron las tres distancias a, b y c . Se eligió una cantidad de *pebbles* para hacer una estadística y se obtuvo su volumen. Finalmente, se pesan en una balanza las *pebbles* previamente medidas. Con estos dos valores, se calcula la densidad de *pebble* obtenida como un porcentaje de la densidad teórica del Titanato de Litio ($3,415 \text{ g/cm}^3$). [12]. La esfericidad se calcula como el radio mayor dividido el radio menor, cuanto más cerca de 1 se encuentra el valor de esfericidad, mayor similitud con una esfera perfecta.

3.3.5. Ensayo de compresión

El ensayo de compresión se llevó a cabo en una máquina electromecánica Instron 5567 (perteneciente al Grupo Física de Metales del Centro Atómico Bariloche), con una capacidad de carga máxima 30kN. La celda de carga utilizada fue 2525 Series Drop-Through Static load Cell (1kN). El ensayo se realizó sobre una *pebble* a la vez. A fin de obtener un valor promedio, se realizaron cinco pruebas a cinco *pebbles* distintas para cada temperatura de sinterizado. Debido a la naturaleza cerámica del material, se consideró la fuerza máxima de compresión a aquella para la cual se observó el primer evento en el gráfico de fuerza de compresión vs desplazamiento, ya que se considera a éste como la pérdida de integridad estructural de la *pebble*.

3.3.6. Reducción a Temperatura Programada (TPR)

La reducción a temperatura programada es una técnica ampliamente utilizada en la caracterización química de materiales sólidos que contienen alguna especie reducible. Esta técnica se basa en la reducción de un sólido por una fase gaseosa mientras se cambia la temperatura en forma predeterminada.

Para evaluar la estabilidad de las *pebbles* obtenidas en atmósfera reductora a alta temperatura se realizó una reducción a temperatura programada. La medición se realiza determinando la diferencia entre la conductividad de los gases (por un lado, la mezcla reductora ingresante como referencia, y por el otro, la mezcla pasante “a través” de la muestra). En el caso de que se produzca una reacción de reducción en la muestra, esto se verá reflejado en una variación en la conductividad del gas de salida.

El método de TPR brinda información cuantitativa de la reducibilidad de los óxidos superficiales de la muestra. Un perfil típico de TPR consiste en una serie de picos, cada uno de los cuales representa un evento de reducción de algún compuesto químico en la muestra. [13]

Los ensayos de reducción a temperatura programada se realizaron en un equipo

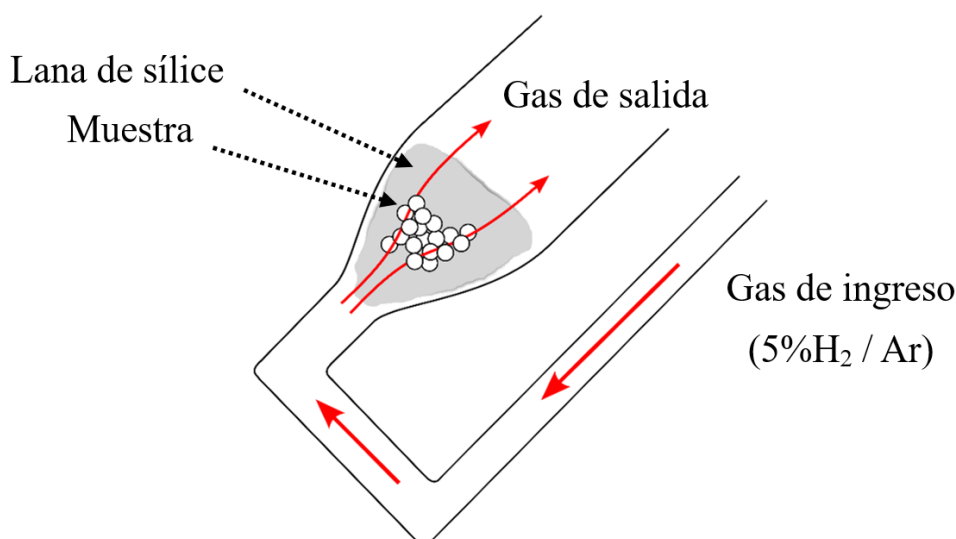


Figura 4. Preparación de la muestra en el tubo en “U”

AutoChem II (Micromeritics) con un reactor tubular de cuarzo (Figura 4). Antes de la etapa de reducción propiamente dicha, se realizó una oxidación de la muestra a 450°C con pulsos de Oxígeno, para remover impurezas adsorbidas y asegurar un estado superficial reproducible para todas las muestras. Luego se procedió a realizar el TPR, en el rango de temperaturas desde -10°C hasta 800°C, con una rampa de calentamiento de 5°/min, y un flujo de mezcla 5% H₂/Ar de 40 cm³/min. El consumo de H₂ fue censado con un TCD, y el agua producida durante la reacción fue condensada en una trampa fría.

Para la preparación de la muestra, se colocó una masa conocida envuelta en lana de sílice en el reactor (esto con el objetivo de proteger el tubo, ya que a alta temperatura está estudiado que los compuestos con Li atacan al vidrio del mismo).

3.3.7. Termogravimetría

El análisis termogravimétrico es un método de análisis térmico en donde se miden cambios de peso, los cuales son resultado de procesos químicos o físicos ocurridos en la muestra, en función del incremento de temperatura. Esta técnica puede dar información de fenómenos físicos como vaporización, sublimación, adsorción. También puede

proporcionar información de fenómenos químicos, como quimisorción, descomposición, reacciones sólido – gas, etc.

Los cambios de masa fueron monitoreados empleando un equipo termogravimétrico TA instruments HP50, adecuado para trabajar en flujo y con altas presiones de diferentes gases, perteneciente al Departamento de Fisicoquímica de Materiales del Centro Atómico Bariloche. Se colocó la muestra en un crisol de alúmina. El rango de temperatura fue desde la ambiente hasta 800°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min, con un flujo de 40 cm³/min de la mezcla 5% H₂/He.

3.3.8. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido es una técnica de análisis térmico que permite estudiar los procesos de absorción o liberación de calor a presión constante. La misma consiste en suministrar calor a la muestra y a una referencia, cuya composición es conocida, la cual no sufre cambios debido a la variación de temperatura. Ambas son mantenidos a la misma temperatura, esta se va variando según un programa de calentamiento, y se mide la diferencia en el flujo de calor que sufren para alcanzar esa temperatura. El resultado de la medición se obtiene como un gráfico de flujo de calor en función del tiempo o de la temperatura.

A medida que se sigue suministrando energía térmica a la muestra, se incrementa su entalpía, y su temperatura aumenta de manera inversamente proporcional al calor específico. Este, a su vez cambia lentamente con la temperatura para un estado físico determinado, pero varía sustancialmente en un cambio de estado. Cualquier transición que produzca un cambio en el calor específico produce efectos exotérmicos o endotérmicos que se traducen en picos en el gráfico de potencia entregada vs tiempo. El área de estos picos es proporcional al cambio total de entalpía en la muestra. [14]

Esta técnica permite determinar, tanto cualitativamente como cuantitativamente, temperaturas y entalpías de transformación. Además, permite estudiar diferentes procesos, como fusión, evaporación, transición vítrea y cristalización. En este trabajo, se utilizó un equipo de que combina termogravimetría con DSC (Linseis PT1800), a cargo

del Departamento Fisicoquímica de Materiales y perteneciente a la Gerencia de Investigación Aplicada. Se utilizaron portamuestras de alúmina y las mediciones se realizaron con una rampa de temperatura de 5°C/min bajo un flujo de aire sintético (50 cm³/min).

3.3.9. Proceso de irradiación de Iones He

La irradiación de las muestras se realizó en el acelerador de iones *Kevatrío* (Figura 5). El equipo está ubicado en el edificio de la División de Colisiones Atómicas y Física de Superficies del Centro Atómico Bariloche. Este acelerador permite controlar de manera precisa la energía de los iones del haz incidente, así también como el ángulo de incidencia de los iones respecto de la muestra y la corriente de iones con la cual se irradia, o lo que es equivalente, la tasa de fluencia (iones/cm²s).

La fuente del acelerador está formada por una ampolla de vidrio, en la cual se inyecta el gas del elemento que se desea irradiar. Empleando una lente de radiofrecuencia se logra ionizar el gas (iones He⁺, en este caso). Mediante un campo eléctrico se separan los electrones de los iones cargados positivamente, los cuales son acelerados hacia el sistema de extracción. El sistema posee una lente Einzel para enfocar el haz de iones producidos.

En la siguiente etapa formada por una serie de dinodos con igual diferencia de potencial entre ellos, se aceleran los iones hacia la cámara de irradiación. Empleando un electroimán se separa y se selecciona el ion con el cual se irradiará (seleccionando la relación carga/masa para la energía elegida). La energía máxima que se puede obtener en este acelerador es de 120KeV. En todos los conductos del acelerador se mantiene una presión de 1x10⁻⁶ Torr para evitar la deflexión y pérdida de energía de los iones producto de colisiones con las moléculas de aire.

La energía máxima que se puede obtener en este acelerador es de 120KeV. En todos los conductos del acelerador se mantiene una presión de 1x10⁻⁶ Torr para evitar la

deflexión y pérdida de energía de los iones producto de colisiones con las moléculas de aire. [15]

La cámara de irradiación se encuentra a una presión inferior a 1×10^{-7} Torr, y a la entrada posee un sistema de aberturas circulares y rendijas (*slits*) de diferentes tamaños que permiten conformar el haz. El manipulador de muestras, desarrollado por el Dr. Esteban Sánchez, posee un goniómetro, el cual permite cambiar el ángulo de incidencia

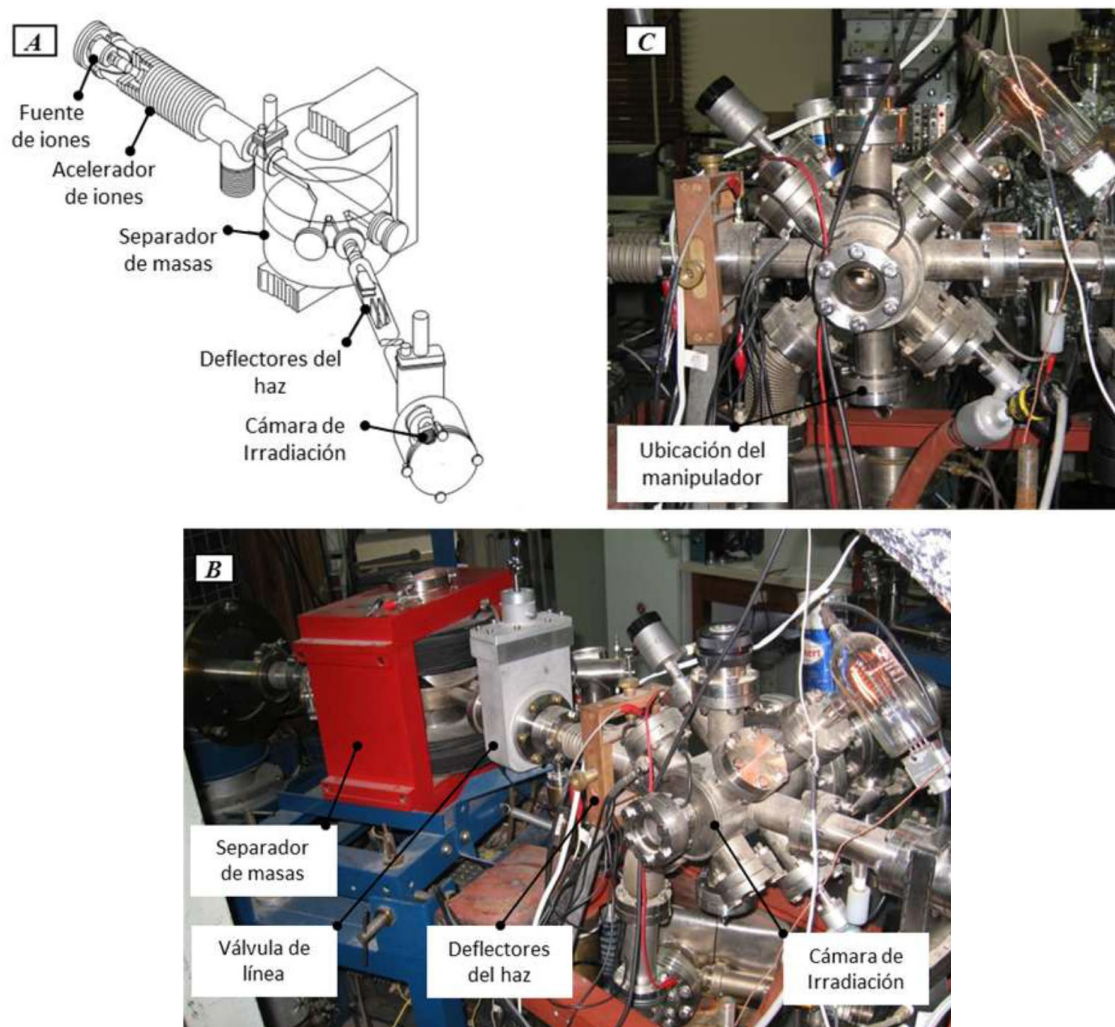


Figura 5. (A) Esquema de un acelerador de iones. (B) acelerador de iones Kevatron (C) Detalle de la cámara de irradiación del Kevatron. [15]

del haz sobre la superficie de las muestras, y un desplazador (tornillo de elevación) que mueve las muestras en el eje perpendicular a la dirección de incidencia de los iones. Esto permite posicionar las muestras ubicadas en el portamuestras frente al haz.

El portamuestras tiene una copa de Faraday la cual, posicionándola frente al haz, nos permite medir la corriente de iones que incide sobre el portamuestras (Figura 6).

Teniendo en cuenta qué esta tiene una apertura circular de 1mm de diámetro, se puede determinar la tasa de fluencia. Debido a que no es posible medir la tasa de fluencia durante la irradiación de las muestras, la medición frecuente de la corriente permite asegurar una cierta estabilidad del haz durante la irradiación y calcular la fluencia total. Controlando el tiempo de duración de la irradiación se determina la fluencia total recibida por la muestra. [15]

Debido a la naturaleza cerámica de las muestras, se tuvieron que seguir ciertos recaudos a la hora de su preparación. Esto es debido a que, durante la irradiación, existía la posibilidad de que las muestras acumulen carga eléctrica, lo que podría incluso impedir que el haz de iones He^+ alcance a las muestras. También hay que tener en cuenta que,

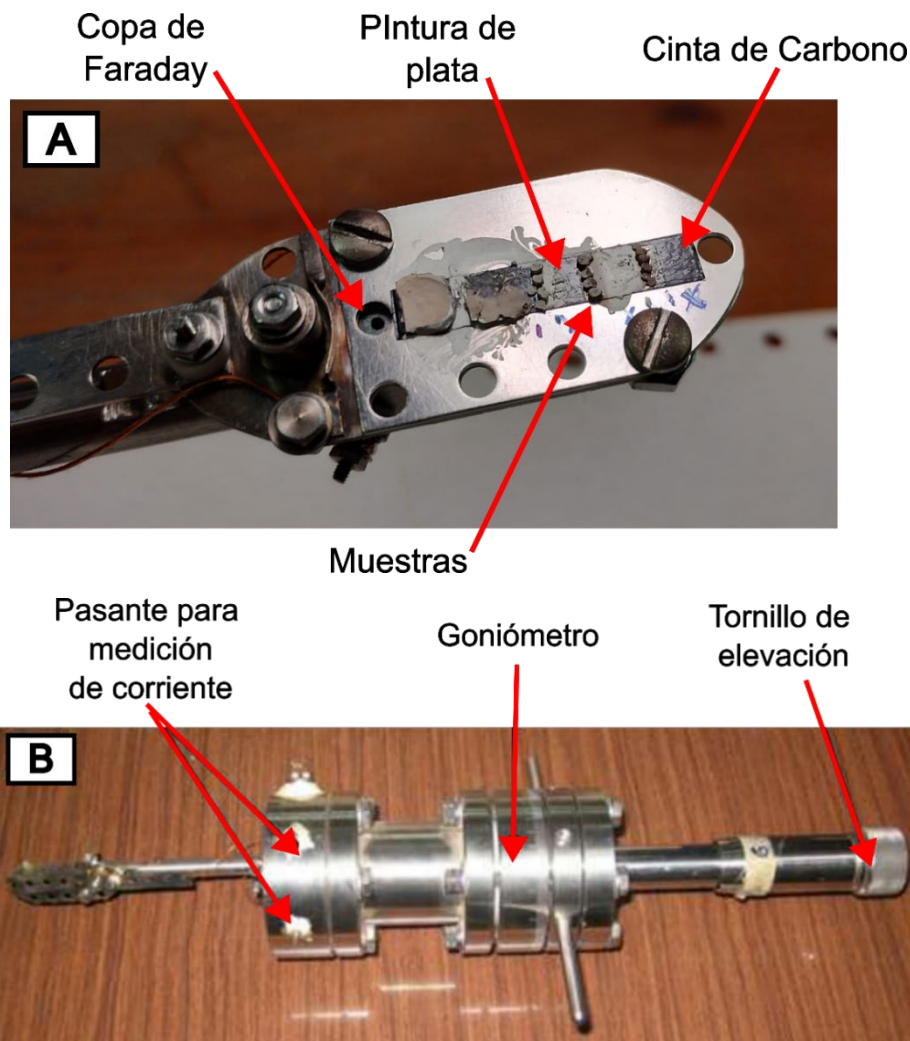


Figura 6. (A) Detalle del portamuestras. (B) Detalle del manipulador del portamuestras.

tanto el grupo Colisiones Atómicas, como el profesional a cargo del equipo, el Dr Esteban Sánchez, estaban realizando por primera vez implantación de iones sobre materiales cerámicos.

Por todo lo anterior y para asegurar una correcta implantación, se utilizó cinta conductora de carbono doble faz (la misma utilizada para la preparación de muestras para SEM) a fin de poder unir las muestras al portamuestras y también de dotar de un correcto contacto eléctrico con éste. Además, se agregó pintura de plata a las pebbles tratando de abarcar parte de la superficie a irradiar, el objetivo de esto es de promover la descarga de carga eléctrica acumulada sobre el cerámico durante la irradiación (Figura 7).

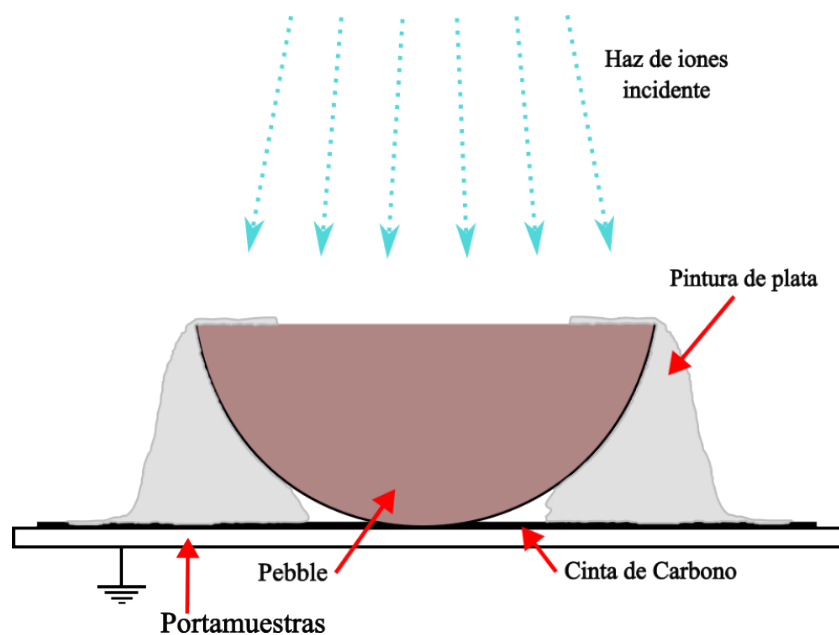


Figura 7. Pebble preparada para la implantación de iones He.

3.3.10. Desplazamientos por átomo (DPA)

Para tener una mejor comprensión de cómo el proceso de irradiación impacta sobre la muestra, es necesario conocer el número (promedio) de desplazamientos que sufren los átomos de sus posiciones de equilibrio en la red cristalina, es decir, el DPA. Este número indica la relación entre la cantidad de pares Frenkel (defecto formado cuando

un catión deja su lugar en la red, generando una vacancia y se convierte en intersticial) producidos por la irradiación y el número de átomos del sólido. El DPA es una medida del daño producido en el material debido a la irradiación.

3.3.10.1. Cálculo de daño por irradiación

Para determinar el DPA producido en el material se emplea la siguiente expresión (6):

$$\phi = \sigma_d \cdot \varphi \cdot t \quad (6)$$

Donde σ_d es la sección eficaz de desplazamiento expresada en $[\text{cm}^2]$, t es el tiempo de irradiación, y φ es el flujo de partículas $[\text{iones}/\text{cm}^2.\text{s}]$. La fluencia puede expresarse como (7):

$$D \left[\frac{\text{ion}}{\text{cm}^2} \right] = \varphi \left[\frac{\text{ion}}{\text{cm}^2.\text{s}} \right] \cdot t[\text{s}] \quad (7)$$

Si se reescribe la ecuación (6) en términos de la fluencia obtenemos:

$$\phi[\text{DPA}] = \sigma_d \cdot \left[\frac{\text{vac} \times \text{cm}^2}{\text{ion} \times \text{atom}} \right] \cdot D \left[\frac{\text{ion}}{\text{cm}^2} \right] \quad (8)$$

Midiendo la corriente de iones se determina la fluencia de irradiación D , y por medio de una simulación en el programa TRIM se obtiene la sección eficaz de desplazamiento (σ_d). Se empleó TRIM en el modo de cálculo detallado con toda la cascada de colisiones (*Detailed calculation with full damage cascades*) se simuló un experimento de colisiones bajo las siguientes condiciones:

- Proyectoil: iones de He^+ de 20 KeV; incidencia perpendicular a la muestra.
- Blanco: Una capa de 500nm de espesor, de Li_2TiO_3 considerando las densidades obtenidas en las *pebbles* sinterizadas.

De estas simulaciones se obtiene la cantidad de vacancias formadas por unidad de longitud y ion que interactuó en función de la profundidad de la muestra. De ese gráfico se determina la sección eficaz de desplazamiento (σ_d), correspondiente.

Se calculó el volumen por átomo de muestra para cada el Oxígeno. Tomando la profundidad donde, según las simulaciones, se encuentra la máxima cantidad de vacancias por ion y Angstrom, se obtuvo σ_d . Luego usando la sección eficaz de desplazamiento junto con la fluencia aplicada, se puede calcular el DPA recibido por la muestra durante la irradiación. [15]

3.4. Referencias

- [1] I.A. Carbajal-Ramos, J.J. Andrade-Gamboa, A.M. Condó, F.C. Gennari. Formation of cubic Li_2TiO_3 by mechanical activation and its transformation to monoclinic phase: Stability in helium and hydrogen flows. *Solid State Ionics* 308 (2017) 46–53.
- [2] T. Hanada, M. Nishikawa, T. Kanazawa, H. Yamasaki, N. Yamashita, S. Fukada, *Journal of Nuclear Materials*. 417 (2011) 735–738.
- [3] Rosa Lo Frano, Eleonora Stefanelli, Monica Puccini. Feasibility of Li_4SiO_4 pebbles by drip casting and preliminary characterization. *Fusion Engineering and Design* 161 (2020) 111920.
- [4] W. Zhang, Q. Zhou, L. Xue, Y. Yan. Fabrication of Li_2TiO_3 pebbles with small grain size via hydrothermal and improved dry-rolling methods. *Journal of Nuclear Materials* 464 (2015) 389–393.
- [5] D. Mandal, D. Sathiyamoorthy, V. Govardhana Rao. Preparation and characterization of lithium–titanate pebbles by solid-state reaction extrusion and spherodization techniques for fusion reactor. *Fusion Engineering and Design* 87 (2012) 7– 12
- [6] K. Tsuchiya, H. Kawamura, K. Fuchinoue, H. Sawada, K. Watarumi. Fabrication development and preliminary characterization of Li_2TiO_3 pebbles by wet process. *Journal of Nuclear Materials* 258-263 (1998) 1985-1990
- [7] R. Frano, M. Puccini, E. Stefanelli, D. Del Serra, S. Malquori. Manufacturing Technology of Ceramic Pebbles for Breeding Blanket. *Materials*, 2018; 11(5):718.
- [8] Pecharsky, Vitalij K. Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials. *Springer Science+Business Media*, Inc (2005). ISBN 0-387-24147-7.

- [9] Goldstein, J.I et al. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. 3ra ed. New York : Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2003.
- [10] Miguel Ipohorski, Patricia B. Bozzano. Microscopía Electrónica de Barrido en la Caracterización de Materiales. *Ciencia E Investigación*. Tomo 63 N°3 (2013).
- [11] Vanessa Gutierrez Cano, Javier Otero Márquez. Espectroscopía Raman: Fundamento y aplicaciones. (2015) 10.13140/RG.2.1.5015.5362.
- [12] Kunimitsu Kataoka, Yasuhiko Takahashi, Norihito Kijima, Hideaki Nagai, Junji Akimoto, Yasushi Idemoto, Ken-ichi Ohshima. Crystal growth and structure refinement of monoclinic Li_2TiO_3 . *Materials Research Bulletin* 44 (2009) 168–172.
- [13] Izquierdo Oraá, Oihane. Producción de Hidrógeno por reformado catalítico en fase acuosa de disoluciones de etanol. Catalizador de Platino. *Facultad de Ciencia y Tecnología, LEIOA* (2014).
- [14] Hatakeyama, T., Quinn, F.X. Thermal Analysis. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 1994.
- [15] David E. Rondón Brito. *Efectos de irradiación con iones en aleaciones de Aluminio*. Tesis carrera de Maestría en Ingeniería, 2019. Instituto Balseiro.

4. Resultados y discusión

A continuación, se presenta la síntesis de los polvos del reproductor de tritio Li_2TiO_3 , la puesta a punto del método de conformado seleccionado y la caracterización del material reproductor de tritio en cuanto a morfología, microestructura, composición química, estructura y estabilidad fisicoquímica luego de exposición en atmósferas gaseosas reductoras y luego de la implantación de iones He.

4.1. Síntesis del Titanato de Litio

El Li_2TiO_3 se sintetizó siguiendo el procedimiento descrito en el capítulo 2, el cual fue desarrollado en el grupo y es factible de ser empujado a mayor escala. Para estudiar las fases obtenidas se realizó un DRX de la muestra (Figura 1).

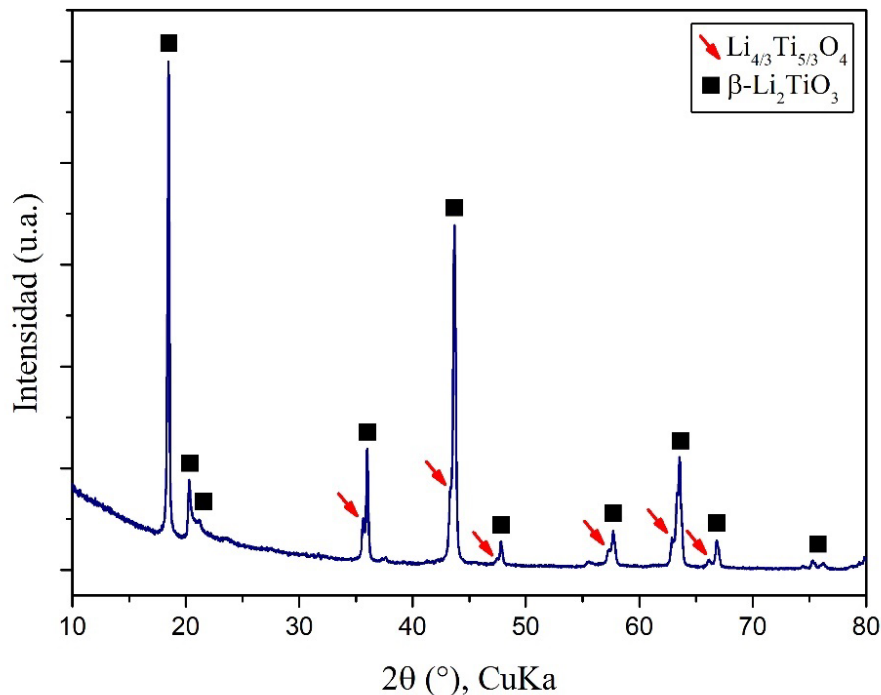


Figura 1. DRX del polvo obtenido al final de la síntesis.

Al realizar la identificación de las especies presentes se observa que junto a la fase cristalina $\beta - \text{Li}_2\text{TiO}_3$, se encuentra un titanato de litio no estequiométrico el cual posee una relación $\text{Li}/\text{Ti} < 1$.

Se procedió a realizar la etapa de molienda durante 30 minutos con el objetivo de verificar la hipótesis planteada, la cual era que tanto la molienda y/o el tratamiento térmico fueron insuficientes para que se dé por completo la reacción entre LiOH y TiO_2 (reacción 3.3). Esto dejaría LiOH presente durante la etapa de lavado y, debido a que el mismo es soluble en agua, se terminaría perdiendo Li . No se observaron cambios en el DRX realizado al polvo sintetizado con 30 minutos de molienda.

En busca de comprender los resultados obtenidos mediante DRX, es importante considerar que el reactivo de LiCl utilizado en estas síntesis es de diferente marca y calidad al utilizado en la síntesis del trabajo de referencia (LiCl 99,99% Sigma Aldrich) [1]. Debido a la naturaleza altamente higroscópica del cloruro de litio, es probable que la cantidad de agua adsorbida por el mismo sea suficiente para provocar que el pesaje de LiCl lleve a un defecto en la cantidad de Li , calculada por estequiometría necesaria para producir Li_2TiO_3 (ver reacción 3.1).

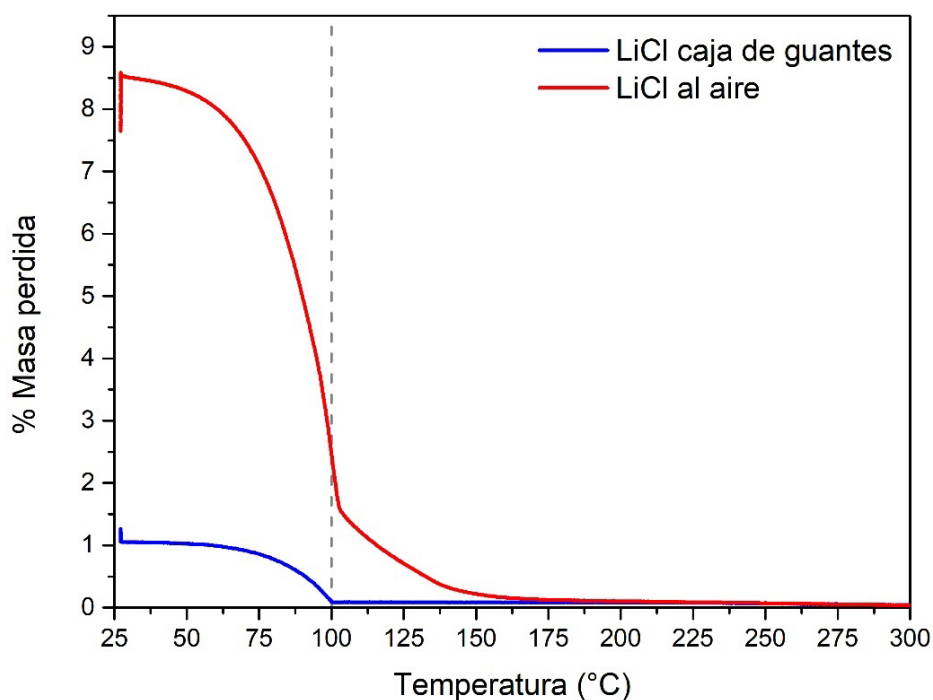


Figura 2. *Análisis de TG a dos muestras del reactivo LiCl . En azul, la muestra bajo vacío dinámico en una caja de guantes con atmósfera y humedad controlada. En rojo, la muestra que permaneció al aire en su envase original.*

Para comprobar esta segunda hipótesis, se realizó un análisis de termogravimetría a dos muestras del reactivo LiCl (Figura 2). La primera de ellas tomada del envase original, conservada en atmósfera ambiente. La segunda muestra se ingresó a una caja de guantes donde la atmósfera está controlada (cantidad O₂ y H₂O menor a 10 ppm, MBraun Unilab).

Al ingresar la muestra a la caja de guantes se le realizó un vacío dinámico, en el que se pretendía que parte del agua contenida fuera eliminada. Luego, al ser almacenada dentro de la caja de guantes la muestra se conservó seca.

Resulta evidente analizando a la Figura 2, que el reactivo LiCl utilizado para realizar las síntesis contenía agua adsorbida y su presencia llevó a la formación de un titanato de litio no estequiométrico, con deficiencia de litio, debido a que la masa de LiCl pesada correspondía a LiCl + humedad. A partir de este resultado se decidió realizar una nueva síntesis utilizando el reactivo ingresado a la caja de guantes (debido que allí el compuesto no adsorbe agua) y calculando nuevamente las cantidades necesarias para obtener un gramo de β - Li₂TiO₃. Esto último se hizo teniendo en cuenta la cantidad de agua adsorbida según el análisis de TG (1% p/p).

A continuación, se observa el diagrama de difracción de rayos X para el polvo obtenido en esta última síntesis (Figura 3):

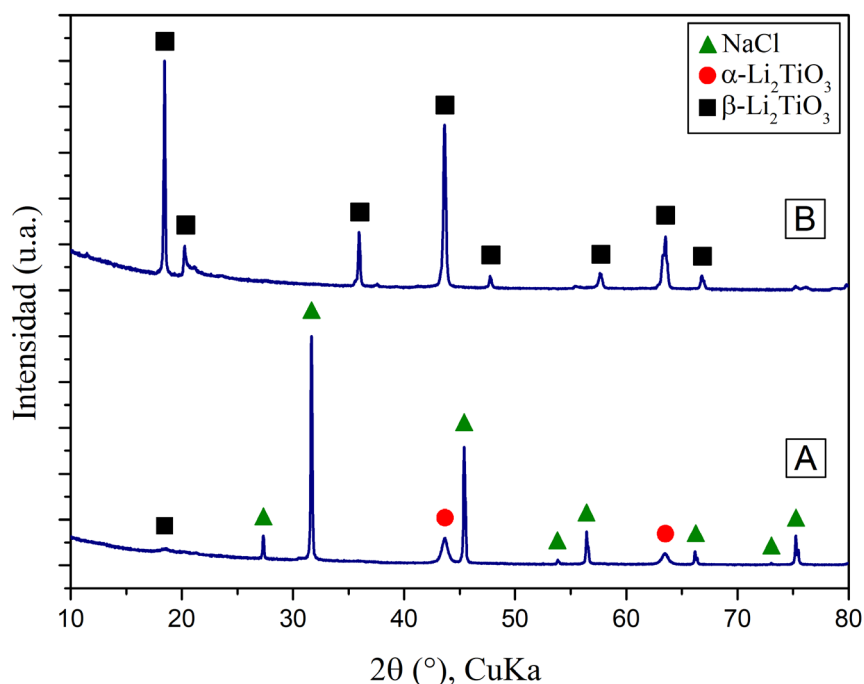


Figura 3. DRX del polvo luego de la etapa de secado y TT 600°C/5hs (A) y el polvo luego del TT 600°C/24hs (B).

A partir de los difractogramas presentados en la Figura 3 se observa únicamente la fase cristalina $\beta - \text{Li}_2\text{TiO}_3$ y no se infiere la presencia de fase no estequiométrica. Por otro lado, se compararon los difractogramas A y B. El primer caso corresponde a la muestra luego de la etapa de molienda y del calentamiento a 600 °C durante 5 horas. Se observó la presencia de las especies NaCl y $\alpha - \text{Li}_2\text{TiO}_3$. Para B (muestra sometida a 600 °C por 24 horas), se identificó únicamente la fase $\beta - \text{Li}_2\text{TiO}_3$. Es decir, la etapa de lavado permite la completa eliminación de NaCl, mientras que el calentamiento a 600°C por 24 horas completa la transformación de fase de $\alpha - \text{Li}_2\text{TiO}_3$ a $\beta - \text{Li}_2\text{TiO}_3$, que es el compuesto buscado.

Las muestras sintetizadas fueron analizadas en el microscopio de barrido electrónico a fin de evaluar el tamaño de cristalita obtenido (Figuras 4 y 5). Además, se realizó la técnica de espectroscopia de rayos X de dispersión de energía (EDS) para conocer la composición elemental de la superficie de la muestra.

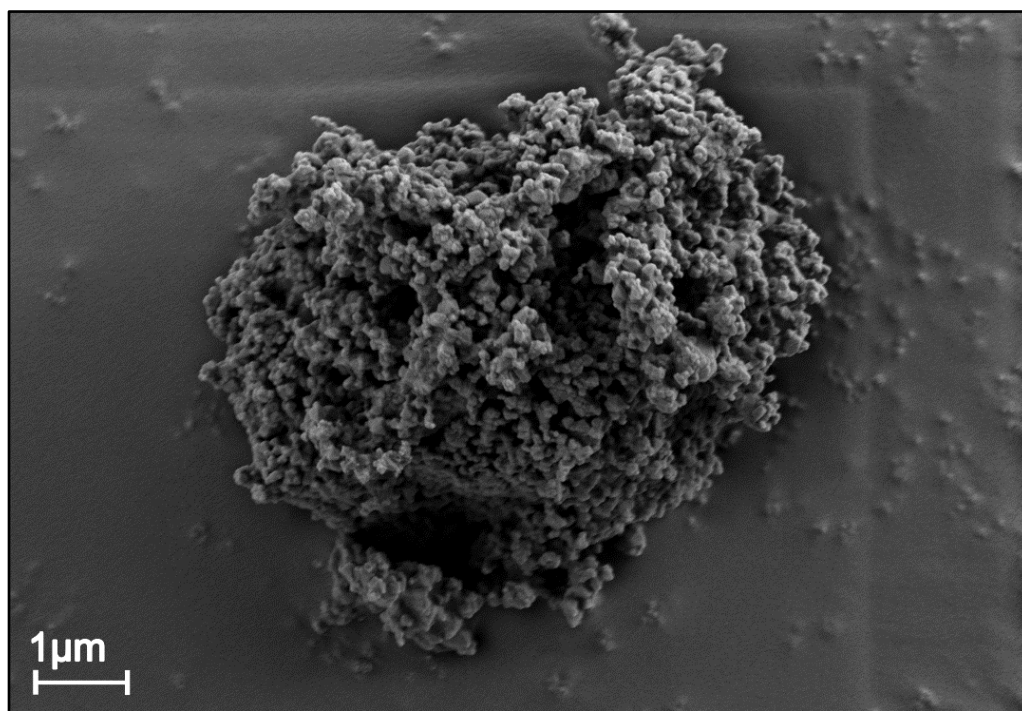


Figura 4. Imagen de SEM. Se observa un aglomerado del polvo $\beta - \text{Li}_2\text{TiO}_3$.

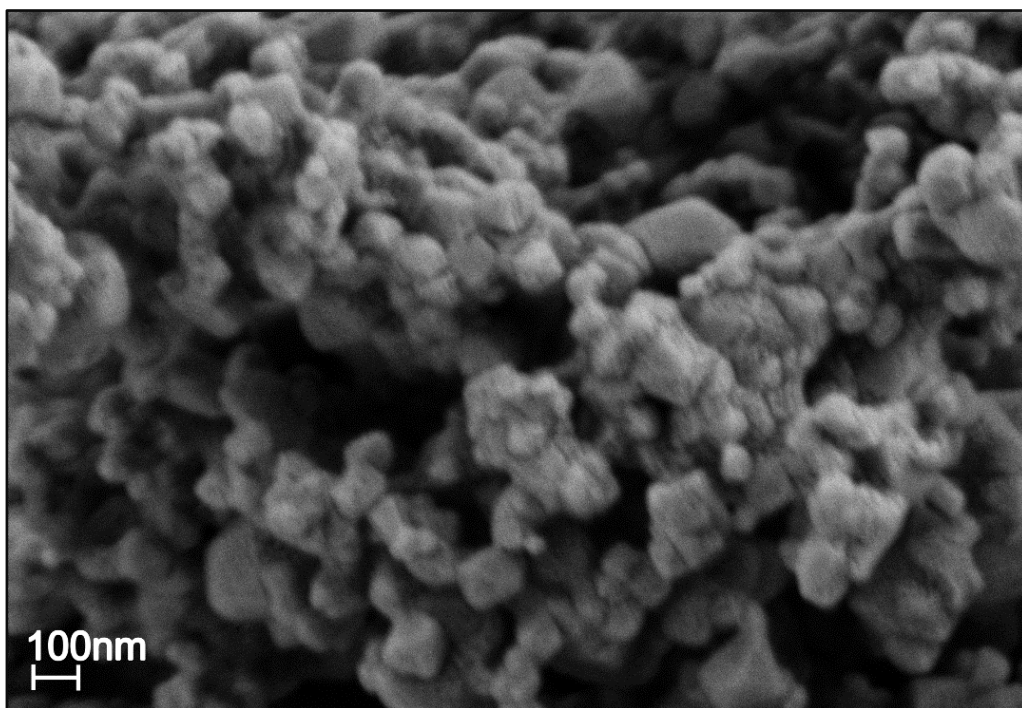


Figura 5. Imagen de SEM. Se observa el tamaño de cristalita.

En Figura 4 se observa un aglomerado del polvo β - Li_2TiO_3 y en Figura 5 se observa en detalle su superficie. El aglomerado tiene forma relativamente esférica con bordes suaves y presenta porosidad. Del detalle de la superficie se midió el tamaño de cristalita con el software ImageJ. Para esto, se tomaron 75 mediciones y se obtuvo la siguiente distribución de tamaño (Figura 6):

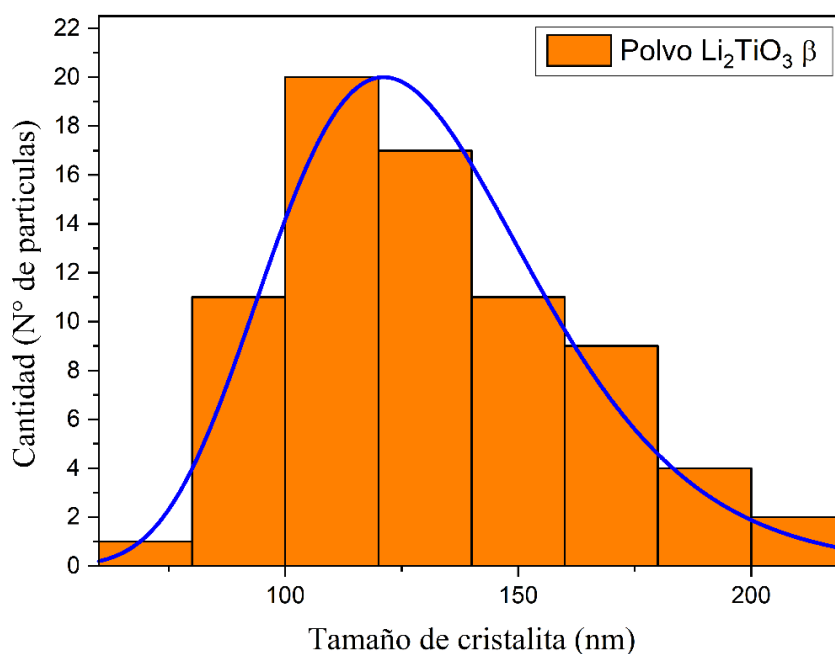


Figura 6. Distribución de tamaño de cristalita de polvo de Li_2TiO_3 sintetizado.

A partir de la información recabada de la Figura 6 se obtiene que la distribución de tamaño de cristalita se ajusta con una curva log-normal (Tabla 1):

Mediana (nm)	Valor medio (nm)	Desviación estándar (nm)
126,17	131,16	30,83

Tabla 1. Características de la curva log-normal.

El tamaño de cristalita obtenido en el material sintetizado se encuentra dentro del orden de magnitud del tamaño de cristalita reportado en el trabajo de referencia de la síntesis (~100 nm). Por otro lado, el tamaño de cristalita calculado utilizando la ecuación de Scherrer en el DRX del polvo fue 61 nm, levemente menor.

El análisis elemental (EDS) se realizó sobre dos sitios del aglomerado del polvo (Sitios 1 y 2) pertenecientes a la muestra. De estas mediciones se obtuvieron los datos presentados en la Tabla 2.

	Elemento	% p/p	σ
Sitio 1	O	63.1	0.3
	Ti	36.7	0.3
	Na	0.1	0.1
Sitio 2	O	52.3	0.2
	Ti	47.3	0.2
	Na	0.3	0.0
	Cl	0.1	0.0

Tabla 2. Elementos hallados por el análisis EDS y sus correspondientes porcentajes en peso.

En la Tabla 2 se observan marcados en naranja, los elementos residuales del proceso de síntesis que están en el límite de detección. Dichos elementos no son deseados en el material final; no obstante, se comprueba que están presentes en muy baja cantidad. Para asegurar la pureza de la muestra obtenida, se propone realizar la etapa de filtrado con mayores tiempos y cantidades de agua, lo que aseguraría que todo el NaCl se solubilizaría.

4.2. Conformado de *pebbles*

Se buscó poner a punto el método de conformado de las *pebbles* de $\beta - \text{Li}_2\text{TiO}_3$ basado en una investigación previa, que emplea alginato de sodio como *binder*. Las primeras pruebas de fabricación de *pebbles* se realizaron en forma manual inyectando el *slurry* con una jeringa de 10 ml. No obstante, esto hizo que las dimensiones de las *pebbles* obtenidas no sean reproducibles. Para poder mejorar tanto la repetitividad como la capacidad de producción del método de conformado, se utilizó una bomba de infusión de jeringas (Figura 7).

A fin de mantener tanto la homogeneidad en la solución de CaCl_2 como también evitar que las *pebbles* recién formadas se aglomeren, se utilizó un agitador mecánico. Gracias al vórtice formado por la agitación de la solución, la gota de *slurry/pebble* recién formada viaja en una trayectoria helicoidal hasta llegar al fondo del vaso de precipitado, lo cual da más tiempo para la formación de la “cáscara” exterior y disminuye la probabilidad de que las *pebbles* se unan entre sí antes del proceso de endurecimiento.

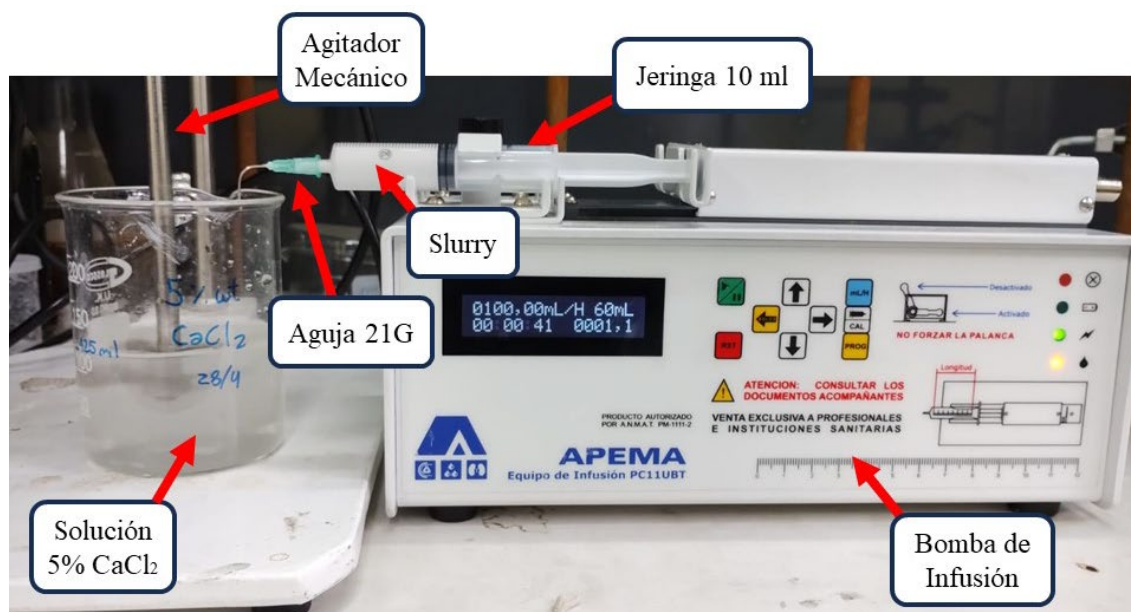


Figura 7. Fotografía del montaje para el conformado de *pebbles*.

4.2.1. Puesta a punto de la composición del slurry

Primero se fabricaron las pebbles siguiendo las proporciones propuestas en el trabajo previo de referencia (Slurry A) [2]: 20% Li_2TiO_3 y 5% Alginato de Sodio. Se mantuvieron las pebbles en la solución de CaCl_2 durante 2 hs. Aunque efectivamente se logró obtener pebbles, en las mismas se encontraron dos inconvenientes:

- **Falta de esfericidad:** la morfología de las pebbles obtenidas no era esférica. De hecho, durante la etapa de secado las mismas tendían a “colapsar” resultando una forma del tipo “glóbulo rojo” (Figura 8).

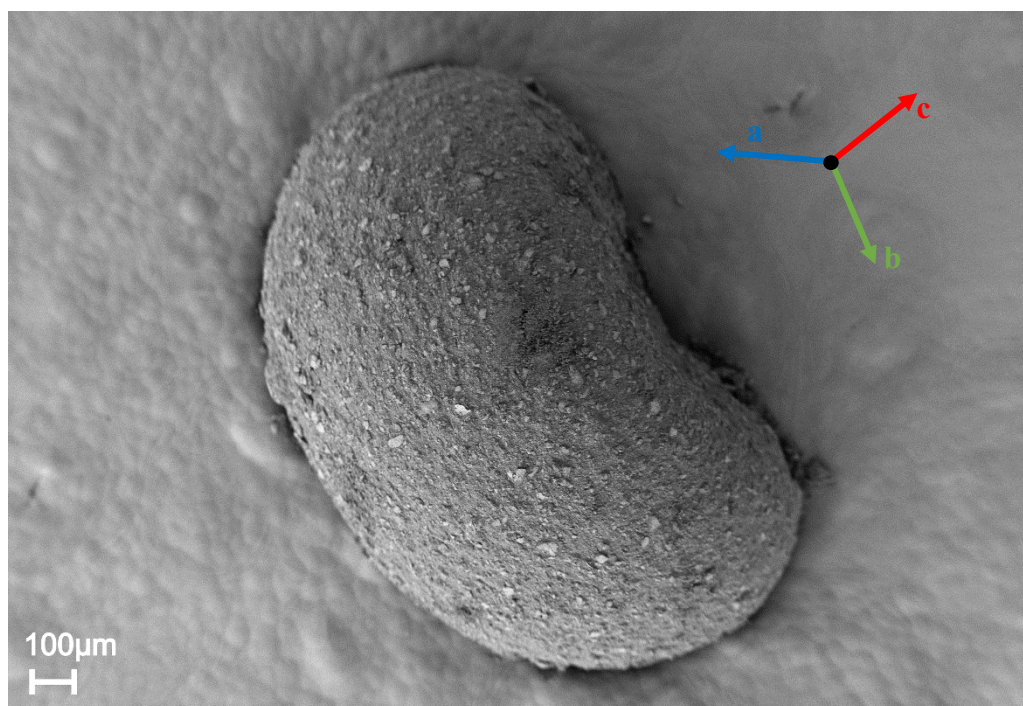


Figura 8. Pebble (slurry A) sinterizada a 900°C, vista de costado, se observa la morfología del tipo “glóbulo rojo”.

- **Contaminación de Calcio:** los EDS realizados a las pebbles obtenidas, mostraron diferentes cantidades de Ca. Si bien en el trabajo de referencia del método de conformado de las pebbles no concluyen que sea un problema, se buscaron alternativas para reducir lo máximo posible la cantidad de Ca retenido. Los análisis de EDS realizados a pebbles sinterizadas a dos temperaturas diferentes, en la superficie y el *core* de las mismas, dan mayores contenidos de Ca en la superficie (Tabla 3).

		Elemento	% p/p	σ
Pebble sinterizada 900°C	Superficie	O	58.7	0.3
		Ti	33.7	0.2
		Ca	7.4	0.1
	Core	O	57.0	0.2
		Ti	38.2	0.2
		Ca	4.7	0.1

		Elemento	% p/p	σ
Pebble sinterizada 1100°C	Superficie	O	43.6	0.3
		Ti	40.6	0.2
		Ca	15.2	0.1
	Core	O	53.0	0.2
		Ti	41.0	0.2
		Ca	5.2	0.1

Tabla 3. Elementos hallados por el análisis EDS, y sus correspondientes porcentajes en peso.

Para optimizar la relación entre la cantidad de alginato de sodio y el tiempo de permanencia en la solución de CaCl_2 se fabricaron pebbles a partir de dos *slurries* con 1% (*slurry* G) y 3% (*slurry* D) de Alginato de Sodio (ambos con 20% Li_2TiO_3). Además, se varió el tiempo de permanencia en la solución endurecedora (5 min, 20 min, 50 min y 65 min).

Se observa en la Figura 9 la morfología de las pebbles endurecidas durante 5 y 65 minutos en la solución de CaCl_2 . Independientemente del tiempo de permanencia en la solución endurecedora, se observó que las *pebbles* cuya cantidad de alginato era superior, exhibieron mayor esfericidad. Además, a mayores tiempos de endurecimiento se observó una mejora en la esfericidad de las *pebbles*.

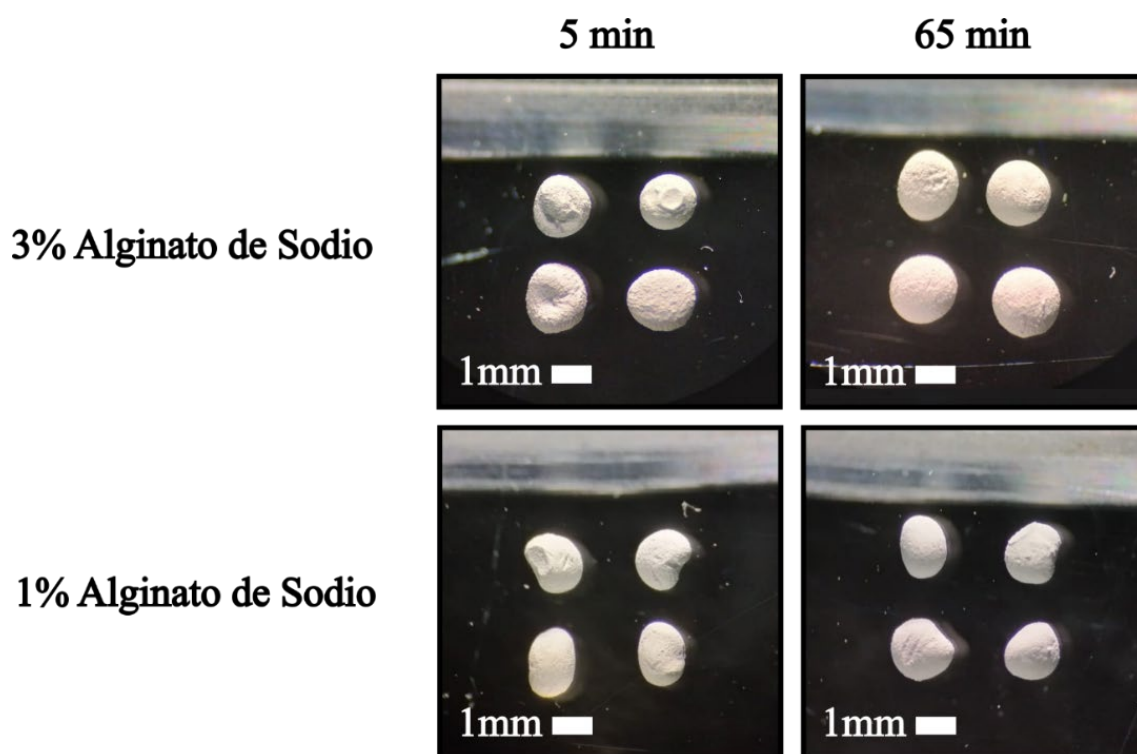


Figura 9. *Imágenes de pebbles verdes tomadas con una lupa estereoscópica.*

Por otro lado, se realizó la técnica de EDS para determinar de forma cualitativa cómo varía la cantidad de Ca retenido bajo las diferentes condiciones del proceso de conformado. Para esto se prepararon las muestras partiendo cada pebble por la mitad y midiendo la cantidad de Ca tanto en la superficie (Sup) como en su interior (Core). Debido a que el análisis de EDS informa los resultados en porcentaje atómico de cada especie y a que es posible que se encuentren elementos residuales (como el C proveniente de la cinta adhesiva, o trazas de Fe producto de la molienda mecánica), se decidió tomar el porcentaje de Ca presente en las muestras usando de referencia el % p/p del Ti. Se eligió de realizar la estimación de la forma descripta hasta el momento ya a que el Ti es el elemento que menor probabilidad tiene de volatilizarse durante un tratamiento térmico y es químicamente estable y detectable por EDS. Se tomaron 3 medidas en distintas zonas de cada muestra y luego se hizo un promedio para llegar a un único valor por tiempo y cantidad de alginato (Figura 10).

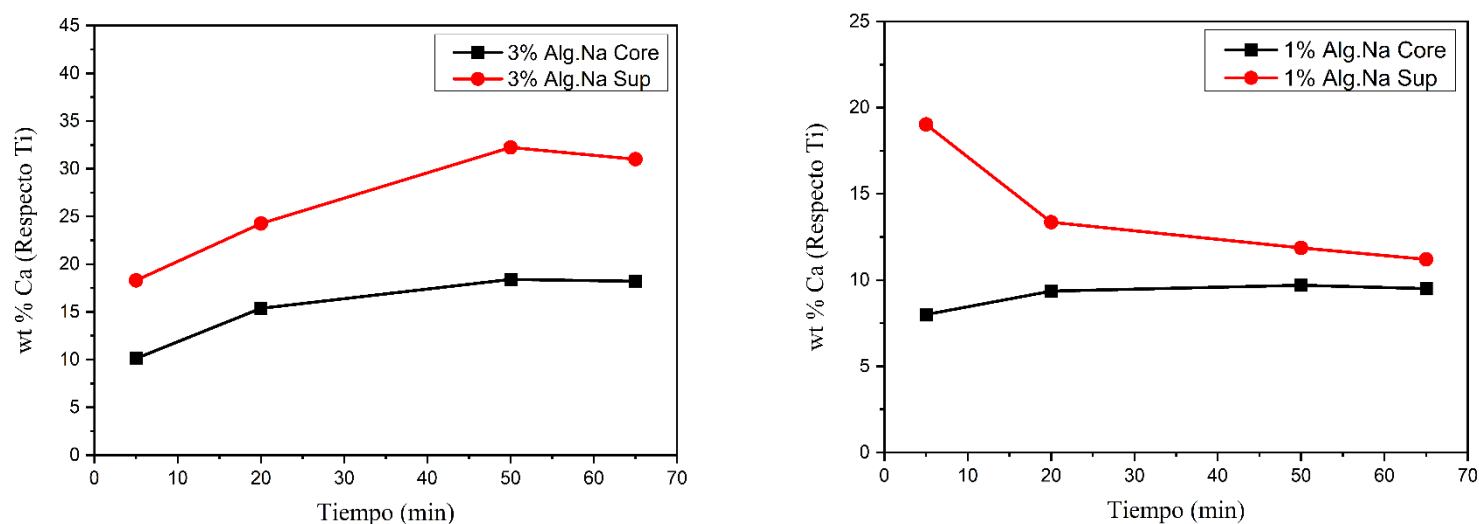
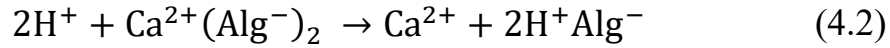
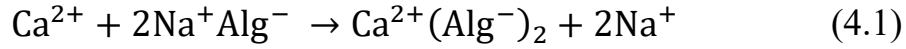


Figura 10. Izquierda, grafico del %Ca vs t_{CaCl_2} para pebbles con 3% Alginato. Derecha, grafico del %Ca vs t_{CaCl_2} para pebbles con 1% Alginato.

Para las pebbles cuyo contenido de alginato de sodio fue del 3% p/p, el análisis por EDS evidencia lo que en un principio se esperaba: a mayor tiempo de permanencia en la solución con iones Ca^{2+} aumenta el contenido de Ca tanto en la superficie como en el *core* de la *pebble*. Notar que los niveles de calcio aumentan hasta llegar a un valor de equilibrio, en el cual ya no existen lugares disponibles para que se dé el intercambio iónico (alrededor de 17,5% p/p Ca en el *core* y 32% p/p Ca en la superficie).

Por otro lado, analizando el contenido de Ca en las pebbles cuyo contenido fue de 1% de alginato de sodio, se evidencia que para el caso del *core*, la curva de variación del contenido de calcio respecto del tiempo de permanencia en la solución endurecedora, aumenta el %Ca respecto del tiempo hasta llegar a un valor de equilibrio (10 % p/p Ca). Este comportamiento es análogo al observado para el caso de las pebbles con 3% de alginato de sodio. No obstante, la curva en el caso de la superficie resulta convexa, es decir, a mayor tiempo de permanencia en la solución de $CaCl_2$ disminuye la cantidad de Ca intercambiado. Se destaca que debido a la evolución de las curvas de la superficie y del *core*, ambas tienden a un mismo valor de %Ca (aproximadamente 11,25 % p/p Ca).

En [3] se muestra que las reacciones existentes entre los iones de Ca y el alginato de sodio se pueden representar como:



En el proceso de gelación ocurre la reacción (4.1) entre los iones Ca^{2+} y los grupos COO^- de los bloques gulurónicos. El gel formado luego de la difusión inicial de los iones Ca^{2+} provoca cierta resistencia a la posterior difusión de iones hacia el *core* de la *pebble*. Además, según (4.2), se observa que en un medio ácido es posible que el Ca previamente introducido en la red de alginato sea liberado, disminuyendo la cantidad de Ca en la red [3].

Por lo tanto, la hipótesis del comportamiento no esperado de la curva se plantea como una combinación de dos factores:

- Teniendo en cuenta la información recabada en [3], se midió el pH del agua desionizada utilizada para todas las síntesis en el laboratorio y se encontró que esta posee un pH entre 5 y 6. Entonces, el carácter levemente ácido del agua, combinado con una menor cantidad de “espacios disponibles” para el intercambio iónico con el Ca, puede ser la causa de la convexidad de la curva de %Ca respecto el tiempo de permanencia en la solución de CaCl_2 para la superficie de la *pebble* con 1% alginato de sodio.
- Debido a que el coeficiente de difusión de los iones Ca^{2+} disminuye a medida que aumenta el grosor de la capa de gel, los iones de Ca que terminan difundiendo hacia el core de la *pebble* son los que ya se encuentran en el interior de la misma. Es decir, la solución de CaCl_2 no aporta una cantidad significativa de iones Ca^{2+} . Como se requiere más calcio para saturar la red de alginato de sodio en el caso de las *pebbles* realizadas con 3 %p/p respecto de las de 1 %p/p, en estas últimas el aumento en el grosor de la capa de gel será más rápido, “impidiendo” un aporte de iones Ca^{2+} desde la solución. Esto explicaría la tendencia de las curvas

mostradas en la Figura 10-derecha de converger a un valor en común de %Ca, a diferencia de las curvas con 3% de alginato, que no presentan este comportamiento. A fin de fundamentar esta hipótesis, se realizó un EDS lineal a una pebble sinterizada (Figura 11).

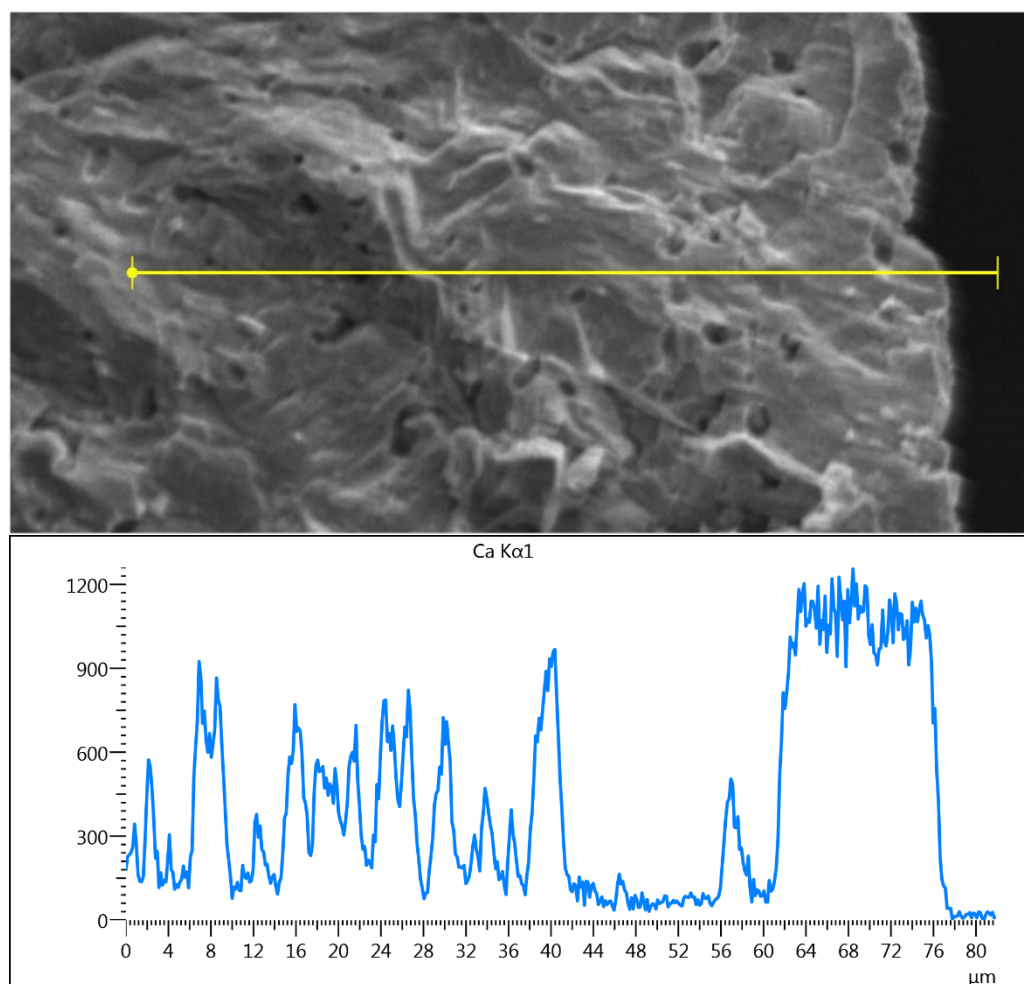


Figura 11. EDS lineal de la superficie de una pebble sinterizada a 1100 °C

Se tomó, en la superficie de fractura, una zona que incluya el borde de la pebble. Lo que se observa en el gráfico EDS es una concentración aproximadamente homogénea de Ca en la superficie (la capa antes mencionada) y luego, para mayores profundidades, la cantidad de Ca varía.

Con el objetivo de mejorar la esfericidad, se exploró cambiar la cantidad de Titanato de Litio en la fabricación del *slurry*. Se probó una mezcla con 40% Li_2TiO_3 y 3% Alginato de sodio. El *slurry* obtenido exhibía alta viscosidad, lo que dificultó la etapa de producción de gotas con la jeringa y la infusora. Además, no se encontró una mejora en la morfología de las pebbles obtenidas, al contrario, se observan aglomerados de polvo en la pebble luego de la etapa de secado (Figura 12). Debido a que durante la etapa de mezcla de la suspensión de titanato con la solución de alginato de sodio se observaron dificultades a la hora de recuperar toda la suspensión de titanato, se decidió aumentar la proporción de Titanato de Litio a 25% p/p para compensar posibles pérdidas durante la fabricación de las *pebbles*.

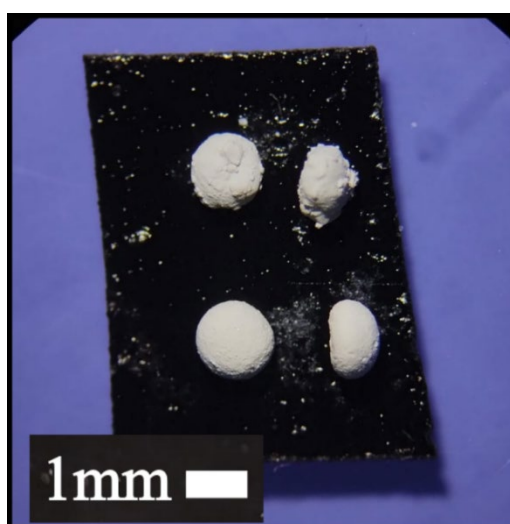


Figura 12. Arriba. Pebbles 40% Li_2TiO_3 . Abajo pebbles 25% Li_2TiO_3

En el caso de la falta de esfericidad, la hipótesis en un principio era que, durante la etapa de secado, el punto de contacto de las *pebbles* con el vidrio de la placa de Petri, era el que generaba esta “hendidura”. Para comprobar esto, se secaron las pebbles a distintas temperaturas y en distintas superficies (vidrio y papel de filtro). Además, se fabricó un cilindro de plástico, el cual se puso a girar horizontalmente, para que las *pebbles* sequen mientras ruedan, evitando un único punto de contacto (Roll H, de giro horizontal). En todos los casos anteriores, el resultado fue el mismo, generándose la forma de “glóbulo rojo”.

Una alternativa que se probó en el laboratorio, es dejar secar las *pebbles* en etanol puro durante 24hs [4]. Esto permite extraer el agua de las *pebbles* por ósmosis, a la vez que provee de una fuerza hidrostática que evita que la *pebble* se deforme. También se utilizó una aguja más fina con el fin de obtener *pebbles* de menor diámetro, ya que se necesitará menor grado de endurecimiento (dada la capa de gel formada para cierto tiempo en la solución de CaCl_2) de forma que la estructura esférica se mantenga durante el secado.

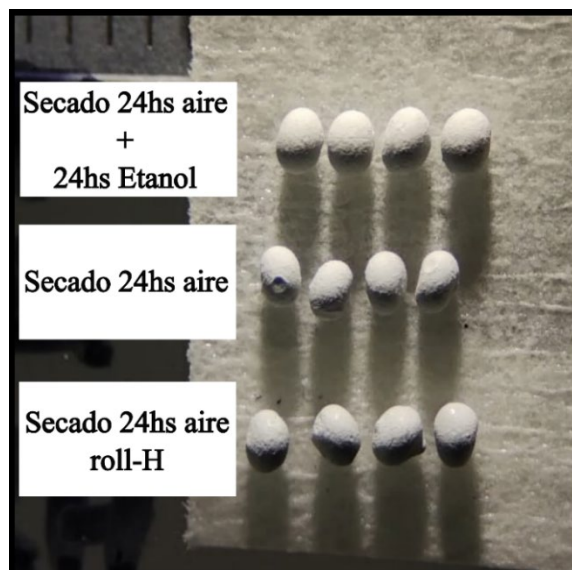


Figura 13. *Pebbles de composición: 25% Li_2TiO_3 y 3% Alg-Na con distintos métodos de secado.*

En la Figura 13 se observan las *pebbles* obtenidas de cada método de secado, respectivamente, (en todos los casos, las *pebbles* se encuentran posicionadas “paradas”, de forma que se distinga la falta de esfericidad). Se observa que la combinación de secado en etanol puro y luego secado al aire durante 24hs resulta en la mejor esfericidad obtenida hasta el momento.

1% Alg-Na	1% Alg-Na	3% Alg-Na	3% Alg-Na	3 % Alg-Na	3 % Alg-Na
20% Li_2TiO_3	20% Li_2TiO_3	20% Li_2TiO_3	20% Li_2TiO_3	25% Li_2TiO_3	25% Li_2TiO_3
5min CaCl_2	65min CaCl_2	5min CaCl_2	65min CaCl_2	30min CaCl_2	30min CaCl_2
Secado: Aire	Secado: Aire	Secado: Aire	Secado: Aire	Secado: Aire	Secado: Etanol + Aire
Esfericidad:	Esfericidad:	Esfericidad:	Esfericidad:	Esfericidad:	Esfericidad:
1.374	1.249	1.096	1.051	1.038	1.028

Tabla 4. *Resumen de la esfericidad obtenida para todas las proporciones y tiempos estudiados (Cuanto más cercano a 1 el valor de esfericidad, más semejante a una estructura esférica).*

Por lo tanto, tomando en cuenta todo lo anterior (Tabla 4), se decidió continuar la fabricación de pebbles con un *slurry* de composición 25% p/p Li_2TiO_3 y 3% p/p alginato de sodio modificando el procedimiento de secado a: 24hs de permanencia en etanol puro y luego 24hs de secado al aire.

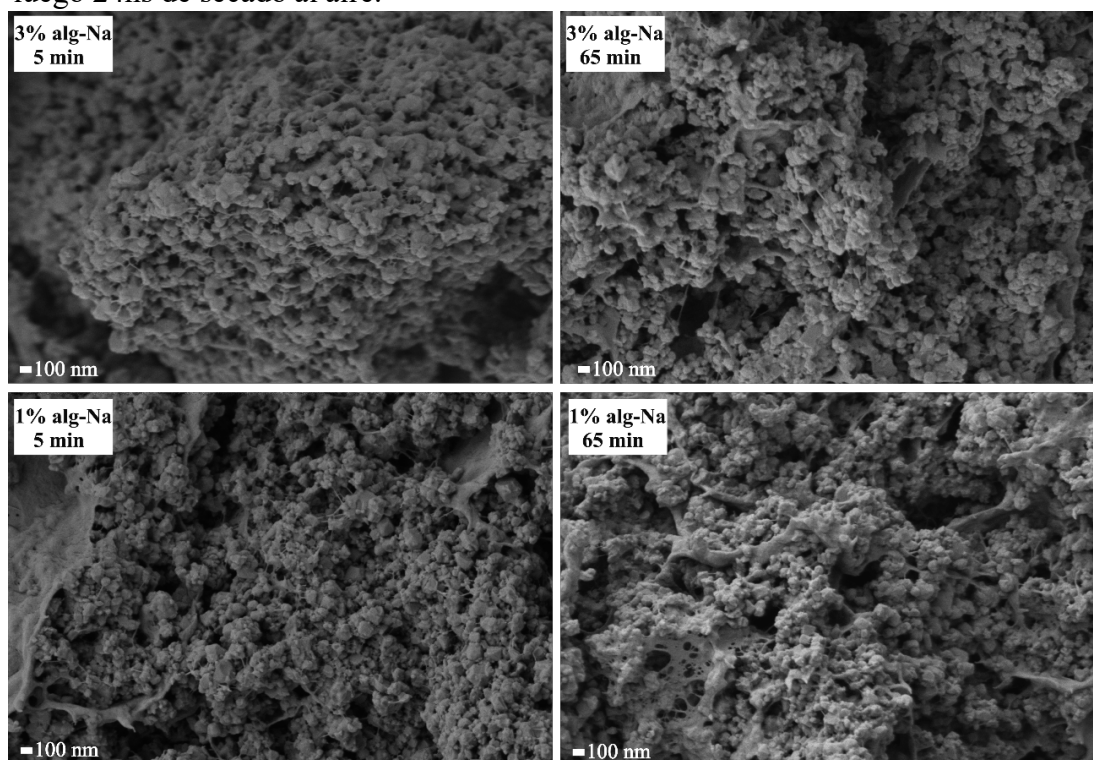


Figura 14. *Core de Pebbles con 3% y 1% de alginato de sodio con 5 y 65 minutos de permanencia en la solución de CaCl_2 .*

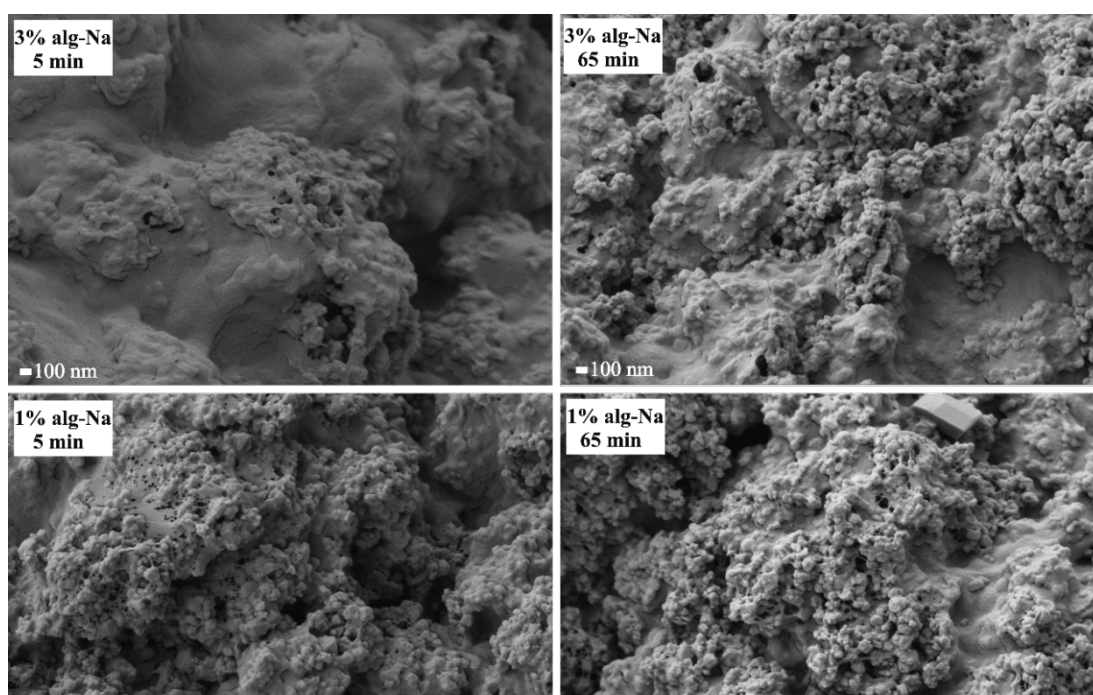


Figura 15. *Superficie de Pebbles con 3% y 1% de alginato de sodio con 5 y 65 minutos de permanencia en la solución de CaCl_2 .*

Se observa en la Figura 14, como las partículas de polvo de Li_2TiO_3 se encuentran unidas entre sí por “puentes”, los cuales están compuestos del Alginato de Calcio ya seco. Notar que, a una cantidad fija de alginato, frente a un aumento en el tiempo de permanencia de las pebbles en solución CaCl_2 , se observa mayor preponderancia de “placas” de Alginato de Calcio. Es decir, a medida que aumenta el tiempo en la solución endurecedora, se obtiene un aumento en la densidad de las uniones o puentes producidos por el Alginato de Calcio entre las partículas de Li_2TiO_3 .

En el caso de la superficie (Figura 15), se distingue una estructura distinta a la anterior, más parecida a una “capa” de Alginato de Calcio. No se observan grandes cambios respecto del tiempo en la solución CaCl_2 (probablemente porque la diferencia se encuentre en el espesor de la capa gelificada). Sin embargo, se observa mayor continuidad y homogeneidad de esta capa en el caso de las pebbles con 3% de Alginato respecto las de 1%.

4.2.2. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Se realizó un DSC-TG tanto a pebbles pre sinterizado como al *slurry* (Figura 16). En el TG de la *pebble* verde se identifican dos pérdidas de masa. La primera se da hasta 150°C aproximadamente, y se debe a la pérdida de agua fisisorbida (en el DSC se observa como un pequeño evento endotérmico). La segunda pérdida de masa se extiende hasta 500°C (con picos exotérmicos a 300°C y 365°C , que pueden asociarse a la degradación de los polisacáridos del alginato de calcio). Luego, entre 550°C y 1000°C se encuentra un evento endotérmico, el cual está asociado con la formación de la fase CaTiO_3 .

Lo analizado en el DSC-TG se puede confirmar analizando las fases presentes (Figura 17) en los puntos A, B, C y D. En A (*pebble* verde, presinterizada), se identifican Li_2TiO_3 y CaCO_3 . Esta última fase se cree que se formó debido a la existencia de iones Ca^{2+} (residuales del proceso de conformado). Esto provoca que la superficie se carbonate con el CO_2 del aire en presencia de agua. Por otro lado, en B (540°C), no se encuentra CaCO_3 y una posible causa es que tenga lugar la reacción: $\text{CaCO}_3 + \text{Li}_2\text{TiO}_3 \rightarrow \text{CaTiO}_3 +$

Li_2CO_3 , la cual es favorable termodinámicamente a temperaturas mayores a 350°C (para comprobar este punto, se debería realizar DRX a una muestra que llegue a 400°C). Por último, tanto en C como en D, se observa la presencia de Titanato de Calcio.

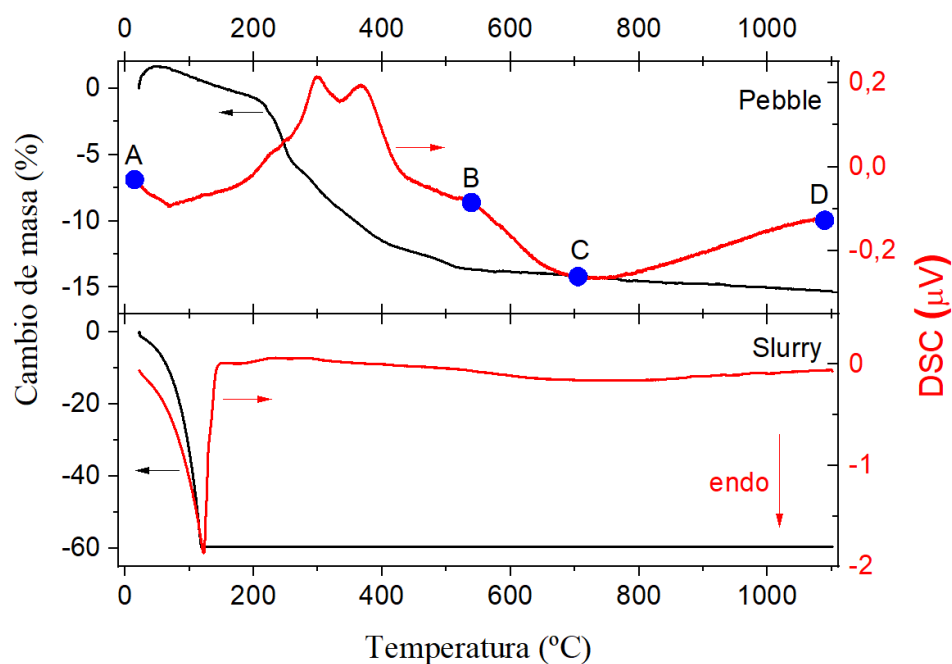


Figura 16. Arriba, DSC de pebble presinteriada. Abajo, DSC del slurry.

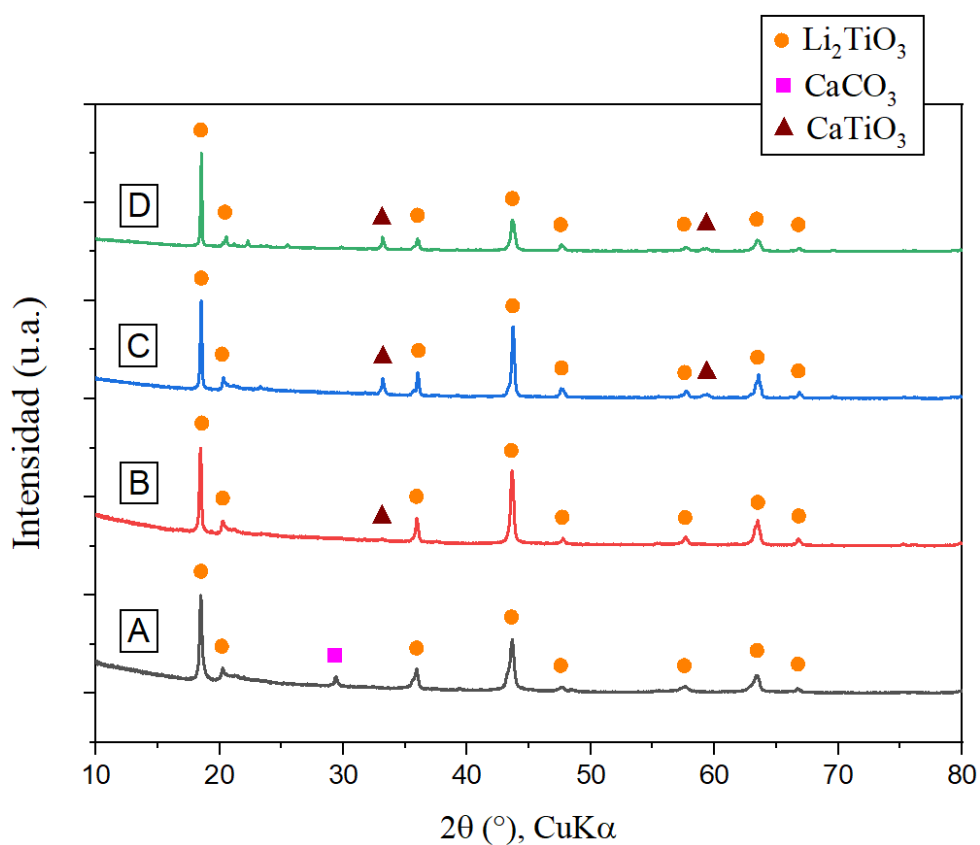


Figura 17. DRX de muestras sometidas a DSC en distintas temperaturas.

En el caso del DSC – TG del *slurry* que contiene alginato de sodio, se observa una abrupta pérdida de masa a temperaturas menores a 200 °C, que coincide con un marcado evento endotérmico. Estos eventos están asociados fundamentalmente a la pérdida de agua, superpuesto a la descomposición del alginato.

4.2.3. Sinterizado

Durante el sinterizado se produce la formación y crecimiento de un cuello en el punto de contacto entre partículas. La fuerza impulsora es la energía superficial, por lo que, a menor tamaño de partícula, mayor será la fuerza impulsora para la sinterización y es menor la temperatura necesaria para lograr un cierto grado de sinterizado. La formación del cuello disminuye la energía libre del sistema por transporte de masa hacia éste.

Producto de la investigación bibliográfica, se decidió estudiar dos temperaturas de sinterizado de pebbles, se eligieron 900 °C y 1100 °C. Se utilizó una velocidad de calentamiento de 5°C/min, y mantenimientos de temperatura en 300 °C y 600 °C (también 900 °C en el caso del sinterizado a 1100 °C) durante 30 min. Ambos tratamientos térmicos tuvieron una duración de 4 hs, contados a partir del *plateau* de temperatura objetivo del sinterizado.

En las Figuras 18 y 19 se observan fotografías de *batch* de pebbles sinterizadas a 900 °C y 1100 °C, respectivamente, tomadas desde una lupa estereoscópica.

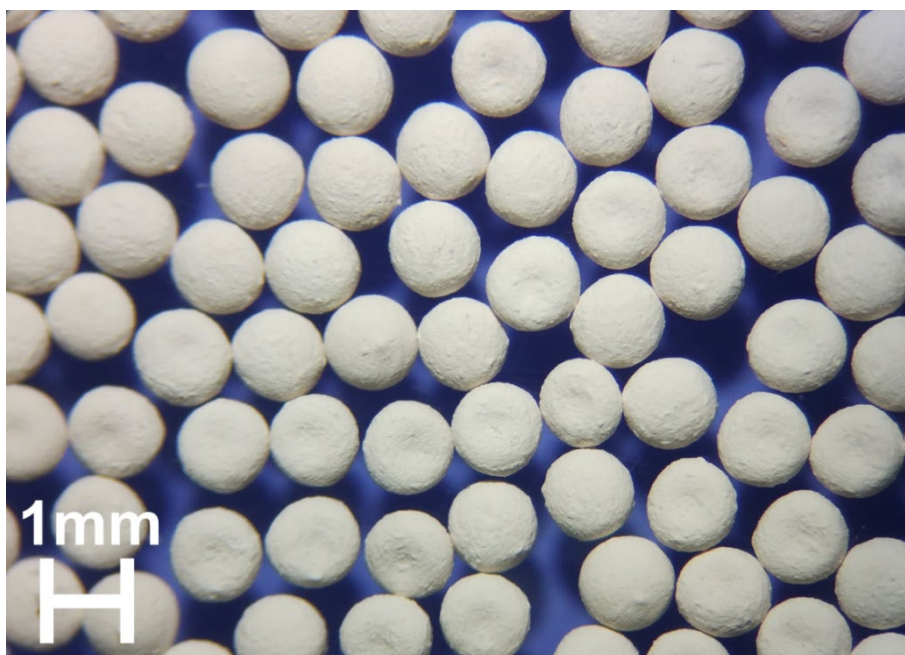


Figura 18. *Batch de pebbles sinterizadas a 900°C.*

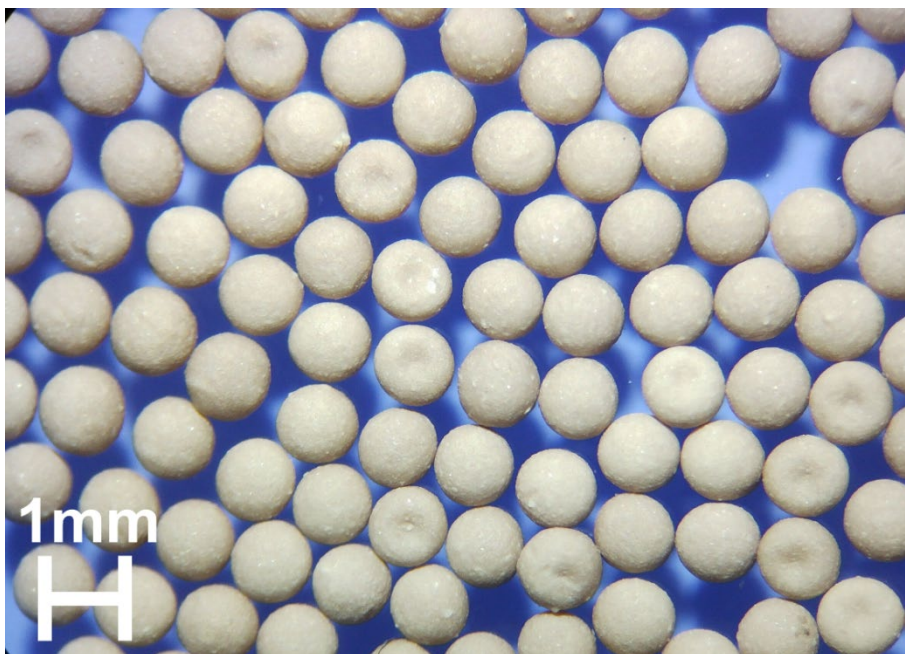


Figura 19. *Batch de pebbles sinterizadas a 1100°C.*

Se aprecia que las pebbles obtenidas tienen buena esfericidad, independientemente de la temperatura de sinterizado, y se observa el defecto del “hundimiento” en algunas *pebbles*, aunque es menos pronunciado debido a la optimización de las proporciones y del mejorado del método de secado. También se distingue a simple vista la reducción de tamaño de las *pebbles* sinterizadas a mayor temperatura.

En la Figura 20 se observan imágenes SEM tanto de la superficie de las *pebbles* sinterizadas como del *core*, con sinterizado a 900 °C (superficie de fractura). Análogamente, en la Figura 21 se observan imágenes SEM tanto de la superficie de las *pebbles* sinterizadas como del *core*, con sinterizado a 1100 °C (superficie de fractura). Es importante notar el cambio de escala respecto la Figura 20, esto muestra el efecto del aumento en la temperatura de sinterizado en el tamaño y cantidad de poros (en la *pebble* sinterizada a 1100 °C se tienen menos cantidad de poros, pero éstos son de mayor tamaño).

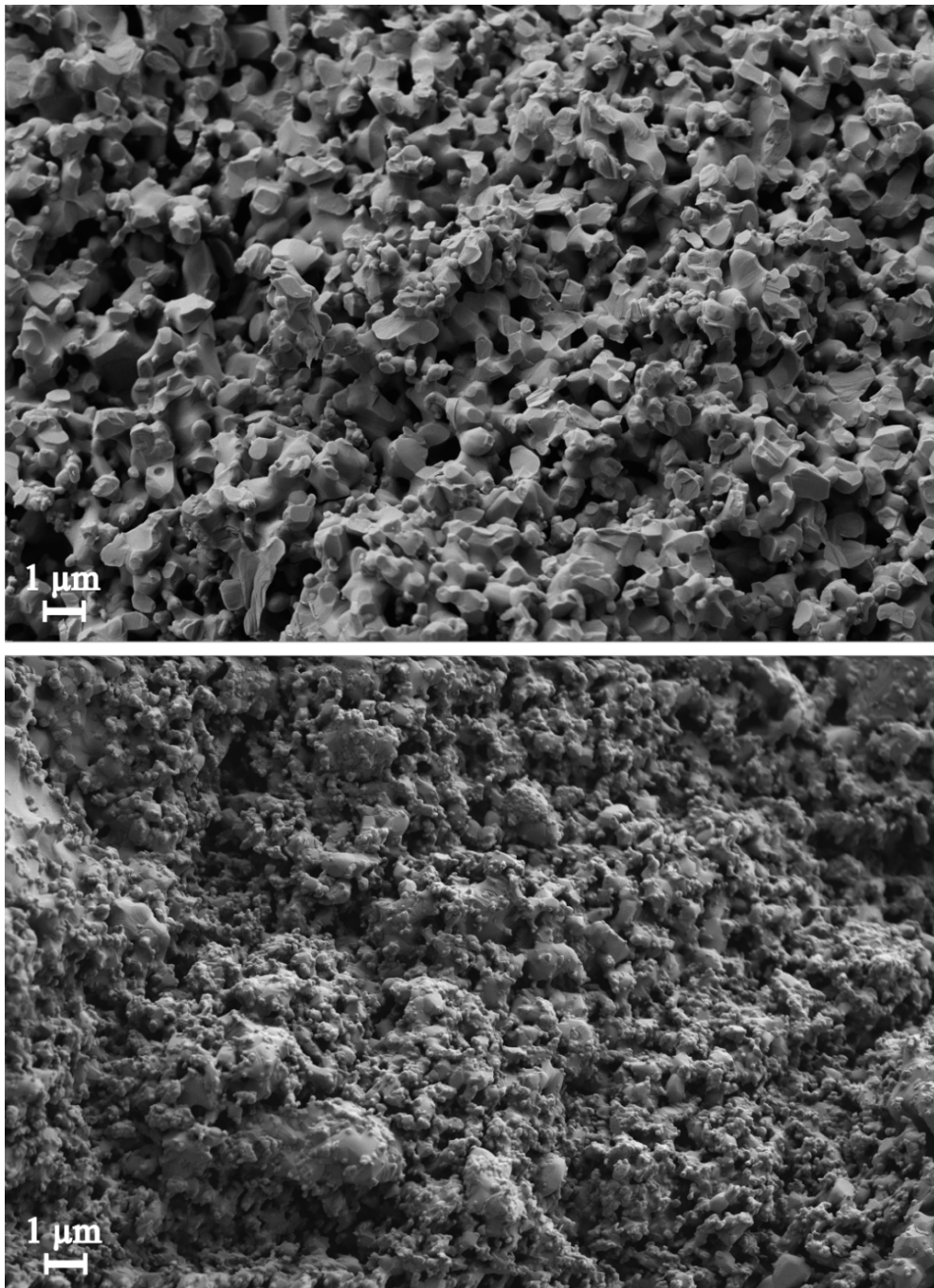


Figura 20. *Arriba, superficie de fractura del core de una pebble sinterizada a 900°C.
Abajo, superficie de pebble sinterizada a 900°C.*

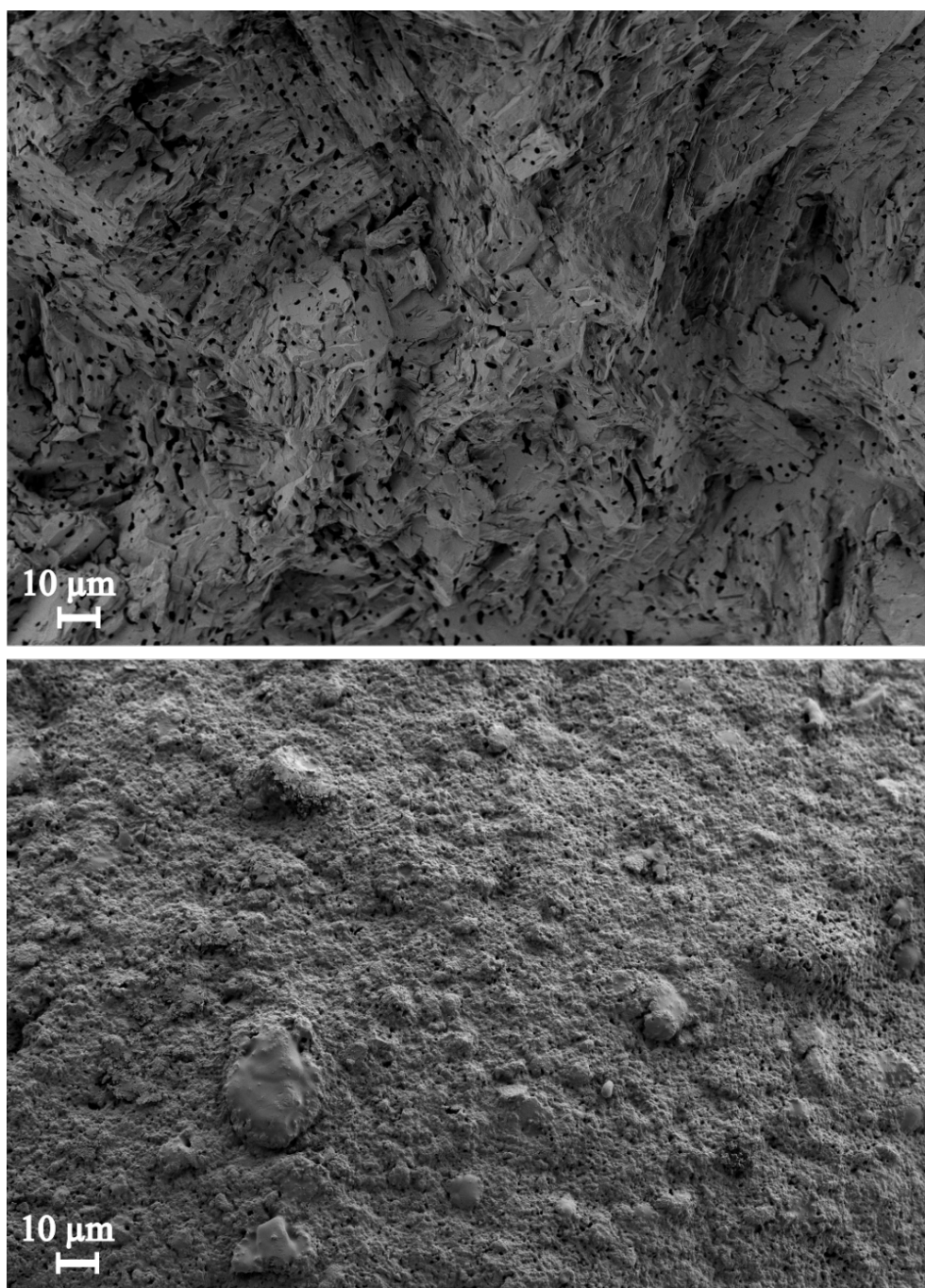


Figura 21. *Arriba, superficie de fractura del core de una pebble sinterizada a 1100°C.
Abajo, superficie de pebble sinterizada a 1100°C.*

También se observa que el tamaño de poro en la superficie es menor que en el *core* de la *pebble*. A diferencia del sinterizado a 900 °C, en este caso, se manifiesta una densificación de tal grado que no se distinguen aglomerados de partículas.

Mediante el programa de procesamiento digital ImageJ se calculó la fracción de área de poros de cada imagen, a continuación, se muestran los resultados en un gráfico comparativo (Figura 22). En él se informa la porosidad como la fracción de área cubierta por poros respecto al área total de la imagen. También se diferencia, tanto la temperatura de sinterizado, como la zona analizada. Se concluye que el aumento en la temperatura de sinterizado disminuye la porosidad provocando una densificación y consecuente contracción volumétrica de las *pebbles*.

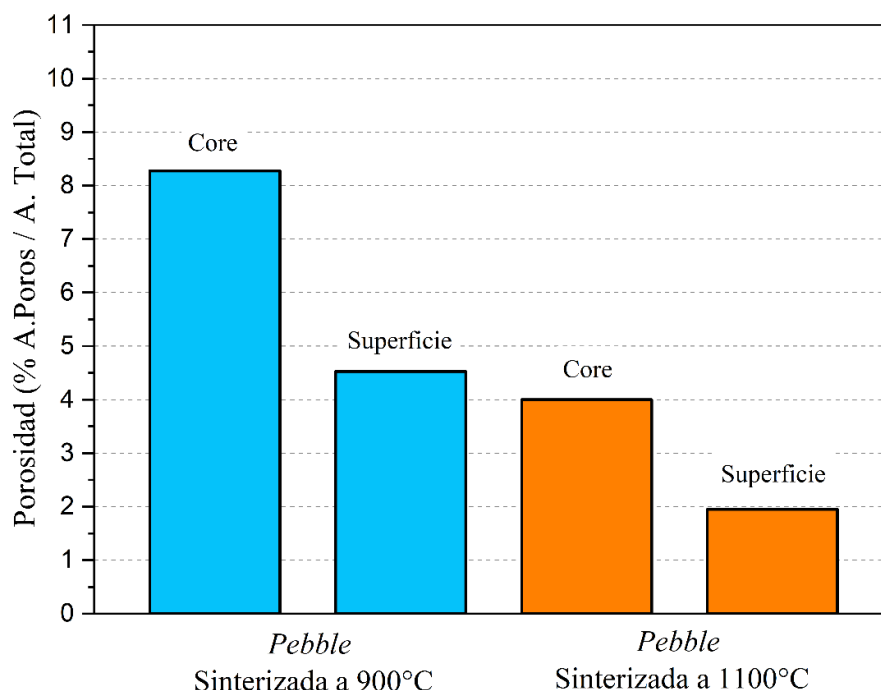


Figura 22. Porosidad vs temperatura de sinterizado para zonas: Core y Superficie.

Se informa la porosidad como la fracción de área cubierta por poros respecto al área total de la imagen. También se diferencia, tanto la temperatura de sinterizado, como la zona analizada. Se concluye que el aumento en la temperatura de sinterizado disminuye la porosidad, provocando una densificación y consecuente contracción volumétrica de las *pebbles*.

Se midió también el tamaño de aglomerado mediante el programa ImageJ. Para esto se tomaron 75 medidas y se graficó un histograma. Esto se realizó tanto para las *pebbles* sinterizadas a 900 °C como a 1100 °C y tanto en el *core* como en la superficie. (Figuras 23 y 24). Se observa que el tamaño medio de partícula crece en la medida que

aumenta la temperatura de sinterizado. En caso del sinterizado a 900°C, se advierte tanto en la distribución de tamaño de partícula, como en la imagen SEM, que aquellas partículas que todavía no modificaron apreciablemente su tamaño tienen dimensiones muy próximas al tamaño de cristalita obtenido en el polvo sintetizado a partir del difractograma de rayos X y el empleo de la ecuación de Scherrer. Además, utilizando los DRX tanto del polvo sintetizado como de las pebbles sinterizadas, se calculó el tamaño de cristalita mediante la ecuación de Sherrer. Los resultados se muestran en la Tabla 5.

	Polvo Li ₂ TiO ₃	Pebble sint. 900°C	Pebble sint. 1100°C
Tamaño de Cristalita (nm)	61,0	69,6	74,6

Tabla 5. *Tamaños de cristalita calculados a partir de la ecuación de Scherrer.*

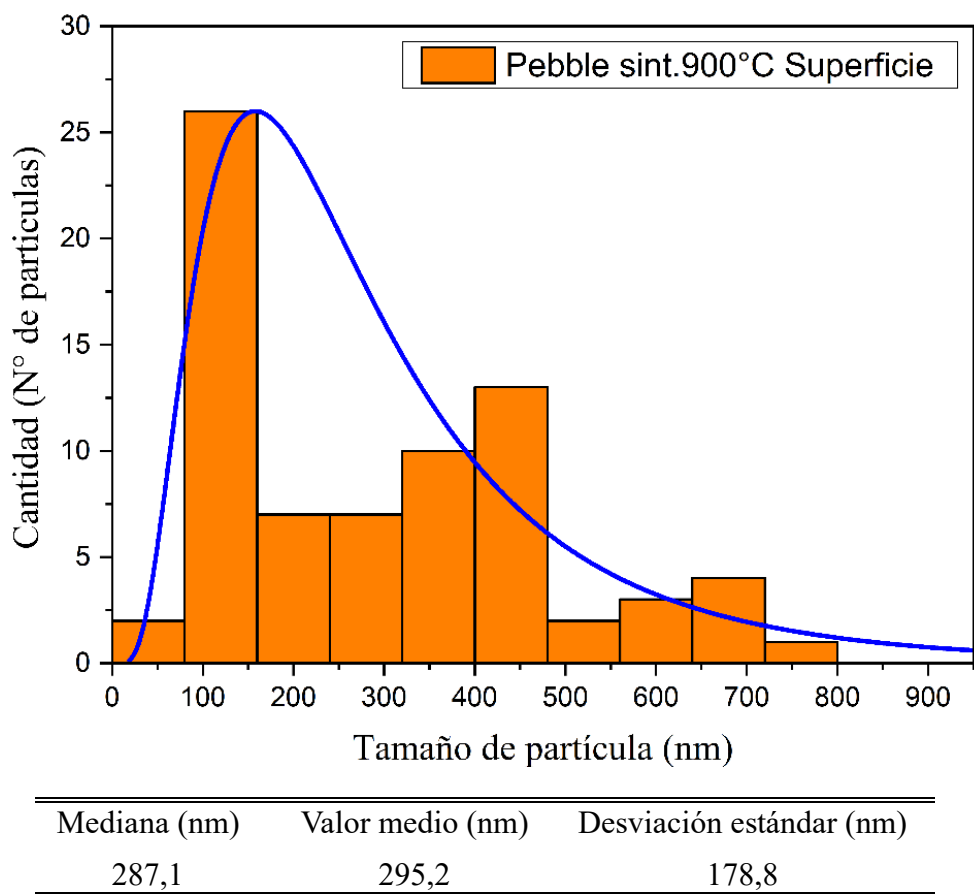
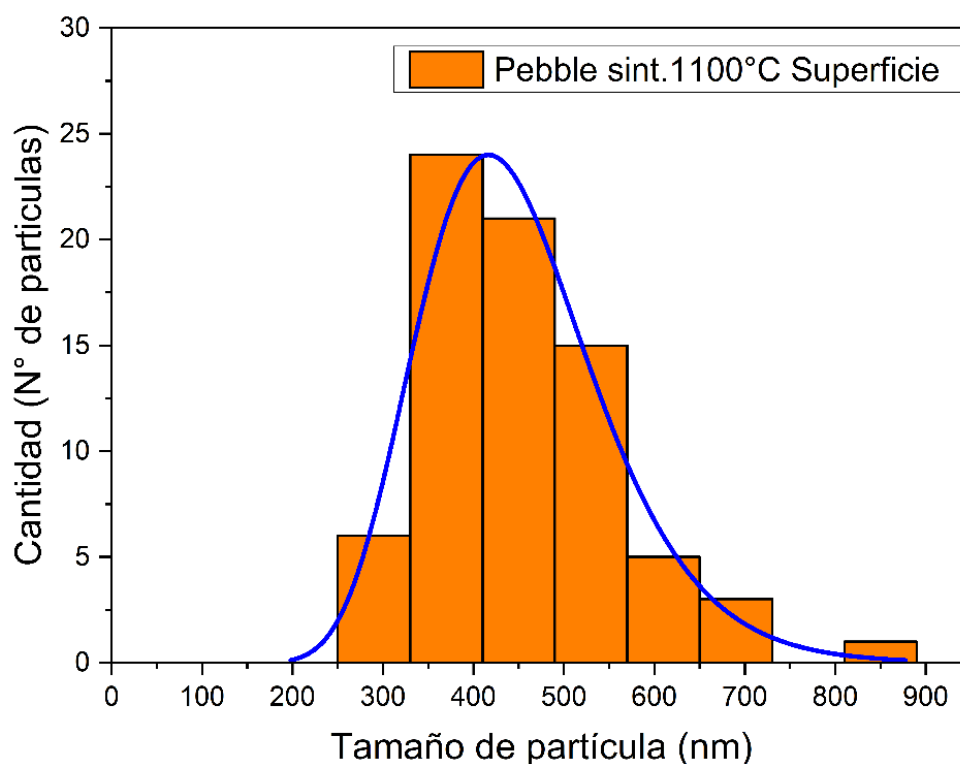


Figura 23. *Distribución de tamaño de partículas en superficie pebble sint. 900°C
Valores del ajuste log-normal.*



Mediana (nm)	Valor medio (nm)	Desviación estándar (nm)
442,8	450,5	105,1

Figura 24. Distribución de tamaño de partículas en superficie pebble sint. 1100°C
Valores del ajuste log-normal.

Uno de los parámetros físicos más importantes del material reproductor de tritio, es su densidad. Tomando como 100% a la densidad teórica (D.T.) del Li_2TiO_3 (3,415 g/cm^3 [5]), mediante un método óptico, se midieron cuatro *pebbles* por cada temperatura de sinterizado, aproximando su forma a un esferoide, obteniendo los valores a, b y c a fin de obtener el volumen de cada *pebble*, por último, se promediaron los cuatro volúmenes. Luego se pesaron en una balanza analítica y se sacó un promedio de masa por *pebble*. Con estos dos valores, se calculó la densidad real, como un porcentaje de la teórica, obtenida luego del tratamiento térmico de sinterizado (Tabla 6).

Pebble sinterizada 900°C/4hs	Pebble sinterizada 1100°C/4hs
$m_{\text{pebble}} = 0.00127 \text{ g}$	$m_{\text{pebble}} = 0.00135 \text{ g}$
$\text{Vol}_{\text{pebble}} = 0.000614 \text{ cm}^3$	$\text{Vol}_{\text{pebble}} = 0.000449 \text{ cm}^3$
$\delta_{\text{pebble}} = 2.075 \text{ g/cm}^3$ ó 60.78 % D.T.	$\delta_{\text{pebble}} = 3.003 \text{ g/cm}^3$ ó 87.9 % D.T.

Tabla 6. Valores de volumen, masa y densidad hallados en pebbles sinterizadas a 900°C y 1100°C

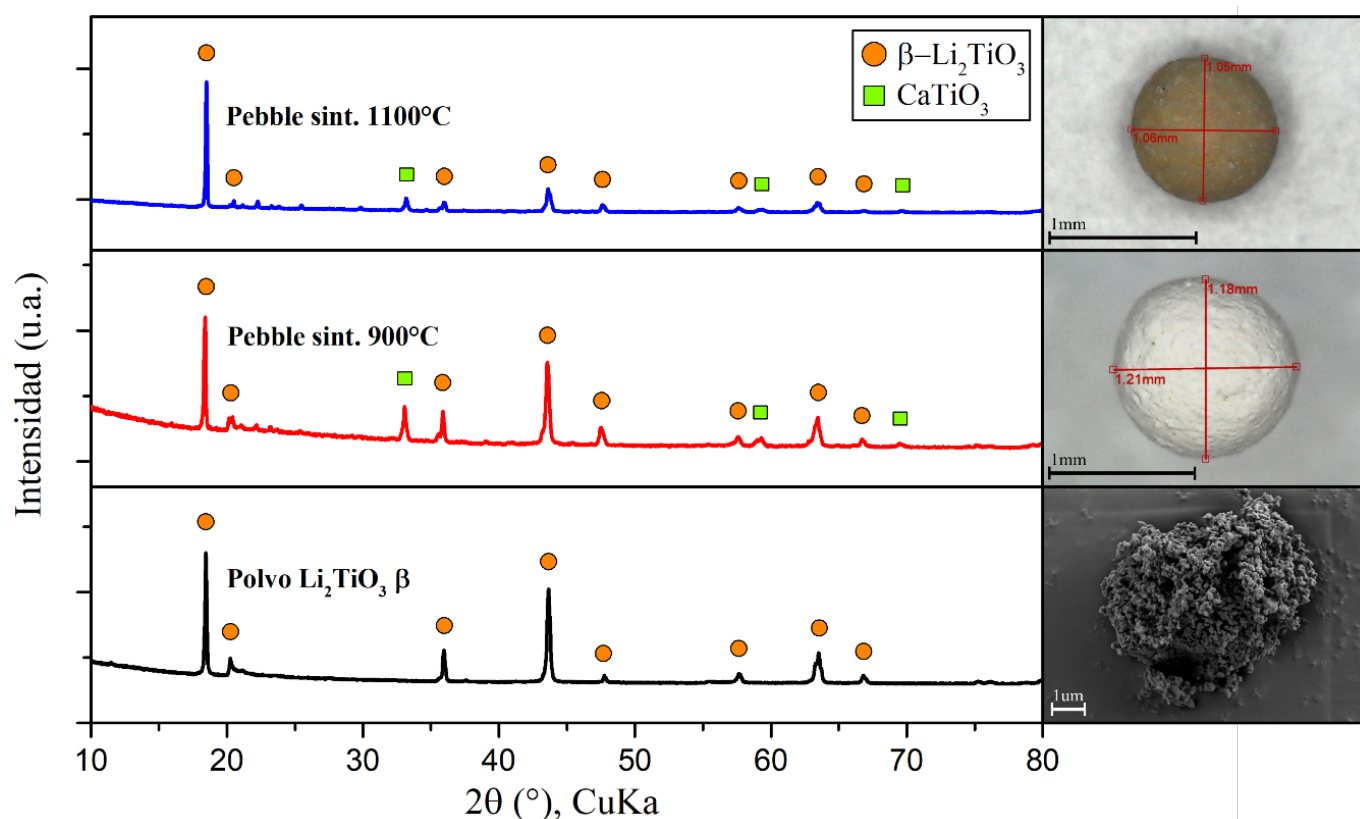


Figura 25. Difractogramas del polvo de Titanato de Litio sintetizado, y de las pebbles obtenidas, luego del proceso de conformado y del tratamiento térmico de sinterizado.

El análisis de fases por DRX indica que luego del sinterizado, se obtienen dos fases. Por un lado, el Titanato de Litio Li_2TiO_3 monoclinico. Además, se observan picos correspondientes a la fase ortorrómbica del Titanato de Calcio, CaTiO_3 , (Figura 25). Se puede concluir que el calcio retenido como residual por el proceso de conformado, luego del tratamiento térmico de sinterizado, forma Titanato de Calcio. Presuntamente el calcio (Ca^{2+}) se introduce en la red de Titanato desplazando dos Li^+ .

El cambio de color observado en las *pebbles* sinterizadas a 1100 °C, respecto de aquellas sinterizadas a 900 °C, puede deberse a la presencia de defectos puntuales debido a un desorden catiónico producto de un exceso de Li, lo que daría lugar a vacancias del tipo Ti^{4+} o O^{2-} [6].

4.2.3.1. Ensayo de compresión

Se realizó un ensayo de compresión uniaxial a las *pebbles* sinterizadas con el objetivo de conocer la máxima fuerza de compresión soportada por las mismas y evaluar como ésta cambia con la temperatura de sinterizado.

Durante el uso del material reproductor en el blanket de un reactor de fusión, las sollicitaciones mecánicas del material no serán compresivas puras, ya que las *pebbles* estarán en contacto entre sí (modelo de esferas llenando un recipiente), transfiriendo los esfuerzos de compresión en un área mucho más chica. Sin embargo, en la bibliografía referente sobre materiales reproductores de Tritio se utiliza la fuerza máxima de compresión para poder comparar y evaluar la resistencia mecánica de las *pebbles* obtenidas [7].

Se ensayaron 5 *pebbles* sinterizadas a 900 °C y 1100 °C (Figura 26), luego se calculó un promedio de la máxima fuerza de compresión para cada temperatura de sinterizado (Tabla 7). Se observó que algunos valores fueron mucho menores al resto de las medidas. Esto se atribuye a la existencia de burbujas de aire atrapadas en el *slurry* durante el proceso de conformado, en particular, en la etapa de llenado de la jeringa. Estos defectos macroscópicos se encontraron en imágenes SEM de las *pebbles* (Figuras 27 y 28). Como trabajo a futuro, se podría implementar una etapa de vacío al *slurry* a fin de quitar todas las burbujas de aire atrapadas en él, de esta forma se mejoraría la resistencia mecánica del *batch* y, además, se alcanzarían densificaciones más altas, independientemente de la temperatura de sinterizado elegida.

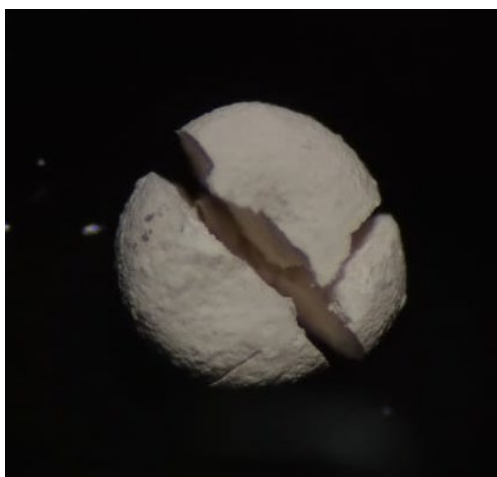


Figura 26. Pebble sinterizada a 1100 °C *luego del ensayo de compresión.*

	Pebbles sint. 900°C	Pebble sint. 1100°C
Máxima fuerza de compresión, <i>crush load</i> (N)	23,5	35,5

Tabla 7. Resultados del ensayo de compresión en pebbles sinterizadas.



Figura 27. Superficie de fractura pebble sinterizada a 900°C

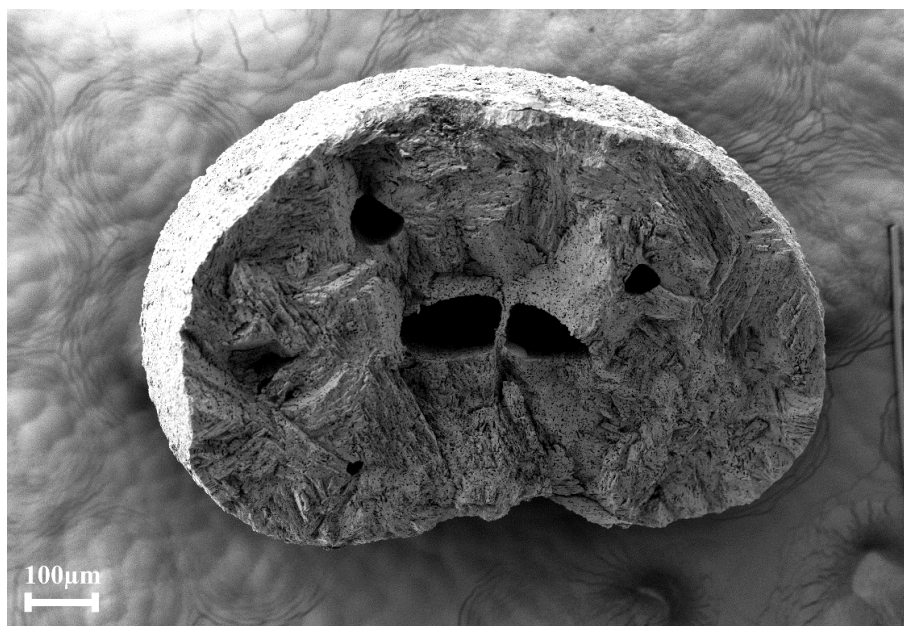


Figura 28. Superficie de fractura pebble sinterizada a 1100°C

4.3. Daño por Irradiación

Para poder calcular el DPA infligido sobre las *pebbles*, según lo explicado en la sección Materiales y Métodos, se debe simular la irradiación con iones He^+ utilizando el programa TRIM a fin de obtener σ_d (sección eficaz de desplazamiento) para cada elemento de las muestras (Figura 29).

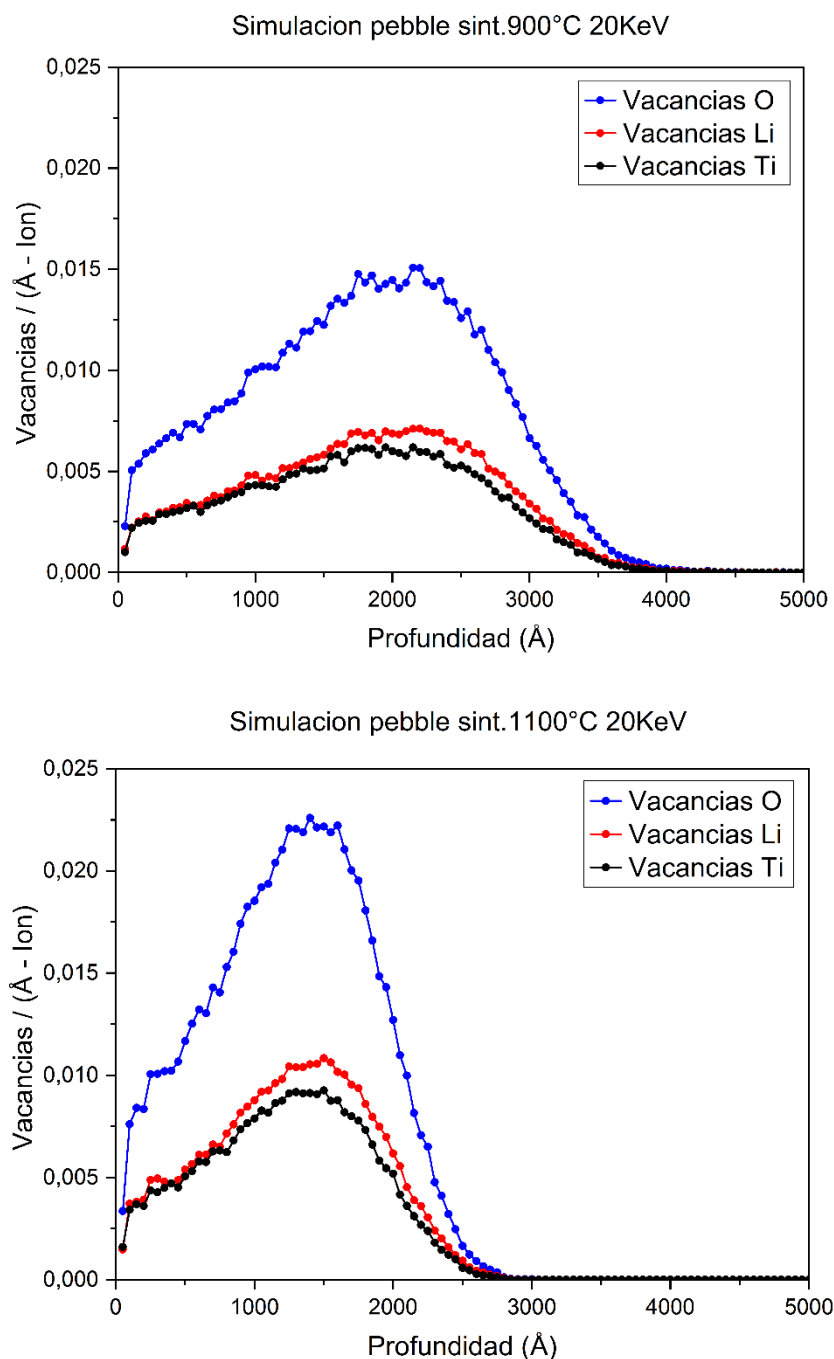


Figura 29. Vacancias generadas en la muestra por ion vs profundidad para pebbles sinterizadas a 900°C y 1100°C.

De los resultados de las simulaciones notar que, tanto en la muestra sinterizada a 900°C como a 1100°C, son preponderantes las vacancias de oxígeno respecto las vacancias de Li y Ti. Este resultado está en línea con la bibliografía acerca de implantación de iones He^+ en titanato de litio, ya que se estudió que los defectos mayoritarios en la irradiación con iones de esta naturaleza son los centros-E o vacancias de oxígeno. [8]

Por otro lado, debido a los cambios en la densidad de las *pebbles*, se observa un cambio en la profundidad y magnitud de la curva de cantidad de vacancias. Es decir, la *pebble* con mayor densificación posee el pico de daño de mayor magnitud que la menos densificada. Además, este pico de daño se localiza más cercano a la superficie en el caso de la *pebble* con mayor densidad.

Tomando los valores máximos de las secciones eficaces de desplazamiento por cada átomo de oxígeno, se calculó el DPA provocado sobre las muestras (Tabla 8). Se irradiaron las muestras con iones He^+ a dos fluencias: 3.10^{+15} iones/cm² y 5.10^{+16} iones/cm².

Fluencia de iones	3.10^{+15} iones/cm ²		5.10^{+16} iones/cm ²	
Temperatura de sinterizado	900°C	1100°C	900°C	1100°C
DPA del Oxígeno	0.080	0.118	1.326	1.966

Tabla 8. Valores de DPA del oxígeno, bajo dos fluencias distintas sobre pebbles sinterizadas a 900°C y 1100°C.

Para evidenciar el daño por irradiación, se realizó espectroscopia Raman sobre pebbles sinterizadas y sobre pebbles sinterizadas e irradiadas ya que esta técnica es muy sensible al ordenamiento de corto alcance de la red cristalina.

En la Figura 30 se observan los espectros Raman para pebbles sinterizadas a 900°C antes y después de la implantación de iones He. La región 550-700 cm⁻¹ está relacionada al enlace Ti–O en la estructura TiO_6 , ubicado en la capa LiTi_2 (átomo de oxígeno coordinado octaédricamente por átomos de Ti). Por otro lado, cuando el Litio es

octaédricamente coordinado por Oxígenos, las bandas del enlace Li–O se encuentran en la región de 250 - 400 cm^{-1} ▲. Las bandas de Raman de la región de 350 cm^{-1} y 250–306 cm^{-1} están asignadas al enlace Li–O y a los enlaces O–Li–O. Las bandas que se encuentran en la región de 400–550 cm^{-1} ● se asocian a los enlaces Li–O en la coordinación tetraédrica LiO_4 , ubicados en la capa de Li (plano cristalográfico (002)) [9].

Con el aumento de la fluencia de irradiación, se observa, en general una disminución del orden cristalino de corto alcance, producto de las vacancias de oxígeno provocadas, evidenciado por una disminución en la intensidad de los picos y un aumento en la intensidad del “fondo”.

Se observa que, para la fluencia más baja, los picos en la banda 250–400 cm^{-1} no sufren modificaciones en su intensidad, aunque si lo hacen aquellos en las bandas 400–550 cm^{-1} y 550–700 cm^{-1} . Esto indicaría que los enlaces entre oxígenos coordinados a átomos de titanio son destruidos más fácilmente que los enlaces Li–O.

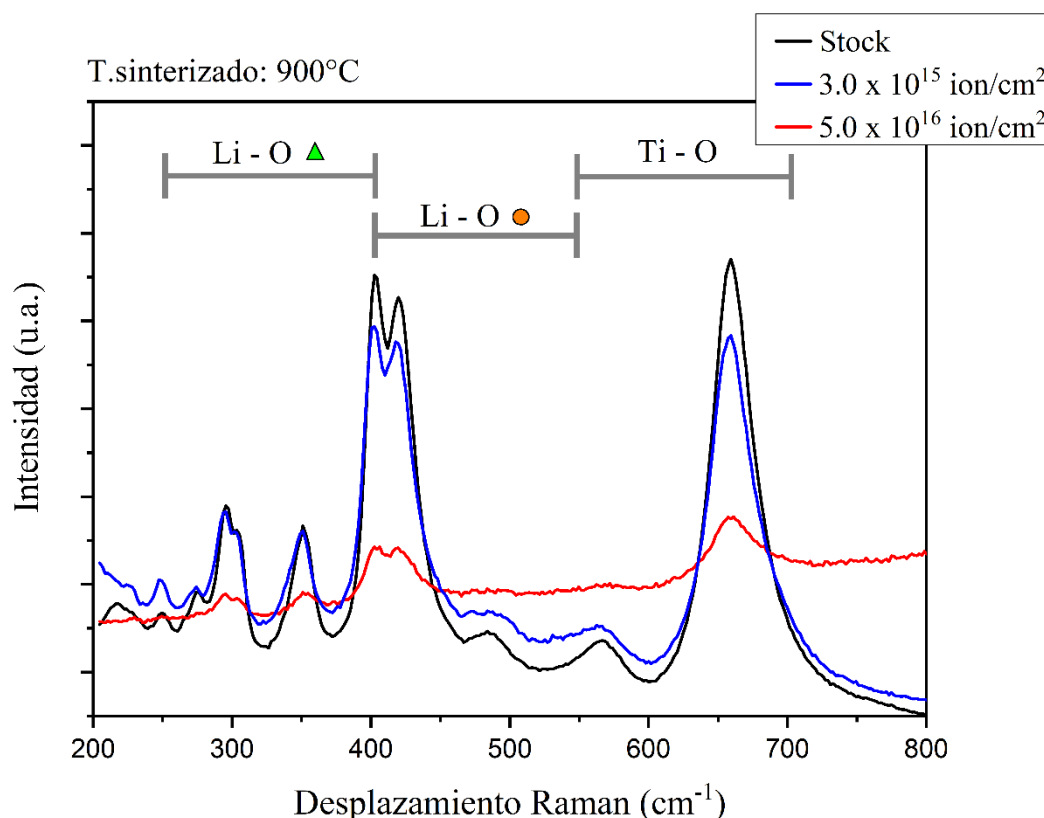


Figura 30. Espectros Raman de pebbles sinterizadas a 900°C (stock) y irradiadas a dos fluencias distintas.

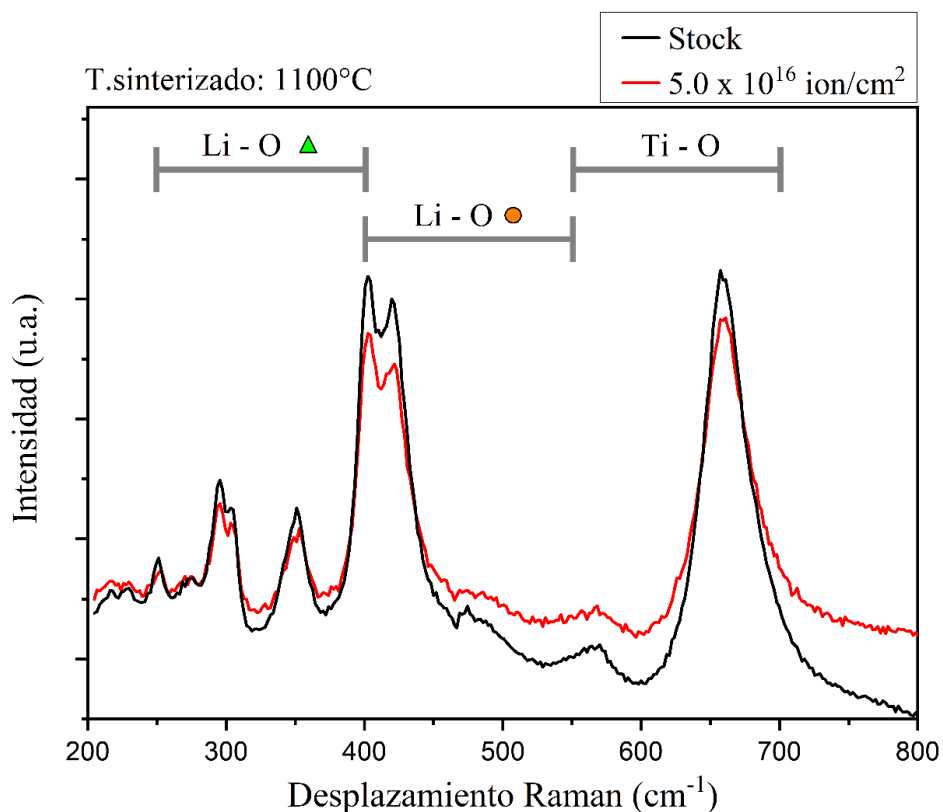


Figura 31. Espectros Raman de pebbles sinterizadas a 1100°C (stock) y irradiadas a dos fluencias distintas.

En el caso de las *pebbles* sinterizadas a 1100°C (Figura 31), solo se irradiaron con la fluencia más alta. Se observa también una disminución de la intensidad de los picos y un aumento de la intensidad del “fondo”, evidenciando una destrucción del orden cristalino de corto alcance. No obstante, a diferencia de lo observado en las *pebbles* sinterizadas a 900°C expuestas a la menor fluencia, se aprecia también una disminución de la altura de los picos en la banda 250–400 cm⁻¹. En resumen, se concluye que las *pebbles* sinterizadas a 1100°C exhibieron mayor resistencia a la irradiación de iones He⁺.

En las figuras 32 y 33 se observan imágenes SEM de la superficie antes y después de irradiar. Tanto para el caso de las *pebbles* sinterizadas a 900 °C como a 1100 °C, se observa que la región mas próxima a la superficie sufrió fusión [10]. Esto es debido a que la energía transferida por los iones irradiados a los átomos de la red cristalina fue tal que forzó a éstos últimos a desplazarse a gran velocidad, provocando una fusión localizada. Es decir, la fusión no está asociada a un aumento de la temperatura ni a ninguna fase del diagrama de equilibrio Li₂O – TiO₂.

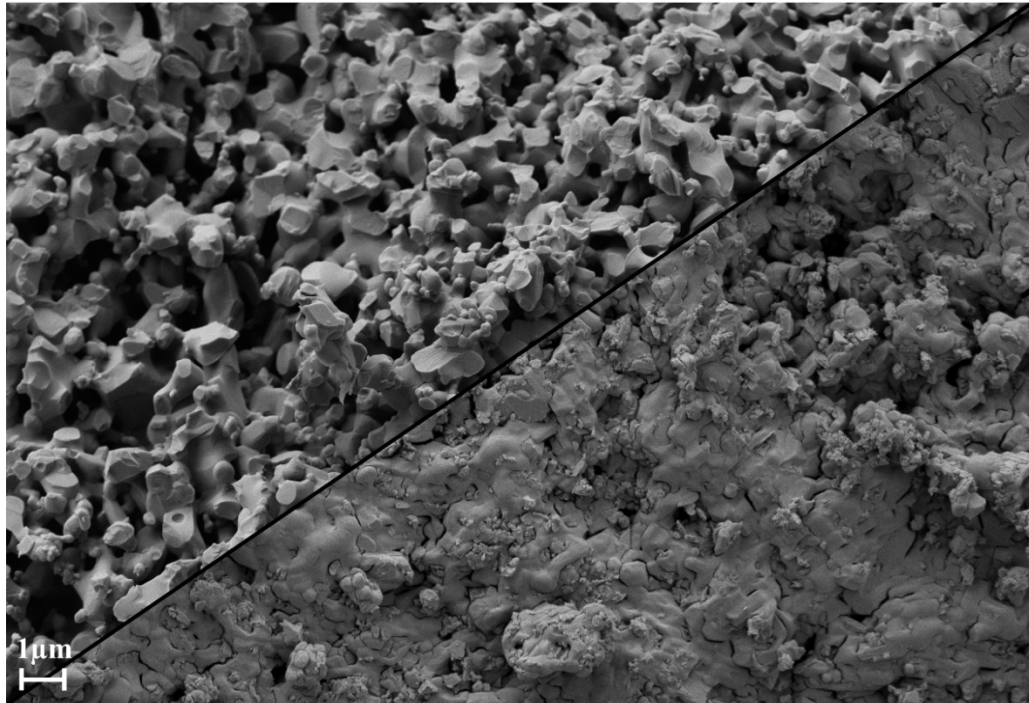


Figura 32. Arriba a la izquierda, core de pebble sint. 900°C. Abajo a la derecha, core de pebble sint. 900°C irradiada con una fluencia de 5.10^{+16} iones/cm².

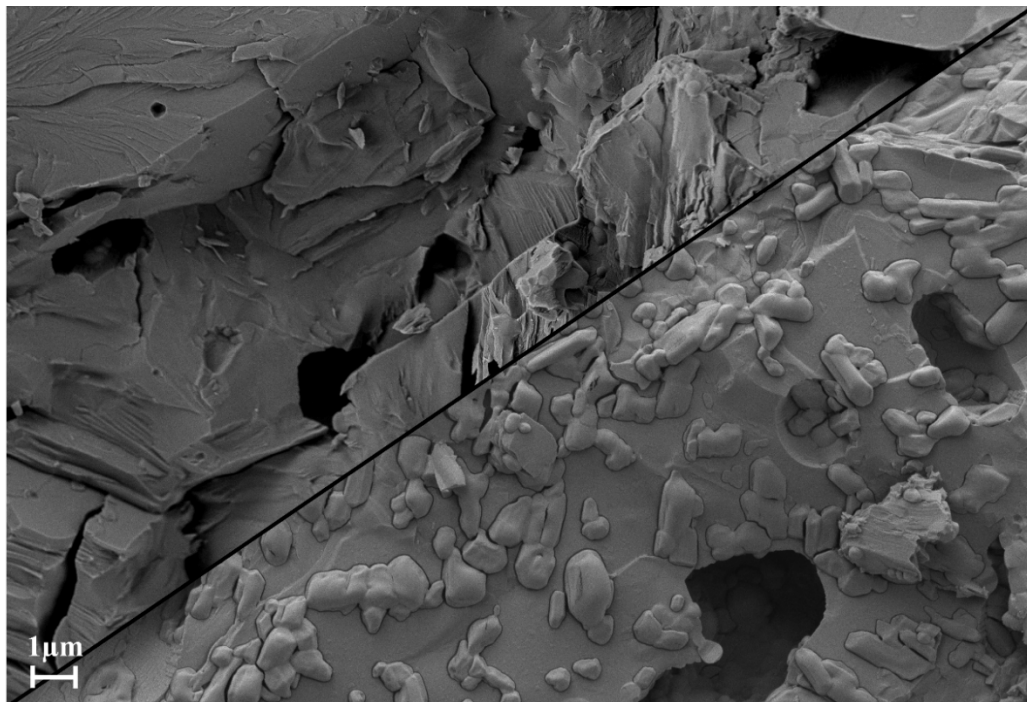


Figura 33. Arriba a la izquierda, core de pebble sint. 1100°C. Abajo a la derecha, core de pebble sint. 1100°C irradiada con una fluencia de 5.10^{+16} iones/cm².

4.4. Estabilidad en atmósferas reductoras

4.4.1. Termogravimetría (TG)

Para conocer la estabilidad de las *pebbles* obtenidas en atmósferas reductoras a alta temperatura, se las sometió a un análisis mediante TG en flujo gaseoso de 5% H₂/He (mezcla gaseosa candidata a ser utilizada como gas de arrastre en el *blanket* de futuros reactores de fusión). La termogravimetría (Figura 34) indicó una pérdida de masa (Δm) para el polvo de Li₂TiO₃ del orden de 0,30%. En cuanto a las *pebbles* sinterizadas a 900°C y 1100°C, la pérdida de masa fue del 0,16% y 0,09% respectivamente. Además, mediante las rectas tangentes graficadas se observa, que la velocidad de cambio de masa fue el doble en el caso de las *pebbles* sinterizadas a 900°C respecto de las sinterizadas a 1100°C.

Por otro lado, la velocidad de pérdida de masa en el polvo es aún mayor, lo cual era esperado debido a que el polvo de Li₂TiO₃ posee un área superficial mucho mayor a las *pebbles*.

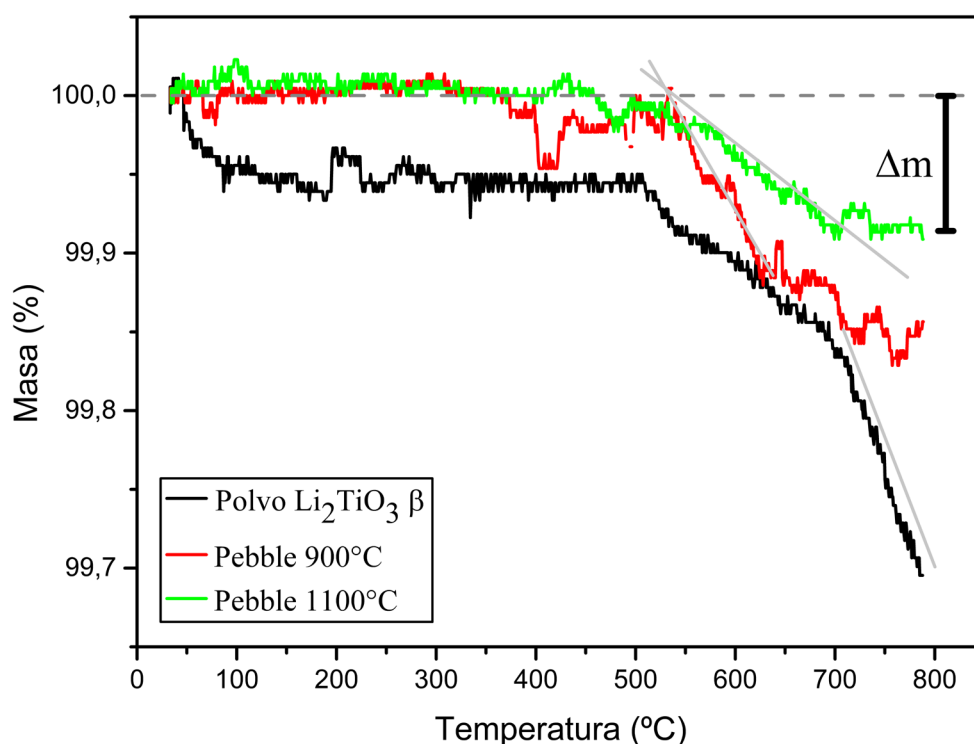


Figura 34. Cambios de masa de Li₂TiO₃ en forma de polvo y pebbles sinterizadas en atmósfera reductora.



Figura 35. *Pebbles sinterizadas a 900°C luego de estar expuestas a una atmósfera reductora (5% H₂/He) y rampa de temperatura hasta 800°C*



Figura 36. *Pebbles sinterizadas a 1100°C luego de estar expuestas a una atmósfera reductora (5% H₂/He) y rampa de temperatura hasta 800°C*

Se observaron en una lupa estereoscópica las *pebbles* luego de la termogravimetría, evidenciando cambios en el color. En las *pebbles* sinterizadas a 900°C las cuales eran blancas previo al TG, durante el mismo adquirieron una tonalidad azulada (Figura 35). En el caso de las *pebbles* sinterizadas a 1100°C, aunque su color previo al

TG era marrón, durante el mismo su coloración cambió a un gris oscuro (Figura 36). Estos cambios de color se atribuyen a la formación de vacancias de oxígeno acompañadas de una reducción de Ti^{4+} a Ti^{3+} [6].

En las figuras 37 y 38 se observan los espectros Raman para pebbles sinterizadas a 900 °C y 1100 °C, respectivamente, antes y después de exponerlas a la atmósfera reductora 5% H_2/He .

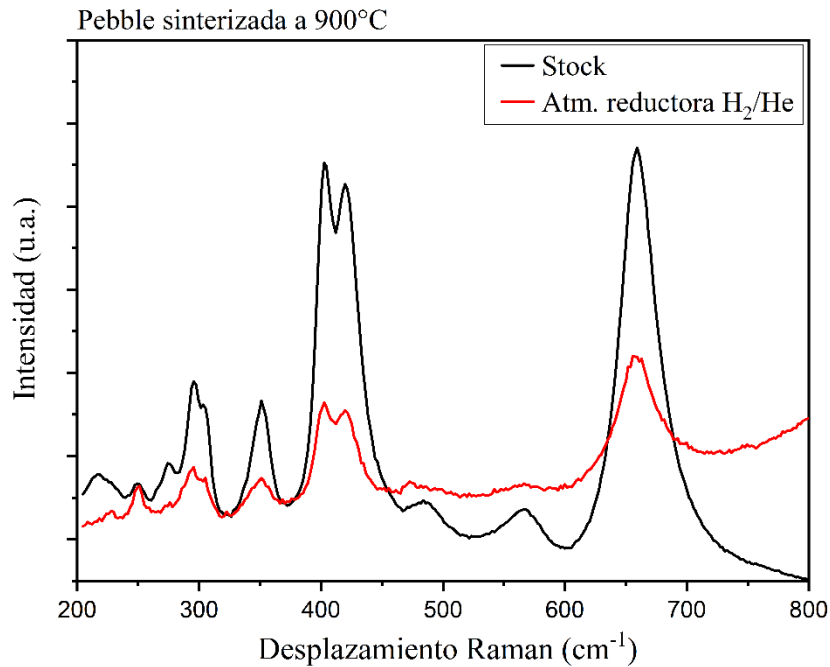


Figura 37. Espectros Raman de pebbles sinterizadas a 900°C (stock) y sometidas a una atmósfera 5% H_2/He .

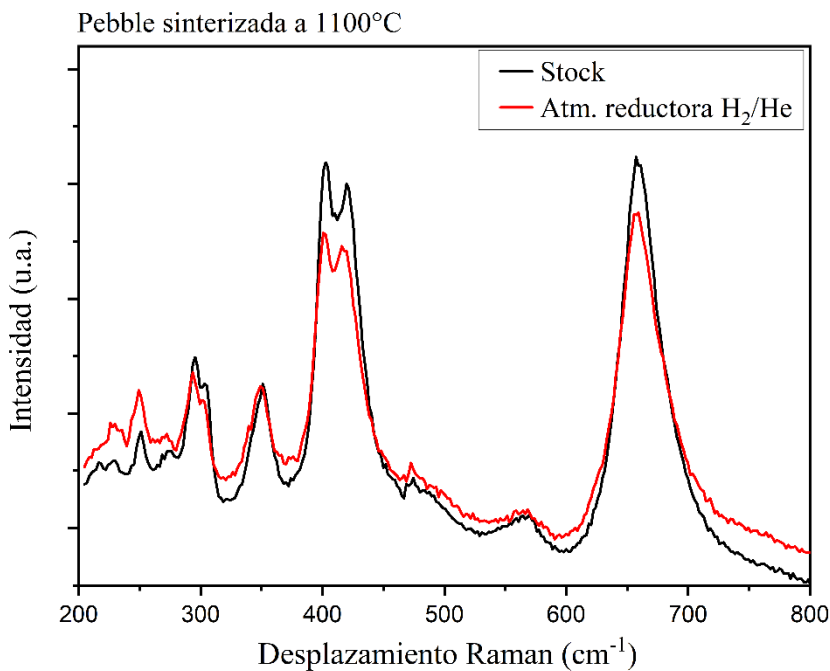


Figura 38. Espectros Raman de pebbles sinterizadas a 1100°C (stock) y sometidas a una atmósfera 5% H_2/He .

Analizando los graficos se observa una disminución de la intensidad de los picos y un aumento de la intensidad del “fondo”, evidenciando una destrucción del orden cristalino de corto alcance. Además, se comprueba que las pebbles con mayor densificación demostraron mayor resistencia a la producción de vacancias de oxígeno producto de la reducción del Ti. Esto se atribuye a que las pebbles sinterizadas a 1100 °C tienen menor área superficial que aquellas sinterizadas a 900 °C.

4.4.2. Reducción a Temperatura Programada (TPR)

La figura 39 muestra las curvas de las mediciones TPR en atmósfera 5% H₂/Ar realizadas sobre los *pebbles* sinterizadas a 900 °C y 1100 °C. Para las pebbles sinterizadas a 900 °C se observan dos zonas de reducción, la primera comienza a los 280 °C con un pico ancho. El pico de la segunda zona de reducción es más angosto y comienza aproximadamente a 690 °C. Por otro lado, las *pebbles* sinterizadas a 1100 °C presentan un solo pico de reducción que comienza en los 380 °C. En ambas muestras el primer evento de reducción termina a la misma temperatura, aproximadamente 530°C.

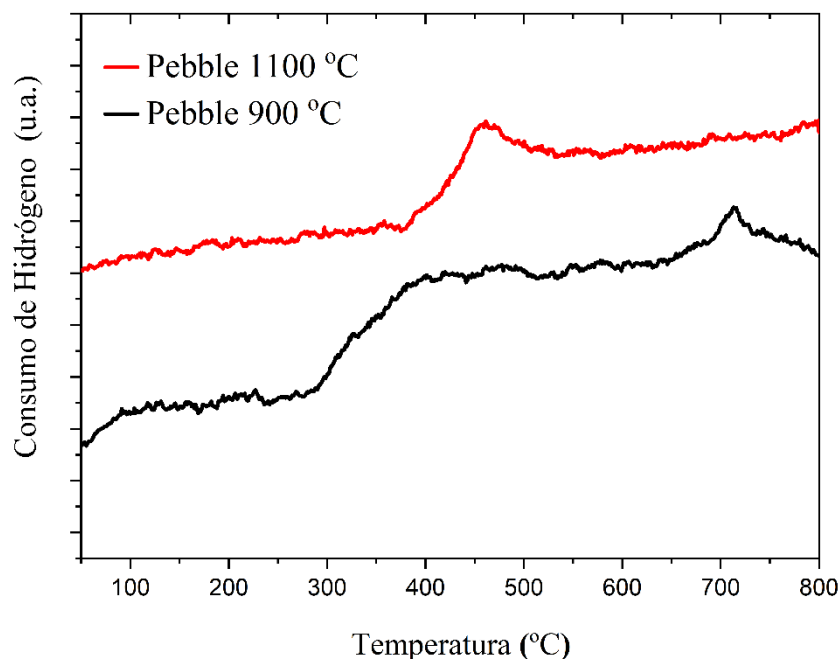


Figura 39. Curvas TPR para pebbles sinterizadas a 900 °C y 1100 °C.

La diferencia en la temperatura de comienzo de la reducción del titanato de litio con la atmósfera reductora se atribuye al área superficial de las pebbles. Esto último es debido a que la porosidad presente en la superficie de las pebbles sinterizadas a 900 °C es mayor respecto a la porosidad superficial de las pebbles sinterizadas a 1100 °C.

La cantidad de hidrógeno consumido en las reacciones de reducción no se puede comparar con los resultados obtenidos por termogravimetría porque las condiciones de flujo y las mezclas de gases usadas (H_2 -Ar y H_2 -He) son diferentes. Pero con ambas técnicas se logró determinar que existe una reacción entre las *pebbles* de titanato de litio y el hidrógeno gaseoso, produciendo una reacción de reducción del material de la muestra. No obstante, las *pebbles* demostraron una baja pérdida de masa en estas condiciones. Además, un aumento en la densificación se tradujo en una mayor resistencia a la reducción. En cuanto al cambio de parámetro de red producto de la irradiación, éste se podría constatar utilizando TEM.

4.5. Referencias

- [1] I.A. Carbajal-Ramos, J.J. Andrade-Gamboa, A.M. Condó, F.C. Gennari. Formation of cubic Li_2TiO_3 by mechanical activation and its transformation to monoclinic phase: Stability in helium and hydrogen flows. *Solid State Ionics* 308 (2017) 46–53.
- [2] Rosa Lo Frano, Eleonora Stefanelli, Monica Puccini. Feasibility of Li_4SiO_4 pebbles by drip casting and preliminary characterization. *Fusion Engineering and Design* 161 (2020) 111920.
- [3] John Marc C. Puguán, Xiaohong Yu, Hern Kim. Characterization of structure, physico-chemical properties and diffusion behavior of Ca-Alginate gel beads prepared by different gelation methods. *Journal of Colloid and Interface Science* 432 (2014) 109–116.
- [4] R. Salomão, J. Brandi. Gelcasting porous alumina beads of tailored shape and porosity. *Ceramics International*. December 2014
- [5] K. Kataoka, Y. Takahashi, N. Kijima, H. Nagai, J. Akimoto, Y. Idemoto, K. Ohshima. Crystal growth and structure refinement of monoclinic Li_2TiO_3 . *Materials Research Bulletin* 44 (2009) 168–172.
- [6] H. Guo, H. Wang, R. Chen, Y. Gong, M. Yang, D. Ye, Y. Shi, Q. Shi, T. Lu. Characterization of Li-rich Li_2TiO_3 ceramic pebbles prepared by rolling method sintered in air and vacuum. *Journal of Nuclear Materials* 546 (2021) 152786.
- [7] E. Stefanelli, S. Vitolo, R. Lo Frano, A. Pesetti, D. Aquaro, M. Puccini. Li_4SiO_4 breeder pebbles fabrication by a sol-gel supported drip casting method. *Fusion Engineering and Design* 175 (2022) 113014
- [8] J. Wanga, Y. Xua, H. Liua, M. Xiang, H. Zhoua, Y. Zhange, G. Luo, Q. Qia. Influence of ion irradiations on the microstructure in the tritium breeder material Li_2TiO_3 . *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research B* 450 (2019) 189–194.

- [9] S. Gu, B. Ji, Q. Qi, J. Wang, H. Zhou¹, Y. Zhang, G. Luo. Effects of He irradiation on the microstructure and mechanical performance of Li₂TiO₃. *Nucl. Fusion* 61 (2021) 106035 (15pp).
- [10] H. Wanga, J. Qib, H. Guob, R. Chenb, M. Yangc, Y. Gongd, Z. Huange, Q. Shif, W. Liua, H. Wanga, T. Lu. Influence of helium ion radiation on the nano-grained Li₂TiO₃ ceramic for tritium breeding. *Ceramics International* 47 (2021) 28357–28366

5. Conclusiones

En el presente trabajo se abordó el estudio de un material reproductor de tritio, con el objetivo de aportar nuevos conocimientos en el campo de materiales aplicados al desarrollo de la energía nuclear de fusión.

En primer lugar, se sintetizó exitosamente el óxido titanato de litio (Li_2TiO_3) mediante un método novedoso, sin utilizar solventes ni temperatura elevada. Los reactivos de partida fueron LiCl , TiO_2 y NaOH . La síntesis se llevó a cabo combinando molienda mecánica y tratamientos térmicos. El polvo obtenido de $\beta - \text{Li}_2\text{TiO}_3$ fue sometido a un proceso de conformado para obtener *pebbles* del material, cuya ventaja es utilizar reactivos de bajo costo y amigables con el medioambiente. Dicho proceso presenta el potencial de ser escalable y se basa en la reacción de intercambio iónico, y posterior endurecimiento entre el alginato de sodio y iones Ca^{2+} . Una parte importante de este trabajo de tesis fue la puesta a punto del método de conformado y optimizar las variables del proceso con el fin de disminuir la cantidad de calcio retenido y mejorar la esfericidad de las *pebbles*. A fin de sinterizar y dotar de resistencia mecánica, las *pebbles* fueron sometidas a un tratamiento térmico a 900 °C y 1100 °C.

Las *pebbles* obtenidas fueron caracterizadas mediante diferentes técnicas fisicoquímicas. La técnica de DRX nos permitió conocer las fases cristalinas presentes y determinar el tamaño de cristalita. Se observaron las fases $\beta - \text{Li}_2\text{TiO}_3$ y CaTiO_3 . Esta última se formó durante el sinterizado producto de la contaminación con calcio, el cual provino del proceso de conformado. Respecto al tamaño de cristalita, se encontró un aumento del mismo a medida que se incrementó la temperatura de sinterizado: 69,6 nm y 74,6 nm para las *pebbles* sinterizadas a 900 °C y 1100 °C respectivamente.

Mediante imágenes adquiridas por SEM se estudió la morfología y la porosidad de las *pebbles* respecto a la temperatura de sinterizado. En particular, este aumento en la temperatura conlleva a una disminución de la porosidad y una densificación de las

pebbles. Además, la técnica de EDS acoplada a SEM permitió conocer la distribución de los elementos presentes y evidenciar la presencia de contaminación por calcio.

La evaluación de las *pebbles* en condiciones similares a su entorno de aplicación se llevó a cabo mediante la implantación de He^+ en el acelerador de iones Kevatrito, disponible en el Centro Atómico Bariloche. En este sentido, se estudió también la estabilidad de las *pebbles* en atmósferas reductoras a alta temperatura. Para las simulaciones de densidad de vacancias producidas por la irradiación sobre Li_2TiO_3 , se tuvo en cuenta la densidad de las *pebbles* obtenidas. Por un lado, se encontró que la distribución de densidad de vacancias frente a una disminución en la densidad de las *pebbles*, fue más homogénea y logró mayor penetración. Además, el defecto preponderante debido a la irradiación de iones He fue la formación de vacancias de O.

Mediante espectroscopía Raman se evidenció la formación de vacancias de O producto de la irradiación. Además, se observó que un aumento en la densidad de las *pebbles* disminuyó la generación de vacancias, mejorando la resistencia a la irradiación. También se exhibieron cambios morfológicos en la superficie irradiada.

Aunque se verificó que ocurre una reacción de reducción de las *pebbles* en atmósfera reductora, la pérdida de masa fue pequeña. Por otro lado, las *pebbles* con mayor densificación (temperatura de sinterizado 1100 °C) presentan mayor estabilidad.

Con el fin de poder evaluar parte de los resultados alcanzados con las pebbles fabricadas en este trabajo, se confeccionó un resumen de las características más importantes para los materiales reproductores de tritio descritos en la bibliografía.

Se observa que los valores de densificación obtenidos en el caso del sinterizado a

Método de conformado de <i>pebbles</i>	Temperatura de sinterizado	Densidad (% D.T.)	<i>Crush load</i> (N)	Esfericidad
Pebbles obtenidas en este trabajo	900 °C / 4h	60,8	23,5	1,03
	1100 °C / 4h	87,9	35,5	
Micro-Droplet Jetting J. Am. Ceram. Soc, 105 (2022) 375	1000 °C / 3h	84,8	25,7	1,02
Wet method J. of NucMat. 258-263 (1998) 1985	1400 °C / 4h	81,3	46,1	1,11

1100 °C resultan satisfactorios, además de poseer buena resistencia mecánica y alta esfericidad. Por otro lado, mediante espectroscopia Raman se concluyó que las pebbles sinterizadas a esta temperatura, exhibieron mayor resistencia a la irradiación y estabilidad en atmósferas reductoras.

En resumen, el material logrado en este trabajo presenta cualidades prometedoras para ser utilizado como reproductor de tritio para su uso en futuros reactores de fusión. Como propuesta para seguir avanzando en el desarrollo de este material se propone, por un lado, seguir optimizando el método de conformado, por ejemplo: buscar formas alternativas de endurecimiento, disminuir la cantidad de calcio residual controlando el pH de la solución o eliminar burbujas en el *slurry* para mejorar las propiedades mecánicas. Además, se pueden realizar irradiaciones bajo flujo neutrónico, a fin de someter al material a condiciones más cercanas a las de un reactor de fusión. El material reproductor obtenido en este trabajo exhibe tamaño de cristalita pequeño, lo que es prometedor en cuanto a la difusión y liberación del tritio. En este sentido, se podría estudiar experimentalmente la cinética de liberación de tritio.