

UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTÍN

COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA

INSTITUTO DE TECNOLOGÍA

"Prof. Jorge A. Sabato"

**Optimización de centelladores basados en ${}^6\text{Li}$ para
imágenes por neutrones y medidores de flujo
neutrónico (*)**

por Ing. Federico Cabello

Director

Dr. Horacio Corti

Dr. Federico Viva

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

República Argentina

2020

Optimización de centelladores basados en ^6Li para imágenes por neutrones y medidores de flujo

Resumen

La separación isotópica de ^6Li por vías electroquímicas es una técnica que presenta potenciales aplicaciones en la industria nuclear debido a su simplicidad y a su bajo impacto ambiental frente a otras. En este trabajo, se experimentó con la electrodeposición de Li a partir de dos electrolitos diferentes: bis(trifluorometanosulfonil)imida de litio (LiTFSI) en 1,2-metoxietano (DME); y trifluorometanosulfonato de litio (LiTf) en bis(2-metoxietil) éter (DG). La electrodeposición se realizó sobre electrodos de Ni mesoporoso, también fabricados electroquímicamente, y se comparó su rendimiento frente a láminas de Ni pulidas. Los resultados de separación isotópica muestran que, si bien se evidencia una deposición preferencial de ^6Li , los valores parecen ser menores a los reportados para otros electrolitos. Por otra parte, los electrodos mesoporosos de Ni mostraron factores de separación similares a las láminas pulidas, pero con densidades de corriente mayores, por lo que se presentan como una oportunidad para aumentar la eficiencia de la técnica.

Una de las aplicaciones nucleares del ^6Li es en centelladores basados en $^6\text{LiF/ZnS:Ag}$ para neutrografías y para detectores de flujo neutrónico. Se optimizó la fabricación de centelladores por aplicación con aerógrafo de la carga $^6\text{LiF} + \text{ZnS:Ag}$ dispersos en polimetilmetacrilato (PMMA); y se desarrolló una técnica por moldeo de la carga $^6\text{LiF} + \text{ZnS:Ag}$ dispersa en resina epoxi. Las pruebas de neutrografía se realizaron en el RA-6 del Centro Atómico Bariloche, y la técnica por moldeo con resina epoxi exhibió, entre otras ventajas, mayor control del espesor y menores pérdidas de material; mientras que los centelladores fabricados mostraron rendimientos superiores a las fabricadas con PMMA, y comparables a placas centelladoras comerciales. También se analizó la molienda de la carga centelladora y su eventual fracaso como procedimiento para aumentar la eficiencia de las placas centelladoras.

Por último, detectores de flujo neutrónico con los centelladores fabricados fueron ensamblados y ensayados en colaboración con investigadores del Centro Atómico Ezeiza. Los resultados parecen indicar que la sensibilidad a neutrones es mayor en los centelladores basados en resina epoxi, pero que la discriminación de rayos γ es más efectiva en los centelladores basados en PMMA.

Palabras clave: litio-6, separación isotópica, electrodos mesoporosos, electrodeposición sobre Ni, centelladores, neutrografía, ZnS:Ag, detección de neutrones.

Optimization of ${}^6\text{LiF/ZnS:Ag}$ scintillators for neutron imaging and flow measurement

Abstract

Electrochemical isotopic separation of ${}^6\text{Li}$ is a technique that has potential application in the nuclear industry due to its simplicity and lower environmental impact compared to others. In this work, the electrodeposition of Li from two different electrolytes was evaluated: LiTFSI in DME; and LiTf in DG. The electrodeposition was performed on mesoporous Ni electrodes, also electrochemically made, and its performance was compared against smooth Ni foils. Isotopic separation results show that, although ${}^6\text{Li}$ preferential deposition is measurable, values seem to be lower than those reported for others electrolytes. However, mesoporous Ni electrodes showed separation factors similar to the smooth ones, but with higher current densities, which could mean an opportunity to improve the general efficiency of the technique.

One of the nuclear applications of ${}^6\text{Li}$ is in ${}^6\text{LiF/ZnS:Ag}$ based scintillators for neutron imaging and neutron flux detectors. The manufacture of scintillators through airbrush application of the ${}^6\text{LiF/ZnS:Ag}$ dispersed in polymethylmethacrylate (PMMA) was optimized; and also, a technique by molding the ${}^6\text{LiF/ZnS:Ag}$ dispersed in epoxy resin was developed. Neutron imaging tests were performed in the RA-6 at the Centro Atómico Bariloche, and the molding with epoxy resin technique exhibited, among other advantages, better thickness control and less material loss. The manufactured scintillators also showed higher yields than those made with PMMA, and comparable to commercial scintillator screens. The grinding of the ZnS:Ag and its eventual failure as a procedure to increase the efficiency of the scintillator screens were also analyzed.

Neutron flow detectors with the scintillators manufactured were assembled and tested in collaboration with researchers from Centro Atómico Ezeiza. Results seem to indicate that neutron sensibility is higher in the epoxy resin based scintillators, but that γ -rays discrimination is more effective in PMMA based scintillators.

Key words: lithium-6, isotopic separation, mesoporous electrodes, electrodeposition on Ni, scintillator screens, neutron imaging, ZnS:Ag, neutron detection.

Proyecto científico-tecnológico en el que participó el trabajo de tesis de maestría

Código del proyecto: CONICET: PIP 112 201301 00808.

Nombre: Desarrollo y caracterización de materiales para dispositivos electroquímicos de producción y almacenamiento de energía y de generación de hidrógeno.

Institución en donde se realiza: CAC-CNEA

Fecha de inicio: agosto 2014

Fecha de Finalización: incierta

Director del proyecto: Horacio R. Corti

Investigadores integrantes: Federico Viva, Federico Roncaroli, Henry Andrés Cortés Páez, Gabriela Horwitz, Eduardo Fuentes, Federico Cabello.

Monto asignado al proyecto: \$ 900.000.

AGRADECIMIENTOS

A mis padres Miguel Ángel y Daniella, por mostrarme el equilibrio entre sentirme orgulloso por lo logrado, pero continuar esforzándome a ser mejor cada día. A mis hermanas Micaela e Ivana, y a todos mis familiares y amigos por su apoyo durante el desarrollo de la Maestría.

A la Dra. Ana María Monti, al Dr. Ricardo Carranza, al Dr. Manuel Iribarren, y a toda la comunidad académica del Instituto Jorge A. Sábató, por aceptarme como estudiante de esta institución, y por la predisposición a transmitir toda su experiencia y conocimientos siempre de la mejor manera.

A mi director de tesis Dr. Horacio Corti y a mi codirector Dr. Federico Viva, por admitirme como tesista en su grupo de trabajo, por las directivas y consejos brindados, y por permitirme la experiencia de conocer y trabajar en diferentes lugares y con diferentes personas.

A Juan Valledor, por el trato amable y sincero desde el primer momento, por sus invaluable consejos, por la transferencia de todas sus experiencias y conocimientos, y por la predisposición permanente a ayudar a resolver todas las situaciones y problemas que surgieron a lo largo del desarrollo de la tesis.

A mis compañeros de Maestría Cynthia, Josefina, Luis y Pablo, por el fundamental apoyo mutuo durante el año académico. Además, especialmente a Cynthia Callisaya, por suministrar el patrón de alto contraste de Gd para las neutrografías, y por la colaboración en la determinación de la resolución de las mismas.

A mis compañeros de grupo de trabajo: Katherine, Victoria, Gabriela y Faber, por toda la ayuda brindada en el aprendizaje y operación de los instrumentos y procedimientos de laboratorio. A Lucas, por la operación del CNC en la fabricación de los moldes para resina epoxi. A Andrés, por la enseñanza y ayuda en la operación de la caja de guantes y en las mediciones electroquímicas en ella.

Al Dr. Federico Izraelevitch, por las pruebas de los centelladores para medición de flujo neutrónico realizadas en CAE-CNEA, y al Ing. Emanuel Arévalo, por el intercambio constante de consejos y recomendaciones sobre las actividades y los resultados mutuos.

Al grupo BNCT, por facilitarnos el Li_2CO_3 enriquecido en ^6Li utilizado para la fabricación de las placas centelladoras. A la Tec. Paula Curotto, por la ayuda en la conversión a ^6LiF .

A los Mg. Vicente Gajardo y Javier García, y a todo el grupo de Materiales Compuestos del CAC, por suministrar la resina para los primeros ensayos y atender las consultas con toda predisposición.

Al Grupo Espectroscopía de Masas de la Gerencia Química por el análisis isotópico de Li por TI-MS de las muestras preparadas.

A la Dra María Dolores Pérez, por su colaboración en los ensayos de SEM efectuados en la UBA.

A la Dr. Fabiana Gennari, por la molienda del material centellador, y por los comentarios y las observaciones intercambiadas.

Al Dr. Aureliano Tartaglione, por sus consejos y apreciaciones sobre las placas fabricadas y los resultados obtenidos.

A la Ing. Karina Pierpauli, por la colaboración en el suministro de patrones de alto contraste de Gd para las neutrografías, y en el traslado para las mediciones en el Centro Atómico Bariloche.

Al Ing. Julio Marín, por la operación del RA-6 para la obtención de las neutrografías, y por la recepción y la atención brindada durante la estadía en el Centro Atómico Bariloche.

Al Mg. Lucas Dos Santos, por los ensayos de DRX y de DLS, y por la predisposición permanente para ayudar en las técnicas de caracterización.

A la comunidad científica del Instituto de Materiales de Misiones (IMAM), pero en especial al Ph.D. David Brusilovsky, a quien por siempre voy a estar profundamente agradecido por abrirme las puertas de la investigación y de la formación profesional, y a quien espero poder retribuir siguiendo su ejemplo.

ÍNDICE

I. INTRODUCCIÓN.....	3
II. FUNDAMENTOS DE LA DETECCIÓN DE NEUTRONES.....	5
II.1. Descripción de los neutrones.....	5
II.2. Fuente de neutrones.....	6
II.2.1. Fisión espontánea	7
II.2.2. Captura de partículas α	7
II.2.3. Captura de fotones de alta energía.....	8
II.2.4. Fisión inducida.....	8
II.2.5. Fusión nuclear	8
II.2.6. Fuentes de espalación.....	9
II.3. Interacción de los neutrones con la materia.....	9
II.3.1. Neutrones rápidos	11
II.3.2. Neutrones lentos	12
II.3.3. Partículas cargadas y radiación γ	12
II.4. Detección de neutrones térmicos.....	14
II.4.1. Nucleídos de captura neutrónica	15
II.4.2. Centellador de los productos de captura neutrónica	17
III. ENRIQUECIMIENTO DE LITIO-6.....	22
III.1. Justificación para el enriquecimiento de ${}^6\text{Li}$	22
III.1.1. ${}^6\text{Li}$ en reactores de fusión nuclear.....	22
III.1.2. ${}^6\text{Li}$ en detectores de neutrones	23
III.2. Justificación para el enriquecimiento de ${}^7\text{Li}$	24
III.3. Antecedentes en métodos de enriquecimiento de ${}^6\text{Li}$	25
III.4. Descripción del ensayo propuesto de separación isotópica de ${}^6\text{Li}$	27
IV. ENSAYOS DE SEPARACIÓN ISOTÓPICA DE ${}^6\text{Li}$ POR ELETRODEPOSICIÓN SOBRE NI MESOPOROSO	29

IV.1.	Fabricación de electrodos mesoporosos de Ni.....	29
IV.1.1.	Caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM).....	34
IV.1.2.	Caracterización por adsorción de azul de metileno.....	36
IV.2.	Ensayos de electrodeposición de Li.....	38
IV.3.	Resultados y conclusiones.....	39
V.	FABRICACIÓN, CARACTERIZACIÓN Y PRUEBA DE CENTELLADORES BASADOS EN ⁶LI.....	41
V.1.	Introducción y definición de criterios de evaluación.....	41
V.2.	Antecedentes y avances previos.....	43
V.3.	Proceso de fabricación de centelladores con Resina epoxi.....	44
V.4.	Disminución del tamaño de partícula por molienda.....	48
V.4.1.	Caracterización por SEM y EDS.....	49
V.4.2.	Caracterización por Difracción dinámica de luz (DLS).....	50
V.4.3.	Caracterización por Difracción de rayos X (XRD).....	51
V.4.4.	Comentarios finales sobre la molienda del ZnS:Ag.....	53
V.5.	Caracterización y ensayos de neutrografía.....	54
V.5.1.	Primer ensayo de placas centelladoras.....	55
V.5.2.	Segundo ensayo de placas centelladoras.....	60
V.5.1.	Tercer ensayo de placas centelladoras.....	68
V.6.	Análisis de la resolución alcanzada por las placas centelladoras fabricadas.....	74
V.7.	Pruebas de centelladores para detectores de flujo neutrónico.....	75
V.7.1.	Caracterización de la respuesta a neutrones y rayos γ	76
V.7.2.	Respuesta de la sensibilidad ante la degradación de las placas centelladoras.....	79
VI.	CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS.....	83
VII.	BIBLIOGRAFÍA.....	86

I. INTRODUCCIÓN

El siguiente trabajo de tesis abarca de forma general dos áreas de la tecnología nuclear: la separación isotópica de ${}^6\text{Li}$, y su utilización en la detección de neutrones. Fue desarrollado en el Instituto Jorge A. Sábato, del Centro Atómico Constituyentes (CAC), perteneciente a la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA). Además, representa la continuación directa del trabajo “Desarrollo de centelladores basados en ${}^6\text{Li}$ para detección de neutrones”, del Mg. Juan Valledor.

La separación isotópica de ${}^6\text{Li}$ (uno de los dos isótopos estables del Li) se presenta como una gran oportunidad a nivel mundial y nacional en la tecnología nuclear. En el contexto mundial, la demanda de ${}^6\text{Li}$ se predice que irá en aumento para la producción de ${}^3\text{H}$ debido a los esfuerzos y al impulso actual de la fusión nuclear como fuente de energía a gran escala. Además, el ${}^6\text{Li}$ encuentra aplicación en blindajes neutrónicos en instalaciones de terapia radiante y en la detección de neutrones, mientras que el ${}^7\text{LiOH}$ en el control del pH de reactores de agua pesada del tipo PHWR (iniciales en inglés de “pressurized heavy-water reactor”). A nivel nacional, dado los grandes yacimientos de Li que Argentina posee, la separación isotópica puede representar una oportunidad para agregar valor a este elemento estratégico.

En este sentido, se ensayó un método de separación isotópica por electrodeposición preferencial de ${}^6\text{Li}$ sobre electrodos de Ni, a partir de distintos electrolitos. Además, se utilizaron electrodos de Ni lisos y mesoporosos, estos últimos fabricados electroquímicamente. El objetivo fue indagar sobre nuevos electrolitos, además de la factibilidad de utilizar electrodos con mayor área específica (mesoporosos), para así aumentar la eficiencia de la separación.

El desarrollo de detectores de neutrones basados en ${}^6\text{Li}$ es un tema de gran relevancia aplicada, pues en el marco del reactor nuclear de investigación RA-10 (CAE-CNEA) en construcción (con su finalización esperada en los próximos años), y la instalación del Laboratorio Argentino de Haces de neutrones (LAHN), permitirá la sustitución de importaciones y el ajuste de los detectores a las características de los instrumentos ahí instalados. En una primera instancia, los instrumentos a instalar serán un difractómetro multipropósito (ANDES, “Advanced Non-Destructive Evaluation of Stress”) y un tomógrafo neutrónico (ASTOR, “Advanced System for TOMography and Radiography”). Con estas técnicas, se alcanzarán niveles internacionales en materia de caracterización no destructiva y estudio de materiales.

En el estudio de placas centelladoras de neutrones basadas en ${}^6\text{LiF/ZnS:Ag}$ dispersos en una matriz polimérica, se ensayaron métodos de fabricación de centelladores por aplicación con aerógrafo en el polímero polimetilmetacrilato (PMMA) y por moldeo en resina epoxi. Además, se investigó la influencia del tamaño de partícula de los constituyentes en la eficiencia de los centelladores. Las pruebas de neutrografía fueron realizadas en el reactor RA-6 del Centro Atómico Bariloche, y variables como homogeneidad del film, intensidad de luz, resolución y contraste fueron estudiadas en las placas fabricadas.

Las placas centelladoras fabricadas fueron también ensayadas en dispositivos detectores de flujo neutrónico basados en fotomultiplicadores de Si (SiPM) en la División de Detectores y Dosimetría del Departamento de Instrumentación y Control del Centro Atómico Ezeiza (CAE), donde fue estudiada la sensibilidad a neutrones térmicos y rayos γ a través de una discriminación por altura y por forma de los pulsos generados.

II. FUNDAMENTOS DE LA DETECCIÓN DE NEUTRONES

II.1. Descripción de los neutrones

Los neutrones son partículas subatómicas sin carga eléctrica, que en conjunto con los protones y electrones, forman todos los átomos de los compuestos químicos, con la única excepción del hidrógeno-1, que no tiene neutrones. La masa de un neutrón es $1,675 \times 10^{-27}$ kg, ligeramente mayor a la de un protón, se encuentra en el núcleo de los átomos junto con ellos y su presencia en el núcleo sirve para estabilizarlo.

Los neutrones son los responsables de la existencia de los isótopos. Los isótopos son átomos del mismo elemento químico, pero con núcleos de diferente masa. Como el número de protones es lo que caracteriza a un elemento químico, las diferencias se deben al número de neutrones presentes en cada isótopo. Los isótopos de un mismo elemento tienen propiedades químicas idénticas en la mayoría de los casos, pero pueden presentar propiedades nucleares marcadamente diferentes. Mientras que las propiedades químicas están dictadas por el comportamiento de los electrones, las propiedades nucleares están dictadas por el comportamiento de los núcleos atómicos.

En definitiva, como los neutrones se encuentran en los núcleos de los átomos, son partículas fundamentales de las reacciones nucleares. Entre estas reacciones, es interesante mencionar dos en particular: fusión y fisión nuclear. En una reacción por fisión nuclear, un núcleo pesado se divide en dos o más núcleos más livianos; mientras que, en una reacción por fusión, dos o más núcleos livianos se unen y resultan en un núcleo pesado. En ambos casos, pueden encontrarse también tanto como reactivos como productos, partículas subatómicas (neutrones libres, partículas α , β , etc.) y/o fotones, además de involucrar grandes cantidades de energía.

Fuera de un núcleo atómico, los neutrones libres son partículas inestables, con un periodo de semidesintegración, $t_{1/2}$, de 611s, decayendo en un protón, un electrón y un antineutrino. El parámetro más importante de los neutrones libres es su energía cinética, normalmente expresada en electronvoltios (eV), y se establece una primera clasificación: aquellos con menor energía de 0,5 eV se consideran neutrones lentos o de baja energía; mientras que aquellos con energía mayor a 0,5 eV se consideran neutrones rápidos o de alta energía. El valor de 0,5 eV viene del hecho de que el nucleído ^{113}Cd presente en las barras de control de los reactores nucleares absorbe casi la totalidad de los neutrones con energía por debajo de este valor.

En lugar de hablar de "energía cinética de neutrones", es más común hablar de "temperatura de neutrones". Esto se debe a que los neutrones, en un proceso que se conoce como moderación, ven reducida su energía al ser liberados del núcleo, desde energías del orden de MeV hasta los meV. Para lograrlo, los neutrones atraviesan un moderador, que es un medio en el que se reduce su energía cinética sufriendo el mínimo de capturas neutrónicas. Al atravesar el moderador los neutrones pierden energía y se adaptan al movimiento térmico de los átomos del medio, dado por la distribución de Maxwell-Boltzmann. Como esta distribución depende de la temperatura, un medio a menor temperatura moderará neutrones a menor temperatura y viceversa, por lo que es usual hablar de temperatura de neutrones para referirse a sus energías. El caso más notorio son los denominados "neutrones térmicos", con energía alrededor de 25 meV, que corresponde a la energía por movimiento térmico de átomos a 20 °C según la distribución de Maxwell-Boltzmann. Una clasificación general, pero que puede variar según la fuente se muestra en la Tabla II-1.

Tabla II-1. Clasificación de los neutrones según su energía o longitud de onda. [1]

Nombre	Energía (eV)	Longitud de onda (m)
Neutrones ultrafríos	10^{-6}	$2,8 \times 10^{-5}$
Fríos	$10^{-6} - 0,005$	$2,8 \times 10^{-8} - 4 \times 10^{-10}$
Térmicos	$0,005 - 0,5$	$4 \times 10^{-10} - 4 \times 10^{-11}$
Resonantes	$0,5 - 1000$	$4 \times 10^{-11} - 9 \times 10^{-13}$
Intermedios	$1000 - 5 \times 10^5$	$9 \times 10^{-13} - 4 \times 10^{-14}$
Rápidos	$5 \times 10^5 - 20 \times 10^6$	$4 \times 10^{-14} - 6,4 \times 10^{-14}$
De alta energía	Superior a 20×10^6	Menor a $6,4 \times 10^{-14}$

En definitiva, la temperatura de los neutrones es el principal parámetro, y es el que determinará de qué manera interaccionarán con la materia.

II.2. Fuente de neutrones

La primera forma de diferenciar a las fuentes de neutrones puede ser respecto al tamaño del dispositivo completo. En este sentido, por un lado, se encuentran las grandes instalaciones como reactores nucleares y aceleradores de partículas, mientras que por otro lado se encuentran fuentes de laboratorios, la mayoría de ellas basadas en radioisótopos. En la Figura II-1 se muestran las principales fuentes de neutrones según este esquema.

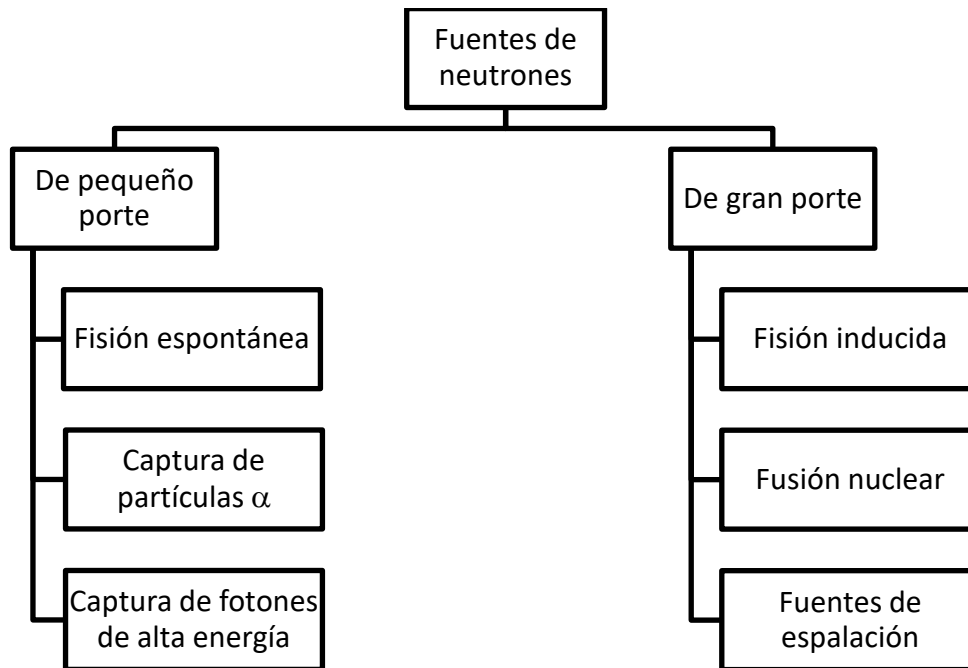


Figura II-1. Clasificación general de fuentes de neutrones según el proceso de generación.

II.2.1. Fisión espontánea

Algunos isótopos sufren fisión espontánea con emisión de neutrones. El radioisótopo más utilizado en estas fuentes es el Californio-252 (^{252}Cf), mientras que también existen otros elementos transuránicos (con número atómico $Z > 92$) que, al ser irradiados en un reactor nuclear, la absorción de neutrones por parte del elemento inicial genera una transmutación hacia el isótopo fisil. El tamaño de estas fuentes suele estar en el orden de unos cuantos centímetros, y en el caso del ^{252}Cf , su periodo de semidesintegración es de 2,6 años. Tiene una emisividad de $2,4 \text{ neutrones s}^{-1}\text{g}^{-1}$ y los neutrones emitidos tienen un pico de energía entre 1 y 3 MeV. Es importante mencionar que, por lo general, producto de su decaimiento, estas fuentes no emiten solo neutrones, sino también partículas α , β y/o radiación γ ; situación que puede controlarse con el uso de blindajes adecuados.

II.2.2. Captura de partículas α

En este tipo de fuentes, elementos de bajo número atómico Z emiten neutrones al capturar partículas α emitidas a su vez por un radioisótopo. Por lo tanto, la combinación de dos elementos con este comportamiento (emisor de partículas α + emisor de neutrones por captura de partículas α) permite el ensamblaje de fuentes de neutrones de pequeño porte, siendo comparables a las de fisión espontánea. Las fuentes más comunes son las de plutonio/berilio ($^{238}\text{Pu}/^9\text{Be}$, $^{239}\text{Pu}/^9\text{Be}$); americio/berilio ($^{241}\text{Am}/^9\text{Be}$); americio/litio ($^{241}\text{Am}/^7\text{Li}$), con periodos de semidesintegración del emisor α que van

desde 87 a 24.000 años, energías hasta 14 MeV, y una emisividad aproximada de 2×10^6 neutrones $\text{s}^{-1}\text{Ci}^{-1}$ para el caso de las fuentes de Am/Be.

II.2.3. Captura de fotones de alta energía

Similar a la captura de partículas α , existen elementos que emiten neutrones al decaer de un estado de excitación provocado por la absorción de un fotón de alta energía (radiación γ). A este fenómeno se lo denomina fotodesintegración, y a los neutrones emitidos, fotoneutrones. Por lo tanto, para el ensamblaje de fuente de neutrones se acoplan a estos elementos, radioisótopos con emisión γ , por ejemplo, ^{226}Ra , ^{124}Sb , ^{72}Ga , ^{140}La y ^{24}Na . Los elementos más utilizados como emisores de neutrones son ^9Be y ^2H . El flujo neutrónico se encuentra en el orden de $10^4 \text{ cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ y la energía de los neutrones entre 100keV y 1 MeV.

II.2.4. Fisión inducida

Incluye a todos los reactores nucleares, en donde se lleva a cabo una fisión en cadena a gran escala, controlada. Por ende, las instalaciones necesarias son de gran tamaño, gran complejidad y de grandes necesidades operacionales. En la mayoría de los reactores, el elemento fisible es el ^{235}U , y tienen espectros de energía que van desde las decenas de keV hasta los 10 MeV, con flujos neutrónicos de $10^{14} \text{ cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$. Solamente en reactores nucleares o fuentes de espalación es posible obtener neutrografías de buena calidad, y en este sentido, desde el año 2012 funciona una línea de neutrografía en el reactor RA-6 en el Centro Atómico Bariloche, Argentina; que a su vez es una de las dos líneas de neutrografía actualmente en Sudamérica.

II.2.5. Fusión nuclear

La fusión de isótopos pesados de hidrógeno (en particular entre deuterio y tritio, conocida como reacción D-T) tiene el potencial de emitir gran cantidad de neutrones. Si bien existen sistemas prototipos a escala de laboratorio, que consiguen flujos neutrónicos de $10^5 \text{ cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ y energías cercanas a 2,5 MeV [2] con un espectro muy estrecho, todavía ninguna instalación de gran escala ha logrado utilizarlos como fuente de neutrones. El funcionamiento se basa en impactar iones de ^2H acelerados entre 100 y 300 kV sobre blancos de ^2H o ^3H , dando como resultado ^3He o ^4He y neutrones a una energía mucho mayor que la de la aceleración de los iones.

II.2.6. Fuentes de espalación

El mecanismo en este caso consiste en acelerar protones a energías superiores a los 100 MeV aproximadamente, e impactarlos sobre blancos de Pb, Ta o W; así, los neutrones son desprendidos de los blancos a energías comparables a la de los protones incidentes. Luego, los neutrones son moderados para obtener, ya sea neutrones térmicos o neutrones fríos. Para este mecanismo, se han acelerado protones a energías desde 0,18 GeV (acelerador de protones JPARC) hasta 20 GeV (sincrotrón CERN), y se han producido flujos neutrónicos en el orden de $10^{16} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$. Es una tecnología que ganó interés en los últimos años, y algunas de las instalaciones más recientes son la European Spallation Source (ESS), Suecia; China Spallation Neutron Source (CSNS), China; CERN, Suiza.

II.3. Interacción de los neutrones con la materia

A los neutrones se los suele considerar también como radiación ionizante secundaria. Como es sabido, los neutrones son partículas neutras, por lo que no pueden ionizar directamente el elemento sobre el cual interactúan de la misma manera en que sí lo hacen partículas cargadas como los electrones o protones. Sin embargo, las interacciones con neutrones son principalmente ionizantes, ya que como producto de una reacción nuclear puede haber radiaciones que sí son ionizantes, es decir, partículas α , β , rayos γ y rayos X. Resumiendo, en su interacción con la materia los neutrones no pueden ionizarla directamente, sino que son los productos de dicha interacción quienes lo hacen.

La forma y el tipo de interacción resultante de los neutrones depende en parte de su temperatura, pero este parámetro no puede ser utilizado para compararlos con otras radiaciones ionizantes. Por ejemplo, a una misma energía, los neutrones tienen mayor penetración que las partículas α y β , debido que no interactúan con la nube electrónica de los elementos. Respecto a los rayos γ , depende también del material. En algunos materiales los neutrones son más penetrantes que los rayos γ (por ejemplo, en Pb), mientras que en otros son menos penetrantes (por ejemplo, en H₂O).

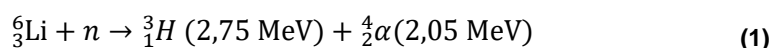
Así como es importante conocer la temperatura de los neutrones para describir su interacción con la materia, también es importante conocer en los materiales la sección eficaz. La sección eficaz es una medida directa de la probabilidad de ocurrencia de una reacción nuclear. En ese sentido, cada isótopo tiene su sección eficaz de dispersión elástica y su sección eficaz de captura. La sección eficaz también puede considerarse

como el área efectiva que un núcleo presenta a un neutrón para una determinada reacción, por lo que tiene unidades de superficie y se expresa generalmente en la unidad “barn” (10^{-24} cm²). Además, la sección eficaz es principalmente dependiente de la energía de los neutrones, y en menor medida de la temperatura del material irradiado, proporcionalmente a $(1/T)^{1/2}$. [3]

Resumiendo, la sección eficaz depende principalmente de las siguientes variables:

- El isótopo a reaccionar (⁶Li, ²H, ²³⁵U, etc.)
- El tipo de reacción nuclear de interés (dispersión, captura)
- La temperatura del neutrón (su energía)

Un ejemplo práctico de la aplicación del concepto de sección eficaz es el del isótopo ⁶Li, que es muy relevante para los capítulos siguientes. Se conoce que la sección eficaz del ⁶Li de captura neutrónica para neutrones térmicos es de 940 barns. La reacción en cuestión se expresa en la ecuación (1).



Cuando un átomo de ⁶Li captura un neutrón, su inestabilidad lo lleva a fisionarse en un átomo de ³H (tritio) y una partícula α . Para neutrones lentos, el ⁶Li tiene una sección eficaz de captura que se considera alta; es decir, la reacción descrita en la ecuación (1) es muy probable. Esta fue una de las primeras reacciones nucleares en ser conocidas, y por lo tanto una de las más utilizadas en el desarrollo de la tecnología nuclear.

Generalmente, la sección eficaz de captura disminuye cuando mayor es la energía de los neutrones, pero no existe ninguna tendencia entre dos nucleídos del mismo elemento. Por ejemplo, dos isótopos pueden tener secciones eficaces varias órdenes de magnitud diferentes, mientras que dos nucleídos de elementos químicos muy separados en la tabla periódica pueden tener secciones eficaces similares. Esto es evidente en los dos isótopos estables del Li: ⁶Li y ⁷Li, lo que se visualiza en la Figura II-2 y en la Tabla III-1.

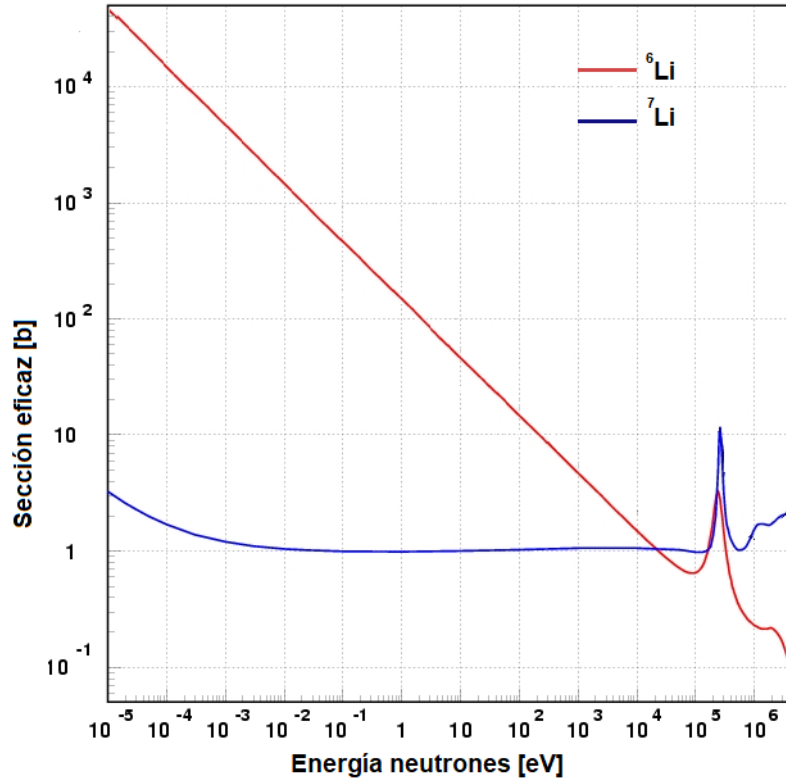


Figura II-2. Sección eficaz de captura neutrónica en función de la energía, para el ${}^6\text{Li}$ y el ${}^7\text{Li}$. [38]

II.3.1. Neutrones rápidos

Los neutrones con energías mayores a 0,5MeV se consideran neutrones rápidos, y en la mayoría de los casos relativos a reactores nucleares se busca reducir sus energías hasta energías correspondientes a neutrones lentos. Los neutrones rápidos encuentran más aplicaciones en la física de partículas y en los denominados “reactores de neutrones rápidos”, que son minoría frente a los reactores de neutrones moderados.

Los neutrones rápidos interactúan principalmente por dispersión con núcleos atómicos del material. Si la energía de los neutrones es muy alta en comparación con la de la materia condensada que impactan, se puede producir dispersión inelástica. En ella, el neutrón que impacta pierde más energía de la que perdería en una colisión elástica; el núcleo impactado resulta en un estado excitado, decayendo después con la emisión de rayos γ .

En la dispersión elástica, cuanto más liviano es el núcleo impactado, más energía es transferida por el neutrón y por lo tanto más rápido alcanza el equilibrio térmico con el medio donde es dispersado. Por esta razón, se eligen moderadores de elementos livianos, como ${}^1\text{H}$ o ${}^2\text{H}$ (deuterio), teniendo el ${}^2\text{H}$ la ventaja de poseer una menor sección eficaz de captura.

Por estas razones, los métodos más utilizados para detección de neutrones rápidos consisten en, o bien moderar su energía para detectarlos como neutrones lentos, o bien detectar los núcleos dispersados elásticamente por los neutrones.

II.3.2. Neutrones lentos

Si bien los neutrones lentos pueden interactuar con los núcleos de casi todas las maneras, la reacción de más importancia es la de captura. Con la captura de un neutrón por un núcleo, éste se convierte en un isótopo más pesado, generalmente inestable. En el posterior proceso de decaimiento puede: fisionarse; reemitir un neutrón; emitir una partícula cargada; emitir un fotón; o una combinación de todos estos fenómenos, que son más fácilmente detectables.

En el caso de la dispersión, que también es una interacción muy probable, al ser los neutrones de baja energía, las transferencias de energía también los son y por lo tanto difíciles de detectar. Además, también es probable que los neutrones alcancen el equilibrio térmico con el medio antes de generar interacciones por dispersión detectables, por lo que la dispersión neutrónica no es la interacción preferible a la hora de diseñar estrategias de detección de neutrones lentos.

II.3.3. Partículas cargadas y radiación γ

La importancia de las partículas cargadas reside en que pueden ser detectables directamente a causa de la carga eléctrica que poseen, cosa que no ocurre con los neutrones. Se ha visto que dichas partículas cargadas pueden resultar de interacciones de neutrones con la materia, por lo que también es relevante describir sus posibles interacciones.

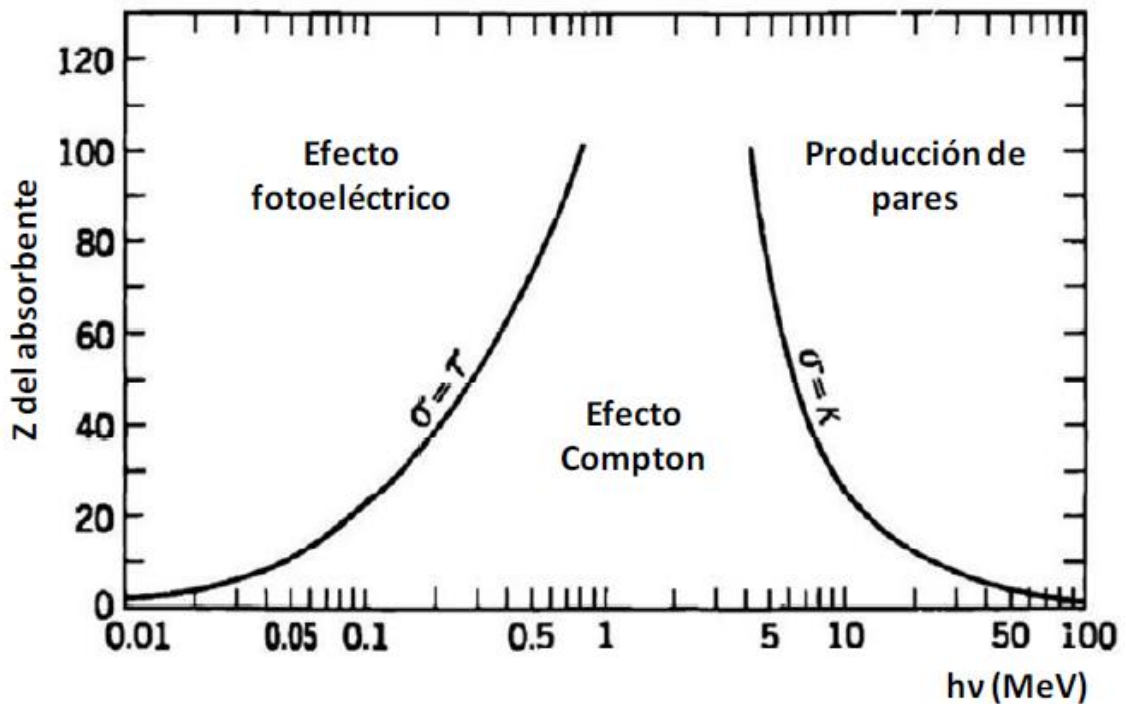
Las partículas cargadas pesadas, es decir aquellas con masas iguales o superiores a la de un protón (iones, partículas α , protones dispersados) interactúan principalmente con la nube electrónica de los átomos del material en el cual penetran. A su paso, estas partículas atraen o repelen a los electrones cercanos, y dependiendo de la energía transferida, pueden desprender electrones de los átomos, lo que se conoce como ionización; o bien pueden hacer pasar electrones a estados menos ligados (niveles energéticos superiores), lo que se conoce como excitación. Si por otra parte, las partículas pesadas colisionan elásticamente, ceden una pequeña parte de su energía cinética al medio y se desvía de su trayectoria. Estos casos son menos frecuentes, y como no se produce alteración atómica o nuclear, menos significativos. Debido a su gran tamaño y a la repulsión electrostática del medio, la penetración de estas partículas

en la materia es muy baja, generalmente siendo incapaces de atravesar algunas hojas de papel. Sin embargo, en el caso de las partículas α , tienen la mayor capacidad de ionización entre todas las radiaciones ionizantes.

Como partículas cargadas livianas tenemos principalmente las partículas β . Las partículas β son electrones o positrones de alta energía y velocidad; y se encuentran en un intermedio en cuanto se refiere a poder de ionización y poder de penetración respecto a las partículas α y rayos γ . Poseen mayor penetración que las partículas pesadas, pero menor poder de ionización. Usualmente, algunos milímetros de aluminio son suficientes para detenerlos, pero es importante considerar que las partículas β pueden emitir rayos γ secundarios durante su desaceleración a través del medio, que son mucho más penetrantes que las partículas β en sí. Además, durante su incursión en el medio, estas partículas sufren interacciones electromagnéticas con los núcleos atómicos, además de desviaciones y desaceleraciones debido a su pequeña masa relativa, cosa que no ocurre con partículas pesadas. Como consecuencia de estas interacciones, las partículas emiten una "radiación de frenado", que son rayos X conocidos mayormente como "Bremsstrahlung". Como su recorrido no es lineal, el concepto de profundidad de penetración no es tan útil para estas partículas, ya que su recorrido dentro del medio es mucho mayor a causa de estas desviaciones.

La radiación γ , al tratarse de fotones, no poseen masa ni carga, por lo que, en general, interaccionan de forma diferente a las demás partículas. Existen tres mecanismos de interacción: interacción fotoeléctrica; interacción Compton; y la creación de pares.

En la interacción fotoeléctrica, los fotones son absorbidos por los electrones, que pasan a niveles energéticos superiores o bien logran ionizar al átomo. Por lo general, los electrones involucrados son los de las capas más profundas, y los fotones involucrados, aquellos con baja energía. En lo que se conoce como efecto Compton, se produce la dispersión de los fotones mediante colisiones elásticas con los electrones menos ligados. El fotón termina con una energía menor a la inicial, y el electrón libre con una energía prácticamente igual a la diferencia entre el fotón inicial y el final. Este mecanismo es dominante a energías medias, mientras que si los fotones tienen energía suficientemente alta, pueden materializarse en el par materia-antimateria electrón-positrón, lo que se conoce como creación de pares.



τ : probabilidad de ocurrencia de efecto fotoeléctrico,
 σ : idem para efecto Compton, κ : idem para producción de pares

Figura II-3. Mecanismos de interacción dominantes en función de la energía del fotón γ ($h\nu$) y el número atómico (Z) del material absorbente. [39]

En definitiva, y de forma general, como resultado de las interacciones tanto de partículas como de fotones, se obtienen estados excitados, o bien estados ionizados de la materia.

II.4. Detección de neutrones térmicos

Como se ha mencionado anteriormente, los neutrones no ionizan directamente los átomos. Por lo tanto, los neutrones deben ser detectados indirectamente, a través de los productos de interacción con un núcleo. En el caso de los neutrones térmicos, la detección se da por la captura neutrónica en un nucleído y la posterior emisión de radiación ionizante. Dicha radiación a su vez crea ionizaciones y/o excitaciones en el material que lo rodea, como se indica en la Figura II-4, lo cual es fácilmente detectable a través de detectores adecuados.

Es decir, para lograr la detección de neutrones térmicos, dos mecanismos consecutivos deben estar presentes:

- 1) Captura de un neutrón con algún nucleído, para dar como resultado la emisión de radiación ionizante.
- 2) Detección de la radiación ionizante emitida, ya sea a través de ionizaciones o de excitaciones producidas por la misma en el medio.

Las ionizaciones son detectables en las cámaras de ionización al aplicar una diferencia de potencial en el material ionizado, por lo que los iones migran hacia los electrodos correspondientes, conectados a un circuito de medición y se genera un pulso eléctrico. Los dispositivos más utilizados en este caso son las cámaras de gas y los semiconductores.

Por otro lado, las excitaciones son detectadas por el decaimiento con emisión de fotones que pueden ser amplificados con un fotomultiplicador para convertirlos en una señal eléctrica (por ejemplo, como se verá más adelante, con un SiPM o fotomultiplicador de silicio); o bien obtener una imagen formada con los fotones a partir de una cámara CCD. Los materiales con la capacidad de emitir fotones por interacción con radiación ionizante se denominan centelladores, aunque también suelen ser referidos como fósforos o fluoróforos¹. Por extensión de esta definición, un material conformado por un capturador de neutrones y un centellador, también constituye un centellador, o más precisamente, un centellador de neutrones.

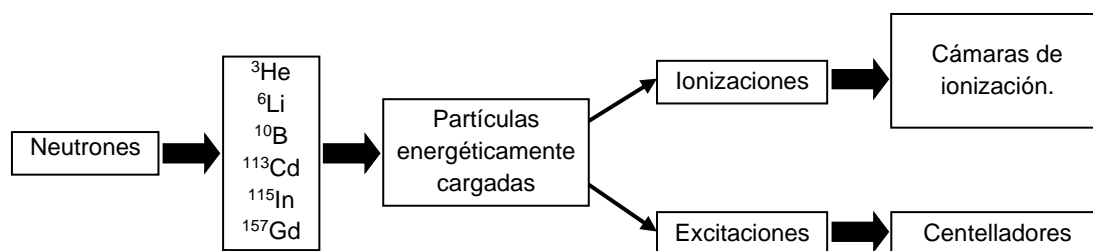


Figura II-4. Esquema de procesos físicos involucrados en la detección de neutrones. [9]

Cabe destacar la dificultad de la detección de los neutrones frente a otros tipos de radiación ionizante. Primero, por la ausencia de carga eléctrica de los mismos, y segundo, porque la energía posible de los neutrones se extiende por lo menos por 10 décadas (10^{-3} a 10^8 eV), a lo largo de las cuales las reacciones y las secciones eficaces de los elementos varían en órdenes de magnitud similares [4].

II.4.1. Nucleídos de captura neutrónica

Existen aspectos de importancia a la hora de seleccionar un nucleído para la detección por captura. Es conveniente utilizar nucleídos con alta sección eficaz de captura neutrónica. Esto es con el fin de lograr fabricar dispositivos eficientes de dimensiones pequeñas. Igualmente, es importante la abundancia isotópica, que debe ser alta o por

¹ Aunque estos dos términos se refieren estrictamente a fenómenos de fotoluminiscencia (donde la emisión de fotones se debe a la absorción de radiación electromagnética) [37], se suelen utilizar para materiales luminiscentes en general.

lo menos deben existir métodos de enriquecimiento que sean económicos y prácticos. Por último, también es significativo el valor de energía de reacción Q .

Para la detección de neutrones térmicos se utilizan principalmente reacciones exotérmicas, en las que las partículas con carga terminan con energía cinética E_x igual a la energía de la reacción Q , más la energía cinética del neutrón E_n . Es decir:

$$E_x = Q + E_n$$

Altos valores de energía de reacción Q hacen que la detección sea más fácil, independientemente de la energía de los neutrones E_n , además de que permite diferenciar mejor a los neutrones de otras radiaciones, usualmente rayos γ .

Se muestran en la Tabla II-2 los principales nucleídos utilizados en la detección de neutrones, con sus parámetros mencionados.

Tabla II-2. Nucleídos más utilizados para detección de neutrones térmicos. Basado en la referencia [5].

Nucleído y abundancia isotópica	Reacción	Sección eficaz de absorción (barns)	Energía de la reacción (MeV)
^3He ^a	$^3\text{He}(n, p^+) \alpha^{2+}$	5.333	0,76
^6Li (7,40 %)	$^6\text{Li}(n, \alpha^{2+}) ^3\text{H}^+$	940	4,78
^{10}B (19,8 %)	$^{10}\text{B}(n, ^7\text{Li}^*) \alpha^{2+}$, 94 % ^b	3.835	2,79
	$^{10}\text{B}(n, ^7\text{Li}) \alpha^{2+}$, 6 % ^b	3.835	2,31
^{157}Gd (15,7 %)	$^{157}\text{Gd}(n, \gamma) ^{158}\text{Gd}$	259.000	7,94 ^c

^a El ^3He se encuentra en la naturaleza en el orden de trazas; en la práctica, sólo se puede obtener como producto del decaimiento del tritio (^3H).

^b La captura de un neutrón por parte de ^{10}B en el 94 % de los casos da lugar a un estado excitado de ^7Li ($^7\text{Li}^*$), el cual posteriormente (10^{-13} s) emite un fotón γ de 0,48 MeV (la energía de dicho fotón γ no está incluida en el valor Q indicado). En el 6 % de los casos, la captura da lugar directamente a ^7Li en estado base.

^c En esta reacción se producen rayos γ y electrones de conversión interna.

El ^3He es el nucleído que más se ha utilizado para la detección de neutrones, ensamblado en detectores de gas, debido a su alta sección eficaz de captura y a la alta sensibilidad² alcanzable (cercana al 96 %). Se obtiene principalmente del decaimiento natural del ^3H ($t_{1/2} = 12,3$ años), que a su vez proviene de la fisión del ^6Li al ser irradiado con neutrones. La producción de ^3H está históricamente vinculada al armamento militar nuclear, y como la tendencia a nivel mundial es la de disminuir los arsenales nucleares, la producción de ^3He se ha visto resentida. En contrapartida, el aumento en la

² Se define la sensibilidad como la relación entre el número de eventos detectados por unidad de tiempo, y el flujo nominal de partículas a detectar.

fabricación de detectores de materiales radiactivos con fines de seguridad ha convertido al ^3He en un elemento estratégico. Si bien existen alternativas viables (recuperación de ^3H del agua pesada de centrales nucleares; irradiación de blancos ^6Li), la mayoría de las estrategias están apuntadas a encontrar sustitutos a los detectores de ^3He .

El ^6Li fue durante décadas producido en masa para utilizarlo en bombas de hidrógeno, pero actualmente su enriquecimiento ha disminuido en los países con capacidad termonuclear. La abundancia isotópica es baja, y si bien el enriquecimiento es factible, todavía se buscan alternativas eficientes productivamente y ambientalmente amigables. Su alto valor Q asegura una buena discriminación frente a los fotones γ .

El ^{10}B es también uno de los elementos más utilizados para la detección de neutrones térmicos, utilizado como BF_3 gaseoso. Su enriquecimiento es factible y de la reacción de captura, tanto la partícula α producida como el fotón γ proveniente del decaimiento del ^7Li producido pueden ser utilizados para la detección, lo que aumenta su eficiencia.

El ^{157}Gd es de los elementos con mayor sección eficaz de captura neutrónica y su enriquecimiento es factible. Además de los fotones γ , como producto de reacción también presenta electrones de conversión interna, que son directamente ionizantes. Con un alcance de unos $20\ \mu\text{m}$ en el material del detector, el ^{157}Gd es muy adecuado para aplicaciones de neutrografía [5].

También se debe mencionar que existen algunos nucleídos como ^{235}U , ^{237}U o ^{232}Th , que si bien también son capturadores de neutrones, sus productos de reacción son nucleídos con alto Z. Estos nucleídos son muy utilizados en detectores llamados “cámaras de fisión” y presentan una sensibilidad muy alta, con la desventaja que significa el manejo de material radiactivo.

II.4.2. Centellador de los productos de captura neutrónica

Los materiales centelladores que junto con un nucleido de captura forman parte de un detector de neutrones por centelleo son clasificados usualmente en los siguiente tres grupos:

- 1) Centelladores gaseosos
- 2) Centelladores orgánicos
- 3) Centelladores inorgánicos

Además, cada uno de los centelladores agrupados en estas categorías, presenta diferentes rendimientos, que pueden ser descritos con estas cinco propiedades:

- eficiencia lumínica o “light yield”: se define como la relación entre el número de fotones emitidos por unidad de energía de radiación incidente. Cuanto más alto es este parámetro, mejor es el centellador. Además, idealmente dicha relación debería ser lineal para todo el rango de energías probables.
- tiempo de decaimiento: se define como el tiempo transcurrido durante la desexcitación con emisión de fotones. Cuanto más bajo es el tiempo de decaimiento, los pulsos son más rápidos y es más probable la discriminación de dos pulsos consecutivos.
- transparencia a fotones emitidos: la mayoría de los materiales absorben y emiten fotones en la misma longitud de onda, por lo que se busca, o bien materiales que no absorban sus fotones emitidos, o bien evitar la reabsorción mediante el añadido de impurezas, como se verá más adelante.
- longitud de onda de fotones emitidos: es deseable que la emisión sea en el rango visible, que es donde los fotomultiplicadores son más eficientes. Para lograr esto, se añaden impurezas que modifican la longitud de onda de los fotones emitidos, impurezas conocidas como “wavelength shifters”.
- Propiedades químicas/mecánicas para fabricación de dispositivos: son las propiedades que presenta un compuesto respecto a su facilidad para ser ensamblado en un detector, como podría ser estabilidad química, cualidades ópticas y mecánicas, precio/disponibilidad, etc.

Centelladores gaseosos

Los centelladores gaseosos son por lo general mezclas de gases nobles, donde el centelleo ocurre como resultado de transiciones atómicas. Asimismo, otros gases son añadidos (por ej. N₂) como modificadores de longitud de onda (“wavelength shifters”) ya que los fotones emitidos por los gases nobles pertenecen al espectro UV. Entre sus propiedades principales se encuentran tiempos de decaimiento muy bajos, aptos para detección de partículas pesadas, muy baja eficiencia de detección de fotones γ . [4]

Centelladores orgánicos

Los materiales orgánicos que son eficientes como centelladores corresponden a los compuestos aromáticos. Los dos compuestos orgánicos centelladores por excelencia son el antraceno y el tolueno, pero también existen centelladores plásticos; y

centelladores líquidos (xileno, tolueno). Una de las ventajas de estos centelladores es la posibilidad de diseñarlos mediante la diferente combinación de materiales orgánicos unitarios, existiendo además de los unitarios de por sí, centelladores binarios, ternarios, etc. El centelleo se produce por transiciones moleculares entre estados base y estados excitados, con tiempos de decaimiento menores a los 10 ns, lo cual representa una ventaja frente a los centelladores inorgánicos, con tiempos de decaimientos cercanos a 1 μ s, al costo de tener eficiencias lumínicas más bajas. [4]

Centelladores inorgánicos

La mayoría de los centelladores inorgánicos son cristales de haluros de metales, que presentan pequeñas cantidades de alguna impureza de forma intencional. Fue un centellador inorgánico el compuesto utilizado para detectar por primera vez partículas ionizantes, cuando en 1903 William Crookes observó centelleo al irradiar una película de ZnS con partículas α .

Algunos de los ejemplos más comunes de haluros centelladores son: NaI:TI, CsI:TI, CaI:Na, LiI:Eu, CaF₂:Eu y ZnS:Ag. El elemento a continuación de los dos puntos corresponde a la impureza o activador agregado, que si bien se encuentra en decenas de ppm, aumenta la luminiscencia de estos compuestos. Como se mencionó anteriormente, los centelladores inorgánicos tienen tiempos de decaimiento en el orden de los μ s, frente a los ns de los orgánicos, pero eficiencias lumínicas más altas que los mismos. Por otra parte, debido a la naturaleza cristalina de su estructura, algunos presentan inconvenientes en su manipulación y estabilidad. Por ejemplo, el NaI:TI: es el centellador de radiación γ con mayor eficiencia lumínica, pero es altamente higroscópico, muy frágil a sollicitaciones mecánicas y muy sensible a gradientes térmicos. Por esta razón, existen diferentes configuraciones, desde vidrios dopados con los compuestos centelladores, hasta fibras flexibles y de gran versatilidad.

Otro caso de interés general, pero particularmente para este trabajo, es el ZnS:Ag, que es un centellador de partículas α . La eficiencia lumínica de este centellador es similar a la del NaI:TI, pero presenta el inconveniente de que es opaco a su propia luminiscencia, por lo que su uso está limitado a películas con espesores menores a los 500 μ m. Se ha buscado sortear esta dificultad disminuyendo el tamaño de partícula, lo cual se estudia en los capítulos posteriores, con resultados poco favorables hasta el momento. Este centellador, acoplado al ⁶LiF como capturador de neutrones y productor de partículas α , puede ser utilizado como detector de neutrones y en neutrografía, configuración muy utilizada y descrita en la literatura [6].

Con el mismo fin, también se han preparado sales inorgánicas centelladoras que incorporan en la misma red cristalina el elemento capturador de neutrones, como es el caso del ${}^6\text{LiI:Eu}$, yoduro de litio enriquecido en litio-6 dopado con europio; o el ${}^{157}\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S:Tb}$, oxisulfuro de gadolinio enriquecido en gadolinio-157 dopado con terbio, muy utilizado en neutrografía.

A diferencia de los centelladores gaseosos y los orgánicos, en los centelladores inorgánicos, la luminiscencia puede ser entendida en términos de bandas de energía permitida y prohibida de un cristal. Elementos de mecánica cuántica y de cristalografía son necesarios para describir el fenómeno en su totalidad, que será presentado a continuación de manera resumida.

En un cristal perfecto, los electrones pueden encontrarse energéticamente en rangos bien definidos, así como también existen rangos de energía prohibida. Estos rangos se llaman “bandas de energía”. Cuando un cristal se encuentra en un estado base (no excitado), la banda de energía permitida más alta se encuentra llena de electrones. Esta banda se denomina “banda de valencia”. La siguiente banda de energía permitida se denomina “banda de conducción”, que en el estado base se encuentra vacía de electrones, pero si alguno la alcanzase, en esta banda podría moverse libremente por la red cristalina. Cualquier electrón de la banda de valencia puede obtener suficiente energía para superar el “bandgap” hasta la banda de conducción, dejando un “hueco” en la banda de valencia.

Sin embargo, a veces un electrón no tiene la suficiente energía para saltar hasta la banda de conducción, por lo que queda unido electrostáticamente a su hueco en la banda de valencia (formando el par electrón-hueco, llamado “Excitón”), pero en una estrecha banda de energía justo por debajo de la banda de conducción, la “banda Excitón”, Figura II-5.

Además de la banda excitón, otros estados base y estados excitados pueden ser posibles entre las bandas de valencia y conducción, debido a que el cristal no es perfecto, o a impurezas. En el caso de impurezas o activadores, éstos también pueden existir en estados base o excitados, siendo elevados al estado de excitación por la captura de un fotón, por la captura de un excitón o por la captura sucesiva de un electrón y un hueco.

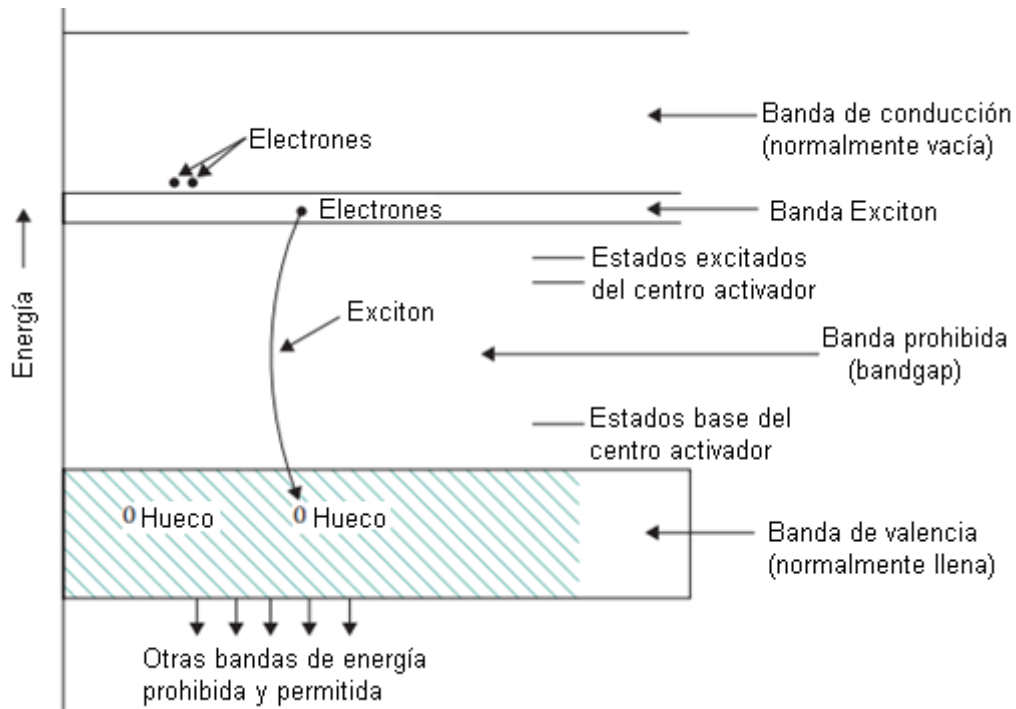


Figura II-5. Bandas permitidas y prohibidas de un cristal con un activador. [4]

Por último, el decaimiento del átomo activador a un estado base, si es permitido, ocurre con la emisión de un fotón, con una energía igual al bandgap entre el estado base y el estado excitado. Resumiendo, la luminiscencia es el resultado de los siguientes eventos:

1. Radiación incidente sobre el compuesto
2. Algunos electrones saltan a la banda de conducción.
3. Se crean huecos en la banda de valencia
4. Se crean excitones (par electrón-hueco)
5. Activadores son llevados a un estado excitado por absorción de huecos, electrones y/o excitones.
6. Desexcitación de los activadores con emisión de fotones.

Este es el fundamento detrás de la luminiscencia de compuestos como el ZnS:Ag. Es importante aclarar que la luminiscencia ocurre principalmente por las transiciones en el activador, y no en el cristal. Por esta razón, este mecanismo se denomina “luminiscencia de centros”, y su principal característica es que la emisión ocurre por transiciones electrónicas en un mismo ion o complejo molecular iónico activador [7].

III. ENRIQUECIMIENTO DE LITIO-6

III.1. Justificación para el enriquecimiento de ${}^6\text{Li}$

Se ha descrito en el Capítulo II, cómo las reacciones nucleares involucran nucleídos bien determinados, y cómo la probabilidad de determinada reacción nuclear es una propiedad de cada nucleído, que se denomina sección eficaz. Por otra parte, también se ha descrito como cada elemento químico en realidad comprende una mezcla de diferentes nucleídos del mismo elemento, denominados isótopos. Por lo tanto, en el contexto de las técnicas de detección de neutrones, es imprescindible entender de procesos de separación y enriquecimiento isotópico, ya que la manera más eficaz de favorecer la reacción de captura neutrónica es aumentando la proporción del isótopo con mayor sección eficaz.

En este aspecto, la situación del Li es similar a otros nucleídos de interés en tecnología nuclear (como el Uranio). El Li encontrado en la naturaleza, está compuesto por dos isótopos estables: el ${}^6\text{Li}$ y el ${}^7\text{Li}$, y tienen diferencias bien marcadas. Mientras que el ${}^6\text{Li}$ es el isótopo en menor proporción, es el que tiene mayor sección eficaz de captura neutrónica. Lo contrario ocurre con el ${}^7\text{Li}$: este es el isótopo en mayor proporción, pero tiene una sección eficaz de captura neutrónica mucho menor. En la Tabla III-1 se presentan los valores de las propiedades mencionadas.

Tabla III-1. Abundancia isotópica y secciones eficaces de captura neutrónica del Li natural y de sus isótopos estables. Elaborada según la referencia [8].

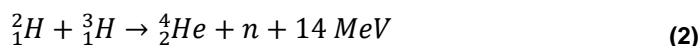
Elemento	Abundancia isotópica [%]	Sección eficaz de captura neutrónica ($E_n=25\text{meV}$) [barns]	Sección eficaz de dispersión elástica ($E_n=25\text{meV}$) [barns]
Li natural	-	72 (n, total)	1,024
${}^6\text{Li}$	7,59	940 (n, t)	0,8
${}^7\text{Li}$	92,41	0,045 (n, γ)	1,043

Por las propiedades descritas, los dos isótopos del Li son de gran importancia en la tecnología nuclear. En el caso de interés, el ${}^6\text{Li}$, su relevancia actual está directamente relacionada con tres áreas de aplicación: reactores de sal fundida; reactores de fusión nuclear; y detectores de neutrones.

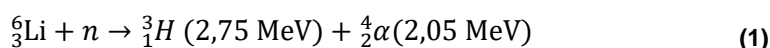
III.1.1. ${}^6\text{Li}$ en reactores de fusión nuclear

Desde el inicio de la industria nuclear, se conoce de manera teórica la manera de producir energía de manera controlada por medio de fusión nuclear. Sin embargo, y a

diferencia de los reactores de fisión, el desafío tecnológico que implica un reactor nuclear por fusión económicamente eficiente todavía no ha sido sorteado. Se han hecho numerosos esfuerzos para conseguirlo, siendo el más prometedor en este sentido el proyecto ITER (International Thermonuclear Experimental Reactor), llevado adelante por la Unión Europea, Japón, Estados Unidos, Corea del Sur, India, Rusia y China. La energía se producirá por la fusión de átomos de ^2H y ^3H , a través de la reacción descrita en la Ecuación (2):



De los dos isótopos de Hidrógeno necesarios, el ^2H se encuentra presente en grandes cantidades, mientras que el ^3H debe producirse irradiando blancos de ^6Li en reactores nucleares, por medio de la reacción descrita en la ecuación (1), ya mencionada en el capítulo II:



Al proyecto ITER le siguen otros proyectos (proyecto DEMO; reactor PROTO) orientados a optimizar, diseñar y finalmente poner en funcionamiento una central eléctrica nuclear por fusión; todos basados en el mismo funcionamiento. El proyecto ITER utilizará cerca de 125 kg/año de ^3H , y el proyecto DEMO alrededor de 47 tn/año de ^6Li . En definitiva, el ^6Li apunta a ser un material estratégico en el futuro cercano, y aún más si la generación de energía por fusión se convierte en realidad [9]. Al día de hoy esa demanda está lejos de ser cubierta, y si bien todavía faltan más de 20 años para el inicio del proyecto DEMO, es mandatorio trabajar en la situación para asegurar de que existirá una ruta viable que cubra la demanda. [10]

III.1.2. ^6Li en detectores de neutrones

Como se explicó en el apartado II.4.1, existen actualmente muchas iniciativas que buscan el reemplazo definitivo para el ^3He en los detectores de neutrones. Dichas iniciativas están orientadas en encontrar un nucleído de captura de más fácil acceso, que depende de la producción de ^3H , que a su vez depende de la producción de ^6Li .

En ese sentido, dentro de los nucleídos considerados, el ^6Li ha demostrado tener aplicación en el campo de detección de neutrones y de neutrografía. Algunos ejemplos son: distintos polímeros cargados con ^6Li para detección de neutrones con alta

discriminación de rayos γ ; detectores basados en salicilatos de ^6Li ; detectores basados en $^6\text{LiF/ZnS:Ag}$; etc.[9]

Para imágenes por neutrones, el ^{157}Gd y el ^6Li son los dos nucleídos más utilizados en placas centelladoras. Las placas basadas en ^6Li poseen la mayor emisión de luz, y una resolución aceptable; mientras que las basadas en ^{157}Gd son utilizadas para neutrografías de muy alta resolución, preferentemente con neutrones fríos. [11]

III.2. Justificación para el enriquecimiento de ^7Li

El otro isótopo estable del Li, el ^7Li , también encuentra aplicaciones en la tecnología nuclear. En cualquier proceso de separación isotópica de Li, finalmente una de las dos fases estará enriquecida en ^7Li , por lo que su recuperación también puede ser aprovechada.

En el caso de los reactores de fisión de agua presurizada (PWR) o de agua pesada presurizada (PHWR), se agrega ácido bórico (H_3BO_3) en el circuito primario para controlar la reacción nuclear a través de la reacción $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$. El agregado de este ácido disminuye el pH (o el pD), lo que promueve la corrosión de los de los materiales estructurales metálicos. Para contrarrestar esto, se agrega LiOH con el objetivo de llevar el pH (o pD) a valores más altos. Es aconsejable que el LiOH se encuentre enriquecido en ^7Li , ya que a diferencia del ^6Li , posee una muy baja sección de captura neutrónica y no produce isótopos radiactivos. Sin embargo, los costos de enriquecimiento, en contraposición con las bajas cantidades al año requeridas en una central nuclear, hace que en algunas ocasiones sea más conveniente utilizar LiOH natural [9].

Sin embargo, dentro de los reactores nucleares de cuarta generación, existen los denominados Reactores de Sal Fundida (MSR, por sus siglas en inglés), que utilizan mezclas de sales fundidas en el circuito primario (que a la vez es el combustible) y en el circuito secundario. Una de estas sales es ^7LiF , que cumple la función de moderador y de refrigerante. A diferencia de los reactores de agua presurizada, en estos reactores el consumo anual de ^7Li es mucho mayor. En este sentido, China es la principal potencia que impulsa el desarrollo de estos reactores, con un proyecto que viene sostenido desde el 2011 y que apunta a instalar reactores en su país con esta tecnología en las próximas décadas.

III.3. Antecedentes en métodos de enriquecimiento de ${}^6\text{Li}$

Para cuantificar el grado de separación se define el factor de enriquecimiento R , que en caso del Li queda expresado en la ecuación (3):

$$R = \frac{({}^7\text{Li}/{}^6\text{Li})_{\text{original}}}{({}^7\text{Li}/{}^6\text{Li})_{\text{procesado}}} \quad (3)$$

Un proceso con un $R > 1$ significa que logró el enriquecimiento de ${}^6\text{Li}$.

Otra manera de cuantificar el grado de separación, conocida como factor de fraccionamiento, y que habitualmente se expresa en partes por mil (‰) se define en la ecuación (4):

$$\Delta {}^7\text{Li} = \frac{({}^7\text{Li}/{}^6\text{Li})_{\text{procesado}}}{({}^7\text{Li}/{}^6\text{Li})_{\text{original}}} - 1 \quad (4)$$

Con esta definición, un proceso que enriquece el procesado en ${}^6\text{Li}$ tiene un factor de fraccionamiento $\Delta {}^7\text{Li} < 0$.

El proceso de separación utilizado históricamente a escala industrial (descrito a continuación) tiene un factor de separación $R = 1,06$, ($\Delta {}^7\text{Li} = -54,1‰$). Esto quiere decir que, en el caso de Li natural, en una operación unitaria de separación, la abundancia isotópica del ${}^6\text{Li}$ pasa 7,6 % a 8,1 % en proporción atómica. Como es de esperarse, esta operación debe repetirse en cascada hasta lograr el enriquecimiento deseado.

El interés en separar ${}^6\text{Li}$ en cantidades industriales nació junto con la carrera armamentística de la Guerra Fría. Grandes cantidades de ${}^6\text{Li}$ fueron producidas por las grandes potencias de la época, ya sea para producir ${}^3\text{H}$ para bombas de fisión, o como un compuesto "booster" en armas termonucleares. Por este motivo, los detalles de los procesos utilizados estuvieron clasificados por mucho tiempo y al día de hoy todavía no son completamente conocidos. Así y todo, hoy se sabe que el proceso mayormente utilizado fue uno basado en el intercambio químico entre dos fases líquidas inmiscibles: una amalgama de Hg-Li; y una solución acuosa de LiOH. El proceso se llevaba a cabo en una columna de intercambio, por lo que se denominó COLEX (por sus iniciales en inglés). Instalaciones basadas en este proceso existen o existieron en varios de los países con capacidad de fabricar armamento nuclear, pero el caso con más información es el de EEUU. Este país fabricó grandes cantidades de ${}^6\text{Li}$ hasta 1963, y desde entonces se cree que la pequeña demanda mundial es cubierta casi únicamente por los remanentes de dicha producción. A juzgar por la información disponible, el proceso COLEX es todavía hoy el único con capacidad de producción industrial.

Sin embargo, se conocen muchas otras formas de enriquecer ${}^6\text{Li}$ efectivamente. Actualmente se siguen investigando sus eventuales aplicaciones industriales, así como nuevos procesos. Se presenta a continuación un resumen general de las diferentes estrategias más utilizadas para la separación isotópica de ${}^6\text{Li}$.

- Intercambio líquido-líquido: además del ya mencionado proceso COLEX, existen otros procesos similares. En lugar de Hg utiliza solventes orgánicos avanzados (éteres corona) y acomplejantes con alta selectividad de cationes (criptandos). Presenta factores de enriquecimiento similares al COLEX y es ambientalmente más benigno, pero la síntesis de los solventes es todavía costosa. Una variante electroquímica del proceso COLEX, denominada ELEX, es utilizada actualmente en Rusia para su demanda interna y para comercialización.
- Centrifugación: se aprovecha la diferencia de masa entre los isótopos. Es una de las técnicas más utilizadas en la separación isotópica del Uranio, pero que no ha encontrado aplicación extensiva en el caso del Litio. China es el principal impulsor de esta tecnología, habiendo conseguido experimentalmente al menos 20 kg/año de ${}^7\text{Li}$ 94,46 % [12].
- Separación por Laser o AVLIS (Atomic Vapour Laser Isotope Separation): aprovecha una pequeña diferencia en los niveles de energía de excitación de los distintos isótopos causados por un láser sintonizado para el efecto. Es actualmente la forma más eficiente y segura de separar isotópicamente Uranio, pero para el caso del Litio, todavía no ha podido superar las ventajas de los procesos de intercambio líquido-líquido. [13]
- Técnicas electroquímicas: además del ya mencionado proceso ELEX, hay información de aplicación de técnicas de electromigración, electroforesis, electrodiálisis y electrodeposición. La electromigración consiste en la electrólisis de sales de Li fundidas con cátodo de grafito poroso e inyección de Cl_2 para generar ${}^6\text{LiCl}$; en la electroforesis se aprovecha las distintas velocidades de los isótopos de Li bajo la influencia de un campo eléctrico en un fluido conductor; en la electrodiálisis utilizan membranas selectivas de intercambio iónico bajo un campo eléctrico en soluciones de sales de Li; en la electrodeposición se busca la deposición electroquímica preferencial de un isótopo sobre la superficie de un metal. Si bien estas técnicas se siguen investigando, presentan inconvenientes al manejar sales de Li fundidas, son de difícil escalabilidad o tienen grandes requerimientos energéticos. [5] [9]
- Destilación: aprovecha una diferencia en la temperatura de ebullición de 3,5 °C entre los dos isótopos estables del Li. Se han reportado factores de

enriquecimiento R de 1,052 y 1,064. Pese a que requiere un control preciso de la temperatura y de la atmósfera, debido a la reactividad del litio líquido, en un principio se la consideró como una técnica con gran potencial. Sin embargo, no ha habido grandes avances desde los años 70'. En 2013, un equipo español propuso un prototipo que combinaba la destilación a alta temperatura con la centrifugación por termodifusión [14], pero no se han reportado más avances desde entonces.

- Técnicas cromatográficas: consisten en separación con resinas de intercambio iónico, agentes acomplejantes embebidos en resinas y membranas de intercambio iónico. Es fácilmente escalable, pero posee factores de enriquecimiento bajos. Es una técnica que se continúa investigando y optimizando. [15]

III.4. Descripción del ensayo propuesto de separación isotópica de ${}^6\text{Li}$

El punto de inicio para los ensayos de separación isotópica fue el trabajo: "Desarrollo de centelladores basados en ${}^6\text{Li}$ ". En las pruebas de separación isotópica realizados en dicho trabajo, se probaron dos técnicas:

- Inserción electroquímica de Li en materiales mesoporosos carbonosos del tipo "hard carbon" en medio acuoso,
- Electrodeposición de Li sobre electrodos de Ni, a partir de una solución 1M de LiClO_4 en propilencarbonato (PC).

Las pruebas de inserción electroquímica no arrojaron evidencia de separación isotópica. Sin embargo, las pruebas de electrodeposición sí otorgaron resultados significativos en cuanto a separación isotópica, logrando factores de enriquecimiento de hasta $R \approx 1,03$. Por lo tanto, se decidió continuar ensayando los alcances de la electrodeposición como técnica de separación isotópica de Li.

Con respecto al trabajo de Valledor, dos grandes cambios fueron realizados en los ensayos de electrodeposición: se cambió el sistema sal-solvente; y se modificó el electrodo de Ni a depositar. Como consecuencia de la vasta experiencia del grupo de trabajo en técnicas electroquímicas y experiencias con baterías de Li, el primer cambio consistió en ensayar con las siguientes dos sales: trifluorometanosulfonato de litio (LiTf); y bis(trifluorometanosulfonil)imida de litio (LiTFSI). A su vez, los dos solventes orgánicos elegidos fueron: monoglimal o 1,2-metoxietano (DME); y diglimal o bis(2-

metoxietil) éter (DG). Tanto las sales como los solventes elegidos son muy comunes en la preparación de electrolitos para baterías de Li-O₂, y dada la naturaleza electroquímica de la técnica, resultados iguales o mejores podrían esperarse con esta técnica.

Es interesante notar que a partir de la teoría de transferencia electrónica de Marcus, es posible deducir una ecuación para explicar el efecto de separación isotópica electroquímico, en la cual existe un término denominado “factor de fraccionamiento isotópico de equilibrio” α_{eq} (similar al Δ definido en la ecuación (4)) [16]. Este término incluye los efectos debido al electrolito (sal + solvente) y a los electrodos utilizados. Las predicciones del modelo sugieren que este factor de fraccionamiento isotópico de equilibrio es determinante sobre la separación isotópica electroquímica [17], y que depende de un parámetro relacionado con la energía de desolvatación de los iones Li⁺. Este factor en cuestión es función del sistema electroquímico en estudio (sal-solvente-electrodo), por lo que uno de los objetivos a largo plazo es encontrar el sistema más apropiado para la separación isotópica de Li por electrodeposición.

El segundo cambio se refirió al tipo de electrodo de Ni sobre el cual se realizó la electrodeposición. Todos los ensayos de separación isotópica hasta el momento fueron realizados sobre electrodos de Ni lisos o de tipo esponja (poros con tamaño en el orden de los mm). En esta tesis se propone realizar los ensayos con electrodos de Ni mesoporosos (poros con diámetros de 2 a 50 nm), elaborados siguiendo el trabajo de la referencia [18]. En dicho trabajo se describe la fabricación electroquímica de electrodos mesoporosos de Ni y se demostró que poseen una mayor actividad electrocatalítica (mayores corrientes con menor sobrepotencial) para reacciones con evolución de H₂. El objetivo principal entonces fue verificar si el efecto de separación isotópica se mantiene al utilizar electrodos mesoporosos de Ni en lugar de electrodos lisos. El uso exitoso de electrodos mesoporosos sería una ventaja en la electrodeposición para separación isotópica de Li, por la mayor área superficial que presentan. Con ello, sería posible aumentar la cantidad electrodepositada, y por ende la cantidad de Li separada en cada etapa.

En la Tabla III-2 se resumen los sistemas sal-solvente-electrodo utilizados en los ensayos realizados este trabajo, en comparación con los realizados por Valledor [5].

Tabla III-2. Sistemas de electrodeposición utilizados por Valledor [5], y en este trabajo.

	Valledor [5]		Este trabajo	
Sal de Li	LiClO ₄	LiTf	LiTFSI	
Solvente	PC	DG	DME	
Electrodo de Ni	Liso; esponja	Liso; mesoporoso	Liso; mesoporoso	

IV. ENSAYOS DE SEPARACIÓN ISOTÓPICA DE ^6Li POR ELETRODEPOSICIÓN SOBRE NI MESOPOROSO

IV.1. Fabricación de electrodos mesoporosos de Ni

Los electrodos de Ni mesoporosos fueron fabricados electroquímicamente, siguiendo el trabajo de la referencia [18]. El proceso de fabricación cuenta con 4 pasos elementales:

1. Pulido de la superficie del electrodo
2. Electrodeposición de Zn sobre el electrodo de Ni
3. Tratamiento térmico
4. Electrodisolución selectiva de Zn

Las etapas pueden verse esquematizadas en la Figura IV-1.



Figura IV-1. Etapas en el proceso de fabricación de electrodos mesoporosos de Ni. Modificado a partir de la referencia [18].

Paso 1: Pulido de la superficie del electrodo

Los electrodos de Ni consistieron en placas lisas de 0,5mm de espesor y de distintas geometrías rectangulares, con áreas expuestas desde 1 a 4 cm². Con el objetivo de lograr una buena deposición de Zn en el Paso 2, es fundamental que la superficie del electrodo de Ni esté pulida y limpia. El trabajo de referencia realizó el pulido por desgaste con papel abrasivo hasta granulometría 2000, y por lo tanto las primeras pruebas fueron hechas de igual manera, haciendo el pulido manual de los electrodos con una pulidora metalográfica. Para realizar el pulido de estas placas metálicas finas y pequeñas se utilizó un elemento manual sujetador de teflón que, al funcionar solamente por presión, permite pulir ambas caras de la placa electrodo, una por vez.

Al poco tiempo de iniciados los primeros ensayos y con la necesidad de lograr repetitividad en el desarrollo de los electrodos mesoporosos, se advirtió que la etapa de pulido era la que más tiempo insumía. Además, pulir piezas pequeñas y débilmente sujetas presentó dificultades, como la imposibilidad ocasional de lograr un pulido completamente parejo, o rayones accidentales.

Por esta razón, se experimentó con un pulido electroquímico, que es una técnica en la cual se oxidan, a potencial controlado, preferentemente picos en la superficie de un material, mejorando el acabado. En el electropulido, la pieza a pulir se conecta como ánodo en una celda electrolítica que contiene un electrolito específico para el material que se desea pulir, y se circula una corriente durante el tiempo suficiente para lograr el pulido buscado. Para este trabajo, los electropulidos se basaron en el procedimiento descrito en la patente de la referencia [19].

La celda electrolítica para el electropulido se preparó en un vaso de precipitados de 50 ml, conectada a una fuente de corriente continua, donde la placa de Ni a pulir se conectó al terminal positivo de la fuente, y como contraelectrodo se utilizó un tornillo de acero inoxidable conectado al terminal negativo de la fuente. El electrolito utilizado fue una mezcla de ácidos concentrados, que se presenta en la Tabla IV-1:

Tabla IV-1. Composición del electrolito preparado para el electropulido de Ni.

Reactivo	Cantidad [ml]	Porcentaje en volumen [%]
Ácido sulfúrico concentrado (H ₂ SO ₄ 98 %)	14	35
Ácido clorhídrico concentrado (HCl 37 %)	14	35
Agua desionizada (H ₂ O)	12	30

Las reacciones químicas involucradas en el electropulido son las descritas en las ecuaciones (5) y (6):



Respecto a los parámetros electroquímicos, se corroboró que la densidad de corriente necesaria para lograr un pulido satisfactorio debe ser aproximadamente 1 A/cm². Esto significó diferencias de potencial entre 2 a 4 V para la celda electroquímica utilizada, aplicados durante tiempos que fueron desde 1 a 5 minutos por ciclo. Los mejores resultados se observaron cuando se aplicaron 2 ciclos por electrodo, enfrentando una cara del electrodo al contraelectrodo en cada ciclo. Finalmente, los electrodos fueron lavados con agua desionizada para eliminar ácido remanente y se guardaron en frascos rotulados.

Es importante mencionar que la celda utilizada no contó con sistema de refrigeración, lo cual es usual en procedimientos de electropulido. Debido a las altas corrientes circuladas (entre 1 y 4 A), la temperatura del electrolito aumentaba en cada ciclo, por lo que se observó que hasta 4 ciclos pudieron realizarse sin mayores complicaciones. El

aumento de temperatura también favorece la volatilización del electrolito, lo que sumado a la reacción con evolución de H₂ gaseoso, hizo necesario que todo el proceso se realice en una campana de extracción, y con las precauciones de seguridad necesarias que significó trabajar con estos ácidos concentrados. Por último, también se debe considerar que, siguiendo esta configuración de celda electrolítica, un limitante del procedimiento es el tamaño del electrodo a pulir, que debe estar en concordancia con la corriente máxima admisible de la fuente de corriente continua utilizada. En este caso, se utilizaron 2 fuentes de corriente continua, una de 2 A y otra 20 A de corriente máxima.

De esta manera, con el electropulido se redujeron considerablemente los tiempos de preparación de superficies, consiguiendo electrodos con superficies brillantes y espejadas y que presentaron un funcionamiento correcto en el paso 2, la electrodeposición de Zn.

Paso 2: Electrodeposición de Zn sobre el electrodo de Ni

Antes de la electrodeposición de Zn, los electrodos de Ni pulidos en el Paso 1 se limpiaron en baño ultrasónico de acetona y agua desionizada por 10 minutos en ambos casos.

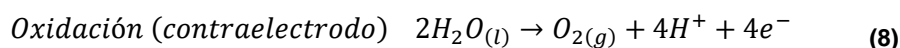
La electrodeposición de Zn se realizó con una celda electrolítica de 2 electrodos, en la que el cátodo fue el electrodo de Ni, y el ánodo un alambre enrollado de Pt. Esto se realizó en un vaso de precipitados de 50 ml, con los electrodos conectados a un potencióstato/galvanostato marca PAR modelo EG&G 273 controlado manualmente, en el cual el electrodo de Ni se conectó como electrodo de trabajo, y el electrodo de Pt como contraelectrodo. El electrolito utilizado fue preparado como se describe en la Tabla IV-2:

Tabla IV-2. Electrolito utilizado para la electrodeposición de Zn sobre electrodos de Ni.

Compuesto	Concentración	Comentario
Sulfato de Zinc (ZnSO ₄)	0,6 M	Sal del metal a electrodepositar (Zn ⁺⁺)
Sulfato de amonio (NH ₄ SO ₄)	0,1 M	Favorece la deposición del Zn
Dodecilsulfato de sodio (SDS)	10 mM	Mejora la interacción en la interfase
Agua desionizada (H ₂ O)	---	Solvente

Las reacciones químicas involucradas en la electrodeposición son las descritas en las ecuaciones (7) y (8):





La electrodeposición fue controlada galvanostáticamente a una corriente de 10 mA/cm² durante 45 minutos. Al término del proceso, se lavó el electrodo de Ni-Zn, con abundante agua desionizada y se lo secó con un flujo de N₂ gaseoso.

La cantidad depositada de Zn para todos los casos fue aproximadamente 7,8 mg/cm², lo que significa cerca del 85 % de rendimiento de acuerdo a las leyes de Faraday para la electrólisis. Los mejores resultados en cuanto a deposición homogénea se obtuvieron al enfrentar un perfil del electrodo de Ni al contraelectrodo, de manera de no exponer ninguna de las dos caras directamente al contraelectrodo y que la electrodeposición sea similar en ambas caras.

Paso 3: Tratamiento térmico

Con el objetivo de lograr la difusión mutua de Zn y de Ni, se realizó un tratamiento térmico a los electrodos. Esta difusión mutua da como resultado, según Cai *et al.* [18], una aleación de Ni₂Zn₁₁ en la superficie del electrodo (capa violeta en la Figura IV-1). Para ello, se utilizó un horno tubular, atmósfera de Ar, un tratamiento térmico de 4 horas a 400 °C, con una rampa de calentamiento de 20 °C/min y posterior enfriamiento natural del mismo horno; colocando las muestras en portamuestras cerámico.

Paso 4: Disolución selectiva de Zn

La disolución selectiva del Zn fue realizada por cronoamperometría a un potencial de disolución de Zn, que fue previamente determinado a través de voltametrías cíclicas. Tanto las voltametrías cíclicas como las cronoamperometrías se llevaron a cabo en una celda de 3 electrodos conectada a un potenciostato/galvanostato marca AUTOLAB modelo PGSTAT302, siendo el contraelectrodo un alambre enrollado de Pt, y el electrodo de referencia un electrodo de Ag/AgCl en KCl saturado. El electrolito utilizado fue una solución de KOH 1M. Las voltametrías cíclicas se hicieron desde -1300 mV hasta 700 mV, a una velocidad de barrido de 20 mV/s.

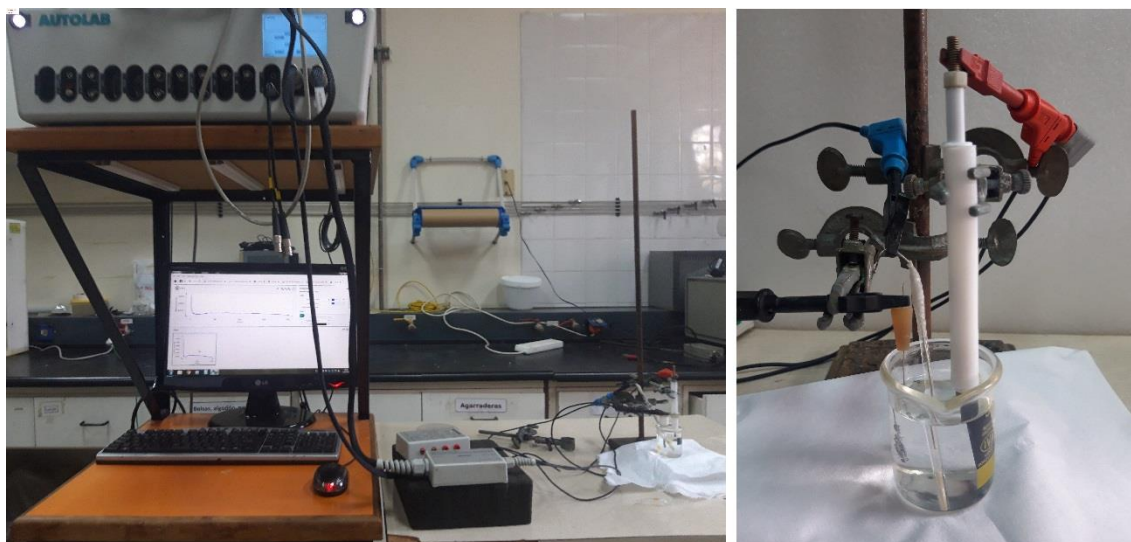


Figura IV-2. Configuración de los experimentos del Paso 4 y de la celda utilizada.

El voltagrama obtenido se presenta en la Figura IV-3. El pico de oxidación a1 (-940 mV) corresponde a la disolución de Zn; el pico de oxidación a2 (-768 mV) corresponde a la transformación de Ni metálico a α -Ni(OH)₂; y la región T (de -650 a 300 mV), donde la corriente disminuye gradualmente, se debe generalmente a la transformación irreversible de α -Ni(OH)₂ a β -Ni(OH)₂ por deshidratación. El pico a3 (480 mV) corresponde al pico de oxidación de Ni(OH)₂ a NiOOH, y el correspondiente pico de reducción c3 ocurre a 320 mV. La ausencia del pico de reducción de Ni(OH) a Ni, en el recorrido de vuelta, y de los picos a1 y a2 en el segundo ciclo, se puede explicar por la formación de una capa de Ni(OH)₂ en el primer ciclo, lo que lleva a la pasivación del Ni y a la inhibición tanto de la disolución de Zn como de la oxidación del Ni. [18]

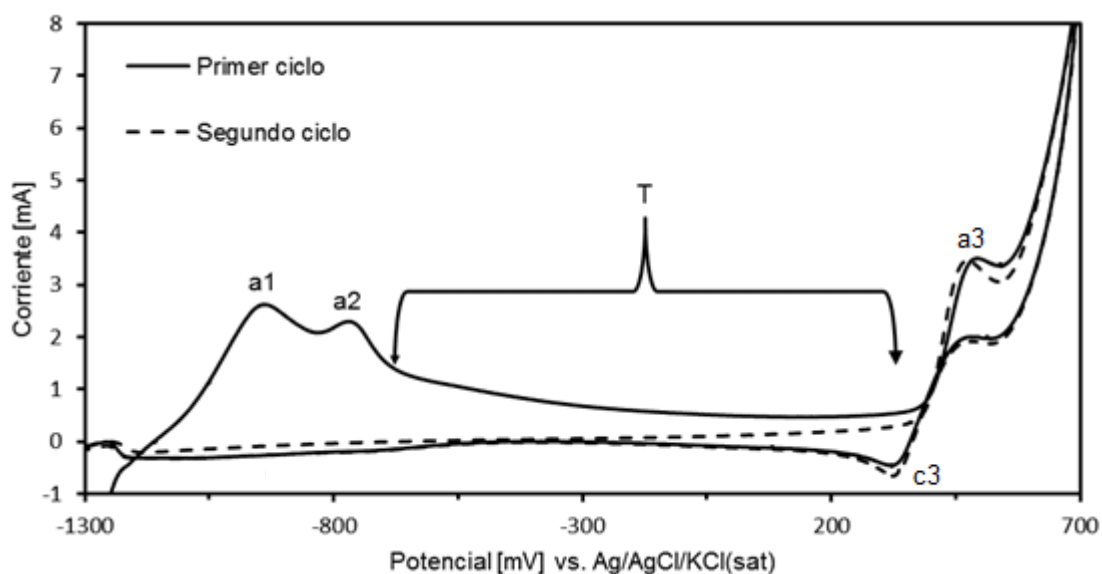


Figura IV-3. Voltagrama cíclico para la deposición de Zn sobre Ni.

De esta manera y basados en los resultados de las voltametrías cíclicas, se definió el potencial de disolución de Zn para los electrodos de Ni-Zn en -940 mV. La corriente de corte o “cutoff”, es decir, la corriente mínima que se alcanza luego de determinado tiempo y en la cual se considera que la disolución de Zn es satisfactoria, fue de 20 μ A. Se debe mencionar que, si bien se esperaba que las cronoamperometrías fuesen mediciones largas (alrededor de 2 horas), éstas excedieron por mucho la duración esperada, algunas inclusive superando las 7 horas hasta alcanzar la corriente de corte, como se observa en el cronoamperograma de disolución selectiva de Zn de la Figura IV-4.

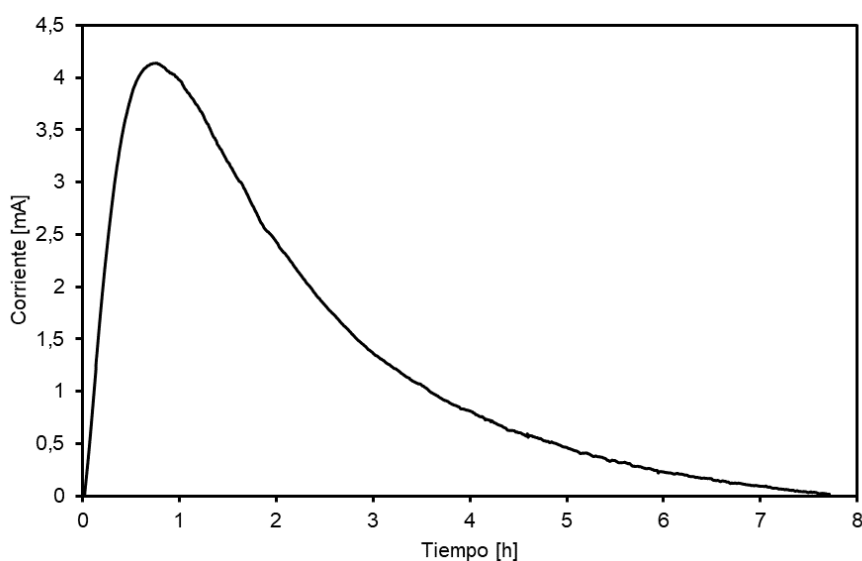


Figura IV-4. Cronoamperograma de disolución de Zn.

Luego de varios ensayos, finalmente se fabricaron dos electrodos Ni mesoporoso en iguales condiciones. Estos electrodos tienen un tamaño de 3 cm x 1 cm x ,0,5 cm, de los cuales 2 cm x 1 cm corresponden al área mesoporosa. Esta diferencia en el tamaño total y el área mesoporosa se debe a que en la forma en la que estos electrodos fueron fabricados, un extremo de los mismos debía quedar fuera de los electrolitos para las conexiones con las terminales del potenciostato. Finalmente, estos electrodos fueron los utilizados en los ensayos de porosidad por adsorción de azul de metileno, y en los ensayos de separación isotópica.

IV.1.1. Caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM)

Las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés), se obtuvieron con un equipo marca FEI Quanta 200. En la Figura IV-5 se muestran imágenes obtenidas de la superficie de los electrodos al final de cada paso. Se destaca el cambio en el recubrimiento de Zn luego del tratamiento térmico, como

consecuencia de la formación de la aleación Ni-Zn (figuras (a) y (b)). También se observa que luego de la disolución selectiva del Zn (figura (c)), se obtiene una superficie porosa con tamaños de poros menores a $1\ \mu\text{m}$, lo cual está en concordancia con el trabajo de la referencia [18].

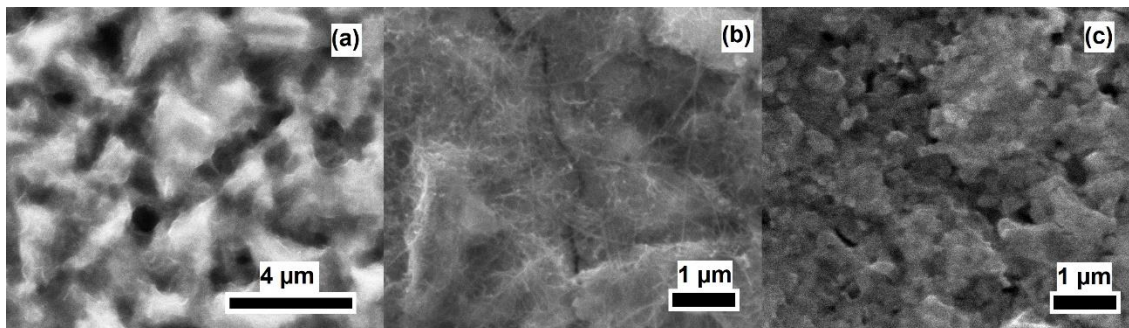


Figura IV-5. Imágenes SEM al final de los distintos pasos en la fabricación de electrodos de Ni mesoporosos: (a) Zn electrodepositado sobre Ni antes del tratamiento térmico (Paso 2); (b) Superficie del electrodo luego del tratamiento térmico (Paso 3); (c) Superficie del electrodo luego de la disolución de Zn (Paso 4).

En la Figura IV-6 se observan imágenes de perfil de electrodos mesoporosos fabricados. En la figura de la izquierda, la zona por debajo a la línea blanca correspondería al perfil del sustrato de Ni. La zona por arriba de la línea correspondería al recubrimiento mesoporoso en la superficie del sustrato. Para obtener esta figura, la muestra del electrodo fue seccionada con una pinza de corte, pegada a un soporte de ángulo recto, que a su vez se sujetó sobre un taco portamuestra, todo unido con cinta conductiva de carbono. Debido a esta configuración, se considera que no fue posible lograr un ángulo paralelo de visión respecto a la superficie del electrodo, y prueba de ello sería la pérdida de foco en la parte superior de la figura. Para obtener la figura de la derecha, el electrodo fue incluido con resina epoxi dentro de un cilindro plástico hueco de 5mm de diámetro. Luego, dicho cilindro fue seccionado con una sierra de corte, y finalmente la superficie resultante fue pulida con papel de granulometría 2000 en una pulidora metalográfica. En el otro extremo de la muestra, el electrodo incluido permitió hacer contacto eléctrico con el portamuestras. En la figura de la derecha, la zona a la izquierda de las dos líneas blancas corresponde a la matriz de epoxi; la zona entre las dos líneas blancas correspondería al recubrimiento mesoporoso; y la zona a la derecha de las dos líneas blancas correspondería al sustrato de Ni. Si esto es así, el espesor del recubrimiento mesoporoso rondaría entre $5\ \mu\text{m}$ y $10\ \mu\text{m}$.

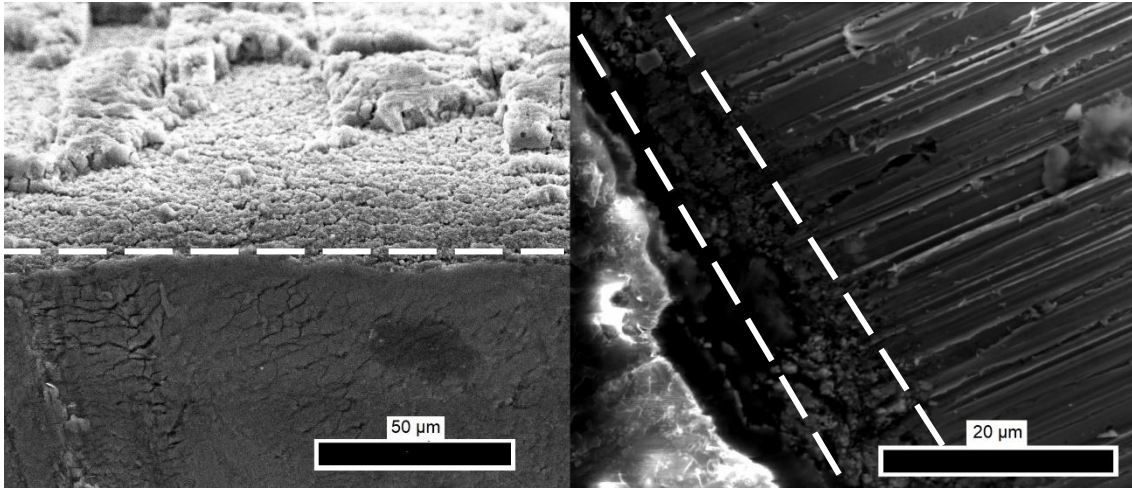


Figura IV-6. Imágenes SEM de perfiles de electrodos de Ni mesoporoso: en ángulo oblicuo a la superficie (izquierda), y en ángulo paralelo (derecha).

IV.1.2. Caracterización por adsorción de azul de metileno

Para la caracterización de la superficie de los electrodos mesoporosos fabricados, se utilizó la adsorción de azul de metileno (abreviado AM) en solución y determinación de las concentraciones por espectrofotometría UV-Visible. También se intentó la caracterización a través de isothermas de adsorción de N₂ empleando el modelo BET, pero hubo dificultades en conseguir resultados válidos, principalmente por la poca cantidad de recubrimiento mesoporoso en los electrodos.

Para lograr la adsorción del AM en los electrodos, éstos fueron colocados en tubos de ensayo junto con 4 ml de una solución de AM [8 mg/l], que luego fueron sellados y dejados en reposo durante 96 h aproximadamente. Luego, los electrodos fueron removidos y fue determinada la absorbancia de la solución a 660 nm con un espectrofotómetro UV-Vis Varian Cary 50. La absorbancia determinada para las soluciones incógnitas se relacionó con su concentración a través de una curva de calibración de 5 puntos (0, 2, 4, 8 y 16 mg/l) previamente construida (Figura IV-7). Con la concentración calculada, y considerando que cada molécula adsorbida de AM ocupa 1,2 nm² [20], fue posible estimar el área *A* de los electrodos, a través de la ecuación (9),

$$A = (C_0 - C_t) * V * \frac{L}{M_M} * A_{AM} \quad (9)$$

donde *C*₀ corresponde a la concentración inicial de AM; *C*_{*t*} es la concentración de la solución luego de un tiempo *t*; *V* es el volumen de la solución; *L* es el número de Avogadro; *M*_{*M*} es la masa molar del AM (319,85g/mol); y *A*_{*AM*} es el área ocupada por una molécula de AM (1,2 nm²).

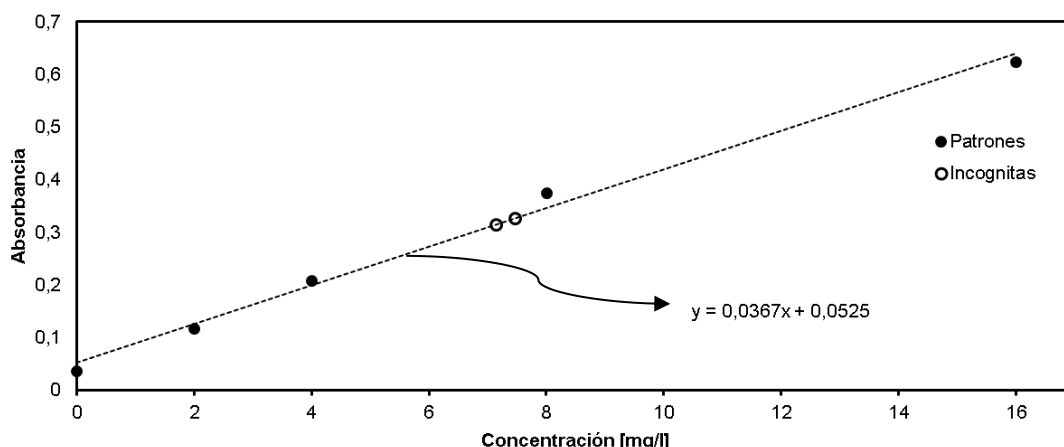


Figura IV-7. Curva de calibración de absorbancia de soluciones AM, y soluciones incógnitas.

En la Tabla IV-3 se presentan los resultados de la adsorción de AM en los electrodos de Ni mesoporoso. La masa de recubrimiento de Ni mesoporoso (columna 3 de la Tabla IV-3) fue calculada en base a mediciones de la masa de los electrodos antes y después de la disolución del Zn. La diferencia entre la masa del electrodo antes y después de la disolución de Zn corresponde a la cantidad Zn disuelto en el paso 4 de la fabricación. Esta masa de Zn disuelto puede relacionarse con la masa del film de Ni mesoporoso en el electrodo, considerando que la aleación original era Ni₂Zn₁₁ [18]. Este cálculo se expresa en la ecuación (10),

$$m_{Ni} = \frac{2}{11} \cdot \frac{M_{Ni}}{M_{Zn}} \cdot (m_{inicial} - m_{final}) \quad (10)$$

donde m_{Ni} es la masa del film de Ni mesoporoso en el electrodo; M_{Ni} y M_{Zn} son las masas molares del Ni y del Zn respectivamente; y $(m_{inicial} - m_{final})$ es la diferencia entre las masas del electrodo antes y después de la disolución de Zn.

Tabla IV-3. Resultados de caracterización por adsorción con AM.

	Área geométrica [cm ²]	Masa recubrimiento Ni mesoporoso [mg]	Área estimada por adsorción de AM [cm ²]	Área superficial específica por adsorción de AM [m ² /g]
Electrodo N° 1	4	2,95	76,97	2,61
Electrodo N° 2	4	1,93	48,29	2,51

Si bien el área estimada es entre 11 y 18 veces el área geométrica de los electrodos, el área superficial específica del recubrimiento mesoporoso se encuentra alrededor de 2,6 m²/g, muy por debajo a los 100 m²/g que presenta, por ejemplo, el Níquel Raney (catalizadores de Ni en polvo). [21]

IV.2. Ensayos de electrodeposición de Li

Los ensayos de electrodeposición de Li sobre electrodos de Ni se hicieron siguiendo el trabajo de la referencia [17]. Se ensambló una celda de tres electrodos, que consistió en un vaso de precipitados de 25 ml y una tapa de teflón con orificios para cada electrodo, el electrodo de Ni, un alambre de Li metálico de 3 mm como referencia, y un alambre enrollado de Li metálico como contraelectrodo. La celda fue armada y ensayada en atmósfera de Ar dentro de una caja de guantes, con niveles de H₂O y O₂ por debajo de los 3 ppm. Como electrodos de trabajo se utilizaron electrodos de Ni lisos y los electrodos de Ni mesoporosos fabricados, que se ensayaron a su vez en dos electrolitos distintos. Los electrodos lisos utilizados fueron placas de Ni sin pulir, con un área geométrica expuesta aproximada de 4 cm². Los electrolitos utilizados fueron preparados en concentración 1 M, y se presentan en la Tabla IV-4.

Tabla IV-4. Composición de electrolitos utilizados para la electrodeposición de Li.

Denominación abreviada del electrolito	Sal	Solvente
LiTFSI en DME	bis(trifluorometanosulfonyl)imida de Litio (LiTFSI)	1,2 dimetoxietano o monoglisma (DME)
LiTf en DG	trifluorometanosulfonato de Litio (LiTf)	bis(2-metoxietil) éter (DG)

Antes de realizar las electrodeposiciones, se determinó el potencial de equilibrio de deposición de Li metálico (E°), a través de voltametrías cíclicas entre 1000 y -600 mV a 4 mV/s, utilizando un potenciostato Nanotek modelo TEQ-02. El potencial de equilibrio de deposición de Li metálico viene dado por la intersección de las curvas. Los valores obtenidos son -7 mV vs Li_(s)/Li⁺ para LiTf en DG; y -90 mV vs Li_(s)/Li⁺ para LiTFSI en DME. Las voltametrías cíclicas obtenidas se presentan en la Figura IV-8.

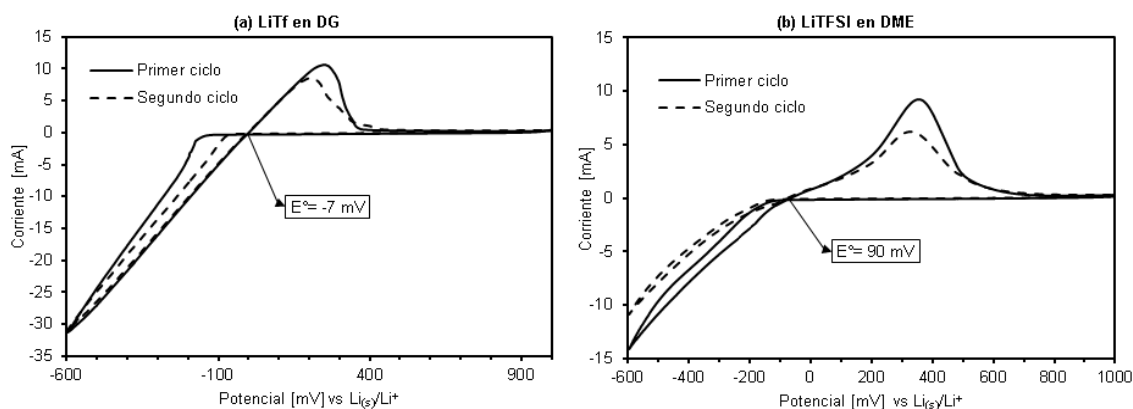


Figura IV-8. Voltametrías cíclicas de (a) LiTf en DG, y (b) LiTFSI en DME.

A partir del potencial de equilibrio, se realizaron los ensayos de electrodeposición a sobrepotenciales de 50 mV respecto de E° , debido a que en trabajos previos ([5], [17]) obtuvieron buenos resultados aplicando dicho sobrepotencial. Si bien en la referencia [17] se reportan 0,1 C de carga total circulada, se observó que este criterio no sería determinante en el fraccionamiento isotópico (como sí lo es el sobrepotencial), por lo que se decidió circular mayor carga en los experimentos realizados, para así aumentar la precisión en los ensayos de contenido isotópico posteriores. Para el LiTf en DG circularon 0,4 C; mientras que para el LiTFSI en DME, circularon 0,2 C.

Finalizada la electrodeposición, cada electrodo de Ni fue lavado con solvente fresco para remover residuos de electrolito y colocado en un recipiente plástico hermético. Una vez extraídos de la caja de guantes, los electrodos fueron trasvasados a otro recipiente libre de solvente orgánico, y se les adicionó entre 10 y 15 ml de agua desionizada, para obtener así una solución de LiOH a partir de la oxidación del Li electrodepositado.

IV.3. Resultados y conclusiones

Las mediciones de contenido isotópico en las soluciones de LiOH obtenidas fueron realizadas mediante espectroscopía de masas por termoionización (TI-MS), en un espectrómetro Thermofisher Triton Plus, y los resultados se detallan en la Tabla IV-5, incluyendo como referencia el análisis de las sales utilizadas para la preparación de los electrolitos.

Como se puede apreciar, se evidenció separación isotópica en cinco de seis casos. Para un caso en particular hubo enriquecimiento en el isótopo más pesado (^7Li), lo cual no es coherente con la teoría desarrollada [16] ni con los resultados reportados hasta el momento, por lo que este resultado de enriquecimiento no debería ser considerado. En los demás casos, el enriquecimiento en ^6Li es apreciable pero inferior al alcanzado por Valledor [5] y a los reportados en el trabajo de la referencia [17], que utilizaron un electrolito compuesto por LiClO_4 en propilen-carbonato (PC).

Los resultados parecen indicar que la separación isotópica es mayor en LiTFSI en DME que en LiTf en DG. Para el primer electrolito, en un caso se consiguieron factores de enriquecimiento similares realizando la deposición sobre un electrodo mesoporoso fabricado o sobre un electrodo liso. Para el segundo electrolito, el enriquecimiento parecería ser menor en general, pero igualmente no se observa ninguna preferencia clara del enriquecimiento en un tipo de electrodo u otro.

Tabla IV-5. Resultados de contenido isotópico de ensayos realizados de electrodeposición de Li sobre Ni.

Electrodo de Ni	Área geométrica [cm ²]	Electrolito	Potencial aplicado [mV vs Li]	Carga total [C]	Tiempo [s]	Corriente promedio [mA]	⁶ Li [% át.]	R
Liso	4	LiTFSI en DME	-140	0,2	130	1,54	7,68 ± 0,13	1,020
Mesoporoso	2	LiTFSI en DME	-140	0,2	160	1,25	7,58 ± 0,06	1,005
Mesoporoso	2	LiTFSI en DME	-140	0,2	7	28,57	7,70 ± 0,40	1,022
Liso	4	LiTf en DG	-57	0,4	700	0,57	7,39 ± 0,04	0,978
Mesoporoso	2	LiTf en DG	-57	0,4	35	11,43	7,65 ± 0,30	1,012
Mesoporoso	2	LiTf en DG	-57	0,4	75	5,33	7,62 ± 0,12	1,008
						LiTf stock	7,54 ± 0,2	
						LiTFSI stock	7,56 ± 0,04	

Al analizar los resultados presentados se puede observar que a excepción de un caso, las demás deposiciones fueron entre 9 a 19 veces más rápidas en los electrodos mesoporosos. Esto se atribuye principalmente a la mayor superficie específica de estos electrodos, y los valores son coherentes con los cálculos de superficie específica (11 a 18 veces el área geométrica), presentados en la sección IV.1.2.

Si bien se reconoce la dispersión de los resultados, que más ensayos son necesarios para confirmarlo, y que la fabricación de los electrodos mesoporosos debe ser optimizada, los resultados parecen indicar que el uso de estos electrodos en técnicas electroquímicas de separación isotópica de ⁶Li es factible. Además, se vislumbra en los mismos electrodos su potencial de insertar más Li y por lo tanto tener más separación de ⁶Li, a causa de su mayor superficie específica, por lo que todo el proceso se podría llevar a cabo de manera más eficiente.

V. FABRICACIÓN, CARACTERIZACIÓN Y PRUEBA DE CENTELLADORES BASADOS EN ^6Li

V.1. Introducción y definición de criterios de evaluación

Los centelladores de neutrones son compuestos que emiten fotones como consecuencia de la captura neutrónica seguida de la excitación-desexcitación de un material fluorescente. Tal lo visto en apartado II.4, estos materiales son utilizados para la detección de neutrones, lo cual puede ser aprovechado en aplicaciones de medición de flujo neutrónico, o en aplicaciones de neutrografía. En el primer caso, los dispositivos centelladores son de pequeño tamaño (geometrías con no más de 2 cm^2), y se encuentran acoplados a un fotomultiplicador, que convierte los fotones emitidos por el centellador en un pulso eléctrico. En la Figura V-1 se muestra un esquema del funcionamiento de este tipo de dispositivos en una fuente de neutrones de $^{241}\text{Am}/\text{Be}$.

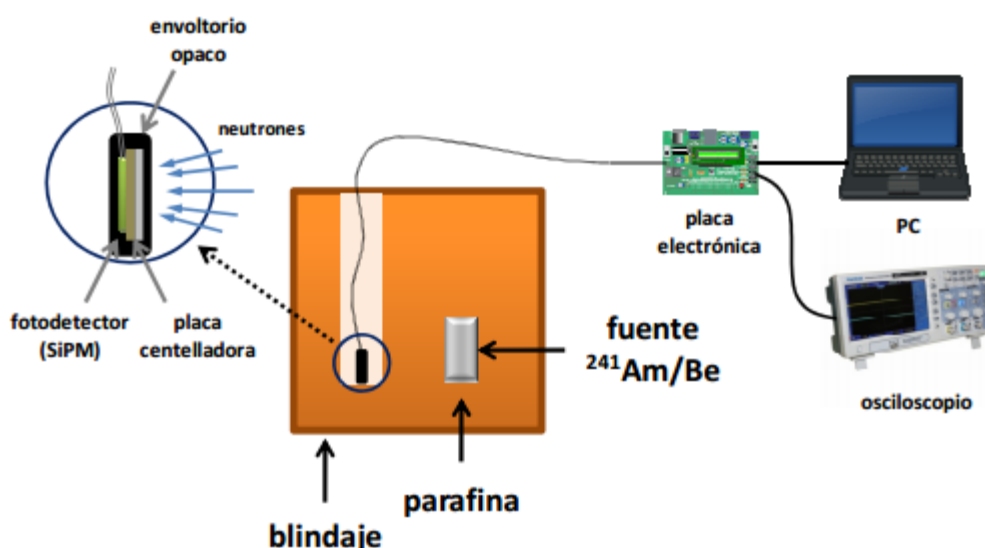


Figura V-1. Esquema del dispositivo centellador para medición de flujo neutrónico. [5]

En el caso de aplicaciones en neutrografías, es decir, la obtención de imágenes por neutrones, el dispositivo centellador es de dimensiones mayores, por ejemplo, de $20 \times 20\text{ cm}$ (Figura V-2 (a)). Los neutrones que alcanzan la placa centelladora sin interactuar con la muestra generan, a través de los fenómenos descritos en el apartado II.4, la emisión de fotones, mientras que los neutrones que interactúan con la muestra, no lo hacen o lo hacen con menor intensidad. Por lo tanto, la imagen de una muestra se genera por su "sombra neutrónica" en el dispositivo centellador. Esta imagen se redirige con una serie de espejos hasta una cámara CCD, que se encuentra fuera de la línea del haz de neutrones para evitar su irradiación. En la Figura V-2 (b) se muestra un esquema del funcionamiento de una línea de neutrografía.

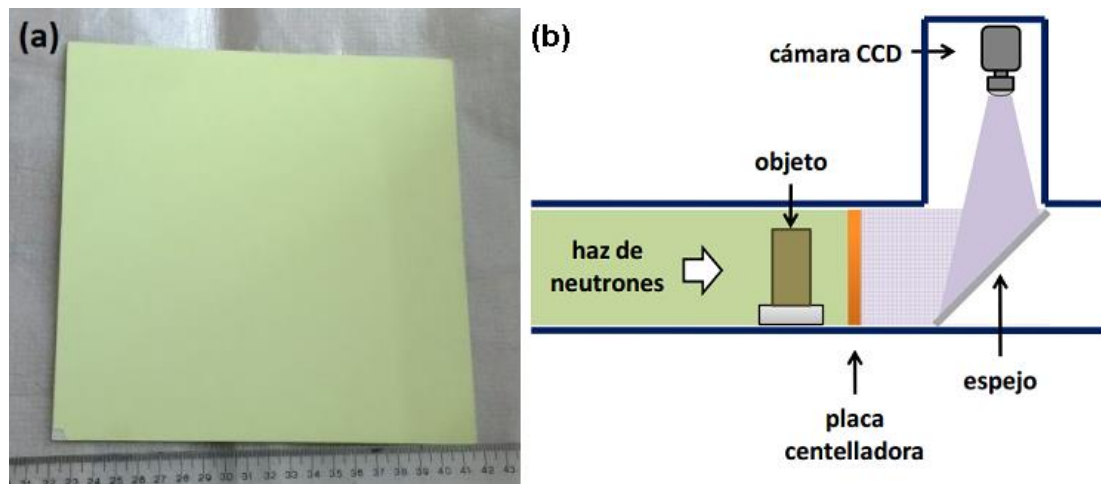


Figura V-2. (a) Placa centelladora comercial de ${}^6\text{LiF/ZnS:Ag}$. (b) Esquema de funcionamiento de una línea de neutrografía. [5]

En cualquiera de los casos (medición de flujo neutrónico o neutrografía), las características buscadas en la fabricación de los dispositivos son las mismas:

- Centelleo adecuado: un proceso de fabricación debe estar diseñado principalmente para dar la mayor eficiencia lumínica posible. La elección del polímero aglomerante (o “binder”, en inglés) debe ser relativamente inerte a los neutrones, no absorber partículas pesadas y ser transparente a los fotones emitidos por el centellador. Además, la emisión de fotones puede verse perjudicada por presencia de burbujas de aire incorporadas durante la aplicación de la carga centelladora [22], por lo que la técnica debe considerar la posibilidad de evitar este fenómeno.
- Control del espesor: una técnica que permita controlar precisamente el espesor es deseable, principalmente con centelladores de ${}^6\text{LiF/ZnS:Ag}$. En todos los centelladores, cuanto mayor es el espesor, mayor es el contenido de carga centelladora (mezcla ${}^6\text{LiF} + \text{ZnS:Ag}$). Esto aumenta la conversión de los neutrones y la eficiencia lumínica, pero para el caso del ZnS:Ag , que es un fósforo opaco a su propia luminiscencia, el espesor no puede aumentarse indefinidamente. Por esta razón, estos centelladores están limitados a espesores menores a $500\ \mu\text{m}$ [23]. Por otra parte, si bien el ${}^6\text{Li}$ tiene una sección eficaz de captura neutrónica comparativamente alta, películas muy delgadas (por debajo de $100\ \mu\text{m}$) no alcanzan una eficiencia lumínica adecuada, como sí lo logran películas muy delgadas basadas en ${}^{157}\text{Gd}$ (de 10 a $50\ \mu\text{m}$), que tiene mayor sección eficaz de captura que el ${}^6\text{Li}$. Además, el espesor del film centellador también influye en la resolución. A menor espesor, mayor resolución y viceversa; aunque se debe mencionar que en la resolución (ver apartado V.6) también

están involucradas otras variables (cámara CCD, lentes, espejos, geometría de la línea de neutrografía, etc.).

- Rendimiento: es deseable que una técnica de fabricación tenga la menor cantidad de pérdidas materiales posible. Generalmente, los nucleídos de captura consisten en elementos enriquecidos en determinado isótopo, y como este procedimiento de enriquecimiento es costoso y difícil, constituyen el principal valor agregado de los centelladores. En el caso de los centelladores basados en ${}^6\text{LiF/ZnS:Ag}$, una placa de 20x20 ronda los USD 3.000, principalmente a causa del costo de ${}^6\text{Li}$.
- Distribución homogénea de la carga centelladora: requisito indispensable para aplicaciones en neutrografía. Se busca que la aplicación de la carga no genere aglomerados y se distribuya homogéneamente, de manera que el centelleo sea parejo en toda la superficie del centellador. Caso contrario, las imágenes obtenidas se verían defectuosas o distorsionadas. En el caso de medidores de flujo neutrónico, la homogeneidad no es, en la mayoría de los casos, una característica relevante.

V.2. Antecedentes y avances previos

La optimización en técnicas de fabricación de centelladores de neutrones en este trabajo constituye la continuación directa de las experiencias iniciadas previamente en el grupo [5]. A continuación, se resumirán los avances y las conclusiones de dicho trabajo respecto a la fabricación de centelladores.

Como punto de partida, se analizó un centellador de neutrones comercial, y haciendo ingeniería inversa, se estableció que consistía en un film de fluoruro de litio-6 (${}^6\text{LiF}$) y sulfuro de zinc dopado con plata (ZnS:Ag), dispersados en una película de polimetilmetacrilato (PMMA) sobre un sustrato transparente a los neutrones térmicos (aluminio). Con esta información, se ensayaron 3 métodos de fabricación: aplicación con pipeta, aplicación en forma de polvo sobre polímero, y aplicación con aerógrafo. Los centelladores fabricados fueron probados en la línea de neutrografía del RA-6 del Centro Atómico Bariloche, y en base a los resultados se concluyó que la aplicación con aerógrafo fue el método con mejores prestaciones. Esta técnica consiste en la aplicación por spray con aire comprimido de una suspensión de la carga centelladora en PMMA disuelto en tolueno. El tolueno se evapora luego, dejando el PMMA sólido soportando la carga centelladora en el sustrato. Se reportaron films con variaciones de espesor de hasta 70 % de su espesor promedio, pérdidas de material de 69 a 81 %, y una distribución bastante homogénea, juzgando las neutrografías obtenidas. Además, la

eficiencia lumínica (definida como la intensidad de luz colectada por la cámara CCD en relación a la de una placa centelladora comercial), la resolución (definida como la menor separación visualmente perceptible entre dos líneas paralelas), y el contraste (definida como el cociente entre la diferencia de intensidad máxima y mínima de luz, y la suma de la intensidad máxima y mínima de luz. Ver apartado V.6) se reportaron comparables pero inferiores a una placa centelladora comercial.

Teniendo en cuenta las características definidas en el apartado V.1 y todos estos antecedentes, se adoptaron dos líneas de trabajo a seguir:

- Por un lado, se avanzó en la técnica con aerógrafo desarrollada por Valledor, que demostró ser capaz de obtener buenos resultados, con el objetivo de perfeccionarla si fuese posible. Además, se inició el desarrollo de un segundo método de fabricación conceptualmente diferente. Para la elección del aglomerante, en lugar de utilizar un polímero base solvente o barniz (PMMA), se experimentó con un polímero entrecruzable o resina.
- Por otro lado, se propusieron ensayos en donde se disminuya el tamaño de partícula de la carga centelladora a través de la molienda del mismo, con el objetivo de verificar si el rendimiento de las placas centelladoras se ve aumentado por dicha acción.

V.3. Proceso de fabricación de centelladores con Resina epoxi

Para formar un polímero, inicialmente se tienen uno o dos compuestos de moléculas pequeñas que se someten a sucesivas reacciones entre sí para lograr macromoléculas (lineales o ramificadas) de gran peso molecular. En general, este proceso se denomina polimerización, pero en el contexto de las resinas poliméricas suele ser referido como prepolimerización. Las unidades repetitivas iniciales se denominan monómeros, y las macromoléculas resultantes, polímeros en general, o prepolímeros en el caso de las resinas. Luego, a través del agregado de un agente químico específico o del aumento de la temperatura, los prepolímeros reaccionan químicamente formando una red tridimensional polimérica sólida entre sí. Este proceso se denomina entrecruzamiento, aunque también es referido ocasionalmente como “curado”, mientras que al agente agregado que posibilita la reacción química de entrecruzamiento se lo conoce como catalizador, endurecedor o agente de curado. Para su utilización práctica, el curado de la resina se realiza en moldes prefabricados, de tal manera que el producto final copie la geometría deseada.

Entre los tipos de resina disponibles, se seleccionó una resina epoxi de baja viscosidad. Las resinas epoxi se denominan así por la presencia del grupo funcional epóxido, un éter cíclico formado por un átomo de oxígeno unido a dos átomos de carbono. Las más comunes son las basadas en la reacción entre epiclorohidrina y bisfenol A (ambos compuestos contienen grupos aromáticos) catalizados con una poliamina alifática. Si bien la degradación de polímeros por radiación es un tema de estudio complejo, amplio y dinámico, existe evidencia que confirma que la presencia de grupos funcionales aromáticos en polímeros con cadenas entrecruzadas agrega estabilidad frente a radiaciones [24], comparado a polímeros alifáticos sin estos grupos aromáticos.



Figura V-3. Estructuras químicas de los dos polímeros utilizados: PMMA y Resina Epoxi.

La selección de resina epoxi como aglomerante se basó en todas sus propiedades ya mencionadas, y en la capacidad que presentaría teóricamente de alcanzar buenos resultados en las características de fabricación definidas previamente: es transparente a la luz visible; mediante moldes bien diseñados se podría controlar el espesor fácilmente; las pérdidas podrían ser reducidas a casi cero, y la distribución de la carga centelladora en el aglomerante debería ser homogénea. El objetivo entonces fue confirmar dichos supuestos, mediante el desarrollo de un proceso que permita fabricar placas centelladoras que luego serían ensayadas en la línea de neutrografía del RA-6 del Centro Atómico Bariloche.

El primer paso fue la elección de la resina a adquirir, que fue la resina de dos componentes APV3C de marca WILPOX. Se eligió este modelo por su muy baja viscosidad, por su fácil disponibilidad y por su transparencia cristal. Es interesante mencionar que en una instancia más avanzada, este método permitiría experimentar con resinas específicas con alta resistencia a la radiación, por ejemplo resinas de aplicación aeroespacial. Como se reveló más adelante, la viscosidad de la resina es una característica de importancia a la hora de seleccionar una resina, siendo preferidas las de baja viscosidad para lograr una buena distribución de la carga y conformado del film.

El siguiente paso fue el diseño de los moldes necesarios para la fabricación. Se decidió fabricar placas centelladoras de 3 x 3 cm, a partir de un sustrato de aluminio de 1,5mm de espesor. En primera instancia, se ensayaron diseños simples, en donde la resina con la carga centelladora se vertía en una superficie de Teflón, con tiras o discos finos del mismo material que servían como apoyo del sustrato de Aluminio y para darle espesor al film. Sin embargo, este diseño fue reemplazado luego de los primeros ensayos por el molde de dos piezas descrito a continuación. Este molde consistió en una pieza inferior y una superior, en donde la pieza inferior cuenta una perforación en la cual se ubica el sustrato de aluminio de 3 x 3 cm. La resina entonces se coloca sobre el sustrato de aluminio, y todo junto se presiona con la pieza superior, consistente en una placa lisa.

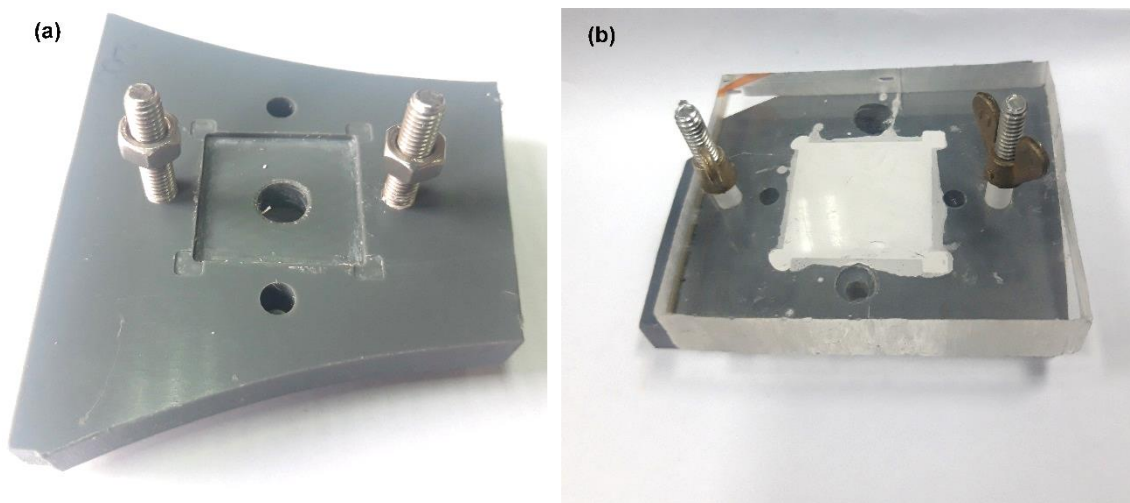
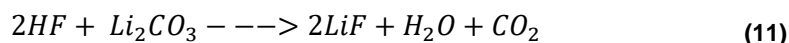


Figura V-4. Uno de los moldes utilizados para la fabricación de centelladores con resina epoxi. (a) Pieza inferior del molde. (b) Molde ensamblado durante el curado de una placa centelladora.

Los moldes se fabricaron utilizando un torno de control numérico o CNC, a partir de diferentes plásticos disponibles. Las únicas precauciones que se consideraron para elegir los materiales fueron principalmente su resistencia mecánica y térmica, ya que el curado es una reacción exotérmica y la temperatura de la resina aumenta durante esta etapa. Para la pieza inferior se eligió un plástico gris de POM (polioximetileno) y para la pieza superior, una placa lisa de acrílico transparente, ambas con 1 cm de espesor. El diseño en la pieza inferior consistió en una cavidad cuadrangular de 3 x 3 cm (de igual tamaño que las placas centelladoras), con profundidades de acuerdo al espesor del film centellador deseado. Se fabricaron moldes para centelladores con espesores de film de 1000, 500 y de 200 μ m sobre sustratos de Aluminio de 1,5 mm, por lo que las profundidades de los orificios fueron de 2,5; 2 y 1,7 mm respectivamente, con precisiones alcanzables con el CNC utilizado. En el centro de la cavidad cuadrada, se hizo un agujero de 8 mm de diámetro para poder desmoldar la placa centelladora una vez curada la resina. En las cuatro esquinas de la cavidad cuadrada, se practicaron

pequeños canales con el objetivo de facilitar el escape del excedente de resina. A la pieza inferior y superior se le practicaron agujeros coincidentes por donde se pasaron tornillos que sirvieron para mantener ambas piezas en su lugar y aplicar presión entre ellas. En la Figura V-4 (a) se muestra la pieza inferior desarmada, y en (b) el molde cerrado durante el curado de la resina con la carga centelladora.

La composición usada de la carga centelladora fue la reportada por Stedman [6] y que demostró buenos resultados en el trabajo de Valledor [5]. Consistió en 6,25 mg/cm² de ⁶LiF y 12,5 mg/cm² de ZnS:Ag (1:2 ⁶LiF/ZnS:Ag) para un film de 100 μm de espesor. El ⁶Li fue proporcionado por colaboración con el grupo BNCT de CNEA en forma de ⁶Li₂CO₃ enriquecido al 90%, que fue reconvertido a ⁶LiF mediante la adición de ácido fluorhídrico (HF) al 40 %, a través de la reacción (11). El ZnS:Ag utilizado fue el disponible en su forma comercial, EJ-600 de Eljen Technology.



Para la preparación de la carga, se utilizaron jeringas de 10ml de capacidad sin aguja. Tanto el ⁶LiF como el ZnS:Ag fueron pesados y agregados a una jeringa de preparación por la parte superior retirando el émbolo, y con el orificio de salida cerrado. Luego, en la misma jeringa, se agregó la resina epoxi de dos componentes siguiendo las proporciones indicadas por el fabricante. La dispersión de los sólidos en la resina se logró con un mezclador plástico fino. En total, aproximadamente 6 gotas de resina epoxi preparada (160 mg) fueron suficientes para lograr un espesor de 200 μm en un sustrato de 3 x 3 cm con esa cantidad de carga centelladora. La cantidad de resina es esencial, en poca cantidad, no todos los sólidos logran dispersarse en ella, además de que se vuelve muy espesa y no logra distribuirse correctamente por sobre todo el sustrato; en mucha cantidad, la dispersión es más fluida, más uniforme, y se distribuye mejor por sobre el sustrato, sin embargo, las pérdidas por excedentes son mayores y el ensamblado del molde no es eficiente. Por lo tanto, el criterio seguido fue utilizar la mínima cantidad de resina necesaria que alcance a dispersar completamente toda la carga centelladora. En estas condiciones, al agregarle la carga, la resina pasó de ser un fluido poco viscoso a una pasta casi sólida.

Luego de mezclar y homogeneizar la resina con la carga centelladora dentro de la jeringa de preparación, se colocó nuevamente el émbolo, se liberó el orificio de salida y se aplicó directamente sobre el sustrato de aluminio. Esto aseguró el mínimo de pérdidas en la aplicación; sin embargo, quedaron remanentes de resina en la jeringa y en el émbolo que pudieron ser recuperados e incorporados al sustrato.

V.4. Disminución del tamaño de partícula por molienda

El rendimiento general de un centellador depende tanto de la probabilidad de captura de neutrones como de la medición eficiente de los fotones emitidos. En este sentido, el tamaño de partículas de la carga centelladora se presenta como un parámetro de gran importancia en la optimización de placas centelladoras. La utilización de nanopartículas podría aumentar la eficiencia de las placas centelladoras, ya que aumentaría la probabilidad de los eventos de captura neutrónica por parte del ${}^6\text{LiF}$ y de excitación y posterior decaimiento con emisión de fotones del ZnS:Ag .

La propuesta fue disminuir el tamaño de partícula de la carga centelladora a través de un proceso de molienda, con el objetivo de verificar la hipótesis de que tanto la captura neutrónica como la emisión de fotones se ven favorecidos con partículas de menor tamaño al utilizado en los ensayos anteriores. En el caso de las placas basadas en ${}^6\text{LiF/ZnS:Ag}$, esta idea se fundamenta en los dos siguientes fenómenos posibles:

- Mejor transmisión de luz emitida: lo que se busca es contrarrestar el alto índice de refracción del ZnS (una de sus principales desventajas y que lo hacen casi totalmente opaco a su propia luminiscencia) a través de la utilización de nanopartículas, en lugar de micropartículas. Existen antecedentes en donde la utilización de nanopartículas de Gd_2O_3 en films delgados aumenta considerablemente la transmisión de luz, en comparación con micropartículas. El Gd_2O_3 , al igual que el ${}^6\text{LiF/ZnS:Ag}$, es un compuesto muy utilizado en placas centelladoras para detección de neutrones, por lo que se busca repetir los resultados observados en el caso del Gd_2O_3 . [23]
- Mayor probabilidad de eventos de captura y excitación: la densidad de átomos de ${}^6\text{Li}$ es la variable principal en la probabilidad de captura neutrónica. Sin embargo, también lo es el tamaño de partículas del ${}^6\text{LiF}$. Si los granos de ${}^6\text{LiF}$ son grandes, es probable que, para un neutrón capturado en el centro del grano, sus productos de reacción pierdan energía mientras dejan el grano y por lo tanto transmitirán menor energía al fósforo. Si los granos son pequeños, es más posible que la partícula α transfiera la energía suficiente para excitar al fósforo. Lo mismo ocurre con los granos de ZnS:Ag , ya que si son pequeños, la distancia promedio que deben recorrer los núcleos pesados para excitarlos también es menor. [22]

La molienda de la carga centelladora se realizó en colaboración con la Gerencia de Investigación Aplicada del Centro Atómico Bariloche, utilizando para ello un molino de bolas, con 5 bolas de 18,9 g cada una por cada 1,5 g de material a moler. Se utilizaron dos regímenes de molienda: 400rpm durante 1 hora, definido como régimen “intenso”; y 200rpm durante 3 horas, definido como régimen “moderado”. Por último, también la atmósfera de la muestra fue una variable: en gas Argón o en aire.

Si bien para las placas centelladoras se utilizaron materiales molidos bajo los dos regímenes, los ensayos de caracterización que se muestran a continuación se realizaron solo a los materiales molido bajo régimen “moderado” en atmósfera de Ar, y en particular solamente sobre ZnS:Ag, ya que como se observará posteriormente en los ensayos de neutrografía, la molienda tuvo mayor efecto sobre la emisión de fotones (efecto negativo en todos los casos), y poco o nada de efecto sobre la captura neutrónica.

V.4.1. Caracterización por SEM y EDS

Las imágenes por microscopía electrónica de barrido (SEM) fueron obtenidas por un microscopio FEI Quanta 200 y por un microscopio Carl Zeiss NTS-SUPRA 40. Fueron analizadas las mismas muestras de ZnS:Ag con molienda “moderada” utilizadas para las placas del segundo ensayo. Para observarlas, se preparó una suspensión del material en alcohol isopropílico, se le aplicó vibración ultrasónica durante 15 minutos e inmediatamente después se aplicaron varias gotas sobre un sustrato de Si, esperando la evaporación del alcohol entre cada aplicación.

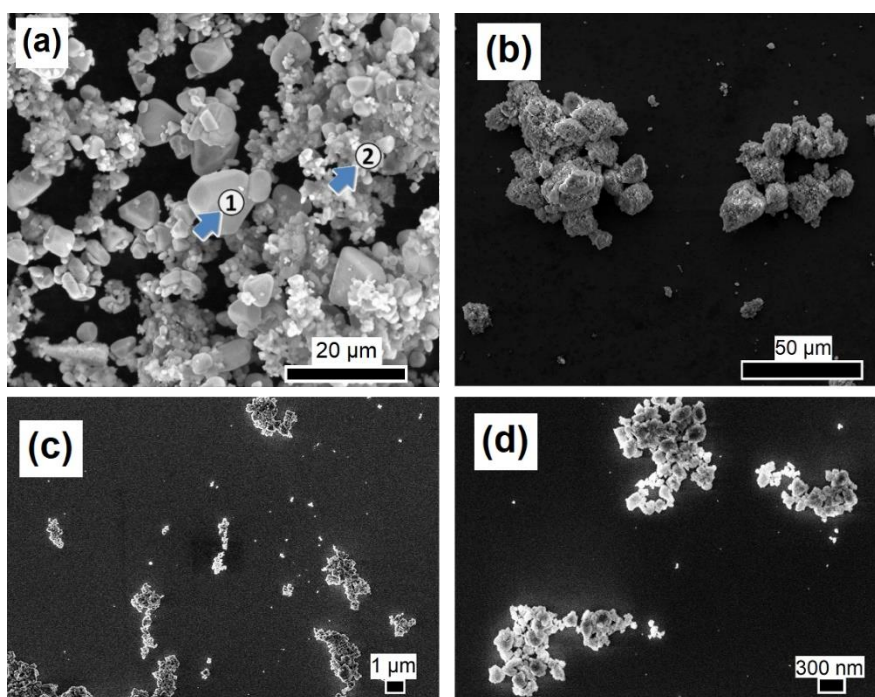


Figura V-5. Imágenes por SEM del material centellador. (a): ZnS:Ag + LiF sin molienda, indicados (1) y (2) respectivamente [5]. (b), (c) y (d): ZnS:Ag molido.

En las Figura V-5 (c) y (d) se puede observar que las partículas de ZnS:Ag alcanzaron tamaños de partícula cercanos a los 100 nm, pero que tienden a aglomerarse en granos con un tamaño efectivo aproximado de 1 μm hasta 12 μm , lo que es más evidente en la Figura V-5 (b).

Por otra parte, también fue realizado un ensayo de espectroscopía de energía dispersiva (EDS) sobre el material centellador. Esta técnica no es capaz de detectar Li, ni tampoco elementos con concentración por debajo de 1000 ppm, como en el caso del Ag en el centellador. El espectro de energías se muestra en la Figura V-6. Se puede constatar la presencia de todos los elementos esperados, como así también la ausencia de impurezas o contaminantes (al menos en cantidades mayores a ≈ 1000 ppm).

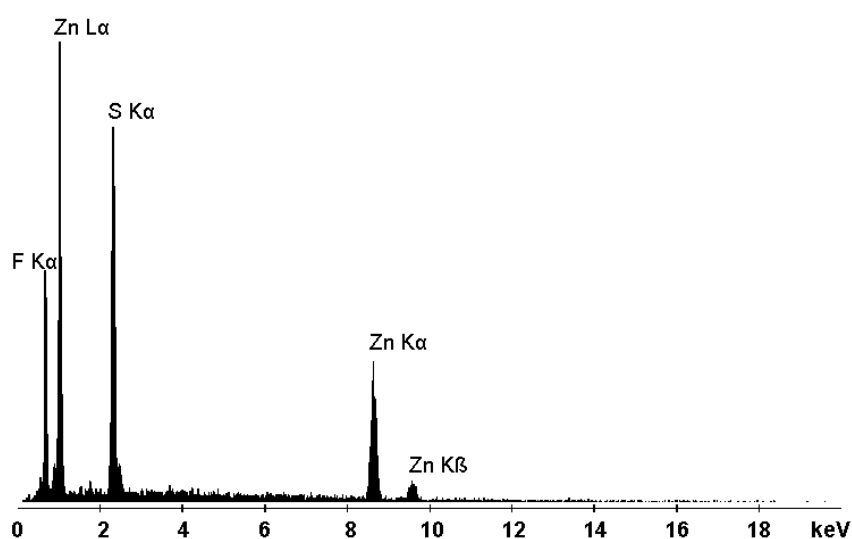


Figura V-6. Espectros EDS de la carga centelladora (${}^6\text{LiF}+\text{ZnS}:\text{Ag}$) molida.

V.4.2. Caracterización por Difracción dinámica de luz (DLS)

Para complementar las conclusiones basadas en las imágenes SEM, se hicieron mediciones por difracción dinámica de luz Laser con un equipo Marca Mastersizer 2000, utilizando dispersiones de las muestras en agua con recirculación y agitación ultrasonido constante. La distribución del tamaño de partícula se encuentra en la Figura V-7. Se puede observar que el ZnS:Ag no molido presenta una distribución estrecha y homogénea de tamaño de partículas, con partículas con tamaños entre 1 μm y 20 μm , siendo el tamaño medio alrededor de 5 μm , algo menor a los 8 μm reportados por el fabricante.

Por otra parte, el ZnS:Ag molido presenta una distribución más amplia, con tamaños de partícula que van desde 0,4 μm hasta los 50 μm . Además, se insinúa una distribución bimodal, con el primer pico centrado alrededor de los 2 μm , y el segundo alrededor de

10 μm . La pequeña población de partículas que se observa para tamaños de 0,1 a 0,4 μm se atribuye a partículas no agregadas, como se observa especialmente en la Figura V-5 (c).

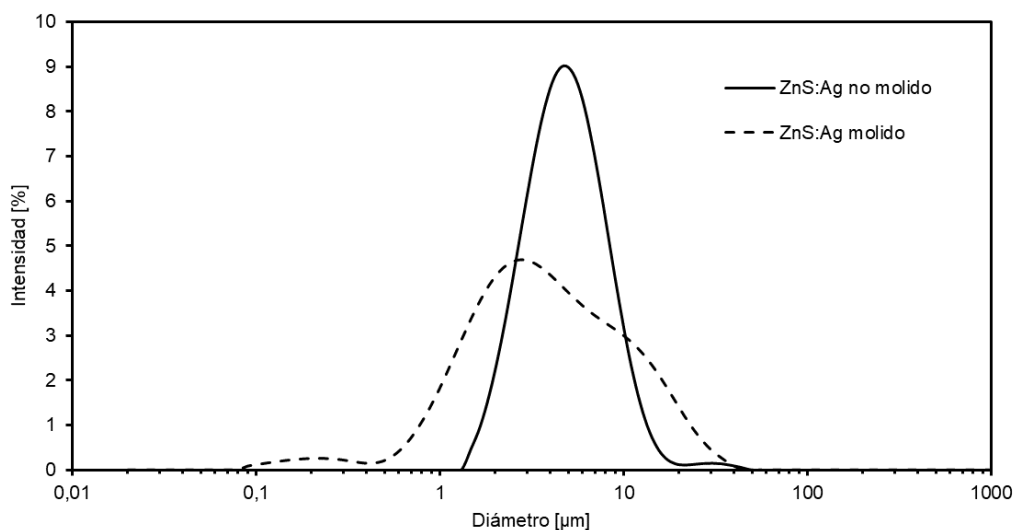


Figura V-7. Medición por DLS de la distribución del tamaño de partículas de ZnS:Ag antes y después de la molienda.

El análisis de estos resultados permite concluir que, si bien la molienda disminuyó efectivamente el tamaño de las partículas desde 5-8 μm hasta 100-200 nm (imágenes SEM), dichas partículas forman aglomerados con tamaños similares a los del material sin molienda (resultados DLS).

V.4.3. Caracterización por Difracción de rayos X (XRD)

Las mediciones de difracción de rayos X se realizaron en un difractómetro marca Panalytical modelo Empyrean, con una fuente de $\text{Cu K}\alpha$. El difractograma para el ZnS:Ag no molido se presenta en la Figura V-8. A través de comparación con patrones de referencia en la base de datos COD (“Crystallography Open Database”), se puede concluir que el compuesto consiste mayoritariamente en una fase cúbica conocida como “esfalerita”, y en una proporción mucho menor, en otra fase hexagonal conocida como “wurzita”. Esto era esperable, ya que el ZnS como fósforo alcanza mayor efectividad cuando se encuentra en la fase esfalerita. [25]

El difractograma realizado al ZnS:Ag molido, superpuesto al no molido, se muestra en la Figura V-9. Se observan los mismos picos de reflexión compatibles con la fase esfalerita, mientras que los picos correspondientes a la wurzita (que ya eran muy bajos antes) no aparecen más. Además, los picos son más anchos y más bajos, lo que es característico de cristalitas con tamaño en el orden de los nanómetros.

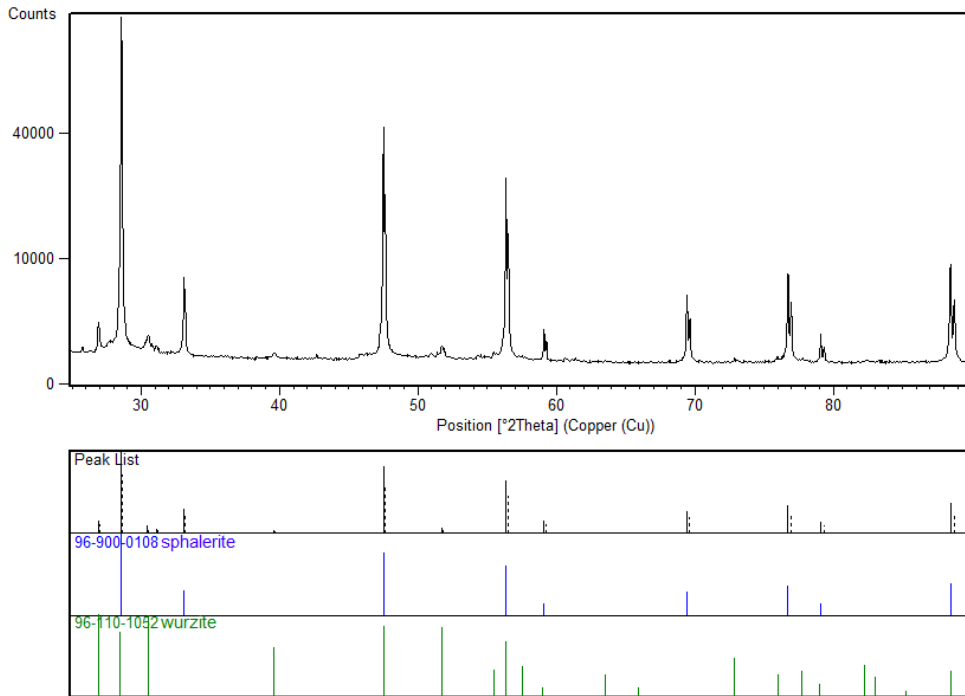


Figura V-8. Difractograma de ZnS:Ag no molido y patrones de referencia.

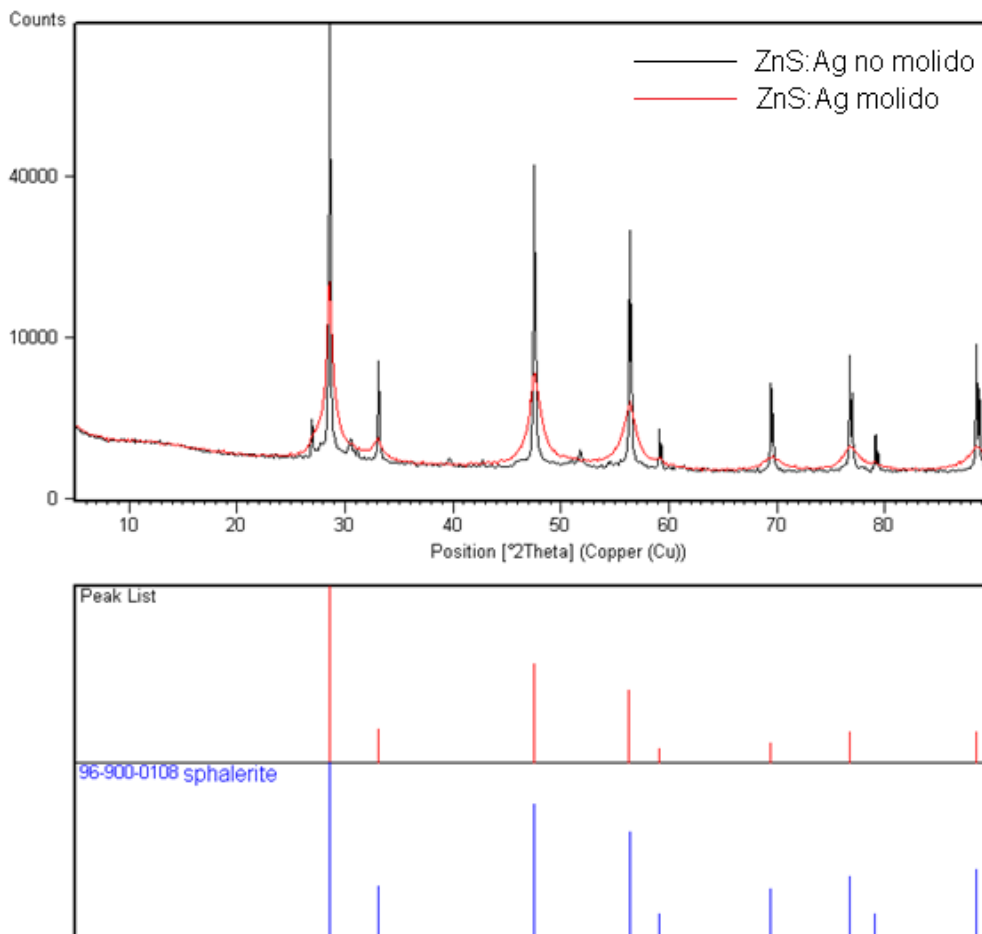


Figura V-9. Difractograma de ZnS:Ag molido y no-molido, y patrón de referencia.

Estos resultados indican que no hubo cambio alguno en la estructura cristalina luego de la molienda del ZnS:Ag, y que solo se vio disminuido el tamaño de cristalita. Además,

esto podría ser indicio de que el material no sufrió ninguna transformación química. Sin embargo, no es posible descartar completamente la posible incorporación de alguna impureza inhibidora de luminiscencia en el proceso de molienda, como por ejemplo Fe [26], o alguna transformación química superficial en los granos del fósforo.

V.4.4. Comentarios finales sobre la molienda del ZnS:Ag

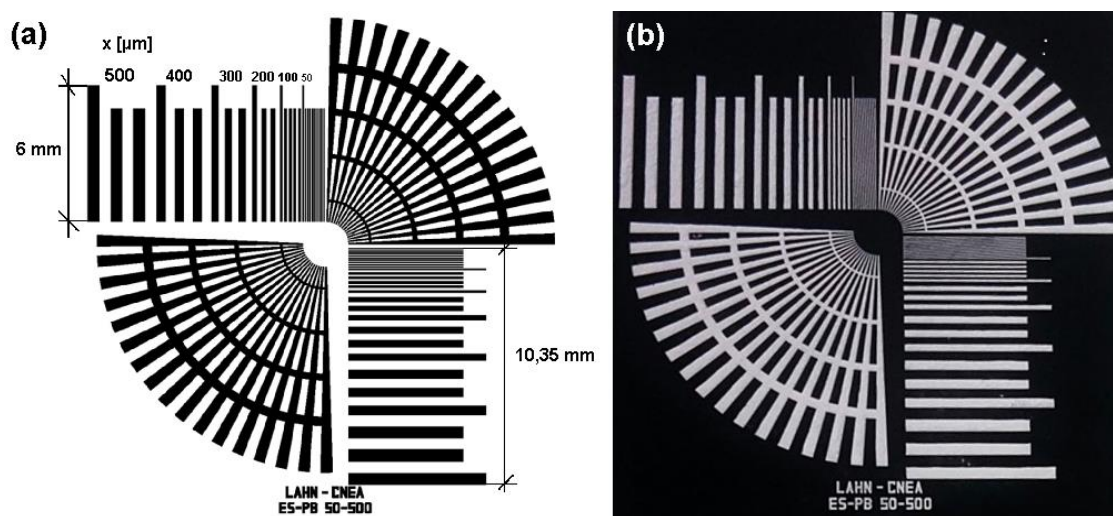
En adelante a los resultados de las placas centelladoras con el ZnS:Ag molido, se puede decir que la molienda del mismo causó efectos perjudiciales en su fluorescencia. La causa exacta de este perjuicio no ha podido ser identificada a través de los ensayos realizados, pero sí se ha podido proponer algunas posibles causas, además de descartar otras.

Las imágenes obtenidas por SEM muestran una disminución de un orden de magnitud en el tamaño de las partículas, aunque también se observa la aglomeración entre ellas para formar partículas con un tamaño efectivo mayor. Esto parece confirmarse con los resultados de los ensayos de DLS, en donde, además de una distribución de partículas más amplia que antes de la molienda, se observa que el tamaño promedio de las mismas es mucho mayor a lo observado en las imágenes SEM, lo que significaría la aglomeración de estas partículas. Esta conclusión es similar a la alcanzada por el trabajo de la referencia [22], donde se concluye que el tamaño óptimo de partículas de ZnS:Ag es cercano a 8 μm , y que partículas de menor tamaño se agrupan entre sí para dar granos más grandes.

Por otra parte, el espectro EDS muestra la presencia de todos los elementos esperados y la ausencia de contaminantes o impurezas (al menos en cantidades mayores a 1000 ppm). Esto es coherente con el difractograma de rayos X obtenido, que si bien muestra una clara disminución del tamaño de cristalita luego de la molienda, se puede concluir que las fases cristalinas son las mismas antes y después de la molienda. La presencia, ausencia o estado del dopante Ag, debido a su baja concentración (≈ 220 ppm), así como la de otros posibles contaminantes incorporados durante la molienda, no pudo ser evaluado a través de los ensayos realizados, por lo que no pueden descartarse estos fenómenos como causas de la disminución o ausencia de luminiscencia luego de la molienda. Sin embargo, es interesante mencionar que existen antecedentes de la ausencia de fluorescencia al utilizar nanopartículas de ZnS:Ag sintetizadas, en lugar de molidas [23].

V.5. Caracterización y ensayos de neutrografía

Como ya se mencionó, las irradiaciones de las placas centelladoras fabricadas se realizaron en la línea de neutrografía del RA-6 del Centro Atómico Bariloche. Para todas las placas centelladoras se realizaron dos irradiaciones. En la primera irradiación, la placa fabricada se coloca en la posición “objeto” (ver Figura V-2) y se obtuvieron imágenes utilizando una placa centelladora comercial. Las zonas más oscuras de las imágenes obtenidas se deben principalmente a la absorción de neutrones del ^6Li , por lo que son muy útiles para evaluar la homogeneidad en la distribución de la carga del film centellador. Estas imágenes se denominaron “neutrográficas de absorción”, y las intensidades obtenidas de ellas se denominaron “intensidades de transmisión” (cuanto mayor es la intensidad, menor es la absorción de neutrones). En la segunda irradiación, la placa centelladora fabricada se coloca en la posición “placa centelladora” (ver Figura V-2) y se obtuvieron imágenes de su centelleo. Estas imágenes se denominaron “neutrográficas de centelleo”, y las intensidades obtenidas de ellas se denominaron “intensidades de centelleo”. Las imágenes obtenidas dan evidencia de la presencia del ZnS:Ag en las zonas más claras y del rendimiento en general de toda la placa centelladora.



Una tercera irradiación fue realizada en algunas placas centelladoras seleccionadas, en la que se colocó en la posición “objeto” un patrón de Gd de alto contraste neutrónico (a veces denominado simplemente como “estrella Siemens”, debido a su forma y a su propósito) y la placa seleccionada en la posición “placa centelladora”. Este patrón consistió en un sustrato de Si con microcanales de Gd_2O_3 separados a distancias variables según la distancia al centro de la estrella. El Si es prácticamente transparente

a los neutrones, mientras que el Gd tiene una sección de captura neutrónica muy alta, por lo que el dispositivo puede ser utilizado como indicador de resolución y contraste de las imágenes obtenidas. El patrón de Gd utilizado fue proporcionado en colaboración con el Laboratorio Argentino de Haces de Neutrones (Grupo LAHN), fabricado en el marco del trabajo de tesis de maestría: “Diseño, fabricación y caracterización de dispositivos de alto contraste neutrónico para su implementación en instrumentos de radiografía y tomografía de neutrones del LAHN”, de la Lic. Cynthia Callisaya. [27]

Independientemente del tipo de irradiación, para todos los casos se tomaron 5 fotos, cada una con 60 s de tiempo de exposición de la cámara CCD (salvo que se aclare lo contrario). De las 5 fotos, se tomó la mediana para disminuir el ruido estadístico y mejorar la nitidez. Todas las imágenes obtenidas pasaron por un proceso de normalización, con el objetivo de eliminar irregularidades del haz y del sistema óptico, y evaluar información cuantitativa. La normalización es un proceso en donde a cada pixel M de una imagen, se le aplica ecuación (12):

$$N = \frac{M - CO}{TL - CO} \quad (12)$$

CO es el valor del mismo pixel, pero en una imagen de campo oscuro; y TL es el valor del mismo pixel, pero en una imagen de “tubo libre”, es decir, de la placa centelladora, pero sin muestras colocadas en la posición “objeto”. El resultado es un pixel con valor N , que se corresponde con una escala de grises y que puede ir desde 0 a 1, siendo 0 negro y 1 blanco. La imagen de campo oscuro (CO) se obtiene sin irradiación de neutrones, por lo que no deberían llegar fotones a la cámara CCD. Cualquier valor distinto de cero se debe a ruido electrónico o a una falla en el sensor CCD, por lo que se debe extraer de cualquier imagen obtenida. Por lo tanto, esta imagen se adopta como límite superior, y los valores de la imagen muestra (M) se calculan relativos a la placa centelladora utilizada.

V.5.1. Primer ensayo de placas centelladoras

En el primer ensayo, 6 placas fueron fabricadas: 3 con aerógrafo y 3 con resina epoxi. Las 3 placas fabricadas con aerógrafo fueron realizadas con carga centelladora molida bajo régimen “intenso” en atmósfera de aire, con el ${}^6\text{LiF}$ y el ZnS:Ag mezclados en proporción 1:2 y molidos en conjunto. El PMMA utilizado fue el disponible en su forma comercial como barniz “Paraloid” (1 ml de dicho barniz contienen 172 mg de PMMA disuelto en tolueno), que se diluyó añadiendo tolueno en una proporción 2:1 en volumen tolueno-barniz para una mejor aplicación. Las 3 placas fabricadas con resina epoxi

fueron elaboradas de la manera descrita en el apartado V.3, y debido al carácter preliminar de dichas placas, se utilizó Li natural en lugar de Li enriquecido en ^6Li con cantidades variables de resina. Para las 6 placas, se utilizó la relación de Stedman para un film de 200 μm de espesor (ver apartado V.3) como referencia para la cantidad de carga centelladora. Las características de los films, tanto de aplicación con aerógrafo como aplicación con resina, se encuentran en la Tabla V-1.

Tabla V-1. Descripción de preparación de los films para placas del primer ensayo.

Placa	Carga centelladora	Molienda carga centelladora	Polímero y cantidad
	($^6\text{LiF}+\text{ZnS}:\text{Ag}$ 1:2) [mg]		
(1)	338	Si	Paraloid diluido 6ml
(3)	338	Si	Paraloid diluido 6ml
(8)	338	Si	Paraloid diluido 6ml
	(con LiF natural)		
(2)	338	No	Epoxi 94,7mg
(6)	537	No	Epoxi 420mg
(7)	144	No	Epoxi 1300mg

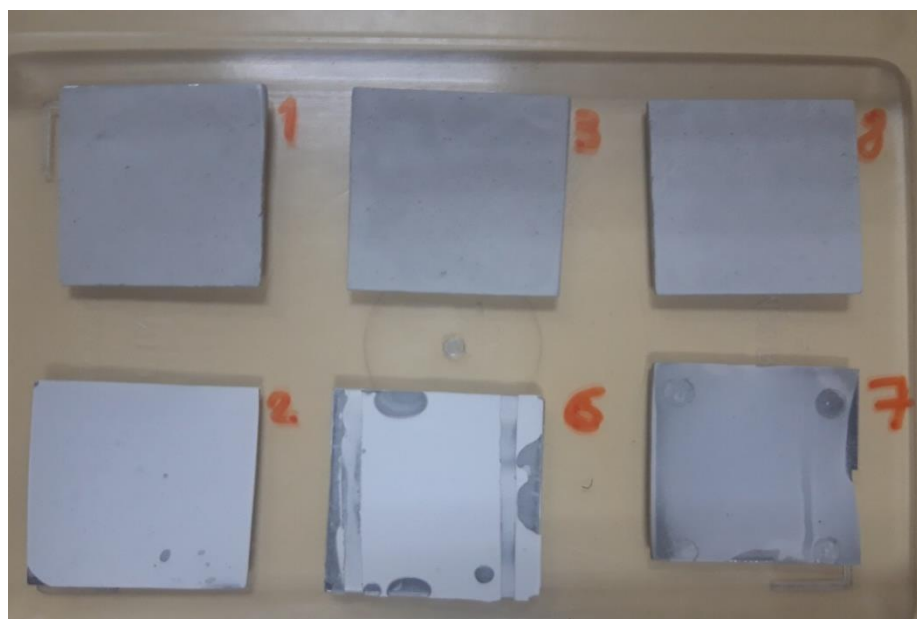


Figura V-11. Placas centelladoras fabricadas para el primer ensayo.

En la Figura V-11 muestra una fotografía de las placas centelladoras fabricadas. En la fila superior, las placas (1), (3) y (8) corresponden a las fabricadas con PMMA y carga centelladora molida. Estas placas presentan un color grisáceo, diferente al blanco que presentan las placas con carga no-molida, aspecto homogéneo y una superficie algo rugosa. La fila inferior, placas (2), (6) y (7), corresponden a las placas fabricadas con epoxi y carga centelladora no molida y LiF natural. Se pueden observar numerosos

defectos de terminaciones, debido principalmente al desconocimiento de los parámetros óptimos del procedimiento, que luego se iría perfeccionando. Particularmente, en la placa (6) se observan dos franjas verticales, producto de las láminas de Teflón colocadas como apoyo del sustrato y control del espesor del film. De manera similar, en la placa (7) se observa un círculo en cada esquina, producto de los discos de Teflón colocados con el mismo fin. Las características de cada placa se muestran en la Tabla V-2.

Tabla V-2. Características de las placas centelladoras del primer ensayo.

Técnica	Placa	Espesor [μm]	Masa Película [mg]	Rendimiento aplicación [%]
Aplicación con aerógrafo en PMMA	(1)	278 \pm 46	143	32
	(3)	249 \pm 61	100	22
	(8)	194 \pm 27	81	18
Aplicación con resina epoxi	(2)	150 \pm 12	236	55
	(6)	430 \pm 56	492	51
	(7)	395 \pm 68	357	25

El espesor de la placa fue medido con un medidor de espesor de contacto en 5 puntos de la placa (los 4 extremos y el centro), antes y después de aplicado el film. El espesor informado es el promedio de las diferencias, y el error informado la desviación estándar. La masa de la película es la diferencia entre la masa de la placa antes y después de la aplicación del film centellador, y el rendimiento de la aplicación, es el cociente entre la masa de la película, y la suma de las masas del polímero y la carga centelladora aplicada sobre el sustrato y fuera de él (Tabla V-1). Una aplicación con 100 % de rendimiento significa que no hubo pérdidas de material durante la aplicación de la película. En el caso de la aplicación por aerógrafo, las pérdidas se deben a suspensión proyectada fuera del sustrato y depósitos en conductos y boquilla. En el caso de aplicación con resina epoxi, las pérdidas se deben a remanentes en los recipientes de preparación y a rebordes sobresalientes al sustrato de aluminio, que son removidos luego de curada la resina. El bajo rendimiento en la placa (7), similar a los rendimientos de aplicación con aerógrafo, se puede explicar considerando que, para este primer ensayo, toda la técnica con epoxi en sí era desconocida y todavía no se habían diseñado los moldes definitivos. En los siguientes ensayos el rendimiento en esta técnica aumentó considerablemente.

Las neutrografías de absorción normalizada y de centelleo se encuentran en la Figura V-12. Las placas (1), (3), y (8) presentan una absorción levemente inhomogénea, con zonas concentradas más oscuras que otras. Las placas (2), (6) y (7) presentan una

homogeneidad un poco mejor, y no existen cúmulos, aglomerados de carga o irregularidades notorias. El cuadrado oscuro en la esquina inferior derecha corresponde a una muestra de Cd de 1 mm de espesor, que posee una sección de captura eficaz muy alta y sirve como referencia de orientación y absorción. En esta neutrografía, el brillo fue levemente modificado posteriormente para poder apreciar más fácilmente las imágenes.

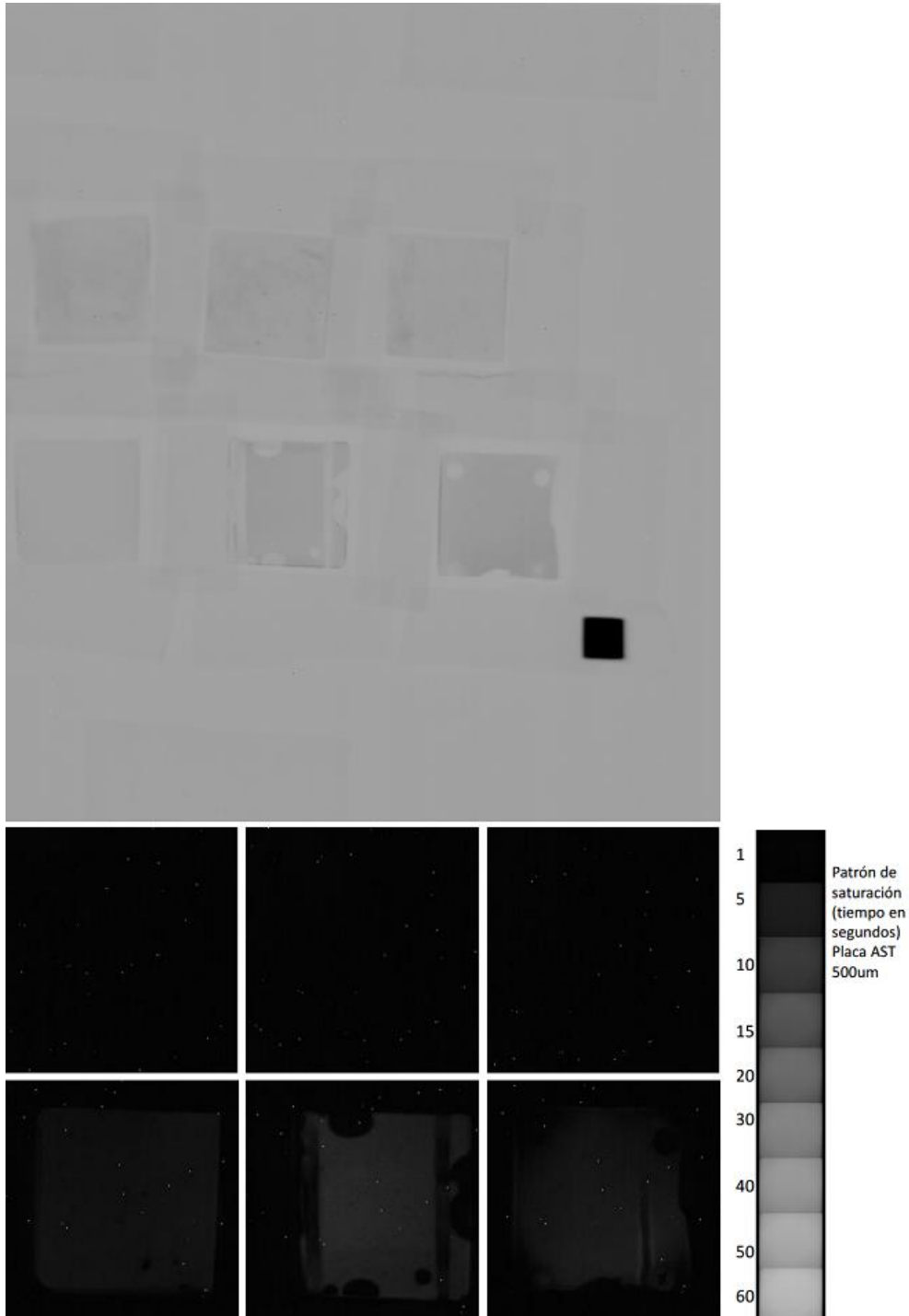


Figura V-12. Neutrografías del primer ensayo. Arriba: neutrografía de absorción normalizada obtenida con una placa comercial AST de 500 μ m. El brillo en esta imagen fue retocado levemente para poder distinguir más fácilmente las placas. Abajo: neutrografía de centelleo con 120 s de tiempo de exposición, y patrón de saturación de una placa comercial.

Las neutrografías de centelleo de la Figura V-12 fueron obtenidas con 120 s de tiempo de exposición. Ni el brillo ni el contraste fueron modificados posteriormente en las imágenes presentadas. Se puede apreciar que las placas (1), (3) y (8) presentan nulo centelleo. En algunos casos, ni siquiera modificando el brillo y el contraste a valores extremos fue posible ubicar la posición de la placa. En el caso de las placas (2), (6) y (7), sí se observa un leve centelleo, y se pueden reconocer los defectos de fabricación de las placas. Comparada con el patrón de saturación realizado con una placa comercial (la relación entre la intensidad de luz y el tiempo de exposición), la relación correspondería a 5-10 s de tiempo de exposición en esta placa.

Los resultados de las neutrografías fueron, por un lado, alentadores para seguir desarrollando la técnica con resina epoxi, que si bien en esta instancia no representó grandes avances en rendimientos de aplicación, controles de espesor (como se observa en la Tabla V-2) o centelleo, confirmaron la viabilidad de la técnica y revelaron el potencial de alcanzar mejores resultados si se lograban optimizar todas las variables. Por otro lado, sorprendió el nulo centelleo de las placas fabricadas con carga centelladora molida, lo que motivó a analizar las causas y fabricar nuevas placas para obtener más información.

Se analizaron cuantitativamente las neutrografías de absorción, obteniendo el promedio de las intensidades de los píxeles para cada una de las placas y así poder comparar la absorción de neutrones por el ${}^6\text{Li}$. Cuando menor es el valor de la intensidad, mayor es la absorción de neutrones. Los resultados se presentan en la Tabla V-3.

Tabla V-3. Intensidades de transmisión normalizadas promedio de las placas del primer ensayo.

Técnica	Placa	Intensidad normalizada promedio
Aplicación con aerógrafo en PMMA y carga molida	(1)	0,970
	(3)	0,973
	(8)	0,979
Aplicación con resina epoxi y carga no molida	(2)	0,987
	(6)	0,969
	(7)	0,958
Patrón de Cd		0,175

Considerando que las placas (1), (3) y (8) fueron realizadas con Li enriquecido, y las (2), (6) y (7) con Li natural, no se aprecia una marcada diferencia en la intensidad de transmisión entre las placas con carga molida y carga no molida. Por lo tanto, la

ausencia de centelleo no podría atribuirse a la molienda del ^6LiF , sino más bien a alguna transformación del ZnS:Ag durante la molienda (ver sección V.4).

V.5.2. Segundo ensayo de placas centelladoras

Para el segundo ensayo, se realizaron 10 placas centelladoras con distintas combinaciones en cuanto a la molienda del ^6LiF y el ZnS:Ag . Esta vez, la molienda de cada uno de estos compuestos se hizo por separado, bajo régimen “moderado” y en atmósfera de Ar, para minimizar su transformación química si la hubiese. Además, en el caso de algunas de las placas con PMMA, se propuso. aumentar la cantidad de carga centelladora respecto al polímero, para aumentar el centelleo. En la Tabla V-4 se presentan las características de las preparaciones para las 10 placas del segundo ensayo. Las placas C, D y F corresponden a las tres combinaciones posibles de carga centelladora según la molienda de sus compuestos, para las placas elaboradas por aplicación con aerógrafo en PMMA. De igual manera, las placas I, J y K corresponden a las tres combinaciones posibles de carga centelladora según la molienda de sus compuestos, para las placas elaboradas por aplicación con resina epoxi. Las placas F, G y H corresponden a placas elaboradas por aplicación con aerógrafo y PMMA, con diferentes proporciones de carga centelladora molida respecto a la cantidad de polímero. Finalmente, las placas A y B corresponden a placas “de control”, hechas por aplicación con aerógrafo y aplicación con resina epoxi, respectivamente, y carga centelladora no molida.

En la Figura V-13 se muestran las placas centelladoras preparadas para el segundo ensayo. Para las placas aplicadas con aerógrafo y PMMA (placas A, C, D, F, G y H), la homogeneidad y las terminaciones visualmente son muy buenas, con un color beige claro para las placas con carga centelladora molida. La superficie del film es algo rugosa y se percibe algo frágil. Las placas con aplicación con resina epoxi (placas B, I, J y K) tienen defectos de terminación, principalmente en los bordes, pero en menor cantidad que en las placas del primer ensayo. La homogeneidad es visualmente buena, y las superficies del film son considerablemente lisas y se perciben sólidas y robustas. Las características de cada placa se presentan en la Tabla V-5.

Tabla V-4. Descripción de preparación de los films para placas del segundo ensayo.

Placa	Relación ⁶ LiF/ZnS:Ag	Molienda		Técnica	Espesor objetivo [μm]	⁶ LiF [mg]	ZnS:Ag [mg]	Polímero [mg]	Relación masa Carga centelladora/ masa Polímero
		⁶ LiF	ZnS:Ag						
A	1/2	No	No	PMMA	200	113	225	344	0,98
B	1/2	No	No	Epoxi	200	113	225	160	2,11
C	1/2	Si	No	PMMA	200	113	225	344	0,98
D	1/2	No	Si	PMMA	200	113	225	344	0,98
F	1/2	Si	Si	PMMA	200	115	229	344	1,00
G	1/2	Si	Si	PMMA	200	229	459	344	2,00
H	1/2	Si	Si	PMMA	200	344	688	344	3,00
I	1/2	Si	Si	Epoxi	200	113	225	130	2,60
J	1/2	No	Si	Epoxi	200	113	225	130	2,60
K	1/2	Si	No	Epoxi	200	113	225	130	2,60

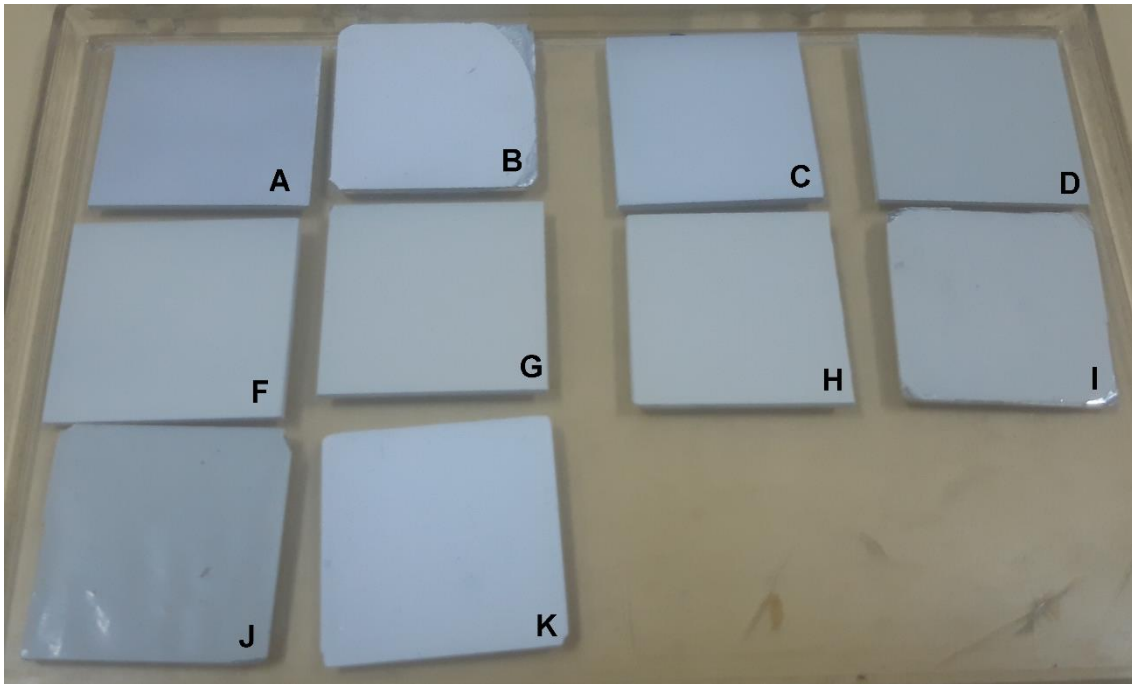


Figura V-13. Placas centelladoras fabricadas para el segundo ensayo.

Tabla V-5. Características de las placas centelladoras del segundo ensayo.

Placa	Espesor [μm]	Masa Película [mg]	Rendimiento aplicación [%]	${}^6\text{LiF}$ [mg/cm 2]	ZnS:Ag [mg/cm 2]
A	136 \pm 12	73	10,7	1,3	2,7
B	187 \pm 40	334	67,1	8,4	16,8
C	130 \pm 13	131	19,2	2,4	4,8
D	103 \pm 16	118	17,3	2,2	4,3
F	121 \pm 29	115	16,7	2,1	4,3
G	93 \pm 12	137	13,3	3,4	6,8
H	194 \pm 34	283	20,6	7,9	15,7
I	140 \pm 62	210	44,9	5,6	11,2
J	244 \pm 23	379	81,0	10,2	20,2
K	214 \pm 14	407	87,0	10,9	21,7

En la Tabla V-5, las últimas dos columnas muestran las cantidades de ${}^6\text{LiF}$ y ZnS:Ag por cm 2 para cada placa, que fue calculado a través de la masa de la película y considerando que las proporciones de los compuestos es igual a la inicial.

La neutrografía de absorción normalizada se presenta en la Figura V-14. La absorción en las placas hechas por aplicación con aerógrafo y PMMA (placas A, C, D, F, G y H) muestra una alta homogeneidad en las mismas. Las placas hechas por aplicación con

resina epoxi (placas B, I, J y K) presentan una mayor absorción, pero también presentan zonas levemente más oscuras que otras, lo que significa que la distribución de la carga no es perfectamente homogénea.

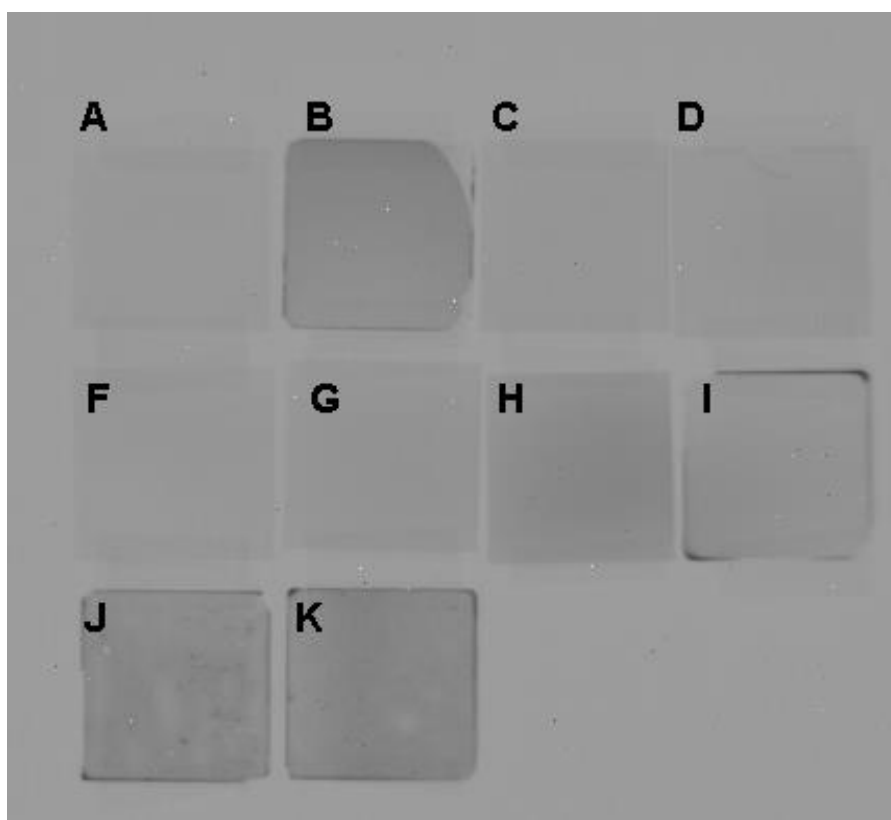


Figura V-14. Neutrografía de absorción normalizada de las placas del segundo ensayo. El brillo se ha modificado levemente en esta imagen para poder apreciar más fácilmente las placas.

Además de evaluar visualmente la homogeneidad del film centellador, a través de la intensidad de transmisión de las neutrografías también se puede analizar cuantitativamente la absorción de neutrones de las placas. Para ello, se midieron las intensidades normalizadas promedio de cada placa en la neutrografía de la Figura V-14, lo que se presenta en la Tabla V-6.

Tabla V-6. Intensidad de transmisión normalizada promedio para las placas del segundo ensayo.

Placas del segundo ensayo	Intensidad de transmisión normalizada promedio
A	0,981
B	0,924
C	0,974
D	0,970
F	0,978
G	0,965
H	0,927
I	0,957
J	0,921
K	0,913

La absorción de cada placa se puede relacionar directamente con el contenido de ${}^6\text{LiF}$ por cm^2 (ver Tabla V-5), y de esta forma indagar en la influencia de las otras variables (molienda, polímero ligante). La relación entre intensidad de transmisión promedio y contenido de ${}^6\text{LiF}$ se muestra en la Figura V-15, de la cual se desprenden varias observaciones. Por un lado, la absorción de neutrones es en general mayor para las placas fabricadas en el segundo ensayo, comparadas con las reportadas por Valledor.

Por otro lado, todas las placas fabricadas presentan una absorción que parece depender linealmente del contenido de ${}^6\text{LiF}/\text{cm}^2$. Es decir, dicha absorción parece ser independiente de si el polímero ligante es Epoxi o PMMA, o de si el ${}^6\text{LiF}$ se encuentra molido o no.

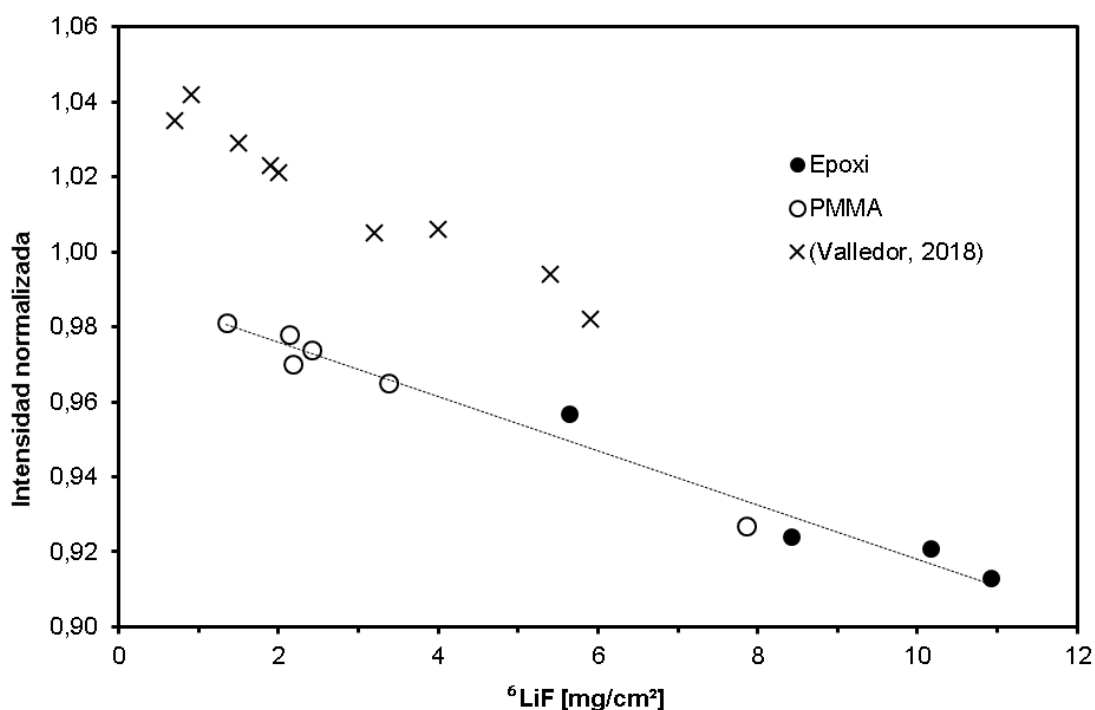


Figura V-15. Intensidad normalizada promedio de transmisión de las 10 placas fabricadas en el segundo ensayo, según su contenido de ${}^6\text{LiF}/\text{cm}^2$; y de las reportadas en la referencia [5].

Las neutrografías de centelleo de las placas del segundo ensayo se muestran en la Figura V-16. En la neutrografía de centelleo original, se observa claramente 4 placas que presentan emisión de luz: placas A, B, C y K. Las franjas oscuras horizontales en la parte superior e inferior de todas las placas son debido a la cinta adhesiva utilizada para fijarlas sobre el soporte portamuestra. El centelleo de las restantes 6 placas se hace apreciable solamente al modificar el brillo y el contraste a valores extremos, como se observa en la neutrografía de centelleo modificada.

Las mediciones de intensidad de luz de las placas centelladoras se encuentran en la Tabla V-7. Estos números representan el promedio de intensidad para cada placa,

donde la unidad de medida de intensidad de luz es relativa a los sensores de la cámara CCD. Su magnitud puede variar desde $2^0=1$ (negro) hasta $2^{16}=65536$ (blanco)³. La intensidad de luz de cada placa se puede relacionar directamente con su cantidad de carga centelladora, relación que se presenta en la Figura V-17.

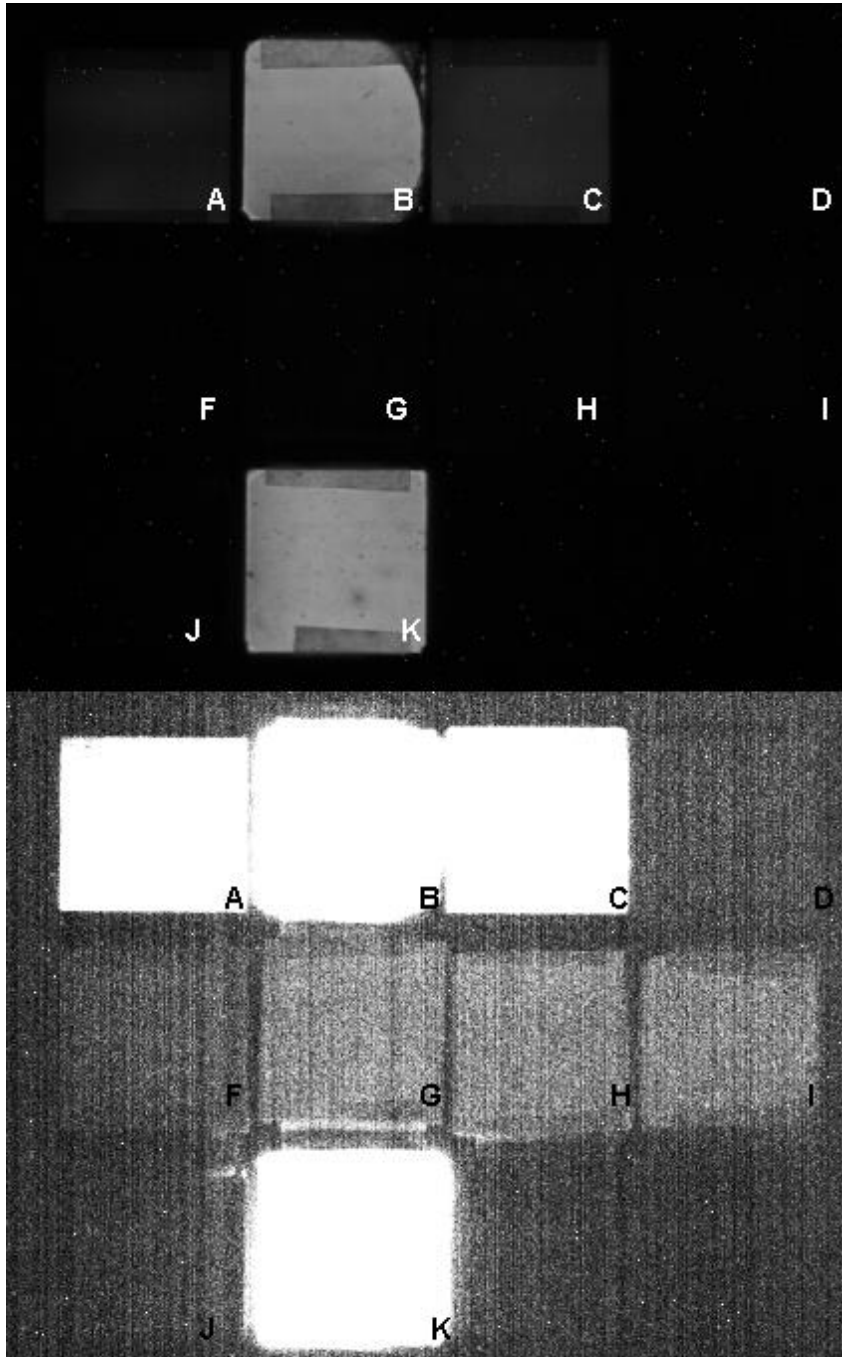


Figura V-16. Neutrografías de centelleo de placas del segundo ensayo. Arriba: neutrografía original. Abajo: misma neutrografía, pero con brillo y contraste modificados.

³ Estos valores vienen dados por las características del convertor analógico-digital (o ADC, por sus siglas en inglés) de la cámara CCD utilizada, que es de 16-bits.

Tabla V-7. Intensidad de luz de placas centelladoras del segundo ensayo, y de placas centelladoras comerciales.

Placas	Intensidad de luz
A	4467
B	26807
C	7375
K	29003
Tritec 200µm	33503
AST 500µm	46602

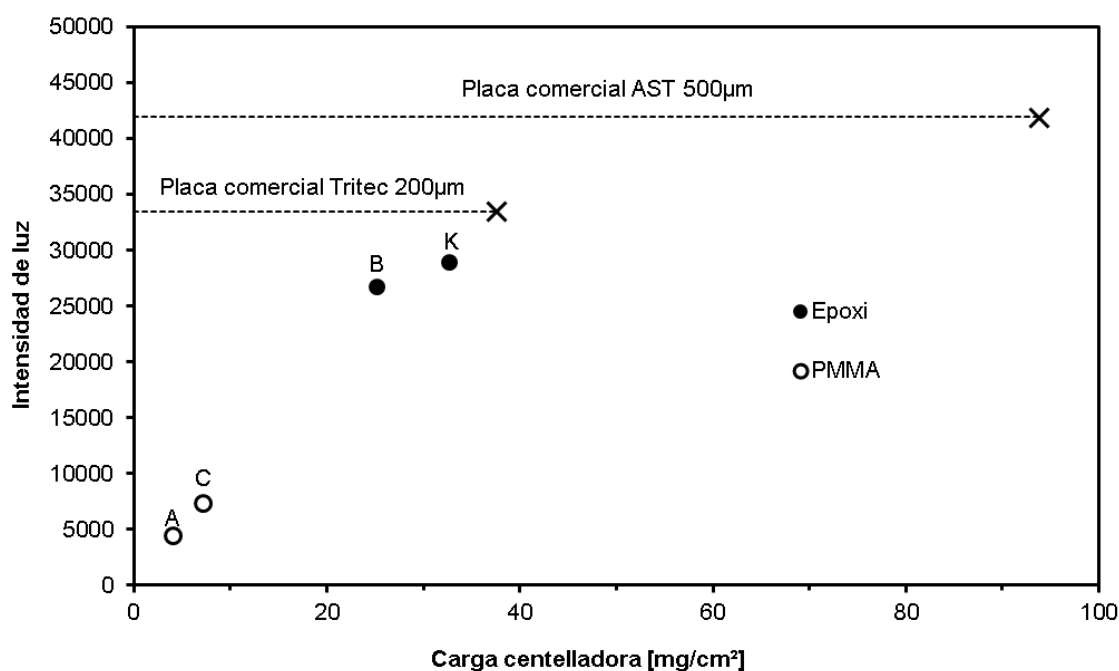


Figura V-17. Intensidad promedio de centelleo de placas A, B, C y K, en función de la carga centelladora por cm²; e Intensidad de centelleo de placas comerciales marca Tritec y AST, de 200 µm y 500 µm de espesor, respectivamente, respecto a su carga centelladora estimada.

Una comparación entre la Tabla V-4 y la Figura V-16 hace evidente que solamente no presentan centelleo las placas fabricadas con ZnS:Ag molido, repitiéndose los resultados del primer ensayo. Por otra parte, el centelleo es mayor en las placas fabricadas por aplicación con resina epoxi (placas B y K) que en las placas aplicadas con aerógrafo y PMMA (placas A y C). Esto puede explicarse principalmente analizando la Figura V-17. En esta figura se observa la relación que existe entre la intensidad de luz emitida por las placas producidas, y la carga centelladora presente en cada una de ellas. A modo de comparación, se presentan también las intensidades de luz de dos placas centelladoras comerciales, a partir de neutrografías obtenidas en las mismas condiciones. Una de marca Tritec de 200 µm de espesor, y otra de marca AST de 500 µm de espesor. De estas placas comerciales no se conoce la cantidad de carga centelladora por cm², pero basándose en las proporciones reportadas [6], se pueden estimar cercanas a 37,5 mg/cm² y 93,75 mg/cm², respectivamente.

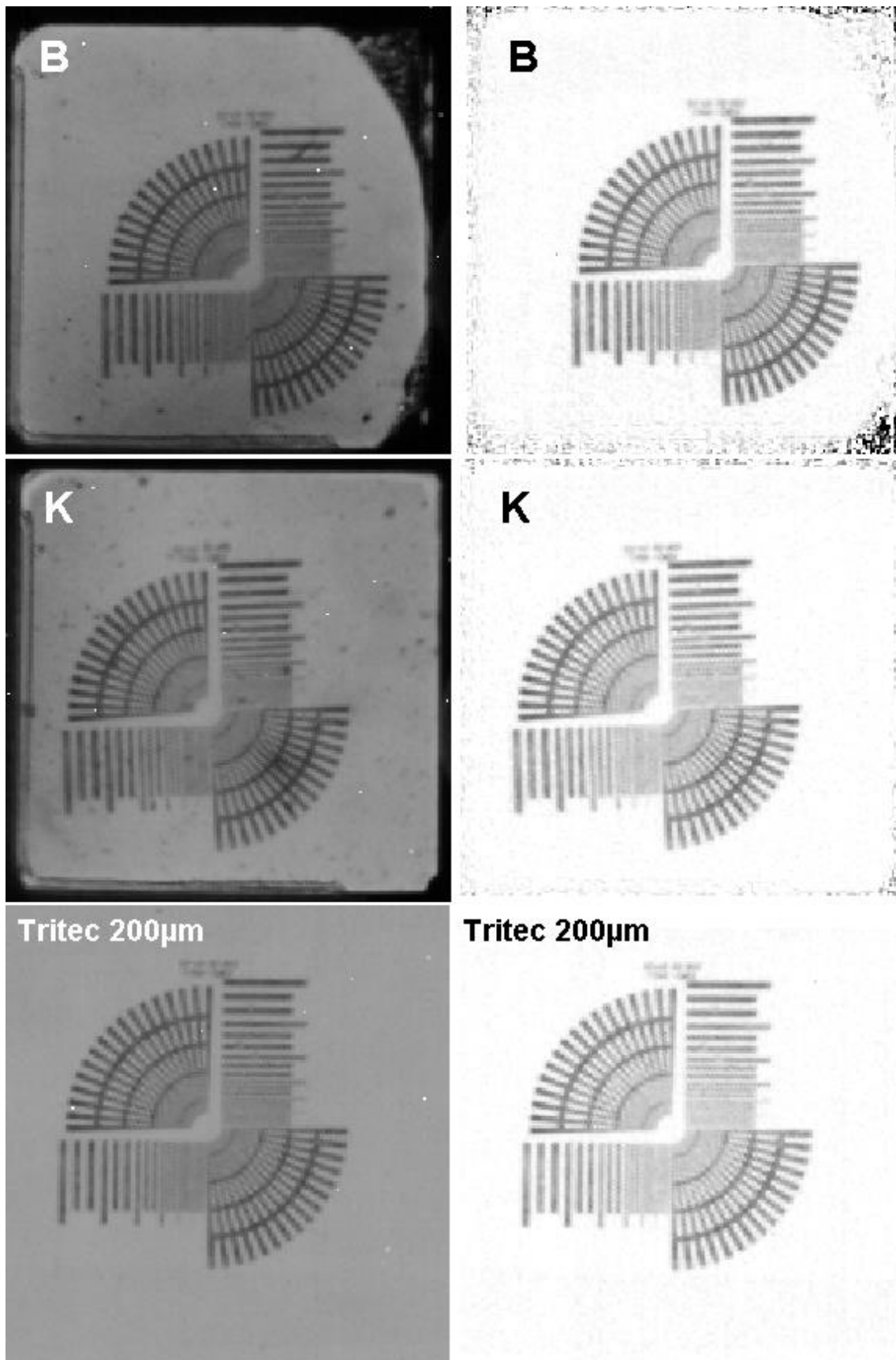


Figura V-18. Neutrografías de patrón de alto contraste con placas B, K y Tritec 200µm. Columna Izquierda: neutrografías originales. Columna derecha: neutrografías normalizadas.

Se puede observar en la Tabla V-7 que las placas B y K, alcanzaron 80 y 87 % de intensidad de luz, respectivamente, respecto a la intensidad de luz de la placa comercial Tritec de 200 μm de espesor. Por otro lado, si bien la intensidad de luz de las placas A y C es baja en relación a la de las otras placas, se encuentra dentro del comportamiento esperable si se observa la tendencia de los puntos de la Figura V-17.

Por último, se realizaron neutrografías de un patrón de alto contraste (ver Figura V-10), con el objetivo de caracterizar la resolución de las imágenes obtenidas con las distintas placas fabricadas y compararlas con las obtenidas con placas centelladoras comerciales. En la Figura V-18 se encuentran las neutrografías originales y normalizadas para las placas B, K y Tritec 200 μm .

Observando las neutrografías originales, los defectos en las placas B y K son apreciables comparados con la placa Tritec 200 μm . Sin embargo, en las neutrografías normalizadas no se distinguen grandes diferencias entre las tres placas en cuanto a la resolución o a la calidad de la imagen. A través de perfiles de intensidad en el patrón de alto contraste, es posible cuantificar la resolución de cada placa centelladora. Este aspecto es analizado en mayor profundidad en el apartado V.6, pero se adelanta que, los diferencias entre las tres placas es menor al error instrumental.

V.5.1. Tercer ensayo de placas centelladoras

El último ensayo se realizó sobre 6 placas centelladoras, 3 por aplicación con aerógrafo y PMMA, y 3 por aplicación con resina epoxi. La descripción de los preparados para las 6 placas se encuentra en la Tabla V-8. Las placas L, M y N se prepararon por aplicación con aerógrafo y PMMA. Para la placa L, se realizó una nueva molienda bajo régimen “moderado” en atmósfera de Ar, pero esta vez en forma conjunta el ${}^6\text{LiF}$, el ZnS:Ag y el PMMA, que fue proporcionado en estado sólido en forma de pellets. Los tres compuestos fueron molidos en una proporción 1:2:1 en masa, el preparado fue disuelto en tolueno y aplicado con aerógrafo en una cantidad mayor a la de los anteriores ensayos. En la placa M y N se buscó agregar diferentes proporciones de LiF natural (${}^6\text{Li} \approx 7,5\%$) y de ZnS:Ag , de manera de mantener la misma cantidad de ${}^6\text{Li}$ que en los ensayos anteriores, pero utilizando menor cantidad de LiF enriquecido en ${}^6\text{Li}$. Las placas P, Q y R se realizaron por aplicación con resina epoxi. Las tres placas se hicieron apuntando a distintos espesores, todas con LiF enriquecido en ${}^6\text{Li}$ y en el caso de la placa R, con una relación 1:4 de ${}^6\text{LiF/ZnS:Ag}$. Todas estas características se encuentran descritas en la Tabla V-8.

Tabla V-8. Descripción de preparación de los films para placas del tercer ensayo.

Placa	Relación ${}^6\text{LiF/ZnS:Ag}$	Técnica	Espesor objetivo [μm]	${}^6\text{LiF}$ [g]	LiF natural [g]	ZnS:Ag [g]	Polímero [g]
L	1/2	PMMA	200	0,557	0,000	1,112	0,556
M	1/2	PMMA	200	0,113	1,507	0,225	0,688
N	1/4	PMMA	200	0,057	0,753	0,225	0,516
P	1/2	Epoxi	100	0,056	0,000	0,113	0,065
Q	1/2	Epoxi	500	0,281	0,000	0,563	0,325
R	1/4	Epoxi	200	0,068	0,000	0,270	0,13

En la Figura V-19 se muestran las placas fabricadas. Se puede apreciar la apariencia y calidad de la superficie de cada una. Las placas M y N muestran una superficie muy rugosa y blanca, mientras que la placa L una superficie un poco más lisa y de color mate. La placa P presenta numerosas imperfecciones de fabricación en los bordes, y se pueden distinguir puntos oscuros distribuidos en su superficie, posiblemente huecos. Se atribuyen estas irregularidades a la dificultad de trabajar con espesores cercanos a los 100 μm . Las placas Q y R se aprecian más homogéneas, aunque también presentan algunos huecos o puntos oscuros. Las características de cada placa se presentan en la Tabla V-9.

Tabla V-9. Características de las placas centelladoras del tercer ensayo.

Placa	Espesor [μm]	Masa Película [mg]	Rendimiento aplicación [%]	${}^6\text{LiF}$ [mg/cm^2]	ZnS:Ag [mg/cm^2]
L	176 \pm 13	298	13,4	8,3	16,5
M	602 \pm 77	661	27,3	3,4	6,8
N	474 \pm 72	294	19,7	1,2	4,9
P	112 \pm 6	185	79,1	4,9	9,9
Q	530 \pm 42	870	74,4	23,3	46,5
R	183 \pm 29	331	70,7	5,3	21,2

La neutrografía de absorción fue obtenida con una placa centelladora comercial AST 500 μm , y se muestra en la Figura V-20. La homogeneidad de todas las placas es muy buena, a excepción de la placa Q, que presenta puntos más oscuros y más claros, que corresponderían a huecos y aglomerados de carga. Las intensidades de transmisión normalizada promedio se encuentran en la Tabla V-10, y su relación con la carga centelladora de cada placa, en la Figura V-22.

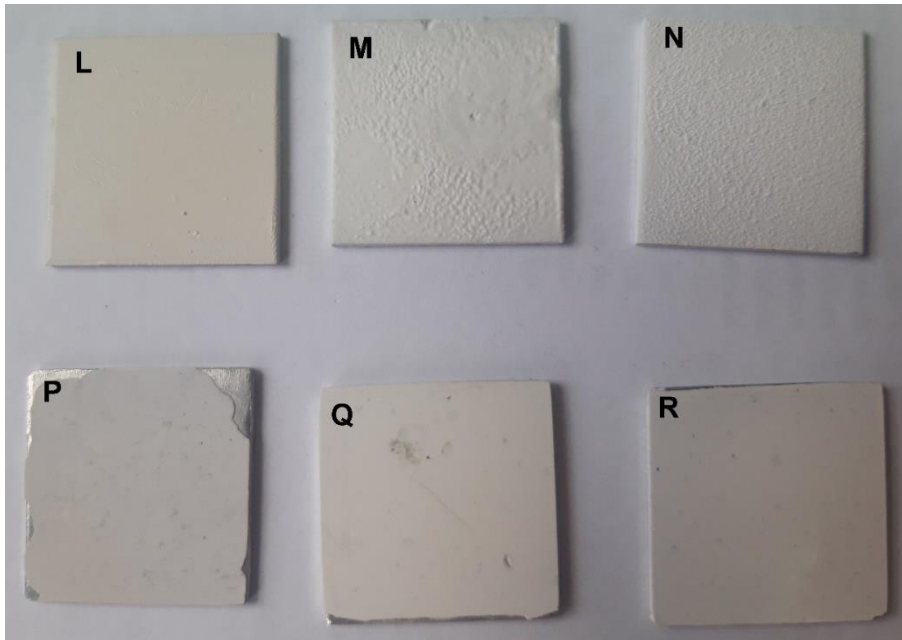


Figura V-19. Placas fabricadas para el tercer ensayo.

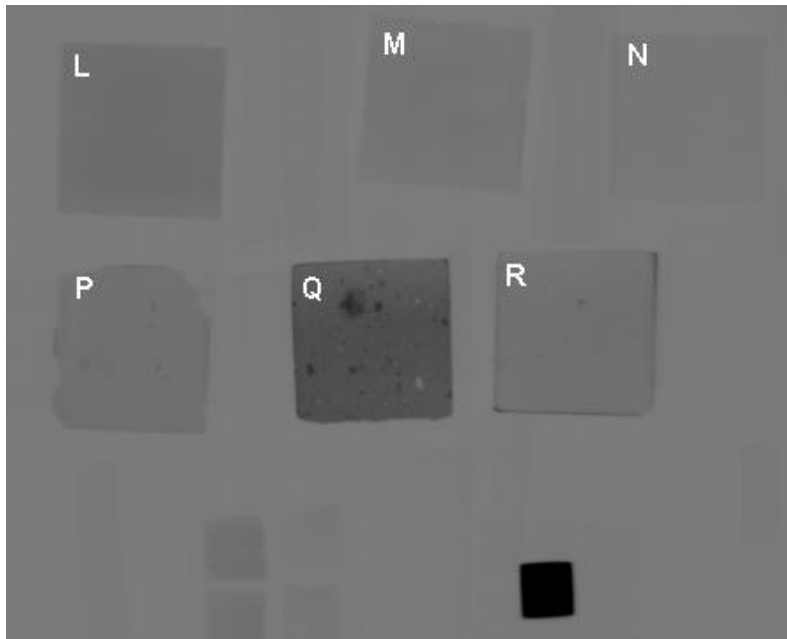


Figura V-20: Neutrografía de absorción normalizada de las placas centelladoras del tercer ensayo. El brillo fue modificado levemente en esta imagen para distinguir más fácilmente las placas.

Tabla V-10. Intensidades de transmisión normalizada promedio de las placas centelladoras del tercer ensayo.

Placas	Intensidad de transmisión normalizada promedio
L	0,948
M	0,978
N	0,991
P	0,961
Q	0,833
R	0,963
Patrón de Cd	0,213

Al igual que con las placas del segundo ensayo, la absorción de neutrones no parece verse influenciada ni por el tipo de polímero ligante, ni por la molienda de sus componentes, ni por el uso de LiF natural. La única dependencia parece ser con la cantidad de ${}^6\text{Li}$, y esta dependencia es casi lineal.

La neutrografía de centelleo del tercer ensayo se muestra en la Figura V-21, mientras que las intensidades de centelleo promedio y su relación con la cantidad de carga centelladora por cm^2 se encuentran en la Tabla V-11 y en la Figura V-23, respectivamente.

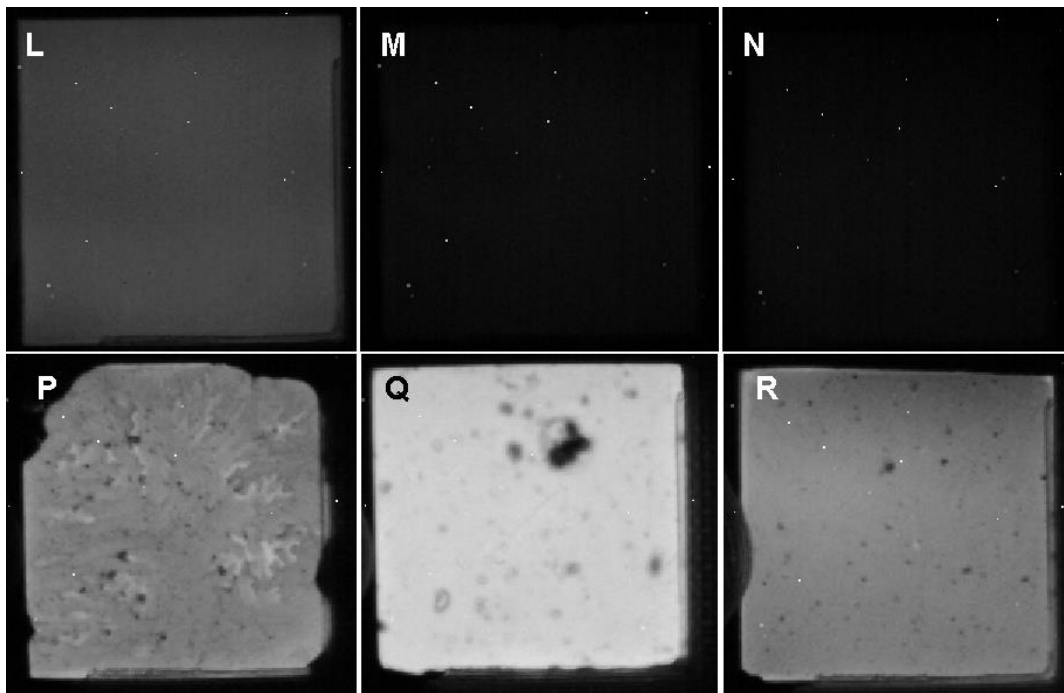


Figura V-21. Neutrografías de centelleo de placas del tercer ensayo.

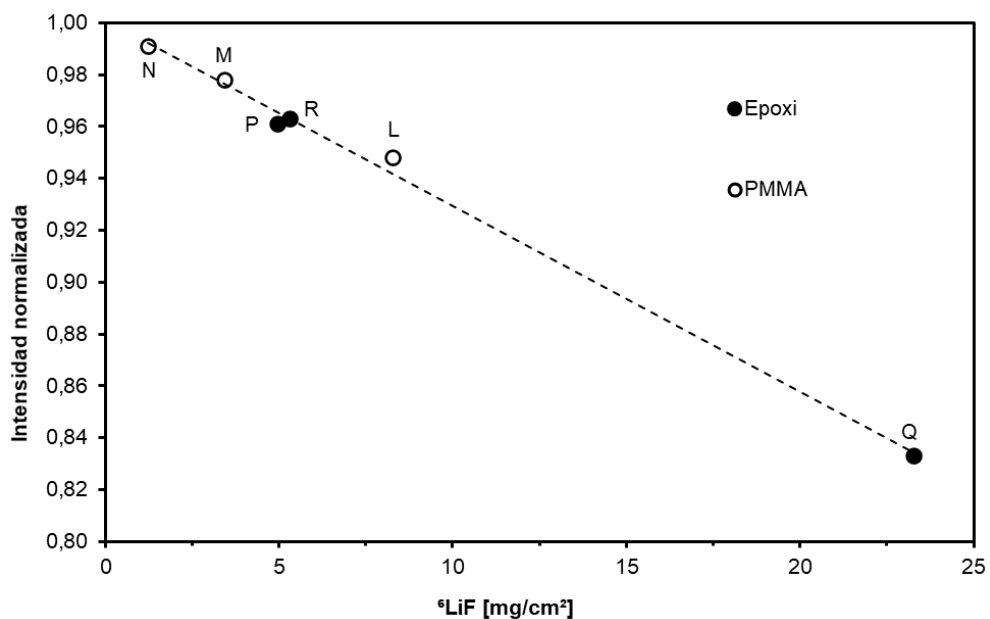


Figura V-22. Intensidad de transmisión normalizada promedio de las placas del tercer ensayo según su contenido de ${}^6\text{LiF}/\text{cm}^2$.

Tabla V-11. Intensidad de centelleo promedio de las placas del tercer ensayo.

Placas	Intensidad de centelleo promedio
L	14382
M	2753
N	2277
P	28370
Q	46834
R	28494

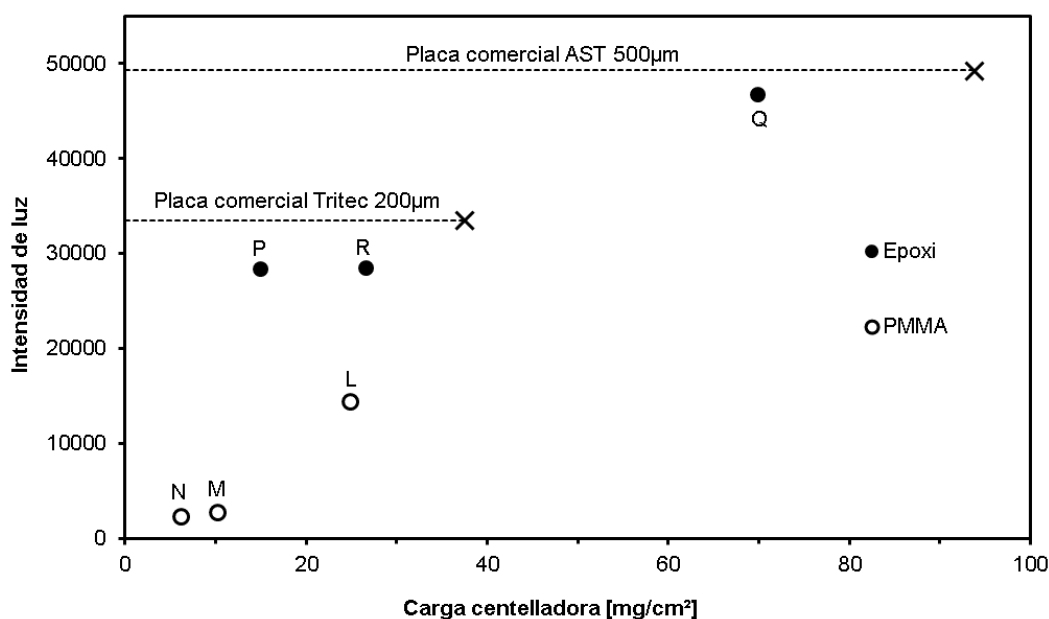


Figura V-23. Intensidades de centelleo promedio de las placas del tercer ensayo, en función de la carga centelladora.

Las placas fabricadas con diferentes composiciones de LiF natural y LiF enriquecido en ^6Li , placas M y N, presentan un centelleo muy pobre en relación a sus cantidades de carga centelladora. Esto puede deberse en parte a que, debido a la mayor presencia de LiF natural, dichas placas son de mayor espesor, y las películas cuentan con mayor carga. Por lo tanto, es más probable la reabsorción de fotones emitidos antes de que éstos alcancen la cámara CCD. La placa L presenta mayor centelleo que sus similares en el segundo ensayo, pero menor que las placas P y R, que contienen cantidades menores o similares de carga centelladora. La placa R, con una relación 1:4 de $^6\text{LiF}/\text{ZnS:Ag}$, presenta una intensidad de centelleo similar a la placa P, teniendo esta última menor carga centelladora y una relación 1:2 de $^6\text{LiF}/\text{ZnS:Ag}$. Esto es una evidencia más del consenso general que existe sobre que la relación 1:2 entre estos dos compuestos es la óptima. Por último, la placa Q presenta una intensidad de centelleo muy cercana a la intensidad de la placa AST 500 μm , con una carga centelladora significativamente menor que la estimada para dicha placa (de manera similar a lo visto en el segundo ensayo).

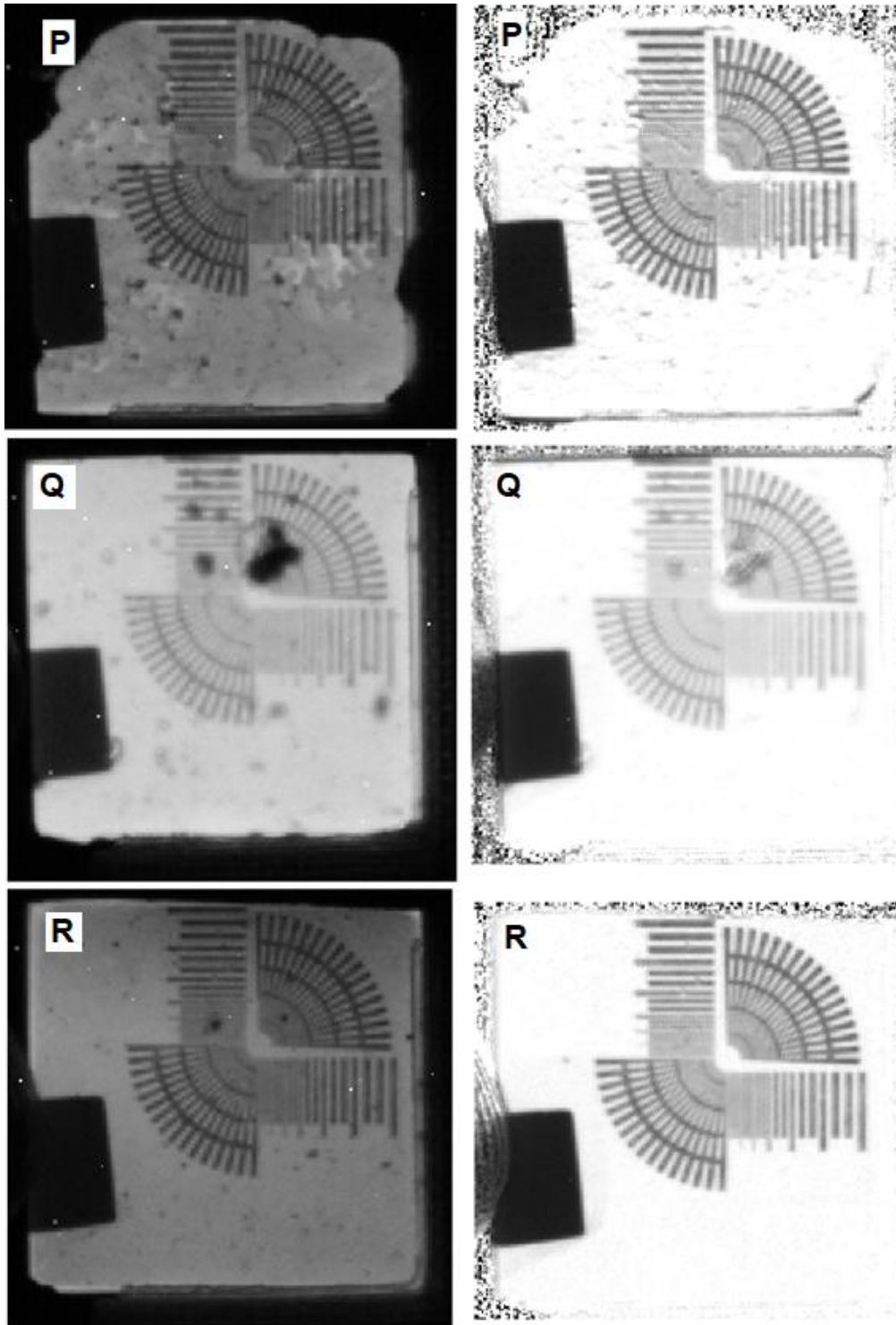


Figura V-24. Neutrografías con patrón de alto contraste de placas fabricadas en el tercer ensayo. Columna izquierda: Neutrografías originales. Columna derecha: neutrografías normalizadas.

De manera análoga al segundo ensayo, en el tercer ensayo se realizaron neutrografías de las placas P, Q y R con el patrón de alto contraste para evaluar la resolución alcanzada por mismas, lo que se muestra en la Figura V-24. Se puede apreciar una nitidez notablemente menor en la placa Q, respecto a las demás. Un análisis más profundo de la resolución y el contraste de dichas placas es efectuado en el apartado V.6.

V.6. Análisis de la resolución alcanzada por las placas centelladoras fabricadas.

En cualquier sistema óptico de detección de imágenes, se conoce como “resolución intrínseca” al límite de resolución alcanzable por todo el instrumento. La resolución intrínseca depende de parámetros geométricos del instrumento hasta la posición donde se forma imagen. En el caso de una línea de neutrografía, la resolución intrínseca viene dada por la ecuación (13), donde l es la distancia entre la muestra y la placa centelladora; L es la distancia entre la fuente y la muestra; y D es el diámetro del colimador del haz.

$$\text{Resolución intrínseca} = \frac{l}{L/D} \quad (13)$$

Si bien la resolución intrínseca es una magnitud que expresa la capacidad de un equipo, casi nunca corresponde a la resolución que se alcanza en una imagen obtenida, ya que la resolución final depende también del sistema de obtención de imágenes, de espejos y lentes, de amplificadores, del ruido electrónico, etc. [28]. En el caso de la línea de neutrografía del RA-6, la relación L/D es aproximadamente 100, y la distancia l de la muestra a la placa centelladora se estima en 5mm, lo que da una resolución intrínseca para el instrumento de 50 μm . Como se verá más adelante, la resolución en las imágenes obtenidas es mucho menor, principalmente debido las características de la cámara CCD, que debido a su propia resolución y al gran campo de visión empleado, obtiene imágenes con una resolución bastante menor a la resolución intrínseca. En la configuración actual, un pixel en una imagen obtenida en la línea de neutrografía del RA-6 corresponden a 167 μm .

Teniendo estas cuestiones siempre presentes, se analizó la resolución y el contraste de las neutrografías obtenidas con placas centelladoras B y K (Segundo ensayo, apartado V.5.2); de las placas P, Q y R (Tercer ensayo, apartado V.5.1); y de la placa comercial Tritec 200 μm , a partir de perfiles de intensidad en patrones de alto contraste neutrónico. En el caso de las placas B, K y Tritec 200 μm , el análisis de la resolución se basó solamente en distinción de líneas del patrón de Gd (neutrografías en Figura V-18), mientras que en las placas P, Q y R se utilizó además un patrón de Cd para cuantificar la resolución por el método de borde o “Slanted-Edge” en inglés (neutrografías en Figura V-24). El contraste se determinó a partir de los valores máximos y mínimos en los perfiles de intensidad, y aplicando la ecuación (14), que corresponde a la definición de contraste de Michelson [29]. A mayor valor de contraste, las diferencias relativas entre

los colores (en este caso, en una escala de grises) son mayores, y por lo tanto, dichas diferencias son más fáciles de percibir visualmente.

$$\text{Contraste (\%)} = \frac{I_{\text{máx}} - I_{\text{mín}}}{I_{\text{máx}} + I_{\text{mín}}} \quad (14)$$

Los resultados se presentan en la Tabla V-12. Se observa que las placas B y K muestran un contraste un poco superior a la placa comercial, en contraposición a las placas P y R, que muestran un contraste inferior. Por otra parte, la resolución de todas las placas se encuentra en el orden del error considerado ($\approx 167 \mu\text{m}$), a excepción de la placa Q, que a través del método de borde presenta una resolución mucho más pobre que las otras. Esto se debe principalmente al espesor de esta placa, que es de $500 \mu\text{m}$, mayor al de las otras placas estudiadas.

Tabla V-12. Resultados de resolución y contraste de las placas fabricadas, y de una placa comercial Tritec200 μm .

Placa centelladora	Contraste [%]	Resolución por método de borde [μm]	Resolución por distinción de líneas en patrón de Gd [μm]
Tritec200 μm	26,1	-	223,1
B	28,3	-	223,1
K	30,0	-	239,8
P	21,6	228,7	239,8
Q	7,2	339,1	239,8
R	21,9	252,1	239,8

V.7. Pruebas de centelladores para detectores de flujo neutrónico

Los ensayos de centelladores como detectores de flujo neutrónico se realizaron en colaboración con investigadores del Centro Atómico Ezeiza (CAE). Esta colaboración tiene como uno de sus objetivos el desarrollo de un monitor de flujo neutrónico que será instalado en el haz de neutrones denominado "Prompt Gamma" del reactor nuclear RA-3. Como antecedentes, se puede mencionar un Proyecto Final Integrador de Grado y el proyecto de tesis de Doctorado actualmente en curso, ambos realizados por el Ing. Emmanuel Arévalo, (Instituto Dan Beninson, CNEA) bajo la dirección del Dr. Federico Izraelevitch. Dentro de esta colaboración, la producción y optimización de los centelladores es responsabilidad del grupo en el cual se desarrolló este trabajo de tesis,

mientras que la instrumentación, implementación y pruebas de los dispositivos detectores es responsabilidad de los investigadores del CAE.

En función a los resultados reportados [30], en donde se vislumbra la posibilidad de detectores basados en ${}^6\text{LiF/ZnS:Ag/PMMA}$ con discriminación de neutrones/rayos γ por amplitud del pulso, y por forma de pulso; y en virtud a los buenos resultados de los centelladores fabricados con epoxi en los ensayos de neutrografía, se ensayaron placas centelladoras de 3x1 cm, tanto con PMMA como con epoxi. Además, se realizaron ensayos de degradación por rayos γ de los centelladores en los detectores, con el objetivo de simular su rendimiento luego de largos periodos de tiempo en el haz Prompt Gamma.

Los pulsos que generan los neutrones se espera que sean diferentes a los que generan los rayos γ . La diferencia se puede observar en la intensidad (usualmente referida simplemente como la altura) de los pulsos, y/o en la forma de los pulsos. En cuanto a la intensidad, los neutrones generan pulsos más altos que los rayos γ , ya que la profundidad de penetración es baja, por lo que los productos de la captura (${}^3\text{H}$ y α en el caso del ${}^6\text{LiF}$) depositan toda su energía en el centellador, lo que puede no ocurrir con los rayos γ . En cuanto a la forma, los neutrones generan pulsos con un tiempo de decaimiento mayor, ya que generan mayores excitaciones, por lo que la desexcitación del fósforo es retardada en comparación a los pulsos generados con rayos γ .

En ese sentido, en la discriminación por altura de pulso, se establece un umbral de amplitud (en mV), arriba del cual los pulsos obtenidos corresponden solamente a interacciones con neutrones. En la discriminación por forma de pulso (PSD, por sus siglas en inglés), una forma de caracterizar los pulsos es a través de la relación entre la carga en el decaimiento del pulso (Q_{cola}), respecto a la carga total del pulso (Q_{Total}), en la forma que se muestra en la ecuación (15). Como es esperable que los neutrones generen pulsos con tiempos de decaimiento más largos, se espera que su tasa PSD sea mayor que la de los rayos γ , por lo que estableciendo una tasa PSD umbral, es posible diferenciarlos de los pulsos debido a rayos γ .

$$Tasa\ PSD = \frac{Q_{cola}}{Q_{Total}} \quad (15)$$

V.7.1. Caracterización de la respuesta a neutrones y rayos γ

Los ensayos fueron realizados con una fuente de neutrones de ${}^{241}\text{AmBe}$ con un flujo aproximado de $200 \pm 10\% \text{ nv (cm}^{-2}\text{s}^{-1}\text{)}$, perteneciente al Laboratorio de Instrumentación

y Control (CAE-CNEA); y también con una fuente γ de ^{60}Co , con dosis aproximada de 0,23 mSv/h. Fueron ensayadas dos centelladores, uno fabricado con PMMA y otro con Epoxi. Las características de cada centellador se resumen en la Tabla V-13.

Tabla V-13. Características de las placas centelladoras ensayadas como detectores de flujo neutrónico.

Placa	Polímero	^6LiF [mg/cm 2]	ZnS:Ag	Espesor [μm]
#1	PMMA	2,26	2,26	164
#2	Epoxi	10,07	10,07	256

En la Figura V-25 y Figura V-26 se observan la amplitud en relación a la tasa PSD de los pulsos para cada tipo de radiación, para las placas #1 y #2, respectivamente. La amplitud umbral se estableció en 900 mV, mientras que la tasa PSD en 0,6. En la Tabla V-14 se encuentran las sensibilidades alcanzadas para cada placa centelladora, según el método de discriminación.

Tabla V-14. Sensibilidad a los neutrones según el método de discriminación para las dos placas centelladoras ensayadas.

Sensibilidad [cps/nv]	#1	#2
Por altura de pulso	0,0049 \pm 0,0007	0,0126 \pm 0,0019
Por forma de pulso (PSD)	0,0114 \pm 0,0017	0,0317 \pm 0,0047

Se puede observar que ambos detectores presentan una discriminación total de rayos γ si se discrimina por altura de pulso, mientras que la discriminación por forma de pulso se muestra más efectiva en la placa #1, fabricada con PMMA. En el caso de la placa #2, si bien gran parte de los pulsos generados por rayos γ son discriminados con el umbral establecido, una fracción importante de fotones γ generan pulsos largos (tasa PSD alta) similares a los pulsos esperados por los neutrones, como se observa en la Figura V-27.

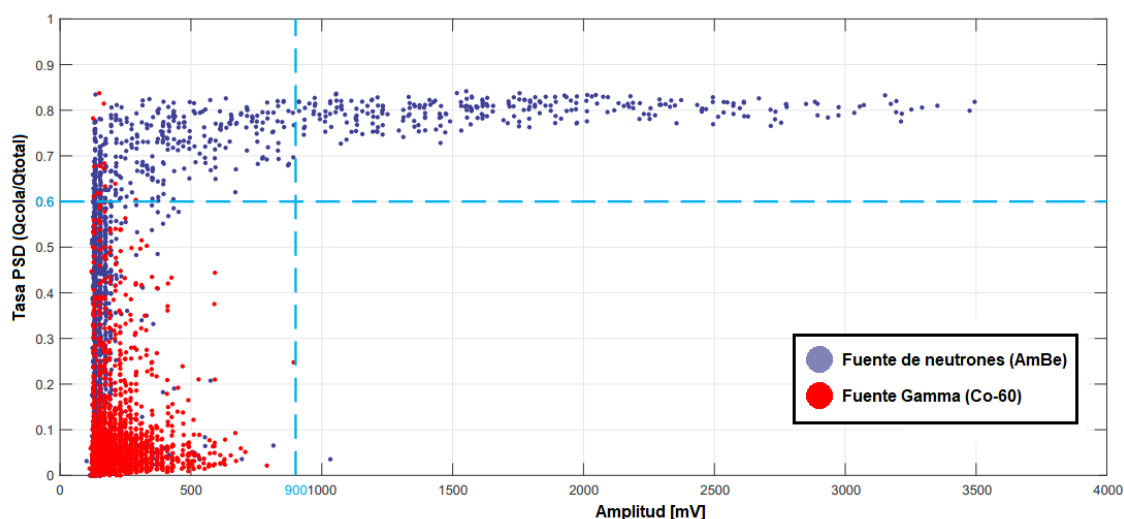


Figura V-25. Tasa PSD en función de la altura de los pulsos para el detector #1.

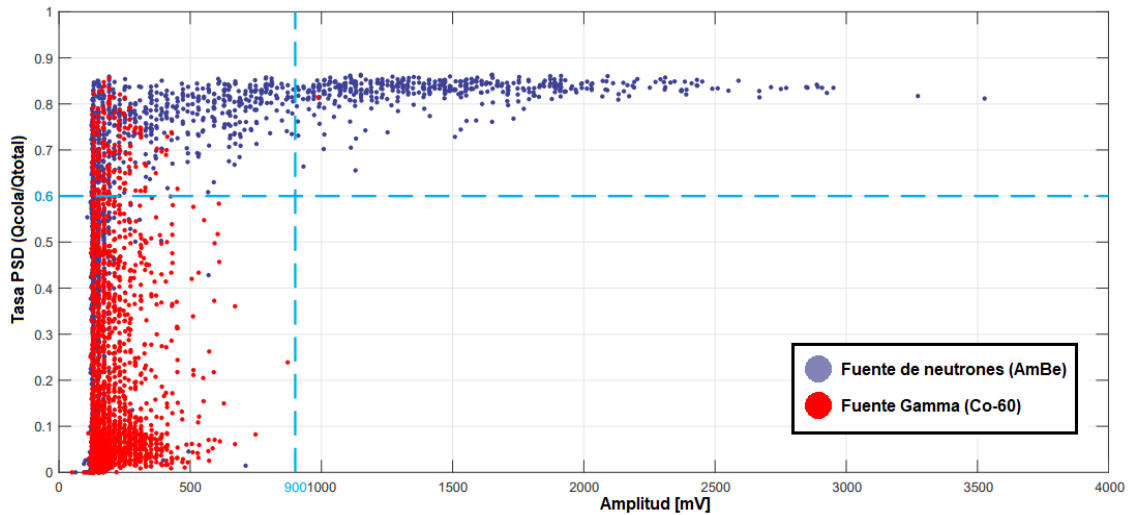


Figura V-26. Tasa PSD en función de la altura de los pulsos para el detector #2.

Este fenómeno resultó inesperado, ya que el tipo de carga centelladora en ambas placas es el mismo y la única diferencia consistió en el polímero aglomerante. Hasta esta instancia, todas las características del centelleo fueron atribuidas a la carga centelladora, sin embargo y a la luz de los resultados obtenidos, se debe considerar posible una excitación de la resina epoxi con emisión de fotones. Los centelladores orgánicos basan su luminiscencia en la presencia de anillos aromáticos, tal lo descrito en el apartado II.4.2, y existen antecedentes de la utilización de ciertas resinas epoxi como centelladores plásticos ([31], [32]). Por cuestiones de tiempo, no fue posible indagar más profundamente en las características y en los alcances de este fenómeno.

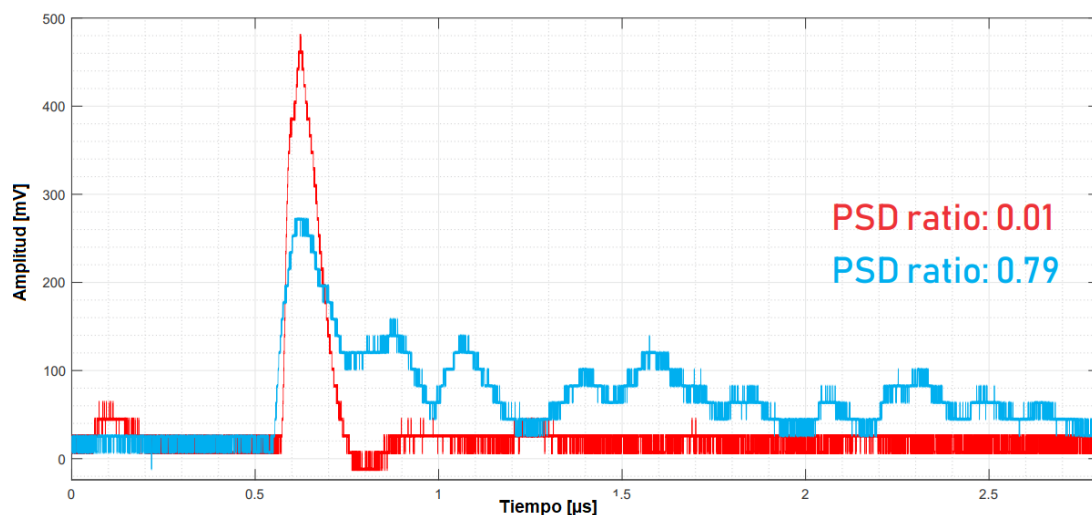


Figura V-27. Dos tipos de pulsos generados por rayos γ en la placa #2.

Por último, es de destacar el hecho que la diferencia en la cantidad de carga centelladora entre las dos placas ensayadas no se relaciona directamente con su sensibilidad, ya que mientras la placa #2 posee más de 4 veces la carga centelladora de la placa #1, su sensibilidad es poco más del doble.

V.7.2. Respuesta de la sensibilidad ante la degradación de las placas centelladoras.

Con el objetivo de evaluar la pérdida de sensibilidad a neutrones de las placas centelladoras luego de altas dosis de radiación γ , se ensayaron dos grupos de placas: grupo A y grupo B. Las características de cada grupo se encuentran en la Tabla V-15.

Tabla V-15. Características de las placas centelladoras para los ensayos de degradación y sensibilidad.

Grupo de placas	Aglomerante	Área aproximada	Espesor	${}^6\text{LiF}$ [mg/cm ²]	ZnS:Ag [mg/cm ²]	Polímero [mg/cm ²]
A (6 placas)	PMMA	1x1 cm ²	136 ± 12	1,3	2,7	4,1
B (6 placas)	Epoxi		187 ± 40	8,4	16,8	11,9

La facilidad de irradiación Prompt Gamma del RA-3 requiere del uso de un colimador, el cual consiste de un tubo de aluminio cerrado, vacío y móvil que puede sumergirse en la pileta del reactor posicionándose entre el núcleo y la entrada del canal para dar lugar al paso del haz cuando se requiere usar el dispositivo. Cuando el colimador se encuentra colocado la dosis medida en la posición de irradiación de las muestras (centro del haz) es máxima. Las primeras mediciones realizadas de las dosis con el reactor funcionando a una potencia de 8 MW en dicho punto fueron del orden de 25 Gy/h [33]; sin embargo, posteriores modificaciones en el dispositivo provocaron una reducción en la tasa a valores cercanos a 0,2 Gy/h, para el reactor funcionando a una potencia similar (8,6 MW) [34]. Si bien esta facilidad todavía se encuentra en una etapa de optimización que implica futuras modificaciones, se espera que la dosis final se mantenga en el orden de magnitud del último valor obtenido. Además, debe considerarse que se prevé instalar el detector en una posición periférica, alejada del centro del haz, por lo que es esperable que la dosis finalmente recibida por el mismo sea todavía menor.

Con esta información establecida, se tomó como dosis de referencia 25 Gy/h, con el objetivo de evaluar la sensibilidad de los detectores en condiciones sobreestimadas. En estas condiciones, y si consideramos irradiaciones de 8 horas durante 20 días hábiles al mes, tenemos una dosis acumulada de 48 kGy al año. La irradiación se realizó en la Planta de Irradiación Semi-Industrial (PISI), ubicada en el Centro Atómico Ezeiza (CAE). Esta planta emplea fuentes industriales de ${}^{60}\text{Co}$ distribuidas en un irradiador plano, diseñado para una actividad máxima de 37 PBq (1 MCi). El informe de dosimetría se resume en la Tabla V-16. El mismo fue preparado por el Laboratorio de Dosimetría de Altas Dosis (CAE, CNEA).

El procedimiento consistió en la irradiación de 5 conjuntos de 6 en total, los cuales estaban conformados por una placa A y una placa B cada uno, tal como se lista en la tabla. El restante conjunto de placas no irradiado se reservó como control. Se debe mencionar en este punto que, por cuestiones de procedimiento y tiempo, no fue posible evaluar la sensibilidad de cada conjunto antes y después de la irradiación (como idealmente debería haberse hecho), sino que cada conjunto se irradió con diferentes dosis y se comparó con un conjunto de control no irradiado.

Tabla V-16. Informe de dosimetría de la irradiación realizada de las placas centelladoras.

Placas	Tasa de Dosis [kGy/h]	Tiempo de irradiación [h]	Dosis promedio [kGy]	Periodo equivalente de trabajo (8h/día, 20días/mes)
A1/B1	0	0	0	0
A3/B3	18	2,5	48,51	≈1 año
A8/B2	18	3,75	73,95	≈1,5 años
A9/B4	18	5	103,35	≈2,2 años
A5/B5	18	6,25	117,3	≈2,4 años
A6/B6	18	7,5	140,2	≈3 años

Luego de la irradiación con rayos γ , se midió la sensibilidad a neutrones de las placas centelladoras irradiadas. Para ello, fueron ensayadas bajo un flujo conocido de neutrones térmicos provisto por una fuente de AmBe de 100 mCi de actividad y flujo neutrónico aproximado de 200 nv. Se registró la altura de los pulsos obtenidos y se realizó un cálculo de la sensibilidad a neutrones mediante un análisis por altura de pulsos. Los ensayos se realizaron en colaboración con la División de Detectores y Dosimetría del Departamento de Instrumentación y Control (CAE, CNEA). Los resultados de sensibilidad, que se encuentran en la Tabla V-17 y graficados en la Figura V-28, poseen una incerteza asociada a la determinación del flujo neutrónico.

Tabla V-17. Sensibilidad a neutrones térmicos calculada para cada placa centelladora de los grupos A y B. No se obtuvieron resultados para la placa A9.

Sensibilidad [cps/nv] ($\times 10^{-3}$)					
A1	A3	A8	A9	A5	A6
4,9 ± 0,9	3,8 ± 0,6	4,2 ± 0,7	-	4,3 ± 0,7	3,5 ± 0,6
B1	B3	B2	B4	B5	B6
27 ± 4	24 ± 4	20 ± 3	19 ± 3	16 ± 3	20 ± 3

Se puede observar que en ambos grupos de placas, existe un descenso en la sensibilidad a neutrones térmicos a mayores dosis de irradiación. En el caso de las placas del grupo A, el descenso es de 7 % por año equivalente de trabajo respecto a la sensibilidad inicial, mientras que para las placas del grupo B es de 12 %

aproximadamente. Estos resultados deben ser considerados como preliminares, ya que es necesario más resultados para confirmar la dependencia lineal entre la dosis de irradiación y la sensibilidad de los detectores. El descenso en la sensibilidad de las placas puede atribuirse principalmente a cambios en las propiedades ópticas de los polímeros constituyentes, ya que existen antecedentes tanto para epoxi [35] como para PMMA [36] de disminución en la transparencia y cambios en la absorción de luz en polímeros irradiados.

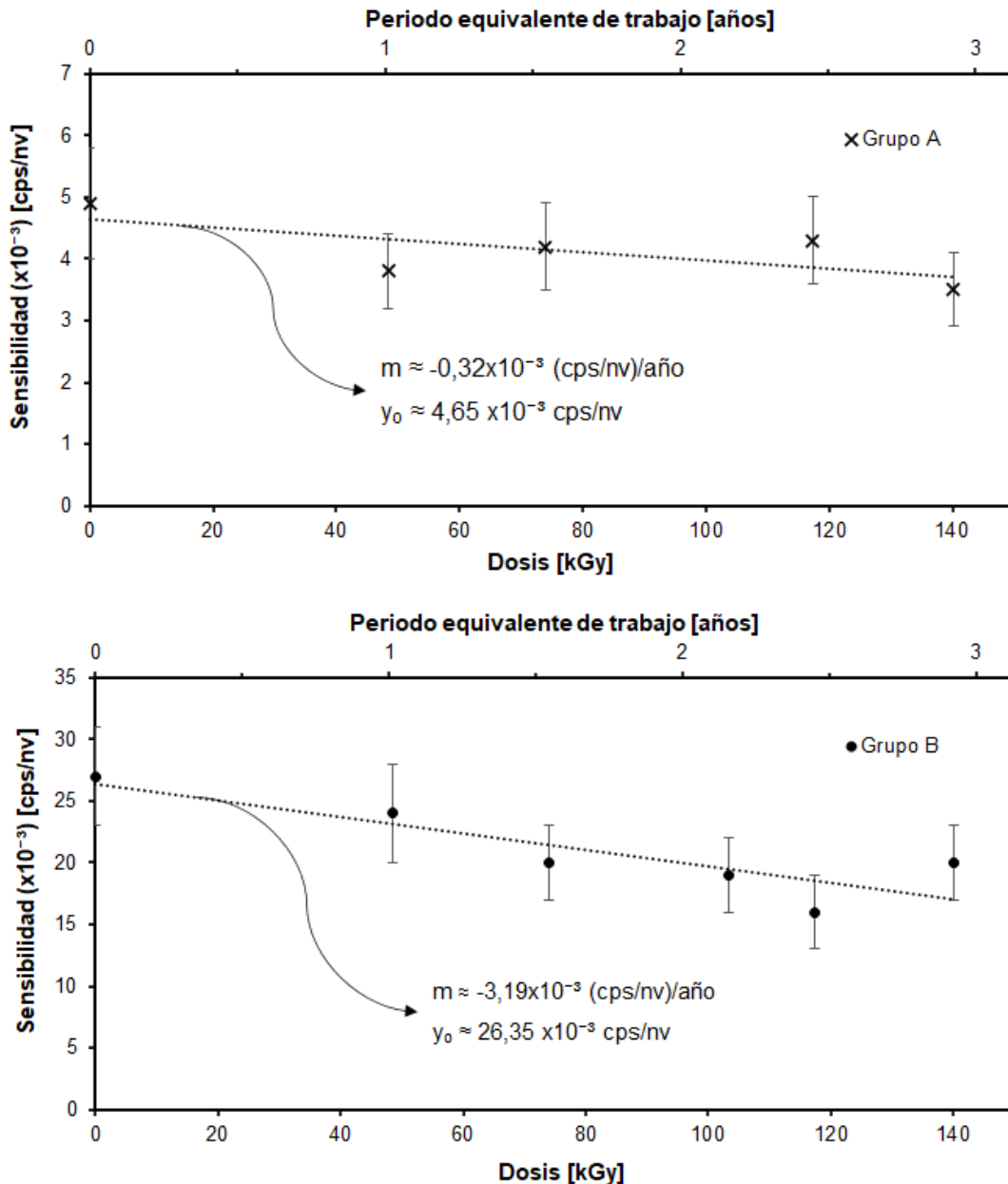


Figura V-28. Sensibilidad a neutrones térmicos en función de la dosis y del periodo equivalente de trabajo, del grupo A (PMMA, arriba) y del grupo B (epoxi, abajo).

En una primera conclusión, pareciera que las placas del grupo B son más sensibles a la degradación por rayos γ que las placas del grupo A, pero se debe destacar que la

comparación entre los dos grupos debería hacerse a niveles similares de sensibilidad, hecho que no fue posible en los ensayos realizados. En relación a esto, es lógico suponer que cuanto más sensible a los neutrones sea un detector, más sensible a la degradación por radiación será, y viceversa. Por otra parte, se debe realizar una comparación equivalente de la degradación estimada de la placa centelladora frente a la de los otros componentes del detector: fotomultiplicador, conectores, cables, aislantes, etc., de manera a valorar su efecto en el funcionamiento integral del detector. Por último, se debe recordar que estos resultados son alcanzados considerando una dosis de referencia sobrestimada respecto a la dosis que finalmente tendrá la facilidad en donde se prevé instalarlos, por lo que es de esperar que se encuentren similarmente sobrestimados.

VI. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

En este trabajo se estudiaron dos aspectos de gran relevancia en la tecnología nuclear: la separación isotópica de ${}^6\text{Li}$ y la optimización de centelladores de neutrones basados en ${}^6\text{Li}$. Ambos aspectos son además de importancia estratégica a nivel mundial y nacional. A nivel mundial, la principal motivación son los esfuerzos actuales para desarrollar la fusión nuclear como fuente de energía a gran escala, en donde el ${}^6\text{Li}$ es un elemento indispensable. A nivel nacional, los grandes yacimientos de Li motivan el desarrollo de operaciones de valorización de este elemento, por ejemplo, la separación isotópica, con aplicaciones nucleares inmediatas y en el mediano plazo, con la finalización y puesta en marcha del RA-10 y el inicio de operaciones del LAHN en los próximos años.

A través de los ensayos realizados con diferentes electrolitos, se comprobó un efecto de separación isotópica en la electrodeposición de Li en electrodos de Ni lisos y mesoporosos. Los electrodos mesoporosos fueron fabricados electroquímicamente, y se pudo constatar un gran aumento de superficie a través de imágenes SEM, mientras que por medio de adsorción de Azul de Metileno, su área efectiva se estimó entre 12 y 20 veces su área geométrica.

Los factores de separación obtenidos tanto para los electrodos lisos como para los electrodos mesoporosos fueron algo menores a los reportados en la bibliografía, pero igualmente destacables. No fue posible advertir diferencias de separación isotópica marcada entre los resultados obtenidos con los dos electrolitos utilizados, o entre los electrodos lisos y mesoporosos. Sin embargo, en los electrodos mesoporosos se lograron tiempos de deposición un orden de magnitud menor que los lisos, por lo que su aplicación en procesos de separación isotópica podría ser prometedor, ya que debido a su mayor área específica, se podría separar mayor cantidad de ${}^6\text{Li}$ en cada etapa. Sin embargo, son necesarios más ensayos para asegurar la repetitividad de los resultados y verificar la influencia de las variables involucradas.

Respecto a la optimización de centelladores basados en ${}^6\text{LiF/ZnS:Ag}$, se continuó en el perfeccionamiento de la técnica iniciada por Valledor, aplicación por aerógrafo en PMMA, y se comenzó con la utilización de una resina del tipo epoxi como polímero aglomerante. Los resultados de la fabricación con resina epoxi mostraron los siguientes resultados:

- i. permite un control mucho más preciso del espesor;

- ii. hipotéticamente permitiría una estandarización del proceso de fabricación;
- iii. las pérdidas de material son sustancialmente menores (lo cual es de importancia debido al alto valor del ${}^6\text{LiF}$);
- iv. la densidad del film es mayor (mayor contenido de carga centelladora en películas de espesores similares).

A pesar de que las neutrografías obtenidas con los centelladores desarrollados tienen una calidad comparable a las obtenidas con una placa centelladora comercial, la homogeneidad en la distribución de la carga en el film centellador es un poco inferior en las placas fabricadas con epoxi, en comparación con las placas fabricadas con PMMA. No fue posible por medio de la aplicación con aerógrafo obtener niveles de intensidad de luz comparables a las placas comerciales, mientras que sí lo fue con las placas fabricadas con resina epoxi.

En cuanto a la resolución, con las placas centelladoras fabricadas se alcanzaron niveles iguales a los de placas centelladoras comerciales, que en ambos casos estuvo cercano al límite impuesto por la capacidad de la cámara CCD instalada en la línea de neutrografía del RA-6. También se estudió la influencia del tamaño de partícula en la carga centelladora, a través de una disminución del mismo por molienda. Ensayos de SEM, EDS, DRX y DLS fueron realizados sobre el ZnS:Ag molido, y en conjunto con las neutrografías obtenidas, fue posible concluir que una disminución en el tamaño de partículas y/o en el grano cristalino disminuye o suprime la luminiscencia del ZnS:Ag. La ausencia de luminiscencia no ha podido atribuirse a una transformación química o cristalina, dentro de las limitaciones técnicas de los ensayos realizados.

Por último, con las placas centelladoras fabricadas en PMMA y epoxi, fueron realizadas mediciones de sensibilidad a flujos de neutrones térmicos, discriminación de rayos γ y caracterización del cambio de la sensibilidad en función de la dosis de rayos γ . Los ensayos de sensibilidad mostraron mejor rendimiento en las placas con epoxi, pero dicha diferencia no se corresponde directamente con el contenido de ${}^6\text{LiF}$ y ZnS:Ag, por lo que es conveniente continuar los ensayos hasta lograr contenidos similares en ambos métodos. En cuanto a la discriminación de rayos γ , la discriminación por altura de pulsos se mostró factible por igual en ambas placas (PMMA y epoxi), mientras que la discriminación por forma de pulso (PSD) resultó más efectiva en las placas con PMMA. Esto se debe a que en las placas con epoxi, a diferencia de lo que ocurre en las placas con PMMA una fracción considerable de fotones γ produce pulsos muy largos, similares a los esperables por parte de los neutrones. Si bien este fenómeno no se terminó de entender del todo, es posible que ello se deba a algún tipo de excitación provocada en

los anillos aromáticos de la resina epoxi. La caracterización del cambio de la sensibilidad a neutrones frente a altas dosis de radiación γ mostró que, para condiciones sobreestimadas de trabajo de los detectores, existe un descenso anual respecto a la sensibilidad inicial de 12 % para las placas con epoxi y de 7 % para las placas con PMMA aproximadamente. Este descenso se atribuye principalmente a la degradación de las propiedades ópticas del polímero. De igual manera, debemos considerar estos resultados como preliminares, y se destaca la necesidad de realizar más ensayos para comprender mejor el mecanismo de degradación y su alcance en el ámbito de la detección de neutrones.

VII. BIBLIOGRAFÍA

- [1] L. Marcu, E. Bezak, y B. Allen, *Biomedical Physics in Radiotherapy for Cancer*. CSIRO Publishing, 2012.
- [2] X. Yuan, X. Zhang, X. Xie, G. Gorini, Z. Chen, X. Peng, J. Chen, G. Zhang, T. Fan, G. Zhong, L. Hu, y B. Wan, «Neutron energy spectrum measurements with a compact liquid scintillation detector on EAST», *J. Instrum.*, vol. 8, n.º 07, pp. 7016-7016, jul. 2013, doi: 10.1088/1748-0221/8/07/P07016.
- [3] U.S. Department of Energy, «DOE fundamentals handbook: Nuclear physics and reactor theory», Washinton, United States: National Technical Information Services, U.S., 1993.
- [4] N. Tsoufanidis y S. Landsberger, *Measurement & detection of radiation*. Boca Raton, FL: Taylor & Francis Group, 2015.
- [5] J. Valledor, «Desarrollo de centelladores basados en ${}^6\text{Li}$ para detección de neutrones», Tesis de maestría, UNSAM-CNEA, Instituto Jorge A. Sabato, 2018.
- [6] R. Stedman, «Scintillator for Thermal Neutrons using ${}^6\text{LiF}$ and $\text{ZnS}(\text{Ag})$ », *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 31, n.º 10, pp. 1156-1156, oct. 1960, doi: 10.1063/1.1716833.
- [7] V. B. Mikhailik, S. Henry, M. Horn, H. Kraus, A. Lynch, y M. Pipe, «Investigation of luminescence and scintillation properties of a $\text{ZnS}-\text{Ag}/{}^6\text{LiF}$ scintillator in the 7–295K temperature range», *J. Lumin.*, vol. 134, pp. 63-66, feb. 2013, doi: 10.1016/j.jlumin.2012.09.013.
- [8] Japan Atomic Energy Agency, «Neutron Reaction Sublibrary JENDL-4.0.», *Nuclear Data Center*, 2019. <https://www.ndc.jaea.go.jp/jendl/j40/j40f03.html>.
- [9] H. Corti, «El litio en la tecnología nuclear», en *Litio: Un Recurso Natural Estratégico*, Buenos Aires: ANCEFN Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, 2017, pp. 185-198.
- [10] T. Giegerich, K. Batters, J. C. Schwenzer, y C. Day, «Development of a viable route for lithium-6 supply of DEMO and future fusion power plants», *Fusion Eng. Des.*, vol. 149, p. 111339, dic. 2019, doi: 10.1016/j.fusengdes.2019.111339.
- [11] RC Tritec Ltd, «Products: Scintillators.», 2019. <https://www.rctritec.com/en/scintillators/products.html>.

- [12] Y. Xiaohan y X. Hongjie, «Update on SINAP TMSR Research», *MSR Workshop 2016 at Oak Ridge National Laboratory, E.E.U.U.*, 2016. <https://public.ornl.gov/conferences/MSR2016/docs/Presentations/MSR2016-day1-15-Hongjie-Xu-Update-on-SINAP-TMSR-Research.pdf>.
- [13] T. Ault, K. Brozek, L. Fan, M. Folsom, J. Kim, y J. Zeisner, «Lithium Isotope Enrichment: Feasible Domestic Enrichment Alternatives», Dept. of Nucl. Eng., CAL, UCBTH-12-005, 2012.
- [14] L. Sedano, J. Herranz, P. Castro Lobera, y J. Xiberta, *Calificación conceptual prospectiva de centrifugador/destilador híbrido para producción de ${}^6\text{Li}$ a demanda de la tecnología Nuclear de Fusión*. Tarragona, España: Reunión anual de la Sociedad Nuclear Española en REUS, 2013.
- [15] H. Pei, F. Yan, Z. Wang, C. Liu, S. Hou, X. Ma, J. Li, Z. Cui, B. He, y S. R. Wickramasinghe, «Polysulfone-graft-4'-aminobenzo-15-crown-5-ether based tandem membrane chromatography for efficient adsorptive separation of lithium isotopes», *J. Chromatogr. A*, vol. 1602, pp. 206-216, sep. 2019, doi: 10.1016/j.chroma.2019.05.018.
- [16] A. Kavner, F. Bonet, A. Shahar, J. Simon, y E. Young, «The isotopic effects of electron transfer: An explanation for Fe isotope fractionation in nature», *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 69, n.º 12, pp. 2971-2979, jun. 2005, doi: 10.1016/j.gca.2005.01.014.
- [17] J. R. Black, G. Umeda, B. Dunn, W. F. McDonough, y A. Kavner, «Electrochemical Isotope Effect and Lithium Isotope Separation», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, n.º 29, pp. 9904-9905, jul. 2009, doi: 10.1021/ja903926x.
- [18] J. Cai, J. Xu, J. Wang, L. Zhang, H. Zhou, Y. Zhong, D. Chen, H. Fan, H. Shao, J. Zhang, y C. Cao, «Fabrication of three-dimensional nanoporous nickel films with tunable nanoporosity and their excellent electrocatalytic activities for hydrogen evolution reaction», *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, n.º 2, pp. 934-941, ene. 2013, doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.10.084.
- [19] E. B. Saubestre y E. R. Bowerman, «Electropolishing nickel», U.S. Patent n.º 2.829.098, 1958.
- [20] E. Fuentes Quezada, «Síntesis y caracterización de carbones mesoporosos para el almacenamiento-conversión de energía y adsorción de contaminantes», Tesis

de doctorado, UNSAM-CNEA, Instituto Jorge A. Sábato, 2019.

- [21] S. D. Robertson y R. B. Anderson, «The structure of Raney nickel. IV. X-ray diffraction studies», *J. Catal.*, vol. 23, n.º 2, pp. 286-294, nov. 1971, doi: 10.1016/0021-9517(71)90051-0.
- [22] A. Osovizky, K. Pritchard, J. Ziegler, E. Binkley, Y. Yehuda-Zada, P. Tsai, A. Thompson, C. Cooksey, K. Siebein, N. Hadad, M. Jackson, C. Hurlbut, R. Ibberson, G. M. Baltic, C. F. Majkrzak, y N. C. Maliszewskyj, «⁶LiF:ZnS(Ag) Mixture Optimization for a Highly Efficient Ultrathin Cold Neutron Detector», *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, vol. 65, n.º 4, pp. 1025-1032, abr. 2018, doi: 10.1109/TNS.2018.2809567.
- [23] D. Friesel, «Improved Neutron Scintillators Based on Nanomaterials», Argonne, IL, United States, jun. 2008. doi: 10.2172/948088.
- [24] H. W. Bonin, V. T. Bui, y P. E. Poirier, «Effects of neutrons and gamma radiation on high polymer epoxy adhesives», en *Proceedings - Annual Conference, Canadian Nuclear Association*, 1995, vol. 1.
- [25] M. Bredol y J. Merikhi, «ZnS precipitation: morphology control», *J. Mater. Sci.*, vol. 33, n.º 2, pp. 471-476, 1998, doi: 10.1023/A:1004396519134.
- [26] S. Shionoya, W. M. Yen, y H. Yamamoto, Eds., *Phosphor Handbook*. Boca Raton, FL: CRC Press, 2018.
- [27] C. E. Callisaya Choque, «Diseño, fabricación y caracterización de dispositivos de alto contraste neutrónico para su implementación en instrumentos de radiografía y tomografía de neutrones del LAHN», Tesis de maestría, UNSAM-CNEA, Instituto Jorge A. Sábato, 2020.
- [28] L. Llantes y M. E. Etcheverry, *Física de la medicina nuclear: Introducción al control y verificación de los equipos. Una guía práctica*. La Plata: Editorial de la Universidad de la Plata, 2016.
- [29] A. A. Michelson, *Studies in optics*. Chicago, Ill.: The University of Chicago Press, 1927.
- [30] E. Arévalo, «Desarrollo de un monitor de haces de neutrones basado en centelladores y fotomultiplicadores de silicio.», Tesis de grado, UNSAM-CNEA,

Instituto Dan Beninson, 2019.

- [31] N. Barashkov, N. Korotkikh, T. Novikova, F. Markley, A. Pla-Dalmau, G. Foster, y M. Rivard, «Design of new polymers to improve radiation stability of plastic scintillators», Batavia, IL, nov. 1993. doi: 10.2172/10133307.
- [32] F. W. Markley, «Plastic Scintillators from Cross-Linked Epoxy Resins», *Mol. Cryst.*, vol. 4, n.º 1-4, pp. 303-317, jun. 1968, doi: 10.1080/15421406808082920.
- [33] L. Rogulich, «Caracterización de un haz de neutrones para utilizar en un sistema de Prompt Gamma», Informe de Beca del periodo de actividades. CNEA, 2015.
- [34] L. Rogulich, «Comunicación personal». 2020.
- [35] F. Hosni, K. Farah, H. Kaouach, A. Louati, R. Chtourou, y A. H. Hamzaoui, «Effect of gamma-irradiation on the colorimetric properties of epoxy-resin films: Potential use in dosimetric application», *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 311, pp. 1-4, sep. 2013, doi: 10.1016/j.nimb.2013.06.003.
- [36] V. Rai, C. Mukherjee, y B. Jain, «UV-Vis and FTIR spectroscopy of gamma irradiated polymethyl methacrylate», *Indian J. Pure Appl. Phys.*, vol. 55, nov. 2017.
- [37] M. Nič, J. Jirát, B. Košata, A. Jenkins, y A. McNaught, Eds., *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*. Research Triangle Park, NC: IUPAC, 2009.
- [38] R. J. Tesarek, «CDF Radiation Measurement and Dosimetry», *CDF Radiation Monitoring*, 2002. <https://cdf-radmon.fnal.gov/dosimetry/>.
- [39] R. D. Evans, *The Atomic Nucleus*. New York: McGraw Hill, 1955.

