

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

**Desarrollo y construcción de un blanco de producción de  
neutrones de carbono, orientado a la terapia por captura  
neutrónica en boro con aceleradores (\*)**

**por Ing. Alma Agustina Bertolo**

**Directores**

**Dra. Mariela F. del Grosso**

**Dr. Andrés J. Kreiner**

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

**Materiales**

**República Argentina**

**2023**



---

# Resumen

El presente trabajo se encuentra enmarcado en el proyecto que contempla el desarrollo, la construcción e instalación de un acelerador de partículas y sus sistemas asociados, para la implementación de la Terapia por Captura Neutrónica en Boro con Aceleradores (AB-BNCT). Este proyecto interdisciplinario es llevado a cabo por la Subgerencia de Tecnología y Aplicaciones de Aceleradores de la Gerencia de Investigación y Aplicaciones (GIyA) de la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA).

En este contexto, el objetivo general de esta tesis es contribuir al desarrollo de BNCT en la Argentina y a su consolidación como innovación terapéutica en el campo de la terapia radiante. Particularmente, la presente investigación se centra en el desarrollo y construcción de blancos de carbono, como fuentes de producción de neutrones, mediante reacciones nucleares inducidas por un haz de partículas cargadas, especialmente por las reacciones  $^{12}\text{C}(\text{d},\text{n})^{13}\text{N}$  y  $^{13}\text{C}(\text{d},\text{n})^{14}\text{N}$ , siendo la reacción de  $^{13}\text{C}$  la de mayor producción neutrónica.

Este trabajo comprende el diseño y desarrollo del proceso de fabricación de blancos de carbono, estudiando las diferentes variables del proceso, a partir del análisis detallado de la caracterización de las muestras fabricadas, de manera de obtener un blanco eficiente y estable ante las sollicitaciones termomecánicas. Asimismo, para evaluar los efectos de la radiación en estos materiales, los blancos de carbono obtenidos fueron irradiados con un haz de protones de 150 keV en el acelerador electrostático tipo tandem TANDAR de la CNEA, y posteriormente se realizó una caracterización completa de estas muestras mediante diversas técnicas, para evaluar su comportamiento. Los resultados de estos estudios permitieron establecer que, aunque las muestras irradiadas presentaron cambios de estructura química y microestructurales en su superficie, los blancos de  $^{12}\text{C}$  y  $^{13}\text{C}$  son estables y mantendrían su rendimiento tras la irradiación.

Asimismo, la colaboración con instituciones internacionales, posibilitó realizar en forma experimental el estudio de los espectros neutrónicos de los blancos obtenidos, mediante la generación de neutrones a partir de la incidencia de un haz de deuterones. Estas irradiaciones se realizaron en el acelerador Wolverine del Michigan Ion Beam Laboratory (MIBL), de la Universidad de Michigan.

**Palabras clave:** Blanco de producción de neutrones, aceleradores, BNCT, carbono, caracterización,  $^{13}\text{C}(\text{d},\text{n})^{14}\text{N}$ .

---

# Abstract

## Development and construction of a carbon neutron production target for boron neutron capture therapy with accelerators

The present work is framed in the project that contemplates the development, construction and installation of a particle accelerator and its associated systems for the implementation of Accelerator-Based Boron Neutron Capture Therapy (AB-BNCT). This interdisciplinary project is carried out by the National Atomic Energy Commission (CNEA), in Argentina.

In this context, the general objective of this thesis is to contribute to the development of BNCT in Argentina and its consolidation as a therapeutic innovation in the field of radiation therapy. Particularly, the present research focuses on the development and construction of a carbon target, as a source of neutron production, by means of nuclear reactions induced by a charged particle beam, especially by the reactions  $^{12}\text{C}(\text{d},\text{n})^{13}\text{N}$  and  $^{13}\text{C}(\text{d},\text{n})^{14}\text{N}$ , being the  $^{13}\text{C}$  reaction the one with the highest neutron production.

This work includes the design and development of the fabrication process, studying the different variables of the process, from the detailed analysis of the characterization of the fabricated samples, in order to obtain an efficient and stable target under thermomechanical stresses. Furthermore, to evaluate the irradiation effects on these materials, the carbon targets were irradiated with a 150 keV proton beam at the injector of the tandem accelerator TANDAR, and subsequently a complete characterization of these samples was carried out by different techniques to evaluate their behavior. The results of these studies allowed to establish that, even though the irradiated samples presented microstructural and chemical structure changes on its surface, the  $^{12}\text{C}$  and

$^{13}\text{C}$  targets are stable and would maintain their performance after irradiation.

Likewise, collaboration with international institutions made it possible to study the neutron spectra of the targets obtained, by generating neutrons from the incidence of a deuteron beam. These irradiations were carried out in the Wolverine accelerator of the Michigan Ion Beam Laboratory (MIBL), of the University of Michigan.

**Keywords:** Neutron production target, accelerator, BNCT, carbon, characterization,  $^{13}\text{C}(\text{d},\text{n})^{14}\text{N}$ .

---

# Agradecimientos

Este trabajo no hubiese sido posible sin la ayuda y el apoyo que recibí de mucha gente durante todos estos años.

En primer lugar les quiero agradecer a mis directores Mariela del Grosso y Andrés Kreiner, por apoyarme desde el inicio, durante todo el recorrido y sobre todo luego del nacimiento de mi hijo. A Mariela por confiar en mí, por ser mi guía y mi soporte en todo momento, por ser un ejemplo a seguir tanto en lo laboral como en lo personal, y por convertirse en un pilar fundamental de mi vida en todos estos años compartidos. A Andrés por darme la oportunidad de participar de este gran proyecto interdisciplinario, por la confianza y la libertad que me brindó para llevar adelante este trabajo.

A los que fueron mis compañeros del grupo de blancos al comienzo de esta tesis, Leonardo Gagetti y Manuel Suarez Anzorena, por compartir sus conocimientos y contribuir en este trabajo con discusiones y sugerencias muy valiosas, por su compañerismo y apoyo, especialmente en el caso de Manuel, con el cual supimos construir una amistad que atraviesa continentes. Y al que hoy es mi gran compañero, Pedro Gaviola, quien con su actitud siempre positiva, me ha ayudado enormemente a analizar los espectros neutrónicos de los blancos de carbono.

A todos los integrantes de la Subgerencia de Tecnología y Aplicaciones de Aceleradores, especialmente a María Eugenia Capoulat por su valiosa colaboración con los aspectos teóricos de los espectros neutrónicos, y a Guillermo Conti por ayudarme en todo momento, ya sea trasladando un tubo, colocando un manómetro, maquinando matrices, portamuestras y por brindarme siempre su aliento y apoyo con una sonrisa.

A quienes me ayudaron, de una o otra manera, en el desarrollo, fabricación y caracterización de los blancos de carbono.

Federico Rossi y Nicolás Samsolo, por permitirme trabajar con total libertad en el Laboratorio de Cerámicos y en el Laboratorio de Blancos, respectivamente.

Horacio Dehrs y Daniel Goicochea por su ayuda con las primeras pruebas del proceso de carbonización; y a Bernardo Pentke por los ensayos de soldadura por difusión.

Garbiela Leyva, Diana Garcés y Cecilia Albornoz, por habilitarme la entrada y el uso del horno Carbolite.

Mónica Martínez Bogado, por las evaporaciones de aluminio.

Sergio Woloj, por los ensayos de grafitización por inducción.

Alejandro Zavala por los préstamos y traslados del tubo de nitrógeno.

Ricardo Montero y Guillermo Arnaldo, por su asistencia con las probetas metalográficas.

Federico Macchiaverna de Atanor S.A. y Daniel Schwartz de Aristóbulo Gómez Rupérez S.A., por la donación de insumos.

Patricia Bozzano, Adriana Dominguez, Ana Marzocca y Gonzalo Zbihlei, por las caracterizaciones con SEM y EDS.

Diego Lamas, Ana Laura Larralde y Cristián Huck Iriart, por su siempre buena predisposición con las mediciones de XRD y WAXS.

María Elba Reinoso, por su ayuda con las mediciones de Raman.

Paola Babay, Florencia Gonzalez y Lautaro Valenzuela, por su ayuda con la lixiviación del polvo de carbono y las caracterizaciones XRF.

Antonela Cánneva, Jorge Andrés Donadelli y Faramarz Sahra Gard, por los análisis de XPS y AES, y a Alejandro Fasciszewski por trasladar las muestras.

Joaquín Sacanell por las mediciones con el magnetómetro, y Emmanuel de la Fourrière por las mediciones con PIXE.

Bernarda Quiroga y Sebastián Ilarri (CAB), por los ensayos con la termobalanza y por los intentos de poner en funcionamiento el horno Thermal Technology LLC.

Sebastián Jaroszewicz por su ayuda con el CADEN.

Al grupo de trabajo del Acelerador Tandem: Juan Carlos Donaire, Carlos Palacio, Sergio Milanese, Fernando Orlando, Andrés Fernández Salares, y en particular a Matías Batalla, Matías Acuña y Omar Professi, por hacerme sentir siempre bienvenida en la sala de operadores, y por las buenas charlas que hicieron mucho más amenas las largas horas de irradiación.

Gary Was, Frederick Becchetti y Thomas Kubley, de la Universidad de Michigan por su gran colaboración en los experimentos de generación de neutrones. Especialmente a Ovidiu Toader, por brindarme siempre su ayuda y por tratarme como a una hija durante mi estadía en Ann Arbor.

No quiero dejar de agradecerle a Guillermo Bozzolo, por su valiosa mirada sobre una de las publicaciones científicas. Siempre tendrá mi cariño y admiración.

A Jimena Monje, Graciela Mastrogiacomo y los Gerentes de la GIyA, por simplificar todos los trámites que tuve que hacer durante estos años.

Al Ministerio de Educación y la C. Fulbright por otorgarme la beca que me permitió realizar mi estancia de investigación en la Universidad de Michigan.

Al Instituto Sabato, a la Universidad de San Martín y a la Comisión Nacional de Energía Atómica, por permitirme continuar mis estudios de posgrado en esta casa de estudios. Y también a los docentes y no docentes de la institución.

También quiero agradecerle a mis amigos, especialmente a Anabella, Camila, Máxima y Michelle por escucharme y darme ánimo para seguir adelante. A Florencia, Andrés y Robert, por ser como familia, y a Soledad mi hermana de la vida.

A toda mi familia por acompañarme, especialmente a mi abuela Olga y a mis suegros, Norma y Alejandro, por ayudarme y porque sé que siempre puedo contar con ellos.

A mis padres, Juan Carlos y María Rosa, por todo el amor y el apoyo que me brindan desde siempre, y por los grandes esfuerzos que han hecho para poder darme la mejor educación.

Finalmente quiero agradecer especialmente a mis dos amores. A Rodrigo, mi marido, gracias bonito por ser mi mejor amigo, por escucharme, por la paciencia, por cuidarme, por todas las lindas aventuras vividas y por el amor incondicional que me das todos los días. A Dante, mi hijo hermoso, gracias por venir a cambiarme la vida, por enseñarme una nueva forma de amor, y confirmarme que las mejores cosas de la vida no son cosas.

---

# Índice general

<b>Resumen</b>	<b>I</b>
<b>Abstract</b>	<b>III</b>
<b>Agradecimientos</b>	<b>V</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. La Terapia por Captura Neutrónica en Boro . . . . .	1
1.2. Aceleradores como fuente de neutrones . . . . .	4
1.2.1. Blancos de producción de neutrones para BNCT . . . . .	8
<b>2. Interacción de las partículas cargadas con la materia</b>	<b>11</b>
2.1. Conceptos teóricos generales . . . . .	11
2.1.1. Poder de frenado . . . . .	14
2.1.2. Alcance . . . . .	16
2.1.3. Energía depositada . . . . .	17
2.1.4. Efectos de la irradiación . . . . .	17
<b>3. Diseño conceptual de blancos de carbono como fuentes de producción de neutrones</b>	<b>21</b>
3.1. Acelerador electrostático de alta corriente . . . . .	21
3.1.1. Condiciones de operación tenidas en cuenta en el diseño del blanco	23
3.2. El blanco de producción de neutrones . . . . .	26
<b>4. El proceso de fabricación de los blancos de carbono</b>	<b>28</b>
4.1. El método de fabricación de blancos gruesos de carbono . . . . .	28
4.1.1. Preparación del polvo . . . . .	30
4.1.2. Mezcla . . . . .	31
	<b>IX</b>

---

4.1.3.	Conformado por compactación . . . . .	32
4.1.4.	Carbonización . . . . .	34
4.1.5.	Grafitización . . . . .	39
<b>5.</b>	<b>Fabricación de blancos de carbono</b>	<b>44</b>
5.1.	Fabricación de blancos de $^{12}\text{C}$ . . . . .	44
5.1.1.	Preparación del polvo de $^{12}\text{C}$ . . . . .	44
5.1.2.	Planificación de fabricación de blancos de $^{12}\text{C}$ . . . . .	46
5.1.3.	Planificación de la caracterización de los blancos de $^{12}\text{C}$ . . . . .	48
5.1.4.	Análisis de los parámetros del proceso de fabricación de los blancos de $^{12}\text{C}$ . . . . .	49
5.2.	Fabricación de los blancos de $^{13}\text{C}$ . . . . .	54
5.2.1.	Análisis del polvo de $^{13}\text{C}$ . . . . .	56
5.2.2.	Separación de impurezas del polvo de $^{13}\text{C}$ . . . . .	60
5.2.3.	Nueva planificación de fabricación de blancos de $^{13}\text{C}$ . . . . .	64
5.2.4.	Análisis del proceso de fabricación de los blancos de $^{13}\text{C}$ . . . . .	66
<b>6.</b>	<b>Irradiación y caracterización de los blancos de carbono</b>	<b>69</b>
6.1.	Irradiación con protones . . . . .	69
6.2.	Técnicas de caracterización . . . . .	71
6.2.1.	Microscopía electrónica de barrido (SEM) . . . . .	72
6.2.2.	Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS) . . . . .	73
6.2.3.	Fluorescencia de rayos X (XRF) . . . . .	73
6.2.4.	Difracción de rayos X (XRD) . . . . .	75
6.2.5.	Dispersión de rayos X a ángulo amplio (WAXS) . . . . .	78
6.2.6.	Espectroscopía Raman . . . . .	80
6.2.7.	Espectroscopía de fotoemisión de rayos X (XPS) . . . . .	83
6.2.8.	Espectroscopía de electrones Auger (AES) . . . . .	85

---

<b>7. Generación de neutrones</b>	<b>87</b>
7.1. Irradiaciones con deuterones . . . . .	87
7.1.1. Haz de deuterones . . . . .	87
7.1.2. Detector de neutrones . . . . .	90
7.1.3. Desarrollo experimental de las irradiaciones . . . . .	91
7.2. Espectros obtenidos de la generación de neutrones . . . . .	95
7.2.1. Deconvolución de los espectros . . . . .	95
7.2.2. Código CADEN para la obtención de los espectros . . . . .	98
7.2.3. Resultados de los espectros obtenidos . . . . .	99
<b>8. Unión al sistema de refrigeración</b>	<b>104</b>
8.1. Sistema de refrigeración . . . . .	104
8.1.1. Prototipo de pruebas . . . . .	106
8.2. Soldadura por difusión en estado sólido . . . . .	107
8.2.1. Optimización del proceso de soldadura . . . . .	109
8.2.2. Soldadura del prototipo de pruebas . . . . .	112
8.3. Acople del blanco de carbono al sistema de refrigeración . . . . .	114
<b>9. Conclusiones generales y trabajo futuro</b>	<b>117</b>
9.1. Conclusiones . . . . .	117
9.2. Trabajo a futuro . . . . .	120
<b>Bibliografía</b>	<b>122</b>
<b>Lista de publicaciones</b>	<b>135</b>

---

# Capítulo 1

## Introducción

### 1.1. La Terapia por Captura Neutrónica en Boro

La radioterapia es un tratamiento que combina la ciencia y tecnología para combatir el cáncer y se viene perfeccionando desde hace más de un siglo. La misma, ha evolucionado con los avances científicos de la física, la oncología y la tecnología, mejorando y ampliando tanto los equipos como la precisión, calidad e indicación de los tratamientos. La radioterapia sigue siendo, junto con la cirugía y la quimioterapia, uno de los tres pilares del tratamiento del cáncer. Se estima que más del 50% de los pacientes con cáncer precisarán tratamiento con radioterapia para el control tumoral o como terapia paliativa en algún momento de su evolución [76]. Existen diferentes modalidades de radioterapia. Cuando los límites del tumor son difusos o existen células tumorales dispersas que infiltran el tejido sano, o para tumores recurrentes previamente tratados para los cuales una segunda irradiación con fotones superaría el límite de dosis, se necesita implementar una radioterapia cuya característica principal sea la alta selectividad intrínseca a nivel celular en cuanto a la destrucción de las células malignas respecto del tejido sano.

Para esto es importante introducir el concepto de transferencia lineal de energía (LET, Linear Energy Transfer), la cual es la energía transferida al tejido por unidad de camino recorrido. Esta magnitud es una medida de la densidad de ionizaciones producidas a medida que la radiación penetra el tejido. La cantidad de energía absorbida por unidad de masa de tejido se denomina dosis física o absorbida y se expresa en unidades de Gray ( $1 \text{ Gy} = 1 \text{ J/kg}$ ). La idea de usar radiaciones con alta transferencia lineal de

energía (LET, Linear Energy Transfer) en el tratamiento del cáncer está basada en un concepto simple: a igual dosis física, las radiaciones con alta LET producirán un mayor daño en las células blanco, este es el concepto de Eficacia Biológica Relativa (RBE). En particular, es deseable alcanzar una mayor calidad terapéutica, de modo de preservar el tejido sano y con la misma dosis física, obtener un mayor efecto en el tumor [8].

La experimentación con neutrones en radioterapia comenzó casi inmediatamente después del descubrimiento del neutrón por J. Chadwick de la Universidad de Cambridge, en 1932 [16]. La terapia por captura neutrónica fue sugerida por G. Locher del Instituto Franklin en Pennsylvania en 1936 [58]. Su idea básica consistía en el uso de las propiedades físicas de algunos elementos como el boro, que presenta una alta sección eficaz de captura de neutrones térmicos (3840 barn), para propósitos terapéuticos.

Esta terapia consiste en dos etapas; en la primera, se introduce de manera selectiva en el tejido afectado por cáncer un compuesto portador de un capturador neutrónico, el isótopo estable  $^{10}\text{B}$ . Idealmente, el capturador se concentra preferentemente en las células tumorales, debido a que la droga portadora tiene cierta afinidad por este tipo de células. En una segunda etapa, se irradia al paciente con un haz de neutrones de energía adecuada para la profundidad a la cual se encuentra el tumor a tratar. De esta forma, el capturador sufre la reacción nuclear  $^{10}\text{B}(n,\alpha)^7\text{Li}$  dentro de la célula tumoral, produciendo núcleos de  $^4\text{He}$  y  $^7\text{Li}$ , con alta LET. Estos productos de la reacción entregan su energía (cercana a 2 MeV) en el entorno que rodea el punto de interacción, dentro de una esfera de entre 5 y 10  $\mu\text{m}$  de radio, que es el típico tamaño de una célula. Por lo tanto, la acción destructiva de la reacción de captura ocurre primariamente en aquellas células cancerosas que han acumulado boro, lo que reduce de forma importante las dosis absorbidas en los tejidos adyacentes [69].

Esta terapia fue denominada Terapia por Captura Neutrónica en Boro (BNCT por sus siglas en inglés, Boron Neutron Capture Therapy) para distinguirla de otras terapias

neutrónicas y subrayar la necesidad de un elemento externo capaz de capturar los neutrones. En la figura 1.1 se esquematiza la reacción de captura dentro de la célula. En el 94% de las capturas neutrónicas en boro, el núcleo  ${}^7\text{Li}$  es emitido en un estado excitado que decae inmediatamente emitiendo un fotón característico de 478 keV. Este rayo gamma no aporta dosis significativa pues en gran medida escapa del cuerpo del paciente.

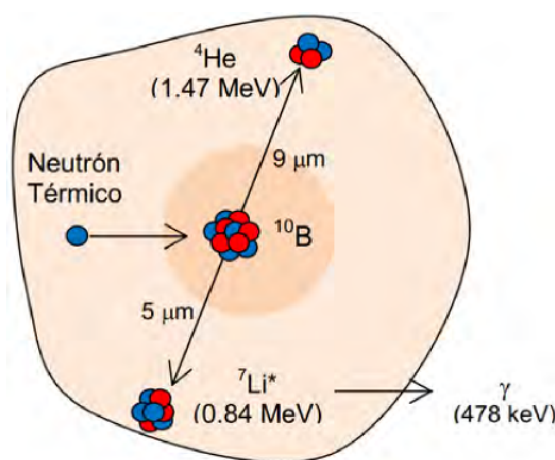


Figura 1.1: Esquema de la reacción de captura neutrónica en boro dentro de la célula.

Los primeros ensayos clínicos se realizaron en los años '50 [25], cuando el Dr. W. H. Sweet del Massachusetts General Hospital, comienza a tratar tumores de cerebro de gran agresividad (glioblastoma multiforme) con un haz de neutrones térmicos provisto por el reactor del Massachusetts Institute of Technology (MIT). Los primeros resultados fueron desalentadores debido a que el compuesto de boro utilizado en aquel entonces (ácido bórico) no era captado selectivamente por el tumor, y a que los neutrones no poseían las energías adecuadas para asegurar un flujo térmico suficiente en la región a tratar [79]. En 1968, el neurocirujano japonés Hiroshi Hatanaka, realiza tratamientos intraoperatorios de tumores cerebrales en Japón, utilizando un nuevo compuesto borado con mejores propiedades (el borocaptato de sodio o BSH), reportándose casos de sobrevivientes a largo plazo y tratando de esta forma alrededor de 120 pacientes en 20 años [37, 70]. Asimismo, en Japón y con otro compuesto (el aminoácido borado

p-borofenilalanina o BPA), el Dr. Y. Mishima inicia los tratamientos de BNCT en melanomas cutáneos con un haz de neutrones térmicos del reactor de Kyoto, logrando un 75 % de curación completa en un total de 24 pacientes [30]. Los resultados alentadores de estas experiencias clínicas propulsaron la continuación y generación de nuevos protocolos clínicos en el mundo (Argentina, Italia, Finlandia, China y Japón, entre otros).

En la actualidad BNCT ya es en algunos casos una alternativa para el tratamiento de ciertos tipos de cáncer muy resistentes a las radioterapias convencionales y patologías para las cuales solo existen tratamientos paliativos, de baja o nula efectividad o mutilantes, como tumores de grado alto del sistema nervioso central, melanomas de diversos tipos, tumores de cabeza y cuello entre otros [5, 41, 66].

## 1.2. Aceleradores como fuente de neutrones

Un aspecto muy importante para el éxito de la terapia es poder contar con fuentes de neutrones suficientemente intensas (del orden de  $10^9$  neutrones/s) y con energía apropiada de acuerdo a la profundidad del tumor a tratar. Para tumores superficiales se requieren haces térmicos (se consideran neutrones térmicos a los que tienen menos de 0.5 eV de energía), mientras que para tumores profundos el haz de neutrones debe ser epitérmico ( $\sim 10$  keV de energía).

Hasta el presente, se han utilizado preponderantemente reactores nucleares preexistentes como fuentes de neutrones tanto para investigación y desarrollo, como para los tratamientos clínicos. Los aceleradores de partículas pueden cumplir esta función, ya que pueden acelerar núcleos atómicos que al colisionar contra un material especial producen una reacción que emite neutrones. Por tal motivo, en la actualidad existe un creciente interés a nivel mundial para impulsar el desarrollo de fuentes de neutrones basadas en aceleradores de partículas, tanto para aplicaciones médicas como nucleares.

Contar con fuentes de neutrones basadas en aceleradores presenta varias ventajas respecto de las fuentes basadas en reactores [9, 34, 40, 77]. Primero, además de su menor costo y complejidad, poseen una mayor simplicidad en la operación y en el licenciamiento. Por otro lado, un acelerador puede instalarse en un hospital, lo cual no es aceptable para un reactor. Otra ventaja no menor es que mediante reacciones nucleares apropiadas es posible generar haces de neutrones de mayor calidad terapéutica [7, 11]. Ciertas reacciones permiten obtener espectros neutrónicos primarios mucho más blandos que los provenientes de la fisión nuclear, permitiendo obtener distribuciones energéticas más concentradas en el rango epitérmico a la salida del dispositivo de producción, y por consiguiente sobre la superficie de ingreso al paciente. Esto conduce a una eficiencia terapéutica superior en comparación a la que puede obtenerse con los neutrones provenientes de los reactores. Adicionalmente, la eficiencia de aprovechamiento neutrónico es mucho mayor que en el caso de reactores (lo cual implica un inventario de neutrones mucho menor con la consiguiente disminución en la generación de radiación), sin dejar un inventario de desechos radiactivos.

Por lo tanto, para que BNCT pueda llegar a convertirse en una opción generalizada para el tratamiento de algunas formas de cáncer u otras afecciones es necesario tener fuentes apropiadas de neutrones basadas en aceleradores. La disponibilidad de aceleradores instalados en centros de salud especializados podría cambiar la historia de BNCT por las razones expuestas y por la cantidad de trabajo que se podría realizar en un tiempo mucho más breve. La eficiencia en términos de capacidad de recolectar información y experiencia, reclutar pacientes, movilizar recursos y lograr un compromiso de las instituciones de salud especializadas participantes, significaría un avance cualitativo.

En la actualidad se están desarrollando y construyendo internacionalmente aceleradores de partículas para su uso en BNCT [14, 44, 52, 61, 84, 87]. En particular, en la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA) se está desarrollando un intenso

programa de investigación y desarrollo para construir un acelerador Cuadrupolar Electroestático de deuterones de baja energía (1.5 MeV) y alta corriente (30 mA) y sus sistemas asociados [15, 49–51]. La meta final de este programa es tener una instalación integrada basada en un acelerador para el tratamiento de pacientes con BNCT en CNEA, dispuesta en el Laboratorio de Desarrollo de Aceleradores (LDA) del Centro Atómico Constituyentes (CAC). En la figura 1.2 se puede ver una fotografía del estado actual del edificio en construcción.



Figura 1.2: Estado actual del edificio para BNCT que se está construyendo en el CAC, CNEA.

Como resultado de estos esfuerzos, un acelerador prototipo de 720 keV está en funcionamiento actualmente [49, 50]. El mismo acelera protones (y puede acelerar deuterones) con energías de hasta 720 keV y corrientes de hasta 10 mA. En la figura 1.3, se puede ver la fotografía de este acelerador con todos los subsistemas montados, tales como alimentación de alta tensión, alto vacío, refrigeración y control.



Figura 1.3: Acelerador electrostático de 720 kV de tensión de terminal.

Este proyecto requiere avanzar en una multiplicidad de frentes en paralelo. En este sentido, entre los puntos más importantes se encuentra el desarrollo y construcción de un blanco de producción de neutrones, que constituye uno de los sistemas asociados claves para el aprovechamiento del haz intenso de deuterones producido por el acelerador. Esto implica un paso muy importante en la evolución de las fuentes de neutrones basadas en aceleradores, para aplicaciones médicas y nucleares.

### 1.2.1. Blancos de producción de neutrones para BNCT

Los blancos productores de neutrones están siendo considerados en todo el mundo, particularmente en Argentina, como una pieza muy importante de un proyecto más amplio que pretende diseñar y desarrollar aceleradores para BNCT y otras aplicaciones [15, 42, 45, 50, 69, 89]. El uso de fuentes de neutrones basadas en aceleradores proporcionaría un haz de neutrones apropiado con la energía y la fluencia adecuadas [7, 17], que es un requisito esencial para llevar a cabo BNCT.

Existen diferentes opciones para producir neutrones a partir de un haz de partículas. En general involucran un haz de iones livianos (protones o deuterones) que inciden sobre blancos también livianos como litio, berilio o carbono. Diversas reacciones nucleares han sido estudiadas para su aplicación a BNCT, algunas de ellas son:  ${}^7\text{Li}(p,n){}^7\text{Be}$ ,  ${}^9\text{Be}(p,n){}^9\text{Be}$ ,  ${}^9\text{Be}(d,n){}^{10}\text{B}$ ,  ${}^{12}\text{C}(d,n){}^{13}\text{N}$  y  ${}^{13}\text{C}(d,n){}^{14}\text{N}$ . En la figura 1.4 se puede observar la sección eficaz total de producción de neutrones como función de la energía de la partícula incidente (protón o deuterón), para las reacciones nucleares mencionadas.

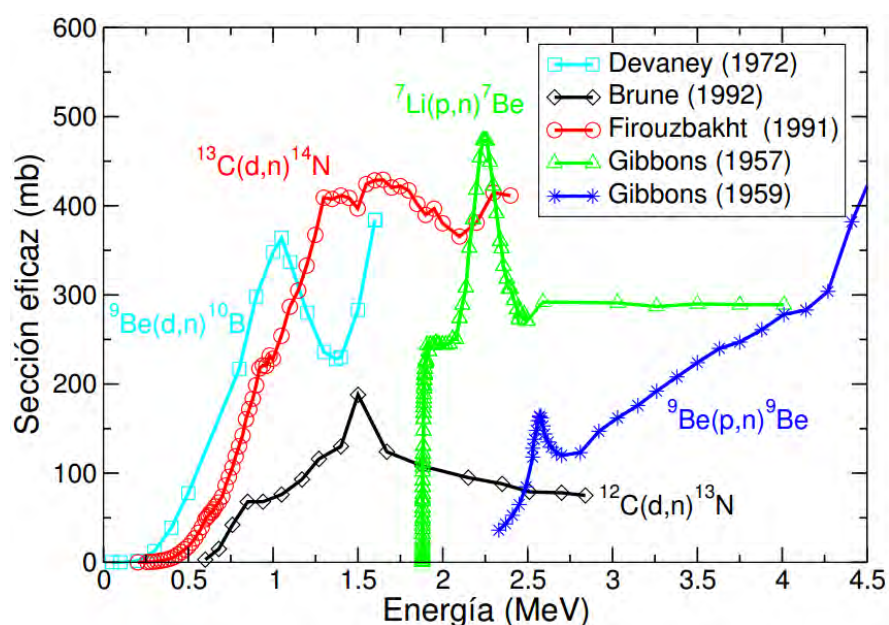


Figura 1.4: Sección eficaz total de producción de neutrones, para algunas opciones de reacciones nucleares candidatas para BNCT con aceleradores.

Se ha realizado un estudio detallado de cada una de estas reacciones [12, 13, 33, 68]. Con el fin de determinar el mejor material para la producción de neutrones, se investigaron los aspectos técnicos críticos de los blancos:

- El litio es el material más popular para los blancos para BNCT basados en aceleradores (AB-BNCT), pero su bajo punto de fusión y la producción de residuos radiactivos de  ${}^7\text{Be}$  generados en la reacción nuclear requieren una atención especial en el diseño, por motivos de seguridad.
- Los blancos de berilio producen un gran número de neutrones y su punto de fusión es de 1560 K. Lamentablemente, el berilio es extremadamente tóxico y cancerígeno en forma de vapor, polvo o partículas, por lo que requiere estrictas precauciones de seguridad en el proceso de fabricación de los blancos y en su posterior manipulación [80].
- El carbono aparece como una alternativa muy prometedora, ya que tiene excelentes propiedades térmicas y mecánicas, con una conductividad térmica de  $129 \text{ W}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$  y un punto de fusión de 3800 K y, además, es un material inerte y no tóxico.

En la Tabla 1.1 se detallan las características energéticas de las posibles reacciones nucleares productoras de neutrones para BNCT con aceleradores y las propiedades de los correspondientes blancos de producción [7, 17].

Entre las reacciones inducidas por deuterones de baja energía, la reacción  ${}^{13}\text{C}(\text{d},\text{n}){}^{14}\text{N}$  es una de las más interesantes para AB-BNCT debido al rendimiento relativamente grande de neutrones y a las propiedades únicas del carbono [7, 11]. De hecho, la reacción  ${}^{13}\text{C}(\text{d},\text{n}){}^{14}\text{N}$  es muy prolífica, especialmente en la dirección de avance, en la que la calidad del espectro de neutrones es comparable o incluso mejor que la obtenida con el blanco de berilio [1, 13, 88].

Tabla 1.1: Características de algunas reacciones nucleares productoras de neutrones para BNCT y de los materiales de sus correspondientes blancos.

Reacción	Energía de bombardeo (MeV)	Rendimiento neutrónico (n.mC <sup>-1</sup> )	Energía media a 0° (MeV)	Punto de fusión (°C)	Conductividad térmica (W.K <sup>-1</sup> .m <sup>-1</sup> )
<sup>7</sup> Li(p,n) <sup>7</sup> Be	2.3	5,8 × 10 <sup>11</sup>	0.51	180.5	84.7
<sup>9</sup> Be(p,n) <sup>9</sup> B	4.0	1,0 × 10 <sup>12</sup>	1.06	1287	201
<sup>9</sup> Be(d,n) <sup>10</sup> B	1.2	1,6 × 10 <sup>11</sup>	2.01	1287	201
<sup>12</sup> C(d,n) <sup>13</sup> N	1.5	6,0 × 10 <sup>10</sup>	0.55	3550	129
<sup>13</sup> C(d,n) <sup>14</sup> N	1.5	1,8 × 10 <sup>11</sup>	1.08	3550	129

Hasta la actualidad, los blancos enriquecidos con <sup>13</sup>C para la producción nuclear no están disponibles en el mercado, sólo se están desarrollando algunos prototipos en Rusia [26, 48, 75]. En este sentido, y como principal objetivo de la presente tesis, se han diseñado y fabricado blancos de <sup>12</sup>C y <sup>13</sup>C en la CNEA. Esto representa un gran reto desde el punto de vista de la física, la ciencia de los materiales y la ingeniería, ya que el blanco estará sometido a intensas condiciones termomecánicas, así como a daños por hidrógeno y radiación inducidos por el impacto directo del haz de deuterones. Todas estas características deben integrarse con los requisitos neutrónicos.

---

# Capítulo 2

## Interacción de las partículas cargadas con la materia

El objetivo del presente capítulo es dar una breve descripción de algunos de los conceptos teóricos generales de la interacción de un haz de partículas cargadas con los materiales, tales como poder de frenado, rango, potencia depositada, daño por radiación y daño por hidrógeno. Dado que son conceptos que se mencionarán a lo largo de todo este trabajo y en base a los cuales se definieron algunas variables del diseño de los blancos.

### 2.1. Conceptos teóricos generales

Una de las características esenciales de las radiaciones ionizantes (fotones, neutrones, partículas cargadas, etc.) es su capacidad de penetrar en la materia e interactuar con ella. En estas interacciones, la radiación pierde parte o toda su energía cediéndola al medio que atraviesa mediante distintos mecanismos de interacción que dependen esencialmente del tipo de radiación, de su energía y de las propiedades del medio material con el que interactúan. Como resultado de estas interacciones, se produce una pérdida casi continua de la energía cinética de la partícula hasta llegar a su detención, luego de atravesar una distancia determinada [82].

Cuando una partícula cargada penetra en un medio material, puede experimentar una serie de colisiones con los átomos constituyentes. Los principales procesos que contribuyen a la pérdida de energía de una partícula cargada en su interacción con un

medio material pueden ser, en términos generales, de los siguientes tipos:

- **Colisión elástica**

En este tipo de colisiones, se conservan tanto la energía cinética como la cantidad de movimiento. En estos casos, la partícula se desvía de su trayectoria, cediendo parte de su energía en forma de energía cinética. Sin embargo, no se produce en el medio ninguna alteración atómica o nuclear.

- **Colisión inelástica**

En estas colisiones la partícula interacciona con los electrones atómicos cediéndoles parte de su energía, modificando su estructura electrónica, produciendo excitación, ionización, o disociación.

- **Colisión radiativa**

*Bremsstrahlung (de Bremsung = frenado y Strahlung = radiación)*

Cuando una partícula cargada pasa cerca de un núcleo atómico puede sufrir una desaceleración o frenado debido a la interacción eléctrica entre cargas de distinto signo, desviándola de su trayectoria. Como consecuencia, la partícula cargada emite ondas electromagnéticas (fotón) con energía igual a su pérdida de energía cinética.

*Cherenkov*

Se produce por el paso de una partícula cargada en un determinado medio, a velocidades superiores a la velocidad de fase de la luz en ese medio, emitiendo una onda electromagnética con longitudes de onda superiores a las bandas de absorción ultravioleta del medio.

- **Interacción nuclear**

Las partículas también pueden sufrir colisiones con los núcleos atómicos, produciendo reacciones nucleares, pero estos procesos son relativamente menos probables y en consecuencia, no se suelen considerar en los procesos de interacción.

Sin embargo, para el caso particular de los haces de protones o deuterones, y en el régimen de energías que nos concierne, dado el vacío relativo existente en el interior del átomo, la pérdida de energía por emisión de radiación electromagnética, tanto Bremsstrahlung o Cherenkov, así como de interacción nuclear, son despreciables. Por lo tanto, el proceso predominante es la interacción Coulombiana, proceso debido a las fuerzas eléctricas producidas entre la partícula incidente y el medio absorbente.

El módulo de la fuerza Coulombiana sobre un electrón está dada por la expresión:

$$F = k \frac{ze^2}{r^2} \quad (2.1)$$

donde  $ze$  es la carga de la partícula,  $k$  es una constante que depende de las unidades y  $r$  es la distancia que separa a las cargas.

La acción de esta fuerza sobre un electrón ligado, durante un período de tiempo, tiene como consecuencia la transferencia de energía de la partícula al electrón unido al átomo del material. Puesto que un electrón ligado está en un estado cuantizado, el resultado del paso de la partícula cargada puede resultar en la ionización o excitación del electrón, tal como se esquematiza en la figura 2.1.

La ionización se produce si en el choque de la partícula con los electrones corticales atómicos, la energía transferida es superior a la energía de enlace del electrón colisionado, éste es arrancado de su órbita y abandona el átomo. En consecuencia se crea

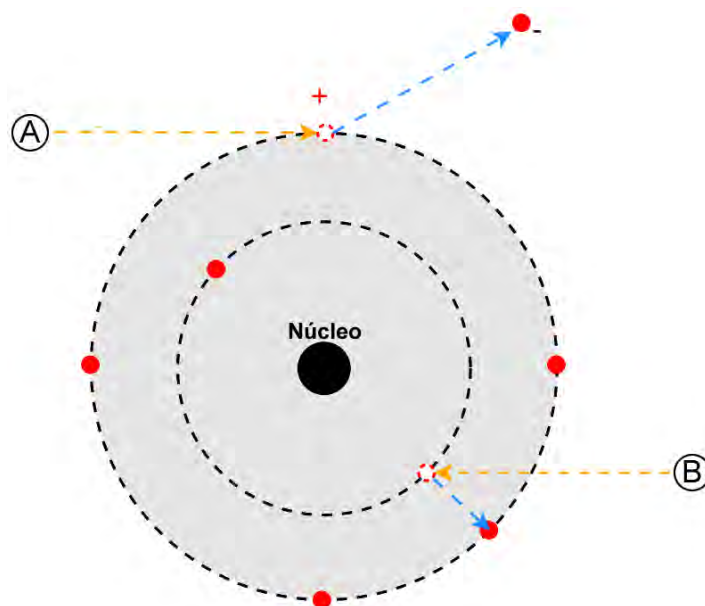


Figura 2.1: Representación gráfica del proceso de ionización (A) y excitación (B).

un par de iones: uno negativo, el electrón que ha sido arrancado; y otro positivo, el átomo que ha perdido ese electrón. A lo largo de la trayectoria de la partícula y hasta una cierta distancia de la misma, se crea un cierto número de pares ión-electrón, que en condiciones normales tenderán a la recombinación, restableciéndose la neutralidad eléctrica del medio absorbente.

Por otro lado, la excitación tiene lugar cuando los electrones corticales de los átomos son arrancados de sus órbitas a transiciones a niveles de energía más alta (órbitas más externas), pero siguen ligados a los mismos átomos. Posteriormente, los átomos se desexcitan espontáneamente y los electrones vuelven a saltar a niveles más bajos de energía emitiendo un fotón, y volviendo a una situación de estabilidad semejante a la inicial.

### 2.1.1. Poder de frenado

Cuando una partícula cargada atraviesa un medio material, va perdiendo su energía en las sucesivas colisiones, principalmente en procesos de ionización y excitación de los

átomos del medio. Si la energía de la partícula es mucho mayor que las energías medias de ionización y excitación del medio, el decremento energético por colisión supone tan sólo una fracción muy pequeña de la energía cinética de la partícula, en especial en el caso de partículas pesadas. Dada la gran densidad electrónica en la materia, se puede considerar como prácticamente continua la pérdida de energía. Una magnitud importante en la descripción cuantitativa de la pérdida de energía, es el poder de frenado  $S(E)$ , que se define como la cantidad de energía depositada por una partícula cargada en un medio material por unidad de longitud:

$$S(E) = -\frac{dE}{dx} \quad (2.2)$$

siendo  $dE$  la pérdida de energía que experimenta la partícula de energía  $E$  al recorrer una distancia  $dx$  en el medio.

Al graficar el poder de frenado en función de la trayectoria de la partícula a lo largo del material, se obtendrá lo que se conoce como curva de Bragg. Esta curva alcanza un máximo conocido como pico de Bragg a una distancia de penetración que depende de la energía cinética original de la partícula.

Para el caso particular de los blancos de carbono, se simuló la interacción de deuterones de 1.50 MeV de energía inicial sobre 30  $\mu\text{m}$  de carbono (densidad teórica del grafito: 2.26 g/cm<sup>3</sup>), con el código Monte Carlo SRIM (Stopping and Range of Ions in Matter) [90]. Como se puede ver en la figura 2.2, el incremento del poder de frenado aumenta hasta un máximo, que en este caso está aproximadamente a 23.5  $\mu\text{m}$  del material. Luego, cerca del final de la trayectoria, la curva cae rápidamente.

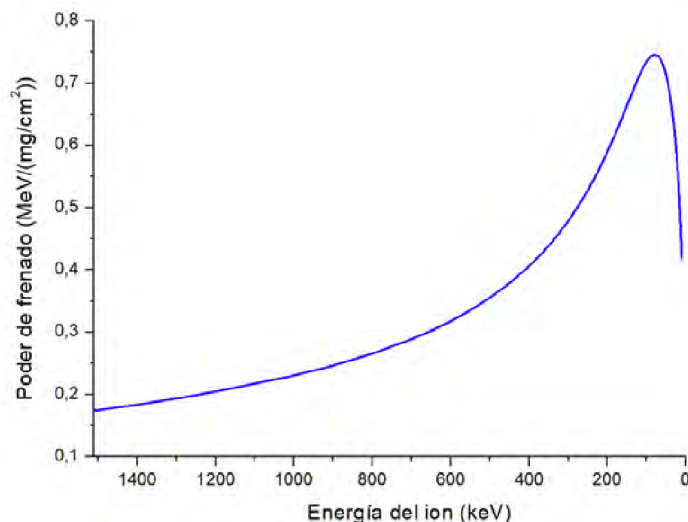


Figura 2.2: Poder de frenado para un proyectil de  $d^+$  con 1.50 MeV de energía inicial en carbono.

### 2.1.2. Alcance

Se define el alcance de una partícula cargada en interacción con un medio material, como la máxima distancia de penetración en el medio absorbente. En el caso de las partículas pesadas, el alcance coincide con la longitud de la trayectoria, ya que ésta es prácticamente rectilínea [46, 82]. Si se considera un gran número de partículas cargadas, el concepto de alcance presenta ciertas dificultades para su definición. Si las interacciones de todas las partículas de un haz colimado (trayectorias paralelas para todas las partículas) fueran idénticas, todas las partículas tendrían la misma penetración. Sin embargo, como cada colisión es independiente de las restantes, las pérdidas de energía sufridas presentan fluctuaciones estadísticas, de esta distribución surge el término de alcance medio o rango  $R$ , definido de modo tal que la longitud de la trayectoria de la mitad de las partículas es mayor que él y la otra mitad es menor. De esta forma, se podrá definir una distribución de partículas alrededor de una posición media con una desviación determinada, denominada dispersión longitudinal.

Éste es un concepto de gran utilidad para el estudio de haces de partículas cargadas que tienen un alcance bien definido en la materia ya que pierden energía en interaccio-

nes sucesivas. El número necesario de interacciones para detener las partículas depende, en un determinado material, de la energía inicial.

### 2.1.3. Energía depositada

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

$$P = E.i \quad (2.3)$$

siendo  $P$  la potencia depositada en el blanco por un haz de partículas cargadas de corriente  $i$  medida en mA con energía  $E$  expresada en keV. Bajo este sistema de unidades, la potencia queda expresada en Watts o J/s [82].

En tal sentido, para conocer la densidad de potencia ( $\varepsilon$ ) a drenar por el sistema de refrigeración, debemos conocer el área transversal del haz incidente  $A$ , o bien, la densidad de corriente. En tal sentido, la expresión 2.3, queda definida como:

$$\varepsilon = \frac{E.i}{A} \quad (2.4)$$

### 2.1.4. Efectos de la irradiación

En este apartado se expondrán los mecanismos básicos de producción de defectos mediante irradiación, con el fin de aclarar algunos aspectos que se expondrán en los siguientes capítulos.

Cuando la radiación interactúa con la materia, la estructura electrónica y atómica se ven afectadas. Los procesos que dan lugar a daño detectable en superficies son sputtering (remoción de átomos del sustrato), swelling (hinchamiento de la superficie),

y blistering (ampollado). Estos procesos tienen sus orígenes en la creación de desplazamientos y vacancias, en la irradiación con iones, y en la ruptura subsuperficial del material en el interior del sólido.

La irradiación de materiales cristalinos con partículas cargadas produce un daño al material a través del desplazamiento de átomos de sus sitios originales [85]. Un ion de  $d^+$ , por ejemplo, al penetrar en un material, interactúa con los átomos del mismo mediante colisiones causando el desplazamiento de los mismos. La máxima energía transferida ( $E_{(max)}$ ) en esta colisión está dada por:

$$E_{(max)} = \frac{4m_1m_2}{(m_1 + m_2)^2} E_p \quad (2.5)$$

donde  $m_1$  y  $m_2$  son las masas del proyectil y del átomo desplazado respectivamente, y  $E_p$  es la energía inicial de la partícula.

Tal como se ha mencionado previamente, una partícula con una determinada energía inicial  $E$  puede viajar aproximadamente en una trayectoria recta hasta detenerse, sin embargo, ocasionalmente puede impactar fuertemente con uno o varios átomos de la red del material irradiado [21]. Un átomo que es desplazado de su posición original por algún tipo de radiación para posicionarse en un sitio intersticial de la red, es conocido como PKA (Primary Knock-on atom). Este proceso se conoce como la producción de un par de Frenkel, en donde se crea una vacancia y un átomo intersticial, tal como indica la figura 2.3.a. Los desplazamientos atómicos primarios, pueden generar una segunda colisión con otro átomo de la red, produciendo otros desplazamientos de átomos en un efecto de cascada. Los átomos desplazados por los PKA se denominan SKA (Secondary Knock-on Atom) [4]. El número total de átomos desplazados dependerá de la energía del PKA, que a su vez es una función de la energía de la partícula incidente.

La presencia de estas vacancias y átomos intersticiales dan inicio a la formación de una nueva serie de procesos tal como se puede ver en la figura 2.3.b. Sin embargo, no todos los átomos permanecen desplazados y la temperatura de irradiación tiene una influencia significativa en el destino de los átomos desplazados y de las vacancias en la red del material (2.3b (1)). En base a esto, puede ocurrir que un átomo intersticial y una vacancia se encuentren, dando como resultado la aniquilación de ambos, tal cual indica la figura 2.3.b (2). Por otro lado, dos átomos intersticiales así como dos vacancias pueden agruparse (2.3.b (3 y 4)) pudiendo en algunos casos formar un conjunto de átomos intersticiales o un aglomerado de vacancias (void) tal como muestra la figura 2.3.b (5 y 6). Otro de los mecanismos descritos implica la aniquilación de las vacancias así como la segregación de átomos intersticiales, dada su migración a los borde de grano (2.3.b (7)) [85].

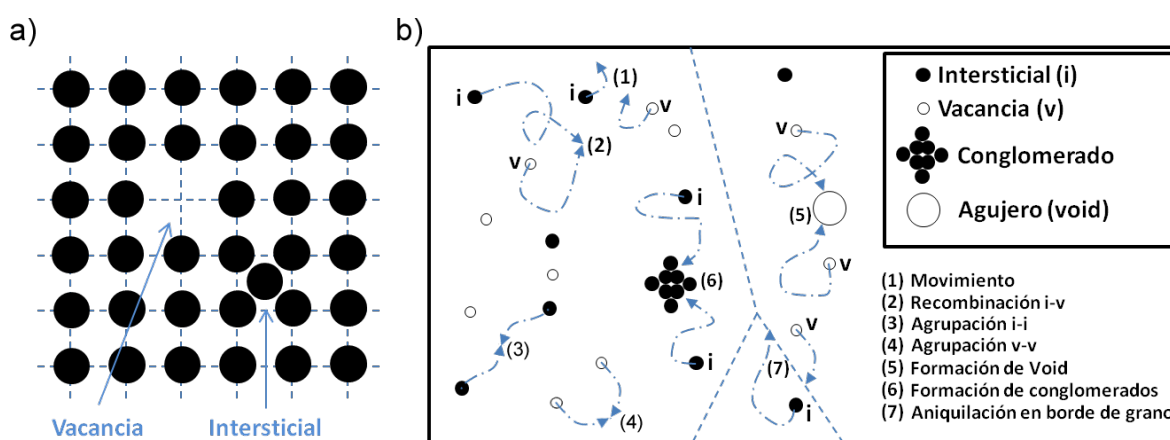


Figura 2.3: Mecanismos de formación y aniquilación de vacancias, y átomos intersticiales [85].

Por otro lado, la partícula incidente en algún momento perderá su energía cinética, implantándose en el material. En este caso, puede quedar como un átomo intersticial o caer en una vacancia o en un aglomerado de vacancias. A partir de ese momento, si el proyectil corresponde a un ion de una molécula gaseosa no soluble (He) o parcialmente soluble ( $H_2$ ,  $D_2$ ), su acumulación y recombinación en los huecos resultará en un nuevo

fenómeno del daño por radiación, denominado daño por hidrógeno o ampollamiento (blistering). Si estas ampollas crecen o difunden hasta la superficie puede producirse la rotura de las mismas, generando un proceso de erosión de las superficies expuestas a la irradiación [2, 36, 85].

---

## Capítulo 3

# Diseño conceptual de blancos de carbono como fuentes de producción de neutrones

Como se ha mencionado anteriormente, el diseño de blancos para la producción de neutrones inducidos por reacciones nucleares, conlleva una serie de consideraciones especiales en la selección de los materiales y los procesos de fabricación, debido a que estos inciden directamente en el desempeño final del dispositivo. La elección de estas variables, influirá directamente en la tasa de producción de neutrones, la transferencia de calor, así como la vida útil del blanco debido al daño por radiación e hidrógeno.

En este capítulo se presentará el diseño conceptual de los blancos de carbono, describiendo algunos de los desafíos enfrentados.

### 3.1. Acelerador electrostático de alta corriente

El proyecto en donde se encuadra este trabajo forma parte del desarrollo y construcción de un acelerador electrostático cuadrupolar [15, 49, 51]. La máquina prototipo está siendo diseñada y construida en la sala C del Laboratorio TANDAR del Centro Atómico Constituyentes (CAC), bajo un concepto de estructura modular tipo tandem con un terminal a 720 kV para el prototipo de escala más pequeño y 1.5 MV combinado con una cadena de cuadrupolos electrostáticos para la versión final (figura 3.2), la cual

se espera sea emplazada en el Laboratorio de Desarrollo de Aceleradores (LDA) del CAC.



Figura 3.1: Esquema del acelerador en su versión final, con una fuente de iones en el domo a 1.5 MV combinada con una cadena de cuadrupolos electrostáticos.

Se busca que la máquina sea capaz de entregar un haz intenso de 1.5 MeV de deuterones y hasta 30 mA de corriente, con la idea de maximizar la producción de neutrones a través de las reacciones  $^{12}\text{C}(\text{d},\text{n})^{13}\text{N}$  y  $^{13}\text{C}(\text{d},\text{n})^{14}\text{N}$ , para poner a punto los diferentes aspectos del acelerador y para realizar el tratamiento, respectivamente. De esta forma, nos encontramos ante el desafío del diseño y fabricación de un blanco capaz de resistir las sollicitaciones termomecánicas, así como también el daño por radiación. En base a esto, el diseño del blanco queda determinado por las condiciones a las cuales serán sometidos los materiales, siendo el desafío maximizar la vida útil del sistema antes de perder su rendimiento.

### 3.1.1. Condiciones de operación tenidas en cuenta en el diseño del blanco

#### Haz de deuterones

Particularmente, se requiere que un haz de deuterones ( $d^+$ ) impacte sobre un material al que llamaremos blanco, en donde tendrá lugar la reacción nuclear, el cual debe mantenerse estable bajo las condiciones de vacío y temperatura de operación del acelerador. La concepción de esta idea se puede apreciar en la figura 3.2, donde se muestra la última etapa de aceleración y conformación de un haz de deuterones que hará impacto sobre el blanco de producción de neutrones.

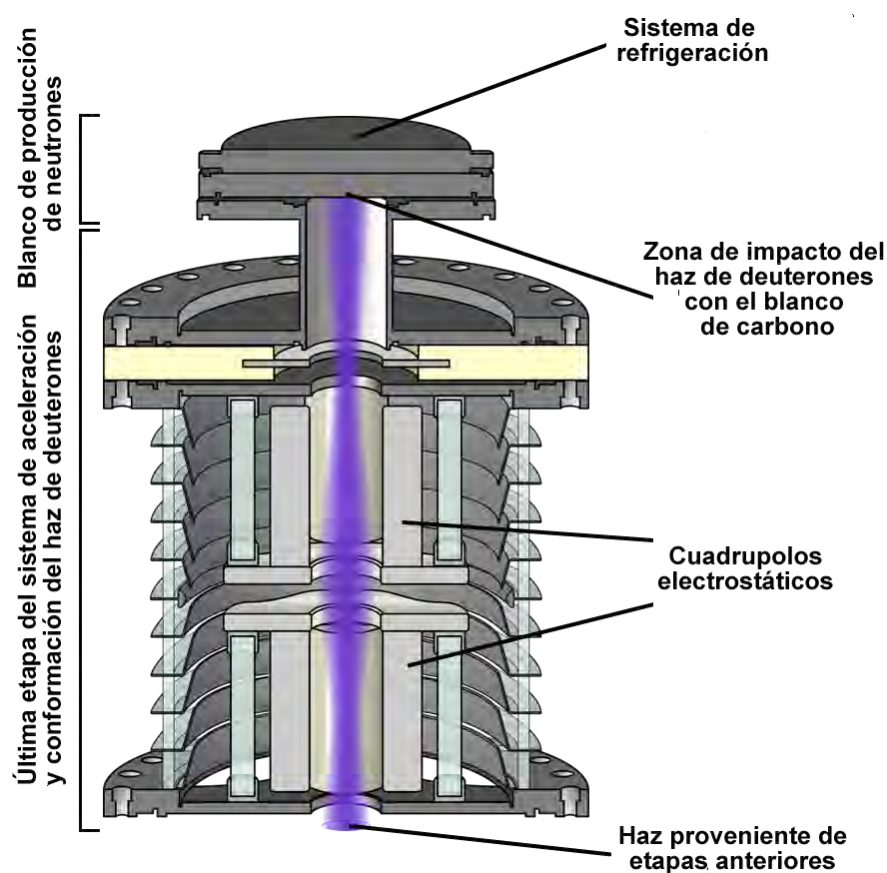


Figura 3.2: Esquema de la etapa final del sistema de aceleración y conformación del haz de deuterones sobre el blanco de producción de neutrones.

Con el fin de resguardar al sistema de refrigeración del daño por radiación, en el presente trabajo se ha considerado el caso en que todos los iones del haz de deuterio impacten y se frenen dentro del blanco de carbono, impidiendo que atraviesen el espesor del material blanco. En las mediciones que involucran blancos sólidos, cuando el haz se detiene en el material, el mismo se considera como un blanco grueso (thick target). Para cumplir con este requerimiento, se estimó el espesor mínimo que deberían tener los blancos de carbono, para lo cual se tuvo en cuenta el poder de frenado visto en la sección 2.1.1 y el cálculo del rango del haz de deuterones en el carbono.

En la figura 3.3, se presenta la simulación de la distribución iónica llevada a cabo mediante SRIM [90], donde un haz monoenergético de deuterones de energía  $E_d = 1.50$  MeV impacta sobre un blanco ideal de carbono. En esta figura podemos ver que la distancia de penetración máxima del haz es de  $25.5 \mu\text{m}$ , con un rango proyectado ( $R_p$ ) de  $23.5 \mu\text{m}$ .

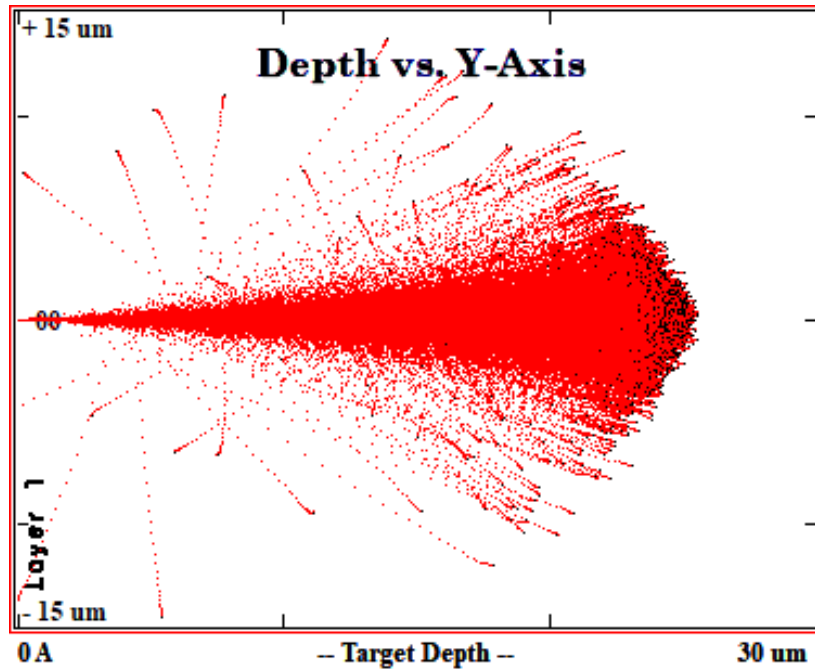


Figura 3.3: Distribución iónica de un haz de  $d^+$  de 1.50 MeV de energía inicial que impacta sobre un blanco ideal de carbono.

Debido a que se pretende que todo el haz de deuterones se frene dentro del blanco de carbono, se debe realizar un estudio detallado del daño por radiación producido por la incidencia del haz en el material, con el fin de maximizar la vida útil del sistema mediante la adecuada selección de los materiales y las distintas variables del proceso de fabricación, de modo que garanticen la estabilidad del blanco frente al daño por radiación y el correcto desempeño del sistema.

### **Sistema de refrigeración**

Por otro lado, la energía depositada por haz incidente deberá ser drenada de manera eficiente, con el fin de lograr que la temperatura de operación del blanco no exceda la máxima admisible. Para el caso particular de los blancos de carbono, dicha temperatura no está limitada por la resistencia térmica del material, ni su resistencia al shock térmico, debido a que el coeficiente de expansión térmica es más bajo que el de los materiales metálicos y tiene una buena conductividad térmica. Por lo cual, la máxima temperatura de operación del acelerador dependerá principalmente de la resistencia térmica de los sellos mecánicos de la brida a los tubos de aceleración.

El cálculo y diseño del sistema de refrigeración ha sido desarrollado por L. Gagetti et al. [31, 32] en el contexto de su tesis doctoral.

El diseño del sistema de refrigeración propuesto se basa en un sistema de microcanales paralelos, por los cuales circulará agua desionizada. Las dimensiones de los microcanales, así como el flujo de agua, apuntan a maximizar el drenaje de potencia, dada la energía y la corriente del haz. Esto implica que se debe garantizar la continuidad en lo que respecta a la unión de los materiales del blanco y del sistema de refrigeración, con el objetivo de optimizar la transferencia de calor en dichas interfaces.

### 3.2. El blanco de producción de neutrones

Como se señaló en la sección 1.2 del capítulo introductorio, diferentes reacciones fueron estudiadas para su aplicación como fuente de neutrones para BNCT basado en aceleradores. Entre las reacciones inducidas por deuterones de baja energía, la reacción  $^{13}\text{C}(d,n)^{14}\text{N}$  es una de las más interesantes para AB-BNCT debido al rendimiento relativamente grande de neutrones y a las propiedades favorables del carbono [7, 11].

La reacción  $^{13}\text{C}(d,n)^{14}\text{N}$  es exotérmica y presenta una sección eficaz relativamente grande de aproximadamente 0.4 barns a  $E_d = 1.5$  MeV, con un valor de Q positivo ( $Q = 5.326$  MeV) [17, 18]. En la figura 3.4 se comparan las funciones de excitación de las reacciones  $^{13}\text{C}(d,n)$  y  $^{12}\text{C}(d,n)$  [10, 29], observándose claramente que la reacción sobre  $^{13}\text{C}$  es más productiva que la de  $^{12}\text{C}$ . Posicionando al  $^{13}\text{C}$  como uno de los materiales más adecuados para su uso como fuente de producción de neutrones para AB-BNCT.

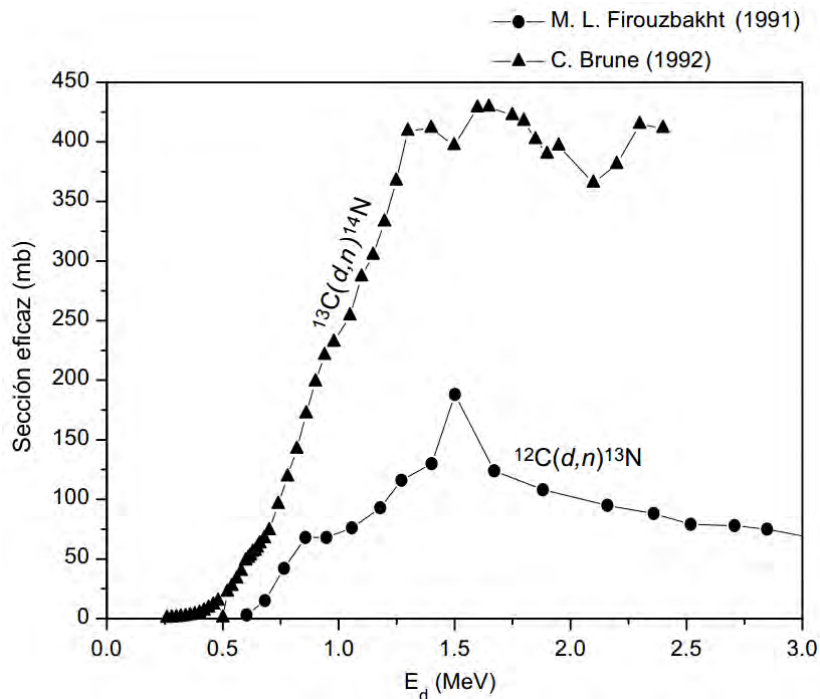


Figura 3.4: Secciones eficaces de las reacciones  $^{13}\text{C}(d,n)^{14}\text{N}$  y  $^{12}\text{C}(d,n)^{13}\text{N}$  en función de la energía del deuterón.

Hasta el momento, la información disponible en la literatura sobre la tecnología de blancos gruesos de  $^{13}\text{C}$  como fuente de producción de neutrones basados en aceleradores es muy escasa, debido a que sólo un grupo de investigación en la ciudad de Novosibirsk, Rusia, ha realizado algunas publicaciones en este tema [1, 26, 48, 56, 75].

Asimismo, sólo hay una publicación de los espectros neutrónicos, hallados en forma experimental, de las reacciones  $^{12}\text{C}(\text{d},\text{n})^{13}\text{N}$  y  $^{13}\text{C}(\text{d},\text{n})^{14}\text{N}$  con un haz de deuterones de 1.5 MeV, la cual fue realizada por Colonna et al. [17]; sin embargo los blancos utilizados en estos experimentos no eran blancos gruesos autoportantes puramente de carbono.

Por lo cual, esto también ha sido una motivación extra para la realización de este trabajo, debido a presentarse como un gran desafío a superar.

---

# Capítulo 4

## El proceso de fabricación de los blancos de carbono

El objetivo principal de este trabajo consiste en la obtención de blancos de carbono, y en particular de  $^{13}\text{C}$ , los cuales deben ser capaces de soportar las grandes solicitaciones termomecánicas y de daño por radiación inducidas por el haz de deuterones. Con el fin de obtener las mejores condiciones experimentales que garanticen mantener la estabilidad del blanco durante la irradiación y maximizar la vida útil del mismo, es necesario conocer y entender las técnicas de fabricación, así como también las variables del proceso.

En el presente capítulo se detallarán las distintas etapas del método de fabricación de los blancos gruesos de carbono, y los desafíos encontrados en cada una de ellas.

### 4.1. El método de fabricación de blancos gruesos de carbono

Como ya se ha mencionado anteriormente, la reacción nuclear  $^{13}\text{C}(\text{d},\text{n})^{14}\text{N}$  es una de las más favorables para su aplicación en BNCT. Por este motivo, y con el fin de obtener un blanco de carbono lo más puro posible, que permita generar espectros neutrónicos “limpios” con distribuciones energéticas más concentradas en el rango epitérmico a la salida del dispositivo de producción; se realizó una búsqueda de los materiales de partida más puros de  $^{13}\text{C}$  disponibles en el mercado internacional, encontrando que el

de mayor pureza es el polvo fabricado por Cambridge Isotope Laboratories, Inc (CIL), codificado como CLM-402: Carbon (amorphus)  $^{13}\text{C}$ , 99% (97% pure).

Por otro lado, se indagó sobre la fabricación de blancos gruesos de  $^{13}\text{C}$ , pero debido a la poca información bibliográfica encontrada al respecto [1, 56, 75, 88], se realizó una búsqueda más amplia sobre los distintos métodos de fabricación de productos de carbono natural a partir de polvo como material precursor [3, 22, 35, 64, 73]. Teniendo en cuenta los requerimientos mínimos de espesor, calculados en función del poder de frenado y el rango del haz de deuterones incidente en los blancos de carbono, como así también de los requerimientos de acople con el sistema de refrigeración.

Por otra parte, la técnica empleada para su fabricación, debe minimizar las pérdidas de material durante el proceso de fabricación, debido a que por el costo del producto en sí y los gastos de importación del polvo de  $^{13}\text{C}$  comprado en CIL, se debe elegir un proceso en el que se optimice la utilización del material, minimizando las posibles pérdidas ocurridas durante la fabricación.

El método seleccionado para la fabricación de los blancos de carbono que cumple con todos los requisitos anteriores, consta de varias etapas consecutivas, cada una de las cuales presenta algunas variables a considerar:

- **Preparación del polvo**

Para esto se debe tener en cuenta el tipo de morfología de las partículas de polvo y la distribución de tamaño de partículas.

- **Mezcla**

En esta etapa se debe definir el tipo y porcentaje de aditivo denominado binder, el cual actúa como ligante, así como también la temperatura a la cual se llevará a cabo este proceso.

- **Conformado**

Con el objetivo de minimizar la pérdida de material y poder fabricar varias muestras de laboratorio, se encontró que para este caso, el mejor proceso era el de compactación por prensado. Teniendo en mente las dimensiones de las piezas que se desean preparar y las características del polvo, se deben definir las siguientes condiciones experimentales: presión de compactación y cantidad de material a emplear.

- **Carbonización**

En este proceso se deben definir las temperaturas y tiempos empleados, al igual que las velocidades de calentamiento y enfriamiento. Siendo crítica la temperatura de descomposición del binder, así como también el tipo de gas utilizado como atmósfera inerte y el caudal aplicado.

- **Grafitización**

En esta etapa se deben seleccionar las temperaturas y tiempos empleados, las velocidades de calentamiento y enfriamiento, el tipo de gas utilizado como atmósfera inerte y el caudal aplicado.

Debido a que las combinaciones de variables de cada una de estas etapas pueden llegar a ser infinitas, se fue estudiando cada una de ellas por separado, para converger en una definición de las mismas y así poder realizar la planificación de fabricación de las muestras.

#### 4.1.1. Preparación del polvo

Debido a la poca cantidad inicial y el costo del polvo de  $^{13}\text{C}$  (CLM-402), para poder analizar cómo afectan las distintas variables del proceso en el producto final, se decidió

llevar a cabo la mayoría de las pruebas iniciales con  $^{12}\text{C}$ , ya que en el grupo de trabajo se contaba con un ladrillo de 4 kg de grafito de grado nuclear.

Por tal motivo se analizó la morfología y la distribución de tamaños de partícula del polvo CLM-402 con microscopía electrónica de barrido (SEM), de manera de procesar de alguna manera una parte del ladrillo de grafito de grado nuclear, para obtener polvo puro de  $^{12}\text{C}$  con la misma morfología y tamaños de partícula que el polvo de  $^{13}\text{C}$  de CIL.

### 4.1.2. Mezcla

Se debe preparar la mezcla de polvo y binder, con el objetivo de lograr propiedades que faciliten la compactación y los posteriores procesos térmicos. Para esto se debe tener en cuenta las características del polvo (forma de la partícula, dureza, aglomeración y tamaño) y se debe seleccionar adecuadamente el aglutinante (binder) a utilizar, ya que este influye en la redistribución de las partículas, provee cohesión y aumenta la resistencia mecánica de la pieza en verde. Por otro lado, el porcentaje en peso de binder utilizado en la mezcla, es una variable importante a definir en esta etapa del proceso. Según lo hallado en la bibliografía [3, 22], indican que el porcentaje en peso de binder se encuentra usualmente entre un 25 y 30 % del total de la mezcla. Sin embargo, otros autores informan que este porcentaje puede variar entre el 20 % y el 50 %. Con el fin de poder evaluar la incidencia de esta variable en los blancos de carbono, se decidió seleccionar tres valores distintos del porcentaje de binder utilizado en la mezcla, para poder realizar un análisis comparativo.

Realizando un estudio de los distintos tipos de aditivos aglutinantes utilizados en la fabricación de productos carbonosos, uno de los binders más mencionados es la resina de fenol-formaldehído. Averiguando en distintos proveedores nacionales, y luego de varias comunicaciones, la empresa Atanor S.A. me facilitó una muestra sin cargo de 1 kg de resina líquida RL43003 (ATANOR - Código: 6786), la cual es un copolímero de fenol-formol en solución acuosa.

En base a pruebas experimentales iniciales, se observó que a temperatura ambiente el binder era muy viscoso, lo cual dificultaba el correcto mezclado con las partículas de polvo. Por lo cual era necesario calentarlo para aumentar su fluidez, y de esta manera lograr una mezcla más homogénea. La temperatura a la cual se debía realizar la preparación tenía que disminuir la viscosidad del binder, logrando una adecuada fluidez para lograr una buena homogeneidad en la mezcla con el polvo, pero al mismo tiempo tenía que estar por debajo de la temperatura de inicio de descomposición de la resina. Luego de varios ensayos, se estableció que la mejor manera de realizar esta etapa del proceso de fabricación, era calentando previamente el binder a una temperatura de 70 °C. Para este propósito se utilizó una placa calefactora MSH280-Pro de DLAB.

Por otro lado, para los valores calculados del peso de cada muestra de carbono, la masa del porcentaje de binder a agregar es tan pequeña que sería imposible generar una mezcla completamente homogénea y luego dividirla en partes iguales con exactamente la misma proporción de polvo/binder. Por tal motivo, se estableció que el método para asegurar que el porcentaje seleccionado de mezcla sea igual para cada una de las muestras, es hacerlas en forma individual.

Asimismo, todas las mezclas se prepararon bajo campana, en la sala limpia del Laboratorio de Blancos del Departamento Acelerador TANDAR, Gerencia de Investigación y Aplicaciones.

### **4.1.3. Conformado por compactación**

El método de conformado por compactación posibilita realizar la preparación de muestras no esbeltas con geometrías relativamente simples, con muy poca pérdida de material.

Se realizó una búsqueda de las distintas prensas disponibles en el CAC, con acceso libre al equipo, para poder tener la posibilidad de fabricar todas las muestras deseadas. El Laboratorio de Cerámicos perteneciente al Departamento de Combusti-

bles Nucleares (Gerencia Ciclo del Combustible Nuclear, CAC, CNEA), en el cual se realizan algunas prácticas experimentales del Instituto Sabato, cuenta con una prensa hidráulica de accionamiento manual uniaxial. Los responsables de este laboratorio me permitieron acceder libremente a este equipo, y además me prestaron algunas matrices, para poder realizar las muestras.

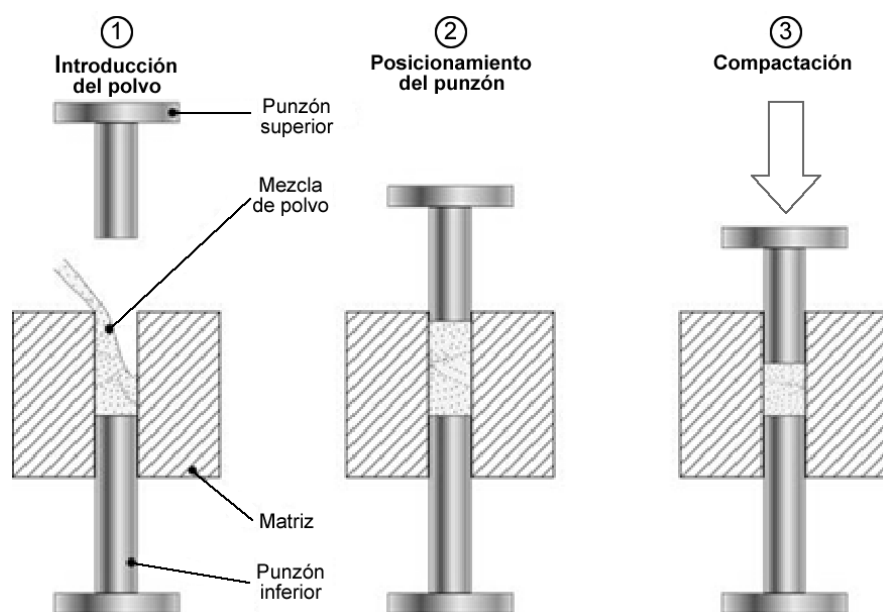


Figura 4.1: Proceso de compactación de polvos.

En el prensado uniaxial se coloca la mezcla de polvo en una matriz con la forma deseada y se le suministra una presión en una sola dirección, esta presión se aplica a través de un punzón o pistón, tal como se observa en el esquema de la figura 4.1; en el proceso de compactación los punzones proveen compresión y la matriz soporte lateral a la mezcla de polvo. En general, el resultado final será un compacto poroso, con una mayor densidad y propiedades mecánicas cuanto mayor sea la presión aplicada [62].

Durante este proceso, las partículas de polvo se alinean preferentemente con sus planos principales perpendiculares a la dirección de prensado. De este modo, se obtiene una alta conductividad eléctrica y térmica del producto final en la dirección perpendicular a la del prensado [3].

La matriz seleccionada, utilizada para conformar las muestras en forma de discos, posee un diámetro interno de 14 mm. En base a las primeras pruebas de compactación, se diseñaron y elaboraron planos en AutoCad para la fabricación de nuevas piezas accesorias, para acoplar a la matriz utilizada en la prensa de compactación, y así facilitar el proceso (figura 4.2).

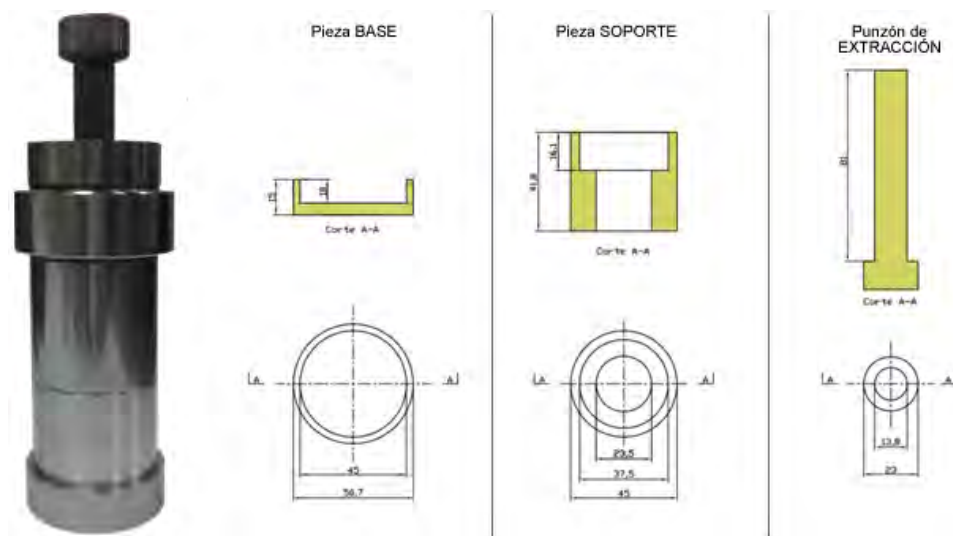


Figura 4.2: Matriz ensamblada y planos de las piezas accesorias diseñadas.

Con el objetivo de estudiar la relación entre el espesor obtenido y la presión de compactación aplicada en los blancos de carbono fabricados, se decidió seleccionar dos valores distintos de masa de mezcla de polvo a compactar y tres valores de presión de compactación aplicada.

#### 4.1.4. Carbonización

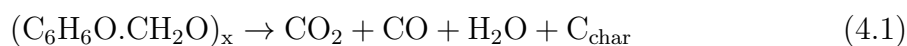
Esta operación es la más crítica en el proceso de fabricación de los blancos de carbono por varias razones. En esta etapa, las muestras compactadas se someten a diferentes cambios durante el tratamiento térmico, incluyendo la descomposición del binder en componentes volátiles y carbono sólido. Al proceso de descomposición química de la resina se lo denomina pirólisis, y al producto sólido resultante comúnmente se lo llama

coque o char [60].

El proceso de degradación de los resoles se puede dividir en tres etapas:

- Hasta 300 °C, en donde se liberan agua y monómeros que quedaron sin reaccionar.
- Entre 300 y 600°C, que corresponde a la degradación general del polímero.
- Más de 600°C, donde se forma un residuo carbonoso o “char”.

Particularmente, la degradación química del binder utilizado, puede expresarse según la siguiente reacción no balanceada:



Durante este proceso el binder pasa por su estado termoplástico y finalmente se descompone, provocando una considerable generación de gases. Cuando el binder se piroliza, se desprenden grandes cantidades de hidrógeno, lo que permite la polimerización y la reticulación dentro del aglutinante, y entre el binder y el polvo de partida. Cuando el cuerpo de carbono alcanza la temperatura final de carbonización, de 800 a 1200 °C, este proceso de reticulación hace que el carbono se endurezca. Al mismo tiempo, se produce una contracción de volumen, la cual es directamente proporcional a la cantidad de binder presente y, por lo tanto, es una función de la proporción de resina utilizada en la mezcla y también del valor de coquización del binder [22].

Estos eventos imponen ciertas limitaciones en el ciclo térmico empleado, ya que la velocidad de calentamiento debe ser lo suficientemente lenta durante la volatilización, para permitir que los gases que se desprenden salgan de la pieza compactada sin dañar la estructura y que además que no se genere una sobrepresión dentro del horno utilizado. Por este motivo, durante este proceso se debe controlar especialmente la rampa de calentamiento hasta que finalice la reacción de descomposición y volatilización de los gases generados. Luego se puede incrementar un poco la velocidad de calentamiento hasta alcanzar la temperatura máxima de carbonización.

Otra variable muy importante a tener en cuenta en esta operación es el tipo de atmósfera utilizada en el horno, la mayoría de la bibliografía consultada concuerda en que se debe introducir un caudal constante de nitrógeno de aproximadamente 0,3 - 0,5 l/min [19, 53].

Tras este proceso térmico, las muestras adquieren una mayor densidad, pero aún no poseen una estructura grafitica completa, tal como se puede observar en el esquema de la figura 4.3 [64]. En esta fase, el material se denomina carbono/grafito o carbono duro. Las piezas carbonizadas por lo general son frágiles, presentando una gran dureza y resistencia mecánica.

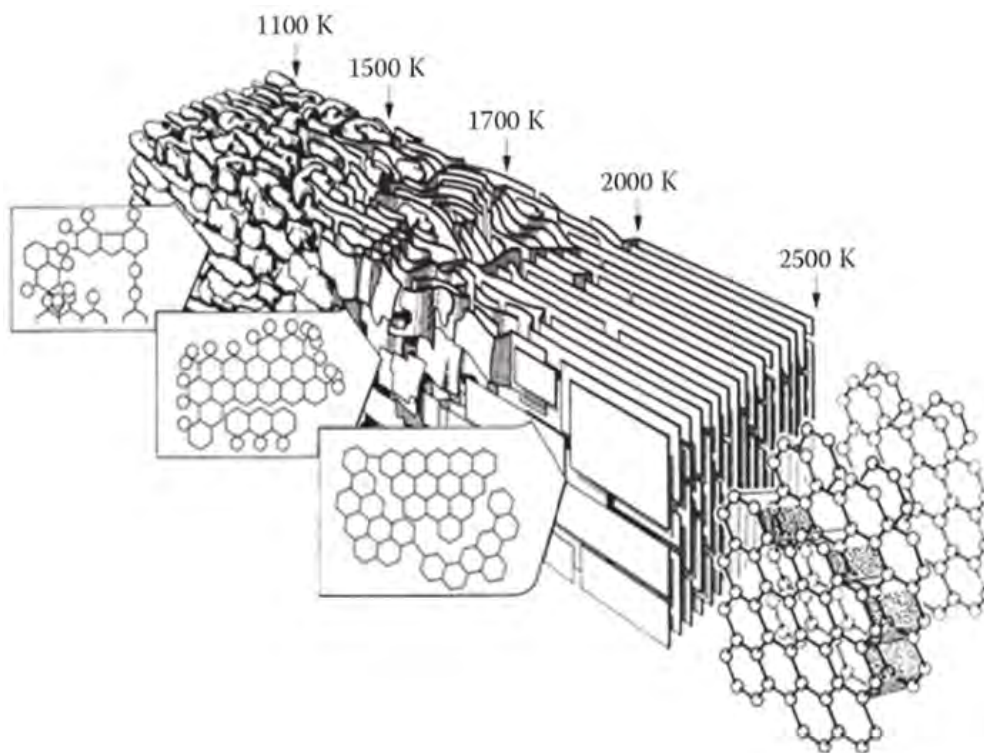


Figura 4.3: Modelo Marsh-Griffith de los cambios de ordenamiento del carbono amorfo a grafito durante el tratamiento térmico.

### Hornos para realizar la Carbonización

Los primeros ensayos de carbonización se efectuaron en un horno de la División de Difusión del Departamento de Transformaciones y Propiedades, de la Gerencia de

Materiales (figura 4.4). Con el propósito de poder analizar las rampas de calentamiento y enfriamiento del proceso térmico, se acopló al horno un controlador de temperaturas Novus N2000 y se puso en funcionamiento el sistema de adquisición de datos *Field Chart*. Posteriormente se diseñó un programa, para configurar los parámetros en el controlador de temperatura, acorde al ciclo térmico seleccionado para el proceso de carbonización.

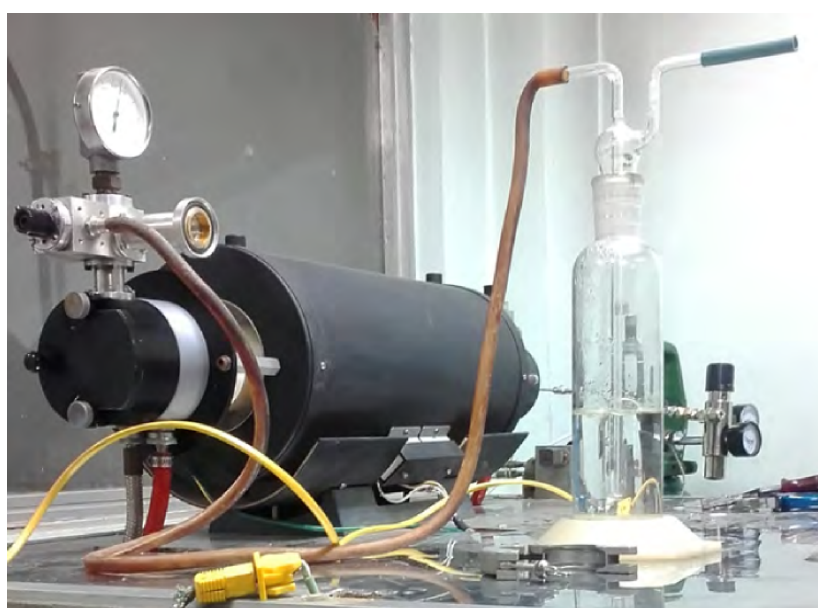


Figura 4.4: Foto del horno utilizado en los primeros ensayos de carbonización, perteneciente a la División de Difusión.

A partir de estas primeras pruebas, se pudo observar que el controlador tenía una gran variación de temperatura con respecto a la termocupla de control colocada dentro del horno, monitoreada con el sistema de adquisición de datos. Para lo cual hubo que redefinir el ciclo térmico de rampas y mesetas para realizar la carbonización de los blancos de carbono. Por otra parte, para realizar cada ciclo térmico debía contar con la presencia del responsable del sector, con lo cual se dificultaba la coordinación para llevar a cabo la carbonización de todas las muestras planificadas. Debido a estos inconvenientes, se realizó una nueva búsqueda de los hornos disponibles en el CAC, que

cumpliesen con los requerimientos técnicos de temperatura y de control de atmósfera, en los cuales poder llevar adelante la carbonización de todas las muestras compactadas.

Afortunadamente, en el Laboratorio del Departamento de Física de la Materia Condensada, perteneciente a la Gerencia de Investigación y Aplicaciones, me permitieron utilizar el horno Carbolite TZF, pudiendo operarlo personalmente, tomando todos los recaudos pertinentes. Este horno ya se encontraba calibrado, y sólo tuve que adaptar la conexión del tubo de gas, para poder acoplar el flotámetro Bruno Schillig MB 60 en la entrada del horno. En la figura 4.5 se puede ver el horno Carbolite TZF en funcionamiento, durante la realización de un ciclo térmico de carbonización.



Figura 4.5: Foto del horno Carbolite TZF, con todas las conexiones montadas.

Debido a las limitaciones de velocidad de calentamiento y enfriamiento, y la máxima temperatura permitida para alcanzar en el horno ( $T_{m\acute{a}x} = 1200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ), se diseñó un ciclo térmico contemplando los recaudos de operación del equipo, pero variando el tiempo de la meseta, entre 2 y 4 horas, luego de haber llegado a la  $T_{m\acute{a}x}$ . Como en la bibliografía no se encontraron tiempos precisos de la duración del tratamiento térmico para piezas de poco tamaño, variando el tiempo de la meseta a la temperatura

máxima del ciclo térmico, se podrá analizar el efecto de esta variable en los blancos de carbono fabricados. En la figura 4.6 se muestra el ciclo térmico correspondiente a una meseta de 4 horas a la  $T_{máx}$ . En función a la capacidad volumétrica del horno, y la homogeneidad de la temperatura, las muestras se carbonizaron en lotes de 12 unidades.

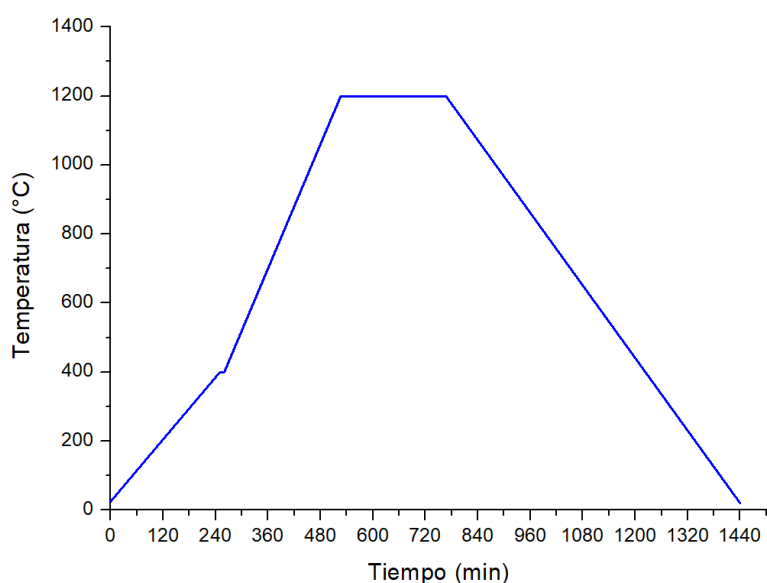


Figura 4.6: Esquema de rampas y mesetas, correspondiente al ciclo térmico de carbonización con una meseta de 4 horas a  $T_{máx} = 1200$  °C.

#### 4.1.5. Grafitización

El último paso en la fabricación es el tratamiento térmico a unos 3000 °C, que provoca la migración de los átomos de carbono, lo que permite que se produzca un gran ordenamiento o cristalización. Esta migración comienza a ser significativa alrededor de los 2200 °C, y el término grafito a menudo se aplica de forma imprecisa a los materiales calentados por encima de esta temperatura, aunque el desarrollo real de los cristales de grafito sea escaso. El objetivo del procedimiento es reducir la porosidad, incrementando la densidad y por tanto incrementar las propiedades mecánicas.

Según la mayoría de la bibliografía consultada [24] este ciclo térmico se realiza bajo una atmósfera de argón.

### Hornos para realizar la Grafitización

En función de los requerimientos técnicos de alta temperatura y control de atmósfera, se llevó adelante una exhaustiva búsqueda de los hornos disponibles en los cuales poder llevar adelante la grafitización, no sólo en el CAC, sino en todos los centros atómicos de CNEA, en otras instituciones de investigación estatales y también en establecimientos privados.

Luego de muchas averiguaciones y la ayuda de varias personas del Centro Atómico Bariloche (CAB), especialmente de Hugo Corso y Arturo Bevilacqua, se llegó a la conclusión que sólo existen dos hornos en la Argentina con las características técnicas necesarias para llevar a cabo el proceso de grafitización, uno perteneciente a la División Nuevos Materiales y Dispositivos (NuMaDi), Gerencia del Ciclo de Combustible Nuclear del CAB, y el otro a la empresa INVAP (figura 4.7). Ambos equipos son de la marca Thermal Technology LLC, los cuales trabajan con atmósfera controlada y llegan hasta 2500 °C y 2900 °C, respectivamente. Por tal motivo, me puse en contacto con el responsable por ese entonces de grupo NuMaDi, y también con los investigadores de INVAP, Rodolfo Carlevaris y Matías Marquez.



Figura 4.7: Horno Thermal Technology LLC, perteneciente a la empresa INVAP.

Lamentablemente ambos hornos estaban fuera de servicio. Sin embargo, luego de varias comunicaciones con INVAP y gracias a la excelente predisposición de parte de Matías Marquez y la empresa, existía la posibilidad de formalizar la sesión de este equipo, a modo de préstamo o donación. Ellos realizarían el trasladarlo del horno al CAB, para que luego nosotros nos encargásemos del traslado hasta el CAC.

Luego de unos meses de tratativas, se inició la logística de traslado del equipo, a cargo de INVAP. Como el horno había sido utilizado para la investigación de combustibles nucleares, se aplican las normas de seguridad radiológica del Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA) que constituyen un instrumento de consenso internacional para este fin. Según el reglamento del OIEA para el transporte seguro de materiales radiactivos, Guía de seguridad N<sup>o</sup> TS-G-1.1. Revisión 0. Viena. OIEA, 2010; en esta norma se especifica que cualquier superficie con niveles de contaminación inferiores a 0,4 Bq/cm<sup>2</sup> para emisores beta, gamma y emisores alfa de baja toxicidad, o 0,04 Bq/cm<sup>2</sup> para el resto de emisores alfa, se considera como superficie no contaminada en aplicación del Reglamento de Transporte. En el Informe Técnico (Documento N<sup>o</sup>: 0289-1ACU-EIPCN-004) *Medición de contaminación superficial e interna y tasa de dosis gamma del horno de sinterizado 0358 1000-001*, preparado por la Subgerencia de Servicios Tecnológicos de INVAP, se detectaron valores que excedían los estipulados por el OIEA, hallándose contaminadas las dos tapas internas. Desde INVAP confirmaron que no podían quitar las partes contaminadas del horno, porque no contaban con el personal, ni el equipamiento necesario para poder hacerlo, y tampoco tenían un lugar donde disponer de las partes contaminadas, en el caso que se extrajesen del horno. Por estas razones el horno no fue enviado, ni se pudo utilizar.

Simultáneamente se mantenía el contacto con el responsable del grupo NuMaDi, para intentar poner en funcionamiento el horno del CAB. Pero el equipo seguía fuera de servicio, sin las conexiones de gas y también faltaban las eléctricas.

En base a estos acontecimientos se decidió avanzar en paralelo con los distintos pasos de la fabricación, de todas las muestras planificadas, mientras se continuaba con las tratativas para intentar poner en funcionamiento el horno del CAB.

Luego de varios años, gracias al compromiso asumido por Daniel Marchi (por ese entonces Gerente del Ciclo de Combustible Nuclear) y la buena predisposición de Sebastián Ilarri, el nuevo responsable del grupo NuMaDi, se lograron realizar todas las conexiones eléctricas para poder poner en funcionamiento el horno, el cual sólo podía encenderse durante los fines de semana, por la capacidad del consumo eléctrico del CAB. Lamentablemente, al momento de encender el equipo, se encontró que el controlador de temperatura tenía la batería agotada, y se había desprogramado completamente. Nos enviaron el controlador al CAC, para ver si junto con los Ingenieros Electrónicos del grupo podríamos resetearlo, pero a pesar de muchos intentos, la única solución era enviar el controlador al fabricante en Estados Unidos, para que allá puedan resetearlo. Lo cual burocráticamente era muy complejo, ya que el controlador no pertenecía a nuestra Gerencia y tampoco se disponía de toda la documentación necesaria para poder enviarlo. Al día de hoy este horno sigue fuera de servicio.

### **Grafitización por inducción eléctrica**

Recientemente se han realizado algunas pruebas de grafitización mediante la utilización de un equipo de PVD (Physical Vapour Deposition), perteneciente a la Universidad Tecnológica Nacional de la Regional Haedo, adaptado para estos experimentos.

En este caso la grafitización se lleva a cabo aplicando los conceptos básicos del proceso Acheson, quien desarrolló por primera vez en 1895 un horno eléctrico capaz de alcanzar temperaturas cercanas a los 3000 °C [3, 73]. En este caso, dentro de una campana de vacío, el material a grafitizar se coloca sobre una placa de grafito, la cual se dispone entre dos electrodos y se conecta como resistencia en el circuito secundario de un transformador de una fuente de energía, tal como se puede ver en la figura 4.8. De es-

te modo, la temperatura de grafitización se alcanza por calentamiento de la resistencia.



Figura 4.8: Dispositivo adaptado, para realizar los ensayos de grafitización en el equipo de PVD.

Por el momento este proceso está en desarrollo, debido a que aunque se han podido ensayar un par de muestras, las cuales actualmente están siendo caracterizadas, el equipo presentó varias fallas, como por ejemplo la caída eléctrica del funcionamiento de la fuente de potencia y la fundición de un electrodo de cobre. Esto implica que se deben aplicar varias mejoras en el equipo, para poder desarrollar un proceso controlado y repetitivo.

---

# Capítulo 5

## Fabricación de blancos de carbono

En este capítulo se detallarán los parámetros de fabricación de los blancos de  $^{12}\text{C}$  y  $^{13}\text{C}$ , y se presentarán las dificultades encontradas durante el proceso.

### 5.1. Fabricación de blancos de $^{12}\text{C}$

#### 5.1.1. Preparación del polvo de $^{12}\text{C}$

Tal como se mencionó en el capítulo anterior, para analizar el efecto de las distintas variables del proceso de fabricación en el producto final, la mayoría de las pruebas se realizaron con  $^{12}\text{C}$ , ya que era el material que se tenía en mayor cantidad para elaborar muestras experimentales.

Como el material disponible de  $^{12}\text{C}$  era un ladrillo de grafito de grado nuclear, y con el objetivo de obtener un polvo con la misma morfología y distribución de tamaños de partícula que el polvo de  $^{13}\text{C}$ , se analizaron estos parámetros con SEM. En base a las micrografías obtenidas con el microscopio electrónico de barrido modelo Quanta 200 de FEI Company, tal como se observa en la figura 5.1.a, se pudo determinar que las partículas de polvo CLM-402 se encontraban en forma de escamas (flakes), con una distribución de tamaño entre 10 y  $550\ \mu\text{m}$  aproximadamente.

A partir de los resultados obtenidos, se evaluaron diferentes formas de procesar el material disponible de  $^{12}\text{C}$ , de manera de lograr la misma morfología y distribución de tamaños hallados para el polvo de  $^{13}\text{C}$ , pero sin contaminar el material. La técnica que generó los mejores resultados fue en cizallamiento manual con un bisturí quirúrgico, con

hojas N° 22 esterilizadas mediante rayos gamma. Con esta técnica se lograron procesar 250 g de polvo de  $^{12}\text{C}$  en escamas, tal como se puede ver en la 5.1.b.

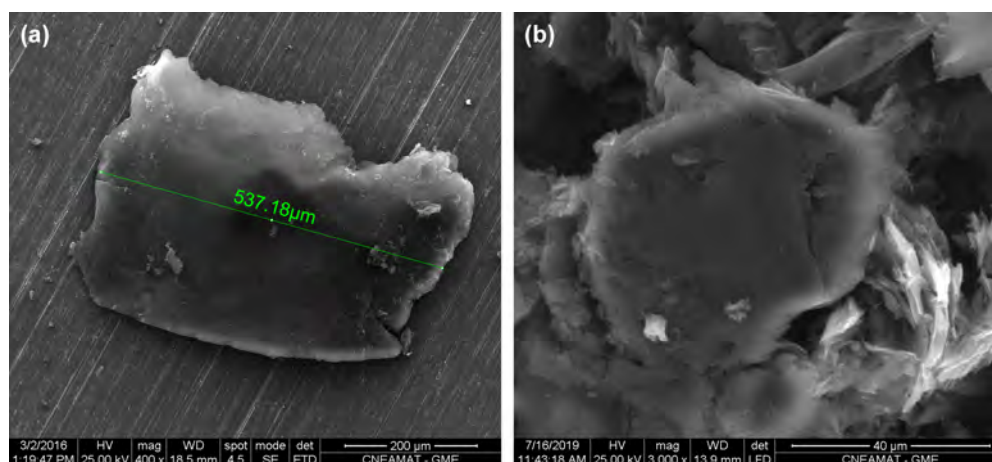


Figura 5.1: Micrográficas de los polvos de (a)  $^{13}\text{C}$  y (b)  $^{12}\text{C}$  procesado.

Para verificar que el polvo de carbono natural no se haya contaminado en el proceso, se realizó un análisis de la composición elemental (figura 5.2.a) con el espectrómetro por dispersión de energía (EDS) modelo Apollo X, de EDAX Inc., el cual está incorporado al SEM Quanta 200. También se analizó la cristalografía por difracción de rayos X (XRD), en el difractómetro Empyrean (Malvern Panalytical Ltd), con radiación de  $\text{Cu K}\alpha$  (figura 5.2.b).

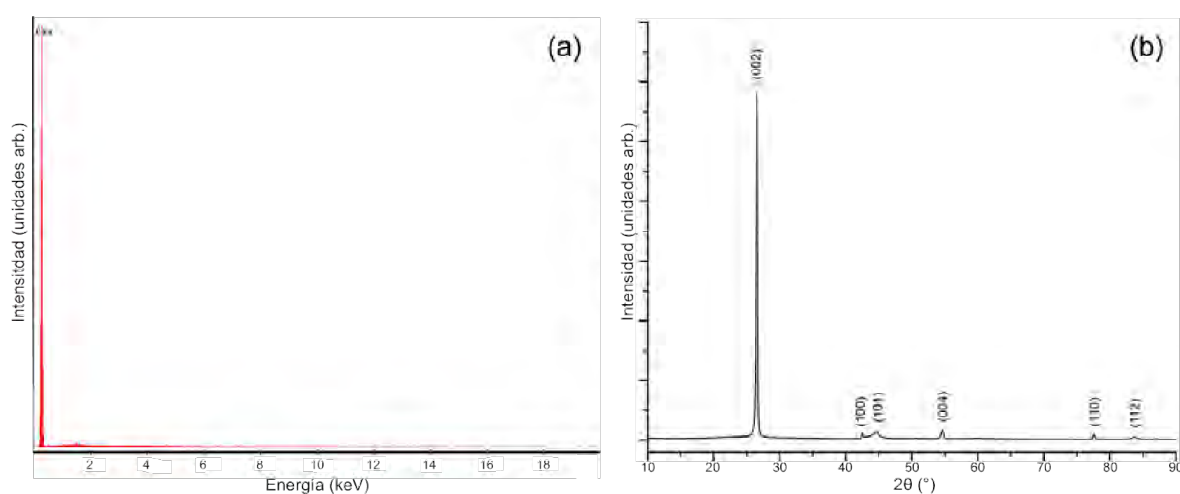


Figura 5.2: Análisis de la composición del polvo procesado de  $^{12}\text{C}$ : (a) espectro EDS, (b) difractograma XRD.

En la figura 5.2 se puede observar que para las dos técnicas de caracterización realizadas, en el polvo procesado de  $^{12}\text{C}$  sólo se detectó la presencia de carbono sin impurezas.

### 5.1.2. Planificación de fabricación de blancos de $^{12}\text{C}$

En función de llevar adelante un análisis completo de la influencia de las distintas variables de cada etapa del proceso de fabricación, y con el objetivo de poder tener disponibles varias muestras con cada configuración de variables, se planificó fabricar varias muestras de cada lote, de manera de poder irradiarlas y caracterizarlas con la distintas técnicas, teniendo ejemplares en cada una de las siguientes condiciones: carbonizadas, grafitizadas e irradiadas. En la Tabla 5.1 se detallan los distintos parámetros utilizados y la cantidad de muestras fabricadas.

Tabla 5.1: Muestras fabricadas de  $^{12}\text{C}$ , con sus respectivos parámetros de fabricación.

Masa de $^{12}\text{C}$ /mezcla (g)	0,42						0,50											
Binder (%w)	0						15						30					
Presión (MPa)	100		150		200		100		150		200		100		150		200	
Tiempo a $T_{m\acute{a}x}$ (h)	-	4	-	4	-	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4
Cantidad de muestras	2	2	2	2	2	2	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
Masa de $^{12}\text{C}$ /mezcla (g)	0,84						1,00*											
Binder (%w)	0						15						30					
Presión (MPa)	100		150		200		25		50		75		25		50		75	
Tiempo a $T_{m\acute{a}x}$ (h)	-	4	-	4	-	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4	2	4
Cantidad de muestras	2	2	2	2	2	2	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
<b>Total de muestras</b>	<b>168</b>																	

\* En el caso de las muestras de 1,00 g, con 15 y 30 %w de binder, fue imposible alcanzar las mismas presiones de compactación, por lo cual para estos casos en particular se redefinieron tres nuevos valores de presión aplicada: 25, 50 y 75 MPa.

Debido a que se planificó fabricar muchas muestras, se adquirieron tubos de ensayo descartables, para poder trasladar las mezclas preparadas en el Laboratorio de Blancos hasta la prensa de compactación situada en el Laboratorio de Cerámicos.

Por otro lado, evaluando cuál sería la mejor manera de guardar las muestras compactadas, para poder rotularlas y transportarlas de un laboratorio a otro, se encontró que la mejor opción era comprar unas placas de 24 cavidades, con un diámetro interno muy similar al de las muestras. Consultando por este producto en los proveedores más cercanos al CAC, la empresa *Aristóbulo Gómez Rupérez S.A.* realizó una donación de varias unidades, sin costo.

Como el diámetro de las muestras era casi igual al de las cavidades del portamuestra, las muestras no se movían en sentido radial, pero como la altura de la cavidad era muy superior al espesor de los blancos de carbono, era dificultoso sacar cada muestra de las cavidades del portamuestra. Para facilitar la manipulación de las muestras, se fabricaron canastitas individuales. Para hacer las manijitas de las canastitas, se cortaron con un cúter tiritas de un film polimérico, y con un sacabocados se cortaron unos círculos de un film de aluminio (alupac), los cuales servirían como base. Cada una de estas partes se limpiaron con alcohol isopropílico, y posteriormente se pegaron para obtener las canastitas individuales. La elaboración de las mismas se puede observar en la figura 5.3.



Figura 5.3: Fotos del proceso de elaboración de las canastitas individuales, para colocar las muestras de carbono en los portamuestras.

A modo de resumen, en la figura 5.4 se pueden ver algunas imágenes de las distintas etapas del proceso de fabricación de los blancos de  $^{12}\text{C}$ .

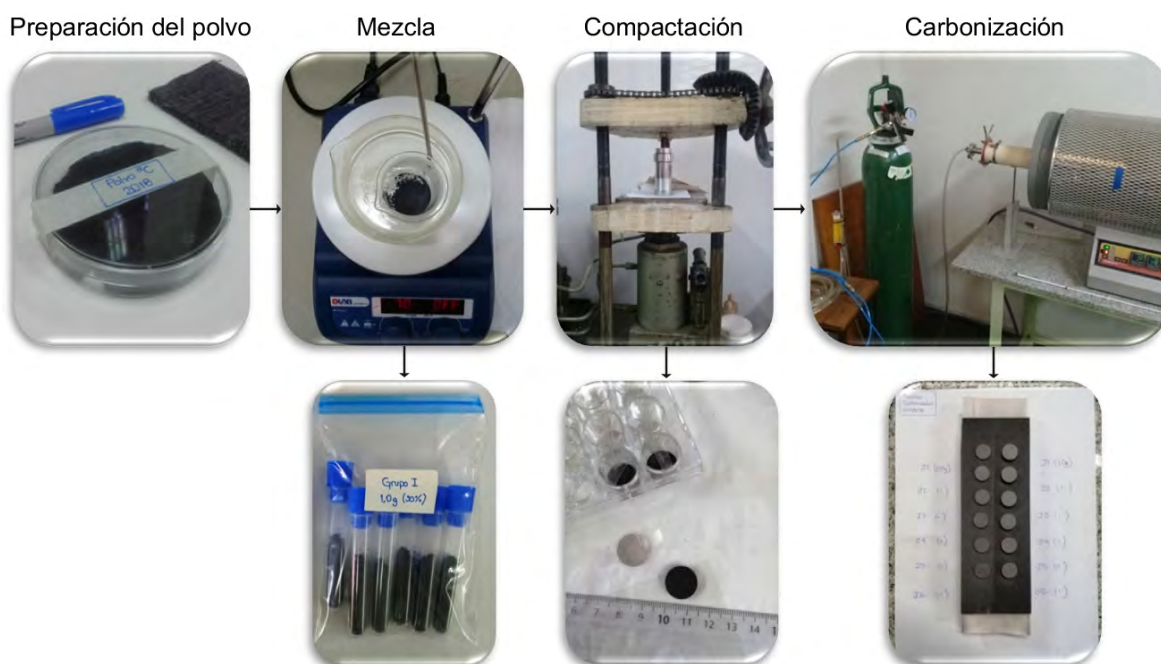


Figura 5.4: Fotos del proceso de fabricación de los blancos de  $^{12}\text{C}$ .

### 5.1.3. Planificación de la caracterización de los blancos de $^{12}\text{C}$

Asociado a las distintas etapas del proceso de fabricación de los blancos, se realizó una planificación de las distintas técnicas de caracterización que se deberían realizar al finalizar cada estadio, para poder realizar un análisis específico de cada etapa, tal como se detalla a continuación:

- **Mezcla:** masa

En esta etapa se debe pesar con una balanza analítica las masas de las materias primas por separado, es decir del polvo y del binder, como así también de la mezcla obtenida, para poder evaluar la pérdida de material debida a este proceso.

- **Compactación:** masa y volumen

Con el objetivo de evaluar la pérdida de material en esta etapa del proceso y

poder tener un valor de la masa, las dimensiones y la densidad previa al proceso de carbonización, se deben pesar las muestras compactadas y medir con un calibre el diámetro y espesor de cada una de ellas, para poder calcular la densidad alcanzada.

- **Carbonización:** masa, volumen, SEM, EDS, XRD, XRF, XPS, AES, Raman, WAXS

Al finalizar este proceso se deben pesar y medir nuevamente las muestras carbonizadas, para poder calcular la pérdida de masa, evaluando el porcentaje del residuo carbonoso que queda en la muestra luego de la descomposición química del binder. Posteriormente, con los valores obtenidos también se calculará la contracción volumétrica y la densidad. Por otro lado, se llevará a cabo un estudio completo con diversas técnicas de caracterización, para analizar las muestras obtenidas en este estado y tener resultados referenciales previos a la irradiación.

#### **5.1.4. Análisis de los parámetros del proceso de fabricación de los blancos de $^{12}\text{C}$**

Analizando el comportamiento de las muestras obtenidas según la masa y las dimensiones medidas en cada etapa del proceso, se obtuvieron los valores del porcentaje de pérdida de masa debidas a cada técnica del proceso de fabricación, la densidad en estado compactado y carbonizado, y la contracción volumétrica debida a la etapa de carbonización. En la Tabla 5.2 se detallan los resultados hallados.

En base a estos resultados de las muestras obtenidas, se pudo analizar la influencia de las distintas variables en cada etapa del proceso de fabricación.

Tabla 5.2: Muestras de  $^{12}\text{C}$ , con sus respectivos parámetros de fabricación y resultados obtenidos.

Mezcla			Compactación			Carbonización				
Binder (%w)	Masa (g)	pmp* (%)	Presión (MPa)	pmp* (%)	$\delta_{prom}$ (g/cm <sup>3</sup> )	Tiempo a $T_{m\acute{a}x}$ (h)	pmp* (%)	cvp** (%)	$\delta_{prom}$ (g/cm <sup>3</sup> )	
0	0.420	-	100	1.6	1.374	-	-	-	-	
						4	1.2	-23.84	1.102	
			150	2.9	1.395	-	-	-	-	
						4	0.8	-15.41	1.208	
			200	4.3	1.485	-	-	-	-	
						4	1.9	-14.67	1.291	
	0.840	-	100	1.8	1.347	-	-	-	-	
						4	1.1	-17.69	1.129	
			150	1.5	1.477	-	-	-	-	
						4	1.1	-14.36	1.274	
			200	1.4	1.478	-	-	-	-	
						4	0.6	-12.23	1.302	
15	0.500	3.3	100	0.5	1.324	2	8.2	1.03	1.217	
						4	8.5	2.20	1.252	
			150	0.8	1.333	2	7.4	1.20	1.240	
						4	7.6	1.88	1.265	
			200	0.8	1.348	2	7.1	1.27	1.262	
						4	8.5	1.65	1.262	
	1.000	2.3	25	0.2	1.219	2	7.1	2.31	1.154	
						4	8.5	2.44	1.149	
			50	0.1	1.266	2	7.1	2.82	1.220	
						4	8.6	2.06	1.173	
			75	0.0	1.293	2	7.1	3.11	1.246	
						4	8.5	2.06	1.203	
	30	0.500	4.9	100	0.4	1.434	2	13.5	8.20	1.364
							4	14.8	7.98	1.315
				150	0.0	1.448	2	13.3	9.08	1.381
							4	15.6	7.80	1.326
				200	1.0	1.441	2	13.6	8.11	1.369
							4	15.6	8.69	1.319
1.000		4.0	25	0.0	1.427	2	15.2	11.21	1.357	
						4	15.5	11.39	1.367	
			50	0.0	1.415	2	14.4	11.02	1.361	
						4	15.6	10.89	1.340	
			75	0.0	1.417	2	14.6	11.18	1.371	
						4	15.5	11.04	1.339	

\*pmp: pérdida de masa promedio. / \*\*cvp: contracción volumétrica promedio.

### **Mezcla**

Al aumentar el porcentaje de binder en la mezcla, aumenta el porcentaje de pérdida de masa debida a esta etapa del proceso. A causa de la viscosidad de la resina, una parte de la mezcla del binder con el polvo de carbono se pega a las paredes del vaso de precipitados en donde se realiza el proceso. Sin embargo, para todos los casos el porcentaje de pérdida de masa se mantuvo por debajo del 5%.

### **Compactación**

Analizando el porcentaje de pérdida de masa en la etapa de compactación, por el contrario que en el caso anterior, a medida que aumenta el porcentaje de binder de la mezcla, disminuye el porcentaje de pérdida de masa en esta etapa. Siendo nula para el caso de las mezclas de 1,00 g con 30% de binder. En el caso de las muestras sin binder, al no existir un medio ligante que una las partículas de polvo, un porcentaje del mismo se perdió en el mínimo juego que existe entre los punzones y el cuerpo de la matriz. Las muestras compactadas sin binder y con menor porcentaje de binder (15%) son más “delicadas” y en consecuencia más difíciles de medir, porque se desprende una mínima cantidad de material al manipularlas. Las muestras con mayor porcentaje de binder (30%) son más “robustas” y en consecuencia más fáciles de manipular y medir.

Por otro lado, en la mayoría de los casos, la presión de compactación impacta directamente en la densidad final de las muestras. Para las muestras con un 0% y un 15% de binder, a medida que aumenta la presión de compactación, aumenta la densidad de las muestras. Esto se corresponde con el comportamiento típico de la fabricación de materiales cerámicos por prensado, donde a mayor presión de compactación, mayor es la superficie de contacto entre las partículas, logrando un menor volumen y en consecuencia una mayor densidad. Sin embargo, para las muestras con un 30% de binder la influencia directa de la presión de compactación en la densidad no es tan clara. Este comportamiento puede deberse a que el binder es una resina polimérica con

una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) por debajo de la temperatura ambiente, por este motivo es posible que el binder se comporte como un elastómero, que se contraiga ante la presión aplicada durante la compactación y que al quitar la carga, vuelva a expandirse. Al ser mayor el porcentaje de binder, este comportamiento se vería más acentuado al aplicar una mayor presión de compactación, por lo cual habría un aumento de volumen de la muestra luego de dejar de aplicar el esfuerzo de compresión, y en consecuencia disminuiría la densidad. Esto se observa en los valores de densidad obtenidos en las muestras compactadas con un 30 % de binder, donde se llegó a aplicar una presión tal, en la cual el binder ya no se desplazaba entre las partículas de polvo, sino que se comprimía y amortiguaba ante la fuerza de compresión aplicada. Al dejar de aplicar la presión de compactación, el binder se volvió a expandir, aumentando el volumen y disminuyendo la densidad de la muestra. Posiblemente esta también sea la razón por la cual no se logró compactar estas muestras a mayores presiones.

### **Carbonización**

Para todos los casos con las mismas variables de fabricación, las muestras presentaron una menor densidad luego de la carbonización, en relación a su estado compactado.

Las muestras sin binder sometidas al ciclo térmico de carbonización mantuvieron casi el mismo peso, ya que no sufrían ningún tipo de descomposición. En general hay un 1 % de diferencia, debido a la pérdida de polvo por la manipulación. Lo más notorio es que estas muestras aumentaron su volumen, siendo las de menor presión de compactación las que aumentaron aún más el volumen, y en consecuencia la disminución de la densidad fue mayor. Al no tener ningún binder, en estas muestras no hay ningún medio ligante que una las partículas de polvo (es decir hay aire entre ellas), y al introducir las muestras en el horno bajo el flujo de nitrógeno, aumentó aún más el espacio libre entre partículas, por eso motivo aumentó el volumen y generó una disminución de la densidad con respecto al estado compactado.

Para el caso de las muestras con binder, el porcentaje de pérdida de masa se debe casi exclusivamente a la descomposición química del binder, ya que en este proceso aproximadamente la mitad de la masa de binder se evapora en forma gaseosa y la otra mitad se convierte en residuo carbonoso (char). Es decir, que a mayor cantidad de binder en la mezcla, será mayor la pérdida de masa y la contracción volumétrica de la muestra debida a la carbonización. En este caso, las muestras con binder respondieron perfectamente el típico proceso de fabricación de cerámicos, donde el binder actuó como el medio ligante entre las partículas de polvo, que posteriormente, al someterse al proceso de carbonización, la tensión superficial del binder al descomponerse actuó como fuerza impulsora para la formación de los puntos de contacto entre las partículas de polvo, contrayendo el volumen de las muestras. En este caso, a pesar de observarse una contracción volumétrica, al ser mayor el porcentaje de pérdida de masa producida en las muestras por la descomposición del binder, en consecuencia también se genera un decremento de la densidad en relación al estado compactado.

También fue posible notar que el porcentaje de binder utilizado en la mezcla influye directamente en la “pureza” final de las muestras y en la densidad de las mismas. Tal como era de esperarse, a medida que aumenta el contenido de binder (de 15 a 30 %), aumenta el porcentaje del residuo carbonoso que queda en las muestras (de 8 % a 18 % en promedio) luego de la descomposición química del binder, y aumenta la densidad. La diferencia de la densidad entre las muestras con 15 y 30 % de binder, se debe principalmente a que las muestras con mayor porcentaje poseen menos poros, debido a que el binder actúa como un aglutinante de las partículas de polvo, reduciendo el espacio libre entre ellas. Luego, durante la carbonización, ante la descomposición del binder el espacio entre partículas de polvo fue disminuyendo y el resto del espacio se ocupó con el char, otorgándole a estas muestras una mayor densidad.

Por otro lado, el aumento del tiempo en el cual se mantiene la meseta a la temperatura máxima aplicada en el ciclo térmico, en general produce un mayor aumento de

pérdida de masa y de contracción volumétrica, lo cual no necesariamente implica una mayor densidad, por lo expresado anteriormente.

En base a lo observado, las mejores propiedades que pueden llegar a alcanzar las muestras de polvo sin binder es en el estado compactado. Por el contrario, las muestras fabricadas con binder pueden llegar a alcanzar mejores propiedades en el estado carbonizado (o grafitizado).

## 5.2. Fabricación de los blancos de $^{13}\text{C}$

A partir de toda la experiencia adquirida en el desarrollo y fabricación de los blancos de  $^{12}\text{C}$ , y en función de los resultados preliminares encontrados en el análisis de los parámetros del proceso de fabricación, se seleccionaron las variables de fabricación para replicar en los blancos de  $^{13}\text{C}$ , descritas en la Tabla 5.3, con el objetivo de obtener blancos estables, optimizando la cantidad de polvo a emplear.

Tabla 5.3: Planificación de fabricación de muestras de  $^{13}\text{C}$ , con sus respectivos parámetros de fabricación.

Masa de $^{13}\text{C}$ /mezcla (g)	0,500		
Binder (%w)	0	15	30
Presión (MPa)	200		
Tiempo a $T_{m\acute{a}x}$ (h)	-	4	
Cantidad de muestras	4	4	4
<b>Total de muestras</b>	<b>12</b>		

Asimismo se planificó aplicar las mismas técnicas de caracterización al finalizar cada etapa del proceso de fabricación, tal como se mencionó anteriormente en la sección 5.1.3 para los blancos de  $^{12}\text{C}$ .

En principio se comenzó con la fabricación de las muestras sin binder, las cuales serían las de mayor pureza de  $^{13}\text{C}$ , ya que no tendrían el residuo carbonoso de  $^{12}\text{C}$  la

descomposición del binder. Al comenzar a pesar el polvo y colocarlo en los tubos de ensayo, se pudo observar que el polvo ocupaba un mayor volumen que el que ocupaba la misma cantidad de masa de polvo de  $^{12}\text{C}$ . Además, tal como se puede notar en la figura 5.5, a diferencia del polvo de carbono natural, el polvo de  $^{13}\text{C}$  se quedaba pegado a las paredes del tubo de ensayo.



Figura 5.5: Foto de los tubos de ensayo con la misma cantidad de masa (0.50 g) de polvo de  $^{13}\text{C}$  (izquierda) y de  $^{12}\text{C}$  (derecha).

Posteriormente se procedió a realizar la compactación del polvo de  $^{13}\text{C}$  sin binder. Al finalizar este proceso, ni bien se liberó la carga aplicada con la prensa, se pudo observar que la pastilla levantó el cuerpo de la matriz junto con el pistón superior (figura 5.6 a y b). Por otro lado, al intentar extraer la muestra, la pastilla se desgranó ni bien se la retiró del cuerpo de la matriz (figura 5.6.c). Todos estos hechos exhiben la existencia de una gran repulsión entre las partículas de polvo.

Seguidamente se intentó fabricar una muestra con 30% de binder, pero luego de compactarla y liberar la carga de la prensa, también se observó que la pastilla levantó un poco la matriz junto con el pistón superior. A pesar que en este caso se pudo extraer la muestra de la matriz, la pastilla obtenida era muy inhomogénea y se desarmó al intentar pasarla al portamuestras.

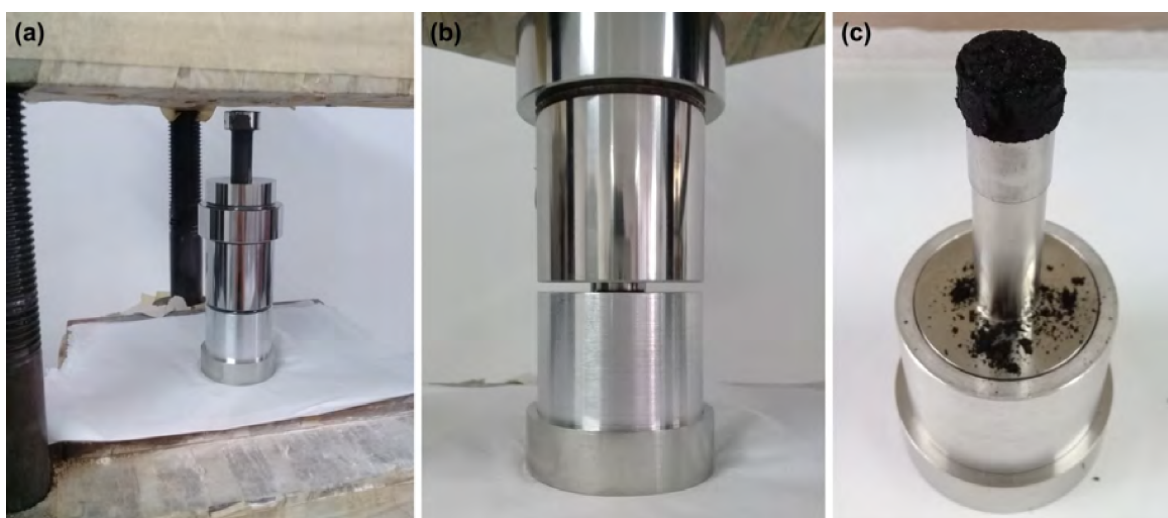


Figura 5.6: Fotos de la compactación de una muestra de polvo de  $^{13}\text{C}$  sin binder.

En base a los hechos observados, se decidió llevar a cabo un análisis aún más exhaustivo del polvo de  $^{13}\text{C}$ , para hallar características del mismo que no figuran en la hoja de datos provista por el fabricante, y de esta manera intentar explicar este comportamiento.

### 5.2.1. Análisis del polvo de $^{13}\text{C}$

En principio se realizó rápidamente un primer experimento para evaluar el comportamiento magnético del polvo de  $^{13}\text{C}$ , utilizando un imán permanente. Aproximando el imán a un tubo de ensayo, el cual contenía 0.500 g de polvo, se pudo observar que las partículas presentaban un comportamiento magnético.

Por esta razón se realizó un análisis con el magnetómetro Versalab, de la empresa Quantum Design, en el Departamento de Física de la Materia Condensada. Tal como

se puede observar en la figura 5.7, en el gráfico (a) de la magnetización en función del campo magnético, se ve claramente lo que se conoce como ciclo de histéresis de un ferromagneto. Por otro lado, en el gráfico (b) se representa la magnetización en función de la temperatura medida de dos formas distintas: la primera midiendo con un campo aplicado desde temperatura ambiente (field cooling o FC) y enfriando sin campo magnético hasta 50K, aplicando el campo magnético a 50K, y después midiendo al mismo tiempo que se calienta hasta temperatura ambiente (zero field cooling o ZFC). En este caso, el sistema muestra un comportamiento caracterizado por correlaciones ferromagnéticas. La curva ZFC da una magnetización más baja a temperaturas bajas porque el sistema se encuentra bloqueado, entonces al aplicar el campo magnético ( $H = 1000$  Oe) el sistema no puede llegar a una magnetización tan alta como la FC. Este estado bloqueado a baja temperatura y la diferencia entre las mediciones ZFC y FC, es característico de sistemas de nanopartículas.

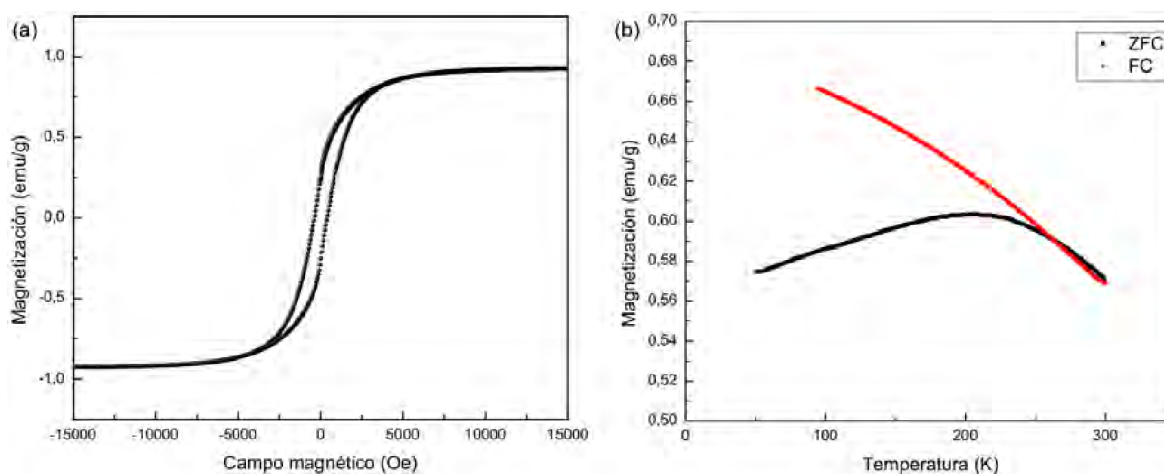


Figura 5.7: Análisis del comportamiento magnético del polvo de  $^{13}\text{C}$ : a) Magnetización vs Campo magnético y b) Magnetización vs Temperatura.

Por otro lado se analizó la estructura cristalina con difracción de rayos X (XRD), en el difractómetro Empyrean (Malvern Panalytical Ltd), con radiación de  $\text{Cu K}\alpha$ . En la figura 5.8 se pueden ver solamente algunos de los picos característicos del carbono,

con un comportamiento mucho menos cristalino que el del polvo de  $^{12}\text{C}$  analizado anteriormente (figura 5.2.b).

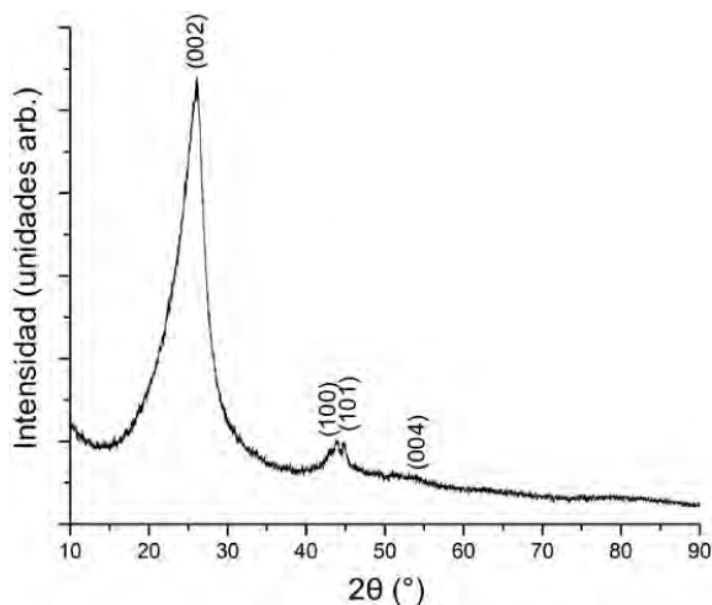


Figura 5.8: Diffractograma XRD del polvo de  $^{13}\text{C}$ .

La espectroscopia Raman proporciona información detallada sobre la estructura química, la cristalinidad y las interacciones moleculares. El espectro Raman del grafito muestra claramente dos picos distinguibles, uno en  $1580\text{ cm}^{-1}$  conocido como banda  $G$ , el cual está asociado a vibraciones de C-C dentro del plano unidas por ligaduras  $sp^2$ , y otro a aproximadamente en  $1360\text{ cm}^{-1}$  conocido como banda  $D$ , que depende de la energía de excitación del fotón, el cual sólo se activa en presencia de desorden en las estructuras gráficas [71]. El espectro Raman del carbono amorfo muestra bandas alrededor de  $1530\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$  para  $G$  y a  $1350\text{ cm}^{-1}$  para  $D$  [28, 39]. En este caso se realizó una espectroscopía Raman a temperatura ambiente en el equipo LabRAM HR Raman system (Horiba Jobin Yvon), utilizando como fuente de radiación incidente un láser de Ar con una longitud de onda de  $514,5\text{ nm}$  (verde). El espectro Raman obtenido del polvo de  $^{13}\text{C}$  se presenta en la figura 5.9. La curva fue ajustada por la suma de dos funciones gaussianas ( $D$  y  $G$ ), cuyos gráficos se incluyen en la misma figura, encon-

trando que las posiciones de los picos  $D$  y  $G$  fueron  $1362$  y  $1538\text{ cm}^{-1}$  respectivamente. Esto indica que el polvo se encuentra en estado amorfo, en concordancia con la hoja de datos del fabricante.

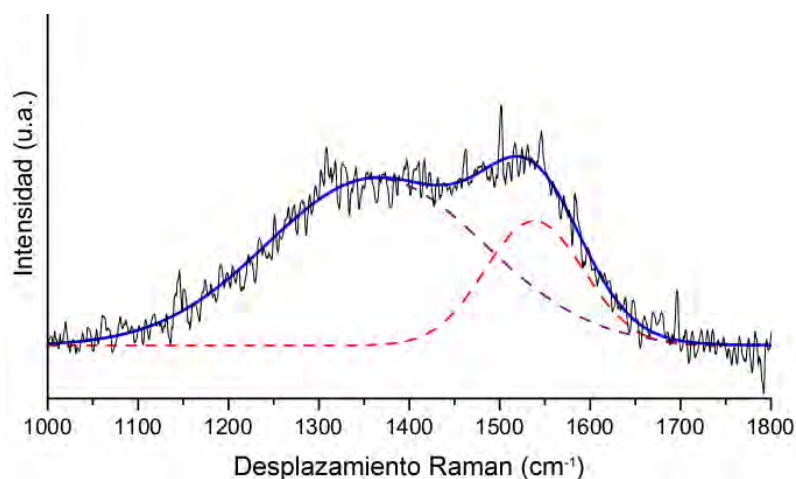


Figura 5.9: Espectro Raman del polvo de  $^{13}\text{C}$ .

Por último se realizó un estudio del polvo de  $^{13}\text{C}$  con la técnica de análisis multielemental PIXE (Particle Induced X-ray Emission), con el acelerador Tandem. Mediante esta técnica experimental se pudo detectar la presencia de impurezas de Fe y Cr, en la muestra de polvo de carbono, tal como se muestra en la figura 5.10, siendo los puntos azules correspondientes a las partículas de carbono y los más claros a las impurezas metálicas de (a) Fe y (b) Cr. En menor medida también se detectó la presencia de Ni.

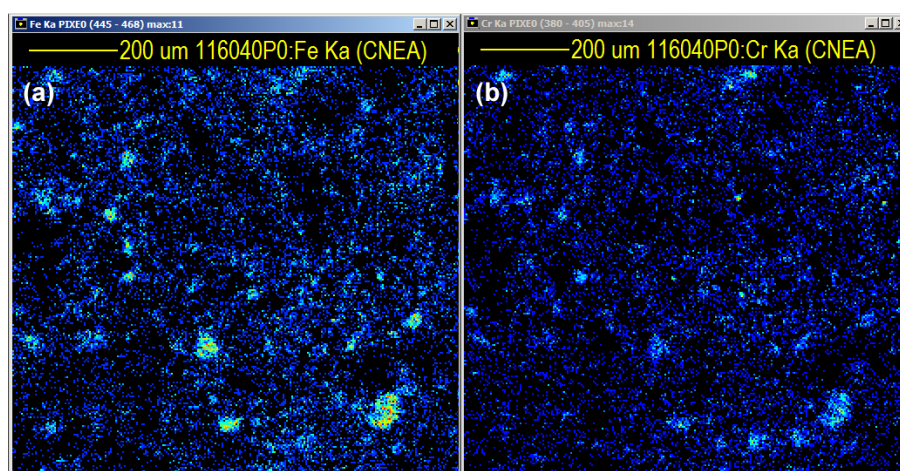


Figura 5.10: Análisis composicional PIXE del polvo de  $^{13}\text{C}$ .

En base a la caracterización realizada del polvo de  $^{13}\text{C}$ , se pudo detectar la presencia de impurezas metálicas, las cuales pueden ser las responsables del comportamiento magnético observado; pero no es posible determinar si la notoria repulsión observada entre las partículas del polvo se deba exclusivamente a la presencia de estas impurezas.

Con el objetivo de separar las impurezas del polvo de  $^{13}\text{C}$ , y poder evaluar nuevamente el comportamiento del polvo sin impurezas, se llevaron a cabo los experimentos descritos en la siguiente sección.

### 5.2.2. Separación de impurezas del polvo de $^{13}\text{C}$

En búsqueda de separar las impurezas metálicas del polvo de carbono, se aplicaron dos técnicas, una química y otra física.

#### Lixiviación

Por un lado se realizó una lixiviación del polvo de  $^{13}\text{C}$ , en la Gerencia Química del CAC. Para esto se agregaron 0,1411 g de  $^{13}\text{C}$  en una solución de 3 ml de ácido clorhídrico a una concentración del 10 %, dentro de un tubo Falcon de 15 ml. Luego se agitó manualmente el tubo, observando que el polvo se adhería de una forma extraña a las paredes del tubo. Posteriormente se dejó reposar 1 hora antes de llevar el tubo a la centrífuga Sigma 3-16P Sartorius, en la cual se centrifugó un total de 17 minutos (5 min, 5 min y 7 min) a 3500 rpm. Finalizado este proceso el polvo decantó en el fondo, pero se observaba parte del material flotando en la superficie, tal como se puede ver en la figura 5.11.a. Ni bien nos desplazamos de un laboratorio al otro, el polvo se mezcló sólo, “ensuciando” las paredes internas del tubo (figura 5.11.b). Por este motivo se decidió agregar 3 ml de HCl diluído al 35 %, luego se lo agitó manualmente y se lo colocó en un agitador (shaker), en el cual se agitó durante 44 horas. Finalizado ese tiempo, se agregó al tubo 7,5 ml de agua destilada para diluir el ácido y así se lo llevó a la centrífuga, en donde se realizaron 5 ciclos de 7 minutos (35 minutos en total) a 4000

rpm. Luego se efectuaron 4 lavados con 7 ml de agua nano-pure, agitando manualmente y llevando a la centrífuga 5 min a 4000 rpm luego de cada lavado, quitando el líquido de limpieza con una pipeta de transferencia Pasteur. Luego del quinto lavado, se agitó manualmente y posteriormente se dejó 20 min en la centrífuga a 4000 rpm. En la figura 5.11.c se pueden ver los cuatro tubos de limpieza, en donde va aumentando la cantidad de polvo en suspensión con cada paso, y también se muestra cómo quedó el tubo con el polvo luego del quinto lavado; mientras que en la figura 5.11.d se puede observar el detalle del polvo decantado, con algunas partículas de polvo en suspensión.

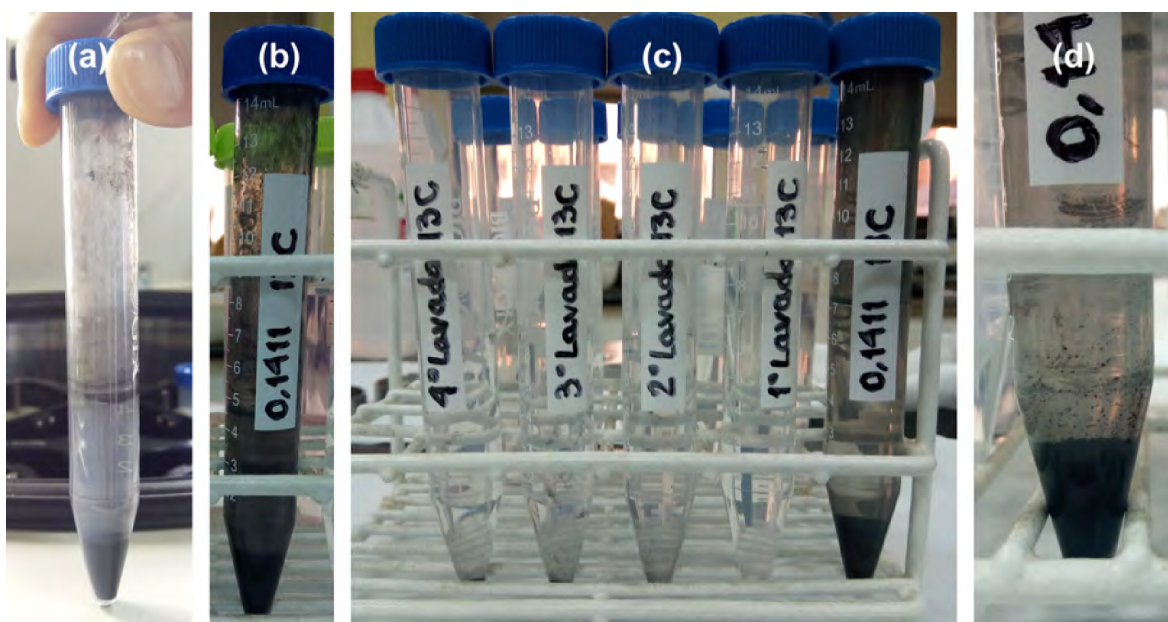


Figura 5.11: Imágenes del proceso de lixiviación del polvo de  $^{13}\text{C}$ .

Para poder analizar el líquido sobrante de cada uno de los lavados, se sembraron 5  $\mu\text{l}$  de cada tubo de limpieza en distintos reflectores, los cuales se colocaron bajo la lámpara para que se sequen y posteriormente se midieron por fluorescencia de rayos (XRF). En los primeros lavados del polvo se observa bastante Fe, Cr y Ni, la intensidad de estos elementos va bajando a lo largo de los lavados, pero se observa la presencia de Cl. Por este motivo se realizaron cinco lavados más para quitarle el Cl, a medida que

se avanzaba con los pasos de lavado, costaba mucho decantar el polvo en la centrífuga, requiriendo cada vez de más tiempo. El quinto lavado requirió 15 minutos, y el décimo lavado 30 minutos en la centrífuga a 4000 rpm. De igual manera, se volvió a medir con XRF el líquido de estos últimos tubos de limpieza, a lo largo de los lavados se pudo observar que el contenido de Cl disminuía casi por completo, pero iba aumentando la cantidad de Fe, Cr y Ni debido a que cada vez era más difícil decantar el polvo, y en el agua de limpieza quedaba un poco de polvo, por lo tanto la detección de las impurezas metálicas no provenía del líquido del lavado sino del polvo.

Por último se extrajo el polvo de  $^{13}\text{C}$  “decantado” del tubo Falcon, se lo depositó en un vidrio reloj y se lo dejó secar dentro de una campana desecadora. Al finalizar todo el proceso de lixiviación quedaron 0,1236 g de polvo, es decir que hubo una pérdida de 0,0175 g (12,40 %).

A pesar que los resultados de XRF ya evidenciaban que no se habían podido separar completamente las impurezas metálicas del polvo de  $^{13}\text{C}$ , igualmente se analizó el polvo lixiviado con PIXE, confirmando que aún se detectaba la presencia de Fe, Cr y Ni. Por lo tanto, el proceso de lixiviación no resultó efectivo para los fines buscados.

### **Tratamiento térmico**

Por otro lado, con el propósito de evaporar las impurezas metálicas, se realizó una termogravimetría en la termobalanza STA 449 F1 Jupiter, NETZSCH, perteneciente a la División NuMaDi del CAB. Esta microbalanza posee una resolución de 25 g, y para realizar el ensayo de análisis térmico se utilizó un crisol de W. El ciclo térmico aplicado consistió en una rampa de calentamiento de 20 °C/min hasta alcanzar los 2350 °C, manteniendo esa temperatura durante 30 minutos, y un posterior descenso de temperatura hasta llegar a los 20 °C, tal como se esquematiza en la figura 5.12. Debido a que durante este ensayo se iban a aplicar temperaturas cercanas al límite máximo establecido para el equipo, se consultó previamente con el servicio técnico del fabricante

de la termobalanza, si era posible llevar a cabo este ciclo térmico sin inconvenientes. Por otra parte, en función a que el crisol de W tiene una capacidad de 3 ml, sólo se podían ensayar 10 mg de polvo de  $^{13}\text{C}$  en cada corrida.

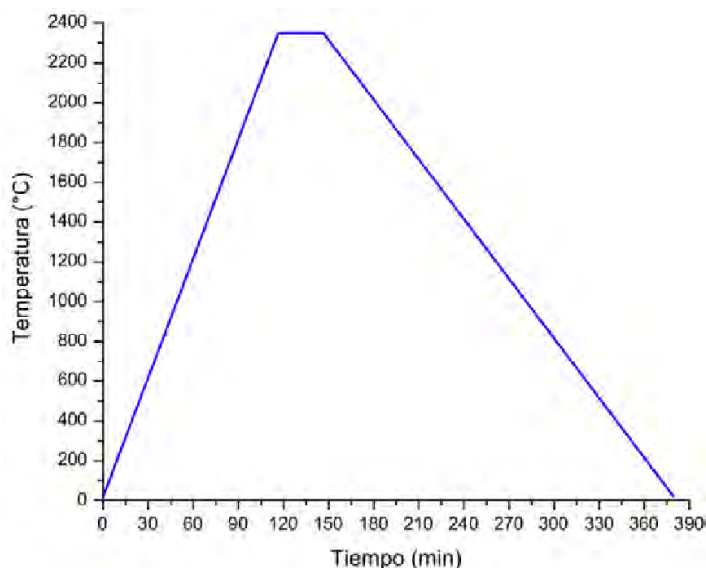


Figura 5.12: Ciclo térmico empleado en la microbalanza, para evaporar las impurezas metálicas del polvo de  $^{13}\text{C}$ .

El polvo tratado se analizó con PIXE, observando que el ciclo térmico empleado resultó efectivo en la eliminación de las impurezas metálicas de Fe, Cr y Ni, pero lamentablemente se encontró una gran cantidad de W en la muestra, la cual evidentemente se debió a la difusión de los átomos de W del crisol sobre la muestra de polvo de carbono ensayada. Desafortunadamente el crisol además quedó adherido a la grilla de W del equipo, esta unión posiblemente se debió a la generación de una soldadura por difusión. Por lo tanto el procedimiento utilizado debería optimizarse, ya sea modificando el ciclo térmico, o adquiriendo un crisol y una grilla de grafito.

Debido a la poca cantidad de masa obtenida en el ensayo con la termobalanza, y sumado a que gran parte de esa muestra de polvo fue utilizada para el análisis composicional realizado con PIXE, la cantidad de polvo que quedó era muy pequeña como para poder evaluar su comportamiento en el proceso de compactación.

A pesar de la caracterización realizada del polvo de  $^{13}\text{C}$ , y los intentos de separar las impurezas metálicas, aún no se pudo determinar con certeza el motivo del comportamiento presentado por el polvo. Ya que por otro lado, el  $^{13}\text{C}$  debido a sus propiedades de los spines nucleares, con un spin de  $\frac{1}{2}$ , este isótopo responde a una señal resonante de radiofrecuencia (RF). La absorción y emisión de la señal RF por los núcleos atómicos puede monitorearse y detectarse usando espectroscopía de resonancia magnética nuclear (NMR). Aunque el momento magnético asociado al neutron impar del  $^{13}\text{C}$  es notablemente más chico que los momentos magnéticos asociados a los espines electrónicos que determinan el magnetismo en un ferromagneto.

Por este razón, se decidió continuar con la fabricación de los blancos de  $^{13}\text{C}$ , utilizando el polvo tal como lo entrega del fabricante, sin realizarle ningún tratamiento químico, ni térmico.

### 5.2.3. Nueva planificación de fabricación de blancos de $^{13}\text{C}$

En función del análisis realizado del polvo de  $^{13}\text{C}$ , y la experiencia adquirida en la fabricación de los blancos de  $^{12}\text{C}$ , se decidió reevaluar los parámetros empleados para la preparación de las mezclas, modificando el porcentaje de binder utilizado en la mezcla con el objetivo de mejorar la adherencia entre las partículas de polvo, pero manteniendo los valores establecidos previamente para las etapas de compactación y carbonización. Aplicando todas las técnicas de caracterización empleadas al finalizar cada etapa del proceso de fabricación de las muestras de  $^{12}\text{C}$ .

En principio se decidió hacer varias pruebas con muestras de 0.50 g de masa total, añadiendo distintos porcentajes de binder en la mezcla: 45 %, 50 %, 55 %, 60 % y 65 %. Posteriormente se procedió a compactar todas las mezclas preparadas. De las pruebas realizadas, las muestras compactadas con 45 y 50 % de binder se desarmaron al retirarlas de la matriz, tal como se puede ver en la figura 5.13 para la muestra que contenía 50 % de binder.



Figura 5.13: Imágenes de la muestra compactada con 50 % de binder.

Las mezclas con 55 y 60 % de binder presentaron buenos resultados luego de la compactación, como se puede observar en la figura 5.14, y a pesar de lograr una pastilla bien compactada de la muestra con 65 % de binder, costó sacarla de la matriz, ya que la muestra había quedado adherida al pistón superior, como así también a las paredes del cuerpo de la matriz.

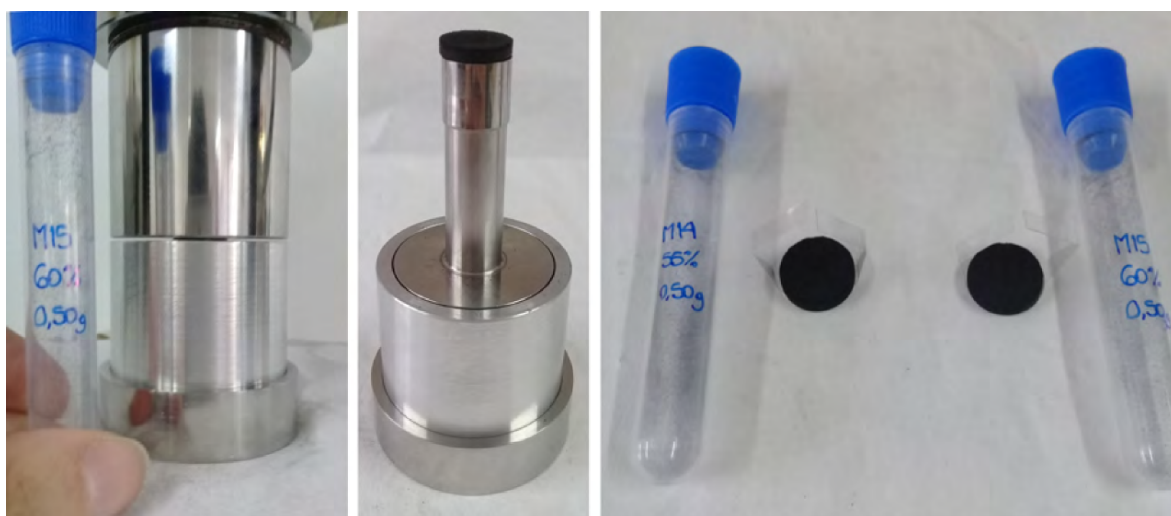


Figura 5.14: Imágenes de la muestras compactadas con 55 y 60 % de binder.

A partir de las últimas pruebas realizadas, se seleccionaron las siguientes variables para la fabricación de los blancos de  $^{13}\text{C}$ , detalladas en la Tabla 5.4.

Tabla 5.4: Nueva planificación de fabricación de muestras de  $^{13}\text{C}$ , con sus respectivos parámetros de fabricación.

Masa de $^{13}\text{C}$ /mezcla (g)	0,500		
Binder (%w)	55	60	65
Presión (MPa)	200		
Tiempo a $T_{m\acute{a}x}$ (h)	4		
Cantidad de muestras	4	4	1
<b>Total de muestras</b>	<b>9</b>		

#### 5.2.4. Análisis del proceso de fabricación de los blancos de $^{13}\text{C}$

En base al comportamiento demostrado de las muestras obtenidas, se calcularon los valores del porcentaje de pérdida de masa debidas a cada etapa proceso de fabricación, la densidad en estado compactado y carbonizado, y la contracción volumétrica debida a la etapa de carbonización; los cuales se exponen en la Tabla 5.5.

Tabla 5.5: Muestras de  $^{13}\text{C}$ , con sus respectivos parámetros de fabricación y resultados obtenidos.

Mezcla			Compactación			Carbonización			
Masa (g)	Binder (%w)	pmp* (%)	Presión (MPa)	pmp* (%)	$\delta_{prom}$ (g/cm <sup>3</sup> )	Tiempo a $T_{m\acute{a}x}$ (h)	pmp* (%)	cvp** (%)	$\delta_{prom}$ (g/cm <sup>3</sup> )
0.500	55	8.2	200	0.0	0.722	4	33.4	12.2	0.547
	60	9.1	200	0.0	0.857	4	35.1	17.0	0.670
	65	9.3	200	0.5	1.054	4	35.8	22.2	0.870

\*pmp: pérdida de masa promedio. / \*\*cvp: contracción volumétrica promedio.

### **Mezcla**

Tal como se mencionó anteriormente, debido al comportamiento del polvo de  $^{13}\text{C}$  se debió aumentar el porcentaje de binder en la mezcla, para poder obtener una muestra compactada. Al preparar la mezcla, debido a la viscosidad de la resina, una parte de la mezcla del binder con el polvo de carbono se pega a las paredes del vaso de precipitados en donde se realiza el proceso. Por tal motivo, a mayor porcentaje de binder, se produjo una mayor pérdida de masa en esta etapa del proceso.

### **Compactación**

Debido al aumento del porcentaje de binder utilizado en las mezclas que pudieron compactarse exitosamente, el polvo estaba bien impregnado con la resina, por lo cual las partículas de polvo de carbono estaban más unidas y la pérdida de masa en esta etapa fue nula, exceptuando el caso de la muestra con un 65 % de binder, ya que en este caso posiblemente se generó un exceso de binder, el cual por su alta viscosidad generó una adhesión de la muestra compactada al pistón y al cuerpo de la matriz, generando una pequeña pérdida de masa.

### **Carbonización**

Como el porcentaje de pérdida de masa se debe principalmente a la descomposición química del binder, en consecuencia a mayor cantidad de binder en la mezcla, mayor será la pérdida de masa y la contracción volumétrica de la muestra debida a la carbonización.

Tal como era de esperarse, el porcentaje de binder utilizado en la mezcla influyó directamente en la densidad y en la “pureza” final de las muestras. A medida que aumenta el contenido de binder, aumenta la densidad y también el porcentaje del residuo carbonoso que queda en los blancos de  $^{13}\text{C}$  (de un 32 a 42 % en promedio).

Al igual que sucedió con los blancos fabricados de  $^{12}\text{C}$ , en todos los casos las muestras presentaron una menor densidad luego de la carbonización. Esto se debe a que al ser mayor el porcentaje de pérdida de masa que la contracción volumétrica, se produce una disminución de la densidad en relación al estado compactado.

---

## Capítulo 6

# Irradiación y caracterización de los blancos de carbono

En este capítulo se presentarán los resultados obtenidos mediante una completa caracterización de los blancos de carbono, de manera de poder realizar un análisis de las muestras fabricadas y así poder comparar los resultados con los obtenidos luego de la irradiación con protones, de forma de poder evaluar los cambios generados en los blancos debidos a los efectos de la irradiación.

### 6.1. Irradiación con protones

Se llevó a cabo la irradiación con protones de los blancos de  $^{12}\text{C}$  y  $^{13}\text{C}$ , con el fin de evaluar el comportamiento de los mismos al ser sometidos a condiciones de irradiación. Las irradiaciones de los blancos de carbono se realizaron en el inyector del acelerador TANDAR, perteneciente a la Gerencia de Investigación y Aplicaciones (GIyA) de la CNEA. La cámara de irradiación se encuentra ubicada en el nivel +47 de la torre Tandara, donde se dispone de una brida de acceso para el acople del portamuestras dedicado a tal fin. En la figura 6.1 se puede apreciar la cámara de irradiación, así como también la ventana de inspección y el portamuestras utilizado.

Las muestras de  $^{12}\text{C}$  y  $^{13}\text{C}$  fueron irradiadas directamente, sin utilizar un blindaje adicional, con un haz de protones de 150 keV y corrientes que variaron entre 5 y 15  $\mu\text{A}$ , dependiendo de las condiciones de operación de la fuente de iones. Los blancos de  $^{12}\text{C}$  se irradiaron con una fluencia de  $2,0 \times 10^{18}$  iones/cm<sup>2</sup>, mientras que los blancos de

$^{13}\text{C}$  se irradiaron con fluencias de  $3,7 \times 10^{18}$  iones/ $\text{cm}^2$  y  $1,2 \times 10^{19}$  iones/ $\text{cm}^2$ .

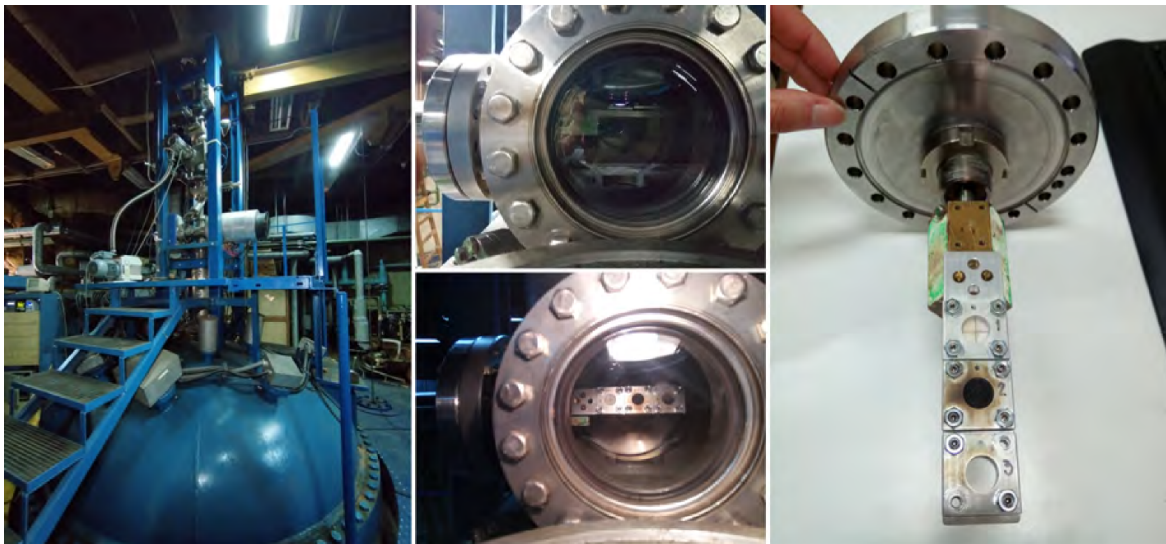


Figura 6.1: Imágenes de la cámara de irradiación, la ventana de inspección y el porta-muestras utilizado.

El rango y el perfil de las vacancias producidas por la irradiación se predijeron utilizando el código SRIM, basándose en las densidades experimentales de las muestras. La figura 6.2 muestra el perfil de vacancias y la figura 6.3 la distribución de iones, generados por un haz de protones de 150 keV que incide sobre los blancos de  $^{12}\text{C}$  y  $^{13}\text{C}$  respectivamente.

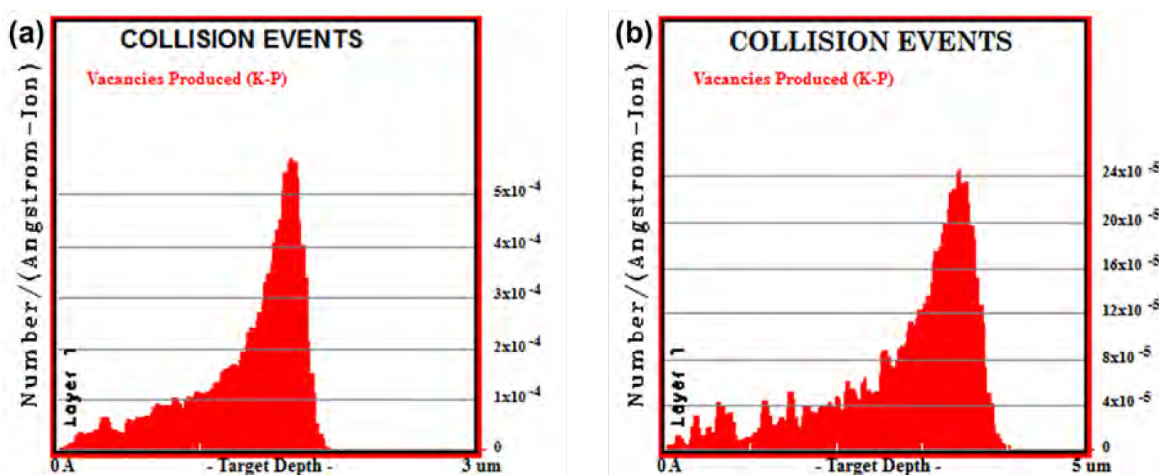


Figura 6.2: Simulación SRIM del perfil de vacancias producidas por un haz de protones incidente de 150 keV sobre blancos de (a)  $^{12}\text{C}$  y (b)  $^{13}\text{C}$  respectivamente.

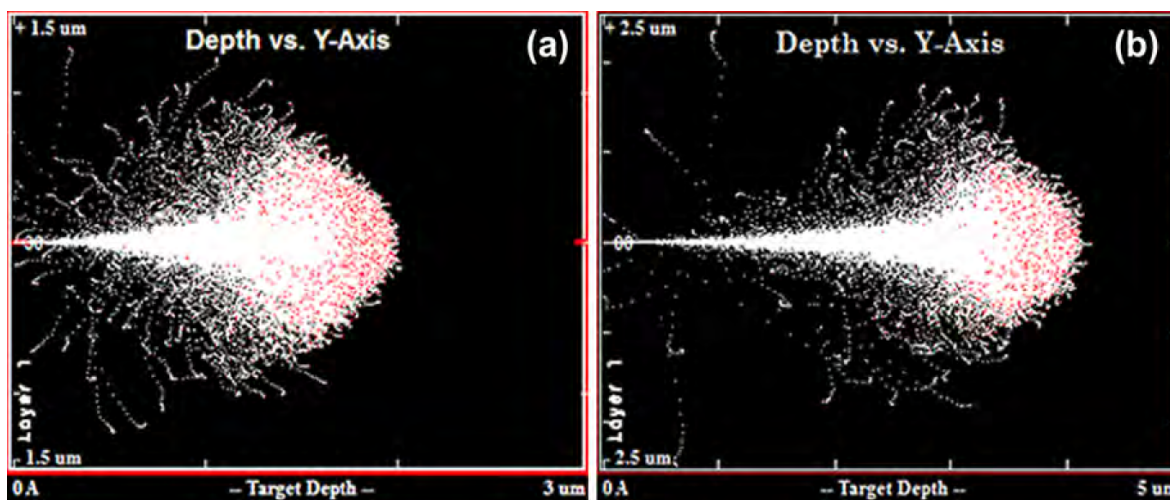


Figura 6.3: Simulación SRIM de la distribución de iones, producidos por un haz de protones incidente de 150 keV sobre blancos de (a)  $^{12}\text{C}$  y (b)  $^{13}\text{C}$  respectivamente.

A partir de estas figuras se puede observar que para las muestras de  $^{12}\text{C}$  la profundidad de penetración del haz es inferior a  $2,00\ \mu\text{m}$ , el rango proyectado ( $R_p$ ) es de  $1,72 \pm 0,10\ \mu\text{m}$ , y la concentración máxima de vacancias se observa a  $1,38\ \mu\text{m}$ . En cambio, para los blancos de  $^{13}\text{C}$ , la profundidad de penetración del haz es inferior a  $3,90\ \mu\text{m}$ , el  $R_p$  es de  $3,34 \pm 0,20\ \mu\text{m}$ , y la concentración máxima de vacancias se produce a  $3,30\ \mu\text{m}$ .

## 6.2. Técnicas de caracterización

Las muestras fueron caracterizadas utilizando diferentes técnicas, antes y después de la irradiación. La morfología superficial de los blancos fue observada con un microscopio electrónico de barrido ambiental (ESEM) Quanta 200 (FEI Company), el cual incluye un equipo de espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS) con un detector Apollo X (EDAX Inc.) para un análisis composicional. La composición química también se determinó mediante fluorescencia de rayos X (XRF) con el equipo S8 Tiger (Bruker). La caracterización cristalográfica fue realizada por difracción de rayos X (XRD) en un difractor Empyrean (Malvern Panalytical Ltd), y por dispersión de rayos

X a ángulos intermedios (WAXS) con el equipo Xeuss 2.0 (XENOCSS). La estructura atómica fue analizada por espectroscopía de electrones Auger (AES) y espectroscopía de fotoemisión de rayos X (XPS) con el equipo FlexMod (SPECS GmbH). Por otro lado, la espectroscopía Raman fue realizada a temperatura ambiente en el equipo LabRAM HR Raman system (Horiba Jobin Yvon), utilizando como fuente de radiación incidente un láser de Ar con una longitud de onda de 514,5 nm (verde).

### 6.2.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La caracterización de la morfología superficial de los blancos de carbono se llevó a cabo mediante imágenes SEM, tal como se puede ver en la figura 6.4 para las muestras de  $^{12}\text{C}$  (a, b) y para las de  $^{13}\text{C}$  (c, d), irradiadas (derecha) y no irradiadas (izquierda).

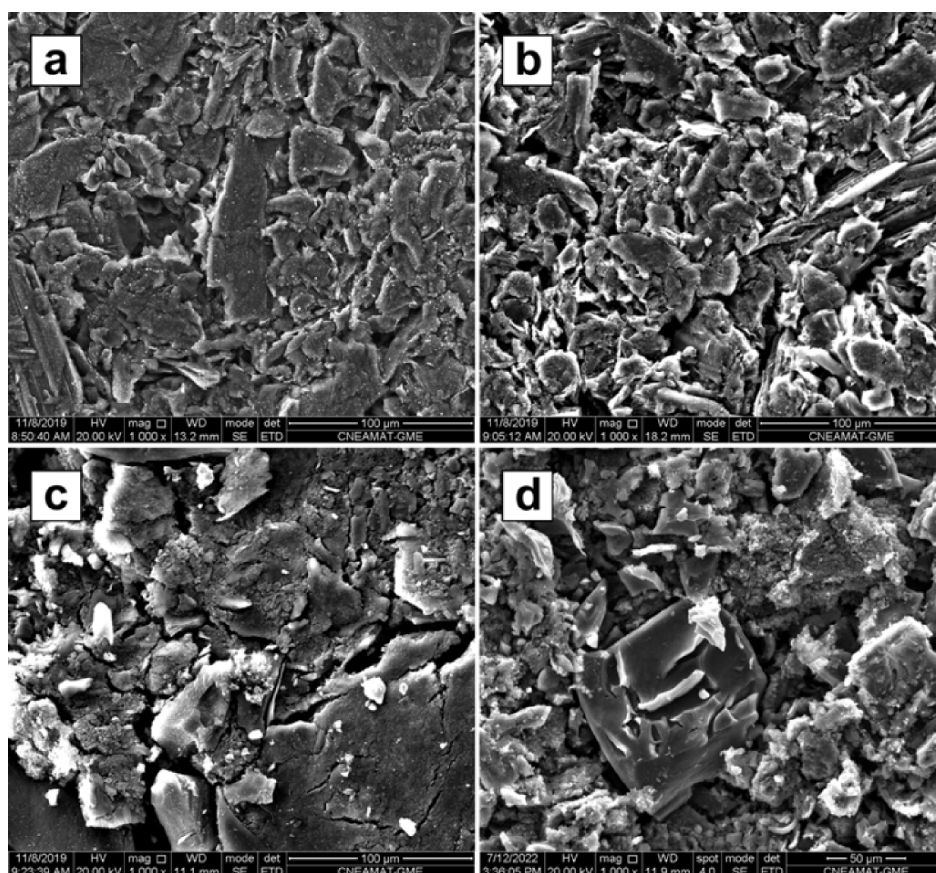


Figura 6.4: Micrografías SEM de los blancos de  $^{12}\text{C}$  (a) no irradiados, (b) irradiados, y de  $^{13}\text{C}$  (c) no irradiados, (d) irradiados.

Todas las muestras presentan una superficie porosa y rugosa, exhibiendo las características típicas de un material de carbono policristalino, con diferentes formas de partículas: carbono amorfo, láminas de grafito y nanopartículas de grafito. Por otro lado, no se observaron cambios significativos en la morfología superficial de los blancos luego de la irradiación.

### 6.2.2. Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS)

El análisis de la composición elemental de los blancos, antes y después de la irradiación, se realizó con EDS. La concentración relativa de los elementos presentes en las muestras se presenta en la Tabla 6.1. Es importante notar que para el caso de las muestras de  $^{13}\text{C}$  se detectaron impurezas metálicas provenientes del polvo de  $^{13}\text{C}$ , en concordancia con lo que se había observado con PIXE en la sección 5.2.1 del capítulo anterior. Los contenidos detectados fueron menores al 1% de Fe, Cr y Ni, en coincidencia con lo reportado en el trabajo de Zhmurikov et al. [88].

Tabla 6.1: Composición elemental (at.%) de los blancos de carbono, analizados mediante EDS.

Muestras	C	Ca	Cr	Fe	Ni	O
$^{12}\text{C}$ no irradiados	95.66	0.26	–	–	–	4.07
$^{12}\text{C}$ irradiados	95.61	0.32	–	–	–	4.07
$^{13}\text{C}$ no irradiados	94.65	–	0.05	0.38	0.12	4.80
$^{13}\text{C}$ irradiados	94.94	–	0.14	0.52	0.18	4.23

### 6.2.3. Fluorescencia de rayos X (XRF)

Las impurezas presentes en los blancos de carbono previo y posterior a la irradiación también se analizaron mediante XRF. Se estudiaron casos con diferentes porcentajes de

binder, para también poder evaluar si la resina dejaba alguna impureza no especificada en la hoja de datos del fabricante. Para realizar los ensayos, se estableció una matriz de carbono al momento de efectuar la cuantificación. En la Tabla 6.2 se detallan las concentraciones relativas de las impurezas halladas en las muestras.

Tabla 6.2: Análisis XRF del contenido de impurezas de los blancos de carbono.

Muestras	Ca	Cr	Fe	K	Ni
$^{12}\text{C}$ NI (0 % binder)	<500 ppm	–	<500 ppm	<500 ppm	–
$^{12}\text{C}$ NI (30 % binder)	<500 ppm	–	<200 ppm	<500 ppm	–
$^{12}\text{C}$ I (30 % binder)	<500 ppm	–	<500 ppm	<200 ppm	–
$^{13}\text{C}$ NI (55 % binder)	<500 ppm	$0.24 \pm 0.04$ %	$0.61 \pm 0.09$ %	<500 ppm	$894 \pm 134$ ppm
$^{13}\text{C}$ NI (60 % binder)	<500 ppm	$0.22 \pm 0.03$ %	$0.55 \pm 0.08$ %	<100 ppm	$811 \pm 122$ ppm
$^{13}\text{C}$ I (60 % binder)	<500 ppm	$0.21 \pm 0.03$ %	$0.55 \pm 0.08$ %	<500 ppm	$770 \pm 115$ ppm

En base a los valores encontrados, se pudo corroborar que el binder no deja ningún tipo de impureza luego de su descomposición química en la etapa de carbonización, ya que las impurezas halladas en los blancos de  $^{12}\text{C}$  sin binder, son las mismas que para el caso de la muestra de  $^{12}\text{C}$  con 30 % binder, evidenciando que las posibles impurezas (en muy baja concentración) son propias del polvo precursor, o del proceso, y no del binder utilizado. Por otro lado, analizando los resultados presentados para los blancos de  $^{13}\text{C}$ , podemos notar que la mínima diferencia entre los valores posiblemente se deba a que los blancos con 60 % binder poseen un mayor porcentaje de residuo carbonoso proveniente de la descomposición de la resina, y por lo tanto un menor porcentaje de  $^{13}\text{C}$ , en consecuencia los valores detectados de las impurezas metálicas provenientes del polvo precursor disminuyen.

Por último, no se detectaron cambios en el tipo, ni la concentración de impurezas luego de la irradiación, al igual que en el caso de los resultados hallados con EDS.

### 6.2.4. Difracción de rayos X (XRD)

La estructura cristalina de los blancos de  $^{12}\text{C}$  y  $^{13}\text{C}$  fue analizada con XRD. En la figura 6.5 se muestran los difractogramas de las muestras de (a)  $^{12}\text{C}$  y (b)  $^{13}\text{C}$ . En ambos casos se evidencian las reflexiones correspondientes a los cinco planos principales de difracción: (002), (100), (101), (004) y (110). En el caso de los blancos de  $^{13}\text{C}$  estas reflexiones presentan un ensanchamiento asimétrico característico, que indica la ausencia de orden de apilamiento entre las capas adyacentes y un espaciado entre capas mayor al del grafito cristalino ( $3.354 \text{ \AA}$ ). Estos patrones de difracción corresponden a la estructura turbostática del carbono (carbono amorfo elemental o carbono amorfo tetraédrico) [57].

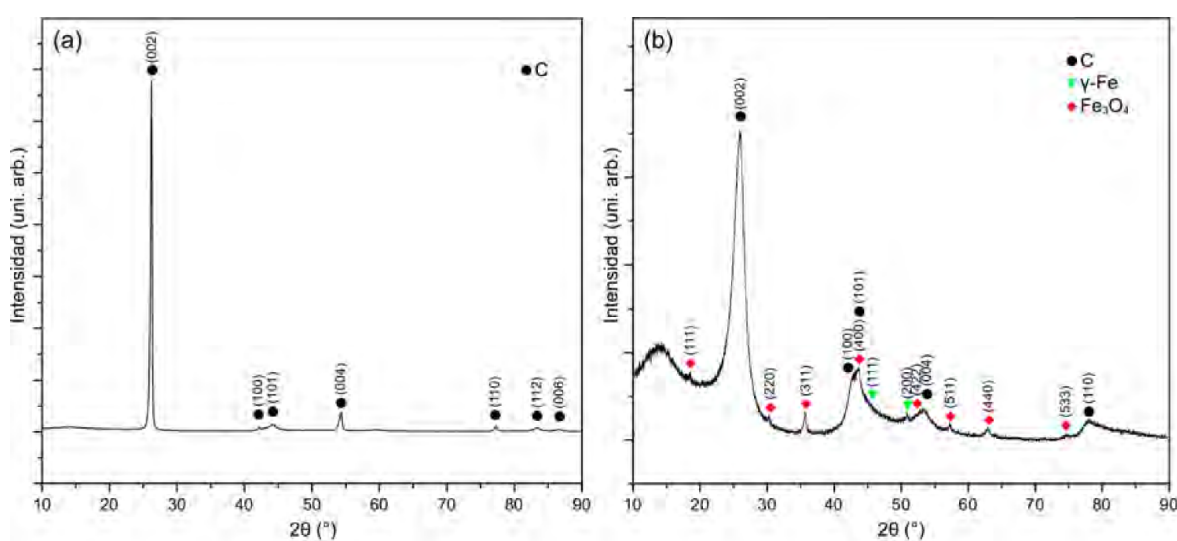


Figura 6.5: Difractogramas de los blancos de (a)  $^{12}\text{C}$  y (b)  $^{13}\text{C}$ .

Los difractogramas de las muestras de  $^{13}\text{C}$  exhiben otros picos de menor intensidad correspondientes a las impurezas del polvo de  $^{13}\text{C}$ , como el óxido de hierro conocido como magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) y la austenita, también conocida como la fase gamma del hierro ( $\gamma\text{-Fe}$ ). Estos resultados son consistentes con los obtenidos por EDS y XRF, ya que la

austenita es una fase del hierro con una estructura cúbica centrada en las caras, en la que algunos de los elementos de aleación más comunes son el Cr y el Ni. Es posible que estas impurezas no se hayan detectado anteriormente por XRD al analizar el polvo de  $^{13}\text{C}$  (figura 5.8), porque el grado de cristalinidad era menor y los valores se encontraban por debajo de los límites de detección mediante esta técnica de caracterización.

Los valores de espaciado interplanar entre capas se determinaron a partir de la posición del pico de difracción (002), aplicando la ley de Bragg:

$$d_{002} = \frac{\lambda(Cu_{k\alpha})}{2 \sin \theta_{002}} \quad (6.1)$$

donde  $d_{002}$  es la distancia entre planos de la red cristalina (Å),  $\lambda(Cu_{K\alpha})$  es la longitud de onda de los rayos X (1.5406 Å), y  $\theta$  el ángulo de difracción (rad).

El tamaño de los dominios cristalinos  $L_c$  y  $L_a$  en las direcciones cristalográficas  $c$  y  $a$ , perpendicular y paralelo al plano respectivamente, se obtuvieron a partir del análisis de los picos (002) y (110), según las ecuaciones de Debye-Scherrer:

$$L_c = \frac{0,9\lambda(Cu_{k\alpha})}{\beta_{\frac{1}{2}} \cos \theta_{002}} \quad (6.2)$$

$$L_a = \frac{1,84\lambda(Cu_{k\alpha})}{\beta_{\frac{1}{2}} \cos \theta_{110}} \quad (6.3)$$

donde  $L_c$  y  $L_a$  son las dimensiones del dominio cristalino (nm),  $\lambda(Cu_{K\alpha})$  es la longitud de onda de los rayos X (0.15406 nm), el ancho a la altura media (FWHM) de la reflexión correspondiente y  $\theta$  el ángulo de difracción (rad).

Además, basándose en el modelo dado por Maire y Mering [59], el valor del grado

de grafitización  $g$  se calculó a partir de la siguiente ecuación:

$$g = \frac{3,440 - d_{002}}{3,440 - 3,354} \quad (6.4)$$

donde 3.440 Å es la distancia entre capas del carbono no grafitizado, 3.354 Å es el espaciado interplanar del cristalito de grafito ideal y  $d_{002}$  es la distancia entre capas derivada de los patrones de difracción. Los valores obtenidos se resumen en la Tabla 6.3.

Tabla 6.3: Análisis de la estructura cristalina de los blancos de  $^{12}\text{C}$  y  $^{13}\text{C}$ , estimados con XRD.

Muestras	$2\theta_{002}(\text{°})$	$2\theta_{110}(\text{°})$	$d_{002}$ (Å)	$L_c$ (nm)	$L_a$ (nm)	$g$
Blancos $^{12}\text{C}$	26,203	77,239	3,398	31,99	48,96	0,49
Blancos $^{13}\text{C}$	26,074	78,147	3,415	4,33	8,55	0,29

En base a los valores obtenidos, se evidencia que los blancos de  $^{12}\text{C}$  tienen un grado de grafitización mayor al del  $^{13}\text{C}$ , esto se debe a que el polvo precursor de  $^{12}\text{C}$  ya se encontraba en estado grafitizado, a diferencia del polvo de  $^{13}\text{C}$  que presentaba un estado amorfo.

Los difractogramas de las muestras irradiadas no fueron incluidos en esta sección debido a que proporcionan resultados casi idénticos a los obtenidos antes de la irradiación, sin presentar modificaciones significativas en la estructura cristalina. Esto posiblemente se deba a que la penetración de los rayos X incidentes es mayor a la penetración producida por la irradiación con protones. En esta técnica de caracterización, lo ideal sería utilizar la difracción de rayos-X con incidencia rasante (GIXRD), pero el difractómetro utilizado no posee los accesorios necesarios para poder llevar a cabo esta técnica. Por este motivo, se realizaron nuevas mediciones mediante WAXS.

### 6.2.5. Dispersión de rayos X a ángulo amplio (WAXS)

De forma complementaria, mediante la señal WAXS podemos obtener información sobre fases cristalinas, el tamaño y orientación de los cristales. En esta técnica, la configuración experimental utiliza una geometría de transmisión, es decir que los rayos-X atraviesan la muestra. Por este motivo se procedió a obtener una muy pequeña cantidad de material de carbono de la superficie de los blancos, utilizando un bisturí quirúrgico con hojas esterilizadas mediante rayos gamma. Tal como se muestra en la figura 6.6, el material de carbono obtenido se colocó dentro de una arandela plana de 3.6 mm de diámetro interior y aproximadamente 1 mm de espesor, y se contuvo con una cinta adhesiva Kapton. Por esta razón, también se realizó la medición de la señal de la cinta Kapton, para poder descontarla en los resultados obtenidos de las muestras de carbono.

Es importante señalar que los resultados obtenidos con WAXS, por familiaridad de técnicas se presentan a continuación de los valores hallados con XRD, pero esta caracterización fue la última en realizarse, debido que al preparar la muestra a ensayar, quedaba dañada la zona afectada por la irradiación en la superficie de los blancos de carbono, imposibilitando realizar una caracterización posterior.

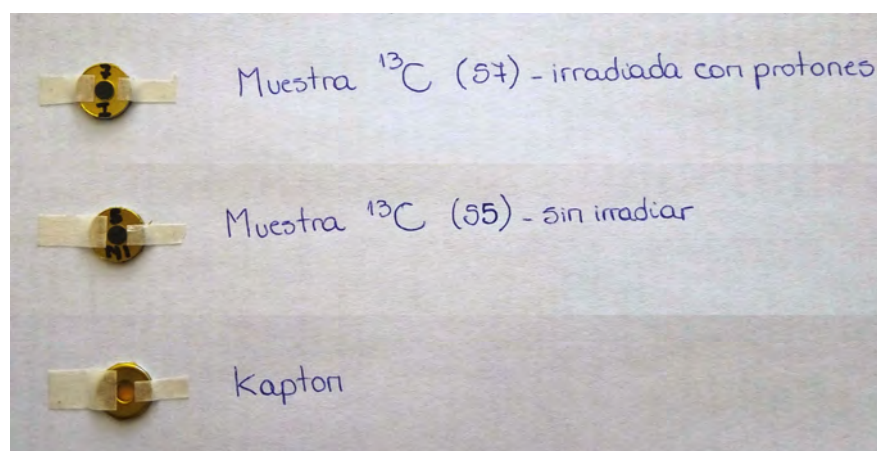


Figura 6.6: Muestras preparadas para realizar la caracterización con WAXS.

En la figura 6.7 se muestran los resultados del módulo del momento transferido  $q$ , en función de la intensidad dispersada  $I(q)$ , correspondientes a la reflexión (002); medidos en los blancos de (a)  $^{12}\text{C}$  y (b)  $^{13}\text{C}$ , antes y después de la irradiación. En ambos casos se observa que luego de la irradiación los blancos presentan un notable decremento en la intensidad del pico, indicando un menor ordenamiento de la estructura cristalina. Por otra parte, los blancos de  $^{13}\text{C}$  evidencian un ensanchamiento del pico, lo que se correlaciona con la ausencia de orden de apilamiento entre las capas adyacentes, con un espaciado mayor al del grafito cristalino, correspondiente a una estructura amorfa; tal como se observó anteriormente con XRD.

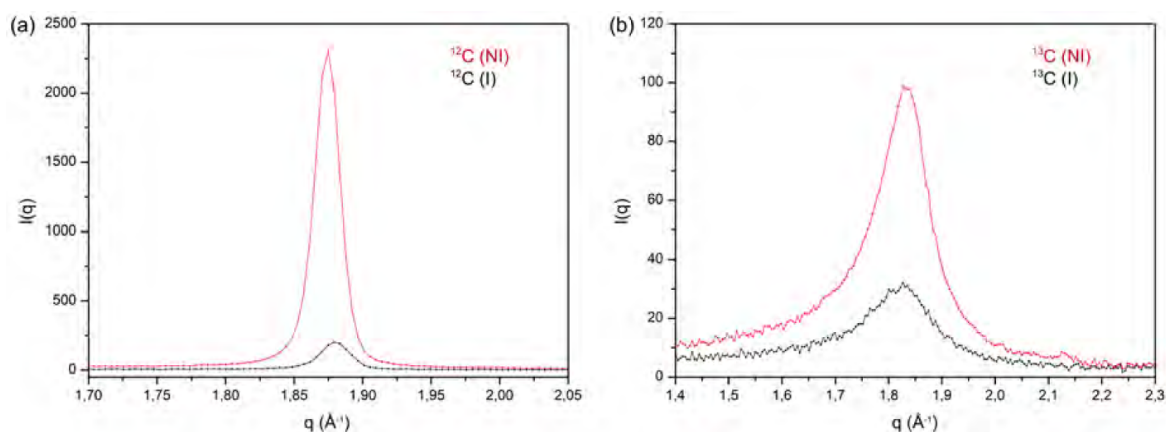


Figura 6.7: Resultados de WAXS para los blancos irradiados y no irradiados de (a)  $^{12}\text{C}$  y (b)  $^{13}\text{C}$ .

Los valores obtenidos para el módulo del momento transferido  $q$ , el espaciado interplanar  $d$  y el tamaño del dominio cristalino  $L_c$ , se detallan en la Tabla 6.4.

En función de los resultados hallados, se observa que después de la irradiación los blancos mantienen su estructura, pero con una reducción de tamaño del dominio cristalino  $L_c$ , lo cual podría relacionarse a la generación de defectos, como por ejemplo vacancias. Por otro lado, es importante notar que los valores de  $L_c$  resultaron muy diferentes entre los dos tipos de blancos. Esto se debe a que las muestras de  $^{12}\text{C}$  tienen un grado de ordenamiento mayor al de los blancos  $^{13}\text{C}$ , debido a que el polvo de  $^{12}\text{C}$

ya se encontraba en estado grafitizado, a diferencia del polvo de  $^{13}\text{C}$  que presentaba un estado amorfo.

Tabla 6.4: Análisis de la estructura cristalina de los blancos de  $^{12}\text{C}$  y  $^{13}\text{C}$ , estimados con WAXS.

Muestras	$q(\text{Å}^{-1})$	$d_{002}(\text{Å})$	$L_c(\text{nm})$
$^{12}\text{C}$ blancos NI	1.875	3,351	24.14
$^{12}\text{C}$ blancos I	1.879	3,343	20.24
$^{13}\text{C}$ blancos NI	1.827	3,440	4.40
$^{13}\text{C}$ blancos I	1.835	3,423	3.64

### 6.2.6. Espectroscopía Raman

Los cambios producidos en el grado de grafitización, la cristalinidad y las interacciones moleculares tras la irradiación, también se estudiaron mediante espectroscopía Raman. En la figura 6.8 se presentan los espectros correspondientes a los polvos precursores y los blancos de (a)  $^{12}\text{C}$  y (b)  $^{13}\text{C}$ , antes y después de la irradiación.

En esta figura se puede observar que después del proceso de fabricación, en ambos casos, la intensidad de la banda  $D$  disminuye y la banda  $G$  aumenta, en relación con los espectros de los respectivos polvos de carbono; esto se debió principalmente a la reducción de los defectos estructurales y al aumento de los enlaces  $sp^2$  hibridizados. El ligero desplazamiento hacia valores menores del pico  $G$  de las muestras de  $^{13}\text{C}$ , con respecto a las de carbono natural, se debe al enriquecimiento del isótopo  $^{13}\text{C}$  [47, 74].

Tras la irradiación con protones, en ambos blancos la banda  $D$  muestra un aumento en la intensidad, lo cual se corresponde al incremento del desorden, indicando que se crearon nuevos defectos. En el caso del blanco de  $^{12}\text{C}$  irradiado, la banda  $D$  no presentó cambios significativos en su posición, pero sí disminuyó la posición del pico  $G$ . Es posible que el desplazamiento hacia abajo de la banda  $G$  esté relacionado a la conversión

parcial de la hibridación  $sp^2$  a  $sp^3$ , revelando un aumento del desorden del enlace químico, como resultado de la transformación del grafito nanocristalino a carbono amorfo. En cambio, en el caso del blanco de  $^{13}\text{C}$  irradiado, la posición del pico de las bandas  $D$  y  $G$  se desplazó hacia frecuencias más altas, en relación con las muestras no irradiadas. El desplazamiento hacia arriba podría deberse a la reducción de la longitud de los enlaces  $\text{C}=\text{C}$  tanto en el grafito como en los componentes amorfos de este blanco.

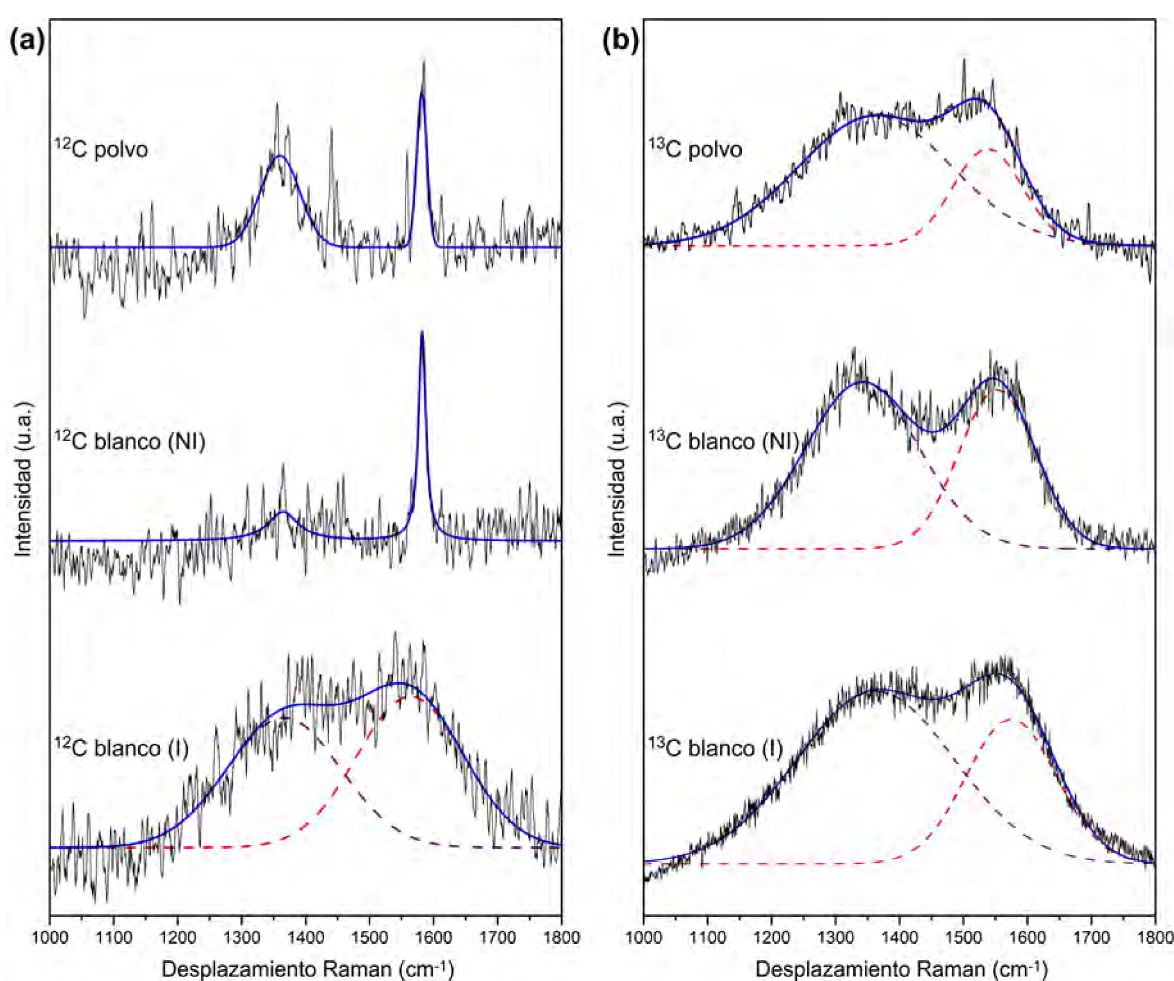


Figura 6.8: Espectros Raman de los polvos precursores y los blancos irradiados y no irradiados de (a)  $^{12}\text{C}$  y (b)  $^{13}\text{C}$ .

Por otro lado, a partir de los picos observados en el espectro Raman pueden estimarse el desorden (o defectos) de las muestras y el tamaño del dominio cristalino en

la dirección paralela al plano ( $L_a$ ). La relación de intensidad relativa entre la banda  $D$  y  $G$  ( $I_D/I_G$ ), se ha considerado como un buen parámetro para estimar el grado de grafitización [91]. A mayor relación de  $I_D/I_G$ , es menor el grado de grafitización de los materiales de carbono. Además, la relación de intensidad relativa  $I_D/I_G$  y el tamaño del dominio cristalino en la dirección horizontal al plano  $L_a$ , se relacionan mediante la ecuación de Tuinstra y Koenig [83]:

$$\frac{I_D}{I_G} = \frac{C(\lambda)}{L_a} \quad (6.5)$$

donde  $C(\lambda)$  es un factor dependiente de la longitud de onda de excitación  $\lambda$  en Å, a la que se realizaron los espectros Raman, según a la siguiente ecuación de Matthews y Pimenta [65]:

$$C(\lambda) = -126 + 0,033\lambda \quad (6.6)$$

Los datos de la posición del pico y las intensidades de las bandas  $D$  y  $G$  se extrajeron de las curvas ajustadas por la suma de dos funciones gaussianas ( $D$  y  $G$ ), cuyos gráficos se incluyen en la figura 6.8; los valores obtenidos se enumeran en la Tabla 6.5.

Cabe destacar que los valores de  $I_D/I_G$  para las muestras de  $^{12}\text{C}$  son considerablemente menores a los obtenidos para las muestras de  $^{13}\text{C}$ , lo que indica un mayor grado de grafitización de los blancos de  $^{12}\text{C}$ , en concordancia con los valores obtenidos anteriormente por XRD y WAXS. Por otra parte, el tamaño del dominio cristalino  $L_a$  estimado para las muestras también concuerda con los resultados determinados por XRD. Sin embargo, la diferencia entre los valores obtenidos con las distintas técnicas, podría deberse al hecho de que la técnica de XRD pondera más los cristalitas más grandes, mientras que la relación de Tuinstra y Koenig subestima el tamaño  $L_a$  debido al efecto dominante de los cristalitas pequeños [27].

Tabla 6.5: Parámetros de microestructura estimados a partir de espectroscopía Raman, relación  $I_D/I_G$  y tamaño del dominio cristalino en el plano  $L_a$ .

Muestra	Banda $D$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Banda $G$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$I_D/I_G$	$L_a$ (nm)
$^{12}\text{C}$ polvo	1360	1582	0.59	7.4
$^{12}\text{C}$ blancos NI	1365	1582	0.14	31.6
$^{12}\text{C}$ blancos I	1366	1564	0.86	5.1
$^{13}\text{C}$ polvo	1363	1538	1.34	3.3
$^{13}\text{C}$ blancos NI	1343	1553	1.05	4.2
$^{13}\text{C}$ blancos I	1364	1576	1.19	3.7

En base de estos resultados, es posible concluir que después de la irradiación los blancos mantienen su estructura, sin embargo luego de la irradiación se observa un aumento de la relación ( $I_D/I_G$ ) y la reducción de tamaño del dominio cristalino  $L_a$ , lo cual podría atribuirse a la generación de defectos en el plano, como por ejemplo vacancias, con acumulación de defectos topológicos con hibridación  $sp^2$ .

### 6.2.7. Espectroscopía de fotoemisión de rayos X (XPS)

XPS ha sido ampliamente utilizado para estudiar la química superficial de diversos materiales de carbono [23]. Los espectros de fotoelectrones de rayos X de los blancos, proporcionan información sobre su composición química. Como se puede ver en la figura 6.9, todas las muestras contienen carbono y oxígeno como elementos dominantes; además, los blancos de  $^{12}\text{C}$  revelaron una débil señal de calcio proveniente del polvo de  $^{12}\text{C}$  (figura 6.9.a), lo cual concuerda con los resultados previos de EDS y XRF.

También se observó que en el caso de los blancos de  $^{13}\text{C}$  (figura 6.9.b) hubo un aumento del contenido de oxígeno después de la irradiación [63].

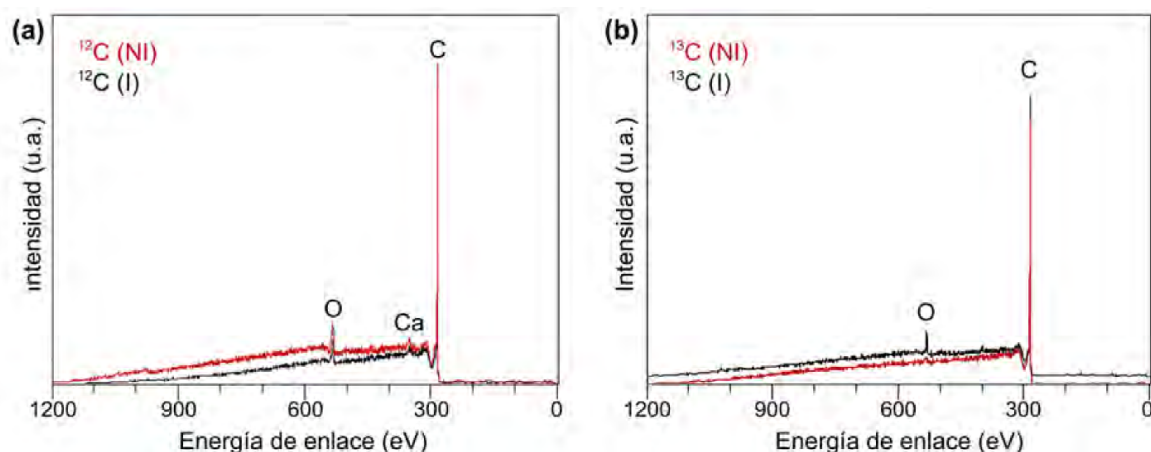


Figura 6.9: Espectro XPS de barrido general de los blancos irradiados y no irradiados de (a)  $^{12}\text{C}$  y (b)  $^{13}\text{C}$ .

La figura 6.10 muestra la deconvolución de los picos de los espectros XPS medidos en la región C1s, antes y después de la irradiación. Es interesante observar que en todas las muestras, el ancho del pico C1s revela la contribución de varias energías de enlace ligeramente diferentes, dependiendo del tipo de enlace de los átomos de carbono.

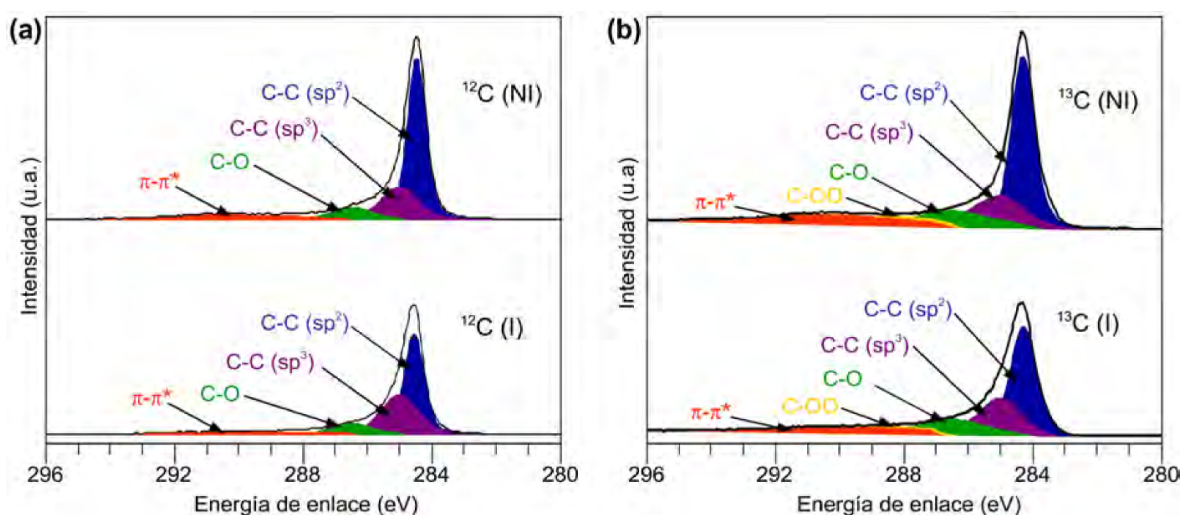


Figura 6.10: Espectros XPS C1s deconvolucionados correspondientes a los blancos de (a)  $^{12}\text{C}$  y (b)  $^{13}\text{C}$ .

En esta figura se puede ver que luego de la irradiación, en ambos casos la señal

principal se ensancha [86]. Esto indica el aumento de especies de carbono con diferentes valores de energía de enlace luego de la irradiación.

También se identifica la presencia de la señal “shake up”  $\pi$ - $\pi^*$ , observando una disminución de la misma luego de la irradiación, en acuerdo con la pérdida de enlaces  $sp^2$  y el incremento de otras especies de carbono [43].

La contribución total de cada tipo de enlace de carbono se presenta en la Tabla 6.6, indicando las áreas porcentuales relativas para cada especie. En función a estos resultados se puede ver que ambas muestras manifiestan un comportamiento similar tras la irradiación, donde algunos de los enlaces  $sp^2$  se transforman en  $sp^3$  y en otros grupos funcionales con oxígeno [54, 86]; de acuerdo con los resultados obtenidos mediante espectroscopía Raman.

Tabla 6.6: Análisis cuantitativo de la composición química de la superficie.

Muestras	C-C ( $sp^2$ ) (% área)	C-C ( $sp^3$ ) (% área)	C-O (% área)	C-OO (% área)
$^{12}\text{C}$ no irradiados	65.22	25.07	9.70	—
$^{12}\text{C}$ irradiados	52.33	37.38	10.29	—
$^{13}\text{C}$ no irradiados	65.20	21.28	9.52	3.99
$^{13}\text{C}$ irradiados	55.39	27.43	12.77	4.41

### 6.2.8. Espectroscopía de electrones Auger (AES)

Un método adicional para caracterizar los efectos de la irradiación en los estados químicos de los blancos de carbono, se realizó utilizando la primera derivada del espectro Auger en la región C KLL. La diferencia de energía de enlace entre los valores máximo y mínimo de la primera derivada de los espectros C KLL se conoce como parámetro D, esta medida ha demostrado ser muy sensible a los cambios en las hi-

bridaciones del carbono. Existe una relación lineal entre el parámetro D y la relación  $sp^2/sp^3$  [38, 55, 67]. La figura 6.11 muestra la primera derivada del espectro C KLL, obtenida para los blancos irradiados y no irradiados de (a)  $^{12}\text{C}$  y (b)  $^{13}\text{C}$ .

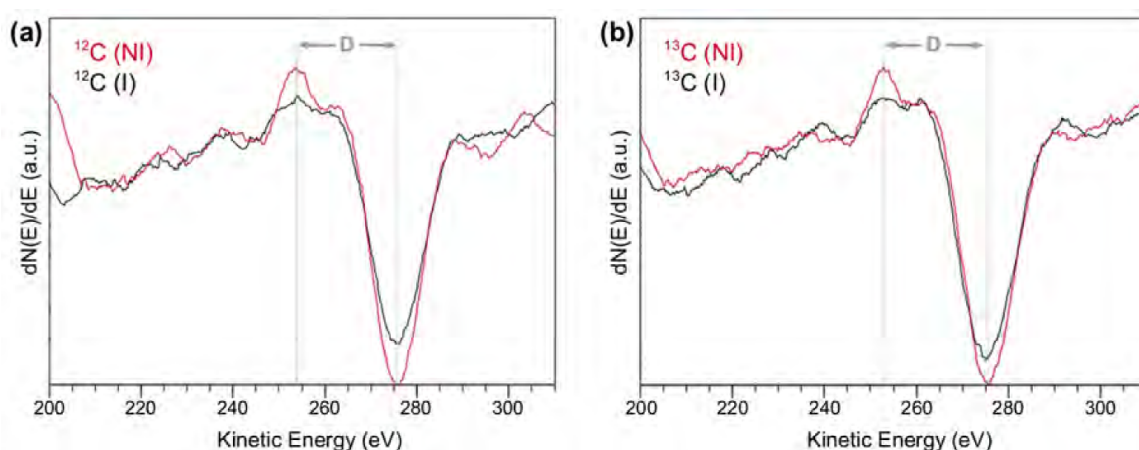


Figura 6.11: Derivada de los espectros Auger en la región C KLL Auger y los parámetros D obtenidos para los blancos de (a)  $^{12}\text{C}$  y (b)  $^{13}\text{C}$ .

Por otro lado, los valores calculados para el parámetro D figuran en la Tabla 6.7.

Tabla 6.7: Valores del parámetro D obtenido para las distintas muestras.

Muestras	Parámetro D
$^{12}\text{C}$ no irradiados	22,1
$^{12}\text{C}$ irradiados	21,8
$^{13}\text{C}$ no irradiados	22,7
$^{13}\text{C}$ irradiados	22,0

De estos resultados se deduce que tras la irradiación se produjo una disminución de la distancia entre el máximo y el mínimo de la primera derivada (parámetro D). Se ha reportado que este parámetro disminuye a medida que se reduce la proporción de hibridaciones  $sp^2$  del carbono en la muestra [55]. La disminución del valor del parámetro D como consecuencia de la irradiación, concuerda con los resultados obtenidos con XPS.

---

# Capítulo 7

## Generación de neutrones

Tal como se ha mencionado en el capítulo introductorio, la reacción  $^{13}\text{C}(\text{d},\text{n})^{14}\text{N}$  es una de las reacciones inducidas por deuterones de baja energía más interesantes para AB-BNCT. En particular, la reacción de interés se obtiene a través de un haz de deuterones de 1.5 MeV que impacta sobre el blanco de carbono. El artículo de Colonna et al. [17], es el único hallado en la literatura en donde reportan la medición experimental de la producción de neutrones para las reacciones  $^{12}\text{C}(\text{d},\text{n})^{13}\text{N}$  y  $^{13}\text{C}(\text{d},\text{n})^{14}\text{N}$ , generadas por la incidencia de un haz de deuterones de 1.5 MeV. El sistema de medición empleado por estos autores permitía solamente la detección de neutrones con energías por encima de 100 keV, además de presentar una resolución limitada para neutrones de alta energía y una relativamente alta imprecisión en la producción absoluta. Esta fue una de las motivaciones que impulsaron a realizar nuevas mediciones en este trabajo.

### 7.1. Irradiaciones con deuterones

#### 7.1.1. Haz de deuterones

Aunque en la actualidad se está construyendo en la CNEA un acelerador para AB-BNCT, desafortunadamente aún no existe en la Argentina una máquina capaz de entregar haces estables de deuterones de aproximadamente 1,5 MeV, que esté autorizada por la Autoridad Regulatoria Nuclear (ARN) para efectuar la generación de neutrones.

Gracias a una beca concursada y otorgada por el Ministerio de Educación de la Nación y la Comisión Fulbright para realizar una estancia de investigación en una

universidad de los Estados Unidos (convocatoria 2018-2019), se pudieron llevar a cabo estos ensayos en el Laboratorio de Haces de Iones de Michigan (MIBL), el cual forma parte del Departamento de Energía Nuclear y Ciencias Radiológicas de la Facultad de Ingeniería, y se encuentra dentro del Campus Norte de la Universidad de Michigan (UM). El laboratorio cuenta con dos aceleradores de partículas tipo tándem, un implantador iónico y amplias instalaciones para realizar experimentos de irradiación [81], los cuales se esquematizan en la figura 7.1.

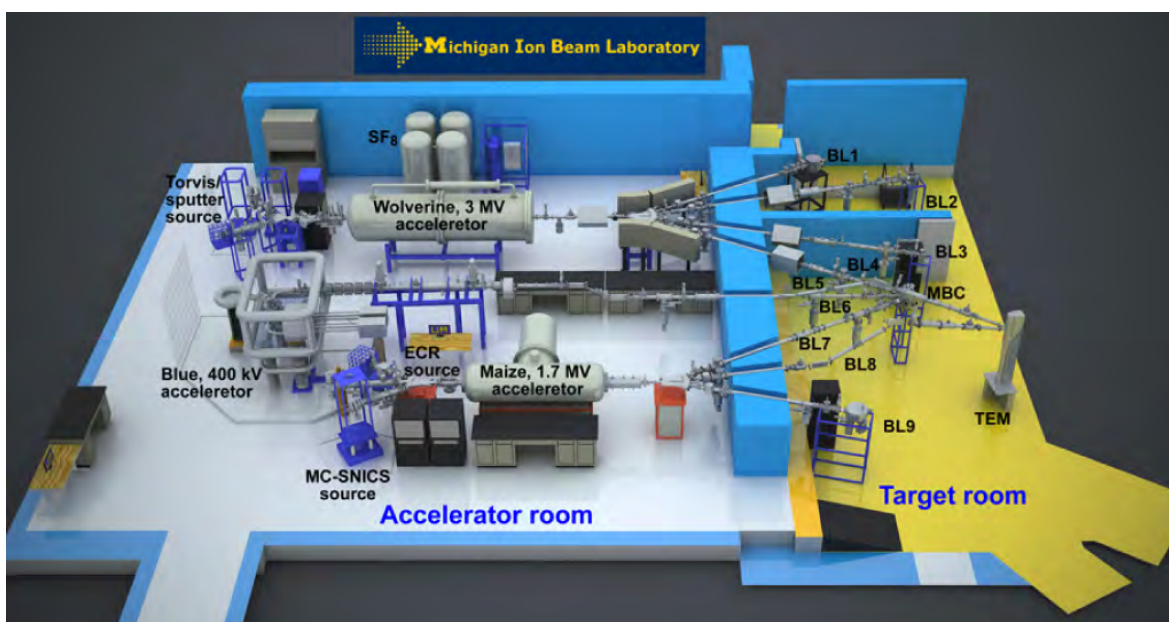


Figura 7.1: Esquema 3D de los equipos y las instalaciones del MIBL.

Particularmente, el Wolverine es un acelerador Pelletron de 3 MV (figura 7.1), el cual se utiliza especialmente en experimentos de irradiación con haces de iones de alta energía. Este acelerador es capaz de acelerar una gran variedad de especies de iones, con una energía de hasta 3 MeV. El Wolverine puede producir haces de deuterones de alta corriente para realizar las irradiaciones para la producción de neutrones rápidos. Asimismo en el MIBL se emplean una amplia variedad de detectores para experimentos de irradiación: dosímetros de radiación, y varios tipos de detectores de radiación gamma y de neutrones.

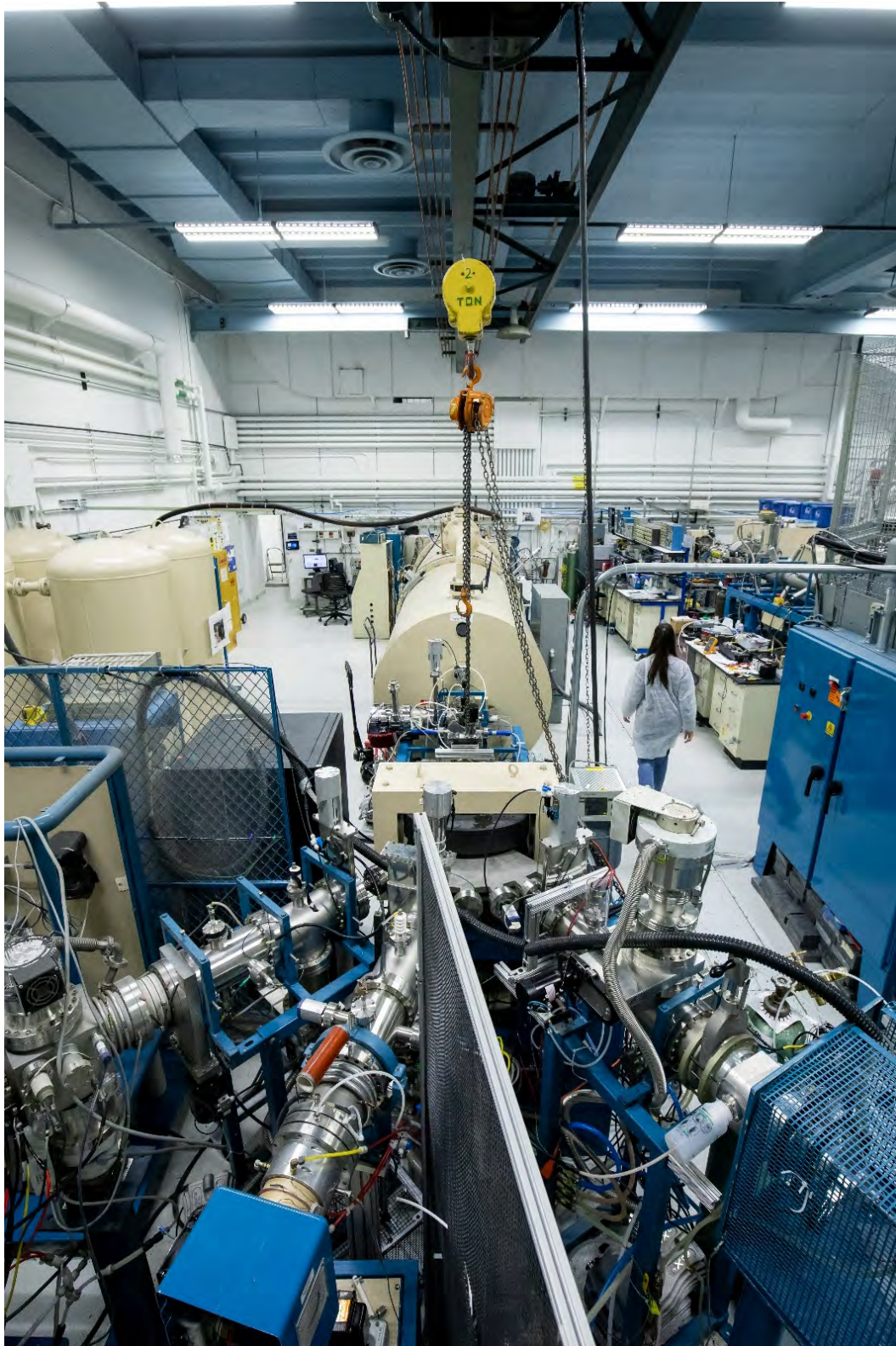


Figura 7.2: Vista superior del acelerador Wolverine.

## 7.1.2. Detector de neutrones

Para realizar los experimentos se utilizó el siguiente detector de neutrones:

- **Deuterated scintillation detector (DSD)**

Departamento de Física - UM

Responsable: Profesor Emérito Dr. Frederick Becchetti

- ✓ Se puede obtener un espectro neutrónico de energía
- ✗ No es posible adquirir con gran eficiencia neutrones térmicos de baja energía

Los centelleadores orgánicos son una clase de detectores de radiación que se basan en un material de centelleo, en este caso compuestos a base de hidrocarburos, para convertir la radiación ionizante ( $\sim$ MeV de energía) en fotones de centelleo ( $\sim$ eV). El número de fotones de centelleo producidos está entonces relacionado con la energía depositada por la partícula ionizante incidente. Este tipo de detectores son capaces de proporcionar información sobre la energía del neutrón incidente, a partir de la luz de centelleo, dada la rápida capacidad de temporización a nivel de nano-segundos de dichos detectores.

El detector utilizado en este caso, es un centellador orgánico deuterado de 2 x 2 pulgadas (EJ301DB), el cual proporciona una buena discriminación de la forma del pulso (PSD) entre los neutrones y los rayos gamma [6].

A pesar que la reacción nuclear de interés para BNCT es la que se genera con un haz de deuterones de 1,5 MeV, para poder caracterizar los distintos blancos se utilizó un haz de deuterones con el doble de energía (3 MeV) para poder tener más eficiencia, y en consecuencia una mayor cantidad de cuentas y estadística. Por otra parte, debido a que el grupo de trabajo de Becchetti ha publicado un artículo en donde estudiaron

las reacciones nucleares de  $^{12}\text{C}$  y  $^{13}\text{C}$ , con un haz de deuterones de 6 MeV, utilizando blancos finos de  $\text{CD}_2$  y  $^{13}\text{CH}_2$  [6], también se realizaron irradiaciones de los blancos de carbono con una energía de 6 MeV, para poder contrastar los datos obtenidos con los resultados anteriormente publicados.

Gracias a la buena predisposición de los responsables de MIBL, se pudieron llevar a cabo todos los ensayos de irradiación detallados en la Tabla 7.1.

Tabla 7.1: Irradiaciones con deuterones de los blancos de  $^{12}\text{C}$  y  $^{13}\text{C}$ , con sus respectivos parámetros y energía de haz de deuterones.

Blanco de C		13			12		
Reacción nuclear		$^{13}\text{C}(\text{d},\text{n})^{14}\text{N}$			$^{12}\text{C}(\text{d},\text{n})^{13}\text{N}$		
ID Muestra		S3	S6	S9	P1	M59	M129
Espesor (cm)		0.348	0.299	0.239	0.199	0.206	0.192
Densidad ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )		0.576	0.675	0.870	1.527	1.293	1.337
Pureza (%)		67.0	62.0	54.0	99.9	92.0	83.0
Detector	Deuterated	d: 6 MeV	✓	✓	✓	✓	✓
	scintillation	d: 3 MeV	✓	✓	✓	✓	✗
		d: 1.5 MeV	✓	✓	✓	✓	✗

### 7.1.3. Desarrollo experimental de las irradiaciones

#### Preparación de los ensayos

Las irradiaciones se realizaron en la cámara de la línea 1 del acelerador Wolverine, la cual se puede ver en la figura 7.3. Para poder llevar a cabo los experimentos se debió diseñar y fabricar un portamuestra especial para los blancos de carbono, que se adapte tanto a las distintas muestras, como así también a la cámara de irradiación.



Figura 7.3: Fotografía de la cámara de la línea 1 (abajo a la derecha) del acelerador Wolverine, MIBL.

En principio, con la ayuda Ovidiu Toader, el responsable por ese entonces del MIBL, se realizó el diseño de los portamuestras, y también se efectuó la compra de los materiales y herramientas necesarios para su fabricación.

Debido a la falta de personal, cada investigador debía mecanizar sus propios portamuestras en el taller que se encontraba dentro de las instalaciones del MIBL o mandar a mecanizarlo externamente con un costo muy elevado, sin tener la certeza de que estuviese en tiempo y forma al momento de realizar las irradiaciones. Por tal motivo, además de mecanizar el portamuestras utilizando aluminio 6061, en el taller también se fabricaron unos nuevos separadores plásticos, ya que los que había disponibles eran tacos de madera que no se ajustaban a las medidas específicas del portamuestras diseñado. En la figura 7.4 se presentan el esquema del portamuestra, el portamuestras ya mecanizado y los separadores fabricados.

Con el objetivo de asegurarnos que el haz de deuterones incida correctamente en los blancos de carbono, es decir en el centro de cada ventana del portamuestras, se utilizó una placa cerámica de alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) para poder enfocar el haz, la cual fue colocada en la posición central del portamuestras. Luego se emplearon los separadores plásticos,

especialmente adaptados al portamuestras, para poder posicionar el haz en cada una de las muestras de carbono ensayadas.

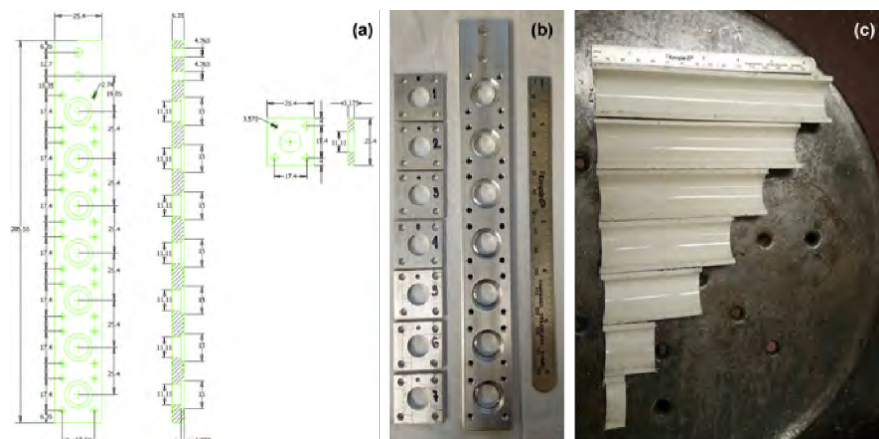


Figura 7.4: (a) Plano esquemático del portamuestras, (b) portamuestras mecanizado y (c) separadores plásticos.

En la figura 7.5 se pueden ver los blancos de  $^{12}\text{C}$  y  $^{13}\text{C}$  ya colocados en el portamuestras, en conjunto con la placa de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; el separador montado fijando una determinada posición del portamuestras, y el enfoque del haz sobre la placa de alúmina, observada mediante una cámara online colocada dentro de la cámara de irradiación.

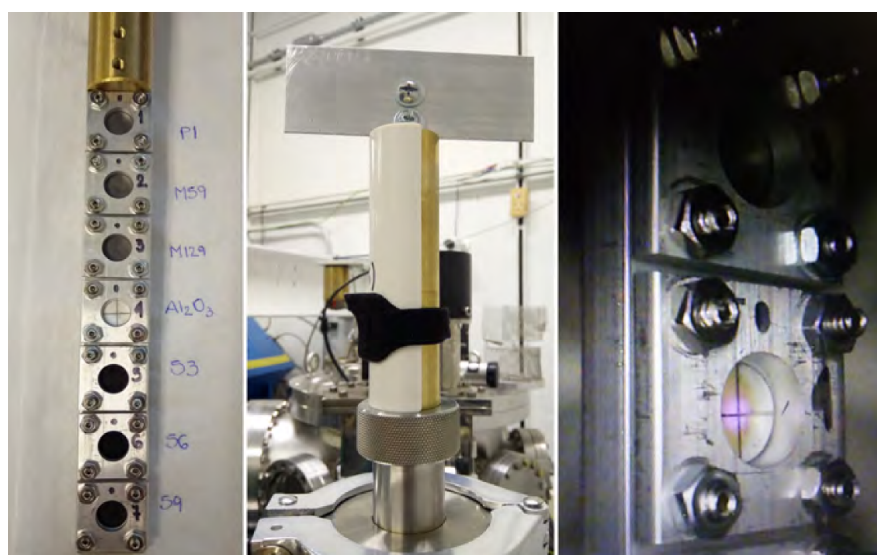


Figura 7.5: Imágenes de la puesta a punto de los ensayos: (a) Muestras colocadas en el portamuestras, (b) separador colocado, fijando una posición determinada y (c) enfoque del haz sobre la placa de alúmina.

### Ensayos de generación de neutrones

Tal como se mencionó anteriormente, debido a que el detector utilizado en estos ensayos, M510-20X20-9/301DB, no es tan eficiente para la detección de neutrones térmicos de baja energía, para poder observar las diferencias se utilizaron tres condiciones energéticas para el haz de deuterones: 1.5 MeV, 3 MeV y 6 MeV. Empleando un digitalizador CAEN, modelo DT5790N, para la adquisición de las señales del detector.

Para poder calibrar el espectro de luz, es decir la señal integrada de los pulsos luminosos, en unidades equivalentes de electrones (MeVee), aplicando la corrección de Compton, se utilizaron las energías medidas para la fuente de rayos gamma estándar de  $^{22}\text{Na}$ . Por tal motivo, para cada día de irradiación, se adquirió la señal emitida por esta fuente gamma, tal como se puede ver en la figura 7.6.a.

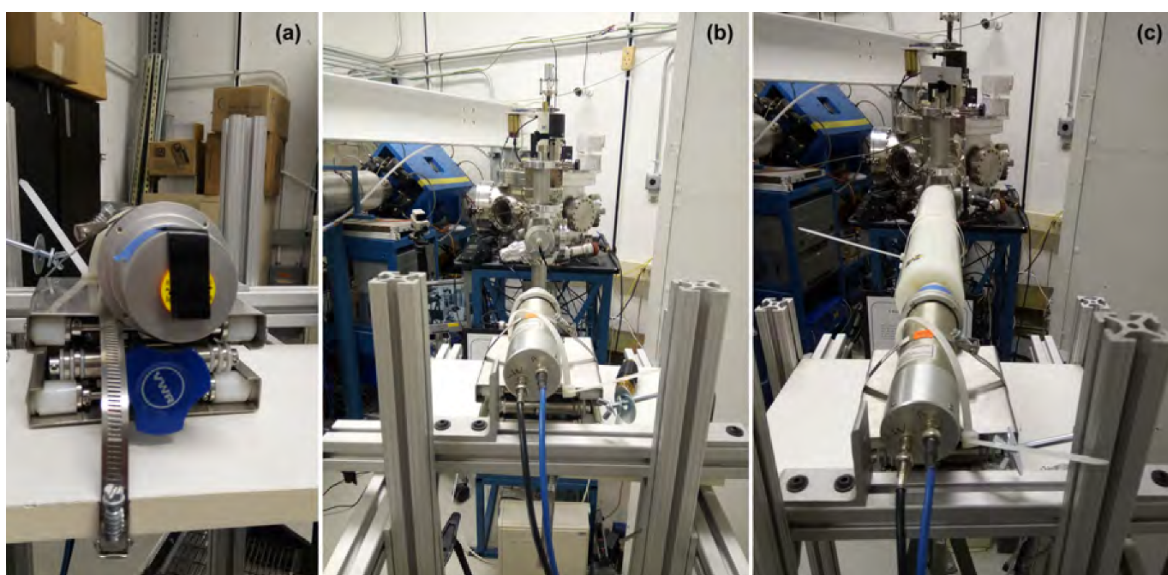


Figura 7.6: Imágenes de las mediciones efectuadas con el DSD.

Por otra parte, para poder descartar los neutrones dispersos de retorno y las emisiones gamma que se encontraban en la sala, se realizaron dos mediciones por cada blanco de carbono, utilizando en la segunda medición una barra de polietileno de alta densidad (“shadow bar”) de 9.4 cm de diámetro y 61 cm de largo (figura 7.6.c).

Por último, para corroborar que la calibración realizada fuese correcta, se midieron las respuestas generadas por una fuente comercial de  $^{252}\text{Cf}$  y un generador DD de neutrones de 2.45 MeV, tal como se observa en la figura 7.7, para verificar que luego de aplicar la calibración y utilizando la matriz de respuesta, se obtuviesen correctamente los espectros neutrónicos de estas dos fuentes conocidas.

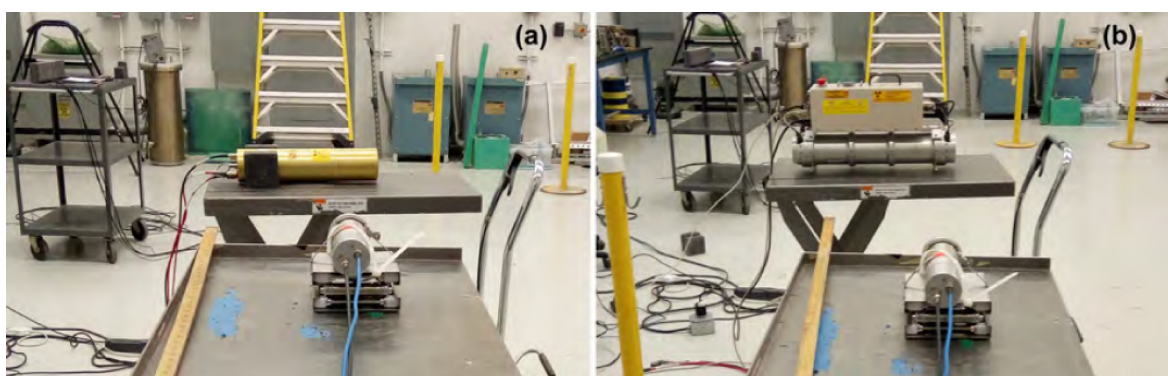


Figura 7.7: Imágenes de las mediciones realizadas de (a) la fuente de  $^{252}\text{Cf}$  y (b) el generador DD.

## 7.2. Espectros obtenidos de la generación de neutrones

### 7.2.1. Deconvolución de los espectros

Los datos adquiridos en los experimentos de la generación de neutrones, a partir de la irradiación con deuterones de los blancos de carbono, se encontraban en cantidad de eventos detectados (cuentas) en función de los canales del digitalizador, su representación gráfica se denomina PSD por sus siglas en inglés (pulse-shape discrimination). Para poder obtener el espectro de luz en MeVee, se utilizaron las mediciones de las fuentes de rayos gamma anteriormente mencionadas, ya que sus espectros son ampliamente conocidos.

La interacción primaria de los rayos gamma en el centelleador es la dispersión elástica gamma-electrón, conocida como dispersión o efecto Compton, en la que un rayo gamma transfiere una parte de su energía a un electrón que, a su vez, ioniza el material del centelleador a partir de la pérdida de energía a lo largo de su trayectoria. La energía del electrón de retroceso de una colisión gamma-electrón se rige por la siguiente ecuación:

$$E_e = E_i - \frac{m_e c^2}{(1 - \cos(\theta)) + \frac{m_e c^2}{E_i}} \quad (7.1)$$

donde  $E_e$  es la energía de retroceso del electrón,  $E_i$  es la energía inicial de los rayos gamma, y  $m_e c^2$  es la masa en reposo del electrón (511 keV).

La ausencia de un pico fotoeléctrico en los espectros gamma debido al bajo número atómico del material centelleador, requiere el uso de alguna otra característica inequívoca y distinta del espectro de luz a partir de la cual se pueda establecer una relación con la energía depositada. El procedimiento de calibración consiste en utilizar el borde Compton producido por fuentes de rayos gamma estándar, en el que el borde representa la energía máxima impartida a un electrón de retroceso a partir de la dispersión Compton en unidades de MeVee.

El uso del borde en sí mismo conlleva cierto nivel de ambigüedad, ya que es una convolución del continuo Compton y la resolución del detector que conduce a un ensanchamiento general del borde. Para reducir el error, se debe aplicar el método desarrollado por Dietze y Klein [20], en el cual se realiza una simulación del detector con y sin la resolución del detector incluida. El lugar en el que se cruzan estos espectros es la posición del borde Compton para los espectros con resolución, tal como se muestra en la figura 7.8. En la práctica, esto se suele indicar como un porcentaje de la altura total del pico.

De esta manera, aplicando esta última corrección, se correlacionan los canales con energías en MeVee, generando una ecuación de calibración.

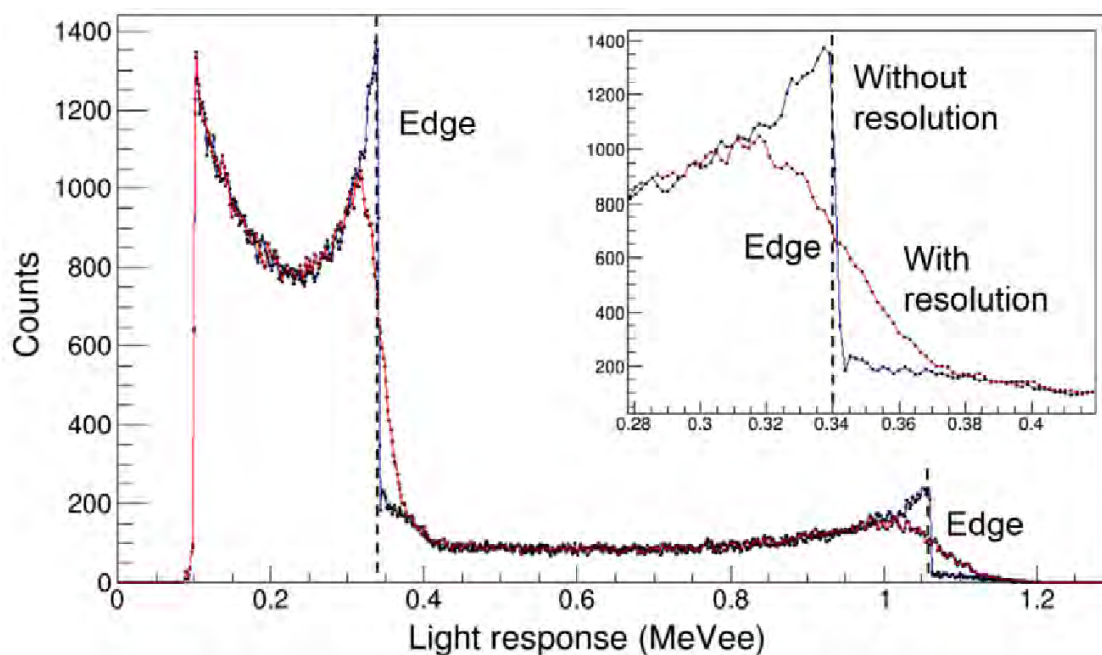


Figura 7.8: Espectro simulado del  $^{22}\text{Na}$ , mostrando la localización de los bordes Compton con y sin la resolución del detector incluida.

El mismo procedimiento también puede aplicarse a los datos correspondientes a la respuesta luminosa en el centelleador, generada por la dispersión elástica  $n+d$ .

El procedimiento para producir los espectros generados con los blancos de carbono, además de lo explicado anteriormente, involucraban el recorte digital en el gráfico PSD de los eventos correspondientes a la radiación gamma, debiendo restar a su vez las mediciones obtenidas utilizando la “shadow bar” para poder descartar los neutrones dispersos de retorno y las emisiones gamma que se encontraban en la sala de irradiación. Aplicando posteriormente la calibración hallada con la fuente de  $^{22}\text{Na}$ , para obtener el espectro de luz en MeVee y luego utilizando una matriz de respuesta, propia del detector, para transformar el espectro de luz en MeVee a un espectro neutrónico en MeV. Todo esto requirió el desarrollo de un código computacional.

### 7.2.2. Código CADEN para la obtención de los espectros

El código de adquisición de espectros neutrónicos (CADEN) desarrollado por Pedro Gaviola, escrito en Octave, por el momento permite la generación de los espectros de luz debidos a los neutrones producidos en los blancos de carbono, obtenidos mediante los experimentos de irradiación con deuterones.

Específicamente el código realiza los siguientes pasos:

- Lee los datos obtenidos con el digitalizador, generando un gráfico PSD.
- Recorta los eventos correspondientes a los neutrones, descartando las emisiones gamma.
- Aplica la resta de las mediciones realizadas con la “shadow bar”.
- Lee los datos correspondientes a las respuestas de las fuentes gamma.
- Aplica la ecuación de la dispersión Compton.
- Correlaciona los canales con energías keVee, en base al método Dietze-Klein.
- Obtiene la ecuación de calibración.
- Genera el gráfico del espectro del luz (light output).
- Aplica la calibración y la matriz de respuesta del detector, a los datos correspondientes a las fuentes de neutrones DD y  $^{252}\text{Cf}$ , para verificar que la calibración sea correcta.
- Por último aplica la matriz de respuesta del detector al espectro de luz, utilizando una determinada cantidad de iteraciones para obtener los espectros neutrónicos de los blancos de carbono.

Es importante notar que debido a que la matriz de respuesta del DSD provista por los investigadores de la Universidad de Michigan, llegaba sólo hasta energías de 5.7 MeV, se realizó una extensión algorítmica de esta matriz de respuesta, tal como se

muestra en la figura 7.9.

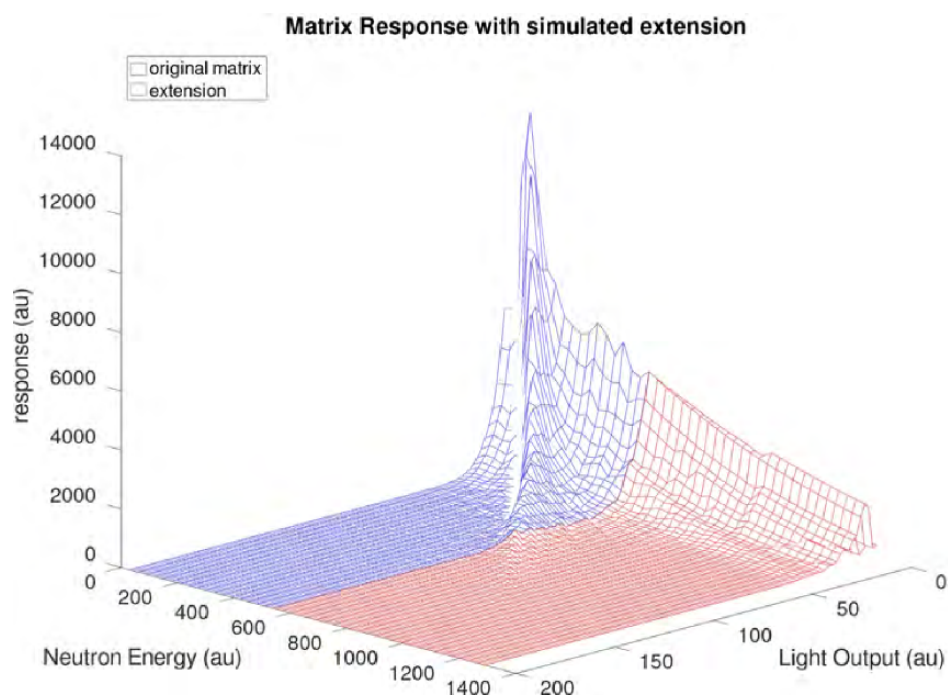


Figura 7.9: Matriz de respuesta extendida del DSD.

### 7.2.3. Resultados de los espectros obtenidos

El código CADEN, sigue en proceso de revisión y optimización, ya que por el momento no se pudieron obtener espectros neutrónicos fiables (en MeV), debido a que el error de acoplamiento entre la matriz de respuesta del detector y los datos experimentales es muy grande. Por este motivo, a continuación se presentan los espectros de luz (en keVee) de la generación de neutrones obtenidos por la reacción con deuterones de 1.5 MeV, 3 MeV y 6 MeV en los blancos de  $^{12}\text{C}$  y  $^{13}\text{C}$ , utilizando el DSD.

#### Gráficos PSD, recorte y resta

En la figura 7.10 se muestra como ejemplo el caso de la lectura de los datos obtenidos con el detector DSD de la irradiación de un blanco de  $^{13}\text{C}$  con un haz de deuterones de

6 MeV, generando un gráfico PSD, en el cual se aplica el recorte de los eventos correspondientes a los neutrones, descartando las emisiones gamma. En la figura 7.10.b se puede ver el PSD y el recorte, correspondiente a la medición realizada con la “shadow bar”. En la figura 7.10.c se muestra la resta aplicada de ambas mediciones.

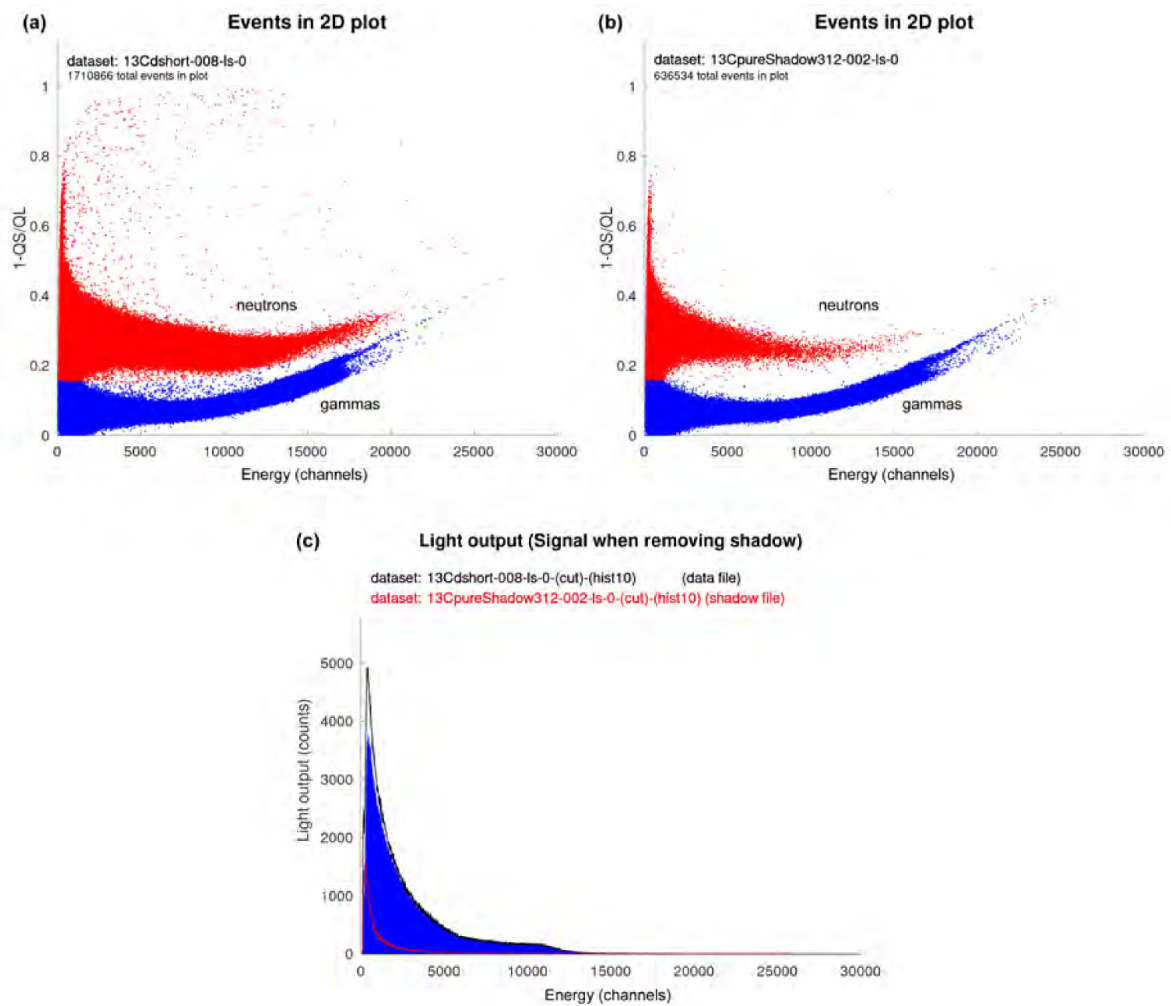


Figura 7.10: Gráficos PSD de (a) un blanco de  $^{13}\text{C}$  y (b) el shadow, con un haz de deuterones de 6 MeV. En el gráfico (c) se observa el histograma de la resta.

### Espectros del luz (light output)

Luego de efectuar el recorte y la resta anteriormente mencionada, se aplicó la calibración obtenida con la ecuación de la dispersión Compton, correlacionando los canales

con energías en keVee en base al método Dietze-Klein, para de esta manera poder obtener los espectros de luz de la generación de neutrones de los distintos blancos de carbono.

La figura 7.11 muestra los espectros de luz obtenidos con un blanco de  $^{12}\text{C}$  (fabricado sin binder), obtenidos por la reacción  $^{12}\text{C}(\text{d},\text{n})^{13}\text{N}$  con un haz de deuterones de 1.5, 3 y 6 MeV. En la misma se puede apreciar que el espectro correspondiente a la reacción producida con un haz de deuterones de 1.5 MeV, tiene menor cantidad de cuentas, ya que el espectro neutrónico de esta reacción se encuentra por debajo de 1.5 MeV.

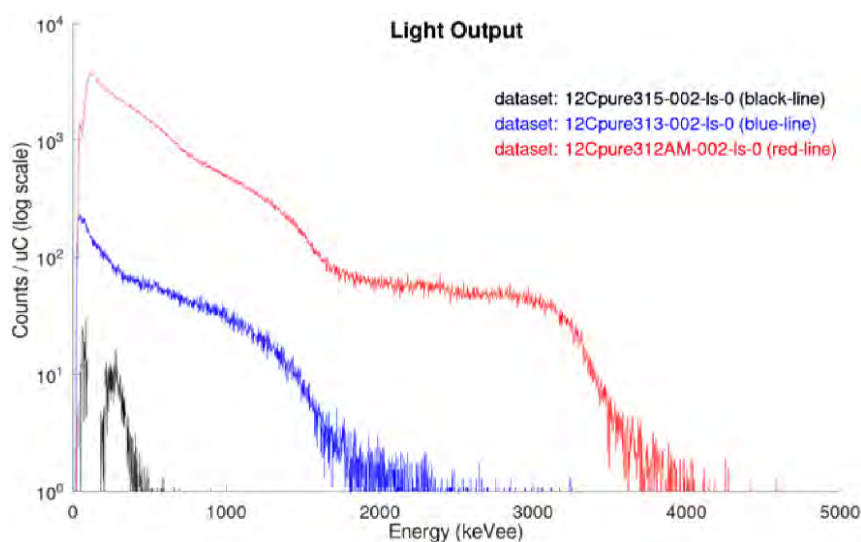


Figura 7.11: Espectro de luz de un blanco de  $^{12}\text{C}$  obtenidos por la reacción con un haz de deuterones de 1.5 MeV (negro), 3 MeV (azul) y 6 MeV (rojo).

En la figura 7.12 se pueden ver los espectros de luz correspondientes a las mediciones realizadas con un haz de deuterones de 6 MeV, para los blancos de  $^{12}\text{C}$  fabricados sin binder (espectro azul) y con un 30% de binder (espectro rojo). En este caso se observa que el porcentaje agregado de binder en la muestra no modifica el espectro, debido a que el residuo carbonoso que queda en la muestra luego del proceso de descomposición del binder es sólo carbono natural.

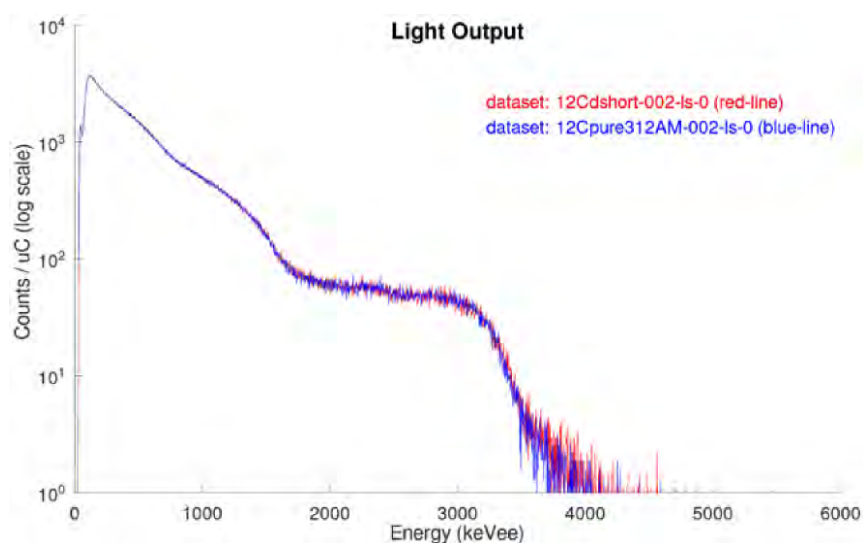


Figura 7.12: Espectros de luz de los blancos de  $^{12}\text{C}$ , fabricados sin binder (azul) y con un 30 % de binder (rojo), irradiados con un haz de deuterones de 6 MeV.

La figura 7.13 muestra los espectros de luz obtenidos con un blanco de  $^{13}\text{C}$  (fabricado con un 60 % de binder), obtenidos por la reacción  $^{13}\text{C}(\text{d},\text{n})^{14}\text{N}$  con un haz de deuterones de 1.5, 3 y 6 MeV. En este caso, se evidencia que en cualquiera de las tres energías de haz, esta reacción es mucho más prolífica que la generada con los blancos de  $^{12}\text{C}$ .

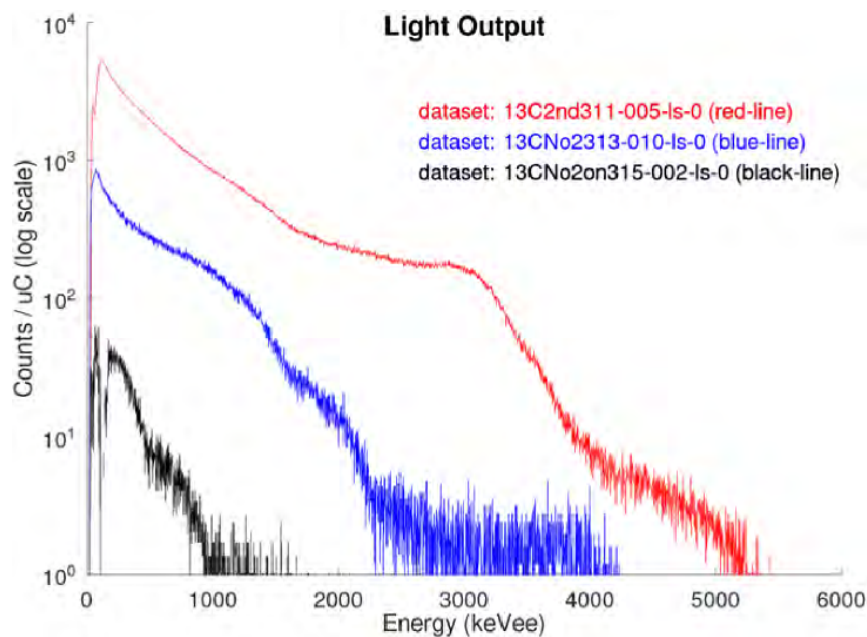


Figura 7.13: Espectro de luz de un blanco de  $^{13}\text{C}$  obtenidos por la reacción con un haz de deuterones de 1.5 MeV (negro), 3 MeV (azul) y 6 MeV (rojo).

Por otro lado, se pudo corroborar que los espectros de los blancos de  $^{12}\text{C}$  y  $^{13}\text{C}$  obtenidos con un haz de deuterones de 6 MeV, se corresponden con los rangos de energías de los espectros de luz publicados por Becchetti et al. [6].

En la figura 7.14 se presentan los espectros de luz correspondientes a las mediciones realizadas con un haz de deuterones de 3 MeV, para los blancos de  $^{13}\text{C}$  fabricados con distintos porcentajes de binder: 55 % (espectro rojo), 60 % (espectro negro) y 65 % (espectro azul). Evidenciando que estas diferencias en el porcentaje de binder agregado en la muestra, no modifican el espectro. Posiblemente, si la diferencia del porcentaje de binder utilizado fuese mayor, se podría ver una discrepancia entre los espectros, ya que a mayor porcentaje de binder, mayor es el porcentaje del residuo carbonoso que queda en la muestra y en consecuencia es menor el porcentaje de  $^{13}\text{C}$  en el blanco.

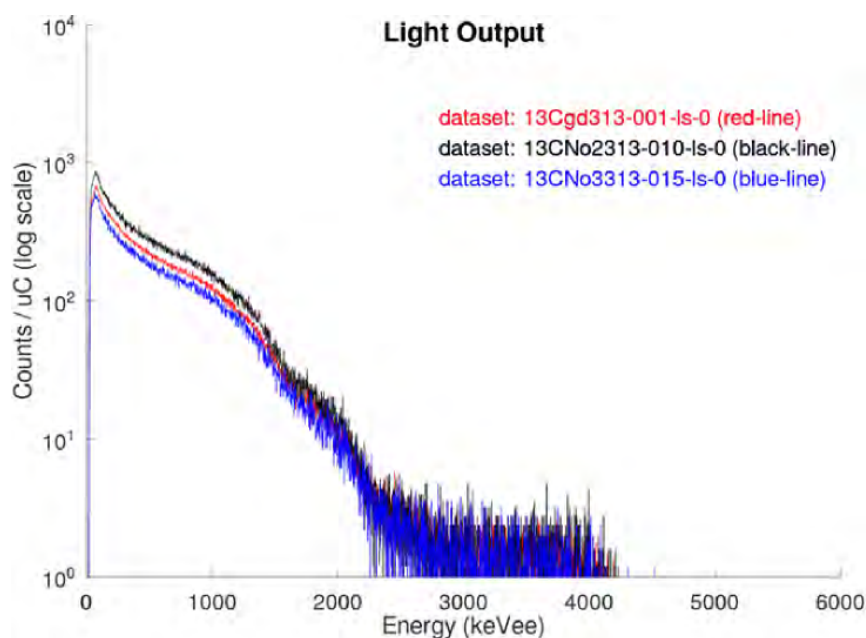


Figura 7.14: Espectros de luz de los blancos de  $^{13}\text{C}$ , fabricados con 55 (rojo), 60 (negro) y 65 % (azul) de binder, irradiados con un haz de deuterones de 3 MeV.

---

# Capítulo 8

## Unión al sistema de refrigeración

En el presente capítulo se presentará el sistema de refrigeración que será utilizado en el blanco de producción de neutrones, detallando el proceso de fabricación y validación de un prototipo. También se describirá el proceso de unión del blanco de carbono a dicho sistema.

### 8.1. Sistema de refrigeración

Como se mencionó anteriormente, el blanco deberá ser capaz de drenar una densidad de potencia de hasta  $1 \text{ kW/cm}^2$ . Esto implica que se debe garantizar la continuidad en lo que respecta a la unión de los materiales del blanco y del sistema de refrigeración, con el objetivo de optimizar la transferencia de calor en dichas interfaces. Para garantizar este propósito, L. Galletti ha desarrollado el cálculo y diseño del sistema de refrigeración en el contexto de su tesis doctoral [31, 32]. El diseño propuesto consiste en una serie de microcanales paralelos de 0.5 mm de ancho y 1 mm de altura, por los cuales circulará agua desionizada, la cual ingresará al sistema por un pleno de entrada y luego fluirá a través de los canales paralelos, enfriando la base del sistema por convección forzada para finalmente salir del sistema por el pleno de salida. Las dimensiones de los microcanales, así como el flujo de agua, responden a maximizar el drenaje de potencia, dada la energía y la corriente del haz.

Por otro lado, los dos materiales candidatos a ser usados de disipador son el Al y el Cu, debido a sus características como conductores térmicos. Siendo que el aluminio es más barato que el cobre y que en general, el mecanizado del aluminio y sus aleaciones es fácil y rápido, se optó por fabricar el sistema de refrigeración con este material. La

aleación de Al elegida para la base fue la 1050, esta posee una conductividad térmica de  $231 \text{ W/m}^\circ\text{C}$ , el coeficiente más alto de conductividad térmica de las aleaciones disponibles en el mercado argentino. Esta aleación está compuesta en un 99,5 % de Al y el resto son distintos materiales aleantes, con lo cual, la conductividad térmica, y su comportamiento con la temperatura, son esencialmente las del material puro (Matweb, 2016). Para maquinar la tapa se eligió la aleación 6063. Si bien esta aleación posee un coeficiente de conductividad menor al del material puro,  $201 \text{ W/m}^\circ\text{C}$ , no afecta a la disipación de calor del sistema debido a que en el modelo de resistencia térmica se considera aislante térmica a la tapa de los microcanales.

En base al material en el cual se maquinará el sustrato refrigerante y la geometría de los microcanales, L. Gagetti realizó el diseño de la brida que dará soporte al sistema de refrigeración. Esto es, la estructura que se acopla a los tubos de aceleración la cual contiene a los plenos de entrada y salida del fluido refrigerante y el dissipador con microcanales, maquinados sobre la base. En la figura 8.1 se puede ver (a) la tapa y (b) la base de la brida con el sistema de microcanales, ambos ya maquinados en los materiales seleccionados.

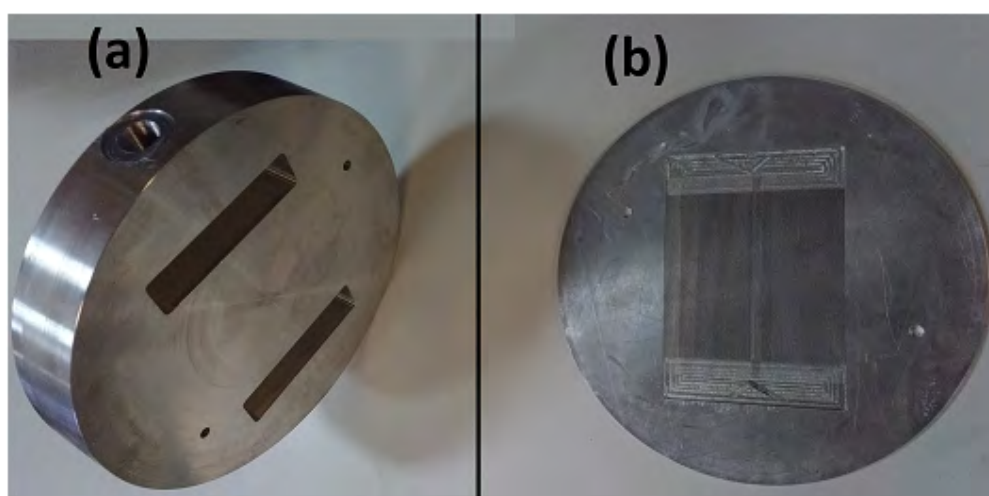


Figura 8.1: Fotografía correspondiente a (a) la tapa y (b) la base de la brida con el sistema de microcanales.

Al acoplar ambas partes, queda el disipador maquinado en la base de la brida que cierra el acelerador junto con los plenos, y los canales de entrada y salida en la tapa de la misma. Cabe destacar que con este diseño, los bordes de unión entre la tapa y la base de la brida quedan ubicados en la parte exterior de la columna de aceleración, lo cual es una condición importante del diseño ya que de tal manera, de haber alguna pérdida del fluido por esta unión, no se produce el ingreso de fluido a la columna de alto vacío.

### 8.1.1. Prototipo de pruebas

En el trabajo abordado por L. Gagetti se realizaron simulaciones de las condiciones termo-hidráulicas a las cuales estará sometido el sistema de refrigeración con dos herramientas diferentes: con un software comercial (COMSOL) y con un código en Matlab basado en un modelo semiempírico desarrollado por R. J. Phillips [72]. Ambas simulaciones dieron resultados similares.

De manera de poder determinar la validez de las herramientas de simulación, y así poder tener la certeza de que el blanco será capaz de drenar la energía incidente del haz de deuterones, se propuso realizar una validación experimental de las herramientas de simulaciones mediante el diseño y la construcción de prototipo de pruebas que tenga la cualidad de ser sencillo de fabricar y que brinde resultados precisos de las variables hidrodinámicas y térmicas del sistema de refrigeración de microcanales.

En función de los materiales propuestos y los resultados obtenidos de las simulaciones, se realizó el prototipo de pruebas con 21 microcanales distribuidos en una sección de 2 x 2 cm. Con el objetivo de realizar la validación del modelo de resistencia térmica, el disipador de microcanales paralelos de 0.5 mm de ancho y 1 mm de altura fue maquinado en aluminio 1050 y la tapa fue maquinada en la aleación 6063. La base maquinada con microcanales y plenos, y la tapa con la entrada y salida del fluido se muestran en la figura 8.2.

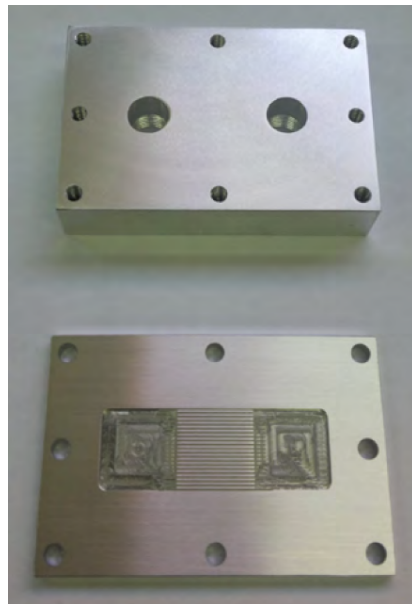


Figura 8.2: Prototipo de aluminio maquinado. En la parte superior de la imagen se puede ver la tapa del disipador con los agujeros para los acoples rápidos y en la parte inferior la base con los microcanales.

En base al diseño presentado, tanto para el prototipo como para el diseño final, teniendo en cuenta la complejidad de los microcanales, es necesario utilizar una técnica que una ambas partes del disipador, sin generar deformación en las dimensiones de los microcanales. En este sentido, el proceso de soldadura por difusión, se exhibe como el proceso de soldadura recomendado para la unión del sistema de refrigeración.

## 8.2. Soldadura por difusión en estado sólido

La soldadura por difusión es un proceso de soldadura en estado sólido que produce la coalescencia de las superficies en contacto por la aplicación de presión y temperatura, pudiendo o no utilizarse un metal de relleno entre las partes a unir. El proceso se utiliza para la unión de metales a temperaturas que no afectan sus propiedades metalúrgicas o el movimiento relativo de las partes. Para la mayoría de los metales, se utilizan hornos de vacío con una atmósfera protectora inerte, a temperaturas ligeramente mayores a la

mitad de la temperatura de fusión del metal. Este proceso es principalmente dependiente de la temperatura, el tiempo de exposición, el medio en el cual se realiza, la estructura cristalina del material y la rugosidad entre las caras a difundir.

El aluminio, al estar en contacto con el oxígeno, forma naturalmente un óxido en su superficie, generando una micro capa de alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Esta capa pasivante lo protege de manera muy efectiva contra la corrosión en condiciones ordinarias. Por otro lado, la presencia de esta película de óxido es la principal barrera para la unión exitosa de las caras mediante una soldadura. Una opción posible para combatir los efectos producidos por esta capa pasivante es realizar una deformación plástica local, generando cierta rugosidad en las superficies a unir. Esta rugosidad en la unión cumple la función de punzar sobre la superficie del material opuesto, conduciendo a la ruptura de la película de óxido, consiguiendo de esta manera el contacto metálico favoreciendo la difusión de material de una superficie a otra. En la figura 8.3 se pueden observar los distintos estados de la película de óxido a medida que avanza el proceso de soldadura por difusión [78].

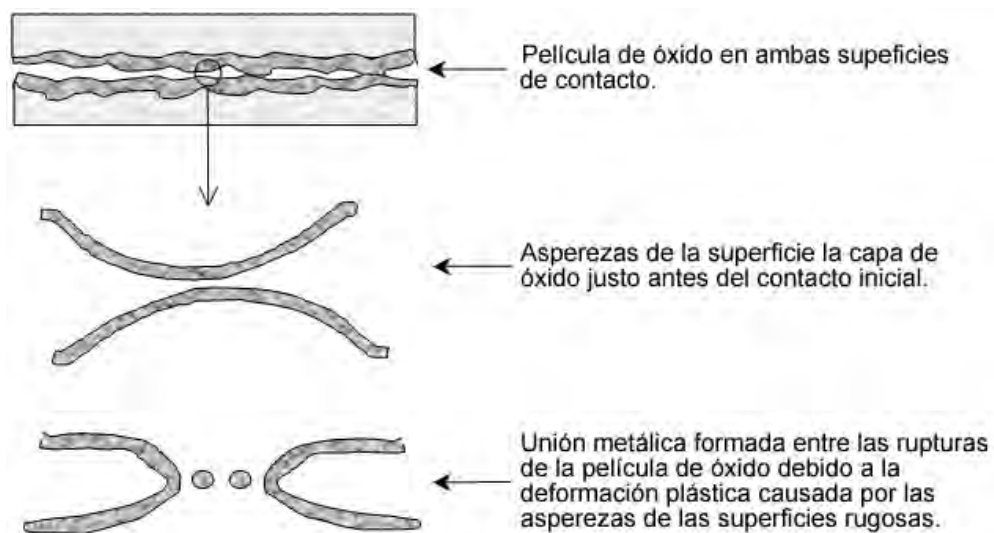


Figura 8.3: Diagrama esquemático de la unión por difusión en estado sólido de materiales con capas de óxido estables, donde la rugosidad de las superficies en contacto produce la ruptura del óxido y facilita la formación de la unión metálica.

### 8.2.1. Optimización del proceso de soldadura

Para lograr una soldadura exitosa del prototipo de pruebas, se llevó a cabo un estudio del proceso de soldadura y sus variables, estableciendo los parámetros óptimos para la realización de la unión del sistema de refrigeración.

Para establecer los parámetros del proceso de soldadura se hicieron unas primeras pruebas con cilindros de aluminio de 12.5 mm de diámetro externo, 5 mm de diámetro interno y 6 mm de altura, a los cuales se les generaron distintas condiciones de rugosidad, tal como se puede ver en la figura 8.4.



Figura 8.4: Imágenes de las primeras probetas con distintas condiciones de rugosidad.

Las probetas se ajustaron con tornillos y se sometieron a un tratamiento térmico bajo una atmósfera controlada de argón. Para esto, primero se genera vacío en el horno con una bomba mecánica, luego se le inyecta argón con una sobrepresión con respecto a la atmosférica para sacar todo el aire y la humedad que pudiera haber quedado. Este proceso no puede realizarse en aire, ya que como el aluminio es un material de rápida oxidación, tal como se mencionó anteriormente, se perjudicaría el proceso de soldadura. Por esta misma razón las muestras se enfriaron lentamente dentro del horno.

Las muestras obtenidas fueron cortadas a la mitad, en forma longitudinal, con un disco de corte a una velocidad de a 250 rpm en el material base y a 175 rpm en la unión, de forma que no se genere deformación plástica en el proceso de corte. Posteriormente ambas mitades se incluyeron, se desbastaron con lijas de 220, 320, 400, 600 y 1200 y se pulieron con paños de  $6\ \mu\text{m}$ . Las probetas se observaron mediante microscopía óptica y SEM (figura 8.5).

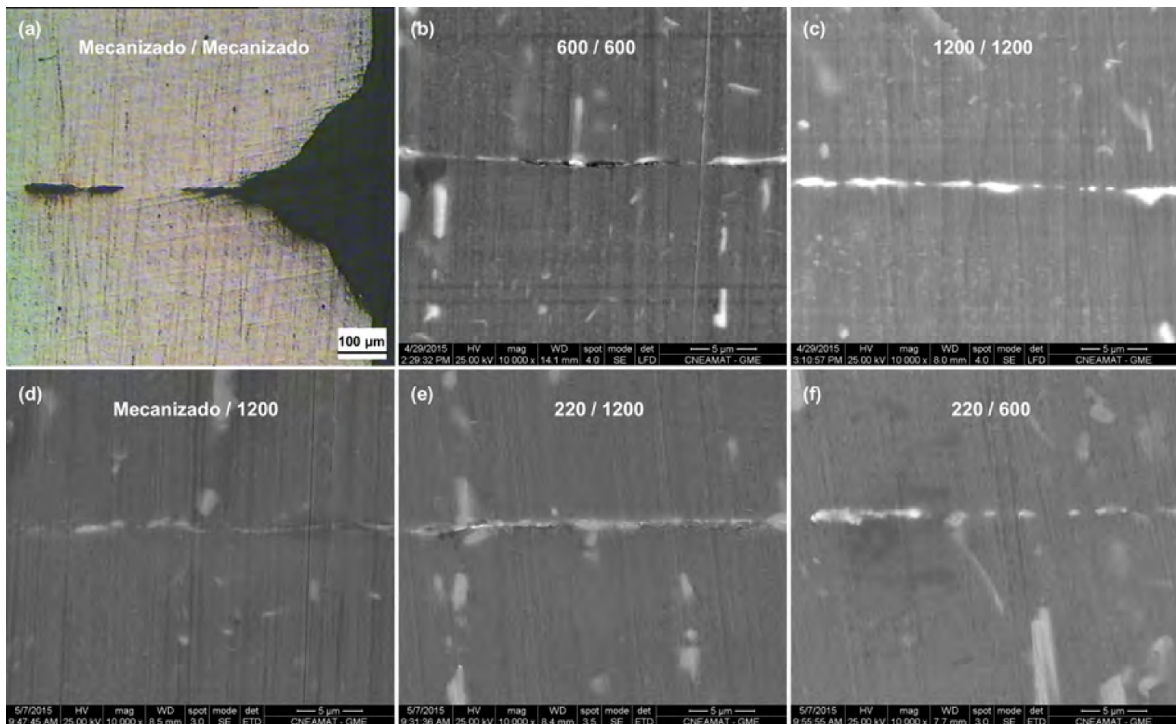


Figura 8.5: Micrografías ópticas y SEM de las probetas soldadas con distintas condiciones de rugosidad.

Las muestras con las condiciones de rugosidad mecanizado/1200 (figura 8.5.d) y 220/600 (figura 8.5.f) presentaron los mejores resultados. Debido a que el mecanizado no nos asegura una rugosidad constante y estable en toda la superficie, se optó por continuar el trabajo con la condición de rugosidades de 220/600. Una vez establecidos estos parámetros, se fabricaron probetas que contuvieran microcanales (figura 8.6.a), similares al prototipo de pruebas, pero realizados con una fresadora. De esta manera se pudo evaluar que el proceso y las condiciones del mismo, no deformaran los microcanales.

Teniendo en cuenta que la superficie que posea los microcanales debía de sufrir la menor cantidad de pasos de desbaste, ya que esto podría llevar a la deformación de los mismos, a la base con los microcanales (aleación 1050) se le generó una rugosidad por desbaste sólo con una lija de 220, y la superficie de la tapa (aleación 6063) se desbastó hasta 600.



Figura 8.6: Imágenes de las segundas probetas mecanizadas con microcanales. (a) Probeta mecanizada con microcanales. (b) Probeta desbastada y colocada dentro de la prensa, antes de ser sometida al proceso de soldadura. (c) Microscopía SEM de un corte longitudinal de la probeta soldada.

Por otro lado, se fabricó un mecanismo de presión que asegure un contacto íntimo entre ambas superficies (figura 8.6.b). Este mecanismo consistía en una pequeña prensa, la cual contenía un tornillo chato de dimensión tal que cubriese los microcanales en su totalidad. La cabeza del tornillo se diseñó de forma hexagonal, lo cual nos permitió ajustar el mismo con un torquímetro y así asegurarnos que la sección de los microcanales quedase bien presionada con la tapa.

El proceso de difusión y caracterización de las probetas de microcanales se realizó de la misma manera al de los cilindros de aluminio, excepto por la atmósfera de argón empleada en el tratamiento térmico, ya que en estas nuevas muestras se utilizó solamente vacío. Esto se debe a que el horno utilizado para las probetas cilíndricas tiene una sección pequeña, por lo cual, dado el tamaño de nuestro prototipo, hubo que utilizar un horno con mayor capacidad volumétrica, el cuál sólo tenía la posibilidad de realizar el tratamiento térmico en vacío.

Al igual que con las muestras anteriores, las probetas se cortaron longitudinalmente, se desbastaron, se pulieron y se caracterizaron por SEM. Tal como se puede observar en la imagen 8.6.c, la unión de la aleaciones de aluminio fue exitosa, sin generar un cordón de soldadura, ni deformaciones en los microcanales.

De esta manera se pudieron determinar los parámetros óptimos de rugosidad super-

ficial (220/600), temperatura y tiempo del tratamiento térmico (25 minutos a 580 °C, en vacío), para lograr una buena unión del sistema de refrigeración mediante el proceso de soldadura por difusión en estado sólido.

### 8.2.2. Soldadura del prototipo de pruebas

Una vez realizada la optimización del proceso de soldadura, se procedió a soldar el prototipo de pruebas, con las condiciones halladas. En la figura 8.7 se presenta una imagen del dispositivo ya soldado, en la cual se puede ver la base y la tapa formando una sola pieza, con los dos conectores para la entrada y salida del fluido refrigerante.



Figura 8.7: Prototipo de pruebas soldado mediante la técnica de soldadura por difusión en estado sólido.

Para corroborar que la soldadura haya sido exitosa, sin presentar defectos en la unión, ni deformaciones en los microcanales, se realizó una caracterización de modo no invasivo, mediante la técnica de imágenes por neutrones. Estas mediciones se llevaron a cabo en la instalación para radiografía y tomografía del CAB, en el reactor de investigación RA-6. En este ensayo se tomaron imágenes del prototipo con y sin un flujo de agua a través de los microcanales (8.8). En cada caso, se tomaron 20 imágenes con un tiempo de exposición de 60 segundos cada una. El flujo de neutrones térmicos fue de  $2,0 \times 10^6$  n/s.cm<sup>2</sup> a una potencia de reactor de 500 kW, siendo la resolución espacial del instrumento de 150  $\mu$ m.

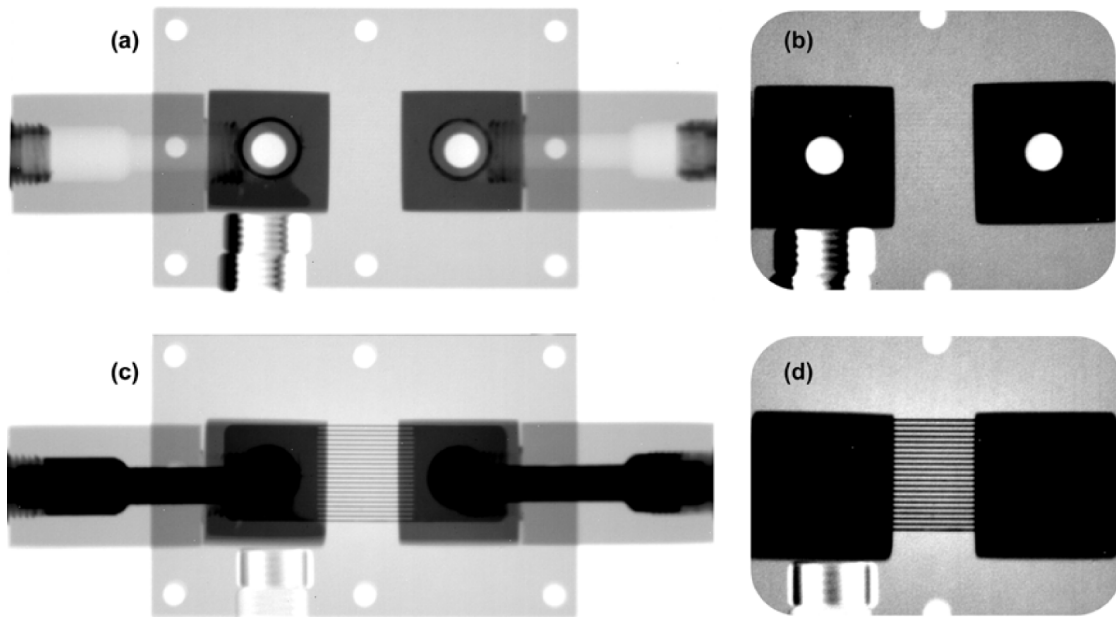


Figura 8.8: Imágenes de la caracterización mediante neutrografía de la soldadura del prototipo de pruebas.

(a) Imagen normalizada sin agua en el sistema. (b) Detalle de los microcanales sin agua. (c) Imagen normalizada con agua en el sistema. (d) Detalle de los microcanales con agua.

En la figura 8.8 se puede ver en la imagen (c) y en el detalle (d), como el agua ha llenado los microcanales del sistema (imagen oscura), cuando se los compara con el sistema sin agua (a) y (b); revelando que no hay flujo cruzado entre los microcanales, tampoco se evidencia ningún tipo de defecto en la unión, ni deformación de los microcanales, comprobando de esta manera la correcta soldadura del prototipo de pruebas.

Posteriormente se realizó un ensayo de validación experimental usando el banco de pruebas desarrollado y construido para tal fin, en el cual se encontró que los valores experimentales de la temperatura máxima en la superficie del disipador y de la caída de presión total, son comparables con aquellos resultados obtenidos en las simulaciones de elementos finitos del sistema completo del prototipo de pruebas, usando el modelo de resistencia térmica. El detalle de este análisis se encuentra en la tesis doctoral de L. Gagetti [31].

### 8.3. Acople del blanco de carbono al sistema de refrigeración

Con el objetivo de garantizar la continuidad de la unión de los materiales del blanco al sistema de refrigeración, con el propósito de optimizar la transferencia de calor en dichas interfaces, se llevó a cabo el estudio del proceso de soldadura entre ambos sistemas. Con el afán de obtener la unión del sistema de refrigeración y su acople al blanco de carbono en un mismo tratamiento térmico, se llevó adelante el estudio, desarrollo y análisis de la soldadura por difusión en estado sólido del sistema Al-C, utilizando los parámetros hallados para la unión del prototipo de pruebas.

Para lograr una correcta soldadura, primero se realizó un depósito de aluminio (99,999 %) por evaporación térmica sobre las muestras de carbono. Este procedimiento se realizó en la evaporadora LEYBOLD, modelo UNIVEX 300, perteneciente al Laboratorio Fotovoltaico del Departamento Energía Solar, Gerencia de Investigación y Aplicaciones, CAC. En la figura 8.9 se pueden ver algunas imágenes del proceso.



Figura 8.9: Imágenes del proceso de evaporación de aluminio, para obtener los depósitos sobre las muestras de carbono.

La evaporación térmica (evaporación por resistencia) es un método de recubrimiento utilizado como parte del proceso de deposición física de vapor, PVD (Physical Vapour Deposition). En este caso el aluminio, que formará el recubrimiento, se encuentra en

forma de alambre de 1.5 mm de diámetro. Este material se coloca sobre navecillas confeccionadas con alambre de tungsteno, las cuales se calientan por una corriente eléctrica producida por una resistencia directa, dentro de una cámara de vacío, hasta que se evapora el aluminio. El vapor de aluminio formado se condensa en el sustrato de carbono, formando la capa deseada. En la figura 8.9.b se muestra una imagen del sistema de evaporación utilizado. Tal como podemos observar, la ubicación de la placa que contiene las muestras de carbono donde se realiza el depósito, se encuentra sobre el material a evaporar, siendo esta distancia variable según las necesidades.

En una primera prueba, se utilizó una placa de evaporación prestada por dicho laboratorio, en donde se pegaron los blancos de carbono mediante una cinta de grafito, tal como se puede observar en la imagen 8.9.a. Pero una vez realizado el depósito de aluminio, de aproximadamente  $2 \mu\text{m}$  de espesor (8.9.c), al despegar las muestras de carbono de la cinta de grafito, parte de la superficie del blanco que estará expuesta al haz de deuterones, se dañó debido a su adherencia a la cinta de grafito. Por este motivo, para las evaporaciones subsiguientes se diseñó y fabricó una placa en la cual se coloquen las muestras de carbono, y queden contenidas, sin necesidad de pegarlas.

Una vez obtenidos los depósitos de aluminio sobre las muestras de carbono, se mecanizaron plaquitas de 18 x 18 mm y 3 mm de espesor, de la aleación de aluminio 1050, la cual corresponde a la base del sistema de refrigeración, en donde se encuentran los microcanales.

Empleando la misma prensita que se diseñó para la realizar la optimización de la soldadura por difusión, se hicieron varias pruebas de la unión del blanco de carbono a la aleación de aluminio 1050. Para ello se dispuso una muestra de carbono con el depósito de aluminio, en contacto con una plaquita de aluminio desbastada con una lija de 220. Este conjunto se puede ver en la figura 8.10.a. Dicho sistema se sometió a un tratamiento térmico bajo una atmósfera de argón, en el horno Carbolite TZF del Laboratorio del Departamento de Física de la Materia Condensada, utilizando los mis-

mos parámetros de tiempo y temperatura que fueron usados en el proceso de soldadura del prototipo de pruebas.

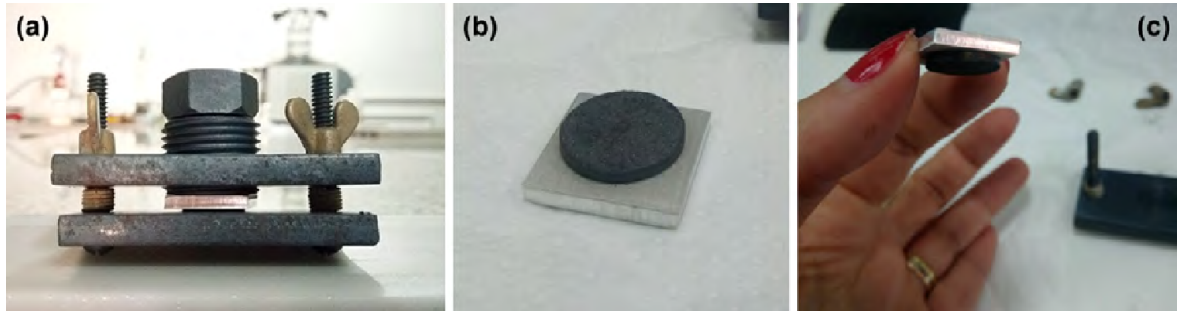


Figura 8.10: Imágenes de la unión de los blancos de carbono a las placas de aluminio 1050.

Tal como se puede observar en las imágenes (b) y (c) de la figura 8.10, la unión de los blancos de carbono a las placas de aluminio fue exitosa, logrando un buen acople entre ambas partes del sistema. Verificando con un tester la continuidad eléctrica de las dos superficies expuestas.

Para poder analizar la interface térmica es necesario medir el coeficiente de transferencia de calor o difusividad térmica. La técnica más apropiada para realizar esta caracterización es el método flash láser, pero el único equipo que se encontró en el país para poder efectuar las mediciones, es el LFA-1000 de la empresa Linseis, perteneciente a la Gerencia de Combustibles Nucleares de la CNEA, que actualmente está fuera de servicio.

---

# Capítulo 9

## Conclusiones generales y trabajo futuro

### 9.1. Conclusiones

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

La presente investigación se centró en las reacciones nucleares  $^{12}\text{C}(\text{d},\text{n})^{13}\text{N}$  y  $^{13}\text{C}(\text{d},\text{n})^{14}\text{N}$ , para su implementación en AB-BNCT. Para ello, es imperativo desarrollar blancos eficientes para la producción de neutrones, que obvien la necesidad de instalaciones de reactores nucleares. Con este propósito, se diseñaron y fabricaron blancos gruesos de  $^{12}\text{C}$  y  $^{13}\text{C}$  para la producción de neutrones, los cuales posteriormente fueron caracterizados mediante diversas técnicas experimentales, demostrando que cumplen los requisitos específicos para su uso como blancos de producción de neutrones.

En este contexto, con el fin de obtener las mejores condiciones experimentales que garanticen mantener la estabilidad del blanco durante la irradiación y maximizar la vida útil del mismo, se realizó una búsqueda sobre los posibles métodos de fabricación, teniendo en cuenta los requerimientos mínimos de espesor, como así también de los

requerimientos de acople con el sistema de refrigeración, minimizando las pérdidas de material durante el proceso de fabricación. Para esto, se estudiaron las diferentes variables de cada etapa de fabricación, para poder analizar la influencia de los distintos parámetros en los blancos obtenidos, con el objetivo de optimizar el proceso.

Asimismo, los blancos de carbono obtenidos fueron irradiados con un haz de protones de 150 keV en el inyector del acelerador TANDAR, para evaluar los efectos de la irradiación en estos materiales. Por medio de la caracterización de estos blancos con varias técnicas, se pudo realizar un análisis completo y una evaluación comparativa de los resultados. Estos estudios permitieron establecer que, a pesar de que las muestras irradiadas presentaron cambios en su microestructura y en su estructura química en la superficie, los blancos de  $^{12}\text{C}$  y  $^{13}\text{C}$  permanecieron estables tras la irradiación y mantendrían su rendimiento como fuentes de neutrones.

Por otra parte, se pudo realizar en forma experimental el estudio de los espectros neutrónicos de los blancos de carbono, mediante la generación de neutrones a partir de la incidencia de un haz de deuterones. Estas irradiaciones se realizaron en el acelerador Wolverine del Michigan Ion Beam Laboratory (MIBL), de la Universidad de Michigan. Los datos experimentales obtenidos fueron deconvolucionados mediante el código CADEN, desarrollado especialmente para esta investigación en nuestro grupo de trabajo, logrando generar los espectros de luz de la generación de neutrones de los blancos de carbono.

También se presentó el sistema de refrigeración que será utilizado en el blanco de producción de neutrones, detallando el proceso de fabricación de un prototipo de pruebas con microcanales, el cual fue utilizado para la validación experimental. Por último se llevó a cabo el estudio, desarrollo y análisis del proceso de soldadura por difusión en

estado sólido de la unión del blanco de carbono al sistema de refrigeración, logrando un buen acople entre ambas partes del sistema.

Resumiendo, se pudo cumplir con objetivo específico de esta tesis el cual proponía diseñar y fabricar blancos estables de carbono como fuentes de producción de neutrones, los cuales sean capaces de soportar las sollicitaciones termomecánicas y de daño por radiación e hidrógeno inducidas por un haz de protones o deuterones de alta potencia, cumpliendo al mismo tiempo con los requisitos neutrónicos. Esto representó un gran desafío desde el punto de vista de la física, la ciencia de los materiales y la ingeniería, abarcando una gran variedad de temas, entre los cuales que se destacan:

- Estudio, diseño, desarrollo y fabricación de blancos gruesos de carbono.
- Análisis y optimización de las distintas variables del proceso de fabricación.
- Caracterización de las muestras en cada etapa de fabricación.
- Amplia caracterización de los blancos de carbono obtenidos.
- Irradiación con protones de los blancos de carbono.
- Análisis y caracterización de los blancos irradiados, para estudiar el daño por radiación e hidrógeno.
- Irradiación con deuterones de los blancos de carbono, para la generación de neutrones.
- Análisis y deconvolución de los datos experimentales de la generación de neutrones.
- Estudio, desarrollo, fabricación y caracterización de un prototipo del sistema de refrigeración con microcanales.
- Estudio, desarrollo y optimización del proceso de soldadura por difusión entre el blanco de carbono y el sistema de refrigeración.

## 9.2. Trabajo a futuro

A lo largo de este trabajo se ha presentado en detalle el método de fabricación para la producción de blancos de carbono, para su utilización como fuentes de neutrones en AB-BNCT.

En este contexto, es necesario continuar con el trabajo de intentar eliminar las impurezas metálicas del polvo de  $^{13}\text{C}$ , sin agregar otras impurezas a través de un proceso difusivo. Para esto, se propone someter el polvo a un tratamiento térmico sobre un crisol de grafito, para luego poder determinar con certeza si el comportamiento repulsivo de las partículas de polvo se debe a las impurezas metálicas. Si este fuera el caso, se debería volver a analizar cuál es el menor porcentaje de binder que se puede utilizar en la etapa de mezcla, para poder lograr compactar una muestra.

Otro de los objetivos a futuro consiste en optimizar el proceso de grafitización por inducción eléctrica y/o retomar las negociaciones para poder poner en funcionamiento los hornos de alta temperatura del CAB, ya que en estos equipos se podría controlar con certeza la temperatura, la velocidad de las rampas de calentamiento y enfriamiento, los tiempos y la atmósfera del proceso.

Por otra parte, se desea irradiar con protones los blancos de carbono en el acelerador que ha sido desarrollado y está siendo construido en la Sub-Gerencia de Tecnología y Aplicaciones de Aceleradores de la CNEA, con el fin de generar un mayor daño por radiación, de forma de poder estimar la vida útil de los blancos. En relación a esto, también se plantea la opción de hacer ensayos térmicos sobre las muestras irradiadas, para luego caracterizarlas y analizar si es posible revertir el efecto de la radiación y volver a utilizar los blancos; o en su defecto, eliminar mecánicamente sólo la capa irra-

diada de la superficie, ya que el blanco es grueso.

Por último, en relación a la caracterización de los espectros neutrónicos de los blancos de carbono, actualmente se sigue trabajando en la optimización del código CADEN, para disminuir el error de acoplamiento entre la matriz de respuesta del detector y los datos experimentales, para lograr obtener correctamente la deconvolución de los espectros neutrónicos en MeV.

---

# Bibliografía

- [1] O. N. Alyakrinskiy, M. S. Avilov, D. Bolkhovityanov, J. Esposito, S. N. Fadeev, K. Gubin, Ya. Z. Kandiev, A. I. Korchagin, N. Kot, A. V. Lavrukhin, N. Lebedev, P. V. Logatchev, P. Martyshkin, S. N. Morozov, V. Plokhoy, S. I. Samarin, S. Shiyankov, A. Starostenko, I. L. Svyatov, y L. Tecchio. High power neutron converter for low energy proton/deuteron beams. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 557:403–413, 2006.
- [2] V. Astrelin, A. V. Burdakov, P. V. Bykov, I. A. Ivanov, A. A. Ivanov, Y. Jongen, S. Gennadievich Konstantinov, A. M. Kudryavtsev, K. N. Kuklin, K. I. Mekler, S. Polosatkin, V. V. Postupaev, A. F. Rovenskikh, S. L. Sinitskiy, y Eh. R. Zubairov. Blistering of the selected materials irradiated by intense 200keV proton beam. *Journal of Nuclear Materials*, 396:43–48, 2010.
- [3] J. D. Atwood. *Inorganic Reactions and Methods: Formation of Ceramics*, tomo 18. Wiley-VCH, Inc., 1999.
- [4] M. Balooch y D. R. Olander. Reactions of modulated molecular beams with pyrolytic graphite. III. Hydrogen. *Journal of Chemical Physics*, 63:4772–4786, 1975.
- [5] R. F. Barth, M. G. Vicente, O. K. Harling, W. S. Kiger, K. J. Riley, P. J. Binns, F. M. Wagner, M. Suzuki, T. Aihara, I. Kato, y S. Kawabata. Current status of boron neutron capture therapy of high grade gliomas and recurrent head and neck cancer. *Radiation Oncology (London, England)*, 7:146 – 146, 2012.
- [6] F. D. Becchetti, R. S. Raymond, R. Torres-Isea, A. Di Fulvio, S. D. Clarke, S. A. Pozzi, y M. Febbraro. Deuterated-xylene (xylene-d<sub>2</sub>; EJ301D): A new, improved deuterated liquid scintillator for neutron energy measurements without time-of-

- flight. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 820:112–120, 2016.
- [7] E. Bisceglie, P. Colangelo, N. Colonna, V. Patricchio, P. Santorelli, y V. Variale. Production of epithermal neutron beams for BNCT. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 476(1-2):123–126, 2002.
- [8] E. Bisceglie, P. Colangelo, N. Colonna, P. Santorelli, y V. Variale. On the optimal energy of epithermal neutron beams for BNCT. *Physics in Medicine and Biology*, 45 1:49–58, 2000.
- [9] S. Bortolussi, N. Protti, M. Ferrari, I. Postuma, S. Fatemi, M. Prata, F. Ballarini, M. P. Carante, R. Farias, S. J. González, M. Marrale, S. Gallo, A. Bartolotta, G. Iacoviello, D. Nigg, y S. Altieri. Neutron flux and gamma dose measurement in the BNCT irradiation facility at the TRIGA reactor of the University of Pavia. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 414:113–120, 2018.
- [10] C. R. Brune y R. W. Kavanagh. Total cross sections and thermonuclear reaction rates for  $^{13}\text{C}(\text{d},\text{n})$  and  $^{14}\text{C}(\text{d},\text{n})$ . *Physical Review C*, 45:1382–1388, 1992.
- [11] A. A. Burlon, A. J. Kreiner, S. M. White, B. W. Blackburn, D. P. Gierga, y J. C. Yanch. In-phantom dosimetry for the  $^{13}\text{C}(\text{d},\text{n})^{14}\text{N}$  reaction as a source for accelerator-based BNCT. *Medical Physics*, 28:796–803, 2001.
- [12] M. E. Capoulat, M. S. Herrera, D. M. Minsky, S. J. González, y A. J. Kreiner.  $^9\text{Be}(\text{d},\text{n})^{10}\text{B}$ -based neutron sources for BNCT. *Applied Radiation and Isotopes*, 88:190–194, 2014.
- [13] M. E. Capoulat y A. J. Kreiner. A  $^{13}\text{C}(\text{d},\text{n})$ -based epithermal neutron source for Boron Neutron Capture Therapy. *Physica Medica*, 33:106–113, 2017.

- [14] D. Cartelli, M. E. Capoulat, M. Baldo, J. C. Suárez Sandín, M. Igarzabal, M. F. del Grosso, A. Valda, N. Canepa, M. Gun, D. M. Minsky, G. Conti, J. Erhardt, H. Somacal, A. A. Bertolo, J. Bergueiro, P. A. Gaviola, y A. J. Kreiner. Status of low-energy accelerator-based BNCT worldwide and in argentina. *Applied Radiation and Isotopes*, 166:109315, 2020.
- [15] D. Cartelli, M. E. Capoulat, J. Bergueiro, L. Galletti, M. Suarez Anzorena, M. F. del Grosso, M. Baldo, W. Castell, J. Padulo, J. C. Sandín Suarez, M. Igarzabal, J. Erhardt, D. Mercuri, D. M. Minsky, A. A. Valda, M. E. Debray, H. R. Somacal, N. Canepa, N. Real, M. Gun, M. S. Herrera, H. Tacca, y A. J. Kreiner. Present status of accelerator-based BNCT: Focus on developments in Argentina. *Applied Radiation and Isotopes*, 106:18–21, 2015.
- [16] J. Chadwick. The existence of a neutron. *Proceedings of The Royal Society A*, 136:692–708, 1932.
- [17] N. Colonna, L. Beaulieu, L. Phair, G. J. Wozniak, L. G. Moretto, W. T. Chu, y B. A. Ludewigt. Measurements of low-energy (d,n) reactions for BNCT. Boron Neutron Capture Therapy. *Medical Physics*, 26(5):793–798, 1999.
- [18] J. A. Cookson. The  $^{13}\text{C}(\text{d},\text{n})^{14}\text{N}$  reaction. *Physics Letters B*, 27:619–621, 1968.
- [19] W. M. Wan Daud, W. Ali, y M. Z. Sulaiman. Effect of carbonization temperature on the yield and porosity of char produced from palm shell. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 76:1281–1285, 2001.
- [20] G. J. Dietze y H. Klein. Gamma-calibration of NE 213 scintillation counters. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 193:549–556, 1982.
- [21] Nuclear Science NEA NSC DOC. *Primary Radiation Damage in Materials*. Nuclear Science NEA, 2009.

- [22] W. P. Eatherly y E. L. Piper. Nuclear graphite: R. E. Nightingale, Academic Press, New York and London. 1963.
- [23] H. Estrade-Szwarczkopf. XPS photoemission in carbonaceous materials: A "defect" peak beside the graphitic asymmetric peak. *Carbon*, 42(8):1713–1721, 2004.
- [24] F. V. Fair y F. M. Collins. Effect on residence time on graphitization at several temperatures. Speer Carbon Company, Niagara Falls, New York, 1962.
- [25] L. E. Farr, W. H. Sweet, J. S. Robertson, C. G. Foster, H. B. Locksley, D. L. Sutherland, M. L. Mendelsohn, y E. E. Stickley. Neutron capture therapy with boron in the treatment of glioblastoma multiforme. *The American journal of roentgenology, radium therapy, and nuclear medicine*, 71 2:279–293, 1954.
- [26] Yu. V. Fedoseeva, A. V. Okotrub, V. O. Koroteev, Yu. M. Borzdov, Yu. N. Palyanov, Yu. V. Shubin, E. A. Maksimovskiy, A. A. Makarova, W. Münchgesang, L. G. Bulusheva, y A. Vyalikh. Graphitization of  $^{13}\text{C}$  enriched fine-grained graphitic material under high-pressure annealing. *Carbon*, 141:323–330, 2019.
- [27] A. C. Ferrari. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Communications*, 143:47–57, 2007.
- [28] A. C. Ferrari y J. Robertson. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B*, 61(20):14095–14107, 2000.
- [29] M. L. Firouzbakht, D. J. Schlyer, y A. P. Wolf. Cross-section measurements for the  $^{13}\text{C}(\text{p},\text{n})^{13}\text{N}$  and  $^{12}\text{C}(\text{d},\text{n})^{13}\text{N}$  nuclear reactions. *Radiochimica Acta*, 55(1):1–6, 1991.
- [30] H. Fukuda, J. Hiratsuka, T. Kobayashi, Y. Sakurai, K. Yoshino, H. Karashima, K. I. Turu, K. Araki, Y. Mishima, y M. Ichihashi. Boron neutron capture the-

- rapy (BNCT) for malignant melanoma with special reference to absorbed doses to the normal skin and tumor. *Australasian Physics and Engineering Sciences in Medicine*, 26:97–103, 2003.
- [31] L. Gagetti. *Desarrollo y construcción de un blanco de producción de neutrones, orientado a la terapia por captura neutrónica en boro con aceleradores*. Tesis Doctoral, Universidad de San Martín, Instituto de Tecnología Prof. Jorge A. Sabato, 2016.
- [32] L. Gagetti, M. Suárez Anzorena, M. F. del Grosso, y A. J. Kreiner. Microchannel System Simulation for a Neutron Production Target to be used in the Boron Neutron Capture Therapy. *Procedia Materials Science*, 8:461–470, 2015.
- [33] L. Gagetti, M. Suarez Anzorena, A. A. Bertolo, M. F. del Grosso, y A. J. Kreiner. Proton irradiation of beryllium deposits on different candidate materials to be used as a neutron production target for accelerator-based BNCT. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 874:28–34, 2017.
- [34] G. Gambarini, E. Artuso, J. Burian, V. Klupak, L. Viererbl, M. Marek, S. Agosteo, M. Serino, M. Carrara, M. Borroni, y F. d'Errico. Solid state detectors for dosimetry in the BNCT beam of the LVR-15 research reactor. *Radiation Measurements*, 71:513–517, 2014.
- [35] W. L. Greenstreet. Mechanical properties of artificial graphites. a survey report. Oak Ridge National Laboratory, 1968.
- [36] M. I. Guseva, Sergey M. Ivanov, y Yu. V. Martynenko. The influence of incidence angle on the radiation blistering surface erosion. *Journal of Nuclear Materials*, 96:208–211, 1981.

- [37] Hi. Hatanaka y Y. Nakagawa. Clinical results of long-surviving brain tumor patients who underwent boron neutron capture therapy. *International journal of radiation oncology, biology, physics*, 28 5:1061–1066, 1994.
- [38] S. T. Jackson y R. G. Nuzzo. Determining hybridization differences for amorphous carbon from the XPS C 1s envelope. *Applied Surface Science*, 90(2):195–203, 1995.
- [39] T. Jawhari, A. Roid, y J. Casado. Raman spectroscopic characterization of some commercially available carbon black materials. *Carbon*, 33(11):1561–1565, 1995.
- [40] Y. Kasesaz, E. Bavarnegin, M. Golshanian, A. Khajeali, H. Jarahi, S. M. Mirvakili, y H. Khalafi. BNCT project at Tehran Research Reactor: Current and prospective plans. *Progress in Nuclear Energy*, 91:107–115, 2016.
- [41] I. Kato, Y. Fujita, A. Maruhashi, H. Kumada, M. Ohmae, M. Kirihata, Y. Imahori, M. Suzuki, Y. Sakrai, T. Sumi, S. Iwai, M. Nakazawa, I. Murata, H. Miyamaru, y K. Ono. Effectiveness of boron neutron capture therapy for recurrent head and neck malignancies. *Applied Radiation and Isotopes*, 67 7-8 Suppl:S37–42, 2009.
- [42] T. Kato, K. Hirose, H. Tanaka, T. Mitsumoto, T. Motoyanagi, K. Arai, T. Harada, A. Takeuchi, R. Kato, S. Yajima, y Y. Takai. Design and construction of an accelerator-based boron neutron capture therapy (AB-BNCT) facility with multiple treatment rooms at the Southern Tohoku BNCT Research Center. *Applied Radiation and Isotopes*, 156:108961, 2020.
- [43] S. R. Kelemen, K. D. Rose, y P. J. Kwiatek. Carbon aromaticity based on XPS II to II signal intensity. *Applied Surface Science*, 64:167–174, 1993.
- [44] Y. Kiyonagi. Accelerator-based neutron source for boron neutron capture therapy. *Therapeutic Radiology and Oncology*, 2018.

- [45] Y. Kiyonagi, Y. Sakurai, H. Kumada, y H. Tanaka. Status of accelerator-based BNCT projects worldwide. *AIP Conference Proceedings*, 2160:050012, 2019.
- [46] Glenn F Knoll. *Radiation detection and measurement*. John Wiley & Sons, 2010.
- [47] J. Koltai, G. Mezei, V. Zólyomi, J. Kürti, H. Kuzmany, T. Pichler, y F. Simon. Controlled isotope arrangement in  $^{13}\text{C}$  enriched carbon nanotubes. *Journal of Physical Chemistry C*, 120(51):29520–29524, 2016.
- [48] V. O. Koroteev, W. Münchgesang, Yu V. Shubin, Yu N. Palyanov, P. E. Plyusnin, D. A. Smirnov, K. A. Kovalenko, M. Bobnar, R. Gumeniuk, E. Brendler, D. C. Meyer, L. G. Bulusheva, A. V. Okotrub, y A. Vyalikh. Multiscale characterization of  $^{13}\text{C}$ -enriched fine-grained graphitic materials for chemical and electrochemical applications. *Carbon*, 124:161–169, 2017.
- [49] A. J. Kreiner, M. Baldo, J. Bergueiro, D. Cartelli, W. Castell, V. Thatar Vento, J. Gomez Asoia, D. O. Mercuri, J. Padulo, J. C. Suarez Sandin, J. Erhardt, J. M. Kesque, A. Valda, M. Debray, H. Somacal, M. Igarzabal, D. M. Minsky, M. S. Herrera, M. E. Capoulat, S. J. González, M. F. del Grosso, L. Galletti, M. Suarez Anzorena, M. Gun, y O. Carranza. Accelerator-based BNCT. *Applied Radiation and Isotopes*, 88:185–189, 2014.
- [50] A. J. Kreiner, J. Bergueiro, D. Cartelli, M. Baldo, W. Castell, J. Gomez Asoia, J. Padulo, J. C. Sandín Suarez, M. Igarzabal, J. Erhardt, D. Mercuri, A. A. Valda, D. M. Minsky, M. E. Debray, H. R. Somacal, M. E. Capoulat, M. S. Herrera, M. F. del Grosso, L. Galletti, M. Suarez Anzorena, N. Canepa, N. Real, M. Gun, y H. Tacca. Present status of Accelerator-Based BNCT. *Reports of Practical Oncology and Radiotherapy*, 21(2):95–101, 2016.
- [51] A. J. Kreiner, W. Castell, H. Di Paolo, M. Baldo, J. Bergueiro, A. A. Burlón, D. Cartelli, V. Thatar Vento, J. M. Kesque, J. Erhardt, J. C. Ilardo, A. Valda,

- M. Debray, H. Somacal, J. C. Suárez Sandín, M. Igarzabal, H. Huck, L. Estrada, M. Repetto, M. Obligado, J. Padulo, D. M. Minsky, M. S. Herrera, S. J. González, y M. E. Capoulat. Development of a Tandem-Electrostatic-Quadrupole facility for Accelerator-Based Boron Neutron Capture Therapy. *Applied Radiation and Isotopes*, 69 12:1672–1675, 2011.
- [52] H. Kumada, F. Naito, K. Hasegawa, H. Kobayashi, T. Kurihara, K. Takada, T. Onishi, H. Sakurai, A. Matsumura, y T. Sakae. Development of LINAC-based neutron source for Boron Neutron Capture Therapy in University of Tsukuba. *Plasma and Fusion Research*, 13:2406006, 2018.
- [53] H. H. Kuo, J. H. C. Lin, y C. Ju. Effect of carbonization rate on the properties of a PAN/phenolic-based carbon/carbon composite. *Carbon*, 43:229–239, 2005.
- [54] K. W. Lee y C. E. Lee. Structural modification in proton-irradiated highly-oriented pyrolytic graphite. *Journal of the Korean Physical Society*, 54(6):2468–2471, 2009.
- [55] B. Lesiak, L. Kövér, J. Tóth, J. Zemek, P. Jiricek, A. Kromka, y N. Rangam. C  $sp^2/sp^3$  hybridisations in carbon nanomaterials - XPS and (X) AES study. *Applied Surface Science*, 452:223–231, 2018.
- [56] G. Lhersonneau, T. Małkiewicz, D. Vakhtin, V. V. Plokhov, O. N. Alyakrinskiy, M. Cinausero, Ya. Z. Kandiev, H. Kettunen, S. V. Khlebnikov, H. Penttilä, G. Prete, V. Rizzi, S. I. Samarin, L. Tecchio, W. H. Trzaska, y G. Tyurin. Neutron yield from a  $^{13}\text{C}$  thick target irradiated by protons of intermediate energy. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 576:371–379, 2007.
- [57] Z. Q. Li, C. J. Lu, Z. P. Xia, Y. Zhou, y Z. Luo. X-ray diffraction patterns of graphite and turbostratic carbon. *Carbon*, 45(8):1686–1695, 2007.

- [58] G. Locher. Biological effects and therapeutic possibilities of neutrons. *American Journal of Roentgenology Radium Therapy and Nuclear Medicine*, 36:1–13, 1936.
- [59] J. Maire y J. Méring. *Chemistry and Physics of Carbon*, tomo 6, cap. Graphitization of Soft Carbons, págs. 125–190. Marcel Dekker, New York, 1970.
- [60] L. B. Manfredi. Materiales compuestos a partir de resoles modificados y su degradación térmica. *Sociedad Argentina de Materiales*, 2, 2005.
- [61] I. Mardor, O. Aviv, M. Avrigeanu, D. Berkovits, A. Dahan, T. Dickel, I. Eliyahu, M. Gai, I. Gavish-Segev, S. Halfon, M. Hass, T. Y. Hirsh, B. Kaiser, D. Kijel, A. Kreisel, Y. Mishnayot, I. Mukul, B. Ohayon, M. Paul, A. Perry, H. Rahangdale, J. Rodnizki, G. Ron, R. Sasson-Zukran, A. Shor, I. Silverman, M. Tessler, S. Vaintraub, y L. Weissman. The Soreq Applied Research Accelerator Facility (SARAF): Overview, research programs and future plans. *The European Physical Journal A*, 54:1–32, 2018.
- [62] L. Castro Martínez, J. C. Del Real Romero, y J. R. Montes. *Procesos industriales para materiales no metálicos*. Vision Libros, 2010.
- [63] S. Mathew, B. Joseph, B. R. Sekhar, y B. N. Dev. X-ray photoelectron and Raman spectroscopic studies of MeV proton irradiated graphite. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 266(14):3241–3246, 2008.
- [64] R. B. Mathur, B. P. Singh, y S. Pande. Carbon nanomaterials: Synthesis, structure, properties and applications. Taylor & Francis, 2016.
- [65] M. J. Matthews, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, y M. Endo. Origin of dispersive effects of the Raman D band in carbon materials. *Physical Review B*, 59(10):R6585–R6588, 1999.

- [66] P. R. Menéndez, B. M. Roth, M. D. Pereira, M. R. Casal, S. J. González, D. B. Feld, G. A. Santa Cruz, J. Kessler, J. M. Longhino, H. Blaumann, R. Jiménez Rebagliati, O. A. Calzetta Larrieu, C. Fernández, S. Nievas, y S. Líberman. BNCT for skin melanoma in extremities: updated Argentine clinical results. *Applied Radiation and Isotopes*, 67 7-8 Suppl:S50–3, 2009.
- [67] A. Mezzi y S. Kaciulis. Surface investigation of carbon films: from diamond to graphite. *Surface and Interface Analysis*, 42(6-7):1082–1084, 2010.
- [68] D. M. Minsky y A. J. Kreiner. Near threshold  ${}^7\text{Li}(p,n){}^7\text{Be}$  reaction as neutron source for BNCT. *Applied Radiation and Isotopes*, 106:68–71, 2015.
- [69] R. L. Moss. Critical review, with an optimistic outlook, on Boron Neutron Capture Therapy (BNCT). *Applied Radiation and Isotopes*, 88:2–11, 2014.
- [70] Y. Nakagawa y H. Hatanaka. Boron neutron capture therapy: Clinical brain tumor studies. *Journal of Neuro-Oncology*, 33:105–115, 1997.
- [71] M. Nakamizo, R. Kammereck, y P. L. Walker. Laser raman studies on carbons. *Carbon*, 12(3):259–267, 1974.
- [72] R. J. Phillips. *Forced-convection, liquid-cooled, microchannel heat sinks*. Massachusetts Institute of Technology, 1987.
- [73] S. A. Ragan y H. Marsh. Science and technology of graphite manufacture. *Journal of Materials Science*, 18:3161–3176, 1983.
- [74] J. F. Rodríguez-Nieva, R Saito, S. D. Costa, y M. S. Dresselhaus. Effect of  ${}^{13}\text{C}$  isotope doping on the optical phonon modes in graphene: Localization and Raman spectroscopy. *Physical Review B*, 85(24):245406, 2012.

- [75] A. I. Romanenko, O. B. Anikeeva, R. V. Gorbachev, E. I. Zhmurikov, K. V. Gubbin, P. V. Logachev, M. S. Avilov, S. V. Tsybulya, G. N. Kryukova, E. B. Burgina, y L. Tecchio. A new,  $^{13}\text{C}$ -Based Material for Neutron Targets. *Inorganic Materials*, 41:451–459, 2005.
- [76] E. Rosenblatt y E. Zubizarreta. *Radiotherapy in cancer care: facing the global challenge*. International Atomic Energy Agency, 2017.
- [77] W. Sauerwein, R. Moss, F. Stecher-Rasmussen, J. Rassow, y A. Wittig. Quality management in BNCT at a nuclear research reactor. *Applied Radiation and Isotopes*, 69(12):1786–1789, 2011.
- [78] A. A. Shirzadi, H. Assadi, y E. R. Wallach. Interface evolution and bond strength when diffusion bonding materials with stable oxide films. *Surface and Interface Analysis*, 31, 2001.
- [79] W. H. Sweet. Early history of development of boron neutron capture therapy of tumors. *Journal of Neuro-Oncology*, 33:19–26, 1997.
- [80] T. P. Taylor, M. D., D. S. Ehler, T. M. Foreman, J. P. Kaszuba, y N. N. Sauer. Beryllium in the Environment: A Review. *Journal of Environmental Science and Health A*, 38(2):439–469, 2003.
- [81] O. F. Toader, F. Naab, E. Uberseder, T. Kubley, S. Taller, y G. S. Was. Technical aspects of delivering simultaneous dual and triple ion beams to a target at the Michigan Ion Beam Laboratory. *Physics Procedia*, 90:385–390, 2017.
- [82] N. Tsoulfanidis. *Measurement and detection of radiation*. CRC press, 2013.
- [83] F. Tuinstra y J. L. Koenig. Raman spectrum of graphite. *Journal of Chemical Physics*, 53(3):1126–1130, 1970.

- [84] A. Uritani, Y. Menjo, K. Watanabe, A. Yamazaki, Y. Kiyonagi, y K. Tsuchida. Design of beam shaping assembly for an accelerator-driven BNCT system in Nagoya University. *Proceedings of the International Conference on Neutron Optics (NOP2017)*, 2018.
- [85] S. Xia, Z. Wang, T. Yang, y Y. Zhang. Irradiation behavior in high entropy alloys. *Journal of Iron and Steel Research International*, 22:879–884, 2015.
- [86] S. J. Yang, J. M. Choe, Y. G. Jin, S. T. Lim, K. Lee, Y. S. Kim, S. Choi, S. J. Park, Y. S. Hwang, G. H. Kim, y C. R. Park. Influence of H<sup>+</sup> ion irradiation on the surface and microstructural changes of a nuclear graphite. *Fusion Engineering and Design*, 87(4):344–351, 2012.
- [87] L. Zaidi, M. Belgaid, S. Taskaev, y R. Khelifi. Beam shaping assembly design of  ${}^7\text{Li}(p,n){}^7\text{Be}$  neutron source for boron neutron capture therapy of deep-seated tumor. *Applied Radiation and Isotopes*, 139:316–324, 2018.
- [88] E. I. Zhmurikov, I. V. Savchenko, S. V. Stankus, O. S. Yatsuk, y L. B. Tecchio. Measurements of the thermophysical properties of graphite composites for a neutron target converter. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 674:79–84, 2012.
- [89] X. Zhu, H. Wang, Y. Lu, Z. Wang, K. Zhu, Y. Zou, y Z. Guo. 2.5 MeV CW 4-vane RFQ accelerator design for BNCT applications. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 883:57–74, 2018.
- [90] J. F. Ziegler, M. Ziegler, y J. P. Biersack. Srim – the stopping and range of ions in matter (2010). *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 268:1818–1823, 2010.

- 
- [91] L. Zou, B. Huang, Y. Huang, Q. Huang, y C. Wang. An investigation of heterogeneity of the degree of graphitization in carbon-carbon composites. *Materials Chemistry and Physics*, 82(3):654–662, 2003.

---

# Lista de Publicaciones

## Revistas científicas

*Manufacture, characterization and proton irradiation effects of  $^{12}\text{C}$  and  $^{13}\text{C}$  thick targets*

*Journal of Materials Science, 2021, 56(11), 6997–7007*

Alma A. Bertolo, Antonela Cánneva, Jorge A. Donadelli, Pedro A. Gaviola, Andrés J. Kreiner, Mariela F. del Grosso

*Development of a simple method based on LIBS for evaluation of neutron production targets made of hydrogen isotopes*

*Measurement, 2021, 177, 109245*

P.A. Gaviola, M. Salles, M. Suarez Anzorena, C.E. Ararat Ibarguen, A.A. Bertolo, M. Iribarren, R. Perez, E. Morel, J. Torga, A.J. Kreiner, M.F. del Grosso

*Status of low-energy accelerator-based BNCT worldwide and in Argentina*

*Applied Radiation and Isotopes, 2020, 166, 109315*

D.E.Cartelli, M.E.Capoulat, M.Baldo, J.C. Suárez Sandín, M.Igarzabal, M.F. del Grosso, A.A.Valda, N.Canepa, M.Gun, D.M.Minsky, G.Conti, J.Erhardt, H.R.Somacal, A.A.Bertolo, J.Bergueiro, P.A.Gaviola, A.J.Kreiner

---

***Damage evaluation of proton irradiated titanium deuteride thin films  
to be used as neutron production targets***

*Applied Surface Science*, 2018, 443, 68-73

M. Suarez Anzorena, A.A. Bertolo, L. Galletti, P.A. Gaviola, M.F. del Grosso, A.J. Kreiner

***Proton irradiation of beryllium deposits on different candidate materials  
to be used as a neutron production target for accelerator-based BNCT***

*Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 2017, A 874, 28-34

L. Galletti, M. Suarez Anzorena, A.A. Bertolo, M.F. del Grosso, A.J. Kreiner

***Characterization and modeling of a MoTaVWZr high entropy alloy***

*Materials and Design*, 2016, 111, 382-388

M. Suarez Anzorena, A.A. Bertolo, L. Galletti, A.J. Kreiner, H.O. Mosca, G. Bozzolo,  
M.F. del Grosso