

16  
201



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
ZARAGOZA

EXTRACCION DEL TRITIO GENERADO POR  
IRRADIACION NEUTRONICA DE ALUMINATO  
DE LITIO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
INGENIERO QUIMICO  
P R E S E N T A :  
FILIBERTO GARCIA HERNANDEZ

U N A M  
F E S  
Z A R A G O Z A



LA UNIDAD ES  
DE NUESTRA EXISTENCIA

1995

FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



FACULTAD DE ESTUDIOS  
SUPERIORES \*ZARAGOZA\*

JEFATURA DE LA CARRERA  
DE INGENIERIA QUIMICA

SR. FILIBERTO GARCIA HERNANDEZ  
P R E S E N T E.

En respuesta a su solicitud de asignación de jurado para el -  
Examen Profesional, le comunico que la Jefatura a mi cargo ha  
propuesto la siguiente designación:

PRESIDENTE:	DR. SERGIO TREJO MARTINEZ
VOCAL:	ING. ENRIQUE GIL FLORES
SECRETARIO:	ING. RAFAEL SANCHEZ DIRZO
SUPLENTE:	QUIM. JAIME JIMENEZ BECERRIL
SUPLENTE:	ING. ESTEBAN MINOR PEREZ

A T E N T A M E N T E  
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

México, D.F., 28 de septiembre de 1994

ING. JOSÉ BENJAMÍN BANCEL GRANADOS  
JEFE DE LA CARRERA DE  
INGENIERIA QUIMICA

Irm

## **A MIS PADRES**

**Por todo lo que para mí significan  
porque creyeron en mí y en  
reconocimiento a su apoyo  
y comprensión que en todo  
momento me han brindado.**

## **A MIS HERMANOS**

**Que este sea un testimonio  
de gratitud por todo su apoyo**

## **A MIS AMIGOS**

**Por los momentos compartidos,  
porque me distinguen con su amistad  
y para quien a pesar de su ausencia  
me acompañará toda la vida.**

## **A G R A D E Z C O**

**Al Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares por la oportunidad que me dió para la realización del presente trabajo.**

**A la Dra. Silvia Bulbulian G. por su amistad, asesoría, conocimientos y ayuda desinteresada que me brindó para la realización de un ideal.**

**Al Quím. Jaime Jiménez Becerril por su amistad, buena disposición y acertada dirección en el desarrollo del presente trabajo.**

**Al Dr. Pedro Bosch de la Universidad Autónoma Metropolitana por su valiosa ayuda en la caracterización del material cerámico.**

**Al Dr. Miguel Angel Valenzuela Z. del Instituto Mexicano del Petróleo por las muestras de aluminato de litio preparadas por el método sol-gel.**

**A todo el personal que integra el Departamento de Química por su amistad y ayuda.**

**A todos los profesores por los conocimientos transmitidos, durante el transcurso de mi formación profesional.**

**A todas aquellas personas que de alguna u otra forma hicieron posible la realización de un objetivo.**

**Sin importar el orden, a todos**

## **G R A C I A S**

## RESUMEN

En este trabajo se observaron los efectos de la temperatura de calcinación durante la preparación del material cerámico, así como la relación que la temperatura de extracción y composición del gas de arrastre tienen sobre la cantidad de tritio extraído de aluminato de litio preparado por 4 métodos diferentes, con la finalidad, de contribuir en los estudios respecto a la temperatura de extracción y la composición del gas de arrastre, en la extracción de tritio de uno de los mejores candidatos como generador de éste en los reactores de fusión experimentales y así sugerir las condiciones óptimas para la extracción del mismo.

La temperatura de calcinación no mostró efecto sobre la cantidad de tritio extraído, sin embargo, a 1000°C se formó la fase gamma del aluminato de litio.

La extracción de tritio a 600°C fue menor que a 800°C y el tritio extraído por destilación de la muestra sólida fue mayor.

La composición del gas de arrastre mostró que la extracción de tritio fue menor con Ar+0.5% H<sub>2</sub> que con Ar+0.1% H<sub>2</sub>. Esto fue contrario a lo esperado, probablemente este resultado se deba a la pureza del gas.

En el capítulo uno se presentan conceptos y fundamentos de interés general como radiactividad, vida media, entre otros; los cuales se utilizaron en la realización del presente trabajo; en el capítulo dos se presenta el procedimiento experimental así como los métodos utilizados a los que fueron sometidas las muestras analizadas; en el capítulo tres se muestran los resultados y su respectivo análisis, haciendo énfasis en la cantidad de tritio removido con respecto al tiempo de extracción y a las variables manipuladas. Finalmente en el capítulo cuatro se presentan las conclusiones obtenidas en el desarrollo del trabajo, proponiendo condiciones y sugiriendo procedimientos para posteriores estudios.

**EL PRESENTE TRABAJO FUE DESARROLLADO EN EL LABORATORIO DE RADIOQUIMICA, DEPARTAMENTO DE QUIMICA, DE LA GERENCIA DE INVESTIGACION BASICA DEL INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGACIONES NUCLEARES BAJO LA ASESORIA DEL QUIM. JAIME JIMENEZ BECERRIL.**

# INDICE

## NOMENCLATURA

INTRODUCCION . . . . .	1
1. GENERALIDADES	
1.1 Radiactividad . . . . .	1
1.1.1 Decaimiento radiactivo . . . . .	1
1.1.2 Tipos de decaimiento radiactivo . . . . .	1
1.1.3 Cinética del decaimiento radiactivo . . . . .	5
1.1.4 Medición de la radiactividad . . . . .	7
1.1.5 Mecanismo del centelleo en medio líquido . . . . .	8
1.2 Los reactores nucleares . . . . .	12
1.2.1 El reactor TRIGA-Mark III del Centro Nuclear . . . . .	15
1.2.2 El reactor de fusión . . . . .	16
1.3 Los materiales cerámicos generadores de tritio . . . . .	22
1.4 El tritio . . . . .	31
1.4.1 Características fisicoquímicas y nucleares . . . . .	31
1.4.2 Características y normas radiológicas . . . . .	31
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	
2.1 Material y equipo . . . . .	34
2.2 Diagrama experimental . . . . .	36
2.3 Irradiación neutrónica de muestras . . . . .	38
2.4 Extracción de tritio . . . . .	38
2.5 Secuencia experimental . . . . .	40
2.6 Análisis por centelleo líquido . . . . .	41
3. RESULTADOS Y DISCUSION . . . . .	43
4. CONCLUSIONES . . . . .	55
BIBLIOGRAFIA	



## NOMENCLATURA

A	Actividad al tiempo t
$A_0$	Actividad al tiempo $t=0$
C	Velocidad de la luz
CPM	Cuentas por minuto
$D=^2_1\text{H}$	Atomo de deuterio
e	Base de logaritmo natural
E	Energía
h	Constante de Plank
HTO	Agua tritiada
$\lambda$	Constante de decaimiento radiactivo
n	Neutrón
$\nu$	Frecuencia de onda en $E=h\nu$ y neutrino en ecuación de decaimiento
$N_0$	Número de núcleos radiactivos al tiempo $t=0$
p	Protón
P	Presión
Pa	Pascal
t	Tiempo
$T=^3_1\text{H}$	Atomo de tritio

## INTRODUCCION

Uno de los principales problemas con los que habrá de enfrentarse la humanidad en las próximas décadas será el abastecimiento de energía, éste suministro debe suplir la cada vez mayor escasez de reservas de combustibles, no contaminar y cubrir las futuras demandas adicionales. Una solución muy prometedora a ese problema parece ser la energía de fusión termonuclear controlada, porque se trata de una fuente abundante, apenas contamina y es capaz de satisfacer nuevas demandas.

El tritio es un isótopo natural del hidrógeno, pero también se puede producir artificialmente por irradiación neutrónica de compuestos de litio. Algunos materiales cerámicos que contienen litio se utilizan como generadores de tritio en los reactores de fusión experimentales. Para considerar que un material cerámico es útil para la generación de tritio en los reactores de fusión, se requiere que: libere mediante calentamiento la mayor cantidad de tritio posible, el cual se utilizará como combustible en el reactor sin la formación de otros radioisótopos, exhiba una estabilidad física, química y mecánica a altas temperaturas, para evitar que se fracture o se ataque químicamente el recubrimiento, sea compatible con otros recubrimientos y materiales estructurales para formar blindajes sólidos estables a las condiciones de operación.

En la actualidad, el estudio de la generación de tritio en  $\text{LiAlO}_2$  es importante ya que es considerado fuertemente como un material generador de tritio en los reactores de fusión que se encuentran en su fase de desarrollo, debido a sus propiedades termofísicas, a su estabilidad mecánica y química a altas temperaturas y a su comportamiento favorable a la irradiación; además de ser compatible con otros materiales generadores así como con materiales estructurales.

Dependiendo de la temperatura de calcinado de un material cerámico, existirá el alótropo ó alótropos más estables a dicha temperatura, ésta origina en el material propiedades específicas para procesos de sinterizado, tamaños de grano y por consiguiente el aumento o disminución en el área de contacto con el gas de arrastre, por otra parte, permite asegurar la pureza del material.

Un átomo en un sólido cristalino se encuentra localizado en una posición definida, éste se encuentra vibrando en esta posición en equilibrio y ocasionalmente una fuerte vibración, debida a la aplicación de una energía de activación, origina que salga de su posición original y se coloque en una nueva, por lo que un componente en un sólido puede moverse de un sitio a otro, en una cantidad medible, si existe una concentración y temperatura apropiada. La difusión existe simplemente porque hay una mayor cantidad de átomos moviéndose donde la concentración de éstos es mayor.

La adición de hidrógeno, como acarreador, al gas de arrastre origina la extracción del tritio en su forma reducida (HT, T<sub>2</sub>), disminuyendo la ionización del tritio en el material y aumentando su movilidad, por lo que la extracción de éste aumenta.

## **CAPITULO 1**

### **GENERALIDADES**

## **1. GENERALIDADES**

### **1.1 Radiactividad**

La radiactividad es un fenómeno en el cual un núcleo atómico emite espontáneamente partículas cargadas o radiación electromagnética, transformándose el núcleo en otro diferente al original.

Cuando este fenómeno se realiza en los elementos presentes en la naturaleza, se denomina radiactividad natural. Un elemento no radiactivo puede transformarse en radiactivo si se altera la composición del estado de equilibrio de su núcleo.<sup>(12)</sup>

#### **1.1.1 Decaimiento radiactivo**

El decaimiento radiactivo es la transformación espontánea de un núcleo radiactivo, la cual puede implicar un simple cambio en el nivel energético del núcleo o bien la aparición de nuevos núcleos estables o no, así como de otros productos. Este no puede ocurrir de cualquier forma, deben de cumplirse ciertas leyes de conservación<sup>(40)</sup>, tales como:

- a) Conservación de energía, incluyendo la energía cinética y la debida a la masa,
- b) Conservación de carga,
- c) Conservación del número de nucleones.

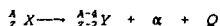
#### **1.1.2 Tipos de decaimiento radiactivo**

Existen diferentes tipos de decaimiento, los más importantes son:

### a) Decaimiento alfa ( $\alpha$ )

Las partículas  $\alpha$  son núcleos de  ${}^4\text{He}$  con carga  $2+$ , por lo cual interaccionan con el medio perdiendo toda su energía cinética en una distancia muy corta, se presenta en general para elementos con número atómico ( $Z$ ) mayor a 82.

Este tipo de decaimiento se expresa:

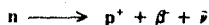


a X se le denomina núcleo padre de masa A y en este caso a Y, el más masivo de los productos, se le denomina núcleo hijo. Q representa la energía liberada o masa transformada en energía.

Por el hecho de que las partículas  $\alpha$  tienen alcances cortos en las sustancias densas, resultan menos peligrosas para el ser humano que otras radiaciones, tratada desde el punto de vista externo, así pues, la mayoría de los emisores  $\alpha$  no dañan ningún tejido vivo y no existirá por lo tanto daño externo. Por otra parte, ya una vez dentro del cuerpo humano, ese rango tan pequeño de las partículas  $\alpha$  es muy importante, el daño provocado estará localizado muy cerca del punto de origen, de tal forma que los emisores  $\alpha$  representan un peligro real de daños internos.<sup>(17)</sup>

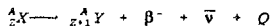
### b) Decaimiento $\beta^-$ (negatrón)

En el interior del núcleo radiactivo con exceso de neutrones ocurre la siguiente transformación:



que es la transformación de un neutrón  $n$  a protón  $p^+$ , donde la  $\beta^-$  que sale del núcleo tiene propiedades idénticas a las de un electrón, el  $\bar{\nu}$  es un antineutrino, partícula extraordinariamente penetrante de masa aproximadamente igual a cero y carga igual a cero.

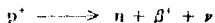
Este decaimiento se expresa:



donde  ${}^A_Z X$  es un núcleo emisor de  $\beta^-$ , dando lugar a un núcleo  $Y$  que aumenta su número atómico  $Z$  en 1 y mantiene la misma masa  $A$ .

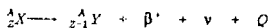
### c) Dcaimiento $\beta^+$ (positrón)

Este tipo de decaimiento, ocurre generalmente en el interior de un núcleo radiactivo con déficit de neutrones de la manera siguiente:



la  $\beta^+$  que sale del núcleo transformando un protón  $p^+$  a un neutrón  $n$  posee la misma masa del electrón, pero carga opuesta,  $\nu$  es un neutrino y posee las características de masa, carga y penetración del antineutrino.

Este tipo de decaimiento se expresa:



para un núcleo  ${}^A_Z X$ , se forma un núcleo  $Y$  de igual masa  $A$  pero diferente número atómico  $Z$  disminuído en una unidad.

Los positrones emitidos se aniquilan como resultado de la interacción con un electrón negativo. El positrón tiene una vida media muy corta en un ambiente rico en electrones negativos.

En el proceso de aniquilación, la masa de los dos electrones se transforma en energía electromagnética de acuerdo con:

$$E = 2 m c^2 = 1.022 \text{ MeV}$$

para la masa del electrón  $m_e = 9.11 \times 10^{-31} \text{ Kg}$ . La energía total de la reacción, se asocia a dos fotones, llevándose cada uno el 50% de tal energía. Entonces la radiación de aniquilación se observa como una energía de 0.511 MeV de radiación gamma. Desde el punto de vista energético, el neutrino y el antineutrino tienen gran importancia, ya que ambos toman parte de la energía disponible en la desintegración.

Una fuente de radiación  $\beta$  constituye un peligro potencial desde el punto de vista externo, dependiendo de la energía de las betas, normalmente pueden causar un daño externo muy ligero, el cual puede resultar de la producción de rayos X de frenado de las betas energéticas, este problema se reduce grandemente eligiendo el blindaje de alguna sustancia de número atómico bajo. Desde el punto de vista interno, la radiación beta no es tan perjudicial como la radiación alfa, ya que la energía cedida en un pequeño volumen de tejido es pequeña comparada con la de una partícula alfa.<sup>(7)</sup>

#### d) Decaimiento gamma ( $\gamma$ )

La radiación electromagnética, radiación gamma o emisión de fotones permite a un núcleo en su estado excitado pasar a otro estado menos excitado. Este proceso es el análogo nuclear a la emisión de luz visible o ultravioleta cuando átomos excitados



retornan a su estado base. Los rayos  $\gamma$  son también emitidos en los procesos de transición isomérica.

En todos los casos, la radiación  $\gamma$  es emitida con energías discretas. Como los rayos  $\gamma$  son radiación electromagnética, no tienen carga eléctrica, ni pueden ser deflectados por campos magnéticos o eléctricos. El mecanismo de la absorción de los rayos  $\gamma$  por la materia, es diferente a aquellas de partículas cargadas, como lo indica la mayor penetración en la materia que tienen las radiaciones  $\gamma$ .<sup>(17)</sup>

### 1.1.3 Cinética del decaimiento radiactivo

Experimentalmente se observa que los núcleos radiactivos de un mismo isótopo decaen con la misma rapidez. Dicha rapidez de decaimiento no depende de variables externas tales como la presión, temperatura, etc., ni del número o edad de los núcleos radiactivos y, finalmente, el decaimiento se efectúa al azar. Esto nos conduce a la noción de probabilidad de decaimiento por unidad de tiempo  $\lambda$ , la cual es la misma para todos los núcleos radiactivos de un mismo isótopo y recibe también el nombre de constante de decaimiento.<sup>(40)</sup>

#### Actividad

Si a un tiempo  $t$  tenemos un número  $N(t)$  de núcleos radiactivos de un isótopo cuya constante de decaimiento es  $\lambda$ , entonces

$$\frac{dN(t)}{dt} = -\lambda N(t) \quad (1)$$

indica como varía  $N(t)$  con el tiempo. El signo negativo significa que  $N(t)$  disminuye con

el tiempo. Integrando ambos lados de la ecuación y suponiendo que a  $t=0$  se tenían  $N_0$  núcleos radiactivos:

$$N = N_0 e^{-\lambda t} \quad (2)$$

A partir de este resultado, el número de desintegraciones por unidad de tiempo que se definirá como la actividad  $A$ , se expresa

$$A = \lambda N_0 e^{-\lambda t} \quad (3)$$

### Vida media

Se denomina vida media al tiempo que debe transcurrir para que la actividad o el número de núcleos radiactivos disminuya al 50% de su valor inicial.

$$\text{Para } t = T_{1/2}, N = 0.5 N_0$$

entonces

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda}$$

La unidad de la actividad en el Sistema Internacional de unidades es el Becquerel (Bq)

$$1 \text{ Bq} = 1 \text{ desintegración /s}$$

Otra unidad frecuentemente utilizada es el Curie (Ci)

$$1 \text{ Ci} = 3.7 \times 10^{10} \text{ desintegraciones/s} = 3.7 \times 10^{10} \text{ Bq}$$

#### 1.1.4 Medición de la radiactividad

El mecanismo de detección de las radiaciones nucleares se basa en la interacción de éstas con la materia, en consecuencia, se tienen diferentes tipos de detectores. Los métodos de detección más empleados se basan en el uso de:

a) Placas fotográficas.

La radiación causa un ennegrecimiento de la película y se ha observado que si llega poca radiación, se ennegrece poco y si llega mucha, se ennegrece mucho; de modo que si se mide el grado de ennegrecimiento en la placa, se puede saber que tanta radiación ha recibido la película.

b) Detectores por ionización de gases.

Aquí se confina un gas noble y se colectan los iones o cargas producidas por la radiación dentro del volumen con la ayuda de un campo magnético. Con este circuito se puede registrar un conteo o una deflexión en el medidor o contador, cada vez que la radiación incidente causa una ionización en el volumen sensible del tubo.

c) Centelladores.

Estos se basan en la interacción de la radiación con moléculas orgánicas, que al recibirla, pasan a un estado excitado y al regresar a su estado original, emiten radiación electromagnética o cuantos de energía que es la que finalmente se detecta.

#### d) Detectores termoluminiscentes, etc.

Este tipo de detectores absorben la radiación, la medida se realiza mediante un proceso de calentamiento que le hace emitir luz, entonces, si se mide la cantidad de luz que emite; se puede saber la cantidad de radiación absorbida.<sup>(40)</sup>

Para efectuar la medida de una muestra radiactiva, ésta se coloca en una posición definida respecto al detector y se debe descontar el fondo natural, el cual se produce principalmente por la radiación cósmica, por la presencia de isótopos radiactivos naturales y por impulsos electrónicos del detector. Cuando se requiere de medidas de actividad, se debe calibrar el equipo con una muestra de referencia conocida. Los factores que afectan las mediciones de la radiactividad son: el tiempo muerto, que es el tiempo que pierde el detector antes de detectar otro impulso; la geometría o disposición en que se encuentra la fuente radiactiva y el detector, ya que para la comparación de muestras, el ángulo con el cual las radiaciones incidan en el detector debe ser siempre el mismo.<sup>(15)</sup>

En particular la radiación  $\beta$  de baja energía emitida por el átomo de tritio, se puede medir con la ayuda de detectores de centelleo en medio líquido.

#### 1.1.5 Mecanismo del centelleo en medio líquido

El medio utilizado para el centelleo líquido está esencialmente constituido por moléculas orgánicas aromáticas con un sistema de dobles ligaduras conjugadas. Haciendo referencia a su estructura electrónica, es posible explicar la emisión luminosa que les caracteriza. Las dobles ligaduras están formadas de una ligadura simple que se efectúa

entre dos electrones muy ligados a los átomos de carbono, y otra ligadura simple mucho más holgada. La primera llamada sigma, se localiza en el plano de la molécula, mientras que los electrones que constituyen la ligadura del otro tipo, llamada pi, están situados en una región del espacio a un lado y al otro del plano de la molécula.

Esos electrones pi son muy importantes, ya que son ellos los que absorben la energía y la restituyen bajo la forma de fotones de fluorescencia.

Cuando una partícula cede su energía a los electrones del medio por colisiones sucesivas que sufre con esas partículas, tres casos de distribución de energía de los electrones son posibles:

a) La molécula está ionizada.

Se desprendieron uno o varios electrones. Si esos electrones participan en una ligadura simple, la molécula se romperá.

b) Los electrones sigma adquieren la energía sin alejarse de la corteza electrónica, la molécula se encuentra excitada en un estado  $\sigma^*$ .

c) Los electrones pi se excitan, la molécula se encuentra en un estado  $\pi^*$ .

La ionización comunica energía a los electrones que aseguran la ligadura de la molécula. La excitación de los electrones sigma no rompe la molécula. La excitación pi que requiere menos energía, rompe la ligadura pi y localiza los electrones pi en la vecindad de un átomo de carbono en particular. La ligadura sigma se conserva y mantiene la cohesión de la molécula.

Este tipo de excitación  $\pi^*$  es el único proceso interesante en el centelleo líquido, ya que conduce a la emisión de fotones luminosos.

Las moléculas excitadas en los estados pi regresan rápidamente a su estado fundamental y envían al medio ambiente una radiación electromagnética, es decir, fotones.

La relación entre la energía  $E$  de esos cuantos y la frecuencia  $\nu$  de la onda asociada fue establecida por Plank y se enuncia de la manera siguiente:

$$E = h \nu$$

donde  $h$  es la constante de Plank y es igual a  $6.62 \times 10^{-34}$  J-s.

Los espectroscopistas han estudiado la luz emitida por esas moléculas, sus trabajos han permitido concluir que el proceso radiactivo se produce a partir del nivel excitado más bajo y lo lleva al estado fundamental.

El fenómeno de fluorescencia que se presenta se produce con solventes como el benceno, tolueno o xileno ya que su estructura química corresponde a la descrita, puede verse sin embargo por una parte que el rendimiento de centelleo (la relación entre el número de fotones emitidos y el número de moléculas excitadas) es muy débil, por otra parte, la luz emitida está localizada en la región del ultravioleta y por lo tanto se absorbe completamente en las paredes del matraz.

Por lo tanto es necesario utilizar una mezcla compuesta de por lo menos dos elementos: el solvente y el soluto.

La energía adquirida por una molécula puede ser restituida por otras vías<sup>(41)</sup>, además de la fluorescencia, entre estas se encuentran:

- a) Al exterior, de manera puramente térmica o emitiéndola por medio de fotones no característicos de la fluorescencia.
- b) A una molécula vecina, de la misma naturaleza.
- c) A una molécula vecina de naturaleza diferente.

Este último se trata esencialmente de un mecanismo no radiactivo, ya que la emisión de luz por el soluto es, por una parte muy rápido y por otra demasiado importante para ser provocada por la absorción de los fotones emitidos por el solvente.

Los fotones luminosos que salen del centellador se observan con una celda fotoeléctrica (fotocátodo del fotomultiplicador), elemento que emite electrones cuando inciden fotones luminosos en él.

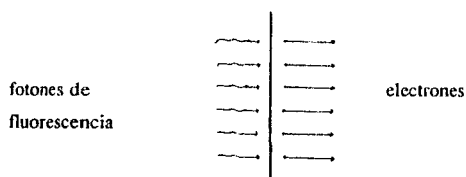


Fig. 1 Respuesta de una celda fotoeléctrica a fotones luminosos

Para ajustar la longitud de onda de la radiación emitida es necesario introducir un **soluto secundario**, frecuentemente se utiliza POPOP (2,2'-p-fenilenbis(5-feniloxazol)). El espectro de fluorescencia del soluto secundario está necesariamente centrado sobre longitudes de onda superiores a las del espectro que caracteriza al soluto primario. La energía de excitación puede transferirse solamente hacia moléculas que poseen niveles de excitación más bajos.<sup>(41)</sup>

## 1.2 Los reactores nucleares

Hasta el momento, los reactores nucleares son la única alternativa energética desarrollada y dispuesta para inicios del siglo XXI a nivel mundial; y a pesar de sus riesgos potenciales, han tenido un auge sorprendente y tienen una importancia indiscutible.

Un reactor nuclear es un sistema diseñado para sostener y mantener la reacción nuclear de fisión en cadena, con el fin de aprovechar la energía calorífica y/o los neutrones de fisión.

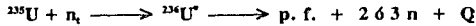
En los reactores nucleares simultáneamente a la reacción en cadena, ocurre un gran número de procesos físicos, que se deben mantener en forma previsible y controlada, mediante la específica y especial composición y pureza de los materiales componentes. La pureza de estos materiales es del orden de 99.9% y es llamada pureza nuclear, los componentes principales de un reactor nuclear son:<sup>(7)</sup>

**EL MATERIAL COMBUSTIBLE:** Es el constituyente central de un reactor nuclear, ya que es el material del cual se va a liberar la energía de las fisiones nucleares. Los isótopos que constituyen un material combustible, pueden ser fisionables (aquellos que se fisionan con neutrones de cualquier energía) o fisiles (aquellos que se fisionan con neutrones de baja energía o térmicos).

El material combustible más comúnmente usado en reactores de potencia comerciales es el  $UO_2$  (dióxido de uranio). Este tiene un alto punto de fusión, es relativamente estable a la radiación, tiene una alta densidad atómica y es físil, mientras que su principal desventaja es que tiene una conductividad térmica relativamente baja.

La reacción que sucede en el material combustible es la siguiente:





donde  $n_1$  es un neutrón térmico capturado por el  $^{235}\text{U}$ ,  $^{236}\text{U}^*$  es el núcleo compuesto excitado, p. f. son los fragmentos o productos de fisión, los 2 ó 3 neutrones rápidos se desprenden de los p. f. inmediatamente después de formarse. Los neutrones rápidos después de ser moderados, se utilizan para irradiar sustancias y alterar el estado de equilibrio de sus núcleos.

**MATERIALES MODERADORES:** Los neutrones de fisión son extremadamente energéticos. Sin embargo, para neutrones rápidos (de alta energía), la probabilidad de que habiéndose absorbido, produzcan fisión, es muy baja; en tanto que para neutrones térmicos esta probabilidad es apreciablemente mayor. Entonces, para aumentar la probabilidad de que ocurran fisiones en el combustible del reactor, es necesario bajar la energía de los neutrones de fisión. La energía de los neutrones se disipa mediante material moderador, que consiste de átomos de peso atómico ligero con los cuales los neutrones al chocar pierden gran parte de su energía.

Los moderadores más comunmente usado son el agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ), agua pesada ( $\text{D}_2\text{O}$ ) y el grafito.

**MATERIALES REFRIGERANTES:** Estos componentes son necesarios para eliminar el calor de fisión del reactor. En vista de que el agua ligera (molécula que contiene 2 átomos de hidrógeno) se usa como fluido de trabajo, y posee buenas propiedades moderadoras, generalmente es seleccionada como refrigerante.

**MATERIALES ESTRUCTURALES:** Este tipo de componentes son necesarios para mantener la estructura o geometría del reactor y separar los constituyentes químicos no compatibles. El encamisado de las barras de combustible, las barras de flujo de

refrigerante son ejemplos de estos materiales. En reactores de  $\text{UO}_2$  los materiales estructurales usados son aleaciones de acero inoxidable y circonio, en reactores rápidos de cría se usa acero inoxidable y aleaciones de hierro-níquel.

**MATERIALES DE CONTROL:** Son aquellos que tienen como función controlar el nivel de potencia de un reactor nuclear o controlar el nivel de la reacción en cadena. Los métodos usados para controlar un reactor implican cambiar la cantidad de absorbedor de neutrones en el reactor. Los absorbedores de neutrones más usados son boro y cadmio, los cuales se usan en forma de barras sólidas (barras de control), o en forma de compuestos solubles que se administran en el refrigerante (ácido bórico).

Los reactores nucleares en operación generan gran cantidad de materiales radiactivos, que a su vez emiten gran cantidad de radiaciones ionizantes. Los materiales radiactivos constituyen los fragmentos de fisión y comprenden una gran variedad de isótopos.

Los blindajes son estructuras construídas de materiales absorbedores de radiación que reducen la dosis de radiación y mantienen contenida y aislada del medio la enorme cantidad de material radiactivo. Los materiales usados en las estructuras de los blindajes son concreto, plomo, agua, polietileno y acero.

Para prevenir los accidentes nucleares, los reactores nucleares de potencia son operados mediante sistemas de control automático, manejados por controles de cómputo. Y para evitar la contaminación ambiental producida por un gran accidente, los reactores nucleares de potencia están contenidos en grandes edificios con alto grado de hermeticidad y resistencia mecánica, de tal forma que se puedan contener contaminantes radiactivos liberados durante un posible accidente.

Los lugares que presentan mejores alternativas como cementerio de desechos radiactivos son actualmente formaciones geológicas estables tal como minas de sal y minas de granito.

### 1.2.1 El reactor nuclear TRIGA-Mark III del Centro Nuclear

El reactor TRIGA-Mark III es un reactor de fisión experimental, homogéneo, de piscina, enfriado con agua y moderado con hidruro de circonio y agua. Fue diseñado por la Compañía Gulf General Atomic Ltd. y en él se utiliza una mezcla homogénea de hidruro de circonio que actúa como moderador, con uranio enriquecido al 20 o al 70% como combustible.

Este reactor se opera normalmente con una potencia de 1 Mw y puede ser pulsado para liberar, en forma súbita, una cantidad de energía del orden de 23 Mw/s.

En el núcleo del reactor se dispone de neutrones térmicos con un flujo aproximado de  $10^{13}$  n/cm<sup>2</sup>s durante su operación a 1 Mw de potencia y con un flujo de alrededor de  $10^{16}$  n/cm<sup>2</sup> durante su operación pulsada.

Se cuenta con diversas posiciones para irradiar muestras, las cuales son:

#### a) DEDAL CENTRAL.

Es un tubo situado en la posición central del núcleo. Es útil cuando se requiere aumentar la sensibilidad de la muestra. A esta posición llega un flujo aproximado de  $4.6 \times 10^{13}$  neutrones rápidos /cm<sup>2</sup>s, junto con una exposición elevada de radiación gamma, beta y neutrinos principalmente.

#### b) TUBO SECO.

Está colocado en el mismo círculo de la estructura celular donde se encuentran los elementos de grafito, permite irradiar muestras sin tomar excesivas precauciones. En el dedal central y en el tubo seco normalmente se irradian muestras pequeñas.

c) SINCA.

Acrónimo de Sistema de Irradiación Neumático de CAPsulas, es un dispositivo que divide al núcleo en una ramificación con terminales a tres laboratorios. En este sistema es posible irradiar muestras que van colocadas en cápsulas de irradiación denominadas lanzaderas (rabbits, en inglés) y transportarlas neumáticamente de cualquier terminal al núcleo en un lapso de 6 a 8 segundos, lo que permite efectuar investigaciones con radionúclidos de vida media del orden de segundos.

d) SIFCA.

Acrónimo de Sistema de Irradiación Fijo de CAPsulas, es una estructura semicircular de aluminio, colocada en la parte exterior del núcleo, esta estructura contiene 15 orificios para colocar cápsulas de irradiación, es útil cuando se requiere irradiar un número grande de muestras simultáneamente. En este dispositivo, el flujo de neutrones es considerablemente menor debido a la presencia de los elementos de grafito entre este dispositivo y los elementos combustible-moderador.<sup>(18,39)</sup>

La figura 2 muestra un corte transversal del núcleo del reactor TRIGA-Mark III del Centro Nuclear.

### 1.2.2 El reactor de fusión

La fusión nuclear consiste en la unión de dos núcleos atómicos ligeros para formar otro núcleo más pesado y más estable, cuya masa es menor que la suma de las masas de los dos núcleos reaccionantes. La diferencia de masa se transforma en energía que se libera como energía cinética de los productos de reacción.

La utilización de la energía producida por la fusión de dos núcleos presenta dos ventajas particulares: la reacción de fusión utiliza como combustible dos isótopos del hidrógeno:

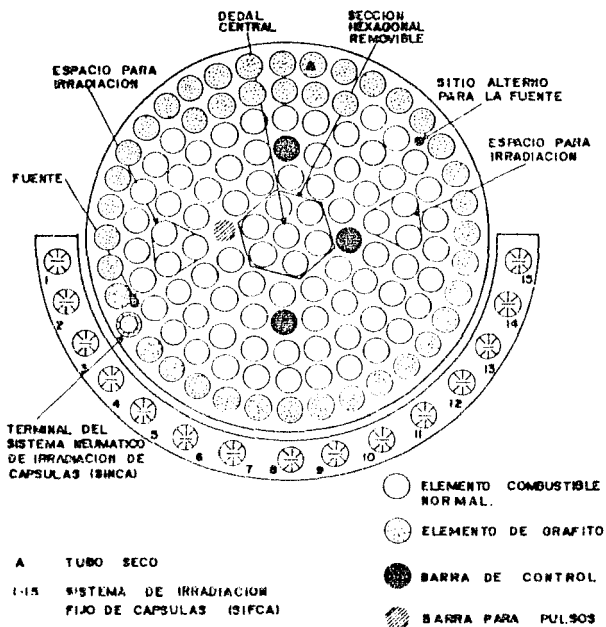
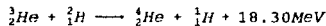
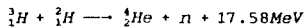
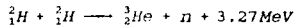
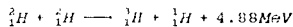


FIG. 2 DISPOSICION DE LOS ELEMENTOS DEL NUCLEO DEL REACTOR TRIGA-MARK III.

el deuterio (D) y el tritio (T). El deuterio es una materia prima accesible y su abundancia terrestre es considerable (1 átomo de deuterio por cada 7000 de hidrógeno). El tritio es más raro (1 átomo de tritio por cada  $10^{18}$  átomos de hidrógeno), se produce a partir de la irradiación de litio conforme a la reacción  ${}^6\text{Li}(n,\alpha){}^3\text{H}$  y la segunda ventaja de la fusión controlada es que no hay producción de radioelementos de vida media muy larga, esto disminuye los problemas de almacenamiento de los desechos radiactivos.

Por el contrario, el número y la complejidad de los problemas tecnológicos que se tienen para llegar a establecer un reactor para producir energía son muchos y esto hace que la fusión no pueda ser utilizable hasta dentro de aproximadamente tres décadas.<sup>(6)</sup>

Las reacciones de fusión en las cuales la probabilidad es suficientemente elevada para poder permitir el funcionamiento de los futuros reactores de fusión son las siguientes:<sup>(7)</sup>



Los primeros reactores de fusión utilizaron ciertamente la reacción D-T, éstos están basados en el confinamiento magnético con la configuración Tokamak. Una investigación tecnológica es necesaria e importante para desarrollar las coberturas que permitan la recuperación de energía, la generación de tritio y la alimentación de éste a la vez.

Para hacer posible la fusión controlada en un plasma D-T, deben cumplirse dos

condiciones: en primer lugar, teniendo una densidad del plasma suficiente, calentarlo hasta una temperatura del orden de  $10^8$  K <sup>(4)</sup> con el objeto de dotar a los núcleos de D y T de suficiente energía para que puedan chocar venciendo su propia repulsión electrostática o coulombiana (poseen carga del mismo signo) y fusionarse; y en segundo lugar, hay que mantener confinado el plasma con la densidad suficiente y durante el tiempo necesario para que el producto de la densidad del plasma  $n$  por el tiempo de confinamiento  $\tau$  sea mayor que  $10^{14}$ - $10^{15}$  s/cm<sup>3</sup>. El producto  $n\tau$  se llama parámetro de Lawson. Esta segunda condición es necesaria para dar a los núcleos suficientes posibilidades de que entren en mútua colisión, de suerte que la energía generada por fusión en el plasma baste para compensar las pérdidas por radiación y por difusión de partículas hacia el exterior del confinamiento magnético, en definitiva, para que el balance de energía sobre el plasma sea positivo.

Se trabaja hoy en dos formas de obtención de fusión nuclear controlada:<sup>(27)</sup> el confinamiento inercial y el confinamiento magnético. El confinamiento inercial se basa en el bombardeo de una gota sólida de D-T con rayos láser desde varias direcciones, calentándola rápidamente y comprimiéndola hasta densidades muy altas, esto con el propósito de que antes de que la gota se expanda a velocidad finita por su propia inercia, se libere suficiente energía de fusión para compensar la energía invertida en el calentamiento y compresión de la gota.

El confinamiento magnético se basa en el hecho de que las partículas cargadas no pueden moverse en dirección transversal al campo magnético, sino que se ven obligadas a describir trayectorias helicoidales a lo largo de las líneas de fuerza del campo magnético. Los sistemas de confinamiento magnético pueden clasificarse en sistemas abiertos y sistemas cerrados. En los sistemas abiertos, las líneas de fuerza del campo magnético salen del plasma y se cierran en el exterior del mismo; en los sistemas cerrados, esas líneas se cierran dentro del plasma o bien lo envuelven.

El Tokamak es un sistema de confinamiento toroidal, cerrado, desarrollado y ensayado

originalmente en Rusia. En este sistema, el plasma se confina mediante dos campos magnéticos, uno toroidal, dirigido a lo largo del eje de un recipiente en forma de toro, y otro poloidal, cuyas líneas de fuerza circulares son simétricas respecto al eje del toro.<sup>(27)</sup>

### Partes componentes de un reactor de fusión

En el núcleo se encuentra el plasma, confinado por campos magnéticos, aislado de la primera pared por un vacío. El núcleo del reactor está rodeado de un recubrimiento o capa fértil ("blanket") de litio o de compuestos de litio, donde se regenera el tritio consumido, extrayéndose luego del material reproductor en una planta separadora, para volverlo a inyectar en el reactor. Alrededor de la capa fértil existe un apantallamiento cuya misión es atenuar las radiaciones emitidas por el plasma, y aislar térmicamente los arrollamientos superconductores que crean el campo magnético toroidal. El calor cedido por los neutrones en esa capa fértil se extrae por medio de un refrigerante, que puede ser el mismo material reproductor, o bien potasio líquido, helio u otras sustancias. El medio refrigerante cede este calor en un intercambiador, generando vapor de agua que mueve una turbina, transformando su energía térmica en energía mecánica. La turbina acciona un generador de corriente alterna, produciendo corriente eléctrica. Parte de esta energía eléctrica se devuelve al reactor, donde la consumen los sistemas auxiliares de calentamiento y confinamiento del plasma, bombas, compresores, etc. Unas bombas de vacío extraen continuamente, o al final de cada pulso, las impurezas, partículas de plasma difundidas y helio-4 generado en la fusión. En una planta separadora se extraen las impurezas y el helio; el gas de D y T se vuelve a inyectar al reactor.<sup>(27)</sup>

La figura 3 muestra un diagrama esquemático de un reactor de fusión.



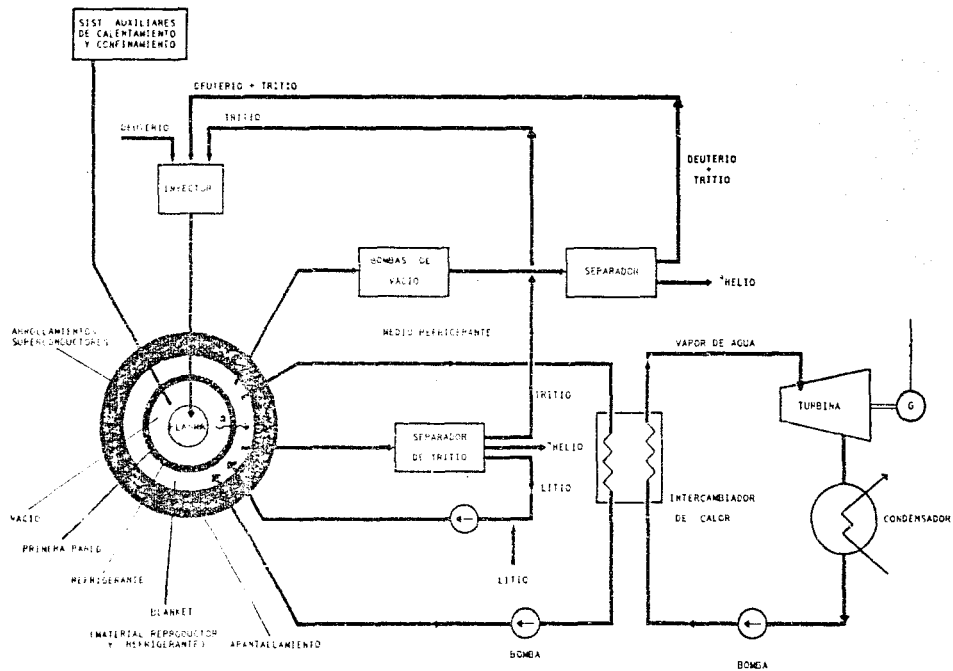


Fig. 3 DIAGRAMA ESQUEMATICO DE UN REACTOR DE FUSION EXPERIMENTAL.  
- CONFIGURACION TOKAMAK -

### 1.3 Los materiales cerámicos generadores de tritio

Los primeros estudios sobre los materiales generadores de tritio para las coberturas de los reactores de fusión aparecieron en 1970. En esta época las concepciones de coberturas privilegiaban al litio líquido y a las aleaciones metálicas, a partir de los años 80 una atención mayor fue puesta a los cerámicos generadores de tritio.

Los materiales cerámicos son minerales que no se alteran químicamente después de su formación con materiales inorgánicos a temperaturas elevadas. La cerámica química se caracteriza porque no tiene porosidad, su contenido de hierro es nulo o muy bajo y tiene color blanco puro.

Los artículos de cerámica química tienen ciertas propiedades que los diferencian de las piezas cerámicas ordinarias, la más importante es la resistencia contra la corrosión. Estos resisten el ataque de todos los ácidos excepto del fluorhídrico, y de soluciones cáusticas calientes. La mayor resistencia contra el cambio brusco de temperatura es también una característica de los artículos de cerámica química, como lo son también la alta densidad y la poca porosidad.

Para ser utilizados como materiales generadores de tritio en las coberturas de los reactores de fusión termonuclear, los materiales cerámicos deben satisfacer un cierto número de criterios:

- Tener un rendimiento de producción de tritio comprendido entre 1.1 y 1.2 veces el que necesita el multiplicador de neutrones.
- Tener un sistema de recuperación de tritio in situ de tal manera que necesite un sistema de arrastre con un control permanente de la composición del gas de arrastre.
- Tener un inventario de tritio, el más reducido posible, de manera que dependa

de la temperatura de trabajo de la cobertura, de la solubilidad del tritio, de la difusión del tritio, de los fenómenos de adsorción de superficie y de la naturaleza química de la especie tritiada.

- Tener una buena compatibilidad con los materiales de estructura.
- Tener un comportamiento satisfactorio para la transferencia de calor.
- Tener un tiempo de vida suficiente de modo que implique un buen comportamiento a la irradiación.

En lo que respecta a la recuperación de tritio, existen dos opciones a considerar. Ya existe un sistema de arrastre único con helio para la recuperación de calor y de tritio, pero es necesario entonces limitar la presión parcial del tritio en el portador de calor ( $P_{\text{tritio}} < 1 \text{ Pa}$  para un circuito de helio a 5 MPa) a causa de fugas. Existen dos circuitos independientes, uno a baja presión y flujo pequeño para la recuperación de tritio y el otro a alta presión (5 MPa) y flujo grande para la recuperación de calor. La solución a dos circuitos independientes es más segura, mas eso requiere de una arquitectura de cobertura mas compleja.

Los materiales cerámicos que están recibiendo una atención mayor como generadores de tritio son  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\gamma\text{-LiAlO}_2$ ,  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  y  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ .

En la tabla 1 se presentan algunas características de estos candidatos.<sup>(4)</sup>

Baldwin<sup>(2)</sup> propuso un método para determinar simultáneamente el tritio y el helio retenido en materiales cerámicos generadores de tritio ( $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ,  $\text{LiAlO}_2$  y  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ ). El método consistió en la disolución de la muestra en un sistema cerrado, seguido por una combinación de conteos por espectrometría de masas y cenilleo líquido. El método era similar al propuesto por Porter y Krsul<sup>(6)</sup>, el cual no era aplicable debido a los problemas de manejo y probable contaminación de la muestra gaseosa en la celda.

	$\text{Li}_2\text{O}$	$\gamma\text{-LiAlO}_2$	$\text{Li}_2\text{SiO}_4$	$\text{Li}_2\text{ZrO}_6$
Densidad	2.01	2.6	2.28	
Densidad de litio ( $\text{g/cm}^3$ )	0.93	0.27	0.54	0.68
Punto de fusión ( $^{\circ}\text{C}$ )	1430	1610	1250	1295
Conductividad térmica ( $\text{W/m}^{\circ}\text{K}$ )	3	1.5 a 3	1.5 a 3	4.5
Reactividad al agua	reactivo	higroscópico		
Reactividad al aire	reactivo	débilmente reactivo		
Solubilidad ( $\text{H}_2$ , $\text{D}_2$ , $\text{T}_2$ )	muy débil	débil		
Temperatura de utilización ( $^{\circ}\text{C}$ )	410-1000	500-1000	420-640	350-480
Comportamiento a la irradiación	Cambio estequiométrico después de $2 \times 10^{22} \text{ n/cm}^2$ y a temperaturas superiores a $750^{\circ}\text{C}$	Cambio estequiométrico después de $2 \times 10^{22} \text{ n/cm}^2$ y a temperaturas superiores a $750^{\circ}\text{C}$	Cambio estequiométrico después de $2 \times 10^{22} \text{ n/cm}^2$ y a temperaturas superiores a $750^{\circ}\text{C}$	

Tabla 1. Características de algunos candidatos como generadores de litio en los reactores de fusión.

Clemmer y col.<sup>(10)</sup> realizaron un experimento (TRIO experiment), que fue diseñado para proveer una prueba de recuperación in situ de tritio y una evaluación de la transferencia de calor realizada por un montaje de material generador miniaturizado. El montaje de la cápsula fue monitoreado para temperatura y flujo de neutrones durante la irradiación, usaron como gas de arrastre He, la cápsula fue diseñada para operar a

diferentes temperaturas y condiciones del gas de arrastre (con hidrógeno y sin él), al final del experimento un análisis del material mostró que la cantidad del tritio retenido fue menor que 0.1 ppm en peso.

Hollenberg y Baldwin<sup>(4)</sup> determinaron los efectos de la irradiación en los materiales cerámicos  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ,  $\text{LiAlO}_2$  y  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ , tales como retención de He, retención de tritio o expansión del material, encontrando que el  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  posee el menor nivel de tritio retenido, en comparación con el  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  y  $\text{LiAlO}_2$ ; que la retención en  $\text{Li}_2\text{O}$  es mayor que en los otros materiales y pensaron que esto causa la expansión del material y que el  $\text{LiAlO}_2$  y el  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  presentaron poca expansión.

También midieron la retención de tritio y helio en materiales cerámicos irradiados con neutrones rápidos<sup>(5)</sup>, la medida la realizaron utilizando una extracción en vacío a temperatura elevada, y encontraron que el  $\text{Li}_2\text{O}$  tiene mayor retención de helio; que el  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  tiene menor retención de tritio y que un mecanismo de difusión clásico, solubilidad o desorción de superficie son inadecuadas para explicar el incremento en la retención a mayores niveles de flujo del gas de arrastre.

Roth y col.<sup>(6)</sup> realizaron una extracción de tritio después de la irradiación de muestras de  $\gamma\text{-LiAlO}_2$  en ampollas de cuarzo y encontraron en mayor cantidad agua tritiada, en otro experimento in situ, el contenedor de la muestra influyó en la relación del gas tritio a agua tritiada.

En ambos experimentos se observó que el rango de extracción de tritio es más rápido, para tamaños pequeños de partícula, además que a  $500^\circ\text{C}$ , muestras de tamaño de partícula pequeña, alcanzan el equilibrio de la concentración de tritio.

En experimentos posteriores, los mismos autores<sup>(7)</sup> describen los fenómenos observados durante la extracción de tritio del  $\gamma\text{-LiAlO}_2$ , en particular el incremento de la extracción del tritio al adicionar hidrógeno al gas de arrastre, la formación de agua tritiada, la permeación del tritio en las tuberías del gas, la adsorción del agua tritiada en las líneas del gas y proponen un método para disminuir la cantidad de tritio en el blanco.

Liu y col.<sup>(63)</sup> estudiaron la selección y comparación de dos candidatos a materiales generadores de tritio en los reactores de fusión:  $\text{Li}_2\text{O}$  y  $\text{LiAlO}_2$ , el estudio comprendió el proceso de fabricación y efecto del gas de arrastre. Para la evaluación de las propiedades de los materiales, utilizaron el comportamiento a la irradiación junto con modelos analíticos fueron utilizados para establecer los valores máximos y mínimos recomendados de la temperatura del blanco.

O'Kula<sup>(62)</sup> y Terai y col.<sup>(64)</sup> realizaron varios experimentos con  $\text{Li}_2\text{O}$  a una misma temperatura para determinar la proporción de tritio liberada en un material de alta pureza y monocristalino, el arrastre del tritio fue con He y He- $\text{H}_2$ . Encontró que las especies liberadas son controladas por la difusión en la parte sólida y que son especies predominantemente condensables.

Miller y col.<sup>(65)</sup> experimentaron con  $\text{Li}_2\text{O}$  y  $\text{LiAlO}_2$  para observar el comportamiento del tritio liberado, variaron la composición del gas de arrastre, el material de los recipientes de extracción y las características del material cerámico, para determinar su efecto en la forma química del tritio recuperado (oxidado o reducido) así como la cantidad liberada. Encontraron que el He puro genera la forma oxidada y que la adición de hidrógeno al gas de arrastre o el uso de recipientes de acero inoxidable origina la forma reducida. El tamaño de la partícula dentro de la muestra, al igual que otras variaciones en las características del material, no mostraron mecanismos de liberación de tritio concluyentes. Sus resultados indican que la cinética de liberación, de difusión y superficie controlada dependen de las condiciones experimentales y de las características del material.

Botter y col.<sup>(6)</sup> analizaron las propiedades de muestras de  $\text{LiAlO}_2$  con un contenido de 7.5% de  $^6\text{Li}$ , antes y después de someterlas a irradiación. A 400°C no encontraron variaciones significantes bajo la influencia de neutrones rápidos ni de neutrones térmicos, a 600°C encontraron pérdidas de peso menores a 1% y no se mostraron alteraciones mecánicas.

Bric y col.<sup>(7)</sup> realizaron extracciones de tritio durante y después de irradiaciones cortas en  $\text{LiAlO}_2$  y  $\text{LiAl}_2\text{O}_4$  de diferentes tamaños de partícula utilizando como gas de arrastre Ar y Ar + 0.1%  $\text{H}_2$  a temperaturas que variaron de 450 a 850°C. Obtuvieron que el tritio se libera más rápidamente de muestras con tamaño de partícula pequeño y que la adición de hidrógeno induce una extracción rápida de una gran parte del tritio como gas, pero con el  $\text{LiAlO}_2$ , una pequeña fracción permanece bajo la forma de agua, lo que origina la existencia de algunas especies tritiadas y la formación de agua en la misma muestra, en la extracción in situ, la cantidad de tritio disminuye.

Al realizar una extracción in situ de tritio en  $\text{LiAlO}_2$  consideraron la adsorción del tritio a las superficies de la partícula para explicar el fenómeno de que a temperaturas elevadas, partículas pequeñas retienen una mayor cantidad de tritio. Sin embargo a bajas temperaturas, la retención de tritio es menor en granos pequeños, a temperaturas mayores de 450°C y con la adición de hidrógeno al gas de arrastre, el tiempo de residencia del tritio disminuye. La no reproducibilidad de los resultados demuestra que debido a que los parámetros que juegan un papel importante en la liberación de tritio no están claramente identificados, es necesaria una caracterización precisa del estado de la superficie de las muestras.<sup>(8)</sup>

Gierszewski y Puigh<sup>(11)</sup> realizaron un estudio de la selección del material y su desarrollo, ya que su comportamiento era dominado más por condiciones locales que por todo el diseño del blanco, proponen experimentos y pruebas que deben cubrir los sólidos generadores de tritio.

Kurasawa y col.<sup>(12)</sup> realizaron una extracción in situ de tritio de muestras de  $\text{Li}_2\text{O}$  y  $\text{LiAlO}_2$  para desarrollar una técnica para obtener los coeficientes de difusión de tritio en función del tiempo de liberación de tritio y de incrementos en la temperatura. Obtuvieron que existe mayor retención de tritio en  $\text{LiAlO}_2$  que en  $\text{Li}_2\text{O}$  a una misma temperatura.

Kwast y col.<sup>(14)</sup> elaboraron un estudio que consistió en la manufactura,

caracterización, irradiación y análisis pre y post irradiación de compuestos de litio:  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{LiAlO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  y  $\text{Li}_4\text{ZrO}_6$  en cápsulas con ventilación, cápsulas cerradas y con diferentes contenidos de  $^6\text{Li}$  y tamaño de partícula.

En estudios posteriores<sup>(23)</sup> variaron los parámetros: densidad del material, temperatura, contenido de  $^6\text{Li}$  y el tiempo de irradiación. Durante la irradiación en estado estacionario, se varió la temperatura en función del tiempo, esto causó un fuerte e inmediato incremento en la liberación de tritio. Observaron que la liberación completa de tritio para  $\text{LiAlO}_2$  es a  $440^\circ\text{C}$ ,  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  a  $550^\circ\text{C}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$  a  $600^\circ\text{C}$  y  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  a  $650^\circ\text{C}$ .

Werle y col.<sup>(25)</sup> investigaron la liberación in situ de tritio en muestras de  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  y  $\text{LiAlO}_2$ . Encontraron que el uso de un lecho de zinc reduce el agua tritiada y en consecuencia se evita la sorción de  $\text{T}_2\text{O}$  en las líneas, que la adición de hidrógeno mejora la cinética de liberación de tritio en  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  y  $\text{LiAlO}_2$ , la investigación incluye variaciones en cuatro parámetros: temperatura, flujo de neutrones, flujo del gas de arrastre y composición del gas de arrastre.

Bonal<sup>(4)</sup> realizó medidas de cantidades residuales de tritio y de helio en muestras de  $\gamma\text{-LiAlO}_2$  después de irradiar, la cuantificación de tritio fue realizada por centelleo líquido y el helio por espectrometría de masas. Encontró que calentando las muestras a temperaturas mayores a  $930^\circ\text{C}$  usando Ar como gas de arrastre, se extrae la totalidad del tritio residual, que calentando en vacío las muestras a temperaturas mayores a  $975^\circ\text{C}$ , permite recuperar la totalidad del helio-4 residual y que la naturaleza química de la especie tritiada liberada por el  $\gamma\text{-LiAlO}_2$  se encuentra en la forma de agua tritiada ( $\text{T}_2\text{O}$ )

Kudo y col.<sup>(23)</sup> estudiaron el comportamiento de la liberación de tritio en muestras de  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\gamma\text{-LiAlO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  y  $\text{Li}_4\text{ZrO}_6$  al calentarlas después de ser irradiadas, encontraron que el tritio generado por los cristales se encontraba principalmente en la forma de agua tritiada o gas de agua tritiada.

El orden de difusión de tritio en los cristales fue  $\text{Li}_4\text{ZrO}_6 > \text{Li}_2\text{O} > \text{Li}_2\text{ZrO}_3 > \text{Li}_2\text{SiO}_3 > \gamma\text{-LiAlO}_2$ .



Johnson y col.<sup>(18)</sup> realizaron una investigación sobre materiales cerámicos generadores en reactores de fusión, la investigación cubrió las rutas de fabricación, caracterización, propiedades del método de fabricación y condiciones de irradiación, así como resultados experimentales de laboratorio e investigación de transporte y liberación in situ de tritio, también discutieron las fuentes de berilio como multiplicador de neutrones. La investigación tuvo como objetivo identificar el material más prometedor para usarlo como un blanco generador de tritio.

Breitung y col.<sup>(6)</sup> estudiaron la liberación de tritio en muestras de meta y ortosilicato de litio, encontraron que la liberación de tritio en el ortosilicato fue más rápida que en el metasilicato, la liberación experimental fue comparada con predicciones teóricas, asumiendo varios procesos como difusión, recombinación y retención, esto indicó que el tritio liberado en las pruebas realizadas después de la irradiación, especialmente en el ortosilicato, está determinado por la humedad en las muestras y el gas de arrastre, principalmente.

Kopasz, Tam y Johnson<sup>(20)</sup> propusieron un modelo que describía la liberación de tritio en el que se consideró a la difusión y a la desorción como los mecanismos que controlan la cantidad liberada. El modelo se usó para predecir la liberación de tritio en muestras de  $\text{LiAlO}_2$  y  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ , los resultados obtenidos mostraron una mejor correlación que el modelo que sólo utilizaba al fenómeno de difusión.

Igualmente estudiaron la liberación de tritio en  $\text{LiAlO}_2$  puro,  $\text{LiAlO}_2$  dopado con magnesio y  $\text{LiAlO}_2$  con una superficie de platino, con la finalidad de mejorar la liberación, tal liberación fue estudiada con el método de desorción mediante temperatura programada. Encontraron que el  $\text{LiAlO}_2$  dopado con magnesio y el de la superficie de platino, mejoran las características de liberación de tritio.<sup>(19)</sup>

Smaithi y col.<sup>(33)</sup> realizaron extracciones de tritio después de irradiar materiales cerámicos de litio con base de ortosilicatos y encontraron que no existe relación entre la difusión del litio y la liberación de tritio en las partículas, que a bajas temperaturas

el tritio liberado es gobernado por la química del agua y puede ser descrito por la recombinación y desorción de los OH/OT y que a temperaturas elevadas, la liberación de tritio es gobernada probablemente por la relación de superficie entre el hidrógeno adsorbido y la superficie OT.

Como puede verse, el estudio de la generación de tritio en  $\text{LiAlO}_2$  en la actualidad es importante ya que es considerado fuertemente como un material generador en los reactores de fusión que se encuentran en su fase de desarrollo, debido a sus propiedades termofísicas, a su estabilidad mecánica y química a altas temperaturas y a su comportamiento favorable a la irradiación; además de ser compatible con otros materiales generadores así como con materiales estructurales.

Los valores del coeficiente de difusión de tritio reportados son muy variables, dos posibles razones son<sup>(10)</sup>:

- El mecanismo de difusión de tritio no es puramente difusional, por lo que los coeficientes calculados son coeficientes de difusión aparentes, y
- los materiales no están bien definidos, especialmente con respecto al tamaño de partícula.

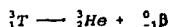
## 1.4 El tritio

### 1.4.1 Características fisicoquímicas y nucleares

El tritio es el isótopo más pesado del hidrógeno, su núcleo está constituido de un protón y dos neutrones, su masa atómica es de 3.016 uma.

El tritio es un emisor de radiación  $\beta^-$  de débil energía, su energía máxima es de 18.6 KeV y la energía media de 5.71 KeV.

La reacción de desintegración del tritio es



la cual se efectúa a través de un período radiactivo de  $12.34 \pm 0.02$  años.

El recorrido máximo de la radiación  $\beta^-$  es 0.7 mg/cm<sup>2</sup> o sea 4.5 mm en el aire y 7  $\mu\text{m}$  en el agua. El tritio no presenta daño en peligro de irradiación externa.

Las actividades específicas del gas tritio y del óxido tritiado (en forma de agua) son:

Gas tritio:

Agua tritiada:

T<sub>2</sub>:  $2.612 \times 10^6$  Ci/m<sup>3</sup>

T<sub>2</sub>O: 2650 Ci/g

DTO: 1390 Ci/g

HT:  $1.306 \times 10^6$  Ci/m<sup>3</sup>

HTO: 1450 Ci/g

1 g de tritio corresponde a 9699.3 Ci de tritio.

### 1.4.2 Características y normas radiológicas

Si la irradiación externa de tritio no presenta ningún peligro, no es lo mismo con la contaminación, principalmente en su forma de agua tritiada (HTO) que se fija en los tejidos creando una irradiación interna continua.

La absorción de tritio en el organismo puede realizarse por vía respiratoria (HTO, T<sub>2</sub>,

HT, sustancias tritadas volátiles), por vía alimenticia (compuestos tritados absorbibles) o por difusión a través de la piel (HTO).

El gas tritado ( $T_2$ , HT) en el organismo se encuentra transformado en algunas horas en óxido tritado (HTO,  $T_2O$ ).

El Comité Internacional de Protección contra las Radiaciones (CIPR) recomienda en el caso de tritio, considerar un período biológico ( $T_B$ ) de 12 días. Este período biológico está calculado para un hombre de 70 kg en donde la cantidad de agua corporal es de 43,4 kg y que elimina cotidianamente 2.5 litros de agua.

Las normas en vigor son expresadas en Concentración Máxima Admisible (CMA). La CMA es la cantidad de radioelemento presente en el aire o en el agua que por inhalación o ingestión entra dentro de las dosis máximas admisibles en el equilibrio efectivo.

Para el vapor de agua tritada en el aire:

CMA POE<sup>1</sup>:  $2 \times 10^{-6}$  Ci/m<sup>3</sup>

CMA población:  $2 \times 10^{-7}$  Ci/m<sup>3</sup>

Para el tritio (HT,  $T_2$ ) en el aire:

CMA POE:  $4 \times 10^{-4}$  Ci/m<sup>3</sup>

CMA población:  $4 \times 10^{-5}$  Ci/m<sup>3</sup>

Para el óxido de tritio (HTO,  $T_2O$ ) en el agua:

CMA POE:  $3 \times 10^{-2}$  Ci/m<sup>3</sup>

CMA población:  $3 \times 10^{-3}$  Ci/m<sup>3</sup>

<sup>1</sup>POE : Personal Ocupacionalmente Expuesto a las radiaciones

## **CAPITULO 2**

### **DESARROLLO EXPERIMENTAL**

## 2.1 Material y equipo

Se utilizaron reactivos analíticos para todos los experimentos. Se empleó una balanza analítica marca Mettler H51 para pesar las muestras (con precisión  $\pm 2$  mg). El aluminato de litio utilizado en el estudio, fue preparado por cuatro métodos que son: FUSION. Involucró la reacción de cantidades equimolares de  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , que se mezclaron en acetona, la cual se evaporó posteriormente. La muestra se calcinó a  $700^\circ\text{C}$  por 3h,  $800^\circ\text{C}$  por 4h y a  $1000^\circ\text{C}$  por 1h.<sup>(15)</sup>

PEROXIDO. Cantidades equimolares de  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  se hicieron reaccionar con  $\text{H}_2\text{O}_2$  (reacción exotérmica), la muestra se secó por evaporación y se calcinó a  $700^\circ\text{C}$  por 3h,  $800^\circ\text{C}$  por 4h y a  $1000^\circ\text{C}$  por 1h.<sup>(15)</sup>

SOL-GEL (ORGANICO). Cantidades equimolares de secbutóxido de aluminio y metóxido de litio se disolvieron en alcohol isopropílico. La relación molar alcohol/alcóxidos fue 60. La mezcla estuvo en agitación continua a  $70^\circ\text{C}$  y reflujo durante 1h. La solución fue hidrolizada por adición neutra de una mezcla de  $\text{HNO}_3$  y agua de pH 2. Las relaciones molares agua/alcóxido y ácido/alcóxido fueron 30 y 0.2, respectivamente. Se mantuvo en reflujo hasta la formación del gel y el exceso de solvente se eliminó por destilación al vacío. El gel obtenido se dejó añejar 24h y se secó a  $110^\circ\text{C}$  por 8h. El polvo obtenido fue calcinado a  $800^\circ\text{C}$  por 4h y a  $1000^\circ\text{C}$  por 1h.

SOL-GEL (INORGANICO). Esta muestra fue sintetizada con cantidades estequiométricas de secbutóxido de aluminio e hidróxido de litio de la misma manera que la muestra orgánica, pero la mezcla  $\text{LiOH}$ -agua- $\text{HNO}_3$  fue adicionada hasta que la disolución del secbutóxido de aluminio fue completa.

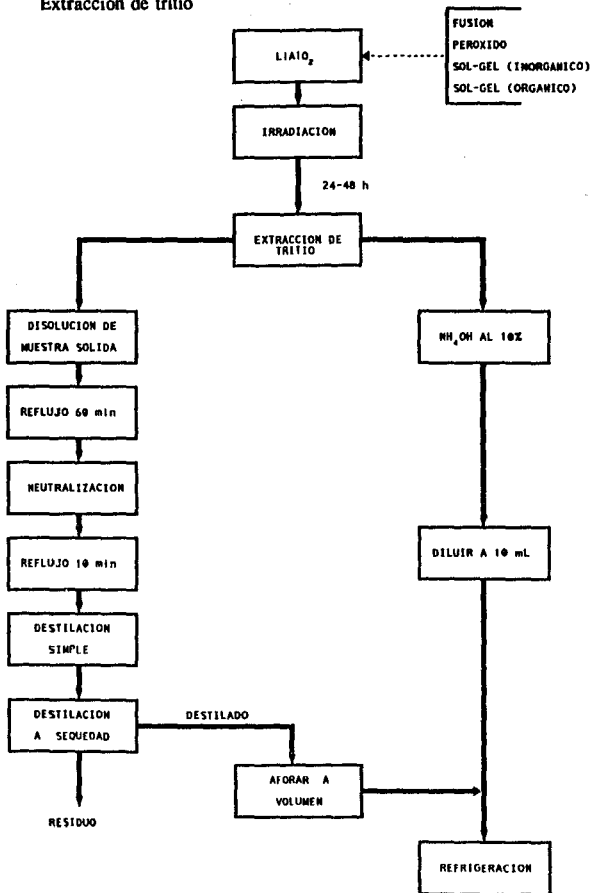
La caracterización física de los aluminatos de litio se realizó por difracción de rayos X en un difractómetro Siemens acoplado a un tubo de rayos X con anticátodo de cobre y monocromatización mediante un filtro de níquel.

**Las muestras de aluminato de litio fueron irradiadas en el reactor TRIGA-Mark III del Centro Nuclear de México.**

**La cuantificación de tritio se realizó con un detector de centelleo líquido Packard Modelo Tri-Carb 4530 y líquido centellador Insta-Gel XF Packard.**

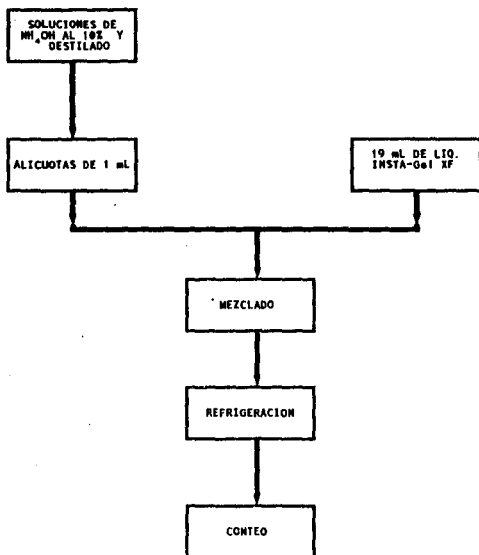
## 2.2 Diagrama experimental

### Extracción de tritio





### Conteo de tritio



### 2.3 Irradiación neutrónica de muestras

Muestras de 100 mg de  $\text{LiAlO}_2$  fueron colocadas en pequeñas cápsulas de polietileno, se sellaron y se introdujeron en contenedores de polietileno para ser irradiadas en la posición SIFCA (Sistema de Irradiación Fijo de Cápsulas) del reactor nuclear durante 30 minutos a un flujo aproximado de  $1 \times 10^{13}$  neutrones/cm<sup>2</sup>s. Las muestras se dejaron decaer un mínimo de 3 días con la finalidad de que los isótopos de vida media corta formados simultáneamente decayeran y entonces poder trabajar únicamente con el isótopo de interés.

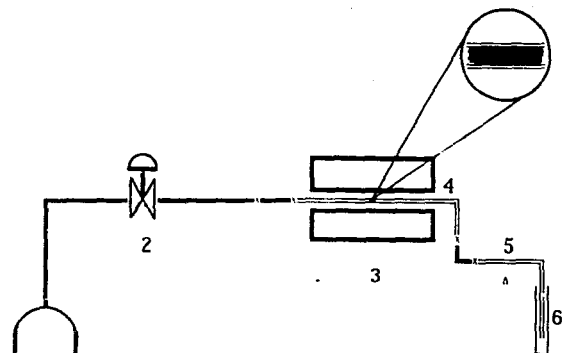
Posteriormente los contenedores se llevaron al laboratorio de Radioquímica, donde se abrieron, se extrajeron las muestras y se vaciaron en tubos de ensaye.

### 2.4 Extracción de tritio

La figura 4 muestra el dispositivo utilizado en la extracción de tritio.

La muestra en estudio se colocó en el interior de un tubo de cuarzo empacada en los extremos con lana de cuarzo. El tubo se colocó dentro de un horno a diferentes temperaturas (600 u 800°C) y se le hizo pasar el gas de arrastre ( $\text{Ar} + 0.1\% \text{H}_2$  ó  $\text{Ar} + 0.5\% \text{H}_2$ ) a un flujo de 0.5 mL/s. En la salida del tubo de cuarzo se colocó una trampa de óxido de cobre con la finalidad de oxidar al tritio, el cual se atrapó en 2 mL de solución de  $\text{NH}_4\text{OH}$  al 10% que se cambió cada 20 minutos durante 2.5 h.

La muestra sólida se extrajo del tubo de cuarzo, y se puso a reflujo durante 60 min con 10 mL de una solución al 50% de ácido sulfúrico. Se dejó enfriar a temperatura ambiente y posteriormente se neutralizó con una solución 5N de NaOH a un pH aproximado de 6.5-7.5 y se volvió a poner a reflujo durante 10 minutos. El tritio se obtuvo como HTO por destilación simple.



1 Tanque de gas ( $\text{Ar}+0.12\text{H}_2$  o  $\text{Ar}+0.52\text{H}_2$ )

2 Controlador de flujo

3 Horno

4 Tubo de cuarzo con muestra

5 Trampa de  $\text{CuO}$

6 Trampa con solución de  $\text{H}_4\text{OH}$  al 10%

XX Uniones de tubo látex

Fig. 4 Equipo para extracción de tritio de aluminato de litio irradiado con neutrones.

Para extraer todo el HTO, una vez que el matraz está casi seco, se le enjuagó con agua destilada y nuevamente se volvió a destilar a sequedad. El destilado se aforó a un volumen conocido y se mantuvo en refrigeración. Las soluciones de  $\text{NH}_4\text{OH}$  al 10% se diluyeron a 10 mL y se mantuvieron en refrigeración.

## 2.5 Secuencia experimental

Para cubrir los objetivos de la tesis se diseñó la siguiente secuencia de experimentos:

### a) Efecto de la temperatura de calcinado.

Se partió de aluminato de litio calcinado a 800 y 1000°C, la extracción se realizó con  $\text{Ar} + 0.1\% \text{H}_2$  a 800°C, de donde se seleccionó una temperatura de calcinado.

### b) Efecto de la temperatura de extracción.

Con la muestra seleccionada en el inciso anterior, se realizó la extracción de tritio a 600°C y  $\text{Ar} + 0.1\% \text{H}_2$  como gas de arrastre, se compararon las extracciones realizadas a las dos diferentes temperaturas y se eligió una temperatura de extracción.

### c) Efecto del gas de arrastre.

Se utilizó el aluminato de litio elegido en el inciso a) y la temperatura de extracción seleccionada en el inciso b) utilizando  $\text{Ar} + 0.5\% \text{H}_2$  como gas de arrastre.

## 2.6 Análisis por centelleo líquido

De las soluciones de  $\text{NH}_4\text{OH}$  al 10% intercambiadas en la extracción de tritio, al igual que del destilado de la muestra sólida, se tomó una alícuota de 1 mL y se colocó en un frasco para análisis por centelleo líquido, posteriormente se le adicionaron 19 mL de líquido centellador INSTA-Gel XF Packard, se cerró el frasco, se agitó manualmente, se limpió el exterior del frasco con acetona y se puso en refrigeración hasta su cuantificación.

## **CAPITULO 3**

### **RESULTADOS Y DISCUSION**

Los aluminatos de litio utilizados en este trabajo fueron caracterizados por difracción de rayos X. La Tabla 2 muestra los resultados obtenidos en la caracterización física. En ellos se observa que los compuestos trabajados fueron primordialmente del tipo  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub>.

Método de Preparación	Temperatura de calcinado (°C)	Cristalinidad	% de estructura alotrópica		Otras
			$\alpha$	$\gamma$	
Fusión	800	cristalino	8.86	91.13	—
	1000	muy cristalino	—	100	—
Peróxido	800	cristalino	36.8	63.2	—
	1000	cristalino	10.2	89.8	—
Sol-gel inorgánico	800	cristalino	—	83.6	2.4% Li <sub>2</sub> AlO <sub>4</sub> 14% impurezas
	1000	muy cristalino	—	87	13% LiAlO <sub>2</sub> ·0.23 H <sub>2</sub> O
Sol-gel orgánico	800	cristalino	—	84.6	4.02% Li <sub>2</sub> AlO <sub>4</sub> 11.33% impurezas
	1000	muy cristalino	—	87	13% Li <sub>2</sub> AlO <sub>4</sub>

Tabla 2. Caracterización física de aluminato de litio por difracción de rayos X.

Posterior a la irradiación, se realizó el estudio de extracción de tritio en las muestras. En primer lugar se estudió el efecto de la temperatura de calcinado de las muestras, teniendo de cada método de preparación 2 muestras, una a 800°C y otra a 1000°C. Las muestras se sometieron al proceso de extracción de tritio a 800°C utilizando como gas de arrastre Ar + 0.1% H<sub>2</sub>, el tiempo que duró el experimento fueron 160 min.

Además, se analizó el comportamiento a los 20 min debido a que en experimentos previos se observó que en este lapso de tiempo se arrastra el mayor porcentaje de tritio. En la figura 5a se presentan las curvas de extracción de tritio de aluminato de litio preparado por el método de fusión. Como puede verse, la extracción de tritio de la muestra calcinada a 1000°C es más rápida, ya que a los 20 min se extrae aproximadamente el 95% del total de tritio de la muestra, mientras que en la muestra calcinada a 800°C, ese porcentaje se alcanza aproximadamente a los 60 min.

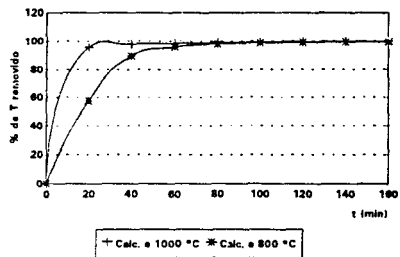
La figura 5b muestra las curvas del tritio extraído de muestras de aluminato de litio preparado por el método del peróxido. En este caso, a los 20 min del experimento, de la muestra calcinada a 1000°C, se extrae un mayor porcentaje comparado con el obtenido de la muestra calcinada a 800°C, sin embargo la extracción de esta última, se incrementa después de los 30 min, superando la extracción de la muestra calcinada a 1000°C.

La figura 5c representa las curvas de extracción de tritio de muestras de aluminato de litio preparado por el método sol-gel con reactivos inorgánicos, la extracción de tritio de ambas muestras son similares, sin embargo la extracción en la muestra calcinada a 1000°C es ligeramente superior a la de la muestra calcinada a 800°C.

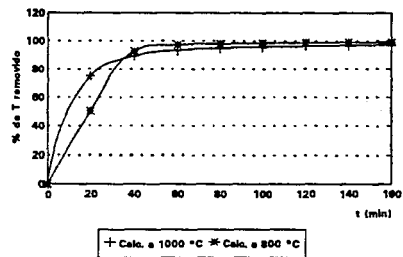
La figura 5d muestra las curvas de extracción de tritio de muestras de aluminato de litio preparado por el método sol-gel con reactivos orgánicos, de igual manera que en la gráfica anterior, la extracción de tritio de ambas muestras es muy similar, igualmente se presenta una ligera superioridad en la extracción de la muestra calcinada a 1000°C sobre la de la muestra calcinada a 800°C.

Como puede notarse, las figuras 5a y 5b presentan una semejanza en las curvas de extracción hasta los 40 min, donde la curva de tritio extraído de las muestras de aluminato de litio calcinado a 1000°C son superiores a las curvas de las muestras calcinadas a 800°C. Por otro lado, las figuras 5c y 5d presentan de igual manera una similitud en el proceso de extracción del tritio y en la mayor cantidad de tritio extraído, aproximadamente un 5% en ambos casos, de la muestra calcinada a 1000°C sobre la

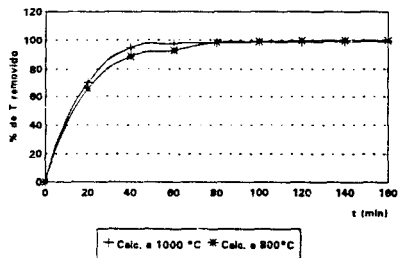




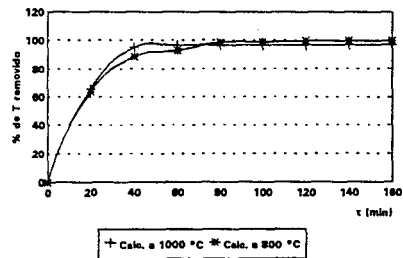
a) Método de fusión



b) Método del peróxido



c) Método sol-gel (inorgánico)



d) Método sol-gel (orgánico)

Fig. 5 Porcentaje acumulado de tritio removido de muestras de aluminato de litio a 800°C y con Ar + 0.1% H<sub>2</sub>

cantidad extraída de la muestra de aluminato de litio calcinada a 800°C.

Por otra parte, a los 20 min, de las figuras 5a y 5b se observa que la cantidad mínima de tritio que se logra extraer del sólido es aproximadamente el 70% y en las figuras 5c y 5d el máximo porcentaje de tritio extraído no llega a rebasar el 70.2%.

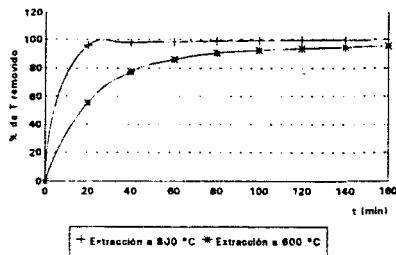
Debido a que las curvas de extracción de tritio de las muestras de aluminato de litio preparadas por el método sol-gel, son muy similares, puede ser indiferente tomar la muestra calcinada a 800 o 1000°C para el posterior estudio, sin embargo como en las otras dos muestras analizadas, las curvas de extracción de tritio de las muestras calcinadas a 1000°C presentan una mejor extracción, se seleccionó al aluminato de litio calcinado a 1000°C para la siguiente etapa de comparación en la extracción de tritio.

En la figura 6 se presentan las curvas características del tritio removido de las 4 muestras de aluminato de litio analizadas. El aluminato de litio utilizado fue calcinado a 1000°C y se usó como gas de arrastre Ar + 0.1% H<sub>2</sub>, la extracción se realizó a 600°C, las cuales se comparan con los experimentos de las mismas muestras, mismo gas de arrastre pero a 800°C.

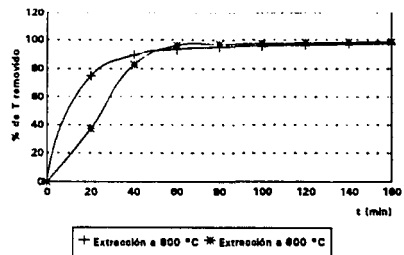
La figura 6a muestra las curvas del tritio removido de muestras de aluminato de litio preparado por el método de fusión, en donde la extracción de tritio a 600°C es muy lenta ya que a los 20 min sólo se logra extraer un 55% del total de tritio en la muestra, mientras que en la curva de extracción de tritio realizada a 800°C se alcanza un 95%.

En la figura 6b se presentan las curvas de extracción del tritio removido de muestras de aluminato de litio preparado por el método del peróxido, en la cual se ve que la extracción de tritio a 600°C es lenta. Sin embargo aproximadamente a los 50 min, la extracción supera a la realizada a 800°C y permanece así hasta el final del experimento. Igualmente se nota una diferencia significativa a los 20 min de extracción, ya que el tritio extraído a 600°C es aproximadamente la mitad del que se extrae a 800°C.

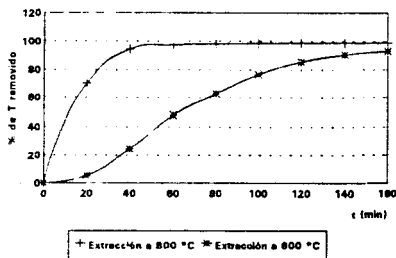
La figura 6c muestra las curvas de extracción de tritio removido de muestras de



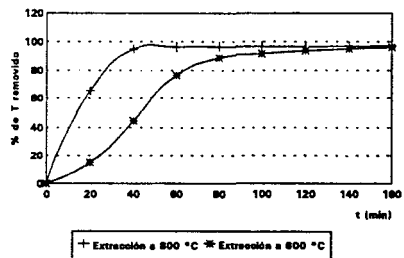
a) Método de fusión



b) Método del peróxido



c) Método sol-gel (inorgánico)



d) Método sol-gel (orgánico)

Fig. 6 Porcentaje acumulado de tritio removido de muestras de aluminato de litio calc. a 1000 °C y con Ar + 0.1% H<sub>2</sub>

aluminato de litio preparado por el método sol-gel con reactivos inorgánicos, en este caso la extracción de tritio a 600°C es mucho más lenta que en las 2 gráficas anteriores, y en comparación con la extracción de tritio realizada a 800°C, existe una gran diferencia, ya que a los 20 min, mientras que en la extracción realizada a 600°C la cantidad extraída no alcanza el 6% del total de tritio en la muestra, en la extracción a 800°C se llega hasta un 70% aproximadamente.

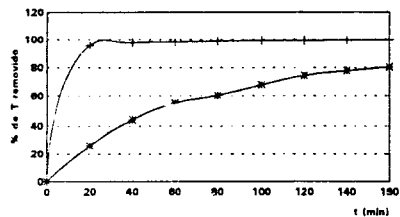
De igual manera en la figura 6d que presenta las curvas del tritio extraído de muestras de aluminato de litio preparado por el método sol-gel con reactivos orgánicos, la extracción realizada a 600°C es lenta en comparación con la realizada a 800°C, en este caso a los 20 min, el porcentaje de tritio removido a 800°C es tres veces mayor que el removido a 600°C.

Como puede verse, al igual que en los experimentos anteriores, las curvas de extracción de tritio del aluminato de litio preparado por el método de fusión y del peróxido muestran semejanza, al igual que las curvas de extracción de los aluminatos de litio preparados por el método sol-gel.

La diferencia existente entre la extracción a 800 y 600°C es muy importante, ya que si se desea extraer rápidamente al tritio se puede realizar a 800°C y si no se desea extraerlo rápidamente se puede realizar a 600°C, aparentemente la cantidad removida es mayor en la extracción realizada a 600°C. Estos parámetros son de importancia en la producción de tritio a mayor escala, ya que puede influir en la forma química del tritio recuperado, o bien, en la purificación del mismo.

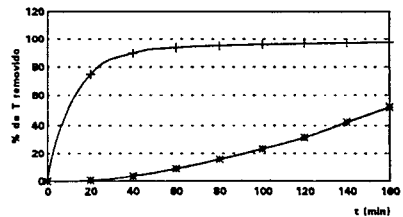
Para propósitos de esta tesis, se eligió la temperatura de 800°C y se utilizó para la siguiente etapa del desarrollo que consistió en ver el efecto del gas de arrastre.

La figura 7 muestra las curvas de extracción de tritio de muestras de aluminato de litio calcinado a 1000°C a una temperatura de 800°C utilizando como gas de arrastre Ar + 0.5% H<sub>2</sub>, las cuales se comparan con los experimentos de las mismas muestras, misma



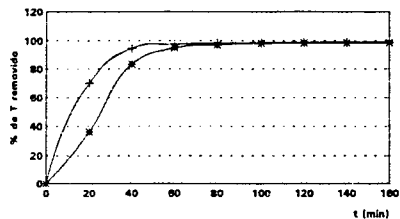
+ Ar + 0.1% H<sub>2</sub> \* Ar + 0.5% H<sub>2</sub>

a) Método de fusión



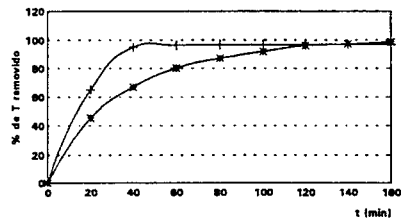
+ Ar + 0.1% H<sub>2</sub> \* Ar + 0.5% H<sub>2</sub>

b) Método del peróxido



+ Ar + 0.1% H<sub>2</sub> \* Ar + 0.5% H<sub>2</sub>

c) Método sol-gel (inorgánico)



+ Ar + 0.1% H<sub>2</sub> \* Ar + 0.5% H<sub>2</sub>

d) Método sol-gel (orgánico)

Fig. 7 Porcentaje acumulado de tritio removido a 800°C de muestras de aluminato de litio calc. a 1000°C

BANK OF LA BIBLIOTECA

temperatura del horno pero con gas Ar + 0.1% H<sub>2</sub>.

La figura 7a muestra las curvas del tritio removido de muestras de aluminato de litio preparado por el método de fusión, en la que puede verse que cuando se arrastra tritio con Ar + 0.5% H<sub>2</sub>, se hace en forma lenta, en comparación con el arrastre con Ar + 0.1% H<sub>2</sub>, esto es algo muy interesante ya que según lo reportado (7, 28, 30 y 31), el aumento en el porcentaje de hidrógeno en el gas de arrastre aumenta la cantidad de tritio removido, sin embargo en este caso sucede lo contrario.

La figura 7b muestra las curvas del tritio removido de muestras de aluminato de litio preparado por el método del peróxido, en este caso el comportamiento de la curva de extracción de tritio con Ar + 0.5% H<sub>2</sub> es muy diferente al resto de las extracciones realizadas, ya que sólo se logra arrastrar el 50% del total de tritio de la muestra durante 160 min, mientras que en el arrastre con Ar + 0.1% H<sub>2</sub> se logra extraer más del 95%. Como puede notarse a los 20 min de extracción con Ar + 0.5% H<sub>2</sub> sólo se logra arrastrar un 0.5% del total de tritio en la muestra, lo cual es extremadamente diferente con el arrastre con Ar + 0.1% H<sub>2</sub> que llega hasta un 75% de este total.

La figura 7c presenta las curvas de extracción del tritio removido de muestras de aluminato de litio preparado por el método sol-gel con reactivos inorgánicos, en la cual puede verse que sólo existe una diferencia significativa entre el arrastre con Ar + 0.1% H<sub>2</sub> y Ar + 0.5% H<sub>2</sub> hasta los 50 min, ya que cuando transcurre dicho tiempo, las curvas se comportan de manera semejante.

La figura 7d muestra las curvas de extracción del tritio removido de muestras de aluminato de litio preparado por el método sol-gel con reactivos orgánicos, en esta puede verse una diferencia hasta los 90 min, ya que después de este tiempo, las curvas se comportan de manera semejante. En este caso la curva de extracción con Ar + 0.5% H<sub>2</sub> supera a la curva de extracción realizada con Ar + 0.1% H<sub>2</sub> aproximadamente a los 130 min, pero tal superioridad no es muy significativa.

En general, la extracción de tritio con Ar + 0.5% H<sub>2</sub> es inferior que cuando se utiliza

Ar + 0.1% H<sub>2</sub>, en contraste con los trabajos reportados, en los que se encontró que el tritio se extrae más fácilmente con un mayor porcentaje de hidrógeno en el gas de arrastre, esto puede deberse a que en estos trabajos utilizaron al aluminato de litio en forma de pastillas barras o esferas de diámetro definido, recibiendo procesos de sinterizado, variando los diámetros de partículas, y principalmente el tiempo que dura el proceso de extracción, ya que en los experimentos realizados en esta tesis, el tiempo máximo es de 2.5 h, mientras que en trabajos reportados el proceso de extracción dura días. El comportamiento que presentaron las curvas es similar al que presentan trabajos reportados, en el tiempo procesado, ya que antes de que se remueva una mayor cantidad de tritio, se presenta una fase de aumento antes de que pueda observarse significativamente la cantidad extraída.

Hasta ahora, se ha visto una variación en cada experimentación, esto puede deberse a que el mecanismo de extracción no es puramente difusional, ya que en el intervienen procesos de absorción/desorción de superficie, difusión intragranular, etc., por lo cual no se ha podido establecer un mecanismo de extracción. El propósito de este trabajo fue observar los efectos de la temperatura de calcinado del material cerámico, de la temperatura de extracción y del gas de arrastre, los cuales no son elementos suficientes para establecer mecanismos de extracción.

Es por ello que deben considerarse todos los factores de la experimentación, tal como el gas de arrastre, la temperatura de calcinado de las muestras, temperatura del horno, del tiempo de irradiación, la temperatura de irradiación, el flujo de neutrones, además de propiedades del material como tamaño de partícula, tamaño del poro en la partícula, textura de las muestras, proceso de sinterizado etc., para poder llegar a establecer un mecanismo.

La Tabla 3 muestra el porcentaje de tritio que se atrapó en una solución adicional de NH<sub>4</sub>OH al 10%, con la cual se enjuagó la parte final de la trampa de CuO, debido a que en esta parte se condensa agua tritiada, además del porcentaje extraído por destilación

de la muestra sólida, es decir, es la cantidad de tritio remanente que no pudo ser arrastrado del material cerámico.

Se realizó una serie de experimentos para determinar de que tipo de aluminato de litio se obtenía una mayor cantidad de tritio. Para ello se pesaron exactamente 100 mg de cada uno de los 4 materiales analizados, se sellaron y se introdujeron en el mismo contenedor con la finalidad de que recibieran el mismo flujo de neutrones. Posteriormente las muestras sólidas fueron destiladas para extraer el tritio. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 4, los cuales indican que el aluminato de litio preparado por el método del peróxido genera aparentemente una mayor cantidad de tritio, considerando que la totalidad del material no es procesada, debido a su adhesión al contenedor.

Muestra	Arrastre con Ar+0.1% H <sub>2</sub>						Arrastre con Ar+0.5% H <sub>2</sub>	
	Temperatura de extracción 800°C				Temperatura de extracción 600°C		Temperatura de extracción 800°C	
	Calcinado a 1000°C		Calcinado a 800°C		Calcinado a 1000°C		Calcinado a 1000°C	
	sol. NH <sub>4</sub> OH	sólido	sol. NH <sub>4</sub> OH	sólido	sol. NH <sub>4</sub> OH	sólido	sol. NH <sub>4</sub> OH	sólido
FUSION	0.01	0.29	0.01	0.57	0.02	4.79	19.23	0.43
PEROXIDO	1.65	0.80	0.02	0.80	0.009	1.33	47.89	0.27
INORGANICO	0.01	0.98	0.01	0.50	0.02	6.68	0.001	1.55
ORGANICO	0.52	2.51	0.09	0.25	0.006	3.85	0.002	1.22

Tabla 3. Porcentaje de tritio remanente en muestras de aluminato de litio



Método de preparación	miles de CPM por 100 mg de muestra
FUSION	14 727
PEROXIDO	16 995
SOL-GEL INORGANICO	8 032
SOL-GEL ORGANICO	7 145

Tabla 4. Cantidad de tritio generado en aluminato de litio irradiado a un flujo aproximado de  $1 \times 10^{13}$  n/cm<sup>2</sup>s durante 30 minutos

## **CAPITULO 4**

### **CONCLUSIONES**

## CONCLUSIONES

La temperatura de calcinado del material cerámico no origina diferencias significativas en la extracción de tritio en las muestras de aluminato de litio analizadas a una temperatura de extracción de 800°C. Sin embargo a la temperatura de calcinado de 1000°C se obtiene principalmente la fase gamma del material cerámico.

La extracción de tritio es menor a 600°C que a 800°C. Cuando se extrae el tritio a 600°C, el porcentaje de tritio retenido en la muestra sólida, que se obtuvo por la destilación de ésta, es significativamente mayor que el porcentaje que se retiene en el mismo proceso cuando se realiza a 800°C.

La composición del gas de arrastre mostró una diferencia importante en la extracción de tritio a 800°C, en contraste con trabajos reportados (ref. 7, 28, 30 y 31) en donde se encontró que la extracción de tritio se ve favorecida con el aumento del porcentaje de hidrógeno en el gas de arrastre, en este trabajo, la extracción de tritio fue menor al aumentar el porcentaje de hidrógeno en dicho gas. Un factor muy importante a considerar en este punto, es la pureza del gas de arrastre, ya que esto afecta notablemente los resultados.

Por lo cual, se sugiere que la extracción del tritio sea realizada a 800°C y con el gas de arrastre que tenga un mayor contenido de hidrógeno para reducir la cantidad del tritio en el blanco.

Para poder llegar a establecer un mecanismo que describa el proceso de extracción de tritio de materiales cerámicos, es necesario tener un análisis más completo del material, tanto microscópicamente como macroscópicamente. Es importante también que el material no contenga impurezas que puedan alterar la forma química del tritio removido y puedan ocasionar su retención en las paredes de las líneas de extracción o dificultar la purificación del gas que lo contiene para su posterior inyección al reactor.

## BIBLIOGRAFIA

1. M. H. Auvray-Gély, A. Dunlop and I. W. Hobbs, Irradiation damage in lithium ceramics, *J. Nucl. Mater.* 133&134 (1984) 871
2. D. Baldwin, Measurement of retained helium and tritium in irradiated lithium ceramics, *J. Nucl. Mater.* 122&123 (1984) 882
3. D. Baldwin and G. Hollenberg, Measurements of tritium and helium in fast neutron irradiated lithium ceramics using high temperature vacuum extraction, *J. Nucl. Mater.* 141-143 (1986) 305
4. J. P. Bonal, Mesures post-irradiatoires des quantites residuelles de tritium et d'helium 4 dans l'aluminate de lithium ( $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub>), Commissariat a l'Energie Atomique, France, 1987
5. F. Botter, F. Lefevre, B. Rasneur, M. Trotabas and E. Roth, Effects of radiation on lithium aluminate samples properties, *J. Nucl. Mater.* 141-143 (1986) 364
6. M. Bricc, J. Abassin, M. Masson, E. Roth, P. Sciers and H. Werle, In-pile tritium extraction from samples of lithium aluminate, *J. Nucl. Mater.* 155-157 (1988) 549
7. M. Bricc, F. Botter, J.J. Abassin, R. Benoit, P. Chenebault, M. Masson, B. Rasneur, P. Sciers, H. Werle and E. Roth, In and out-pile tritium extraction from samples of lithium aluminates, *J. Nucl. Mater.* 141-143 (1986) 357
8. W. Breitung, H. Elbel, J. Lebkucher, G. Schumacher and H. Werle, Out-of-pile tritium extraction from lithium silicate, *J. Nucl. Mater.* 155-157 (1988) 507
9. J. Charpin, F. Bötter, M. Bricc, B. Rasneur, E. Roth and N. Roux, Investigation of  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> as tritium breeding material for a fusion reactor blanket, Commissariat a l'Energie Atomique, France, 1988

10. R. Clemmer, P. Finn, B. Misra, M. Billone, A. Fischer, S. Tam, C. Johnson and A. Scandora, The TRIO experiment, *J. Nucl. Mater.* 133&134 (1985) 171
11. C. Denuziere, N. Roux, Data and properties of lithium aluminate  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub>, Commissariat a l'energie atomique, France, 1988, 121 pág
12. S. Glasstone, La energia atómica: sus principios y fundamentos básicos, Ed. CECSA, México, 1970
13. P. Gierszewski and R. Puigh, Testing needs and experiments for solid breeder blankets, *J. Nucl. Mater.* 141-143 (1986) 311
14. G. W. Hollenberg and D. L. Baldwin, The effect of irradiation on four solid breeder materials, *J. Nucl. Mater.* 133&134 (1985) 242
15. Jiménez-Becerril, J., P. Bosch and S. Bulbulian, Synthesis and characterization of  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub>, *J. Nucl. Mater.* 185 (1991) 304
16. M. Jiménez-Reyes, La medición de la radiación nuclear, *Ciencia y Desarrollo* No. 23 (1978) 67
17. C. E. Johnson, G. W. Hollenberg, Recent advances in the development of solid breeder blanket materials, *J. Nucl. Mater.* 122&123 (1984) 871
18. C. E. Johnson, K. R. Kummerer, E. Roth, Ceramic breeder materials, *J. Nucl. Mater.* 155-157 (1988) 188
19. J. Kopasz, C. Seils and C. Johnson, Tritium release from lithium aluminate: can it be improved?, *J. Nucl. Mater.* 191-194 (1992) 231
20. J. Kopasz, S. W. Tam and C. E. Johnson, Modeling of tritium behavior in ceramic breeder materials, *J. Nucl. Mater.* 155-157 (1988) 500
21. J. Kopasz, S. Tistchenko and F. Botter, Investigation of tritium release and retention in lithium aluminate, Commissariat a l'Energie Atomique, France, 1991
22. H. Kudo, K. Okuno and S. O'hira, Tritium release behavior of ceramic breeder candidates for fusion reactors. *J. Nucl. Mater.* 155-157 (1988) 524

23. T. Kurasawa, H. Watanabe, G. W. Hollenberg, Y. Ishii, A. Nishimura, H. Yoshida, Y. Naruse, M. Aizawa, H. Ohno and S. Konishi, The time dependence of in-situ release from lithium oxide and lithium aluminate (VOM-22H experiment), *J. Nucl. Mater.* 141-143 (1986) 265
24. H. Kwast, R. Conrad, P. Kennedy, A. Flipot and J.D. Elen, In-pile tritium release from  $\text{LiAlO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  and  $\text{Li}_2\text{O}$  in EXOTIC experiments 1 and 2, *J. Nucl. Mater.* 141-143 (1986) 300
25. H. Kwast, R. Conrad, L. Debarberis, A. J. Flipot, P. Kennedy and J. Elen, Tritium release from the various solid breeder materials irradiated in EXOTIC experiments 1, 2 and 3, *J. Nucl. Mater.* 155-157 (1988) 558
26. Y. Y. Liu, M. C. Billone, A. K. Fischer, S. W. Tam, R. G. Clemmer and G. W. Hollenberg, Solid tritium breeder materials - $\text{Li}_2\text{O}$  and  $\text{LiAlO}_2$ : a data base review, *Fusion Technol.* 8 (1985) 1970
27. M. Llorens, A. Menzell and M. Villarubia, Física y tecnología del reactor de fusión, Investigación y ciencia edición en español de Scientific American, 51 (Dic. 1980)
28. J. Miller, S. Bowka and R. Verall, Post-irradiation tritium recovery from lithium ceramic breeder materials, *J. Nucl. Mater.* 141-143 (1986) 294
29. K. O'Kula, W. Vogelsang, Release characteristics of tritium from high-purity lithium oxide, *Fusion Technol.* 8 (1985) 2054
30. E. Roth, J.J. Abassin, F. Botter, M. Bricc, P. Chenebault, M. Masson, B. Rasneur and N. Roux, Irradiation of lithium aluminate and tritium extraction, *J. Nucl. Mater.* 133&134 (1985) 238
31. E. Roth, F. Botter, M. Bricc, M. Rostaing, H. Werle and R. G. Clemmer, Tritium recovery from a breeder material: gamma lithium aluminate, *J. Nucl. Mater.* 141-143 (1986) 275
32. N. Roux, C. Johnson and K. Noda, Properties and performance of tritium breeder ceramics, *J. Nucl. Mater.* 191-194 (1992) 15

33. M. Smaïhi, J. P. Boillot, F. Botter, J. Mougin and M. J. Boncoeur, Out-of-pile tritium extraction from lithium orthosilicate-based ceramics, *J. Nucl. Mater.* 185 (1991) 19
34. T. Terai, S. Tanaka, Y. Takahashi, Tritium release from CTR solid blanket, *Fusion Technol.* 8 (1985) 2143
35. H. Werle, J.J. Abassin, M. Briec, R. G. Clemmer, H. Elbel, H. E. Hafner, M. Masson, P. Sciens and H. Wedemeyer, The LISA 1 experiment: in-situ tritium release investigations, *J. Nucl. Mater.* 141-143 (1986) 321
36. D. L. Porter, J. R. Krsul, et al, ANL/FPP/TM167, December (1992)
37. Ríos M. C., et al, Introducción a las ciencias nucleares, Centro Regional de Estudios Nucleares, 1987
38. TRIGA-Mark III Reactor mechanical maintenance and operating manual for Comisión Nacional de Energía Nuclear de México, Gulf General Atomic Inc., 1968
39. A. Ponce M., El reactor TRIGA-Mark III del Centro Nuclear de México, 5 Serie de divulgación, ININ, México, 1980
40. Manual Curso de Protección Radiológica para becarios, ININ, 1993, 85 pág
41. Manual para entrenamiento de operadores del reactor de la Central Nucleoeléctrica Laguna Verde, ININ, 1989, no editado