

## Mesa No. 10. APLICACIONES INDUSTRIALES DE LA RADIACION

Institución: I.N.I.N., U.A.M.-I.

Ponencia: FLUOR-18 EN MATERIALES CERAMICOS GENERADORES DE TRITIO

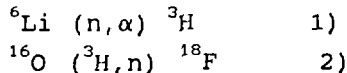
Autores: J. JIMENEZ-BECERRIL, P. BOSCH, Y S. BULBULIAN

## Curriculum Vitae:

Jaime Jiménez Becerril estudió la carrera de Químico en la Univ. Autónoma del Estado de México. Desde 1990 trabaja en el I.N.I.N. como Investigador en el departamento de Química de la Gerencia de Investigación Básica en el proyecto AA-153 "Estudio de zeolitas por métodos radioquímicos", actividades departamentales de estudio de materiales cerámicos de interés nuclear.

## RESUMEN:

En la actualidad, los materiales cerámicos generadores de tritio son de gran interés debido principalmente al interés de encontrar un producto adecuado para su aplicación como cubierta en los reactores de fusión. El elemento importante que debe contener el material cerámico es el litio y en particular el isótopo de masa 6. El tritio en estos materiales es generado por irradiación neutrónica, sin embargo, cuando el material cerámico contiene oxígeno, entonces se genera también flúor-18 por la acción de los átomos energéticos de tritio en retroceso sobre el  $^{16}\text{O}$ , como se muestra en las siguientes reacciones:

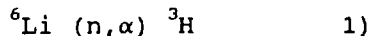


En el presente trabajo se estudió el  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> y el Li<sub>2</sub>O. El primero se preparó en el laboratorio y el segundo se utilizó tal como es expendido comercialmente. En particular el interés del presente trabajo es estudiar el comportamiento químico del flúor-18 ya que de mezclarse con el tritio podría contaminar el combustible del reactor de fusión. Los materiales cerámicos se irradiaron con neutrones y se estudió la forma química del flúor-18 producido. Se determinó la cantidad de flúor-18 liberada por los materiales irradiados al someterlos a una extracción con corrientes de helio y mezclas de argón-hidrógeno y se investigó la posibilidad de que el flúor-18 se volatilice, mezclándose así con el tritio. Se encontró que la cantidad liberada de flúor-18 depende en gran medida de las condiciones experimentales, tales como la temperatura y la cantidad de hidrógeno en la mezcla del gas de arrastre.

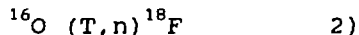
FLUOR-18 EN MATERIALES CERAMICOS GENERADORES DE TRITIO  
J. JIMENEZ-BECERRIL, P. BOSCH Y S. BULBULIAN

INTRODUCCION

El tritio es un isótopo natural del hidrógeno, pero también se puede producir artificialmente. Se emplea como combustible en los reactores de fusión (1) y se produce por irradiación neutrónica de compuestos de litio por medio de la siguiente reacción nuclear:



Cuando el compuesto irradiado con neutrones contiene oxígeno, se produce simultáneamente con el tritio, flúor-18, por la siguiente reacción nuclear:



La abundancia del  ${}^6\text{Li}$  en el litio natural solamente es de 7.52 %, pero, por otro lado, la sección eficaz para la reacción 1) es de 950 b, así que si se tiene un flujo alto de neutrones, se podrá generar una cantidad considerable de tritio. La energía que tiene el átomo de tritio producido por la reacción anterior es de 2.73 MeV, la cual es suficiente para iniciar la reacción 2) ya que Q, que es la energía de enlace atómico, tiene un valor de 1.28 MeV, que es menor a la energía del átomo de tritio, y por esto puede realizarse la reacción 2).

Existe una gran variedad de compuestos de litio que pueden ser de utilidad para la generación de tritio. El litio líquido y sus aleaciones fueron los primeros materiales sugeridos para las cubiertas generadoras de tritio, sin embargo debido principalmente a razones de seguridad, los cerámicos que contienen litio como el óxido de litio, los aluminatos de litio, silicatos de litio, circonatos de litio, entre otros han recibido creciente interés desplazando al litio líquido como candidatos para las cubiertas de fusión (2,3,4).

Entre los materiales más estudiados se encuentra el óxido de litio ya que en un rango de temperaturas de 400 a 600°C, la proporción de tritio liberada en él es muy alta. Sin embargo este material es un polvo muy higroscópico por lo que el contenido de agua en el material produciría agua tritiada y disminuiría la cantidad de tritio libre, que es el que se utiliza en la reacción de fusión. Además, en el óxido de litio la alta temperatura necesaria para remover al tritio es muy elevada.

El  $\text{LiAlO}_2$  exhiben comportamientos similares a los del óxido de litio desde el punto de vista de la extracción de tritio. La proporción de descomposición del material cerámico, es en general muy alta, sin embargo la afinidad para enlazarse con el agua es más baja que en el caso del óxido de litio. La temperatura de descomposición del aluminato de litio en su forma hidratada, es mucho más alta que la del hidróxido de litio (entre 700 y 800 °C). Roth et al. (5), utilizaron  $\gamma$ -aluminato de litio, el cual irradiaron con neutrones para generar tritio. Recuperaron el tritio por arrastre con helio o argón caliente a través de las muestras irradiadas, sin observar actividad debida al flúor-18. No encontraron flúor-18 en su equipo, sin embargo ellos obtienen el tritio en un equipo donde la tubería de unión entre los componentes del aparato es de acero inoxidable.

El propósito del presente trabajo es el estudio del comportamiento del flúor-18 producido por la irradiación del  $\gamma$ - $\text{LiAlO}_2$  y  $\text{Li}_2\text{O}$  con neutrones por medio de las reacciones 1) y 2) y estudiar la factibilidad de que contamine el tritio producido por la reacción 1).

## PARTE EXPERIMENTAL

Preparación del aluminato de litio.

Se preparó una mezcla en relación equimolar de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  en acetona. Se agitó la mezcla durante 30 min, se centrifugó y secó. El producto fue calcinado en un crisol de porcelana a 700°C durante 3 h. Este proceso se realizó con el propósito de obtener  $\text{LiAlO}_2$  por medio de la siguiente reacción:



El óxido de litio empleado es un reactivo comercial, el cual se utilizó en su forma comercial, tal como se expende comercialmente.

Caracterización de las muestras.

Los materiales cerámicos de litio se caracterizaron 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. El porcentaje de cada material se calculó midiendo las intensidades relativas de los picos del difractograma.

Irradiación de las muestras.

El tritio y el flúor-18 se produjeron por medio de la irradiación neutrónica del  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> y Li<sub>2</sub>O en el reactor TRIGA-Mark III del Centro Nuclear de México. Las muestras se irradiaron durante 30 minutos en el sistema de irradiación fijo de cápsulas (SIFCA) con un flujo aproximado de neutrones térmicos de  $10^{13}$  n/cm<sup>2</sup>s.

Análisis del flúor-18 extraído del material cerámico.

Los materiales son sólidos insolubles en agua, por lo cual no se puede analizar al flúor producido en ellos a menos que se extraiga directamente del sólido con diversas soluciones. Se tomaron muestras de 10  $\mu$ l de las soluciones con flúor-18 y se analizó éste por cromatografía en papel y electroforesis de alto voltaje.

Separación del flúor-18 por arrastre con gas inerte e hidrógeno.

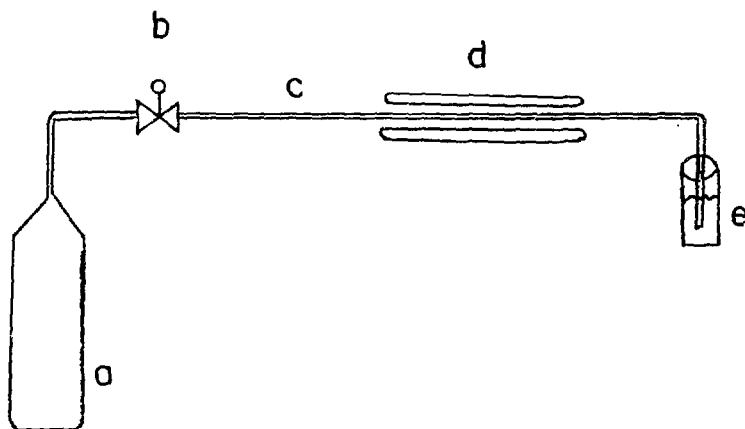
Para extraer el flúor-18 del material cerámico, se calentó éste en un tubo de cuarzo dentro de un horno a diferentes temperaturas y se empleó una corriente (1 ml/s) de gas helio, argón con 0.1 % en volumen de hidrógeno e hidrógeno puro durante 2 h a temperatura calentando. El flúor-18 arrastrado por el gas se burbujeó dentro de trampas con solución de hidróxido de amonio 1M.

Medición de la actividad del flúor-18.

El flúor-18 se midió con ayuda de un detector de NaI(Tl), acoplado a un analizador monocanal de altura de pulsos, marca Picker Nuclear Spectroscaler III; Para el mismo fin se empleó un detector

de germanio hiperpuro de estado sólido acoplado a un analizador de pulsos de 4096 canales.

La fig. 1 muestra un diagrama del equipo empleado para realizar la separación del flúor-18 del material cerámico por arrastre con gas inerte e hidrógeno.



- a) tanque de gas
- b) regulador de flujo
- c) tubería de cuarzo
- d) horno
- e) trampa con  $\text{NH}_4\text{OH}$  1M

Figura 1. Equipo utilizado para separar el flúor-18 del material cerámico.

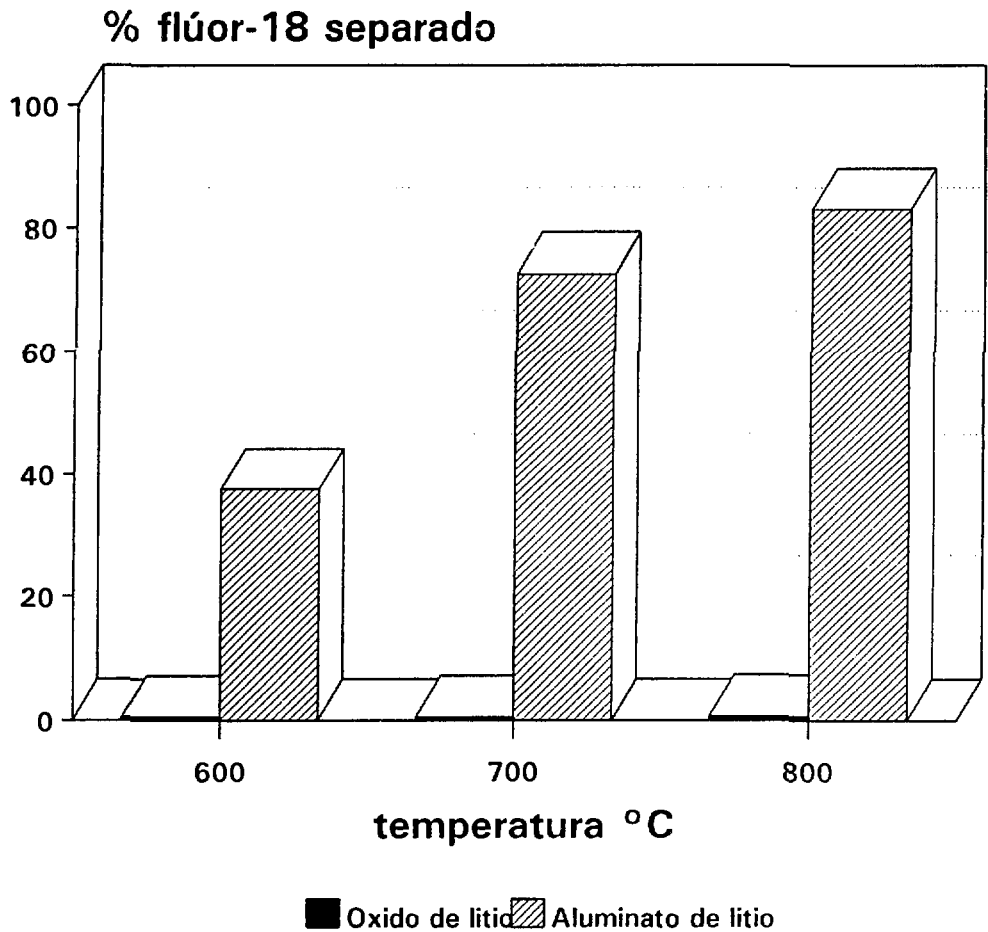
## RESULTADOS

La caracterización del aluminato de litio por difracción de rayos X, mostró que se forma principalmente como  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> en un 89 %. El resto es un material inerte. El material comercial de óxido de litio se encontró que era Li<sub>2</sub>O, con impurezas de Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y LiOH. El resultado era de esperarse, ya que el óxido de litio es un compuesto altamente higroscópico.

El flúor-18 extraído de los dos materiales cerámicos con agua destilada y soluciones de HCl y NaOH, se analizó por cromatografía en papel y electroforesis de alto voltaje. Se encontró que el flúor-18 se extrae de los materiales cerámicos principalmente en la forma de ion fluoruro, mostrando que el flúor-18 se encuentra en el material cerámico ya sea en forma de fluoruro o que al disolverse se convierte en ion fluoruro.

El flúor-18 separado del material cerámico por medio de calentamiento y flujo de gas inerte e hidrógeno se presenta en la figura 2, se encontró que calentando el  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> durante 150 minutos a temperaturas mayores a 500°C se puede separar un 37% de flúor-18. A 600°C la cantidad recuperada de flúor-18 fue mayor. La cantidad de flúor-18 liberado se incrementó rápidamente con el aumento de temperatura a 800°C y se recuperó el 83 % del flúor-18.

En el Li<sub>2</sub>O el flúor-18 no se movilizó a temperaturas inferiores a 600°C. A temperaturas mayores a 800°C se movilizó solamente menos del 1% después de calentar durante 150 minutos. El flúor-18 en el Li<sub>2</sub>O no se incrementa tan rápidamente como en el caso del  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub>.



**Figura 2. Porcentaje de flúor-18 separado a diferente temp. de las muestras con arrastre con argón + 0.1 % hidrógeno**

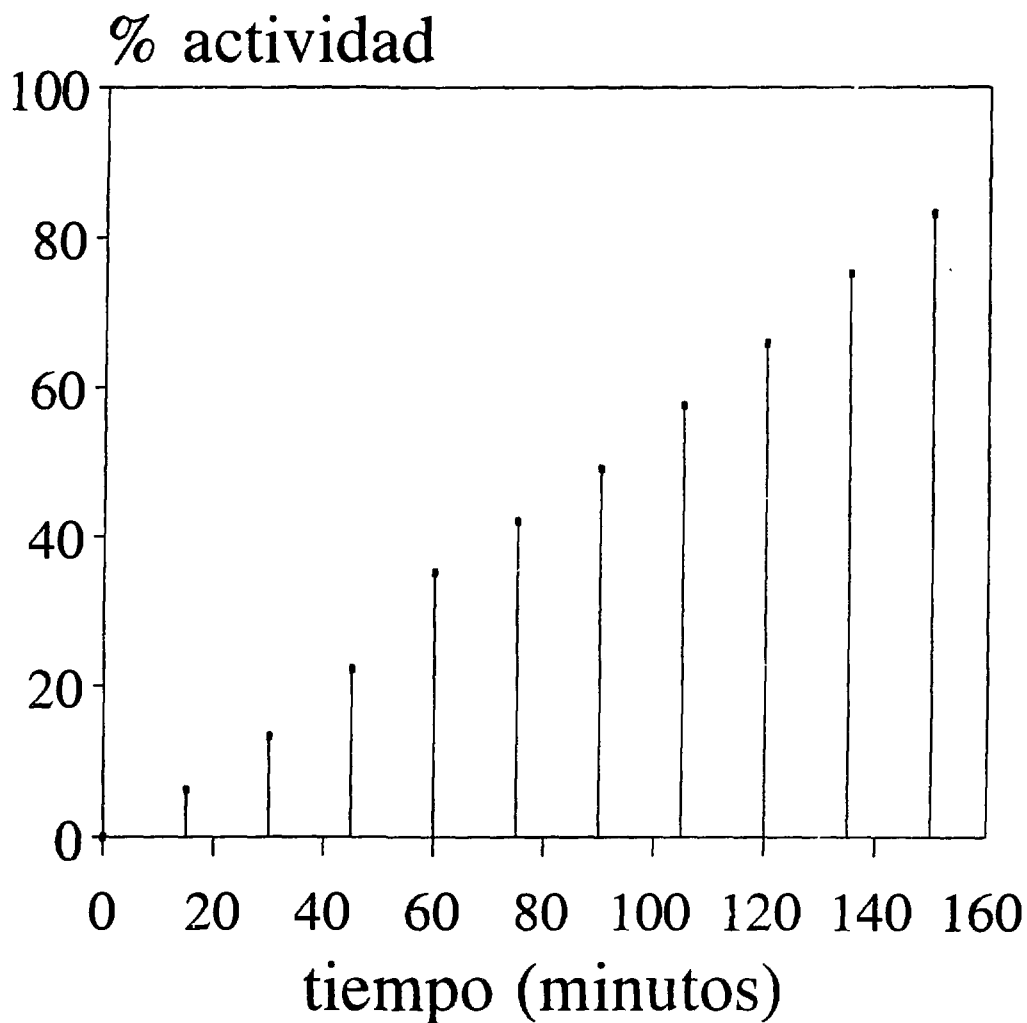


Figura 3. Flúor-18 separado del aluminato de litio a 600°C a tiempos crecientes

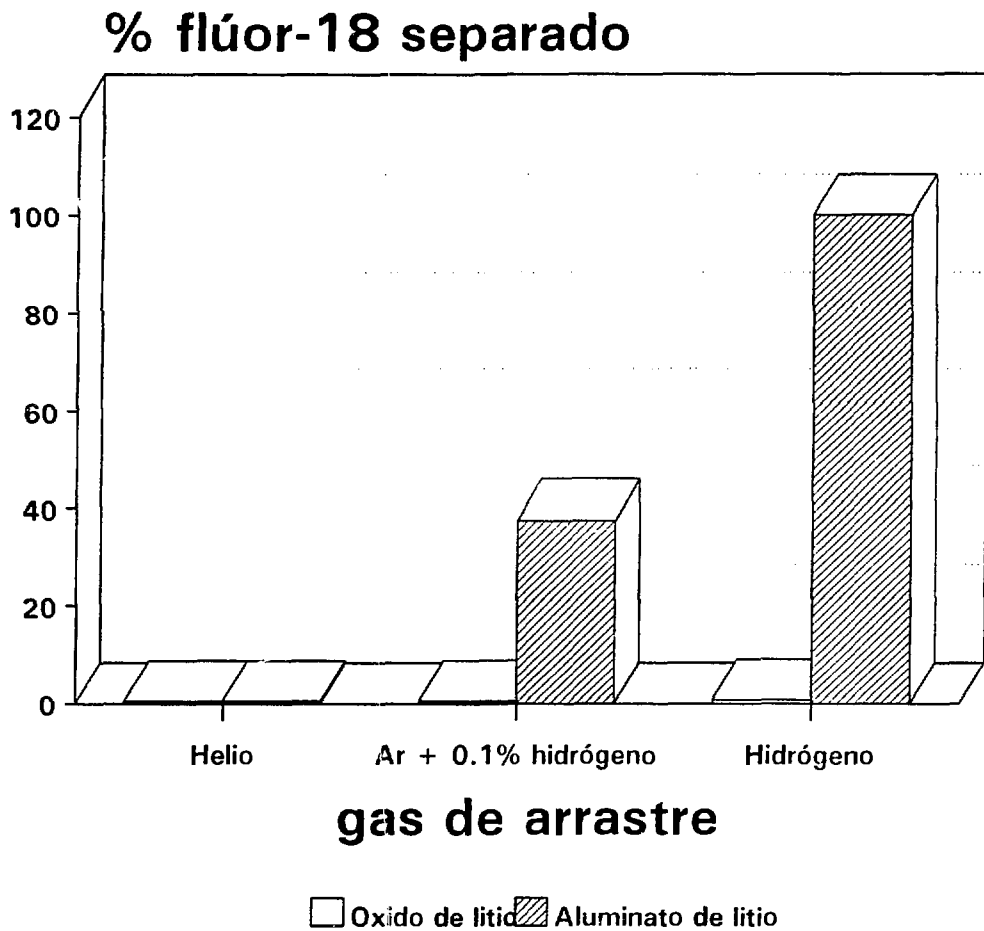


En la figura 3 se muestra la cantidad de flúor-18 recuperado a 800°C durante 15 a 150 minutos para el  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub>. La cantidad de flúor-18 separada se incrementó a tiempos mayores de calentamiento. De hecho, el flúor-18 separado fue proporcional al tiempo de calentamiento.

La cantidad separada de flúor-18 en el Li<sub>2</sub>O calentado a 800°C durante 15 a 150 minutos fue mínima, menor al 1%, por lo que se consideró que aún a esas condiciones no se recupera el flúor-18 producido por la irradiación del Li<sub>2</sub>O.

En la figura 4 se muestra el efecto de la presencia de hidrógeno en el gas de arrastre para las muestras irradiadas y calentadas a 600°C de  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> y Li<sub>2</sub>O.

Para el  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub>, utilizando helio puro como gas de arrastre, no se separó al flúor-18, pero cuando se adicionó una cantidad tan pequeña como 0.1 % de hidrógeno, la cantidad recuperada se incrementó hasta 38.8 %. Al utilizar únicamente hidrógeno puro, se separó el 100 % del flúor-18. Sin embargo, para el Li<sub>2</sub>O, a la temperatura de 600°C no se separó el flúor-18 con ninguno de los gases.



**Figura 4. Porcentaje de flúor-18 separado con diferentes gases en las muestras irradiadas y calentadas a 600°C 150 min.**

## CONCLUSIONES

El flúor-18 separado del material cerámico  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub>, se encontró que se difunde a través del sólido y la cantidad separada depende de la composición del gas de arrastre, de la temperatura y del tiempo de calentamiento. Por lo tanto, probablemente se lleve a cabo una reacción química entre el hidrógeno y el flúor-18 para producir HF, el cual fácilmente se moviliza. Sin embargo, en el Li<sub>2</sub>O esto no ocurre, posiblemente la forma química del flúor-18 generado en este compuesto, es químicamente estable y no reacciona con el hidrógeno, y por consecuencia, no se moviliza a través del sólido.

## REFERENCIAS Y BIBLIOGRAFIA

- 1.- Yang, L., R. Medico, W. Baugh and Schultz. IRRADIATION STUDY OF LITHIUM COMPOUND SAMPLES FOR TRITIUM BREEDING APPLICATION, J. Nucl. Mater. 103 & 104 (1981) 585-590.
- 2.- Clemmer, R., P.A. Finn, B. Misra, and M.C. Billone, THE TRIO EXPERIMENT, J. Nucl. Mater. (1985) 171-175.
- 3.- Hollenberg, G. and D.L. Baldwin, THE EFFECT OF IRRADIATION ON FOUR SOLID BREEDER MATERIALS, J. Nucl. Mater. 133 & 134 (1985) 242-245.
- 4.- Kwast, H. and R. Conrad, IN PILE TRITIUM RELEASE FROM LiAlO<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> and Li<sub>2</sub>O IN EXOTIC EXPERIMENTS 1 AND 2, J. Nucl. Mater. 141-143 (1986) 300-304.
- 5.- Roth, E. et al, IRRADIATION OF LITHIUM ALUMINATE AND TRITIUM EXTRACTION J. Nucl. Mater. (1985) 238-241.