



MX0500424

Energía Nuclear y Seguridad Radiológica: Nuevos Retos y Perspectivas  
XIV Congreso Anual de la SNM/XXI Reunión Anual de la SMSR  
Guadalajara, Jalisco, México, 10-13 de Septiembre, (2003), Memorias en CDROM

---

## **Transformaciones de Fase en Aluminatos de Litio Irradiados con Neutrones**

---

**L. M. Carrera<sup>\*</sup>, A. Delfín-Loya, F. Ureña-Núñez, R. Basurto**

*Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares*

*Km. 36.5 Carretera México-Toluca*

*Ocoyoacac, Estado de México 52045, México*

*lcg@nuclear.inin.mx; adl@nuclear.inin.mx; fun@nuclear.inin.mx; rbs@nuclear.inin.mx*

**P. Bosch**

*Universidad Autónoma Metropolitana, Iztapalapa*

*Departamento de Química, A. P. 55-532,*

*C. P. 09340, México, D.F.*

*croqcroq@hotmail.com*

### **Resumen**

El aluminato de litio como candidato a usarse en las coberturas productoras de tritio en los reactores de fusión nuclear, presenta alta resistencia a la corrosión al ser adherido a materiales estructurales como aceros especiales. Sin embargo, los cambios cristalográficos que se producen en la cubierta, que esta sometida continuamente a irradiación con neutrones, pueden alterar su resistencia a la corrosión. En este trabajo se muestran los cambios de estructura cristalina, que presentan dos tipos de nanoestructuras de aluminatos de litio, sometidos a una dosis total promedio  $7.81 \times 10^8$  Gy en el sistema de irradiación fijo de cápsulas del Reactor Nuclear Triga Mark III del Centro Nuclear de México. Las nanoestructuras estudiadas presentaron sólo transformaciones de fase sin formación de material amorfo.

### **1. INTRODUCCIÓN**

El comportamiento del aluminato de litio al exponerse a irradiación ha sido muy estudiado, en particular, con el enfoque de incrementar la cantidad de tritio que se puede recuperar, las mediciones reportadas en la literatura [1] de muestras que presentan los mismos componentes difieren hasta en seis ordenes de magnitud.

Se conocen tres fases sólidas del  $\text{LiAlO}_2$ , todas cristalinas, las que son:  $\alpha$ - $\text{LiAlO}_2$ ,  $\beta$ - $\text{LiAlO}_2$  y  $\gamma$ - $\text{LiAlO}_2$ . La fase  $\alpha$ - $\text{LiAlO}_2$  es estable en el intervalo de temperatura ambiente hasta 873 K, arriba de esa temperatura y hasta 1473 K, la fase estable es la  $\gamma$ - $\text{LiAlO}_2$ , ambas fases están perfectamente caracterizadas [2,3]. La fase  $\beta$ - $\text{LiAlO}_2$  es de transición y su caracterización aun esta en discusión [4-6]. Se ha logrado correlacionar la cantidad de

---

<sup>\*</sup> También Universidad Autónoma Metropolitana, Iztapalapa

tritio recuperado con la nanoestructura de los aluminatos de litio empleados para la obtención de tritio [7]. Así, la presencia de superestructuras (superred de la fase gamma aluminato de litio como fase principal con la fase alfa aluminato de litio como secundaria), propicia la formación y liberación del tritio en la superficie de la muestra. También se ha reportado [7] que la fase  $\gamma$  desordenada facilita la transformación total a la fase  $\alpha$ . La transformación de fase  $\alpha$  a fase  $\gamma$  se había considerado irreversible hasta que se obtuvo una pequeña cantidad de fase  $\alpha$  sometiendo a la fase  $\gamma$  a alta presión y alta temperatura [8], sin embargo la irradiación con neutrones presenta mayor eficiencia, pues se obtiene 100% en peso de fase  $\alpha$  pura [7]. Como en ambos casos ocurre la transformación  $\gamma$   $\alpha$ , se puede afirmar que ambos procesos introducen la energía de activación necesaria para que ocurra dicha transformación de fase, formándose en ambos casos núcleos de la fase  $\alpha$  en ambiente de fase  $\gamma$ , cuando los núcleos de fase  $\alpha$  alcanzan el radio crítico inician su crecimiento. El proceso de crecimiento de los núcleos de una fase en otra se optimiza con la presencia de fallas cristalinas [9], como la irradiación introduce muchos defectos se da el crecimiento tan eficiente de la fase  $\alpha$  en las muestras irradiadas.

La fase  $\gamma$  desordenada, sometida a un flujo de neutrones con componente subcádmica de  $2.40 \times 10^{12}$  n/cm<sup>2</sup>s y epicádmica de  $8.56 \times 10^{11}$  n/cm<sup>2</sup>s, se transforma en una mezcla cerámica de fase  $\gamma$  (66% en peso) y  $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7\text{H}_2\text{O}$  (34%) y la superred sometida al mismo flujo de neutrones se transforma en una mezcla de tres componentes:  $\gamma$  (37% en peso),  $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{O}_4\text{H}_2\text{O}$  (39%) y  $\text{LiAlO}_2\text{8H}_2\text{O}$  (24%) [10].

El propósito de este trabajo es identificar las transformaciones de fase que experimentan las dos nanoestructuras de aluminato de litio descritas previamente, al ser sometidas a un flujo de neutrones de  $3.2631 \times 10^{12}$  n/cm<sup>2</sup>s con una razón de cadmio de 3.8. El espectro de energía de neutrones con que se irradiaron las muestras, es el que se obtiene en el reactor TRIGA Mark III a 1 MW de potencia, y va desde  $1 \times 10^{-5}$  eV hasta aproximadamente 14 MeV, la dosis que todos estos neutrones generaron en las muestras fue de  $7.59 \times 10^8$  Gy y de  $8.02 \times 10^8$  Gy para cada una de las nanoestructuras estudiadas.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

### 2.1. Muestras de Aluminato de Litio

Los aluminatos de litio empleados en este trabajo fueron preparados por dos métodos: la reacción en estado sólido (Sos) y la reacción húmeda en presencia de peróxido (Per). Cada uno de los métodos se describe a continuación:

#### 2.1.1. Muestras Sos

Las muestras Sos, se obtuvieron al mezclar cantidades equimolares de carbonato de litio ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) y alúmina ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) en acetona durante 30 minutos. La acetona se evaporó y el sólido resultante se secó a 373 K por 3 horas. El polvo blanco se calcinó

entonces a 1073 K por 4 horas y a 1273 K por una hora. La nanoestructura de este material consiste de la fase  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> desordenada [7,10].

### 2.1.2. Muestras Per

La síntesis de las muestras Per, por el método del peróxido es similar a la anterior, por tanto, se mezclaron las cantidades equimolares de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en una solución de 20 ml de agua destilada y 20 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 30%. El carbonato de litio se descompuso para dar Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. La mezcla resultante se trató térmicamente a una velocidad de 0.0933 K/s, desde 280 K hasta 308 K.

Cuando la reacción principió, el calentamiento finalizó y la solución se agitó hasta que la reacción terminó. El excedente de agua se evaporó y el sólido se secó a 373 K por 3 horas. El polvo blanco resultante se calcinó a 1073 K por 4 horas y a 1273 K por una hora. La nanoestructura de esta muestra consiste de la superred de la fase gamma aluminato de litio como fase principal y con la fase alfa aluminato de litio como secundaria [7,10].

## 2.2. Irradiación de Muestras

Las muestras fueron expuestas al flujo de neutrones que llega en la instalación del Sistema de Irradiación Fijo de Cápsulas (SIFCA) del Reactor TRIGA Mark III (RTMIII) del Centro Nuclear "Nabor Carrillo Flores". En ésta instalación la temperatura del refrigerante es de 343 K. Las muestras Sos y Per, selladas en bolsas de plástico, se expusieron al flujo de neutrones simultáneamente durante periodos de irradiación acumulativos, el tiempo acumulado fue de 914 h en el SIFCA. Las características de las muestras de referencia se han reportado previamente [7,10]. Las muestras se designan como Sos y Per por el método de síntesis y con un subíndice ref para las muestras no irradiadas e irr para las irradiadas. Así, Sos<sub>ref</sub> es la muestra sintetizada por el método de reacción en estado sólido y sin irradiación y Per<sub>irr</sub> es la muestra obtenida por el método del peróxido e irradiada en SIFCA un tiempo acumulado de 914 h.

## 2.3. Flujo de Neutrones

La determinación del flujo de neutrones y las dosis correspondientes se hicieron por el método de activación de laminillas [11]. Se emplearon laminillas de una aleación Al(99%)-Au (1%), se usaron 10 para cubrir toda el área de interés en SIFCA, cinco de ellas cubiertas por ambos lados con cadmio. La disposición de las laminillas se alterna, de tal manera que al lado de una cubierta con cadmio se localiza una descubierta, de esta manera, la laminilla cubierta detecta los neutrones con energías mayores de 0.48 eV; además la laminilla descubierta registra la totalidad de los neutrones que se presentan en ella. Se podría decir que la producción de neutrones térmicos (0.025 eV), en realidad los neutrones subcádmicos, con energías en el intervalo entre 0 y 0.48 eV, se obtienen por la diferencia de flujos presentados por las laminillas descubiertas y las cubiertas con cadmio. Los neutrones epicádmicos, con energías mayores de 0.48 eV, representan toda la producción de neutrones rápidos que se obtiene de la información

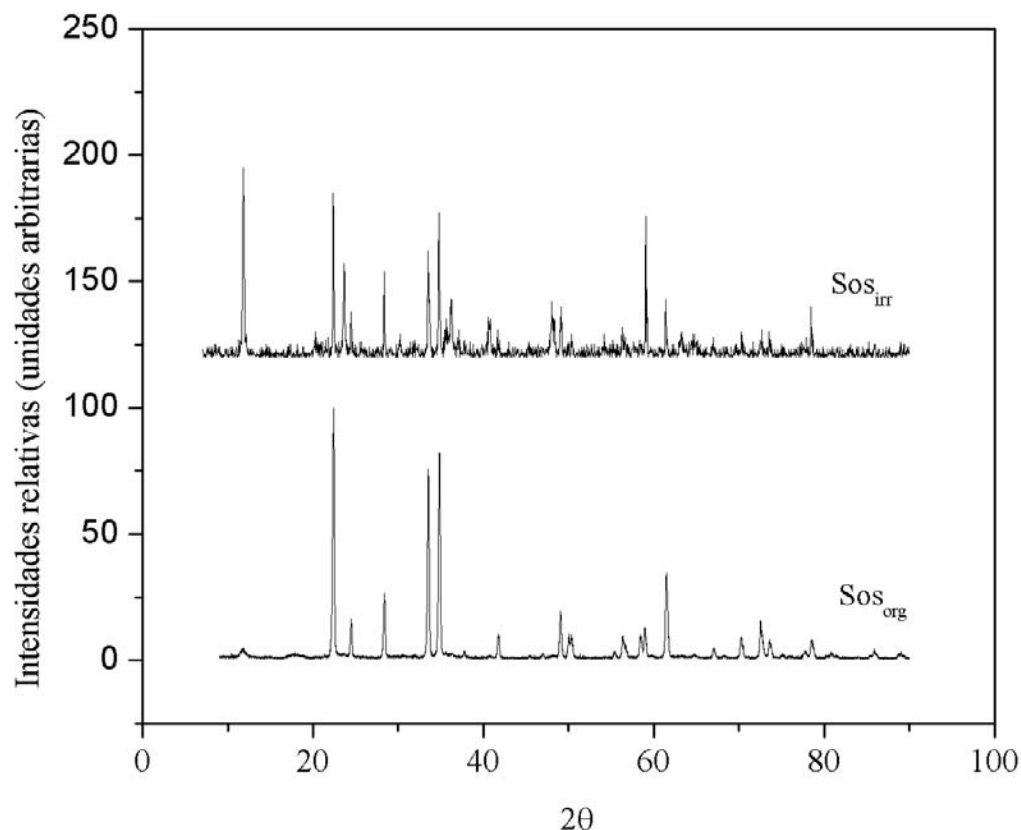
de la laminilla cubierta con cádmio. Este arreglo se irradió durante 30 minutos en el SIFCA del RTMIII, operando con una potencia de 1000 kW. Las laminillas irradiadas se analizaron con un detector de germanio hiperpuro [12], a partir de los datos obtenidos se determinaron los flujos de neutrones térmicos y rápidos [13].

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

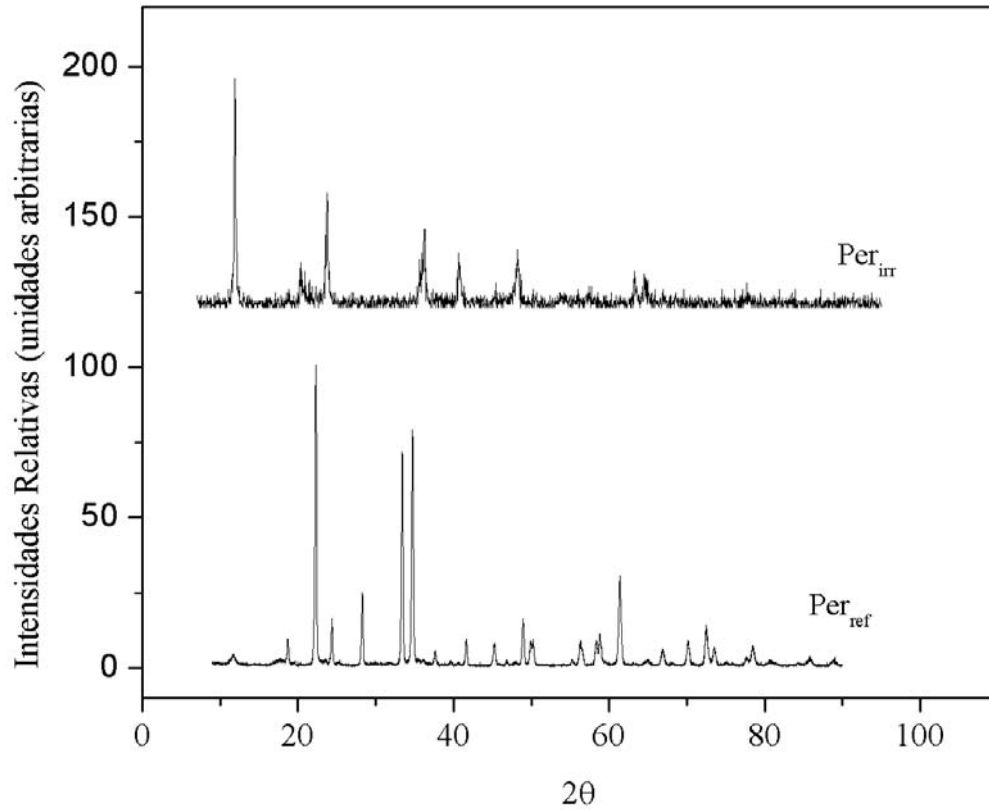
#### 3.1 Composición y Estructura Cristalina de las Muestras Irradiadas

Los patrones de difracción de Rayos X de todas las muestras estudiadas, se presentan en las Figuras 1 y 2. En ambos casos, se trata de una mezcla en estado sólido de varios compuestos cristalinos como se muestra en los patrones de difracción de rayos-X (Figuras 1 y 2). Los picos de ambos difractogramas son afilados y están bien definidos, además no se observa ninguna contribución de compuestos no cristalinos.

La composición cristalográfica de cada una de las muestras estudiadas se determina a partir de los datos de difracción y se presenta en la Tabla I.



**Figura 1. Comparación entre los Patrones de Difracción de las muestras Sos de Referencia e Irradiada respectivamente**



**Figura 2. Comparación entre los Patrones de Difracción de las muestras Per de Referencia e Irradiada respectivamente.**

**Tabla I. Composición de las muestras estudiadas**

COMPUESTO CRISTALINO	SOS <sub>ref</sub>	SOS <sub>irr</sub>	PER <sub>ref</sub>	PER <sub>irr</sub>
$\gamma$ -LiAlO <sub>2</sub>	94.5	21.5	91.3	13.7
$\alpha$ -LiAlO <sub>2</sub>	0	4.8	5.7	0
Li <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0	0	< 3	0
LiH(AlO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·5H <sub>2</sub> O	≈ 5.5	0	< 3	0
LiAl <sub>2</sub> (OH) <sub>7</sub> ·nH <sub>2</sub> O	0	68.0	0	62.0
Al(OH) <sub>3</sub>	0	5.7	0	20.0
LiOH·H <sub>2</sub> O	0	0	0	4.3

### 3.2 Flujo de Neutrones

Los flujos de neutrones determinados en SIFCA se presentan en la Tabla II.

**Tabla II. Flujo de neutrones en SIFCA**

FLUJO SUBCADMICO (n/cm <sup>2</sup> s)	FLUJO EPICADMICO (n/cm <sup>2</sup> s)
2.406 x 10 <sup>12</sup>	8.5623 x 10 <sup>11</sup>

### 3.3 Dosis

La dosis determinada a partir de los flujos de neutrones reportados en la Tabla II, se presentan en la Tabla III.

**Tabla III. Dosis absorbida por las muestras estudiadas**

MUESTRA	DOSIS Gy
So <sub>S<sub>irr</sub></sub>	$7.59 \times 10^8$
Per <sub>S<sub>irr</sub></sub>	$8.02 \times 10^8$

El flujo de neutrones a que expusieron las muestras en el RTMIII, produce un amplio rango de daños en los cristales del aluminato de litio, tales como: desplazamientos atómicos, defectos puntuales e incorporación de los dos anteriores para formar defectos lineales, etc. En general, se espera que mayores tiempos de irradiación, se provoque la formación de materiales amorfos sin presencia de fases cristalinas, lo que produce un probable atrapamiento del tritio producido en la cubierta. Afortunadamente, en nuestro caso las altas dosis aplicadas a las muestras con neutrones, no han tenido ese efecto en nuestros materiales, con lo que la integridad del dispositivo productor de tritio esta garantizada si se emplea aluminato de litio como cobertura.

## 4. CONCLUSIONES

En la estructura cristalina de las muestras obtenidas se observa que la fase  $\alpha$ -LiAlO<sub>2</sub>, vuelve a formarse a altas dosis de neutrones, propiciando que el tritio formado se libere tanto en el volumen como en la superficie de la muestra. Así, el plasma que se empleará en reactores de fusión se vería enriquecido con tritio, produciéndose las reacciones entre los isótopos del hidrógeno que son las más energéticas de la fusión nuclear.

Las muestras analizadas expuestas a neutrones, permanecen en forma cristalina garantizando la recuperación del tritio formado en el cristal.

Se ha obtenido una relación uno a uno, entre la dosis alcanzada y la transformación de fase, en vez de relacionar intervalos de energía de neutrones al mismo fenómeno.

Es necesario continuar experimentos de irradiación hasta alcanzar dosis comparables a los que ocurrirían en un reactor de fusión (neutrones con energía máxima de 14 MeV). Los resultados de este trabajo, muestran que el comportamiento de las nanoestructuras de los aluminatos de litio irradiadas con neutrones, es prometedor para su empleo en los futuros reactores de fusión.

## AGRADECIMIENTOS

A los operadores del Reactor TRIGA Mark III: M. Alva E., W. Nava S., y B. Ortega por sus atinados comentarios y seguimiento que se llevo en las irradiaciones de las muestras.

L. M. Carrera agradece al Conacyt la beca para estudios de Doctorado en Ciencias (858586516) en la Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa.

## REFERENCIAS

1. J. P. Kopasz, C. A. Seils, C. E. Johnson, "Spatial Tritium Transport in Single-Cristal Lithium Aluminate", *J. Nucl. Mater*, **212-215**, p. 912-916 (1994).
2. M. Marezio y J. P. Remika. "High-pressure synthesis and crystal structure of  $\alpha$ -LiAlO<sub>2</sub>". *J. Chem. Phys*, **44**, p. 3143-3151 (1966).
3. M. Marezio. "The crystal structure and anomalous dispersion of  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub>". *Acta Cryst*, **19**, p. 396-400 (1965).
4. T. I. Barry, D. Clinton, L. A. Lay, R. A. Mercier and R. P. Miller. "The crystallization of glasses based on the eutectic compositions in the system LiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>" *J. Mater. Sci.*, **5**, p. 117-123 (1970).
5. W. Von Gessner and D. Müller. "Zur coordination des aluminiums im  $\beta$ -LiAlO<sub>2</sub>". *Z., Anorg. Allg. Chem.*, **505**, p. 195-199 (1983).
6. M. Marezio. "The crystal structure of  $\beta$ -LiGaO<sub>2</sub>". *Acta Cryst*. **18**, p. 481-484 (1965).
7. L. M. Carrera, J. Jiménez-Becerril, R. Basurto, J. Arenas, S. Bulbulian and P. Bosch. "Tritium recovery from nanostructured LiAlO<sub>2</sub>" *J. Nucl. Mat.*, **299**, p. 242-249 (2001).
8. J. L. Ethridge. "The effects of irradiation on thermal conductivity of sintered Li<sub>2</sub>O and  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub>", *UMI dissertation services 8826382*, p. 178-181 (1988).
9. R. A. Swalin. "Thermodynamics of solids". 2ª Edición, John Wiley & Sons. E.E.U.U. (1972) 387 pp.
10. A. Delfín Loya, L. M. Carrera, F. Ureña-Nuñez, O. Palacios y P. Bosch. "Determination of neutron absorbed doses in lithium aluminates". *Applied Radiation and Isotopes*, **58**, p. 509-516 (2003).
11. R. S. Caswell, J. J. Coyne y M. L. Randolph, "Kerma Factors for Neutron Energies Bellow 300 MeV", *Rad. Res.*, **83**, p. 217-230 (1980).
12. ASTM E-261-90, "Determining neutron fluency rate, fluency on spectra radio activation techniques" (1990) USA.
13. ANL-5800, Nuclear Physics Constants, New York. 1966