



Universidad
Zaragoza

Proyecto Fin de Carrera

Estudio de la migración del deuterio implantado
en grafito, para descontaminación de residuos
nucleares gráficos.

Autora

Julia Artigas Sancho

Directora

Nelly Toulhoat

Ponente

Gloria Gea Galindo

Escuela de Ingeniería y Arquitectura

2014

ESTUDIO DE LA MIGRACIÓN DEL DEUTERIO IMPLANTADO EN GRAFITO, PARA DESCONTAMINACIÓN DE RESIDUOS NUCLEARES GRAFÍTICOS.

RESUMEN

Los reactores nucleares de 1ª generación han llegado al final de su vida útil y están en proceso de desmantelamiento. A diferencia de los reactores de 2ª generación actualmente en funcionamiento, donde el moderador es el agua, la tecnología utilizada en la época empleaba grandes cantidades de grafito como moderador neutrónico. En Francia, el grafito residual se estima en 23000 toneladas provenientes de nueve centrales de 1ª generación. En España, únicamente existió la central de Vandellòs I con este diseño .

Este grafito ha sido sometido a irradiación y a temperaturas medias de 500°C lo cual tiene varios efectos en el material: por un lado, la desestructuración que se traduce en un aumento de la porosidad y un desmembramiento de los planos de grafeno; por otro, la aparición de nuevas especies debido a las reacciones nucleares que causa el bombardeo de neutrones dentro del reactor. Algunos de los elementos que aparecen son inestables y convierten el grafito en un residuo radiactivo clasificado como de vida larga – puesto que los periodos de desintegración de los radioisótopos exceden los 30 años- y de baja actividad – a tenor de las bajas concentraciones de radioelementos. Las especies que más influyen en esta tipificación son ^{14}C , ^{36}Cl y ^3H .

El presente trabajo se centra en la eliminación del tritio en estos materiales. Se estudian los efectos de tratamientos térmicos bajo diferentes condiciones (temperatura, tiempo, humedad y tasa de irradiación) mediante el seguimiento del porcentaje de retención de tritio tras recocidos experimentales. Estas medidas se toman sobre muestras de grafito representativas de aquél utilizado en los reactores de la época. En particular, se trabaja con muestras de grafito de calidad nuclear almacenado en la central de Saint-Laurent A2 (Francia), y con HOPG (High Oriented Pyrolytic Graphite). La presencia de tritio se simula mediante implantación iónica de deuterio, isótopo del hidrógeno más ligero que el tritio y carente de actividad radiactiva. La retención, calculada como el cociente entre la cantidad de deuterio restante y la cantidad inicial, se valora por análisis por reacción nuclear (NRA), utilizando el acelerador 4 MV del IPNL (Institut de Physique Nucléaire de Lyon).

Los resultados de estas pruebas servirán, en un futuro, para definir las condiciones de un posible tratamiento térmico de descontaminación del grafito nuclear residuo, lo que evitaría el enterramiento en una ubicación geológicamente estable, de todo el volumen de grafito que ya ha sido desalojado; solución esta última, que se presenta a priori más costosa y controvertida.

AGRADECIMIENTOS

Ingeniera. Dentro de tan sólo unos días, tras escribir estas líneas, y si todo va bien (no hay que dar la batalla por ganada), voy por fin a convertirme en ingeniera. Imposible evitar mirar atrás y, más que acordarme de todo el trabajo realizado estos años, me quiero acordar de las personas que me han acompañado en ese camino. Primero, me viene a la mente mi familia. Mis padres que han estado siempre ahí y que cada vez que me fallaban las fuerzas me han animado a continuar. Ellos no lo saben, pero el mero hecho de darme una palmadita en la espalda cada noche que se acostaban antes que yo, y me dejaban sola y silenciosa frente a mis apuntes, me transmitía su apoyo y su consideración. El hecho de animarme siempre a hacer algo más, tanto dentro como fuera de clase, el no tener jamás ningún reproche pero sí consejos y opiniones tal vez diferentes de la mía, ha ido formando también mi criterio y mi camino en esta carrera de fondo. Yo sé que el PFC es, para mi padre, la guinda de la carrera, y que tiene muchas expectativas puestas en este momento. Yo también, no se imagina cuántas. Un agradecimiento también a mi hermana, a la que algún día le enseñaré una carta de admisión en el CERN y le diré que sin ella no habría persistido. Y si no, a lo mejor me la enseña ella. A mis tíos, ingenieros y no, de los que siempre he sacado algún sabio consejo, y a mi abuela que me ha procurado mucho papel de apuntes (entre otras cosas).

Por supuesto una se pone a pensar y le vienen a la mente escenas con profesores, con los que he tenido un trato más próximo que lo que sería normal en una carrera, ya que nuestras clases podría decirse que eran particulares. Gracias por no perder la paciencia con mis retrasos, y por perderla cuando eran de verdad inexcusables. Gracias también porque he encontrado docentes siempre dispuestos a responder todas mis preguntas, e incluso a invitarme a mirar más allá. Me estoy acordando sobre todo de los profesores del departamento de Ingeniería Química con los que he estado en clases, y en interminables pero inolvidables sesiones de laboratorio.

Igualmente me acuerdo de caras de personal de la Escuela que he tenido la suerte de conocer más de cerca gracias a mi colaboración desde la Delegación de Alumnos. Gracias a ellos, puedo decir que en mi paso por la Escuela (¡que antes no se llamaba Escuela, sino Centro!) no he aprendido únicamente una carrera. Desde Jornadas hasta gymkanas, o simples dudas de secretaría, he podido acceder a las otras facetas, los otros puntos de vista de la Universidad, y siempre he compartido mis inquietudes con las personas que me he cruzado en el camino. La Escuela se convirtió, durante un par de años, en mi casa. Si al principio me desanimaba el ver que todo el mundo iba a clase para irse corriendo a casa, poco a poco he conocido personas que hacían el campus un poco más vivo, que tenían ganas de compartir ese entusiasmo conmigo. En ese sentido, ésa ha sido mi puerta para conocer a aquellas personas que llamo amigos en Zaragoza, y a los que envió también mi agradecimiento, y mis buenos deseos, porque ellos también están llenos de proyectos como yo.

Hablando de proyectos, me dirijo ahora a las personas que han hecho posible este PFC. Todo empezó siendo unas prácticas en un instituto de investigación ligado a la Université Lyon 1, y ha acabado por ser una auténtica primera experiencia investigadora, sobre un tema apasionante, de la que he aprendido mucho. Quiero agradecer especialmente a Nelly Toulhoat, mi directora en Francia, por su constante disponibilidad, y esa sonrisa que dedica desde el primer momento. Cómo no, agradecer a Maël Le Guillou su paciencia para introducirme en el uso de toda la instrumentación que he utilizado en estos cinco meses, para responder mis preguntas incluso cuando quería ir hasta el fondo de la cuestión...

Finalmente, y muy especialmente quiero dar las gracias por su apoyo a Gloria, mi tutora, que no dudó en aceptar este Proyecto y se ha implicado a fondo. Es gracias a ella que este PFC ha tomado forma, y que estoy orgullosa de presentároslo.

ÍNDICE

| | |
|---|-----------|
| Glosario | 1 |
| 1. Introducción y objetivos | 3 |
| 2. Contexto del estudio..... | 5 |
| 2.1. La tecnología UNGG | 5 |
| 2.2. Estructura del silo de grafito en los reactores UNGG..... | 7 |
| 2.3. Residuos originados en el desmantelamiento | 8 |
| 2.4. La problemática del tritio en los grafitos nucleares | 10 |
| 3. Antecedentes | 11 |
| 3.1. El grafito nuclear | 11 |
| 3.1.2. Evolución del grafito nuclear en reactor. Corrosión radiolítica | 13 |
| 3.1.3. Evolución del grafito nuclear en temperatura. Corrosión térmica | 14 |
| 3.2. Estado del arte: comportamiento del tritio en el grafito | 16 |
| 3.2.1. La investigación en descontaminación: mecanismos de migración y variables de interés | 17 |
| El trabajo de <i>H. Atsumi</i> | 17 |
| El trabajo de <i>D. Vulpius</i> | 19 |
| 3.2.2. Elección de deuterio para simular el tritio..... | 20 |
| 3.3. Conclusiones | 21 |
| 4. La investigación en el IPNL. Procedimiento experimental | 23 |
| 4.1. Preparación de las muestras | 24 |
| 4.1.1. Condiciones de implantación..... | 24 |
| 4.1.2. Simulación de las implantaciones mediante SRIM | 25 |
| 4.2. Diseño experimental. Descripción de las variables analizadas | 27 |
| 4.2.1. Experimentos realizados en etapas previas | 27 |
| 4.2.2. Estado actual del estudio | 29 |
| 4.3. Tratamientos térmicos | 30 |
| 4.3.1. Recocidos en atmósfera inerte | 30 |
| 4.3.2. Recocidos en atmósfera húmeda | 31 |
| 4.4. Análisis NRA | 33 |
| 5. Resultados experimentales | 36 |
| 5.1. Estado de la matriz tras la implantación iónica..... | 36 |
| 5.2. Efecto de los tratamientos térmicos sobre la superficie de las muestras | 39 |
| 5.2.1. Microscopía de las muestras recocidas en atmósfera inerte | 39 |
| 5.2.2. Microscopía de las muestras Recocidas en atmósfera húmeda..... | 41 |

| | | |
|----------------|--|-----------|
| 5.3. | Efecto de los tratamientos térmicos sobre la liberación del deuterio (análisis NRA)..... | 44 |
| 5.3.1. | Análisis NRA de los recocidos en atmósfera inerte..... | 45 |
| 5.3.2. | Análisis NRA de los recocidos en atmósfera húmeda | 48 |
| 6. | Discusión | 51 |
| 7. | Estudios futuros | 53 |
| Anexo A | Composición y síntesis del grafito nuclear..... | 54 |
| Anexo B | Análisis por reacciones nucleares | 56 |
| Anexo C | Dispositivos de recocido..... | 61 |
| | Horno ATG NETZSCH STA 449 F3 Jupiter | 61 |
| | Horno ATG SETARAM Setsys Evolution | 61 |
| Anexo D | Aceleradores Van der Graaf | 63 |
| | Índice de figuras..... | 63 |
| | Índice de tablas..... | 68 |
| | Índice de ecuaciones..... | 69 |
| | Bibliografía | 68 |

GLOSARIO

AGR: *Advanced Gas Reactor*.

ANDRA: *Agence Nationale pour la gestion des Déchets Radioactifs*, Agencia Nacional de la Gestión de los Residuos Radiactivos.

Bq: Becquerel, unidad de medida de la actividad radiactiva de una sustancia.
1 Bq = 1 desintegración/segundo.

CEA: *Commissariat à l'énergie atomique*, Comisariado de la Energía Atómica.

dpa: Desplazamientos por átomo; magnitud que mide el daño causado por la irradiación en términos de átomos del material objetivo que han sido desplazados de su posición de equilibrio.

EDF: *Energie De France*, Energía De Francia.

ENS: *Ecole Normale Supérieure*, Escuela Normal Superior.

eV, keV, MeV. A escala atómica, las partículas se caracterizan por su carga y su energía cinética, ésta última medida generalmente en eV. El electrón-voltio (eV) es la energía necesaria para que un electrón recorra una diferencia de potencial de 1V.
1 MeV = 10^3 keV = 10^6 eV = $1,602177 \cdot 10^{-13}$ J.

FIB: *Focused Ion Beam*, Haz Concentrado de Iones.

FWHM. *Full Width at Half Maximum*, la anchura a media altura. Magnitud utilizada para describir la anchura de una curva gaussiana.

HOPG: *Highly Oriented Pyrolytic Graphite*, Grafito Pirolíticamente Altamente Orientado

HTO: Agua tritiada; un átomo de hidrógeno ha sido sustituido por un átomo de tritio.

IPNL. *Institut de Physique Nucléaire de Lyon*, Instituto de Física Nuclear de Lyon.

keV: Ver **eV, keV, MeV**.

MAGNOX: *MAGnesium Non-OXidising*

MEB: Microscopía Electrónica de Barrido.

MeV: Ver **eV, keV, MeV**.

MTE: Microscopía de Transmisión Electrónica.

NEEDS: *Nucléaire, Energie, Environnement, Déchets, Société*: Nuclear, Energía, Medio ambiente, Residuos, Sociedad.

REP: *Réacteur à Eau Pressurisée*, Reactor de Agua Presurizada.

R_p. Recorrido medio. Para las partículas que inciden en un material, inicialmente con una cierta energía cinética y que van decelerando conforme avanzan en su seno, el R_p informa de cuál es la longitud que recorren en promedio antes de detenerse definitivamente. En

el caso de las implantaciones que se realizaron en el marco de este trabajo, el perfil de concentración en función de la profundidad es asimilable a una gaussiana, de modo que el R_p equivale a la profundidad media de implantación.

σ : Ver **Sección eficaz**.

Sección eficaz. En química nuclear, la sección eficaz (σ) es una medida de la probabilidad de que se dé cierto fenómeno. Ésta se mide generalmente en barns [b]. $1b = 10^{-24} \text{ cm}^2$. Igualmente se utiliza la sección eficaz diferencial (sección eficaz por unidad de ángulo sólido, [b/sr]) cuando se trata de detectar dicho fenómeno.

SLA2: Saint-Laurent A2.

SRIM: *Stopping and Range of Ions in Matter*, Frenado y Alcance de los Iones en la Materia.

TDS: *Thermal Desorption Spectrometry*, Espectrometría de Desorción Térmica.

TRIM: *TRansport of Ions in Matter*, Transporte de Iones en la Materia.

UEB: Unidad estructural de base.

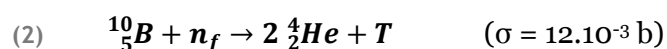
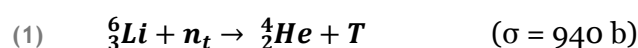
UNGG: *Uranium Naturel Graphite-Gaz*, reactores de Uranio Natural y Grafito-Gas.

1. INTRODUCCION Y OBJETIVOS

Los antiguos reactores nucleares, también llamados “de primera generación”, representan en la actualidad el origen de grandes cantidades de residuos gráficos radioactivos. En efecto, la tecnología grafito-gas utilizada en la época consistía en un núcleo que contenía las vainas de combustible insertadas en grandes estructuras de grafito, el cual desempeñaba a la vez el rol de moderador neutrónico, de protección biológica y de estructura del núcleo. El gas de refrigeración era CO₂ que circulaba a través del apilamiento de grafito (llamado silo). Este gas retiraba la potencia térmica liberada en las reacciones nucleares y la comunicaba a un circuito secundario de agua, la cual finalmente accionaba la turbina generadora de electricidad.

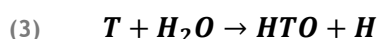
Todos los reactores nucleares de primera generación han llegado al final de su vida útil y están en proceso de desmantelamiento. A diferencia de los reactores de 2^a generación, actualmente en funcionamiento, donde el moderador es el agua, se empleaban grandes cantidades de grafito. En Francia, el grafito residual se estima en 23000 toneladas, provenientes de nueve centrales de primera generación. En España, únicamente existió la central de Vandellòs I con este diseño.

El grafito de calidad nuclear, utilizado en los reactores de primera generación, ha sido objeto de tratamientos de depuración muy rigurosos, con el fin de garantizar su buen funcionamiento a lo largo de la vida del reactor. No obstante, durante su periodo de uso este grafito sufre diversas transformaciones físicas y químicas. Debido a la irradiación neutrónica, la estructura en capas del grafito queda dañada, y aumenta su porosidad. Otro efecto es la aparición de nuevas especies en su seno, debido a las reacciones nucleares originadas por la incidencia de neutrones en el material. Algunos de los elementos que aparecen son inestables y convierten el grafito en un residuo radiactivo clasificado como de vida larga y de baja actividad en base a la reglamentación francesa [1]. Las especies que más influyen en esta tipificación son ¹²C, ³⁶Cl y ³H. Más específicamente, el tritio (también notado T) se forma a partir de impurezas aún presentes en la matriz: principalmente el litio y en menor medida el boro, respectivamente mediante los mecanismos presentados en las ecuaciones 1 y 2 ^{1,2}:



El tritio que se produce en fisiones ternarias, con origen en las pastillas de combustible, no tiene como efecto el aumentar la concentración de este contaminante en el grafito, puesto que no difunde apreciablemente más allá de las vainas metálicas que retienen las pastillas.

La problemática del tritio, isótopo radiactivo emisor β⁻, reside en que éste podría participar en un intercambio isotópico en caso de encontrarse con moléculas de agua:



Eventualmente, el agua tritiada quedaría adsorbida sobre la superficie porosa del grafito, pero también podría migrar hacia el medio ambiente. Por otra parte, el tritio formado en el

¹ n_f : neutrón rápido ; n_t : neutron térmico

² σ : Sección eficaz. Ver Glosario.

grafito podría emitirse al medio ambiente en forma de T_2 por otros mecanismos, por lo que resulta interesante entender bajo qué condiciones se producen. En el contexto investigador, se analiza principalmente la influencia que sobre estos procesos de liberación puede tener la temperatura y el estado de la matriz carbonada.

M. Le Guillou desarrolla su tesis en el Institut de Physique Nucléaire de Lyon (IPNL) alrededor de la movilidad del tritio simulado mediante implantación de deuterio en muestras de grafito, con los tres objetivos principales siguientes:

- **Estudio del grafito en condiciones “reactor”.** Temperaturas de 300-700°C, en contacto con un gas esencialmente formado por CO_2 , tiempos de residencia largos.
- **Estudio del grafito en condiciones de almacenamiento temporal.** Atmósfera húmeda y temperaturas suaves, próximas a la temperatura ambiente.
- **Descontaminación del grafito.** Recocidos variando las condiciones de temperatura, tiempo de recocido y atmósfera. En consonancia con otras fuentes, no se observa desplazamiento significativo del deuterio a temperaturas inferiores a 700°C.

La presente memoria tiene la vocación de ser un apoyo a este trabajo, desde el mes de febrero hasta junio de 2014. Concretamente este proyecto final de carrera se ha centrado en complementar el estudio del comportamiento térmico del tritio a través de experimentos con deuterio implantado, buscando un tratamiento de recocido que sería una potencial vía de descontaminación del grafito. Se estudió la influencia de los siguientes parámetros sobre la movilidad del deuterio:

1. Estado de la matriz gráfica
2. Localización del deuterio en la matriz (profundidad)
3. Composición del gas en contacto con el grafito
4. Tiempo de recocido
5. Temperatura de recocido

Dado que se desea obtener un tratamiento que permita liberar a la vez los tres isótopos más problemáticos, a la hora de programar la experimentación los intervalos elegidos para cada una de estas variables tienen en cuenta otros estudios que se han realizado sobre la descontaminación en ^{14}C y ^{36}Cl . Especialmente, de estos trabajos previos se extrae que el contacto con gas húmedo aceleraría el proceso de liberación de los radioisótopos. Asimismo, el tratamiento de descontaminación elegido deberá ser lo más inocuo posible para el grafito. Se debe minimizar la pérdida de material sólido, lo cual entrañaría una diseminación no deseada del material contaminado.

Los objetivos concretos de este proyecto final de carrera son, así pues:

1. Analizar el efecto de las condiciones del tratamiento térmico sobre la superficie del grafito, con el fin de determinar si se produce una erosión del material.
2. Determinar la cantidad de deuterio liberado de la matriz de grafito en función de las condiciones de operación del tratamiento térmico, valorando los resultados en términos de descontaminación.

Los mecanismos de liberación de tritio se estudian en el marco del desmantelamiento de los reactores grafito-gas y de la previsión de un depósito definitivo para estos residuos; asimismo, estas investigaciones están en la actualidad sujetas al interés de la búsqueda de materiales para los reactores de fusión, puesto que las materias combustibles son deuterio y tritio. En este caso, el grafito se prevé como material deflector dentro del reactor [2].

2. CONTEXTO DEL ESTUDIO

2.1. LA TECNOLOGÍA UNGG

En la década de 1950 se instalaron los primeros reactores nucleares en Francia y en Reino Unido, funcionando con uranio natural. Las técnicas de enriquecimiento de uranio que permitieran concentrar el combustible en el isótopo fisible U-235, no estaban desarrolladas en aquel momento. Además el objetivo era, principalmente, producir materia fisible para fabricar la bomba atómica. La única posibilidad por aquel entonces era separar el ^{239}Pu fisible, resultado de la activación del isótopo mayoritario del uranio, el ^{238}U . Con este propósito, los llamados reactores de grafito-gas fueron diseñados: los UNGG en Francia y MAGNOX y ACR³ en el Reino Unido. Así pues, los primeros UNGG instalados fueron los tres reactores experimentales en Marcoule. Éstos eran operados por el CEA⁴ y representaban una capacidad total instalada de 83 MWe. Los siguientes 6 reactores que se instalaron tenían objetivos fundamentalmente civiles. Con el tiempo, la capacidad unitaria se incrementó: en total, el parque UNGG producía 2.747 MWe en el momento de la puesta en servicio del último reactor, el año 1972 en Bugey.

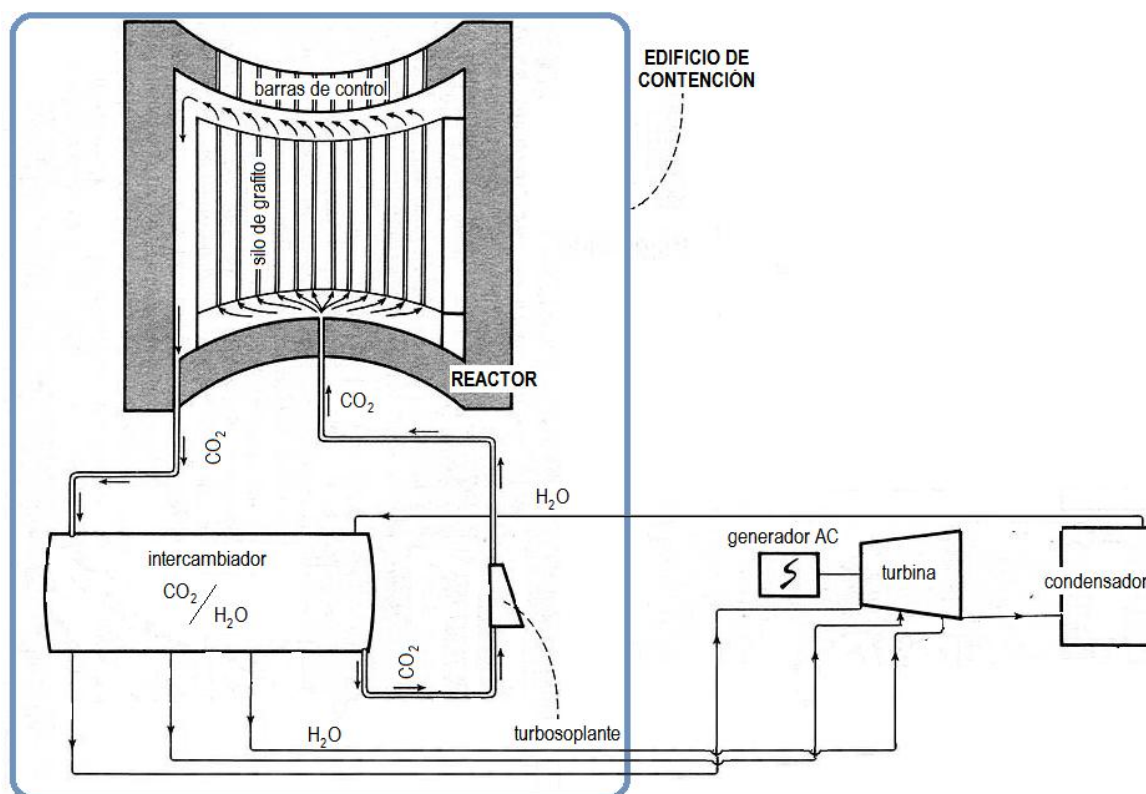


FIGURA 1. ESQUEMA DE FUNCIONAMIENTO DE UNA CENTRAL UNGG.

Una central UNGG típica funcionaba como se describe en la Figura 1: dentro del reactor nuclear se encuentran las vainas de aleación metálica que contienen el combustible. Éste es activado por un flujo de neutrones, que produce la fisión del isótopo minoritario ^{235}U . Esta reacción produce a su vez más neutrones (a razón de 3,2 por cada neutrón que produce

³ Ver Glosario.

⁴ *Commissariat à l'Énergie Atomique*, organismo investigador creado en 1945 bajo el mandato del general de Gaulle.

fisión), que no son apropiados para volver a chocar eficazmente con el siguiente núcleo de ^{235}U . En efecto, el isótopo ^{235}U únicamente se fisiona al ser bombardeado con neutrones de un espectro energético determinado. Es por ello que los neutrones que salen de fisiones precedentes (llamados “rápidos” porque tienen energía cinética demasiado elevada) deben ser frenados hasta alcanzar el rango “térmico” de energía, para poder provocar la siguiente reacción de fisión. Es necesario, pues, ralentizarlos (o “termalizarlos”) y también eliminar el exceso neutrónico a fin de que la reacción no se desboque. Este cometido lo cumple el moderador de grafito, que rodea la vaina de combustible, de forma que los neutrones generados viajan hasta el grafito, y allí son frenados mediante colisiones sucesivas. Algunos de ellos rebotan y vuelven al combustible, esta vez con la energía correcta para interactuar con el uranio y continuar la reacción en cadena. Otros, continúan desviándose y frenándose conforme avanzan en el espacio, y son objeto de interacciones con el medio que recorren, ya sea generando otras reacciones nucleares, o bien produciendo desplazamientos de los átomos al chocar contra ellos. Finalmente acaban depositándose en la matriz de moderador. La geometría del núcleo es tal que en condiciones de operación normales, el número de neutrones que producen la fisión es continuamente el mismo. De igual forma, el control y la parada total de la reacción nuclear en caso de necesidad se hace posible gracias a la inserción parcial o total de barras de control dentro del reactor, las cuales se componen de venenos neutrónicos: es decir, son materiales capaces de parar rápidamente los neutrones de forma que la reacción en cadena deja de realimentarse.

La fisión libera una enorme cantidad de energía, que calienta el entorno de la reacción. Para retirar esta potencia, se hace pasar un gas de refrigeración compuesto esencialmente por CO_2 , a través del espacio entre la vaina de combustible y el moderador. Los bloques de moderador estructuran el núcleo del reactor, en el sentido de que sujetan las vainas de combustible y definen los caminos de paso del gas. El conjunto de los bloques de moderador recibe el nombre de silo. Una vez el gas ha pasado por los canales de grafito, alcanza una temperatura de alrededor de 400°C , y es conducido a un intercambiador de calor, donde cede su energía a un circuito secundario de agua. La circulación del gas requiere una potencia elevada de bombeo⁵, que será por tanto deducida de la potencia total generada en la central⁶. El CO_2 sigue su circuito cerrado y vuelve al reactor, a una temperatura de 200°C . El vapor producido en el intercambiador es dirigido a la turbina, la cual está conectada al eje motor de un generador eléctrico. El circuito secundario de agua también es cerrado, y la refrigeración se realiza mediante un circuito terciario, abierto en este caso.

Todos los elementos propios de la parte nuclear de este ciclo de generación se encontraban aislados del entorno por un edificio de contención⁷, construido en hormigón armado, puesto que es un material resistente y a la vez buena barrera de la radiación en caso de accidente. El resto de componentes se sitúan en una instalación separada del edificio de contención.

⁵ El CO_2 de refrigeración se mantenía a una presión entre 20 y 45 bar, según la central.

⁶ Lo cual tiene consecuencias nefastas sobre la rentabilidad de estos reactores y es una de las razones de que la siguiente generación de reactores utilice agua como refrigerante.

⁷ Excepto en Chinon A, donde el intercambiador era exterior al edificio de contención (*reactor no integrado*).

2.2. ESTRUCTURA DEL SILO DE GRAFITO EN LOS REACTORES UNGG

El grafito de los reactores termorregulados por gas era un material a la vez estructural y moderador. Existen otros diseños del núcleo, aunque en el de los UNGG franceses está siempre compuesto por ladrillos hexagonales de grafito. Éstos se disponen verticalmente y se apilan, como muestra la Figura 2, formando una estructura cilíndrica de 15,7 m de diámetro y una altura de 10,2 m [3]. La mayoría habían sido vaciados, para dar cabida a la vaina de combustible⁸. A fin de favorecer la transmisión de calor, este último está cubierto por una vaina de aleación Mg/Zr de perfil aleteado. Los diseños más avanzados incluyen una barra de grafito⁹ en el centro del elemento combustible, con el fin de mejorar su resistencia a la compresión. La vaina de combustible se inserta en un tubo cilíndrico que conforma la camisa en grafito, y que está en contacto directo con el bloque hexagonal. Estos dos elementos en grafito, el alma y la camisa, serán los más afectados por los efectos combinados de temperatura e irradiación. Por último, unos hilos de acero cumplen la función de sostén de la vaina, a la vez que minimizan los esfuerzos mecánicos.

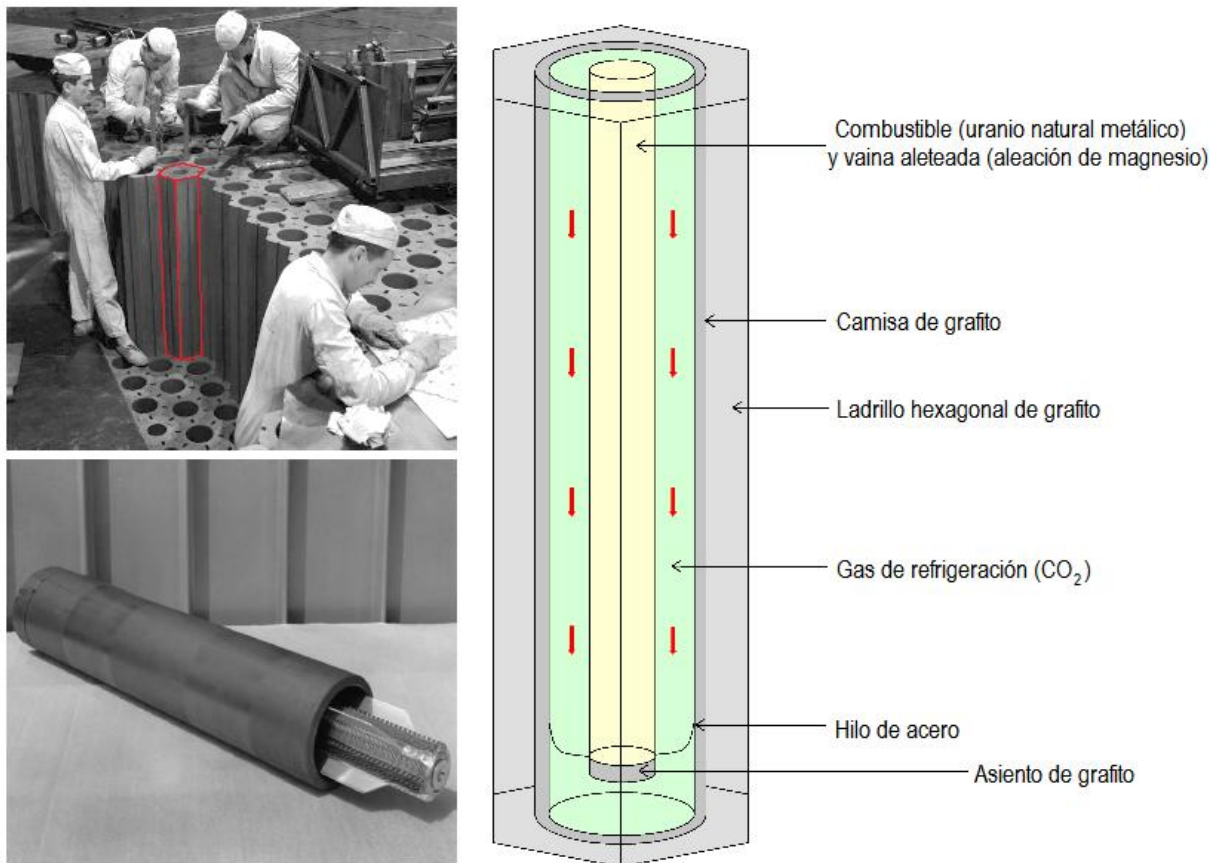


FIGURA 2. ESQUEMA DE UN LADRILLO DE SILO [4], Y FOTOGRAFÍAS DEL MONTAJE DEL SILO DE LA CENTRAL DE CHINON A (ARRIBA), Y DE UN RECAMBIO DE COMBUSTIBLE, COMPUESTO POR LA VAINA Y LA CAMISA DE GRAFITO (DEBAJO).

Los ladrillos que quedan en la periferia del silo son compactos, y forman el elemento reflector de 1 m de grosor cuya función es principalmente el asegurar que la radiación no escape del núcleo. Por último, unas placas finas de grafito colocadas encima del silo hacen las veces de protección biológica.

⁸ U metálico. Más adelante, se introdujeron aleaciones U/Al ó U/Fe.

⁹ También llamada « alma ».

El grafito del reactor estaba sometido, en condiciones normales de operación, a temperaturas máximas de alrededor de 500°C en las zonas en contacto con el combustible, mientras que en la periferia las temperaturas eran más suaves (en torno a 150°C).

2.3. RESIDUOS ORIGINADOS EN EL DESMANTELAMIENTO

La tecnología UNGG se abandonó y dejó paso a la nueva tecnología REP¹⁰, que se caracteriza por mayores rendimientos y menores costes de operación y de renovación. Ha de notarse que los reactores de grafito tuvieron una vida media de 20 años, mientras que el conjunto de los REP franceses en marcha actualmente tiene un promedio de 27 años [5], y los estudios para alargar su vida útil, estimada en 40 años, están ya en marcha. Por otra parte, la potencia unitaria de estos reactores que utilizan uranio enriquecido es de unos 1.000 MWe.

La deconstrucción de los UNGG se encuentra ya en una etapa avanzada, y se ha retirado la mayor parte de la radioactividad de los centros de producción. En este momento, las autoridades francesas se encuentran en la etapa de investigación sobre el tratamiento de los residuos y sobre la puesta en marcha de un posible centro de depósito definitivo. La ANDRA¹¹ calcula que Francia generará, en la deconstrucción de los 9 reactores de primera generación, un millón de toneladas de residuos, de los cuales 200000 serán residuos radiactivos. Los residuos más irradiados son los componentes del núcleo, de los cuales hay cerca de 23000 toneladas de grafito moderador, clasificadas como residuos de “Baja actividad y periodo largo”, o FA-VL¹².

En España, la deconstrucción de Vandellòs I ha comenzado también [6]: el balance es de 310000 toneladas de residuos, de los cuales 2000 t clasificadas como radiactivas. Entre éstos se encuentran 1128 t de camisas de grafito, que han sido ya trasladadas al Almacén de residuos de baja y media actividad de El Cabril.

El fin de la vida de los reactores inicia la etapa de desmantelamiento. En la actualidad, todas las centrales UNGG tienen sus reactores en parada definitiva y se encuentran en la fase II de desmantelamiento, o en un estado más avanzado [7], lo cual implica que sobre el terreno queda el edificio del reactor, desprovisto de instalaciones anexas y elementos fácilmente desmontables tales como las camisas de grafito que rodean el combustible (véase el apartado 2.2 *Estructura del silo de grafito en los reactores UNGG* en la página anterior). Estas últimas se encuentran generalmente almacenadas en dependencias anexas a la instalación, a la espera de un tratamiento posterior. El resto de componentes grafiticos permanecen aún en el arcón, y no representan más que el 1% de la radioactividad residual de la instalación. Las operaciones realizadas en el espacio del arcón del núcleo, se hicieron en un primer momento en presencia de aire, mientras que en otros casos se llevaron a cabo en

¹⁰ *Réacteur à Eau Pressurisée*, Reactor de Agua a Presión; el equivalente en inglés es *PWR*, *Pressurized Water Reactor*.

¹¹ *Agence Nationale pour la gestion des Déchets Radioactifs*, Agencia Nacional de la Gestión de los Residuos Radiactivos; es la autoridad en materia de residuos nucleares, y está estrechamente conectada con la ASN (*Autorité de Sûreté Nucléaire*), el equivalente del Consejo de Seguridad Nuclear en España.

¹² *Faible Activité - Vie Longue*. Los residuos FA presentan una actividad específica entre los 100 Bq/g y los 100 kBq/g. El calificativo VL es para aquellos residuos cuyo periodo de desintegración es superior a 31 años.

atmósfera inerte. Ahora se estudia acabar de desmontarlos bajo el agua. La ventaja de operar en medio acuático es que se evita la dispersión de los polvos liberados en el momento del corte y la manipulación de los ladrillos [8]. Concretamente, el desmantelamiento final del reactor de Bugey se realizará bajo el agua¹³. No obstante, el agua utilizada queda contaminada y por tanto deberá someterse a un tratamiento apropiado.

En Francia, las leyes aprobadas en diciembre de 1991 y en junio de 2006 pusieron las bases para la búsqueda de soluciones de almacenamiento de los residuos de grafito nuclear contaminado, y los provenientes de la industria del radio, hoy en día obsoleta. Recientemente, el Plan Nacional de Gestión de las Materias y Residuos Radiactivos de 2010-2012 (PNGMDR en sus siglas en francés) prevé la determinación de un depósito adaptado a estos residuos FA-VL, así como profundizar en la cuantificación y caracterización de la radiactividad total que deja el parque UNGG. A su vez, se estudian alternativas de descontaminación que permitan disminuir el volumen y la peligrosidad de los residuos a enterrar definitivamente.

La problemática de los residuos grafiticos es idéntica en todos los reactores de primera generación. Partiendo de la base de que el país generador de desechos radiactivos debe encargarse de su tratamiento, se creó el proyecto CARBOWASTE en el seno del 7º Programa Marco de la Investigación y el Desarrollo (PCRD) con financiación de la Unión Europea hasta el año 2013 [9]. Se trataba de un proyecto que interconectaba los programas de desmantelamiento nuclear en los países productores de grafito irradiado: Francia, Reino Unido, Alemania, Italia, España, Países Bajos y Suecia. Entre sus objetivos estaban la caracterización del grafito nuclear, la cuantificación de los residuos que supone este material, y la investigación en soluciones generalizadas para su gestión, mediante la colaboración de los actores participantes en toda la cadena de valor del grafito nuclear. En este contexto, se estudió la liberación de los radionúclidos que se encuentran típicamente en la matriz grafitica. Por una parte, estas investigaciones conducirán al desarrollo de procesos industriales para la descontaminación de los residuos de grafito, y, más adelante, el conocimiento adquirido servirá para predecir el comportamiento de los radioelementos durante su almacenamiento. El proyecto CARBOWASTE finalizó en 2013, aunque aún quedan ciertas vías de estudio en las que profundizar. La investigación francesa sobre descontaminación continúa, en el marco de otros programas de investigación (el desafío NEEDS), y de colaboraciones público-privadas (EDF¹⁴, CEA, ANDRA). En particular la purificación del grafito nuclear interesa a EDF en tanto que es el propietario de las centrales en desmantelamiento, y al organismo que centraliza la seguridad y el tratamiento de los residuos nucleares, la ANDRA.

La mayoría de las investigaciones sobre descontaminación del grafito irradiado buscan la aplicación de un tratamiento térmico (recocido) a la masa de grafito contaminado, puesto que las altas temperaturas favorecen la migración de estos elementos, que están presentes como intersticiales. Este efecto es más visible en las especies ligeras, que son a la vez las responsables de la mayor parte de la radiactividad que presenta el grafito; es decir, el ³H, el ¹⁴C y el ³⁶Cl.

¹³ La evaluación de esta experiencia permitirá traspasar los procedimientos para otros reactores UNGG de EDF: Saint Laurent A1 et A2, et Chinon A3. Sin embargo, debido a su geometría no es posible plantear un desmontaje bajo el agua en el caso de los reactores Chinon A1 y A2.

¹⁴ *Energie De France*, compañía eléctrica mayoritaria en Francia. Es además quien gestiona todo el parque nuclear francés.

2.4. LA PROBLEMÁTICA DEL TRITIO EN LOS GRAFITOS NUCLEARES

La naturaleza de la contaminación presente en los residuos de grafito es compleja. El grafito de los reactores ha sufrido una irradiación intensa, puesto que ha jugado el papel de moderador de neutrones. La Figura 3 ilustra la importancia de los radioisótopos presentes en el seno del grafito nuclear irradiado, en base a su edad y su radiactividad¹⁵.

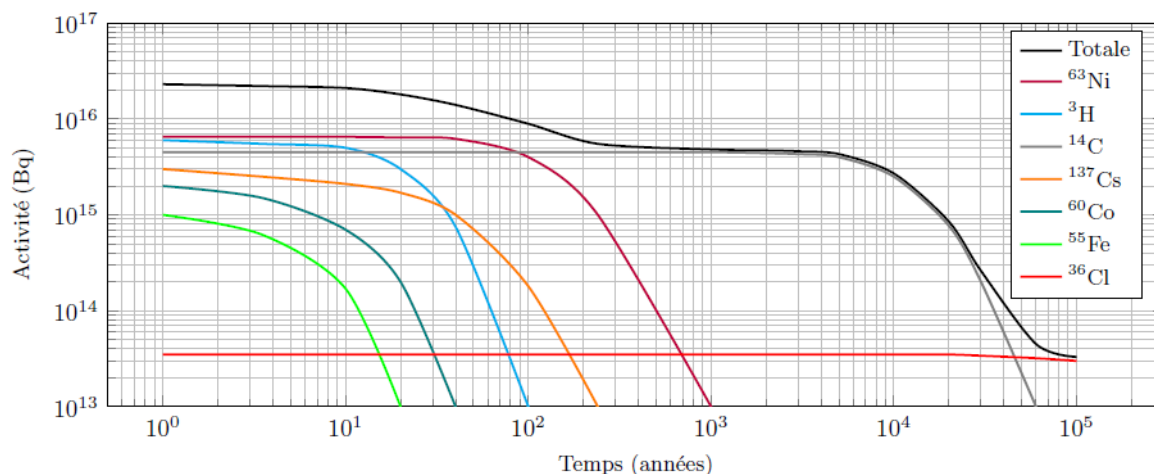


FIGURA 3. ACTIVIDAD DEL CONJUNTO DE RESIDUOS DE BASE GRAFITO EN FUNCIÓN DEL TIEMPO [1]

Se tiene que tras 120 años la actividad del parque grafito habrá disminuido en dos tercios, sobre todo debido a la descomposición del ^3H (tritio), el cual tiene periodo de semidesintegración relativamente corto (12,3 años), y cuya radioactividad dentro del grafito representa, en origen, en torno a un 75% del total. Sin embargo, quedan radioisótopos más perdurables en la matriz; en particular el ^{14}C y el ^{36}Cl presentan ambos un periodo de semidesintegración que sobrepasa los mil años. Estas especies se deben tener en cuenta para dimensionar el depósito, teniendo en cuenta no únicamente su lento decaimiento, sino también su movilidad en el medio de almacenaje y hacia el medio exterior, o incluso su capacidad para integrarse en los ciclos biológicos. Por ejemplo, el ^{14}C podría abandonar el grafito disuelto en el agua, en forma de moléculas orgánicas.

Como se ha mencionado antes, el tritio no es un elemento a tener en cuenta en cuanto al depósito a largo plazo. No obstante, se ha de considerar durante las etapas operacionales del desmantelamiento. En efecto, se corre el riesgo de que se produzcan emisiones de tritio a la atmósfera durante las etapas de manipulación del grafito del reactor, y de su acondicionamiento en la prevista instalación de depósito definitivo. Una ilustración de la importancia del tritio se incluye en la Tabla 1 [10], donde se aprecia que la parte de la radioactividad debida al tritio se acerca al 45%, suponiendo que este radioisótopo está en el origen de toda la actividad tipo β de vida corta.

Los residuos tritiados ya fueron la causa de un incidente en el centro de depósito de La Manche en 1967, cuando los niveles de tritio en el agua de los arroyos circundantes alcanzaron unos niveles inaceptables en tritio. Esto fue debido a la entrada de agua en un lote de residuos que había sido mal acondicionado [11]. El incidente llevó a las autoridades a localizar los paquetes problemáticos, con vistas a retirarlos y recondicionarlos, lo que conllevó excavar de nuevo la zona. Desde entonces se realizan análisis de la capa freática en

¹⁵ La radiactividad se mide en Bequerels (Bq). 1 Bq = 1 desintegración/segundo.

la zona, a fin de comprobar que los niveles de tritio no sobrepasan los límites de la radioactividad natural.

TABLA 1. ACTIVIDAD DE LAS CAMISAS DE GRAFITO ALMACENADAS PROVISIONALMENTE EN MARCOULE, EVALUADA POR LA ANDRA A FECHA DE 31/12/2013. CANTIDADES EN Bq.

| | |
|-------------------------------------|---------------------|
| Total | $3,8 \cdot 10^{15}$ |
| Parte α | $4,6 \cdot 10^{11}$ |
| Parte β, γ de vida corta | $1,7 \cdot 10^{15}$ |
| Parte β, γ de vida larga | $2,1 \cdot 10^{15}$ |

3. ANTECEDENTES

3.1. EL GRAFITO NUCLEAR

El grafito es una forma alotrópica del carbono, elemento muy abundante en el planeta, tanto como estructura de la materia viva como combinado con materia mineral. Aparte de las estructuras que lo presentan combinado con otros elementos, el carbono puro se encuentra sobre la litosfera bajo forma de diamante e incluso lonsdaleíta, pero sobre todo la forma grafito es la más frecuente.

Concretamente, el grafito es un material bien conocido en la industria puesto que se ha utilizado por el ser humano desde tiempos inmemoriales; mencionar por ejemplo, su uso en la prehistoria para el marcado, y más adelante en la escritura. Sin embargo, no encontró su actual nombre (*grafito*, piedra que escribe) hasta el final del s. XVIII, cuando se descubrió que estaba compuesto exclusivamente de carbono, y no de plomo, como se pensaba entonces. Las aplicaciones de este material en la industria se multiplican a partir de esta época, y precisan de la síntesis artificial de grandes cantidades para responder a las necesidades y calidades demandadas. Algunos ejemplos actuales son su utilización como adsorbente en los filtros de carbón activo, y como cátodo para diversos procesos metalúrgicos. En el ámbito nuclear, el grafito es interesante debido a sus excelentes propiedades neutrónicas – su sección eficaz de captura térmica¹⁶ es muy pequeña, mientras que es capaz de termalizar los neutrones rápidos mediante colisiones inelásticas (ver el apartado 2.1, *La tecnología UNGG*). Este comportamiento permite utilizar uranio natural, pobre en isótopo fisible ²³⁵U, para conseguir la criticidad de los reactores moderados por grafito. Además, su uso también se considera en el dominio de los reactores de fusión, en este caso como deflector [12].

¹⁶ Proceso por el cual un neutrón térmico queda “insertado” en el núcleo objetivo.

3.1.1. ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DEL GRAFITO NUCLEAR

Conocer en detalle la estructura del grafito tiene un gran interés pues de ella se deducen ciertas propiedades que le son características. Asimismo, en el marco de la descontaminación del grafito nuclear interesa conocer cuáles son los mecanismos por los cuales se mueven los contaminantes, movimiento por tanto a nivel microscópico y muy relacionado con la nanoestructura. Dado que se estudian tratamientos de purificación a altas temperaturas, es igualmente importante conocer qué factores, en función de la temperatura, son susceptibles de modificar la estructura del grafito.

La estructura del grafito ha sido ampliamente caracterizada a varias escalas, que se detallan a continuación, y son ilustradas con ayuda de la Figura 4.

El plano de grafeno: a escala molecular, los átomos de carbono están unidos unos a otros mediante enlaces covalentes. Todos ellos presentan hibridación sp^2 , lo cual quiere decir que cada átomo está conectado a tres vecinos, y que las uniones se encuentran en el mismo plano. Esta disposición define motivos hexagonales, cuyos vértices son los átomos de carbono.

El apilamiento de planos: los planos de grafeno se amontonan en paralelo, en disposición ABAB y separados unos de otros $3,35 \text{ \AA}$. Las interacciones entre los planos de grafeno son del tipo Van der Waals, es decir mucho más débiles que los enlaces covalente fuertes en el seno de un plano, lo cual les permite deslizarse fácilmente ante un esfuerzo de cizalla paralelo a éstos. Interesa mencionar que la distancia entre planos permite albergar eventuales especies en posición intersticial, situadas allí en preferencia a su disposición entre la malla hexagonal.

Los monocristales: el apilamiento de dos a tres planos se denomina UEB (Unidad Estructural de Base) y forma una unidad cristalina de un tamaño entre 30 nm y 200 nm . Los monocristales se disponen aleatoriamente dejando espacios libres entre ellos, lo que constituye la porosidad microscópica.

Estructura macroscópica: por último, las agrupaciones de monocristales orientados mayoritariamente en una dirección forman los granos. Los espacios vacíos entre granos constituyen la porosidad macroscópica.

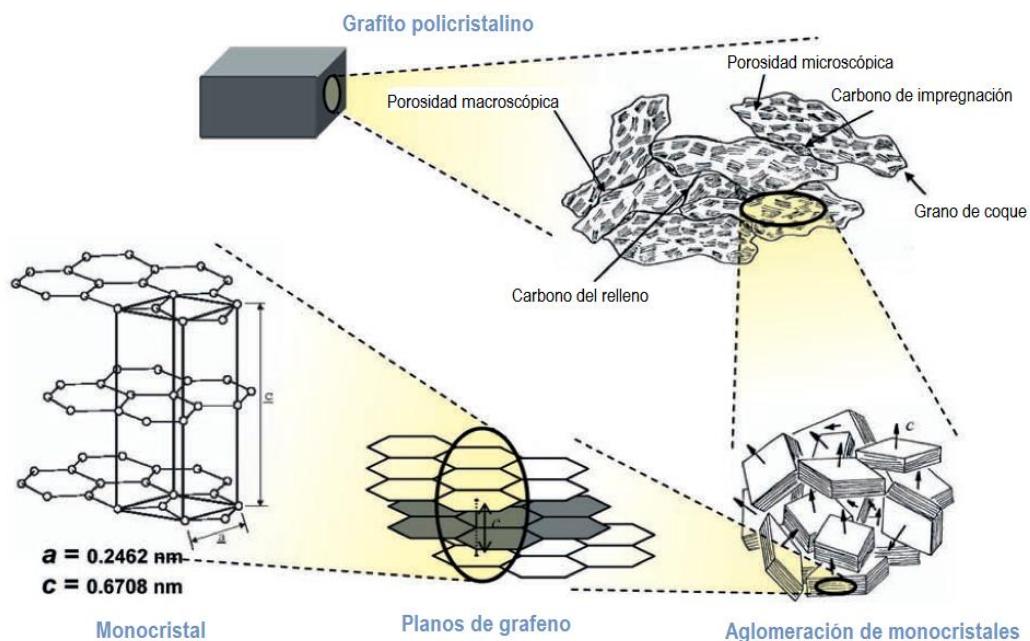


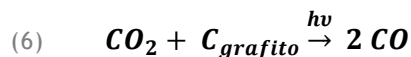
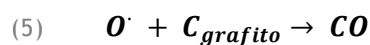
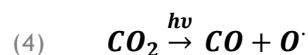
FIGURA 4. ESTRUCTURA DEL GRAFITO NUCLEAR [13]

A nivel macroscópico, el ordenamiento de largo alcance de los planos de grafeno es el causante de anisotropías en varias de sus propiedades: el módulo de cizalladura (el cual es la causa principal de la defoliación del grafito, y es el resultado en esencia de la debilidad de los enlaces Van der Waals entre los planos de grafeno), la conductividad térmica, la conductividad eléctrica...

Existe una gran variedad de procesos de fabricación y formado del grafito para sus usos industriales tradicionales. Sin embargo, en el caso del grafito para utilización nuclear se exige la mínima cantidad posible de defectos estructurales y de composición. En consecuencia, se desarrollaron nuevos procesos para la obtención de grafito en condiciones de pureza y cristalinidad adecuadas [14]. Así pues, el grafito nuclear está compuesto por un esqueleto grafitico cuyas propiedades son mejoradas mediante la adición de ciertas sustancias, con el objetivo de conseguir mayor resistencia a los esfuerzos mecánicos, el desgaste térmico y a los defectos producidos por la irradiación. Igualmente se tuvo cuidado de reducir al máximo las impurezas. El Anexo A *Composición y síntesis del grafito nuclear* presenta de manera detallada todo el procedimiento de fabricación.

3.1.2. EVOLUCIÓN DEL GRAFITO NUCLEAR EN REACTOR. CORROSIÓN RADIOLÍTICA

La composición de la atmósfera en el reactor se controlaba de cerca, con el fin de verificar que las tasas de humedad, de O₂ y CO permanecían por debajo de un determinado límite. La presencia de estas especies oxidantes en el gas de refrigeración se analizaba con frecuencia, y por una buena razón. Además de modificar los coeficientes de transmisión de calor del gas en el circuito primario, unas cantidades anormalmente elevadas de agua y oxígeno atestiguarían un problema del sistema de alimentación de gas, mientras que la presencia de CO podría informar de la oxidación parcial del grafito. No obstante, esta degradación no es un fenómeno relacionado mayoritariamente con la temperatura, sino con la tasa de irradiación en el reactor: la corrosión radiolítica está causada por la radiación γ ¹⁷ en el gas que rodea el grafito (Ecuaciones 4, 5 y 6), y tiene el efecto de gasificar el grafito, y de aumentar por tanto la porosidad.



ECUACIONES 4, 5 Y 6. MECANISMO DE REACCIÓN PARA LA CORROSIÓN RADIOLÍTICA DEL GRAFITO.

La extensión de la corrosión radiolítica es, de hecho, función del tamaño de poro: si éstos son pequeños, la corrosión avanza más rápidamente puesto que los radicales O[·], muy reactivos, encuentran un carbono de la superficie rápidamente [15]. Además, es importante notar que la corrosión térmica (esto es, la destrucción de las capas superficiales de carbono debida a la interacción con el oxígeno, impureza presente en el gas de refrigeración) es un fenómeno significativo únicamente a partir de 700°C. De ahí que en la práctica, su contribución a la corrosión durante el periodo dentro del reactor sea despreciable. En cambio, la corrosión térmica aparece interesante por su aplicación en un tratamiento de descontaminación, como se verá más adelante.

¹⁷ La radiación gamma consiste en fotones de alta energía (por encima del espectro de los rayos X).

La irradiación neutrónica, por su parte, produce desplazamientos en los átomos de C, que se situarán en posiciones intersticiales. Algunos de ellos serán el origen del ^{14}C . La desaparición del C de su lugar en la malla hexagonal origina lagunas, lo cual se añade al conjunto de causas del aumento de la porosidad durante la estancia del grafito en el reactor.

3.1.3. EVOLUCIÓN DEL GRAFITO NUCLEAR EN TEMPERATURA. CORROSIÓN TÉRMICA

En el momento de su fabricación, el grafito nuclear recibía tratamientos de aumentación de la temperatura, que tenían por efecto alisar su estructura; en efecto, las capas de grafeno se alinean y las UEB aumentan su tamaño en resultados de largos recocidos (véase Anexo A). El grafito policristalino así preparado presenta propiedades mecánicas mejoradas y homogéneas, además de que su porosidad ha disminuido con respecto al grafito no tratado.

La Figura 5 muestra los cambios progresivos en el ordenamiento de largo alcance del grafito, debidos a la temperatura.

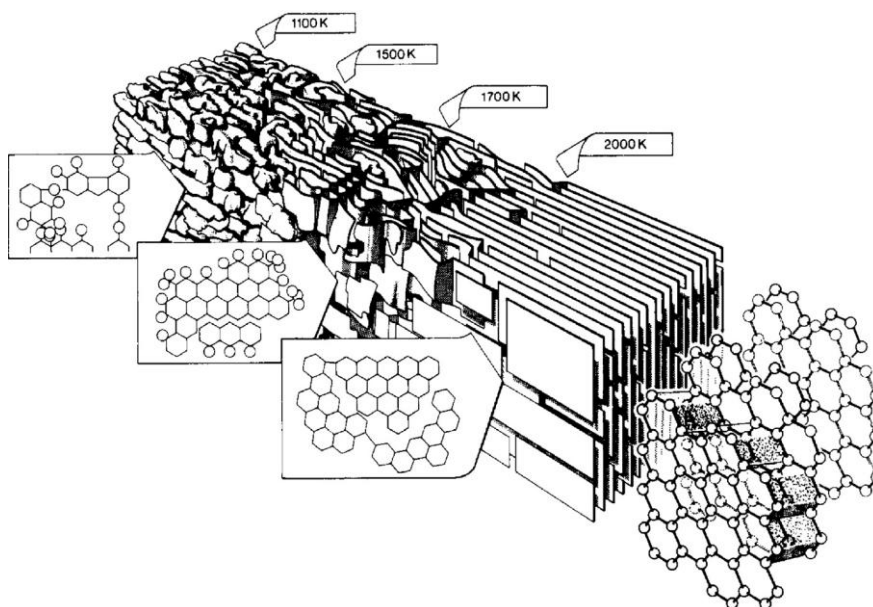
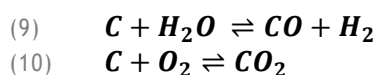
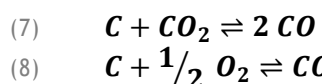


FIGURA 5. CAMBIOS ESTRUCTURALES DURANTE LOS TRATAMIENTOS TÉRMICOS DEL GRAFITO NUCLEAR [16].

Por otra parte, a alta temperatura el grafito es susceptible de reaccionar químicamente con su entorno; especialmente su gasificación es un fenómeno importante si se encuentra en contacto con un medio corrosivo. Se habla así pues de oxidación térmica. Ésta se produce principalmente por los mecanismos que se muestran en las ecuaciones 7 a 10.



Mientras que el CO_2 es un problema mayor en el interior de los reactores UNGG, debido a la oxidación radiolítica, ésta no es la especie que contribuye mayoritariamente a la oxidación térmica. En ausencia de irradiación, la reacción endotérmica de formación de CO a partir del CO_2 de refrigeración (Ecuación 7) es despreciable debido a la elevada energía de activación de

la reacción. El agua no reacciona significativamente con el grafito más que a partir de 800°C (Ecuación 9); es el O₂ quien muestra una influencia mayor cara a la oxidación (Ecuaciones 8 y 10). Se comprueba pues que a las temperaturas de funcionamiento en reactor no hay efectos debidos a la oxidación puramente térmica. Se han identificado varios regímenes de oxidación, puesto que los mecanismos predominantes difieren con la temperatura. En la Dirección de Estudios Nucleares del CEA se realizó un estudio termogravimétrico [17] que diferenciaba tres regímenes de oxidación, siempre en concordancia con la bibliografía existente al respecto [18]. Así, para el grafito recocido en contacto con gases oxidantes (aire seco, gas inerte húmedo...), se encuentra:

- **Régimen químico:** a baja temperatura, la velocidad de oxidación es débil. Ésta varía ampliamente en función del contenido en impurezas, puesto que actúan como catalizadores de la reacción. La oxidación se da únicamente en la superficie, y a una velocidad constante.
- **Régimen difusivo:** La apertura de los poros con la temperatura facilita el acceso de los gases al interior. La velocidad de reacción crece exponencialmente con la temperatura. El mecanismo químico ya se encuentra lo suficientemente favorecido, en este caso son los coeficientes de difusión en el grafito los que controlan la reacción. La tasa de oxidación es proporcional al burn-off¹⁸.
- **Régimen capa límite:** La reacción química es virulenta en la superficie, de modo que la reacción en los canales internos de la matriz es inapreciable. La superficie externa se consume, y por tanto disminuye. Debido a esto, y al hecho de que las fronteras de grano se unen a altas temperaturas, la tasa de oxidación decrece con el burn-off.

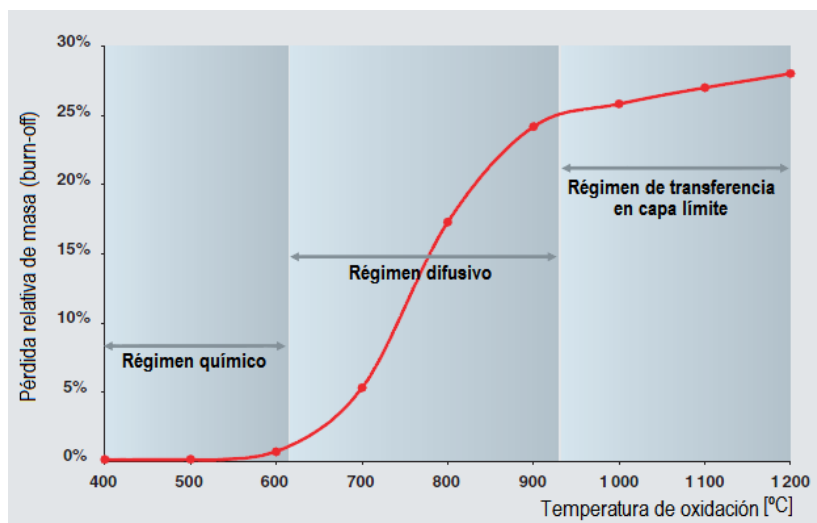


FIGURA 6. CINÉTICA DE OXIDACIÓN DE UN GRAFITO ANALIZADO POR TERMOGRAVIMETRÍA, TRAS 4h DE CALENTAMIENTO EN CONTACTO CON AIRE SECO, EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA DE OXIDACIÓN¹⁹. [17]

¹⁸ Pérdida de masa por volatilización.

¹⁹ Las temperaturas mostradas en Figura 6 corresponden a una variedad de grafito, y a una atmósfera gaseosa determinadas. De ahí que las horquillas de temperatura delimitando los regímenes de oxidación deban considerarse como puramente indicativos.

3.2. ESTADO DEL ARTE: COMPORTAMIENTO DEL TRITIO EN EL GRAFITO

Hasta el momento, las investigaciones que tienen como fin la identificación de los parámetros influyentes sobre la movilidad del tritio en el grafito, se han hecho en condiciones muy diferentes. El grafito estudiado tiene orígenes y composiciones diversos, en función de la elección de cada trabajo. Se sigue la evolución del contenido en isótopos del hidrógeno, en condiciones de calentamiento y de posterior mantenimiento a temperatura constante (recocidos), pudiendo ser la atmósfera en los hornos de tres tipos diferentes: vacío, gas inerte (N_2 , Ar) o ligeramente oxidante. Las condiciones más estudiadas son las dos primeras, existiendo muy pocos trabajos de investigación que pongan en contacto el grafito con un gas que contiene una pequeña cantidad de oxígeno, como es el caso del gas de refrigeración de los UNGG (composición en Tabla 2). Los trabajos que se llevan a cabo actualmente en el IPNL se centran, de hecho, en estudiar los recocidos en atmósfera oxidante: gas inerte con pequeñas dosis de vapor de agua. Igualmente, se realizan ensayos con gas de refrigeración, en este caso con el objetivo de comprender el comportamiento del tritio en el reactor. También se realiza una parte de la investigación bajo atmósfera inerte.

TABLA 2. COMPOSICIÓN REPRESENTATIVA DEL GAS DE REFRIGERACIÓN UNGG (BASE SECA)

| Especie | Concentración v/v |
|-----------------|-------------------|
| CO ₂ | 97,43% |
| CO | 2,50% |
| CH ₄ | 500 ppm |
| O ₂ | 100 ppm |
| H ₂ | 100 ppm |

En cuanto a la elaboración de las muestras, se utilizan diversos procedimientos para introducir el tritio en ellas. Generalmente se implantan iones de isótopos del hidrógeno, en forma de D⁺ o T⁺, o bien se la somete a una atmósfera de gas H₂ para medir la caída de presión a volumen constante, que atestigüe la absorción del hidrógeno. Éste último es el caso del trabajo de *H. Atsumi et al.* Sus estudios han permitido proponer los mecanismos de desplazamiento de este elemento en muestras de grafito de diferentes tipos, en principio con el objetivo de utilizar estos resultados en el desarrollo de los reactores de fusión. No obstante, estos trabajos proporcionan pistas sobre los tratamientos térmicos a utilizar sobre los grafitos nucleares residuales de los reactores de fisión, ya que las condiciones estudiadas muestran algunas similitudes. Además, estos investigadores han desarrollado un modelo que describe los procesos de transferencia del hidrógeno en el seno del grafito. Se trata, en la mayor parte de los casos, de fenómenos de absorción, pero se puede comprender que los mismos procesos se dan en sentido inverso (desorción, liberación del gas), que es realmente la dirección de interés en este proyecto.

3.2.1. LA INVESTIGACIÓN EN DESCONTAMINACIÓN: MECANISMOS DE MIGRACIÓN Y VARIABLES DE INTERÉS

EL TRABAJO DE H. ATSUMI

H. Atsumi et al. se plantean la cuestión: ¿cómo migra el hidrógeno en el grafito?. Estos investigadores han publicado varios trabajos al respecto, el más reciente de los cuales calcula coeficientes de difusión. En sus estudios ([2], [19], [20]) se identifican tres caminos de transporte, llamados Path 1, Path 2 y Path 3 en experimentos de absorción-desorción de hidrógeno, o sus isótopos, en grafito.

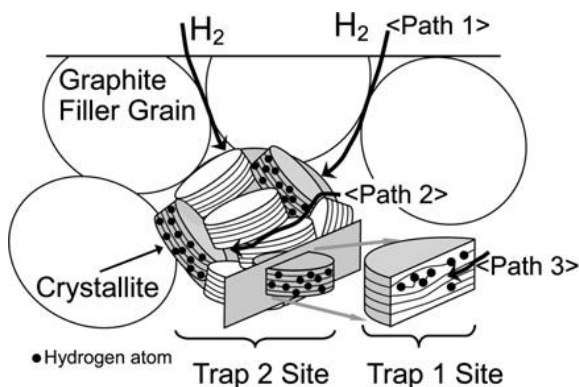
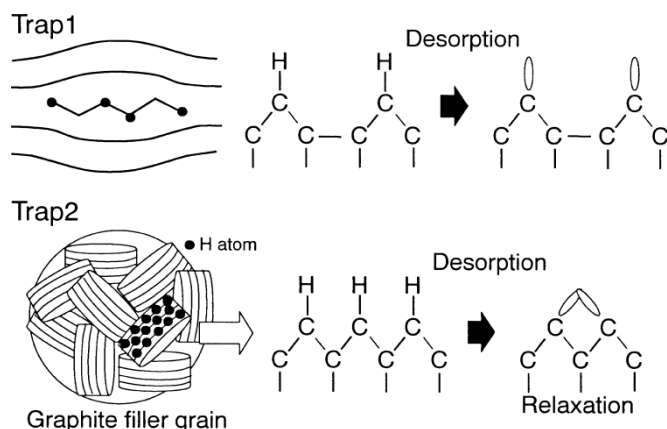


FIGURA 7. LUGARES DE RETENCIÓN DEL HIDRÓGENO EN EL GRAFITO ISÓTROPICO IRRADIADO, Y CAMINOS DE DIFUSIÓN, PROPUESTOS POR H. ATSUMI ET AL [2].

Según los autores, y como se muestra en la Figura 7 y Figura 8, el hidrógeno molecular pasa a través de los poros del material (Path 1), y seguidamente se desplaza hacia el interior de los granos donde se fija más fuertemente (Path 2) tras haberse disociado en la forma atómica. El tamaño de los monocristales y especialmente su superficie axial es el parámetro determinante de la retención del hidrógeno en este nivel, puesto que la mayor parte queda atrapado allí. Estos lugares se llaman Trap 2. El mecanismo de migración que le permite insertarse entre los planos grafenos (Path 3, y Trap 1 los lugares de fijación) es minoritario ya que se trata de un mecanismo que solamente tiene lugar entre los átomos que se liberan de los Trap 2. Cuanto mayor es la cantidad de hidrógeno anclada en la superficie de los monocristales, mayor es el gradiente entre el interior y el exterior y esto favorece su migración hacia los Trap 1. En cuanto al desplazamiento inverso, el hidrógeno atrapado en los Trap 1 es difícil de movilizar hacia el exterior en la medida en la que depende del número de Trap 2 libres. La migración Path 2 a lo largo de la superficie de los monocristales parece estar controlada por un fenómeno de difusión. Este proceso es más lento que la difusión a través de los poros, que constituye el Path 1, por lo que se convierte en la etapa controlante.

FIGURA 8. ESQUEMA ILUSTRATIVO DEL MODELO DE FIJACIÓN DEL HIDRÓGENO EN EL GRAFITO PROPUESTO POR H. ATSUMI ET AL. [21].



Por otra parte, la disponibilidad de los sitios de fijación influye en la capacidad de retención: Los estudios de *H. Atsumi et al.* [22] sobre la absorción de hidrógeno en forma gaseosa, muestran que las tasas de retención (cociente atómico H/C), así como las velocidades de absorción (\mathcal{D}/r^2) son altamente dependientes del estado de la matriz. Así, se observa una diferencia de un factor 12 sobre la retención en muestras de grafito isótropo de diferentes orígenes. Ante una misma presión inicial de gas, el número de sitios disponibles para fijar el hidrógeno es el factor determinante. Sobre esta disponibilidad influyen dos factores: por una parte, el contacto previo del grafito con una atmósfera oxigenada hace disminuir el número de lugares de fijación, sobre todo los situados en la superficie de los poros ya que éstos se recombinan o atrapan el oxígeno atómico en su lugar [22]. Esto provoca una saturación más rápida de los Trap 2, y con ello un aumento de la movilidad del hidrógeno, al no encontrar impedimentos en su recorrido.

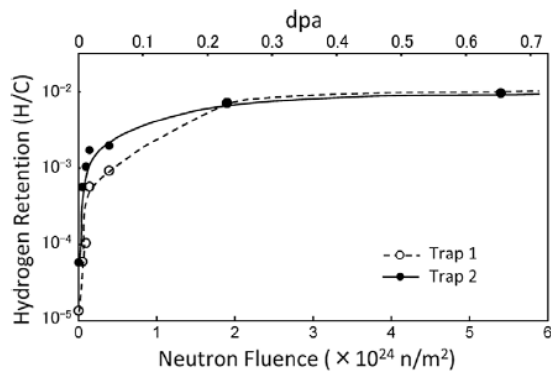
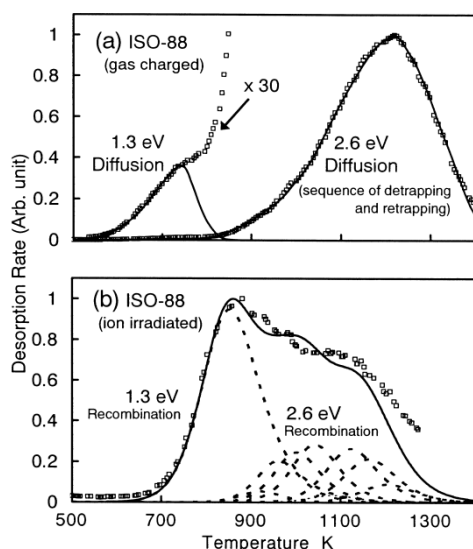


FIGURA 9. RETENCIÓN DEL HIDRÓGENO ATÓMICO EN LOS LUGARES PATH 2, EN FUNCIÓN DE LA FLUENCIA NEUTRÓNICA [23]

Por otra parte, existe el efecto de la irradiación sobre las muestras de grafito, el cual no se manifiesta de manera homogénea: a fluencias [neutrones/m²] crecientes, la retención aumenta drásticamente en las Trap 1 y Trap 2; este efecto se muestra en Figura 9 y se explica por la creación de bucles de dislocaciones en las fronteras de los monocristales, con la capacidad de retener las impurezas; son carbonos que ofrecen orbitales no ocupados para enlace. Sin embargo, una vez se sobrepasa un cierto límite de irradiación, la retención se estanca. Esto es debido a la saturación de las Trap 2, al disminuir el tamaño de los monocristales (y por tanto el número de sitios de fijación). En efecto, los apilamientos de grafeno sufren una contracción en la dirección del eje a, y una expansión del plano c bajo la acción de la radiación (Figura 4, página 12) [20].

Los trabajos descritos hasta el momento versan sobre el hidrógeno absorbido a partir de H₂ gaseoso; *H. Atsumi* y *K. Tauchi* explican en [21] que, sin embargo, el comportamiento de este elemento en el seno del carbono difiere ligeramente si éste se encuentra presente debido a la implantación iónica. Este estudio se centra en los picos de desorción de D₂ en diversos tipos de grafito isótropo, medidos por Espectrometría de Desorción térmica (TDS). Para las representaciones de las tasas de retención de hidrógeno gaseoso absorbido, en función de la temperatura, mostradas en Figura 10-a, se observan dos picos que se corresponden bien con procesos de difusión. El primero (energía de activación 1,3 eV) se da a baja temperatura y representa la liberación del gas retenido en la superficie de los poros. El segundo pico (2,6 eV) identifica la desorción controlada por la difusión del hidrógeno a lo largo del apilamiento de monocristales (descrito como secuencias de fijación-recombinación). Este mecanismo corresponde, en otros términos, a la liberación del gas mayoritariamente atrapado en los Trap 2. En cambio, la liberación que se midió sobre una muestra del mismo tipo de grafito, esta vez implantada en deuterio (Figura 10-b) también tiene lugar desde la superficie de los poros, y a mayor temperatura la de los monocristales,

pero en este caso se observan varios picos de desorción. Este hecho indica un desorden a nivel nanoestructural, puesto que aparece un espectro de energías de activación alrededor de 2,6 eV que es debido a la variación de las energías de activación para el proceso disociación-recombinación entre el hidrógeno y el carbono. Al tener la irradiación una influencia sobre la estructura del grafito, la distribución de estos picos difiere además para fluencias, energías y temperaturas de implantación distintas.



Conviene matizar que para el grafito utilizado en [21], aunque se muestran normalizados en el gráfico, los valores absolutos de retención son diferentes para el deuterio absorbido y el deuterio implantado (respectivamente 0,0003 y 0,3 D/C atómico).

FIGURA 10. ESPECTROS TDS DEL GRAFITO NUCLEAR ISÓTROPICO ISO 88 (a) CARGADO CON D_2 A $700^\circ C$ DURANTE 5h A 60kPa, (b) IMPLANTADO EN IONES D_2^+ DE 20 keV A TEMPERATURA AMBIENTE, Y UNA FLUENCIA DE $5 \cdot 10^{18}$ iones/cm² [21].

EL TRABAJO DE D. VULPIUS

D. Vulpius et al. obtienen resultados complementarios en su publicación, en la cual se han extraído muestras de grafito moderador irradiado, proveniente de los reactores que se describen en la Tabla 3 [16]. Éstas presentan diferentes grados de desgaste debido a la acción simultánea de la radiación, el gas de reactor y la temperatura. Para los reactores que indujeron una fluencia neutrónica elevada sobre el grafito (reactores comerciales Oldbury 2 y SLA2), la liberación es más lenta en comparación con el reactor experimental Merlin, que operó en condiciones más suaves. Esta diferencia se puede explicar por la aparición de enlaces libres en el carbono, causados por la irradiación, y que impiden a las especies contaminantes difundir fácilmente, puesto que las probabilidades de combinarse con un carbono a lo largo de su recorrido han aumentado.

TABLA 3. CARACTERÍSTICAS DE LOS REACTORES GRAFITO-GAS ESTUDIADAS POR *D. VULPIUS ET AL.*

| | Merlin | Oldbury 2 | SLA2 |
|-------------------------------|-----------------------------------|-----------------|-----------------|
| Tipo | Reactor experimental tipo piscina | MAGNOX | UNGG |
| Temperatura de funcionamiento | Ambiente | 250-400°C | 250-400°C |
| Gas en contacto con el C | Aire | CO ₂ | CO ₂ |

En el estudio de *D. Vulpius et al.*, una muestra originaria del reactor de Saint-Laurent A2 (SLA2) fue sometida a un recocido en atmósfera ligeramente oxidante, con el fin de observar el efecto de la corrosión sobre la movilidad del tritio y del ¹⁴C. Los resultados muestran una liberación diferida en el tiempo: a partir de 7h de calentamiento, el tritio abandona el grafito rápidamente (ver Tabla 4) y los investigadores identifican que lo hace en forma de agua tritiada (HTO). El tritio se ha combinado pues con el oxígeno del agua para escapar de la matriz grafitica.

TABLA 4. RESUMEN DE LAS CONDICIONES DE LAS EXPERIENCIAS DE D. VULPIUS ET AL., Y RESULTADOS.

| | Merlin | Merlin | Oldbury 2 | SLA2 | SLA2 |
|-------------------------------|------------------------------------|----------|----------------|----------|--|
| Temperatura [°C] | 1000 | | 1100 | | 1300 |
| Atmósfera | Ar + H ₂ O (1,6 kPa) | | N ₂ | | N ₂ + O ₂ (1400 ppm) |
| Duración [h] | 10 | 12 | 11 | 11 | 10,5 |
| Liberación ³ H [%] | 92,9 | 50 | 2,5 | 14 | 65 |
| Pérdida de masa grafito [%] | 3,68 | 0,2* | 0,14 | 0,45* | 0,91 |
| Progresión del tipo | No estudiada | Difusión | Difusión | Difusión | Difusión, seguidamente oxidación y desorción |

* Pérdidas de masa medidas tras 20h de recocido

Por otra parte, los diferentes comportamientos de los radioisótopos observados entre los reactores comerciales Oldbury 2 y SLA2 se pueden explicar por diferencias en la distribución de las impurezas en el seno de los grafitos. En efecto, una nota técnica del CEA que versa sobre la formación del tritio en los reactores nucleares UNGG [24] sugiere que las grandes diferencias en términos de cantidad de tritio presente en los silos de diversas centrales francesas, se pueden deber a una heterogeneidad de la distribución del litio impureza. Además, los autores del informe indican que el tiempo y las condiciones de almacenamiento temporal del grafito residual podrían influir igualmente en los resultados.

3.2.2. ELECCIÓN DE DEUTERIO PARA SIMULAR EL TRITIO

La investigación sobre los mecanismos de migración del hidrógeno en un medio carbonado se viene realizando desde la década de 1980. En la mayor parte de los casos, se implanta hidrógeno en forma de D, no encontrándose una diferencia sustancial con el isótopo objeto de estudio, es decir el tritio. La comparación de los trabajos de la época, realizada en el estudio de J. Sawicki et al., deja ver algunas coincidencias:

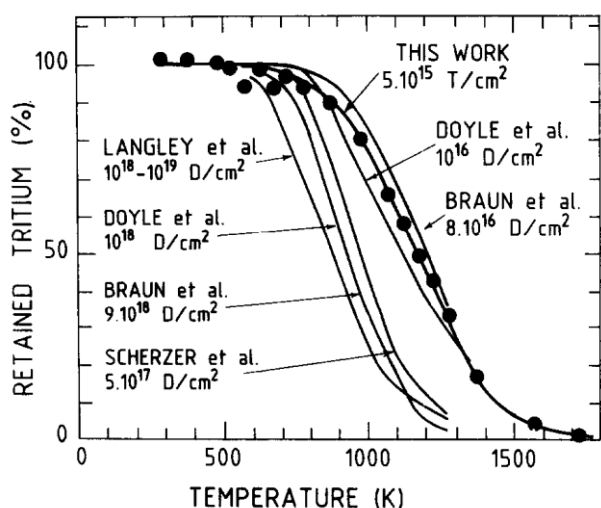


FIGURA 11. LIBERACIÓN DE LOS ISÓTOPOS DEL HIDRÓGENO EN RECOCIDOS DE MUESTRAS DE GRAFITO ISÓTROP, HOPG²⁰ Y POPYREX²¹ IMPLANTADAS A DIFERENTES FLUENCIAS, EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA DE RECOCIDO.

La liberación en temperatura de tritio implantado a 40 keV en grafito isótopo es similar a la del deuterio irradiado en condiciones bien diferentes en cuanto a desgaste y recocido (Tabla 5); en otras experiencias, con fluencias de implantación más elevadas, las

²⁰ Highly Oriented Pyrolytic Graphite, Grafito pirolítico Altamente Orientado.

²¹ Grafito flexible, anisótopo, muy puro.

curvas de retención se desplazan hacia temperaturas más bajas. La pendiente de todas ellas permanece prácticamente igual en todos los casos. En general, los estudios de este tipo convergen en sus predicciones: a partir de 700°C (970 K) el deuterio empieza a movilizarse, y la liberación es total para temperaturas entre 1100°C y 1300°C [20] [25]. Según *Sawicki et al.*, este hecho confirma la poca o nula influencia isotópica en los resultados.

TABLA 5. CARACTERÍSTICAS DE ALGUNAS DE LAS EXPERIENCIAS MOSTRADAS EN FIGURA 11.

| Autor | Fluencia [iones/cm ²] | Energía de implantación [keV] | Tiempo de recocido [min] | Naturaleza del grafito |
|---------|--------------------------------------|----------------------------------|-----------------------------|---------------------------|
| Sawicki | 5·10 ¹⁵ | 40 | 10 | Isótropo |
| Doyle | 10 ¹⁶ | 1,5 | 5 | Anisótropo |
| Braun | 8·10 ¹⁶ | 20 | 10 | Papyrex |

En cuanto a la movilidad en el interior del carbono, hay varios indicios que llevan a pensar que los dos isótopos tienen un comportamiento idéntico. Las energías de activación para la difusión aparente del hidrógeno bajo las formas H₂ y D₂ son de 153 kJ/mol et 158 kJ/mol respectivamente [22]. Se puede concluir que el diferente número de neutrones en el hidrógeno no genera grandes diferencias en términos de interacción con la matriz. El proceso de desorción está menos favorecido, pero muestra la misma tendencia: se han calculado energías de activación de 251 kJ/mol et 270 kJ/mol para D₂ y T₂.

3.3. CONCLUSIONES

Tras esta revisión de la composición de los grafitos y del funcionamiento de los reactores UNGG se puede concluir que el grafito utilizado en las instalaciones nucleares es un material complejo, y que éste estuvo sometido a condiciones tan exigentes como heterogéneas. Aunque todos los residuos que representan están inventariados e incluso se estiman cifras de radiactividad para algunos [10], lo que se viene de afirmar tiene implicaciones en la investigación que se lleva actualmente sobre el comportamiento del grafito nuclear; esto es, existe una cierta incertidumbre en cuanto a la reproducibilidad de los resultados obtenidos. En otras palabras, dado que la naturaleza del grafito contaminado es diferente en cada caso, la respuesta a los tratamientos de descontaminación no será exactamente la misma [16].

La comparación de los datos experimentales, debe siempre tener en cuenta factores como el origen de las muestras, su tasa de irradiación, la duración del funcionamiento dentro del reactor e incluso de las condiciones y el tiempo de almacenamiento tras la parada definitiva. Un escenario tan complejo como éste deberá llevar a los investigadores a adoptar el principio de precaución en sus predicciones, y en última instancia, a la adopción de procesos conservadores de descontaminación. Una ilustración de lo que se acaba de mencionar es el considerar que los residuos grafiticos tienen una actividad específica del orden de los de Bugey²² [3], estimada del orden de los MBq/g.

En cuanto al tritio contaminante, el estudio de su comportamiento en condiciones de almacenamiento temporal del grafito, y en la fase de explotación del depósito definitivo de residuos (temperaturas suaves, atmósferas húmedas y oxigenadas) está motivado por la

²² La central de Bugey es la más reciente. Las condiciones en el reactor eran las más duras : la presión de CO₂ y la fluencia neutrónica son las mayores de todo el parque UNGG.

posibilidad de que éste realice un intercambio isotópico con el agua y por tanto sea liberado al ambiente, antes incluso de que se le realice un tratamiento de depuración. En términos de descontaminación, se intenta conseguir la liberación simultánea del ^3H y de otros radioisótopos, como el ^{14}C , mediante un tratamiento térmico. En este sentido, *D. Vulpius et al* [16] proponen un procedimiento en dos fases, de forma que se alternan los tratamientos en diferentes atmósferas, lo que permite maximizar la liberación de estos dos isótopos, y que evita a la vez gasificar un porcentaje importante de la masa de grafito²³. Además, un tratamiento de calentamiento a alta temperatura sería una buena solución de cara al depósito definitivo del grafito residual. En efecto, el ^{14}C intersticial se recolocaría para integrar la malla carbonada (ver Figura 5) y por tanto quedaría inmovilizado.

²³ La pérdida de masa es consecuencia de la oxidación masiva del grafito; dicho de otra manera, a altas temperaturas la matriz empieza a quemarse. Ningún tratamiento de descontaminación que vaya a generalizarse podrá conllevar pérdidas de masa mayores del 10%.

4. LA INVESTIGACIÓN EN EL IPNL. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El presente apartado tiene como objetivo exponer las condiciones en las que se ha trabajado, desde el inicio hasta el momento actual, en la línea de investigación abierta en el IPNL. Se presentarán asimismo los métodos empleados para obtener datos de las muestras, y se justificará su utilidad. La forma general de proceder se muestra en el esquema de la Figura 12. En él se diferencia una etapa previa de preparación de las muestras, que tienen dos orígenes distintos, y que deben ser pretratadas antes de simular la presencia de tritio, mediante implantación iónica en deuterio. Una vez listas, sobre algunas de ellas se realizan recocidos bajo diferentes atmósferas y condiciones de operación; otras se guardan sin recocer y por ello se denominan "muestras RI" (recién implantadas). Tras los recocidos, se realiza un análisis óptico de la superficie y seguidamente se analiza el contenido en deuterio mediante NRA (análisis por reacción nuclear). En función del tipo de muestra, algunas volverán a ser recocidas y de nuevo se comprobará su la cantidad de deuterio en su interior. Las muestras RI son analizadas varias veces, al representar un patrón cada vez que se realiza una tanda de análisis NRA. Todos los resultados obtenidos se tratan para obtener información interpretable; la utilización del software de simulación SRIM es de gran utilidad.

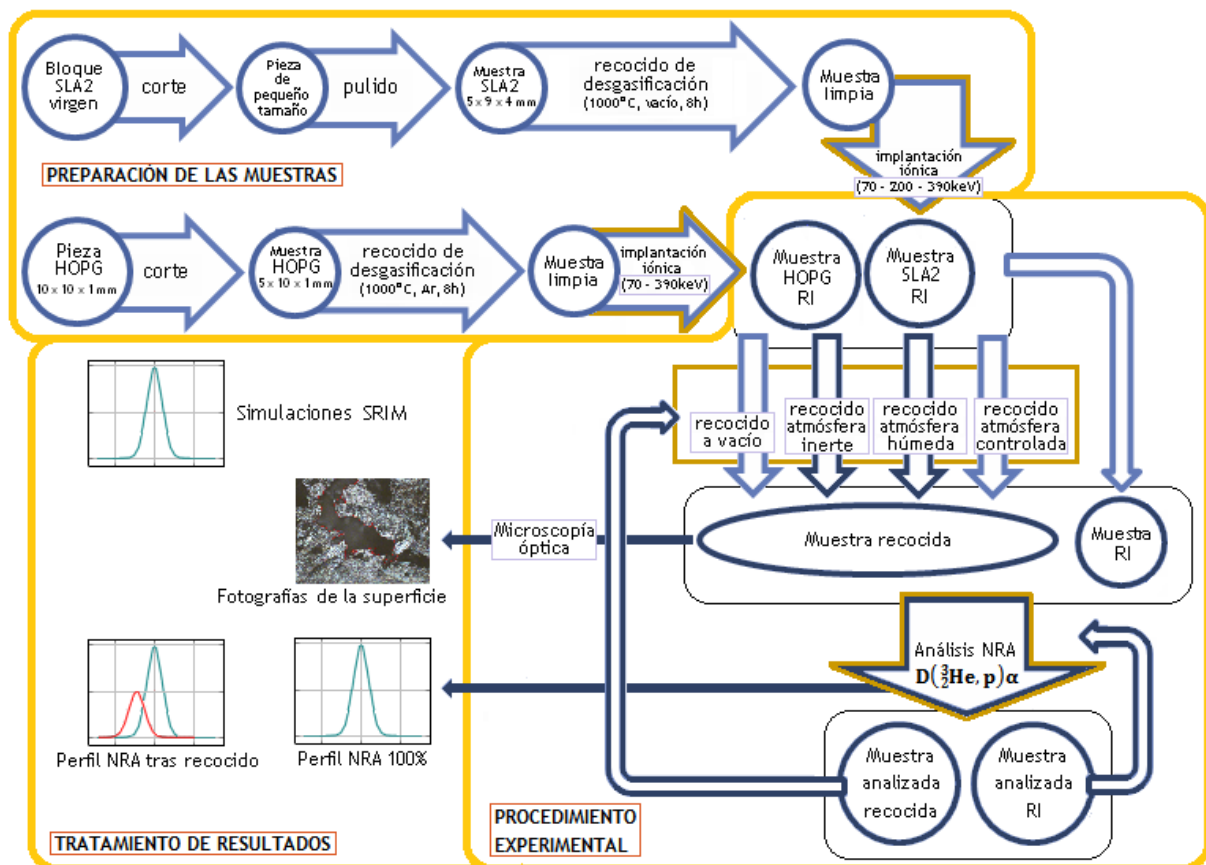


FIGURA 12. ESQUEMA DEL PROCEDIMIENTO SEGUIDO PARA ESTUDIAR LA MOVILIDAD DEL DEUTERIO EN GRAFITO NUCLEAR.

4.1. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

4.1.1. CONDICIONES DE IMPLANTACIÓN

El tritio presente en el grafito moderador tiene su origen en las reacciones nucleares presentadas en la página 3; dicho de otra manera, es el producto de impurezas localizadas aleatoriamente, que han recibido el bombardeo neutrónico. Cuando se produce la irradiación, los productos de la reacción salen disparados, al crearse con una determinada energía cinética, y finalmente se depositan en forma de especies intersticiales en la malla carbonada. Eventualmente, podrían unirse químicamente a los carbonos. En el caso del tritio esto se traduciría en enlaces CT. La localización del tritio generado en el seno del grafito moderador no es del todo conocida. Se estima que está presente en una cantidad en torno a 0,01 ppm; aunque con amplias variaciones en función del reactor de procedencia.

Con el fin de simular su comportamiento, en el IPNL se eligió la implantación iónica del deuterio como procedimiento para preparar las muestras gráficas que serán estudiadas. Se prepararon pequeños bloques tetraédricos de un grafito nuclear no irradiado (por ello llamado “virgen”), proveniente del vaciado de una camisa en grafito utilizada en el reactor de Saint-Laurent A2 (grafito SLA2). El procedimiento de corte, preparación e implantación se explica con detalle en [26]. Como se ha señalado anteriormente, el comportamiento físico-químico del deuterio debe considerarse equivalente al de su isótopo más pesado, el tritio.

La implantación iónica tiene como efecto la introducción de los átomos en el interior de una muestra sólida, formando un perfil de concentración gaussiano frente a la profundidad. La localización del máximo del pico, llamada Recorrido medio ó R_p , varía con la energía de los iones implantados. Es sencillo imaginar que cuanto mayor energía cinética se les otorga a los iones que se van a implantar, mayor será la profundidad que éstos alcanzarán dentro del sólido. Los perfiles de implantación se estiman por simulación con SRIM²⁴. Con el fin de reconocer el efecto de la proximidad de la superficie sobre la liberación de deuterio, se realizaron las implantaciones a tres energías diferentes, mostradas en Figura 13. Las energías de 70 y 390 keV son respectivamente las energías de implantación mínima y máxima posibles para el implantador iónico del IPNL.

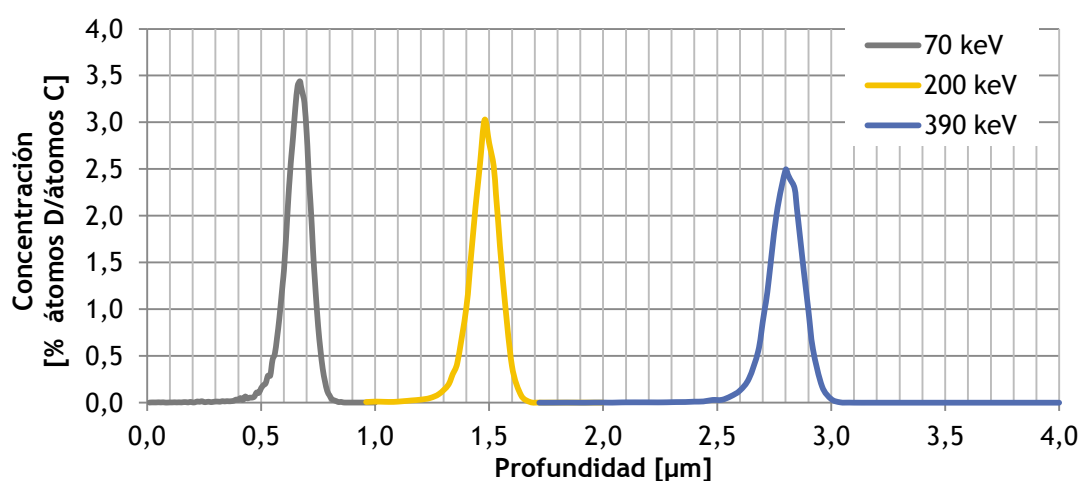


FIGURA 13. PERFILES DE IMPLANTACIÓN EN IONES DEUTERIO DENTRO DE GRAFITO DE DENSIDAD 2,2 g/cm³, UTILIZANDO UNA FLUENCIA DE 5·10¹⁶ iones/cm³.

²⁴ *Stopping and Range of Ions in Matter* (véase a continuación el apartado *Simulación de las implantaciones mediante SRIM*).

La fluencia de implantación [iones/cm²] escogida respeta el límite de detección de la técnica de análisis por reacciones nucleares, utilizada en los análisis (ver Anexo B *Análisis por reacciones nucleares*). Asimismo, teniendo en cuenta que este trabajo no busca estudiar la influencia de la irradiación sobre la movilidad del deuterio, se intentó minimizar el daño ejercido a las muestras de grafito debido al bombardeo iónico. Según SRIM, en todas las implantaciones que se hicieron el daño estructural es de 0,3 dpa²⁵ en el punto de máxima generación de defectos. Éste es un valor claramente inferior al calculado para el grafito retirado del reactor al final de su vida. En particular, el desgaste infligido sobre el grafito de la central de Saint-Laurent A2 está en torno a 2,6 dpa. Así pues, una fluencia más elevada habría causado un mayor daño estructural, mientras que en el caso de utilizar una fluencia más pequeña se corre el riesgo de implantar por debajo del límite de detección de la NRA. En consecuencia, la fluencia de irradiación elegida con estos criterios fue de 5·10¹⁶ iones/cm².

Dado que para cada energía de implantación se tiene un R_p correspondiente, y que no es posible verificar la completa certitud de los R_p que propone SRIM, en lo sucesivo se nombrarán las series de implantaciones según su energía de implantación; dicho de otro modo, se hablará de muestras implantadas a 70, 200 ó 390 keV, en lugar de referirlas a su profundidad de implantación teórica. La Tabla 6 sintetiza las principales características de cada una de las series.

TABLA 6. PRINCIPALES CARACTERÍSTICAS DE LOS PERFILES DE IMPLANTACIÓN EN DEUTERIO.

| Energía de implantación [keV] | 70 | 200 | 390 |
|-------------------------------|-------|-------|-------|
| R _p [μm] | 0,670 | 1,480 | 2,800 |
| Concentración máxima [% at.] | 3,44 | 3,02 | 2,49 |
| FWHM [μm] | 0,117 | 0,140 | 0,180 |

4.1.2. SIMULACIÓN DE LAS IMPLANTACIONES MEDIANTE SRIM

En el momento de la implantación iónica, los iones D⁺ chocan con los átomos de carbono y van así poco a poco perdiendo energía cinética, hasta detenerse finalmente. Como se ha explicado anteriormente, ello resulta en un perfil simétrico que es asimilable a una gaussiana. En cambio, el perfil de daños infligidos al material sólido no lo es, debido a que el choque núcleo-núcleo que provoca el desplazamiento de los átomos de carbono sólo se produce eficazmente para un estrecho intervalo de energías de las partículas incidentes. Esto hace que, mientras los iones tienen una energía elevada, van frenándose predominantemente por interacciones con la nube electrónica del medio que atraviesan. A medida que los iones pierden energía hay más probabilidad de producir un desplazamiento eficaz (es decir, una dpa) y finalmente se alcanza un máximo de colisiones. Sobrepasado el punto máximo, la energía de los iones es demasiado pequeña para producir ningún desplazamiento, y el número de colisiones disminuye bruscamente. Existen modelos físicos para explicar esto y de hecho, se conoce la forma de calcular la probabilidad de las diferentes interacciones partícula-partícula, en función de la energía del proyectil. Ahora bien, en un haz de iones hay un gran número de partículas que son enviadas a la vez hacia la matriz sólida, y cada una experimenta un recorrido ligeramente diferente, dado que se trata de procesos no deterministas. ¿Cómo es posible cuantificar el daño infligido por la irradiación, o calcular el punto donde los iones se depositan definitivamente?

²⁵ dpa, desplazamientos por átomo; ver Glosario.

El software SRIM utiliza el código Monte Carlo²⁶ TRIM²⁷ con el fin de calcular las interacciones de los iones con la materia, sus trayectorias y los defectos engendrados en un material determinado. Los parámetros de entrada son la energía y la naturaleza del haz de iones incidente; en cuanto a la matriz, es necesario precisar la composición y la densidad. Los resultados de SRIM pueden mostrarse gráficamente a petición del usuario, lo que permite visualizar rápidamente la forma del perfil simulado. En nuestro caso, se ha utilizado para estimar la profundidad inicial de los depósitos de deuterio en nuestras muestras de grafito, así como los defectos creados cuando se realizó la implantación iónica en el implantador iónico 400 kV IMIO 400 del IPNL.

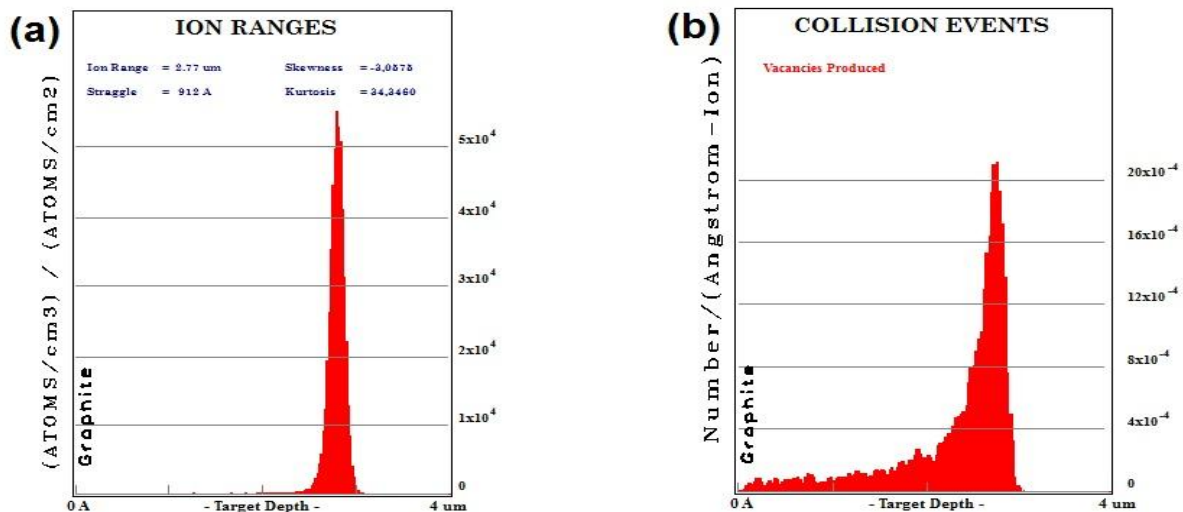


FIGURA 14. IMÁGENES OBTENIDAS CON SRIM, (a) DE UN PERFIL DE IMPLANTACIÓN EN DEUTERIO CON UNA ENERGÍA DE 390 keV EN UN GRAFITO DE DENSIDAD 2,2 g/cm³; Y (b) DE LOS DEFECTOS CREADOS POR LA IMPLANTACIÓN. ES POSIBLE OBSERVAR EL Rp A 2,8 μm (a), Y EL PICO DE DEFECTOS DESPLAZADO ALGUNOS nm HACIA LA SUPERFICIE (b).

Nótese que las simulaciones SRIM no tienen en cuenta la fluencia de implantación (ϕ). En efecto, éste no es un parámetro de entrada y los resultados se muestran en unas unidades que no aparecen útiles para el análisis. Así pues, la concentración C de iones depositados en función de la profundidad se expresa normalmente en % atómico ó en ppm, mientras que habitualmente la unidad para expresar el número de defectos N_D es el dpa²⁸. Las conversiones a estas unidades se presentan a continuación, y tienen en cuenta ϕ :

$$(11) \quad C [\% \text{ atómico}] = 100 \frac{C_{\text{SRIM}} \cdot \phi \cdot M}{x \cdot \rho \cdot N_A} \quad (12) \quad C [\text{ppm}] = 10^4 \cdot C [\% \text{ atómico}]$$

$$(13) \quad N_D [\text{dpa}] = 10^8 \frac{N_{D,\text{SRIM}} \cdot \phi \cdot M}{x \cdot \rho \cdot N_A}$$

, donde C_{SRIM} es la concentración normalizada por SRIM en átomos·cm⁻³/átomos·cm⁻²; x es la fracción atómica de la matriz de implantación, M es su masa molar [g/mol], la fluencia ϕ se expresa en [iones/cm²], ρ es la densidad de la matriz [g/cm³] y N_A es el número de Avogadro, 6,022·10²³ [átomos/mol]. $N_{D,\text{SRIM}}$ es el número de defectos en las unidades propuestas por

²⁶ Los códigos Monte Carlo implementan ecuaciones que describen fenómenos aleatorios, como en el caso de las interacciones iones-materia. Mediante cálculos recurrentes crean su resultado en base a la estadística obtenida.

²⁷ *TRansport of Ions in Matter*.

²⁸ Ver Glosario.

SRIM, [$\text{defectos} \cdot \text{Å}^{-1} \cdot \text{ion}^{-1}$]. Es posible extraer los resultados calculados por SRIM en archivos .txt y tratarlos en una hoja de cálculo, para aplicarles el tratamiento deseado (cambio de unidades, creación de gráficos, ajustes matemáticos, etc).

En cuanto a nuestras simulaciones, se ha elegido una matriz de grafito (idealmente no poroso), por lo que $x=1$, $\rho=2,2 \text{ g/cm}^3$ y $M=12 \text{ g/mol}$. Para una fluencia de implantación de $5 \cdot 10^{16} \text{ iones/cm}^2$, resultan las siguientes concentraciones de iones ($C_{\text{máx}}$) y de defectos generados (N_D), con sus correspondientes localizaciones del máximo, para cada energía de implantación:

TABLA 7. CARACTERÍSTICAS DE LOS PERFILES CALCULADOS POR SRIM PARA IMPLANTACIONES EN IONES D^+ SOBRE GRAFITO DE DENSIDAD $2,2 \text{ g/cm}^3$, A DIFERENTES ENERGÍAS.

| Energía [keV] | Perfil de implantación | | Perfil de daños | |
|------------------|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------------|----------------|
| | R_p [μm] | $C_{\text{máx}}$ [% at.] | Máx.defectos [μm] | N_D [dpa] |
| 70 | 0,670 | 3,44 | 0,640 | 0,30 |
| 200 | 1,480 | 3,02 | 1,440 | 0,27 |
| 390 | 2,800 | 2,44 | 2,760 | 0,25 |

4.2. DISEÑO EXPERIMENTAL. DESCRIPCIÓN DE LAS VARIABLES ANALIZADAS

Puesto que el presente Proyecto se enmarca dentro de un trabajo más amplio, primeramente se presentará de forma breve la labor previa al comienzo de este PFC, en el marco de la tesis de Maël Le Guillou. Seguidamente, se detallará el procedimiento experimental utilizado y se precisarán las condiciones en las que se ha trabajado tras mi incorporación al estudio. En todo momento se siguió el mismo procedimiento experimental, es por ello que en el esquema que se muestra arriba se resaltan en color azul más oscuro las etapas en las que he participado.

4.2.1. EXPERIMENTOS REALIZADOS EN ETAPAS PREVIAS

El comportamiento térmico del tritio en el grafito nuclear es el objeto de la tesis de M. Le Guillou en el IPNL. Los resultados de sus estudios se presentarán próximamente. Su estudio incluye varios escenarios en los que el tritio podría ser movilizad, desde el momento de su creación en el reactor hasta la preparación de los bloques de grafito para su depósito definitivo. Esta última etapa incluirá un tratamiento térmico que permita liberar los radioisótopos más problemáticos, con la intención de disminuir los riesgos totales que entraña el almacenamiento a largo plazo de los residuos nucleares; o incluso con vistas a minimizar la cantidad de grafito nuclear que se destine al almacén definitivo, si gracias al tratamiento el grafito alcanza unos valores de radioactividad inferiores a los de la radiactividad natural.

Dado que el objetivo del estudio realizado en el IPNL es cuantificar la liberación del deuterio implantado a determinada temperatura, se programaron varias series recocidos en dispositivos experimentales. Se comprobó primeramente que el comportamiento del deuterio implantado depende únicamente de la duración total de los recocidos, y no del número de recocidos realizados en una misma muestra. Una vez excluido este efecto de distorsión, se realizaron sucesivos recocidos sobre las muestras.

Además de otros parámetros (tales como la duración del recocido, o la temperatura), debe preverse que el ambiente químico en contacto con las muestras que son tratadas tendrá un efecto sobre la estructura del grafito. Hasta el momento, los estudios inscritos en la tesis de M. Le Guillou se han centrado en tratamientos térmicos al vacío, o bien en atmósfera inerte (Ar, He) ó controlada (mezcla de gases simulando la corriente de refrigeración UNGG; composición en la Tabla 2). Salvo cuando se realizan recocidos a vacío, se hace pasar un flujo de gas por el horno, que se pone en contacto con la muestra a una velocidad suficiente como para poder considerar que cualquier liberación de gases a partir del grafito no estará limitada por la convección exterior.

Para los dos primeros tipos de atmósfera se realizaron recocidos desde 200°C hasta 1200°C, con recocidos de duración acumulada entre 4h y 336h. Se obtuvo que la naturaleza de la atmósfera no tenía ninguna influencia. Es decir, se produce una liberación idéntica de deuterio con independencia del gas en contacto a la hora del recocido, incluso en condiciones de vacío secundario (10^{-7} bar). Por otra parte, los recocidos realizados en atmósfera controlada se realizaron a temperaturas entre 500°C y 1000°C, con tiempos de recocido máximos de 48h. En las condiciones cercanas a las del reactor (temperaturas iguales o inferiores a 700°C) se ha comprobado que este tipo de atmósfera no tiene una influencia adicional en cuanto a liberación de deuterio, a la que se observa en el caso de las series de recocidos en atmósfera inerte o a vacío. En consecuencia, todos los experimentos realizados en esta franja de temperaturas se podrán realizar equivalentemente en cualquiera de las citadas atmósferas. Por encima de 900°C sin embargo, los resultados obtenidos tras los recocidos en atmósfera inerte no coinciden con los realizados con gas de refrigeración.

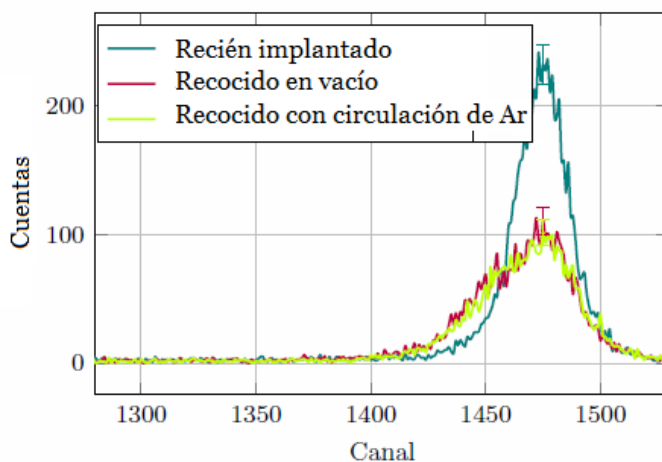


FIGURA 15. PERFILES NRA TRAS RECOCIDOS DE 4h A 800°C, COMPARADOS AL PERFIL DE IMPLANTACIÓN ORIGINAL "RI" A 390 keV [4].

4.2.2. ESTADO ACTUAL DEL ESTUDIO

El siguiente paso en el estudio del comportamiento térmico del deuterio, es establecer las cinéticas de liberación del deuterio y observar su dependencia frente a las variables tiempo, temperatura, y estado de la matriz grafitica. Además, el grafito es susceptible de ser atacado por una atmósfera oxidante, y este hecho conllevaría eventualmente a cambios estructurales, o en su caso, sobre la superficie.

Ante todo, la presente etapa de la investigación se centra en las posibilidades de descontaminación térmica, en atmósfera seca y húmeda. Con la vista puesta en compaginar la eliminación de ^3H con la del ^{14}C y el ^{36}Cl , los parámetros elegidos toman en cuenta las conclusiones aportadas por las investigaciones ya realizadas en este aspecto. En efecto, los estudios que se llevan a cabo acerca de la movilidad del ^{14}C y el ^{36}Cl identifican ciertas condiciones (temperatura, tiempo de tratamiento, carácter de la atmósfera de recocido) bajo las que es posible alcanzar una liberación aceptable de los contaminantes²⁹. Todo esto debe realizarse produciendo un mínimo desgaste de los bloques de grafito. Se busca pues encontrar las condiciones de recocido más suaves, con vistas a evitar su gasificación pero que permitan a la vez la descontaminación, optimizando las operaciones de manipulación y acondicionamiento, y por tanto la duración y coste del proceso. Se trabaja pues sobre las pistas de la descontaminación de otros isótopos, para planificar los experimentos de descontaminación en tritio; la única puntualización es que en la etapa experimental éste último se reemplaza por su isótopo no radiactivo, el deuterio (^2H).

Con el fin de estudiar los mecanismos de transporte de deuterio en el grafito en condiciones de descontaminación, se eligieron diferentes parámetros que pudieran influir en su comportamiento, y que serán estudiados.

1. Estado de la matriz grafitica: se valorará especialmente la influencia de la porosidad.
2. Localización del deuterio: mediante la variación de la profundidad de implantación.
3. Composición del gas en contacto con el grafito: efecto de una atmósfera corrosiva.
4. Tiempo de recocido: mínimo 30 min; como máximo se acumularon 336h de recocido.
5. Temperatura: desde 200°C hasta 1300°C.

La influencia de la naturaleza de la matriz será observada comparando los resultados de tratamientos sobre grafito nuclear virgen SLA2 y sobre muestras de HOPG de tamaño similar³⁰. Esta última variedad de grafito se utiliza, de hecho, como grafito modelo en el contexto investigador, puesto que se le supone un microestructura con orden de largo alcance muy similar al del grafito monocristalino. Es decir, es no poroso y los planos de grafeno están ordenados en una extensión apreciable.

Los efectos de la superficie y de la profundidad sobre el comportamiento térmico del deuterio implantado, serán observados mediante los recocidos de muestras implantadas hasta con tres profundidades diferentes, según el tipo de tratamiento previsto para cada serie. Como se muestra en el esquema de la Figura 12 las muestras de HOPG fueron implantadas en deuterio a 70 y a 390 keV, respectivamente. Por otra parte, tres series de muestras tipo SLA2 fueron cortadas, pulidas e implantadas a 70, 200 y 390 keV.

La elección de la atmósfera de recocido, junto con los parámetros temperatura y duración, se detallan a continuación.

²⁹ Algunas de estas conclusiones se obtuvieron en el IPNL, en la tesis de C. E. Vaudey [26] y la tesis de G. Silbermann [27].

³⁰ Las dimensiones tras la etapa de pulido de las muestras, son alrededor de 5 x 10 x 4 mm

4.3. TRATAMIENTOS TÉRMICOS

4.3.1. RECOCIDOS EN ATMÓSFERA INERTE

En la Tabla 8 se muestran los experimentos que se llevaron a cabo en atmósfera inerte³¹. Como se ha señalado, estos recocidos pueden realizarse indistintamente a vacío, utilizando un flujo de argón o uno de helio, por ello no se explicita el tipo de gas utilizado. Únicamente se mencionará que todos los recocidos realizados en el contexto de este PFC, presentados en cursiva en la tabla, se realizaron utilizando helio como gas.

TABLA 8. RECOCIDOS EN ATMÓSFERA INERTE. LAS CASILLAS RESALTADAS EN CURSIVA CORRESPONDEN A LOS RECOCIDOS QUE SE REALIZARON EN EL CONTEXTO DE ESTE PROYECTO.

| Duración total de recocido | Profundidad de implantación | 600 °C | 800 °C | 900 °C | 1000 °C | 1200 °C | 1300 °C |
|---|-----------------------------|-----------|-----------|--------|-----------|------------------|------------------|
| 0,5 h | 70 keV | SLA2+HOPG | SLA2+HOPG | SLA2 | SLA2 | - | - |
| | 200 keV | - | - | - | - | - | - |
| | 390 keV | - | - | - | - | - | - |
| 1h | 70 keV | SLA2+HOPG | SLA2+HOPG | SLA2 | SLA2+HOPG | <i>SLA2+HOPG</i> | <i>HOPG</i> |
| | 200 keV | SLA2 | SLA2 | - | SLA2 | <i>SLA2</i> | - |
| | 390 keV | SLA2+HOPG | SLA2+HOPG | - | SLA2+HOPG | <i>SLA2+HOPG</i> | <i>SLA2+HOPG</i> |
| 2h | 70 keV | SLA2 | SLA2 | SLA2 | SLA2 | - | - |
| | 200 keV | - | - | - | - | - | - |
| | 390 keV | - | - | - | - | - | - |
| 4h | 70 keV | SLA2+HOPG | SLA2+HOPG | SLA2 | SLA2+HOPG | SLA2+HOPG | - |
| | 200 keV | SLA2 | SLA2 | SLA2 | SLA2 | - | - |
| | 390 keV | SLA2+HOPG | SLA2+HOPG | SLA2 | SLA2+HOPG | SLA2+HOPG | - |
| 12h | 70 keV | SLA2+HOPG | SLA2+HOPG | SLA2 | HOPG | HOPG | - |
| | 200 keV | - | - | - | - | - | - |
| | 390 keV | - | SLA2 | SLA2 | SLA2 | - | - |
| 24h 48h 96h 192h | 70 keV | SLA2+HOPG | SLA2+HOPG | SLA2 | SLA2 | SLA2+HOPG | - |
| | 200 keV | SLA2 | SLA2 | SLA2 | SLA2 | - | - |
| | 390 keV | SLA2+HOPG | SLA2+HOPG | SLA2 | SLA2 | SLA2+HOPG | - |
| 288h | 70 keV | SLA2+HOPG | SLA2+HOPG | SLA2 | SLA2+HOPG | - | - |
| | 200 keV | SLA2 | SLA2 | SLA2 | SLA2 | - | - |
| | 390 keV | SLA2+HOPG | SLA2+HOPG | SLA2 | SLA2+HOPG | SLA2+HOPG | - |
| 336h | 70 keV | SLA2+HOPG | SLA2+HOPG | SLA2 | SLA2+HOPG | - | - |
| | 200 keV | - | - | - | - | - | - |
| | 390 keV | - | - | - | - | - | - |

La horquilla de temperaturas del estudio recorre en principio las temperaturas de 200 a 1200°C, empezando con un recocido de 4h de duración. Habiéndose identificado una etapa de liberación rápida en los primeros instantes del recocido, se consideró interesante programar recocidos más cortos (recocidos intermedios de 30 minutos, 1 hora ó 2 horas sobre muestras recientemente implantadas), con la intención de profundizar en el conocimiento de esta fase. Para este tipo de estudio se utilizó el horno ATG NEZTSCHE STA 449 F3 Jupiter, con un flujo de gas inerte (Helio calidad 6.0) de 200 mL/min. Las rampas de subida y bajada en temperatura se fijaron en 30°C/min. El equipamiento utilizado se describe en el Anexo D *Dispositivos de recocido*. Estas tandas de recocidos cortos habían sido ya realizadas hasta la temperatura de 1000°C, pero no por encima. Un total de ocho muestras fueron recocidas durante una hora, de las cuales cinco se calentaron a 1200°C y el resto a

³¹ No se incluyen las series de recocidos a 200°C y 500°C, por simplicidad. Bastará saber que a esas temperaturas se realizaron recocidos de hasta 336h de muestras SLA2 y HOPG implantadas a 70keV.

1300°C. La elección de esta última temperatura se hizo con la finalidad de comprobar si el aumento de temperatura compensa, en términos de liberación del gas, la reducción del tiempo de recocido de 4h a 1h.

Durante los recocidos, se realizó un seguimiento de la pérdida de masa mediante análisis termogravimétrico (ATG). La balanza del horno tiene una resolución del orden del microgramo, lo que equivale aproximadamente a una milésima parte del peso de las muestras. De esta manera, no se encontró ninguna pérdida de masa apreciable a ninguna de las temperaturas estudiadas.

En cada recocido se inducía, una vez introducida la muestra en la cámara del horno, un vacío del orden de 10^{-5} mbar, antes de introducir el flujo de helio y de comenzar a calentar, con el fin de asegurar que no quedara ninguna traza de gases exteriores - la humedad y el oxígeno residuales podrían afectar a los resultados.

4.3.2. RECOCIDOS EN ATMÓSFERA HÚMEDA

La purificación del grafito nuclear será tanto más completa cuanto más desestructurado se encuentre este material. En la búsqueda de un tratamiento térmico de descontaminación, estudios recientes muestran que una atmósfera ligeramente corrosiva en contacto con el grafito favorece la migración de los isótopos de interés ^{36}Cl y ^{14}C [26] [27]. Por lo que respecta a la liberación de tritio, se espera que exista un efecto parecido en estas condiciones. En función del grado de degradación de la matriz, el tritio tendrá mayor movilidad fundamentalmente debido al aumento de la porosidad. Además, el gas oxidante se introduce entre los canales abiertos y es capaz de combinarse con el carbono más superficial, disminuyendo así las posibilidades del tritio de quedar retenido (leer en el apartado 3.2.1, el trabajo de *H. Atsumi*). Finalmente, el tritio en contacto con el gas puede reaccionar formando los complejos formados en la superficie (Figura 16). No obstante, no debe buscarse la corrosión del grafito a toda costa, ya que ésta puede conllevar una combustión parcial de la matriz carbonada.

Los trabajos de investigación en descontaminación de ^{14}C y ^{36}Cl señalan que una atmósfera húmeda sería un buen compromiso entre la conveniencia de un medio corrosivo, y una mínima tasa de *burn-off* del grafito [16] , [27]. Por otra parte, otros trabajos sobre el tritio (Apartado 3.2.1, el trabajo de *D.Vulpus*) mencionan un intercambio isotópico con el agua (Ecuación 1 en página 3), que contribuiría a mejorar la migración hacia el exterior.

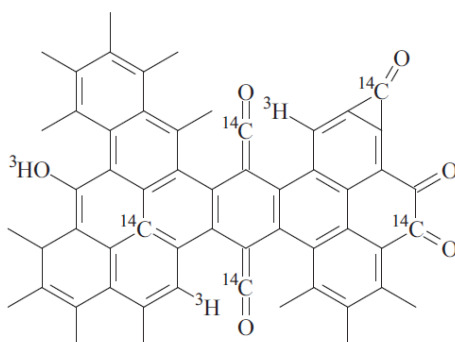


FIGURA 16. MODELO DE LA SUPERFICIE DEL GRAFITO CON EL ^3H Y EL ^{14}C COMO GRUPOS FUNCIONALES.

Con esto en mente, se programó una serie de recocidos en atmósfera húmeda, entre las temperaturas de 200°C y 1000°C. Con el fin de apreciar la influencia de la tasa de humedad, se escogieron dos atmósferas distintas, con humedades relativas (HR, medida a 35°C) de 10 y 50% respectivamente. El horno ATG utilizado fue el SETARAM Setsys Evolution. El generador de gas húmedo era un SETARAM Wetsys que fue conectado a una alimentación de nitrógeno, y unido a un baño isotérmico Julabo asegurando la entrada al horno de los gases, una vez mezclados, a la temperatura constante de 40°C. Un esquema detallado de la instalación se encuentra en Anexo C. Únicamente se recoció muestras tipo SLA2 implantadas a 70 keV. Un esquema de las condiciones de recocido puede encontrarse en la Tabla 9.

TABLA 9. RECOCIDOS EN ATMÓSFERA HÚMEDA (TIEMPO TOTAL DE RECOCIDO) DE LAS MUESTRAS DE GRAFITO SLA2 IMPLANTADAS A 70 KEV, REALIZADOS EN ABRIL 2014.

| HR [% a 35 °C] ↓ | Temperatura [°C] | | | | |
|---------------------|-------------------|-----|-----|-----|------|
| | 200 | 500 | 800 | 900 | 1000 |
| 10% | 12h | 12h | 4h | 4h | 4h |
| 50% | 12h | 12h | 4h | 4h | 4h |
| 70% | 4h | - | - | - | - |

Las series de recocidos a 200 y a 500°C acumularon 12h de tratamiento (recocidos acumulados de 1h+3h+8h); sin embargo, las muestras recocidas a 800, 900 y 1000°C no fueron tratadas más que durante 4h en total (1h+3h). No se programaron recocidos posteriores dado que en estas condiciones la superficie del grafito desaparece parcialmente, por lo que al analizar, los perfiles NRA aparecen cortados: en consecuencia la liberación de deuterio no puede ser medida con exactitud. Además, una vez se analizaron los recocidos de 4h a las temperaturas de 900 y de 1000°C se estimó que más tiempo de calentamiento no conllevaría a una liberación más completa.

El flujo de gas húmedo se fijó en 50 mL/min, y las rampas de aumento de la temperatura en 10°C/min para los recocidos a 200°C, 20°C/min para los recocidos a 500°C y 30°C/min para aquéllos a 900 y 1000°C. Todas las rampas de bajada se fijaron a 30°C/min. Antes de comenzar cada recocido, se eliminaba el aire que había entrado en la cámara del horno al introducir la muestra, y la posible condensación que se hubiera depositado de los recocidos anteriores. Se bombeaba hasta conseguir unos 10⁻³ mbar, y seguidamente se introducía únicamente nitrógeno seco hasta llegar a la presión atmosférica. En ese momento, se conectaba el generador de vapor con la humedad elegida, y una vez que se leía en el control del horno que el gas en el interior del horno había alcanzado el grado correcto de humedad, se lanzaba el recocido.

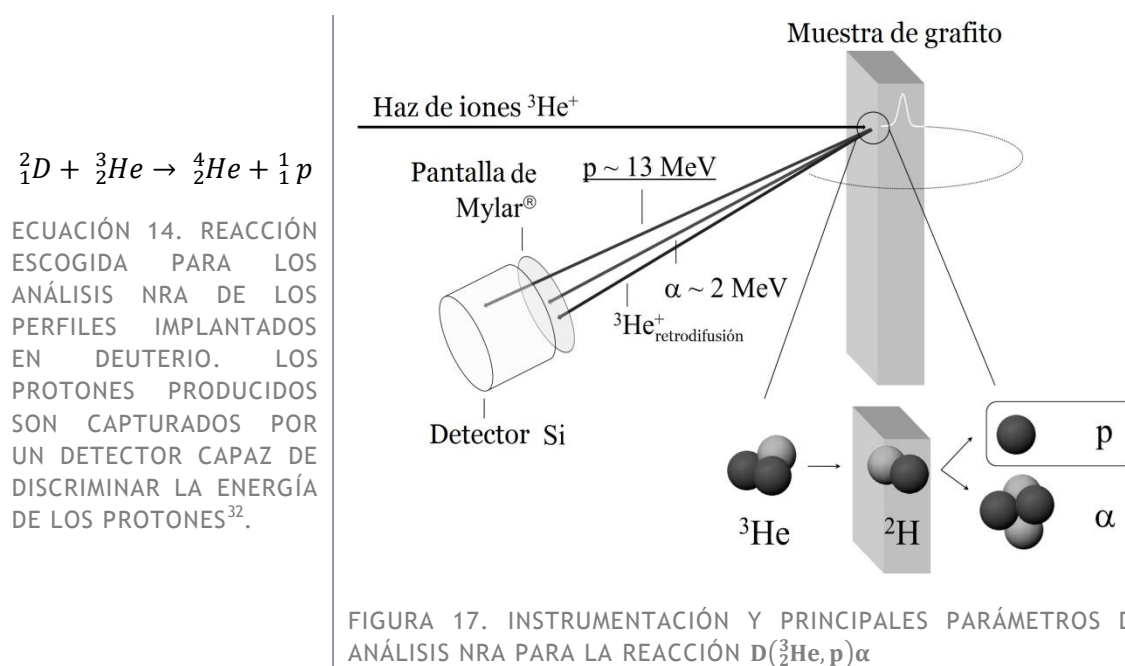
El horno ATG Setaram permite asimismo seguir la variación de masa de la muestra introducida a cada instante, gracias a una balanza de resolución 2ng. Contrariamente a lo que ocurre en el caso del grafito recocido en medio inerte, la presencia de vapor de agua en el gas comporta pérdidas de masa cuantificables a altas temperaturas. Los recocidos a 1000°C causaron una volatilización del 1,5% del grafito, al recocerlo a 10% HR; y del 4% en atmósfera 50% HR. No obstante, para temperaturas menores la pérdida de masa permaneció por debajo de 0,1%.

Finalmente, a petición de EDF se recoció una muestra en condiciones de 70% de humedad relativa, y a la temperatura de 200°C. El objetivo era conocer si las condiciones de almacenamiento temporal favorecen un intercambio isotópico con el agua. La temperatura de recocido era la más baja posible que permitiera asegurar un control fiable de la temperatura del horno.

4.4. ANÁLISIS NRA

D. Vulpius et al. emplean un método de análisis de los gases de salida, con botellas de lavado de gases, que atrapan el tritio o el agua tritiada que escapan del grafito en sus recocidos (ver contexto de su estudio en página 17). A partir de ahí, se deduce la cantidad de tritio liberado. Sin embargo, es interesante observar cómo se mueven los isótopos del hidrógeno dentro de la matriz grafitica, para deducir los fenómenos de transporte que tienen lugar. El hecho que las muestras preparadas en el IPNL hayan sido implantadas, dejando un depósito de deuterio aproximadamente simétrico dentro del grafito, permite que se vea más claramente esta migración comparado con una distribución aleatoria dentro de la matriz, como ocurría en el estudio de *D. Vulpius et al.* Por ello, la técnica más apropiada para realizar estos análisis es el Análisis por Reacciones Nucleares o NRA, en sus siglas en inglés.

La NRA es una técnica no destructiva de análisis atómico, cuyo principio reside en hacer reaccionar específicamente el elemento que se desea analizar, de forma que éste experimente una reacción nuclear que emita partículas detectables. Dado que frecuentemente la energía de estas partículas creadas depende de la distancia a la superficie a la que se encontraba el núcleo original, es posible dibujar un perfil de concentraciones frente a la profundidad, al ordenar las energías de las partículas detectadas. Así pues, para sondear el deuterio, se eligió la reacción de la Ecuación 14, que fue descrita por *Alimov* en [28], y se esquematiza en la Figura 17.



Cuando se hace incidir un haz de iones ${}^3He^+$ sobre la muestra de grafito, éstos son parcialmente frenados dentro de la matriz de grafito, y al chocar con un núcleo de deuterio eficazmente, producen su descomposición en una partícula α y un protón. Es este último la partícula de interés. Los protones son emitidos hacia el exterior de la muestra con una energía que es función de la energía cinética que llevaban los iones ${}^3He^+$ en el momento de colisionar, por tanto función de la profundidad a la que habían alcanzado el deuterio. Al contrario que los iones ${}^3He^+$ y las partículas α (en esencia, núcleos de 4He), los protones no

³² D, deuterio (2_1H). p, protón (${}^1_1H^+$). Los núcleos de 4_2He , por su parte, se llaman generalmente partículas α .

son frenados de forma apreciable por la matriz de grafito, de forma que escapan y llegan al detector con la misma energía con la que son emitidos. Esto permitiría relacionar cada energía con una profundidad determinada. El detector de protones no es capaz de hacer esto exactamente, pero sí los ordena en canales, en función de su energía. Finalmente, lo que se obtiene es una gráfica como la mostrada en Figura 18, donde en abscisas se tiene el canal del detector³³, y en ordenadas el número de cuentas (es decir, las veces que un protón ha impactado en el detector) en unidades normalizadas. El valor en ordenadas es representativo pues, de la concentración en deuterio presente a cada profundidad: cuantos más protones se detecten a una determinada energía, más cantidad de deuterio hay a la profundidad correspondiente. En este punto cabe decir que el límite de detección de la NRA, que depende de la instrumentación y de la reacción nuclear escogida, es en nuestro caso del orden del 1% atómico. De ahí la necesidad de implantar en deuterio en cantidad suficiente para hacer posible el análisis. Además, se debe notar que cuando las concentraciones de deuterio son bajas, la medida ofrece resultados muy dispares y por tanto la incertidumbre aumenta.

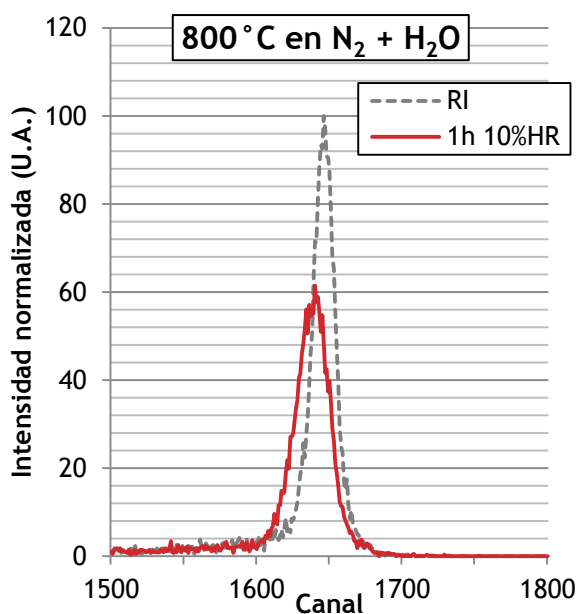


FIGURA 18. DOS PERFILES NRA DE DEUTERIO IMPLANTADO EN GRAFITO SLA2. EL PICO QUE SE HA DIBUJADO A TRAZOS DISCONTINUOS ES EL PERFIL DE DEUTERIO "RECIÉN IMPLANTADO", MIENTRAS QUE SE APRECIA EN EL PICO DE TRAZO CONTINUO, QUE TRAS UN RECOCIDO DE UNA HORA A 800°C EN ATMÓSFERA HÚMEDA LA CANTIDAD DE DEUTERIO TOTAL HA DISMINUIDO (EL ÁREA ES MENOR), Y EL RESTANTE HA DIFUNDIDO (ENSANCHAMIENTO DEL PERFIL, Y DESPLAZAMIENTO DEL PICO).

El detector de protones consiste en un diodo de barrera de silicio, que se ha cubierto de una pantalla de Mylar³⁴ con el fin de anular toda interferencia por parte de otras partículas. Los fundamentos, y los parámetros de análisis elegidos en el presente estudio se explican con mayor detalle en el Anexo B *Análisis por reacciones nucleares*, así como un comentario sobre el calibrado canales-profundidad.

Aunque esta relación canales-profundidad no pueda conocerse a ciencia cierta más que para las muestras implantadas a 390 keV, el movimiento de los perfiles se puede seguir gráficamente y de forma cualitativa, recocado tras recocado. Esto aporta mucha información acerca del comportamiento del deuterio ante el tratamiento térmico. En cualquier caso, gracias a la NRA se hace posible el cuantificar la liberación de deuterio tras cada recocado,

³³ Notése que no es posible determinar con exactitud el canal que corresponde a la superficie del grafito.

³⁴ Película de polímero de fórmula química $C_{10}H_8O_4$ y densidad $1,397 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, muy resistente a tracción, estable y aislante. La membrana de Mylar es pues capaz de parar las partículas α y los iones ${}^3_2\text{He}^+$, y a la vez únicamente presenta un mínimo efecto de frenado de los protones que la atraviesan.

puesto que basta con comparar las áreas de los picos NRA “recién implantados” con las de los recocidos para deducir la retención (magnitud complementaria a la liberación), así como para observar el desplazamiento de los picos sobre la escala de canales, como se viene de mencionar. En el esquema de la Figura 12 se muestra la dinámica experimental que se siguió para obtener las muestras listas para ser analizadas.

El análisis NRA, al igual que las implantaciones iónicas, necesita de un acelerador de partículas. La formación de un haz de iones, de una energía y unas dimensiones determinadas, precisa la instrumentación adecuada para crear, desviar y enfocar correctamente las partículas hacia la muestra; todo ello bajo condiciones de vacío de alrededor 10^{-7} mbar, que minimizan las pérdidas de intensidad del haz. En el Anexo D *Aceleradores Van der Graaf* se describe el principio de funcionamiento de estos equipos. En el marco de este Proyecto se utilizaron dos: el disponible en el IPNL para las muestras recocidas en atmósfera inerte, y el que existe en el LEEL de Saclay, para las correspondientes a atmósfera húmeda.

5. RESULTADOS EXPERIMENTALES

5.1. ESTADO DE LA MATRIZ TRAS LA IMPLANTACIÓN IÓNICA

Cuando se bombardea un material cristalino con iones, ciertos átomos que lo forman son desplazados de su posición. En nuestro caso de estudio, la estructura ordenada en capas del grafito desaparece en parte dado que los planos de grafeno son parcialmente destruidos durante la implantación del deuterio. Una de las cuestiones a clarificar, a nivel fundamental, es la extensión en la cual este fenómeno ocurre. La cuantificación en dpa del daño causado en el proceso de implantación iónica, que se hizo mediante el software SRIM, no deja de ser una estimación y en ningún caso da una información detallada del estado de la microestructura del grafito. Por consiguiente, se llevó a cabo un análisis estructural mediante microscopía de transmisión electrónica (MTE) de una muestra de grafito modelo HOPG implantado con deuterio.

Se cortaron dos muestras HOPG implantadas en deuterio a 70 keV, en la IEMN de Lille mediante un haz de iones concentrado (técnica FIB³⁵), con la finalidad de inducir la mínima cantidad de defectos posible. Las fotografías MTE de la nueva superficie se tomaron en la Université de Paris 6 Pierre et Marie Curie. La primera muestra no había experimentado ningún tratamiento térmico (RI, "recién implantada"), mientras que la segunda había sido recocida anteriormente en atmósfera inerte a 800°C, durante 108h. El objetivo era, por un lado, utilizar la observación de las capas de grafeno para cuantificar el daño causado por la implantación del deuterio; por otro lado, los resultados cuantitativos ayudarían a comprobar si el perfil de defectos que predice SRIM tiene una correspondencia con la realidad. Esto último permitiría verificar la profundidad media de implantación R_p , la cual sólo puede ser estimada con los modelos de la simulación, estando los cálculos de estos últimos sujetos a una cierta incertidumbre³⁶.

La densidad de la matriz es de 2,27 g/cm³ en el HOPG [29] y de 1,684 g/cm³ en el grafito nuclear proveniente de SLA2. Para obtener información aproximada sobre la localización de los picos de implantación en ambos tipos de muestras, las simulaciones inicialmente hechas con SRIM se realizaron utilizando una densidad de grafito monocristalino típica, de 2,2 g/cm³ (ver el apartado 4.1.2 y la Tabla 7).

Las fotografías MTE (cartografía indexada en Figura 19) se tomaron a diferentes profundidades, con un aumento de x400000. Fueron tratadas en la ENS de París, con el objetivo de obtener una imagen utilizable mediante el software Visilog 5-1, que digitaliza la imagen y confecciona con ella un esquema con el que se pueden visualizar las capas de grafeno, en la forma de trazos de grosor de 1 px. De esta forma se eliminan todas las interferencias de la imagen obtenida con el microscopio. A continuación, la herramienta AnalysePlan es capaz de tratar las imágenes modificadas e identificar los dominios coherentes³⁷. AnalysePlan ha sido desarrollada por Jean-Noël Rouzaud y su equipo de trabajo, en la Université de Paris 6. Gracias a este programa es posible medir parámetros tales como la longitud de los segmentos, la distancia media entre ellos, o su grado de curvatura, a partir de fotografías tratadas, como las que se utilizaron en este estudio.

³⁵ *Focused Ion Beam*: El bombardeo con iones Ga⁺ a los cuales es posible modificar la energía y la intensidad, permite cortes precisos y finos. Los iones arrancan los átomos de la muestra, con una resolución espacial de 50nm. Los equipos utilizados son descritos en la web <http://exploit.iemn.univ-lille1.fr/les-moyens/centrale-de-technologie/ses-equipements/caracterisations/fib>

³⁶ Las indeterminaciones están relacionadas con el modelo de simulación que utiliza SRIM, así como a la selección de la densidad del grafito, parámetro a introducir para los cálculos de dicho software.

³⁷ Se considera un "dominio coherente" al apilamiento de tres o más capas de grafeno alineadas.

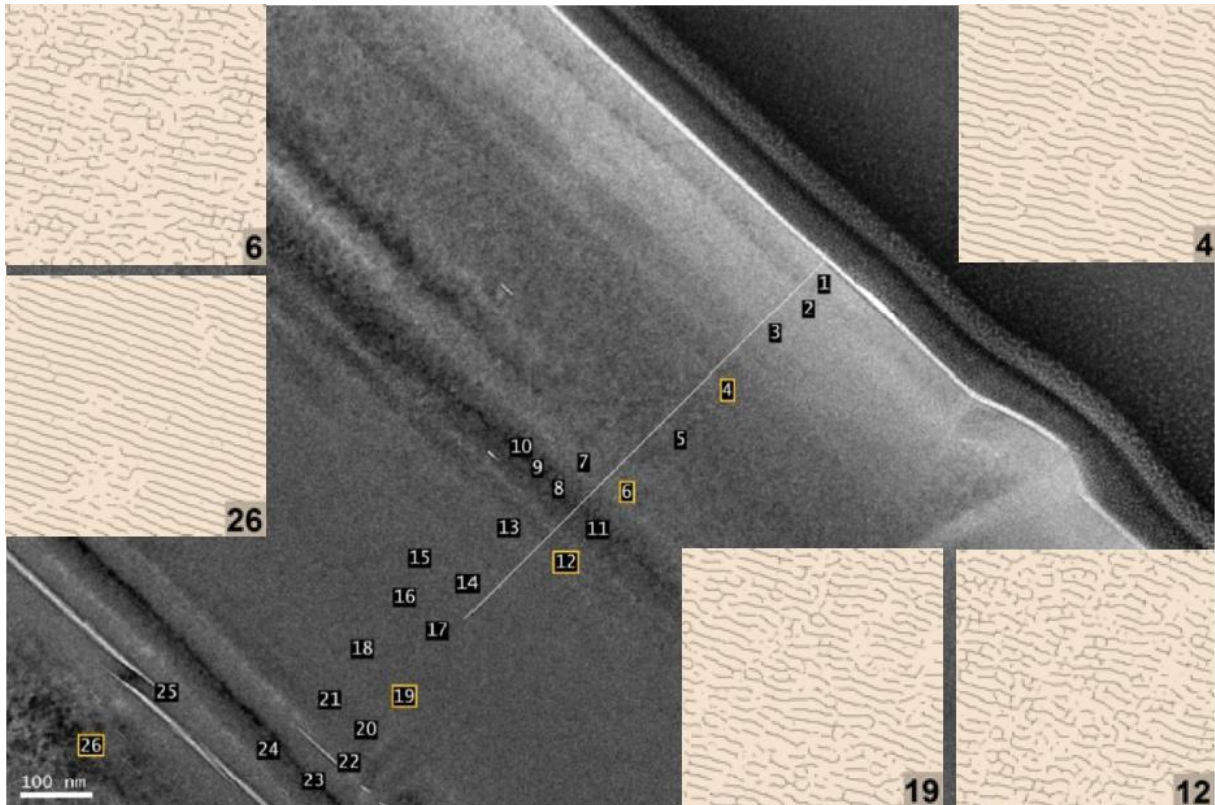


FIGURA 19. MICROGRAFÍA MTE DE UN CORTE TRANSVERSAL DE HOPG IMPLANTADO A 70 keV, CON LA NUMERACIÓN DE LAS ZONAS ANALIZADAS POR EL PROGRAMA ANALYSEPLAN (ENS PARIS). SE MUESTRA EL DETALLE DEL ESTADO DE LAS CAPAS PARA AQUELLAS ZONAS REMARCADAS EN AMARILLO.

Para cuantificar los daños estructurales a partir de los datos de microscopía se estudiaron las siguientes magnitudes: valores medios de longitud de segmentos l , distancia entre segmentos d y el cociente segmentos aislados/segmentos identificados, y se analizó su evolución con la profundidad. Según los modelos propuestos en la bibliografía (Apartado 3.2.1), el desgaste que causa la irradiación modifica las dimensiones de los monocristales: un alargamiento del parámetro de malla c deriva en la separación de los planos de grafeno, mientras que el desplazamiento de los átomos de carbono contribuye a la disminución de la superficie de los planos, los cuales se rompen. Se espera por tanto un aumento del parámetro d y la disminución de l para las zonas en las que los defectos están más concentrados. Con la intención de minimizar la dispersión de los valores d y l que complican el análisis numérico, se eligió representar el cociente d/l (distancia/longitud de los segmentos de grafeno). Un cociente d/l elevado supone una mayor concentración de defectos. En la Figura 20 los datos obtenidos del cociente d/l en función de la profundidad para cada muestra de grafito analizada con TEM se superponen a las curvas de defectos que predice SRIM (en unidades de dpa), para simulaciones con grafitos de densidades ρ diferentes pero del mismo orden de magnitud a la de los grafitos analizados experimentalmente.

La Figura 19 muestra dos bandas marcadamente oscuras. No encontrándose ninguna causa relacionada con el estado de la muestra implantada, es posible que las oscilaciones del haz de iones Ga^+ hayan tenido ciertos efectos en el momento de cortar las muestras. Esta intensidad no homogénea sobre la superficie del HOPG sería la causa del oscurecimiento de la superficie en los niveles señalados, e incluso tal vez de un desgaste adicional. Por ello, se decidió no considerar en el análisis los datos que se tomaron en estos puntos (marcados con naranja en la Figura 20).

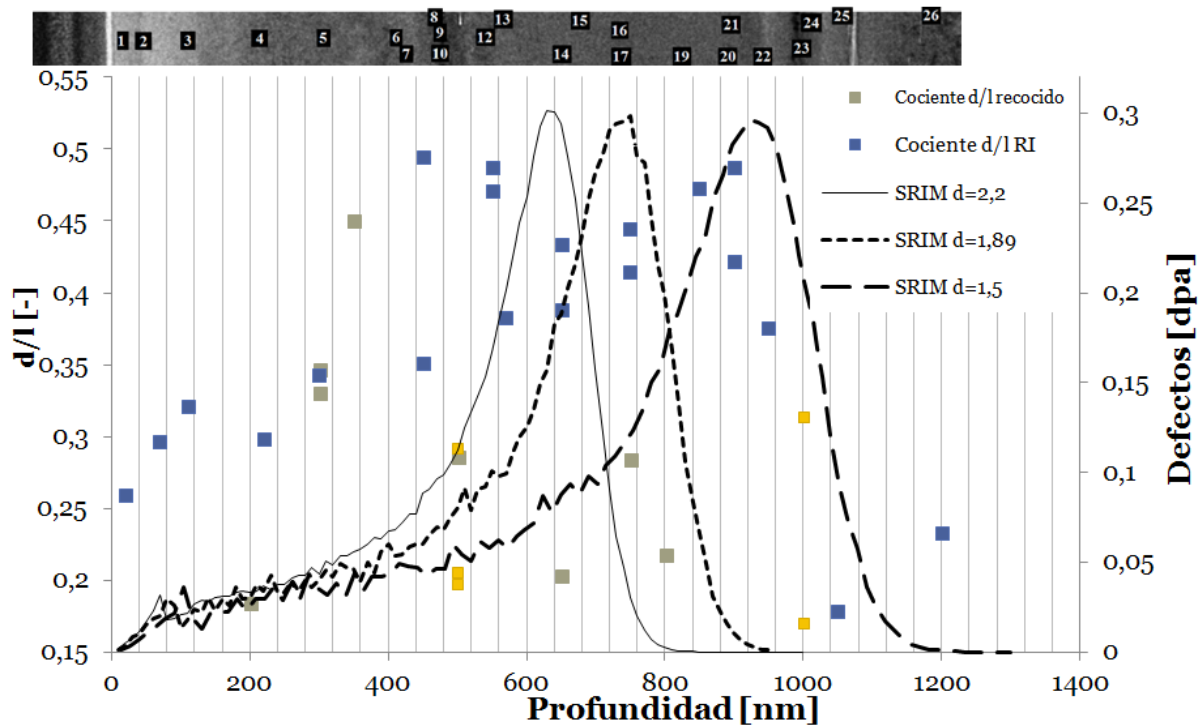


FIGURA 20. COCIENTE d/l , EXTRAÍDO A PARTIR DE LA HERRAMIENTA ANALYSEPLAN, EN LA MUESTRA DE HOPG RI A 70keV (AZUL) Y EN LA MUESTRA RECOCIDA EN ATMÓSFERA INERTE (GRIS). LOS MARCADORES EN NARANJA SON DATOS QUE HAN SIDO OBLVIADOS EN EL ANÁLISIS. SE HA SUPERPUESTO EL PERFIL DE DEFECTOS PROPUESTO POR SRIM PARA DIFERENTES DENSIDADES DE GRAFITO. LAS ETIQUETAS COLOCADAS SOBRE EL GRÁFICO IDENTIFICAN LOS PUNTOS DE LA MUESTRA RI DONDE SE TOMARON LAS MICROGRAFÍAS.

Estudiando el gráfico de la Figura 20, se encuentra un perfil en el que d/l aumenta progresivamente hasta llegar a una profundidad en la cual los desperfectos causados sobre la estructura son máximos. El daño estructural permanece casi constante en valores comparables a lo largo de unos 300nm, y justo después disminuye rápidamente. La progresión no sigue sin embargo la forma de las curvas predichas por SRIM para grafitos de densidades homogéneas. Al contrario, los resultados AnalysePlan muestran una desestructuración sostenida una vez se llega al máximo, mientras que las curvas SRIM, independientemente de la densidad de grafito simulada, muestran que si bien el máximo desorden generado es el mismo, cada uno está ubicado a una profundidad diferente y más allá del máximo el número de dpa originadas por la irradiación disminuye bruscamente.

El resultado de estas observaciones es pues poco coherente con las suposiciones que se tomaron al simular el perfil de daños. Así pues, considerando un efecto despreciable del corte sobre la estructura del grafito, el HOPG aparece una estructura más sensible a la irradiación que lo que muestran los modelos. En efecto, el HOPG está lejos de ser un material monocristalino. Aunque está ordenado en una extensión apreciable, los dominios coherentes no se encuentran todos orientados de la misma forma. Ésta es la causa por la que el escalón mostrado en Figura 20, hace pensar que los iones fueron implantados en un material con una "densidad recorrida" variable, lo que equivale al encadenamiento de varios picos de defectos formando el escalón de máximo. Esto no invalida el hecho de que el perfil de implantación sea gaussiano, como SRIM predice y tal y como los análisis NRA lo demuestran.

En una segunda lectura, el perfil determinado por MTE debería tener alguna influencia sobre las velocidades de migración del deuterio. En efecto, un espacio dañado más amplio y homogéneo que lo previsto puede tener un efecto adicional de atrapar el deuterio que difunde hacia la superficie. Como sucedía con las muestras de grafito irradiado analizadas por *D.Vulpius* (página 19), la irradiación deja una cantidad de carbonos en superficie que han roto su enlace con otro carbono, y por tanto quedan como radicales en la superficie de las porosidades, con tendencia a enlazarse con otras especies.

En cuanto a la muestra recocida, se observa un efecto neto de restablecimiento. Los resultados parecen indicar un descenso de la concentración de defectos, puesto que a todos los niveles sondados, los valores de distancia entre los planos disminuyen, en algunos casos volviendo a los valores normales (0,335 nm); igualmente, la longitud de los segmentos aumenta, de ahí que los cocientes d/l aparezcan de manera general por debajo de los valores obtenidos en la muestra no recocida. Esto ocurre debido a que un calentamiento prolongado, permite aumentar la movilidad de los propios átomos de la red cristalina, algunos de los cuales vuelven a su posición de equilibrio (lo que en metalurgia se llama "recocido de regeneración").

Globalmente se observa también un desplazamiento de los picos de defectos hacia la superficie, aunque la cantidad de medidas que se tomaron en la muestra no resulta estadísticamente suficiente para confirmar este efecto.

5.2. EFECTO DE LOS TRATAMIENTOS TÉRMICOS SOBRE LA SUPERFICIE DE LAS MUESTRAS

Es un procedimiento habitual el observar las muestras recocidas al microscopio óptico a fin de comprobar si los recocidos tienen algún efecto visible sobre el grafito. El instrumento utilizado es el microscopio Axioskop 40 del IPNL. Se toman fotografías de la superficie pulida de cada muestra, y seguidamente se comparan con las fotografías que se habían realizado tras el recocido inmediatamente anterior sobre la misma muestra. Actuar de esta manera permite verificar el efecto del tiempo de recocido sobre las muestras.

5.2.1. MICROSCOPIA DE LAS MUESTRAS RECOCIDAS EN ATMÓSFERA INERTE

Se observaron cambios en la superficie de las muestras de HOPG recocidas con respecto a las muestras sin tratar RI (sin recocer)³⁸. La comparación entre las superficies de antes y después del tratamiento térmico se muestra en la Figura 21. Tanto a 1200°C como a 1300°C las capas externas se doblan, en la mayor parte de los casos alrededor de pequeños defectos y fisuras que existían anteriormente, o incluso en los bordes de la muestra.

³⁸ Al no presentar porosidades, el estado de la superficie del HOPG antes del recocido puede considerarse igual para todas las muestras.

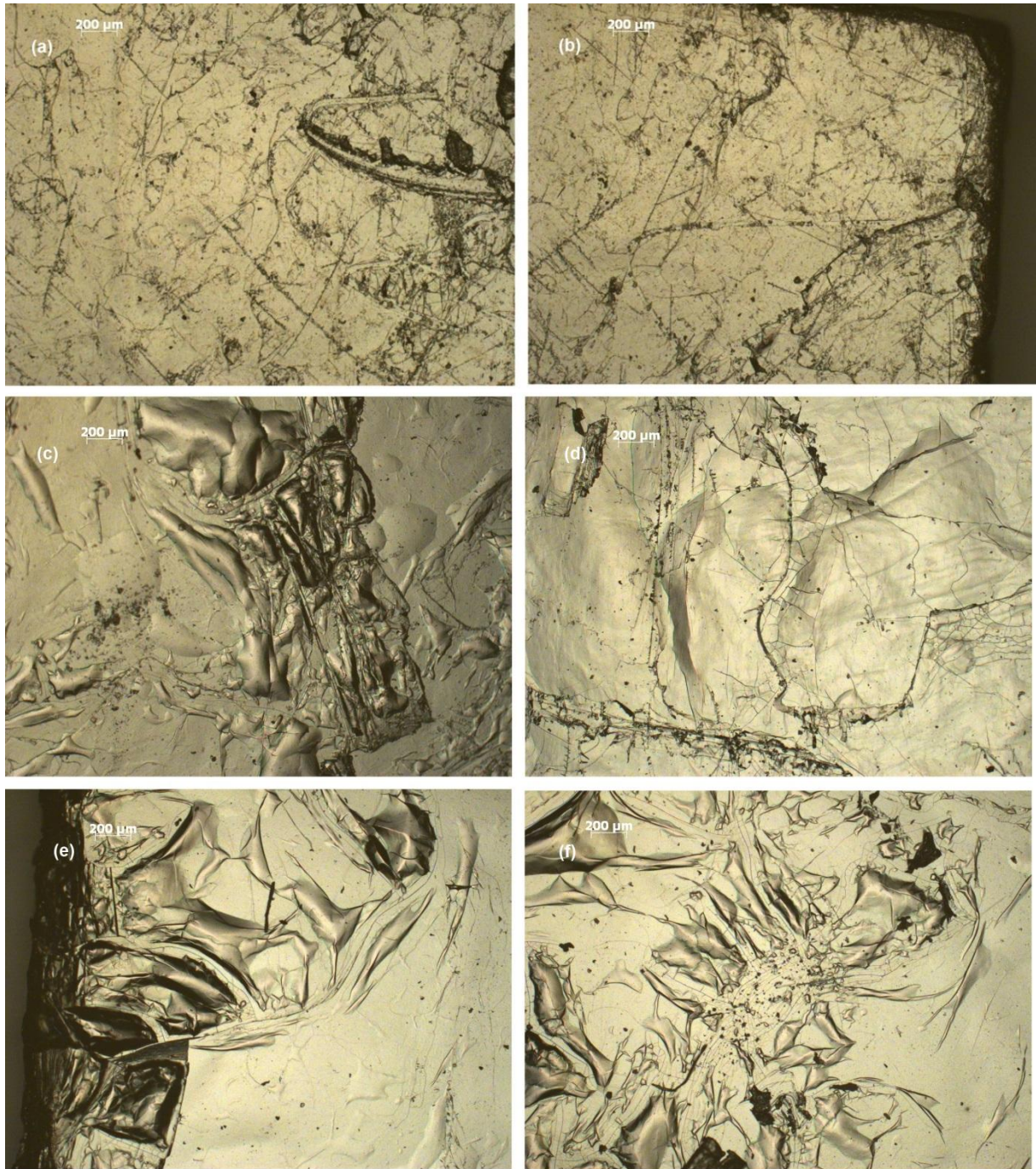


FIGURA 21. MICROGRAFÍAS DE GRAFITO HOPG (a) Y (b) : RI ; (c) Y (d) : RECOCIDO 1h CON HELIO A 1200°C ; (e) Y (f) : RECOCIDO 1h CON HELIO A 1300°C.

Se observa que el efecto de la temperatura sobre la estructura del HOPG es más visible en las proximidades de las imperfecciones. Este arrugamiento no se espera en un grafito monocristalino puro (el caso ideal). En efecto, el hecho de haber irradiado el HOPG es suficiente para que reaccione de forma diferente al tratamiento térmico. Se debe mencionar en este punto, que uno de los pasos dentro del procedimiento de preparación de las muestras es un recocido de desgasificación (ver Figura 12), que tiene por objetivo eliminar impurezas existentes en origen, por tanto previo a la implantación. Se da la circunstancia de que este pre-recocido se realiza a 1200°C en atmósfera inerte, y durante un tiempo de 8h. Sin embargo, la superficie del HOPG no se ve alterada tras este tratamiento (el estado es igual que el mostrado en Figura 21-a y -b). En cambio, al recocer el grafito una vez ha sido

irradiado, se obtienen las fotografías de (Figura 21-c y -d). En conclusión, el arrugamiento de los planos está inducido por los defectos que la irradiación produce.

En cuanto a las muestras tipo SLA2, no fue posible comparar las superficies antes y después de los recocidos puesto que no se dispone de fotografías de las muestras RI. En cualquier caso, la pérdida inapreciable de masa durante los análisis termogravimétricos indica que la atmósfera inerte no tiene efecto de erosión de la superficie. Igualmente, dado que el helio no reacciona químicamente sobre la superficie del grafito, es comprensible no encontrar oscurecimiento alguno debido a los recocidos.

5.2.2. MICROSCOPIA DE LAS MUESTRAS RECOCIDAS EN ATMÓSFERA HÚMEDA

Tras cada recocido en atmósfera oxidante, se realizó la observación óptica al microscopio. Además de comparar los estados superficiales antes y después de cada recocido, se propuso el confrontar las fotografías de muestras recocidas a una temperatura y un tiempo de recocido idénticos pero con diferentes grados de humedad, con el fin de valorar el efecto del agente oxidante³⁹. A continuación se presentan los resultados extraídos en el mencionado estudio, para cada una de las temperaturas de recocido. La Tabla 10 más adelante resume estas observaciones.

- **Ennegrecimiento:** a partir de 500°C, las muestras recocidas a HR 50% muestran una superficie más oscura. Este hecho está relacionado con una oxidación más intensa en la superficie. Se remarcará sin embargo que el color de las fotografías varía de una fotografía a otra, dado que los ajustes del microscopio cambiaban cada día, y no todas las fotografías se tomaron en el mismo momento. Es por esto que el oscurecimiento progresivo, en algunos casos, no se ha podido estudiar.



FIGURA 22. OBSERVACIÓN DE ARAÑAZOS SOBRE LA MUESTRA RECOCIDA A 1000°C Y 10% HR, DURANTE 4h.

- **Aparición de arañazos:** la ligera heterogeneidad del pulido (micrométrica) se evidencia a medida que las condiciones de recocido se hacen más severas. A bajas temperaturas (200°C, 500°C, 800°C) la superficie se mantiene lisa. Sin embargo, a partir de 900°C el ataque preferencial sobre las zonas donde el pulido fue más intenso comienza a hacerse visible. Esto hace que se puedan apreciar rayas sobre la superficie, como las que se muestran en la Figura 22.

³⁹ Como recordatorio, se hicieron experimentos con atmósferas al 10% y 50% de humedad relativa (a 35°C).

- **Aumento de la porosidad:** este fenómeno es observable únicamente a 1000°C. El recocido a esta temperatura tiene un efecto visible de apertura de los poros. Como se muestra en la Figura 23 y en Figura 24, la superficie de los poros aumenta un 13%⁴⁰ en 3 horas de recocido. El cambio de la porosidad fue más visible para una HR de 50%, e incluso se puede observar igualmente la aparición de nuevos poros sobre la muestra recocida a esta tasa de HR. El fenómeno de apertura de la porosidad no es homogéneo en el sentido de que no todos los poros varían su tamaño. Además, un análisis realizado con Microscopía Electrónica de Barrido sobre la muestra recocida a 1000°C y 10% HR (Figura 23-c) permite ver que los poros que se habían identificado como crecientes tras los recocidos son más bien zonas superficiales erosionadas por la oxidación. Los poros que no aumentan su tamaño son con frecuencia aquéllos más grandes, que alcanzan una profundidad importante en la muestra. No es posible pues comprobar si han crecido en un nivel más profundo. En todo caso, el análisis al microscopio ha puesto de relieve el desgaste de la superficie.

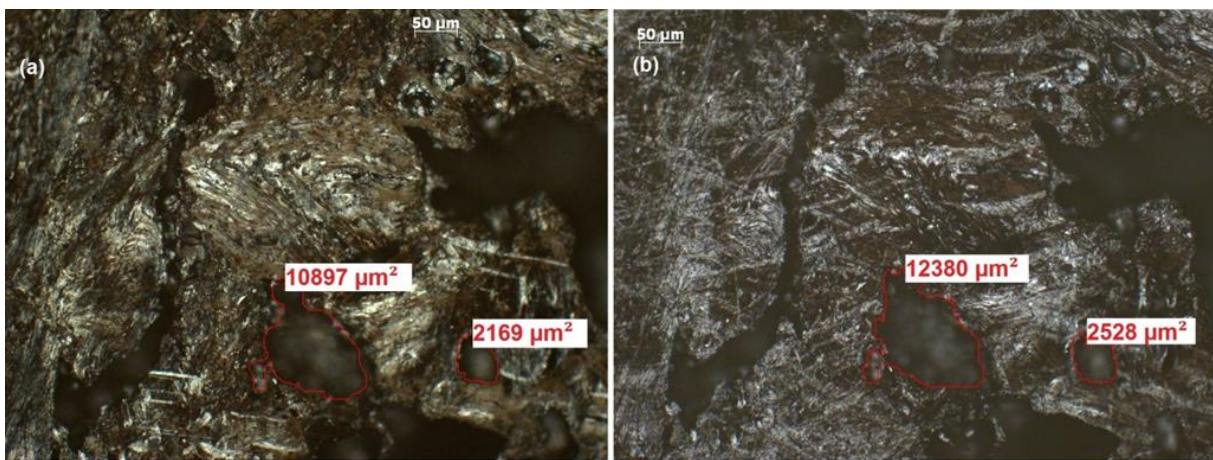
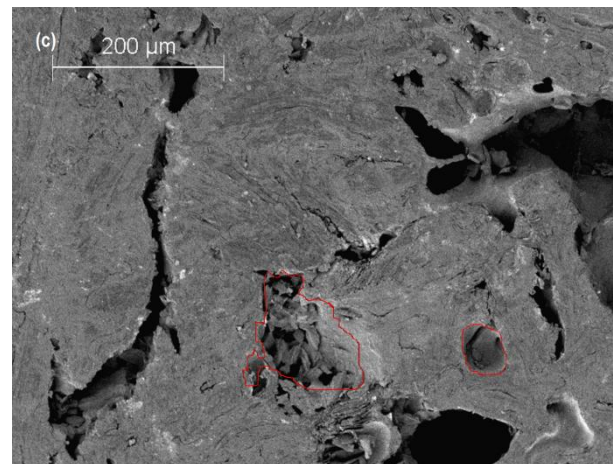


FIGURA 23. AUMENTO DEL TAMAÑO DE LOS POROS EN LA SUPERFICIE DE LAS MUESTRAS RECOCIDAS A 1000°C CON UNA HR DE 10% Y TIEMPOS TOTALES DE RECOCIDO DE (A) 1h ; (B) 4h ; (C) 4h (IMAGEN MEB).

FIGURA 24. (PÁGINA SIGUIENTE) AUMENTO DEL TAMAÑO DE LOS POROS Y APERTURA DE POROSIDAD EN LA SUPERFICIE DE LAS MUESTRAS RECOCIDAS A 1000°C AL 50% HR Y TIEMPOS TOTALES DE RECOCIDO DE (a) 1h ; (b) 4h.



⁴⁰ Aumento calculado como el cociente entre las áreas de (b) y (a), por una parte, y de (d) y (c) por la otra.

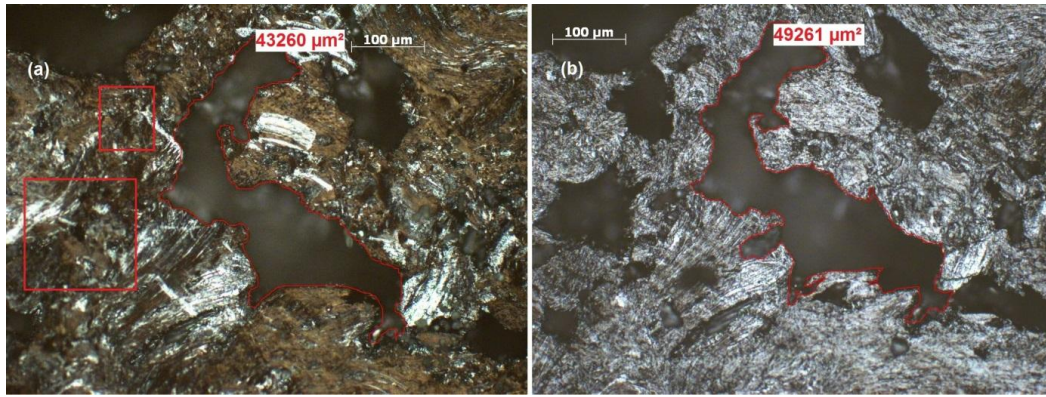
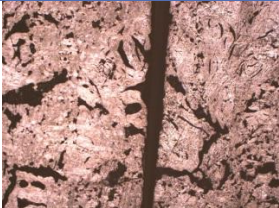
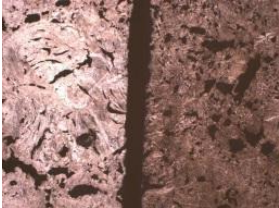
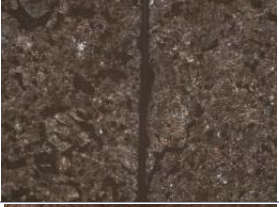
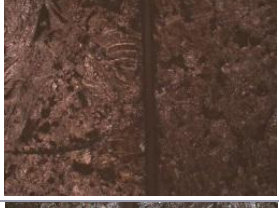



TABLA 10. RESUMEN DE LAS OBSERVACIONES REALIZADAS CON EL MICROSCOPIO ÓPTICO AXIOSKOP 40, PARA CADA TEMPERATURA DE RECOCIDO.

| Temperatura | Efecto tiempo | | Efecto HR | | |
|-------------|-------------------------------|----------------------------------|--|-----|--|
| | Δ (tiempo de recocido) | Observación | 10% | 50% | Observación |
| 200 °C | 12h-8h | ∅ ⁴¹ |  | | ∅ Ninguna observación a propósito de la muestra recocida al 70% HR. |
| 500 °C | | ∅ |  | | Oscurecimiento |
| 800 °C | 4h-1h | ∅ |  | | ∅ |
| 900 °C | | ∅ |  | | Oscurecimiento |
| 1000 °C | | Aumento del tamaño de los poros. |  | | ∅ |

⁴¹ ∅: No se observa ningún cambio. Respecto al tiempo, el tamaño de los granos permanece idéntico, y se constata la ausencia de otros accidentes de superficie añadidos. Con respecto a la HR, el efecto de oscurecimiento no ha sido observado.

5.3. EFECTO DE LOS TRATAMIENTOS TÉRMICOS SOBRE LA LIBERACIÓN DEL DEUTERIO (ANÁLISIS NRA)

La presente sección presenta los resultados del análisis por reacción nuclear de la evolución de los perfiles de implantación en deuterio en las muestras de grafito nuclear. Se analiza cómo cambian dichos perfiles y se determina a partir ellos la cantidad de deuterio liberada en función de las condiciones de operación utilizadas en el tratamiento térmico. Para ello se comparan los perfiles de muestras sin recocer (RI) con la muestra recocida a cada momento. Existe en cada análisis un error estadístico, estimado como la raíz cuadrada del número de cuentas, para cada canal. No se muestran todas las barras de error, con el fin de no dificultar la lectura de los gráficos.

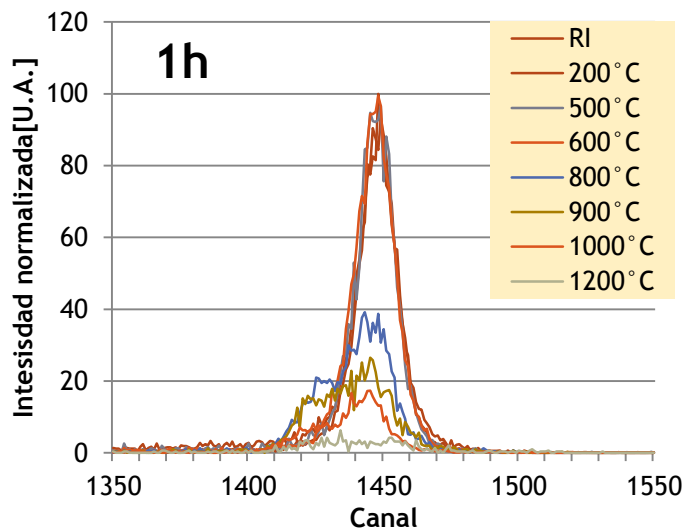


FIGURA 25. PERFILES DE CONCENTRACIÓN DE DEUTERIO DE LAS MUESTRAS IMPLANTADAS A 70keV, TRAS RECOCIDOS DE 1h EN ATMÓSFERA INERTE, A DIFERENTES TEMPERATURAS.

La Figura 25 muestra los perfiles de deuterio extraídos de análisis NRA, realizados sobre muestras recocidas durante una hora, a diferentes temperaturas. El pico RI es la referencia para estudiar el comportamiento de los demás perfiles tras los recocidos. Se observa que a temperaturas de recocido por encima de 600°C el área que encierran los picos disminuye, lo que muestra liberación de deuterio. Basta con integrar las curvas de los picos obtenidos y compararlos con las áreas de los perfiles RI para calcular la cantidad de deuterio que queda retenido. Así pues se utilizará la ecuación que se muestra a continuación para calcular el porcentaje de deuterio retenido en la matriz de grafito tras el recocido:

$$(15) \quad \text{Retención}(t, T, \text{atmósfera}) = 100 \cdot \frac{\text{Área pico recocido}(t, T, \text{atmósfera})}{\text{Área pico RI}}$$

ECUACIÓN 15. CÁLCULO DE LA RETENCIÓN DEL DEUTERIO IMPLANTADO, TRAS SER RECOCIDO BAJO CONDICIONES DETERMINADAS.

El porcentaje de deuterio liberado se calcula por diferencia:

$$(16) \quad \text{Liberación} = 100 - \text{Retención}$$

ECUACIÓN 16. CÁLCULO DE LA LIBERACIÓN DEL DEUTERIO IMPLANTADO, TRAS SER RECOCIDO BAJO CONDICIONES DETERMINADAS.

Continuando con el análisis de la Figura 25, bajo algunas condiciones de operación se observa un ensanchamiento de los picos: la difusión isótropa del deuterio está en el origen de este efecto. Igualmente, se observa un desplazamiento de los picos de implantación que se da de forma preferencial en dirección a las zonas más dañadas del grafito, puesto que éstas muestran una desestructuración mayor (la zona de canales bajos es de hecho la zona próxima

a la superficie, y por tanto aquélla que ha sufrido la irradiación en el momento de la implantación). El deuterio ha difundido más rápidamente hacia la zona más atacada, que es más porosa. Se identifica incluso un segundo pico que crece a la izquierda del perfil original, evidenciando el atrapamiento del deuterio a un nivel intermedio de su recorrido hacia la superficie. Todos estos fenómenos encuentran explicaciones complicadas, y siguen siendo objeto de estudio. A esto se ha de añadir el hecho de que se dan a la vez, por un lado la difusión rápida entre los poros del deuterio que se encuentra débilmente atrapado en las superficies de los poros (mecanismo de escape ó Path 1; ver el apartado 3.2.1, página 17), y por otro la difusión lenta sobre la superficie de los monocristales, de una población de deuterio que va accediendo a las fronteras de grano y a partir de ahí integra la población que se mueve mediante Path 1, y que es la única que podemos seguir por NRA, dada la resolución espacial de la técnica. En consecuencia, la cuantificación de cada mecanismo por separado es una ardua tarea que necesitaría, para empezar, de mayor precisión en los análisis o de una relación clara canales-profundidad. Es por esto que en la presente memoria se hablará únicamente de los resultados en términos de liberación, calculados mediante las ecuaciones que vienen de presentarse.

5.3.1. ANÁLISIS NRA DE LOS RECOCIDOS EN ATMÓSFERA INERTE

Se habían obtenido multitud de datos para recocidos de duración hasta al menos 288h⁴² en atmósfera inerte. Adicionalmente se había observado una liberación rápida del deuterio, en las primeras horas del recocido. Como muestra la Figura 26 es realmente en los primeros momentos del recocido cuando la velocidad de salida del deuterio implantado es mayor. Esta etapa rápida corresponde al escape del deuterio más próximo a la superficie de los poros, mediante difusión gaseosa. Los mecanismos de difusión entre los monocristales y en su interior, al ser desplazamientos más lentos, tienen poca influencia a tiempos cortos de recocido. Ante todo, la movilización del deuterio mediante estos mecanismos (Path 2 y Path 3) necesita de una energía mayor que para el escape rápido que caracteriza el Path 1. Por ello los dos primeros sólo son importantes a temperaturas altas. Los perfiles obtenidos para recocidos de una hora, mostrados en Figura 25, atestiguan este comportamiento: a partir de 600°C el aumento de temperatura conlleva prácticamente un aumento considerable de la liberación de deuterio, salvo a partir de 900°C donde este "efecto temperatura" pierde influencia. La ralentización de la liberación para tiempos de recocido cada vez más largos es signo de que la población de deuterio más superficial ha escapado rápidamente, y queda por movilizar el resto del gas, más profundamente atrapado en la nanoestructura del grafito.

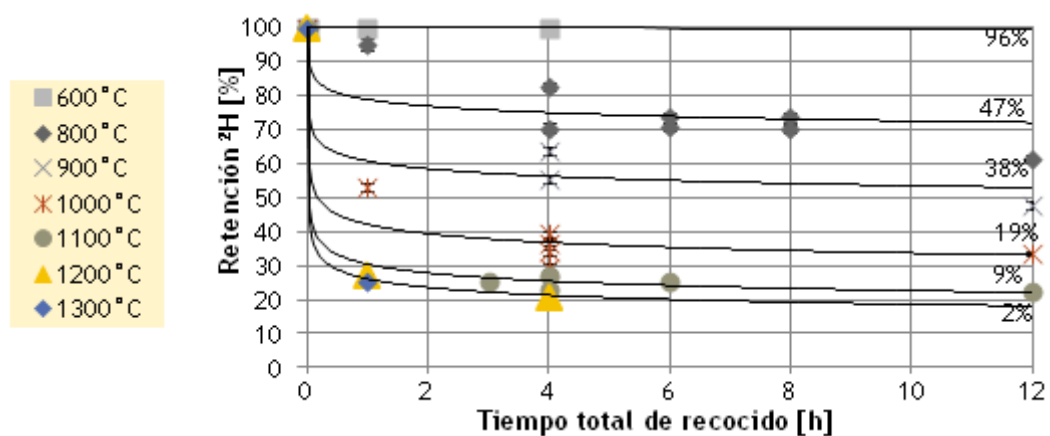


FIGURA 26. RETENCIÓN DE DEUTERIO IMPLANTADO A 390 keV EN GRAFITO NUCLEAR SLA2, EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE RECOCIDO. SE INCLUYEN CURVAS DE TENDENCIA PARA GUIAR LA LECTURA. LOS VALORES EN EL EXTREMO DERECHO REPRESENTAN LA RETENCIÓN DE SATURACIÓN DE CADA SERIE DE RECOCIDO (288h).

⁴² 336h en el caso de la implantación a 70keV.

El escape, entendido como la difusión rápida del deuterio a través de los poros, en ausencia de otros fenómenos de transporte, está gobernado por una ley cinética exponencial, tipo Arrhenius. Para temperaturas de hasta 1000°C se habían extraído anteriormente los valores de k , pero para temperaturas superiores (1200°C y 1300°C) los únicos datos de los que se dispone son aquéllos correspondientes a los recocidos hechos en marzo 2014 (ver Tabla 8). A falta de puntos para el ajuste de los coeficientes, no es posible por el momento extraer las constantes para estas temperaturas. En cualquier caso, considerar que a temperaturas superiores a 900°C únicamente existe difusión rápida es un tanto simplista, por lo que aplicar la ley exponencial a los datos obtenidos a estas temperaturas es poco riguroso.

En la Tabla 11 se presenta una síntesis del conjunto de resultados de los recocidos en atmósfera inerte realizados en el marco del estudio del IPNL. Las celdas que muestran una horquilla de valores corresponden a experimentos que se realizaron varias veces, con tal de verificar la reproducibilidad de los resultados. La velocidad de liberación del deuterio es poco importante por debajo de 800°C en todos los casos (ya sea grafito nuclear o HOPG, y para todas las profundidades de implantación estudiadas). Se observa también que la liberación de deuterio llega a saturación para tiempos de recocido largos (se considera un máximo de 288h), y que ésta es próxima al 100% para temperaturas a partir de 900°C.

TABLA 11. LIBERACIÓN DE DEUTERIO IMPLANTADO EN LAS MUESTRAS DE GRAFITO: (a) SLA2 ; Y (b) HOPG. LAS CIFRAS EN CURSIVA CORRESPONDEN A LOS RECOCIDOS REALIZADOS EN MARZO 2014.

| a | Duración total de recocido | Profundidad de implantación | 600 °C | 800 °C | 900 °C | 1000 °C | 1200 °C | 1300 °C |
|-------|----------------------------|-----------------------------|--------|--------|--------|------------|------------|---------|
| 0,5 h | 70 keV | 5% | 33% | 53% | 76% | - | - | |
| | 200 keV | - | - | - | - | - | - | |
| | 390 keV | - | - | - | - | - | - | |
| 1h | 70 keV | 0% | 40% | 59% | 75-91% | 91% | - | |
| | 200 keV | 0% | 21% | - | 68% | 82% | - | |
| | 390 keV | 0% | 5% | - | 47% | 73% | 75% | |
| 4h | 70 keV | 3% | 47-55% | 83% | 90-98% | 89-99% | - | |
| | 200 keV | 0% | 24% | 47% | 75% | - | - | |
| | 390 keV | 0% | 17-29% | 36-44% | 61-70% | 79% | - | |
| 12h | 70 keV | 7% | 54-76% | 86% | - | - | - | |
| | 200 keV | - | - | - | - | - | - | |
| | 390 keV | - | 39% | 52% | 66% | - | - | |
| 24h | 70 keV | 20% | 64% | 88% | 89% | 99% | - | |
| | 200 keV | 5% | 37% | 68% | 89% | - | - | |
| | 390 keV | 0% | 32% | 57% | 80% | 88% | - | |
| 96h | 70 keV | 33% | 85% | 91% | 94% | - | - | |
| | 200 keV | 6% | 50% | 76% | 93% | - | - | |
| | 390 keV | 0% | 37% | 61% | 76% | - | - | |
| 288h | 70 keV | 30-42% | 76-80% | 92-94% | 92% | - | - | |
| | 200 keV | 7% | 52% | 75% | 93% | - | - | |
| | 390 keV | 0-4% | 53% | 62% | 81% | 98% | - | |
| 336h | 70 keV | 38% | 76% | 92% | 96% | - | - | |
| | 200 keV | - | - | - | - | - | - | |
| | 390 keV | - | - | - | - | - | - | |

| b | Duración total de recocido | Profundidad de implantación | 600 °C | 800 °C | 1000 °C | 1200 °C | 1300 °C |
|------|----------------------------|-----------------------------|--------|--------|------------|------------|---------|
| 0,5h | 70 keV | 7% | 13% | - | - | - | |
| | 390 keV | - | - | - | - | - | |
| 1h | 70 keV | 0% | 12% | 48% | 68% | 75% | |
| | 390 keV | 0% | 0% | 40% | 57% | 77% | |
| 4h | 70 keV | 0% | 13-16% | 55-61% | 73% | - | |
| | 390 keV | 0% | 3% | 38% | 63% | - | |
| 12h | 70 keV | 2% | 19-23% | 46-69% | 77% | - | |
| | 390 keV | - | - | - | - | - | |
| 24h | 70 keV | 4% | 28% | 61-72% | 84% | - | |
| | 390 keV | 0% | 11% | 58% | 81% | - | |
| 96h | 70 keV | 0-3% | 22% | 66-73% | 95% | - | |
| | 390 keV | 1% | 12% | 71% | 78% | - | |
| 288h | 70 keV | 0-14% | 38-42% | 66-75% | 95%* | - | |
| | 390 keV | 8% | 28% | 65% | 87% | - | |
| 336h | 70 keV | 20 | 40 | 73 | - | - | |
| | 390 keV | - | - | - | - | - | |

*Duración total de recocido : 192h

Los recocidos hechos en el mes de marzo confirman todas las observaciones hechas hasta el momento: para calentamientos de duración corta, las altas temperaturas favorecen la liberación del deuterio. Teniendo en cuenta la reproducibilidad de los resultados, se puede añadir que para temperaturas de 1200°C y superiores, al cabo de una hora de recocido el grafito pierde casi un 80% de deuterio y tras 4h de recocido todo el deuterio ha sido liberado. Esto es únicamente cierto en las muestras de grafito nuclear SLA2, puesto que los datos extraídos de los recocidos de muestras HOPG exhiben una tendencia más fuerte de cara a retener el deuterio. Ya se había postulado que la porosidad de la matriz grafitica juega un papel preponderante en términos de movilidad del grafito. La comparación de los resultados entre el grafito nuclear poroso y el HOPG a altas temperaturas no hace sino confirmar esta conclusión. Además, se añadirá que los efectos de superficie observados en el HOPG (ver el apartado 5.2.1 *Microscopía de las muestras recocidas en atmósfera inerte*) no tienen un efecto adicional sobre la liberación del deuterio puesto que el arrugamiento observado no deforma sino las primeras monocapas. El efecto de desestructuración debido a la irradiación no debe tampoco considerarse en este análisis, puesto que el número de defectos creados en cada una de las series implantadas fue idéntico.

Por otra parte, la profundidad de implantación tiene también un peso sobre la liberación del deuterio. En efecto, cuando éste se encuentra implantado más cerca de la superficie (implantaciones a 70 keV, cuyo R_p estimado es de 0,670 μ m) su camino hacia el exterior es más corto. En cambio, el deuterio implantado más profundamente (las implantaciones hechas a 390 keV tienen un R_p asociado de 2,8 μ m) encuentra más dificultades para llegar a la superficie, ya que las secuencias de atrapamiento-liberación son más numerosas en ese caso. La profundidad de implantación intermedia sondada (energía 200 keV, R_p 1,48 μ m) muestra resultados igualmente intermedios. La linealidad del efecto de la profundidad se pone de relieve en Figura 27, aunque sería necesario realizar estudios complementarios para confirmar esta tendencia.

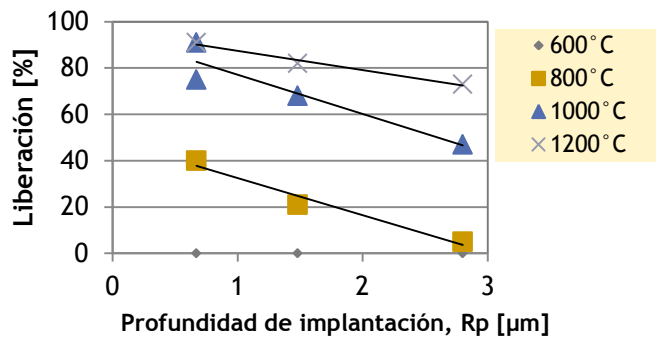


FIGURA 27. LIBERACIÓN DE DEUTERIO EN FUNCIÓN DE LA PROFUNDIDAD DE IMPLANTACIÓN ESTIMADA POR SRIM, PARA RECOCIDOS DE 1h EN GRAFITO NUCLEAR SLA2, EN ATMÓSFERA INERTE. SE HAN REALIZADO AJUSTES LINEALES PARA LAS TEMPERATURAS DE 800°C, 1000°C Y 1200°C⁴³.

5.3.2. ANÁLISIS NRA DE LOS RECOCIDOS EN ATMÓSFERA HÚMEDA

Los análisis de los recocidos descritos en el apartado 4.3.2 *Recocidos en atmósfera húmeda*, se realizaron en la microsonda nuclear de Saclay. Éstos completan una serie de recocidos que tienen como objetivo estudiar la liberación de deuterio bajo condiciones corrosivas, a diferentes temperaturas. Las gráficas Figura 29 y Figura 30 comparan los resultados de los análisis de recocidos en atmósfera húmeda con aquéllos que fueron obtenidos en atmósfera inerte. En ambos casos la liberación a temperaturas inferiores a 800°C es despreciable⁴⁴, y hasta esta temperatura la liberación es más importante en una atmósfera inerte. Como se menciona en la Tabla 9, a partir de 800°C no se realizaron recocidos de duración superior a 4h, puesto que se atestigua una erosión de la superficie que afecta directamente al perfil analizado.

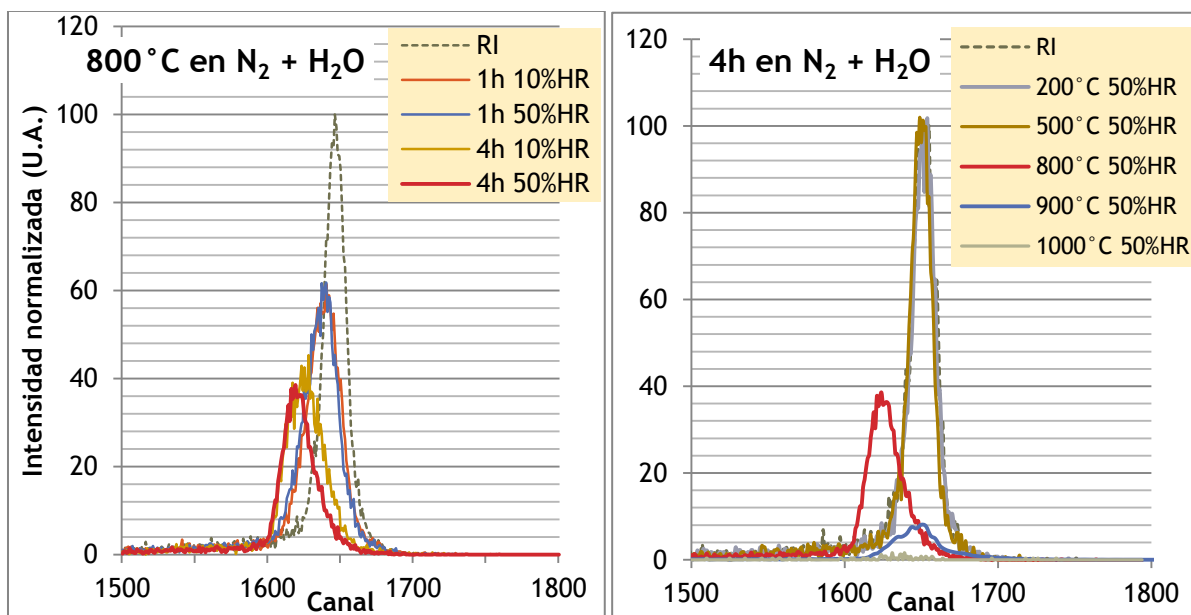


FIGURA 28. PERFILES NRA DE LAS MUESTRAS RECOCIDAS EN ATMÓSFERA HÚMEDA, A) A 800°C, EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE RECOCIDO Y LA TASA DE HUMEDAD; B) TRAS 4h DE RECOCIDO, CON UNA HUMEDAD RELATIVA DE 50% Y A DIFERENTES TEMPERATURAS.

⁴³ Las líneas no tienen otro objetivo que guiar la vista del lector, en ningún caso se han usado para obtener resultados numéricos.

⁴⁴ Incluso en recocidos más largos de los que se muestran en las gráficas.

En la Figura 28-a se ve cómo los picos de deuterio parecen desplazarse progresivamente, lo que indicaría que hay un transporte preferencial hacia la superficie; mientras que si comparamos el resto de temperaturas, vemos en la Figura 28-b que para recocidos de 4h no existe tal desplazamiento de los perfiles, ni siquiera a temperaturas más elevadas: el pico de 900°C sigue centrado a la misma profundidad que el pico RI. Los perfiles obtenidos a 800°C no están centrados en el mismo rango de canales que los demás. En consecuencia, se debe concluir que a 800°C la superficie ha reculado tanto como para llegar, tras 4h de recocido, al nivel donde estaba el depósito de deuterio; lo cual explica por otra parte la asimetría del pico, que muestra una pendiente más vertical en el lado izquierdo, esto es, el cercano a la superficie. No se observa una línea recta puesto que la técnica NRA tiene una precisión de unos 10 canales (el lado de la superficie recorre una anchura de 20 canales, por lo que entra dentro del error de la medida).

Volviendo a la comparación entre los análisis de recocidos en atmósfera húmeda y seca, a partir de 900°C, la tendencia se invierte y los resultados muestran que el deuterio sale del grafito más rápidamente en presencia de vapor de agua. Existen dos fenómenos pudiendo contribuir a este hecho: para empezar, el cambio en el régimen de oxidación del grafito. En efecto, como se ha comprobado en nuestros estudios al microscopio, a partir de 900°C la porosidad del grafito aumenta, favoreciendo así el contacto con el gas oxidante; por otra parte, el vapor sería en este momento capaz de alcanzar una mayor profundidad y por tanto las probabilidades de que tenga lugar el intercambio isotópico aumentan. Esta última hipótesis debería ser confirmada en posteriores estudios, puesto que no se ha analizado la composición del gas a la salida del horno (como sí era el caso de *D. Vulpius et al* [16]; ver página 19).

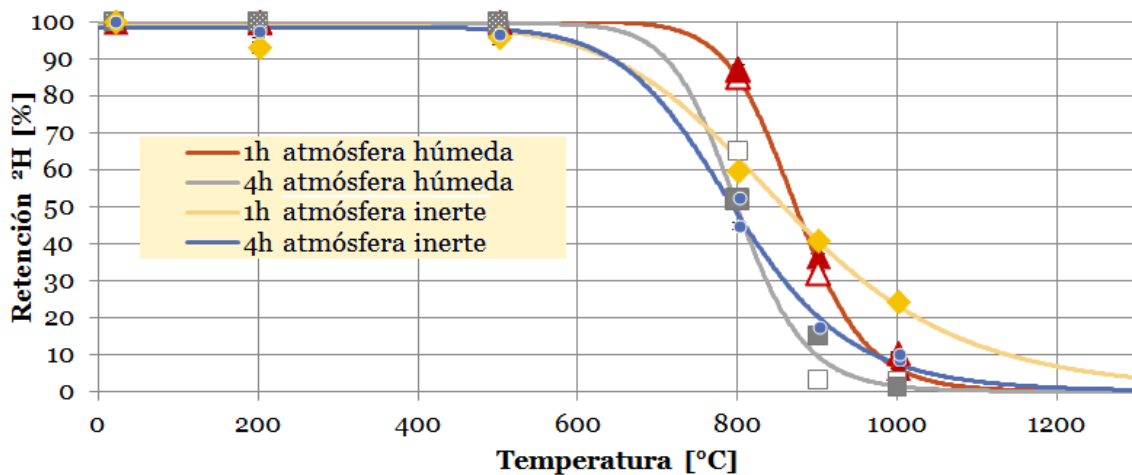


FIGURA 29. RETENCIÓN DEL DEUTERIO IMPLANTADO A 70keV EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA DE RECOCIDO, A TIEMPOS DE RECOCIDO DE HASTA 4h. LOS MARCADORES VACÍOS CORRESPONDEN A RECOCIDOS 10% HR. LOS MARCADORES COLOREADOS SON 50% HR.

En cuanto al efecto de la tasa de humedad, en principio debería haber mayor liberación de deuterio con una atmósfera más cargada en agua. Se observa en efecto en Figura 30 que la liberación es superior en el recocido a 800°C con una HR de 50%, lo que se confirma a temperaturas más altas (1000°C); en todo caso, la reproducibilidad de estos resultados está por verificar con un mayor número de experimentos, puesto que los resultados a 900°C parecen contradecir nuestras interpretaciones.

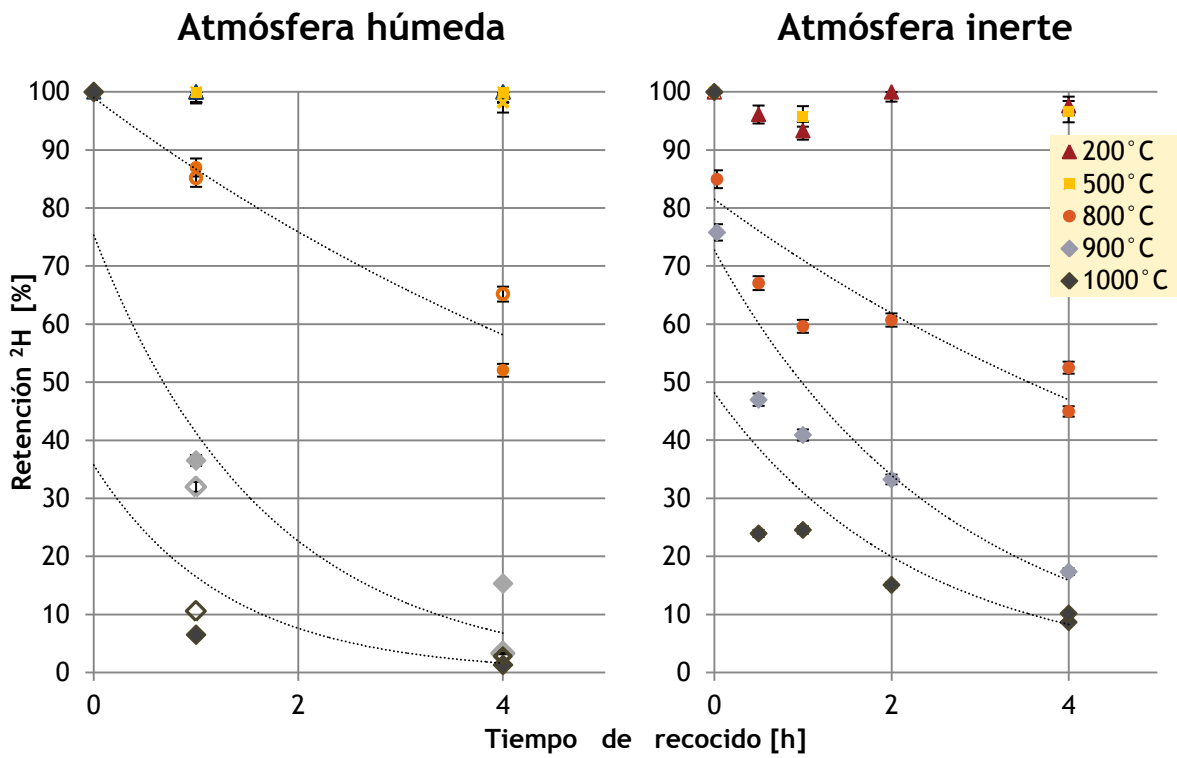


FIGURA 30. COMPARACIÓN DE TASAS DE RETENCIÓN DEL DEUTERIO IMPLANTADO A 70keV EN FUNCIÓN DE LA DURACIÓN TOTAL DE RECOCIDO, PARA EL INTERVALO DE TEMPERATURAS DE 200 °C A 1000 °C.

6. DISCUSIÓN

Se ha estudiado el comportamiento térmico del deuterio en contacto con una atmósfera seca, y seguidamente estos resultados han sido comparados con los obtenidos bajo atmósfera oxidante. Conforme a lo que está referenciado por *H. Atsumi* y *K. Tauchi* en un estudio similar, donde se midieron tasas de desorción en una muestra implantada en deuterio a 20 keV [21], se ha encontrado que la liberación de deuterio ocurre a temperaturas superiores a 600°C. Esto es cierto tanto para el medio corrosivo elegido como para la atmósfera inerte.

La liberación del deuterio crece conforme se aumenta la temperatura de recocido, y especialmente en atmósfera húmeda ésta se acelera a partir de 900°C. A temperaturas más suaves no se ha alcanzado el régimen de oxidación difusional, y por tanto el agua encuentra dificultades para penetrar en el grafito. A 800°C se observa un desgaste por corrosión que sólo afecta a la superficie más extrema, pero que va incrementándose y haciéndose más visible conforme aumenta la temperatura. Por lo que respecta a la influencia del contenido en agua, agente oxidante elegido, más allá de 800°C una humedad mayor debería aumentar los porcentajes de liberación, respecto a una atmósfera menos cargada en vapor. Estos efectos se interpretan como una consecuencia del ataque químico, el cual tiene un efecto de apertura de los canales de transporte, al facilitar por una parte la liberación del deuterio, y por otra permitir la permeación del agua para realizar un intercambio isotópico con el deuterio más profundo.

Como se viene de mencionar, se ha detectado que la muestra a 800°C sufre una oxidación en la superficie. La mayor pérdida de masa a temperaturas mayores, y el hecho de que en los análisis los perfiles permanezcan centrados indica que la corrosión ha sido homogénea en todo el volumen de la muestra. La erosión del grafito es pues la consecuencia de la composición de la atmósfera de recocido, y de la temperatura.

Igualmente se ha observado, en los recocidos bajo atmósfera inerte, que para tiempos de recocido cortos (<4h) solamente existe liberación por escape y que una gran parte del deuterio sale del grafito por estos medios. Por otra parte, el perfil de las muestras recocidas se ensancha en dirección a la superficie de la muestra, lo que indicaría una difusión favorecida del deuterio hacia las zonas más desestructuradas, es decir un transporte dirigido, a la vez que ocurre en cierta medida una difusión isótropa. No obstante, esta difusión más lenta que la difusión gaseosa del escape únicamente es importante a partir de 900°C. El proceso de migración principal del deuterio es la liberación por escape, ya sea en atmósfera seca o húmeda. Volviendo a la interpretación de los fenómenos de transporte que realizó *H. Atsumi et al.*, el escape corresponde a una difusión rápida a través de la porosidad macroscópica, llamada Path 1. En su camino de salida del grafito, debe entenderse que la población de hidrógeno retenida dentro de los granos, sobre los monocristales de grafito (Trap 2), se liberará más lentamente que aquella que se haya quedado ligada al carbono de la superficie de los poros, pues esta última difunde en forma gaseosa (Path 1). Al contrario, el hidrógeno anclado a los monocristales se desplaza en forma atómica sobre su superficie, y sólo es capaz de liberarse recombinándose en H₂, de forma que puede ya integrar la población que escapa rápidamente por difusión a través de los poros. Además, la recombinación y el escape a través de los poros sólo son posibles si el hidrógeno se encuentra en un monocristal que toque una frontera de grano, puesto que es allí donde se localizan los poros y donde es posible continuar su camino en forma gaseosa. Es por ello que el grafito más poroso (SLA2) libera más rápidamente el gas, comparado con el grafito compacto HOPG.

El estudio del proceso de difusión del deuterio necesitaría la realización de experimentos complementarios con el fin de analizar los efectos de la irradiación, puesto que los

coeficientes que dirigen este mecanismo dependen del grado de desestructuración de la matriz. El hecho de que la matriz grafitica que se estudia no tenga una estructura homogénea complica verdaderamente la cuantificación de la difusión. En este contexto, se ha realizado una primera aproximación al problema de la irradiación mediante los análisis MTE que se hicieron sobre grafito HOPG. En la investigación que queda abierta en el IPNL está prevista de hecho la implantación de las muestras de grafito en iones carbono, con el fin de simular un desgaste de la matriz más profundo⁴⁵. En cualquier caso, el método instrumental elegido no permite asociar los perfiles de concentración de deuterio con una profundidad precisa en la muestra. La existencia de todas estas indeterminaciones impide así pues la cuantificación de los diferentes fenómenos de transporte, y únicamente se puede medir la liberación total.

Por otra parte, el análisis de diversas muestras implantadas a R_p diferentes nos permitió comprobar que la profundidad de implantación es un parámetro muy influyente, puesto que la liberación es dependiente de la distancia a la que el deuterio se encuentra respecto a la superficie, al tener la porosidad un efecto de cortocircuito. Con la vista puesta en un tratamiento de descontaminación a gran escala, esto tiene una importancia capital por lo que respecta al tamaño de los bloques que van a ser tratados. En el presente estudio se han encontrado ciertas pistas que señalan que la liberación decrece linealmente con la profundidad, al menos en recocidos cortos (1h). Existe pues un gran interés en verificar esta tendencia puesto que permitiría extrapolar de manera sencilla los resultados de un recocido para el tritio localizado más profundamente (al fin y al cabo se podrían estimar las dimensiones del corte que se dará a los ladrillos grafiticos; en otras palabras el tamaño de partícula).

Finalmente, la comparación entre las muestras de grafito nuclear y de grafito no poroso (HOPG) nos recuerda que la compacidad del sólido es otro parámetro a tener en cuenta para las condiciones de descontaminación. Un grafito poroso libera más rápidamente el deuterio retenido; de la misma manera, la saturación de la liberación se da a un nivel superior.

En cuanto a la elección de la atmósfera de recocido, el tratamiento en atmósfera húmeda se ha demostrado más eficaz, aunque existe una pérdida de masa por volatilización de la matriz grafitica que se debe también al vapor de agua, y que debe minimizarse. En este sentido, se deben evitar las temperaturas a partir de 1000°C ya que la pérdida de masa de las muestras se ha demostrado importante. En cambio, 900°C parece la temperatura de compromiso entre que permite una descontaminación más eficaz, sin producir excesiva erosión en el material.

⁴⁵ Los iones C^+ tienen un recorrido más largo dentro del grafito, por lo que serían capaces de provocar daños estructurales de mayor envergadura, y hasta una profundidad que sobrepase el R_p del deuterio, por lo que la matriz presentaría una desestructuración a los dos lados del pico de implantación.

7. ESTUDIOS FUTUROS

En esta sección se proponen algunas series de experimentos a realizar para dar continuación a estos estudios, y acercarlos a su utilización práctica. Para empezar, y como ya se ha remarcado en la sección anterior, el relacionar profundidad de implantación con tasa de descontaminación aparece como una línea de investigación importante. Sería necesario verificar si la liberación de deuterio en un grafito en contacto con una atmósfera húmeda es función de la profundidad. En efecto, los estudios llevados a cabo hasta la fecha en el IPNL que permiten comparar el comportamiento a diferentes profundidades, se han hecho únicamente en atmósfera seca, ya que las muestras recocidas bajo atmósfera húmeda se han realizado sobre muestras implantadas a 70 keV, es decir con un R_p inferior a 1 μm . Se trata ante todo de conocer si el efecto de intercambio isotópico es mayoritario bajo ciertas condiciones, y si éste es dependiente de la profundidad. El realizar un análisis de los gases de salida del horno a la hora de los recocidos podría ser de ayuda en este sentido. Sería conveniente realizar además este mismo estudio con muestras implantadas en ^{36}Cl y ^{14}C , con tal de observar si estos contaminantes se eliminan eficazmente para un determinado tamaño de partícula.

En una segunda etapa, sería interesante comenzar a trabajar con muestras reales, teniendo en cuenta que éstas contienen tritio en concentraciones que no son aquéllas utilizadas en nuestro trabajo; en efecto, se implanta una cantidad de deuterio que es dos órdenes de magnitud superior a la estimada para el grafito nuclear contaminado. No obstante, en este caso el análisis por NRA no sería posible. La progresión de la descontaminación podría estimarse entonces mediante la medida de la actividad radiactiva total de la muestra.

Asimismo, en los bloques de grafito nuclear irradiado se estima que la desestructuración ha sido de alrededor 2,4 dpa, mientras que en el presente estudio la generación de defectos quedaba en 0,3 dpa en su valor máximo. La localización del tritio en el grafito nuclear residual responderá, finalmente, a una determinada geometría, pues se debe imaginar que la parte de las camisas y de los bloques de moderador que estaba más cercana al combustible, ha recibido mayor irradiación y por tanto el tritio es más abundante allí que en la periferia del bloque, puesto que sería un punto más alejado. En cualquier caso no se trata de un perfil sencillo de determinar por lo que se deberá simular en gran parte por ordenador. Conocer la distribución del tritio dentro de los bloques y camisas de grafito ayudaría a discriminar las zonas más contaminadas, para eventualmente despiezarlos de manera que se separen las zonas más cargadas de las que no necesitan tratamiento, o necesitan uno muy suave, por encontrar poca radiactividad. De este modo se minimizaría el volumen de residuo a tratar.

La etapa de experimentación con muestras reales es necesaria para probar la verdadera utilidad de un tratamiento de recocido a gran escala, así como para determinar los parámetros que lo hagan más eficaz (temperatura y tiempo de recocido, naturaleza de la atmósfera, tamaño de los sólidos a tratar). Los resultados que se han obtenido en este estudio ya ofrecen pistas sobre las condiciones de recocido que serían a priori más indicadas. Se recordará que *D. Vulpius et al.* [16] proponen un tratamiento térmico en dos etapas. Los autores sugieren que se lleve a cabo un primer tratamiento en atmósfera inerte, habida cuenta de los buenos resultados en liberación del deuterio bajo atmósfera inerte; esto minimizará el tiempo del tratamiento siguiente, un recocido en atmósfera oxidante. Éste conduciría a la descontaminación total, siendo capaz de minimizar a la vez la pérdida del material sólido por combustión de la matriz. Este tratamiento convendría igualmente con el fin de aunar la descontaminación del tritio con la del ^{14}C y el ^{36}Cl [26], [27].

ANEXO A COMPOSICIÓN Y SÍNTESIS DEL GRAFITO NUCLEAR

Para obtener grandes bloques de grafito policristalino puro, las UEB deben aumentar en tamaño, y a continuación ser adosadas unas a otras, de manera que se garantice la cohesión del material y la mínima porosidad. Los materiales apropiados para la consecución de un grafito de calidad son productos hidrocarbonados que presentan unidades aromáticas, o bien carbono alifático. Este último puede integrar las UEB o moléculas aromáticas y es, por tanto, grafitable [14].

La materia prima utilizada en primer lugar en la preparación del grafito nuclear es el coque de petróleo⁴⁶. Se subrayará que los procesos utilizados y la naturaleza de las materias primas presentes difieren ligeramente según su origen, la fecha de fabricación y el reactor de destino. En el caso de los UNGG franceses⁴⁷ el coque procede de las refinerías de Lima y Lockport en los Estados Unidos, dado que el proceso de coquefacción en continuo⁴⁸ se creó allí en los años 30. Este coque se importaba a Francia para continuar su tratamiento. Las condiciones termodinámicas del craqueo determinan la microestructura del coque, y en consecuencia influyen en sus propiedades finales. Se distinguen dos disposiciones de grano: esférica, formando una “piel de cebolla”, y en agujas. El primer grafito es por tanto isótropo, mientras que el segundo presenta anisotropía. Generalmente, se prefieren los grafitos poco anisótropos para la fabricación de los apilamientos de grafito [26].

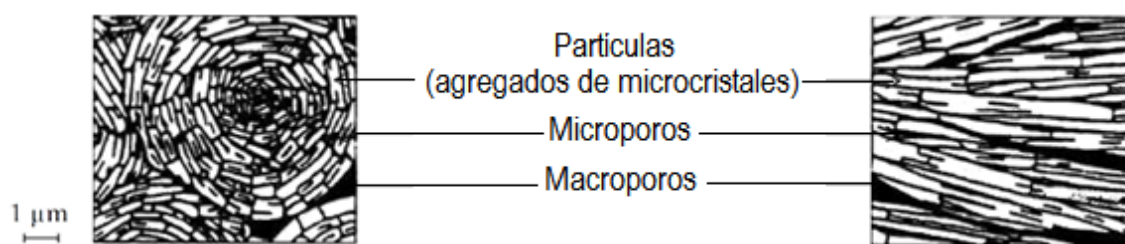


FIGURA A. 1. MICROESTRUCTURA DEL COQUE DE PETRÓLEO ISÓTROPICO (IZQUIERDA) Y ANISÓTROPICO, O EN AGUJAS (DERECHA) [26].

La siguiente etapa consiste en eliminar la mayor cantidad de materia volátil en un horno rotativo, en el cual se calcina el coque a 1000°C. Esta operación no tiene efectos sobre la microestructura del coque. Al salir del horno, éste presenta una densidad elevada, y unas propiedades de conductividad térmica, resistencia mecánica y contenido en impurezas adecuadas para su aplicación nuclear.

En la Figura A. 2 se presenta un esquema de la fabricación del grafito nuclear. El coque importado es molido hasta un tamaño de grano máximo de 1,6 μm, y tamizado a continuación. Los granos son así separados por tamaños en función del elemento que conformarán dentro del reactor (grafito de encamisado, grafito de apilamiento).

En una segunda etapa, el amasado, se añade un nuevo componente: la brea de hulla. Ésta es el residuo de la destilación de alquitrán de hulla, en el cual los vapores que se generan en la coquefacción del carbón son condensados para la obtención de la brea. Esta materia es

⁴⁶ El coque es un producto del craqueo de los residuos de la destilación del petróleo.

⁴⁷ Incluida la central española de Vandellòs I, la cual es una copia del diseño de SLA2.

⁴⁸ Delayed coking : calcinación a 1000°C con el fin de eliminar la mayor cantidad posible de materia volátil.

rica en bases aromáticas y por tanto constituye una buena base para hacer crecer los planos de grafeno. Los dos componentes son así mezclados a 170°C y seguidamente se les da forma mediante estirado o compresión. Para garantizar el paso homogéneo de la pasta, se añaden pequeñas cantidades de aceite en la etapa de amasado, así como cristales de NaF o más recientemente MgF_2 . Estos últimos jugarán un papel relevante en el momento de la grafitación.

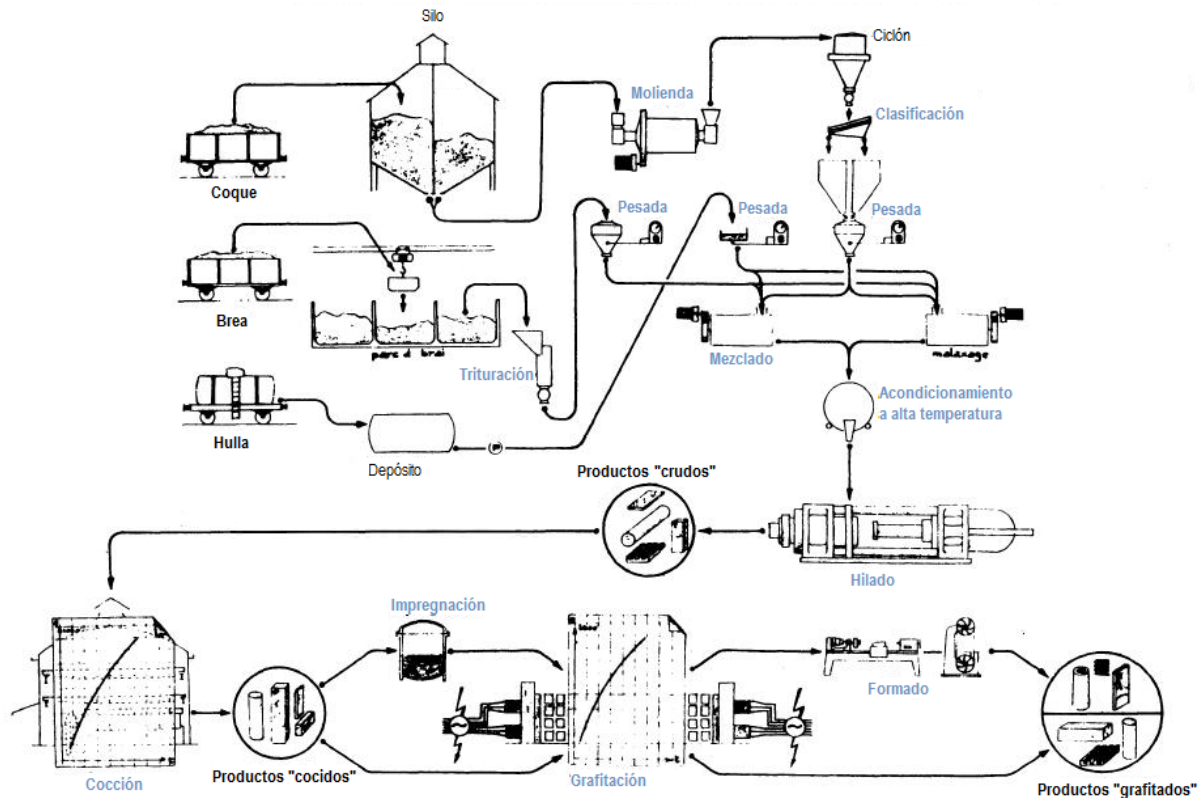


FIGURA A. 2. FABRICACIÓN DE GRAFITO NUCLEAR EN LA PLANTA DE PASSY-CHEDEDE, EN HAUTE-SAVOIE [14].

El producto formado se somete a cocción durante un periodo cercano a un mes, bajo temperaturas de hasta 1000°C. Durante esta etapa se libera una gran cantidad de impurezas en forma gaseosa (SO_2 , CH_4 , CO). Este hecho origina un aumento de la porosidad del material que sale del horno, como se verifica por la pérdida de masa y de volumen del producto. Es necesario, pues, llenar los huecos con una etapa de impregnación. Para ello se inyecta brea de hulla (o de petróleo) a presión. Finalmente, la grafitación tiene lugar en un horno a 3000°C. Mediante este proceso, los planos de grafeno se apilan para obtener un material ordenado y compacto. Las impurezas que restan reaccionan a alta temperatura con el flúor que se ha añadido anteriormente, y se volatilizan. Asimismo, la cantidad de cenizas que componen el grafito es mínima gracias a este tratamiento.

Las propiedades de los grafitos nucleares difieren notablemente en cada central, dado que el origen de los materiales no fue el mismo durante el periodo de instalación de los UNGG (de los años 50 a los 70). Además el proceso de fabricación se fue perfeccionando con el tiempo; por ejemplo, el grafito de los últimos reactores instalados pasó por una etapa adicional de impregnación. En la Tabla A. 1, se verifica que la compacidad y el comportamiento a alta temperatura son mejores para grafitos isótropos que han pasado dos etapas de impregnación.

TABLA A. 1. CARACTERÍSTICAS DEL GRAFITO NUCLEAR, Y PROPIEDADES.

| | Isótropo, dos impregnaciones | No isótropo, una impregnación |
|---|---------------------------------|----------------------------------|
| Densidad aparente | 1,79 | 1,68 |
| Cenizas (%) | 0,02 | 0,01 |
| Anisotropía de dilatación ⁴⁹ | <1,1 | 1,4 |

El grafito nuclear que no ha sido irradiado aún, también llamado virgen, conserva sus propiedades mecánicas hasta los 2000°C. Está ya preparado para darle la forma de las piezas del apilamiento de grafito. Los bloques de la estructura permanecerán en el reactor durante todo el periodo de explotación, mientras que las camisas que rodean las vainas de combustible son introducidas y retiradas a la vez que éstas.

Es de imaginar que el grafito nuclear presentará características particulares dependiendo del componente en el que se convierte; por ejemplo las barras componen el alma, tienen granos finos y una densidad mayor comparada con los bloques del apilamiento, los cuales tienen mayor porosidad. El formado de las piezas difiere igualmente en función del uso que se les dará, y por tanto se encuentran orientaciones de granos acordes a la dirección de deformación en esta etapa. Por ello, es importante tener en cuenta la naturaleza de cada tipo de grafito a tratar. Su microestructura influirá en los procesos de transferencia de materia, y en la disposición en equilibrio de las impurezas que se crearán en su interior.

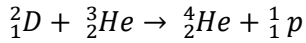
ANEXO B ANÁLISIS POR REACCIONES NUCLEARES

El estudio de los perfiles de concentración de deuterio y de su ubicación antes y después de los recocidos se realizó mediante la técnica de análisis por reacción nuclear (NRA, siglas en inglés). Ésta está especialmente indicada para el análisis de elementos ligeros (H, He...) presentes en una matriz sólida más pesada, y próximos a la superficie. El principio de funcionamiento reside en que las especies pequeñas muestran secciones eficaces mayores que otros elementos más pesados, cuando se les hace interaccionar con otras partículas ligeras. Así pues, la muestra sólida es sometida a un bombardeo de partículas (iones, en los casos más comunes⁵⁰) del orden del MeV que penetran en el núcleo de los elementos objetivo, produciendo una reacción nuclear de la cual se conocen la naturaleza y la energía de los productos, puesto que son característicos del elemento sondado. Así pues, para sondar el deuterio se ha elegido la reacción $D(\frac{3}{2}\text{He}, p)\alpha$ que aparece en la Ecuación B.1. En Figura B. 1 se muestra un esquema de los procesos que tienen lugar en la NRA descrita. El bombardeo de iones ${}^3\text{He}^+$ provoca la formación de una partícula α y un protón, éste último con energías comprendidas en la horquilla de 11.7–13.4 MeV, como se indica en la Figura B. 2. El detector utilizado es un diodo de silicio capaz de discriminar las energías de las partículas cargadas, con una resolución óptima de 18 keV⁵¹.

⁴⁹ Cociente de los coeficientes de dilatación térmica en sentido transversal y longitudinal, promediados entre 25 y 525°C.

⁵⁰ Los aceleradores de partículas generan un haz de partículas cargadas (un gas que ha sido ionizado), seleccionando la energía de las mismas, mediante un sistema de imanes que discrimina las partículas con cociente masa/carga diferente. Las partículas neutras (átomos neutros, neutrones) no pueden ser sometidas a aceleración de esta manera.

⁵¹ En el caso del detector utilizado en el IPNL.



ECUACIÓN B.1 REACCIÓN ESCOGIDA PARA LOS ANÁLISIS NRA DE LOS PERFILES IMPLANTADOS EN DEUTERIO. LOS PROTONES PRODUCIDOS SON CAPTURADOS POR UN DETECTOR CAPAZ DE DISCRIMINAR LA ENERGÍA DE LOS PROTONES.

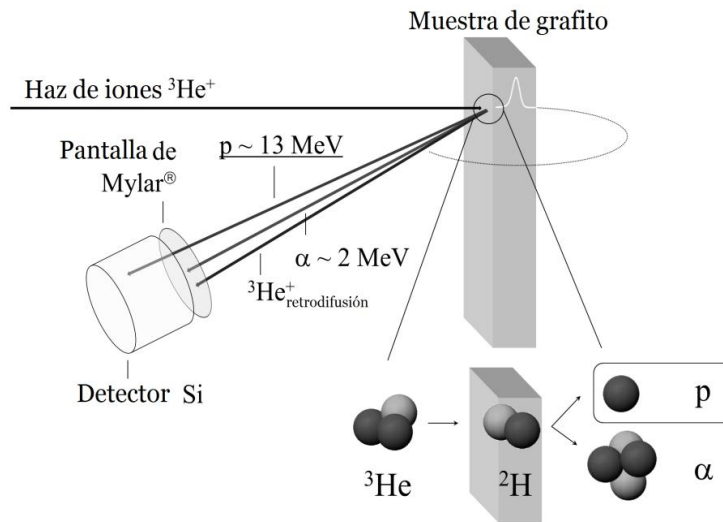


FIGURA B. 1. INSTRUMENTACIÓN Y PRINCIPALES PARÁMETROS DE ANÁLISIS NRA PARA LA REACCIÓN $D({}^3\text{He}, p)\alpha$

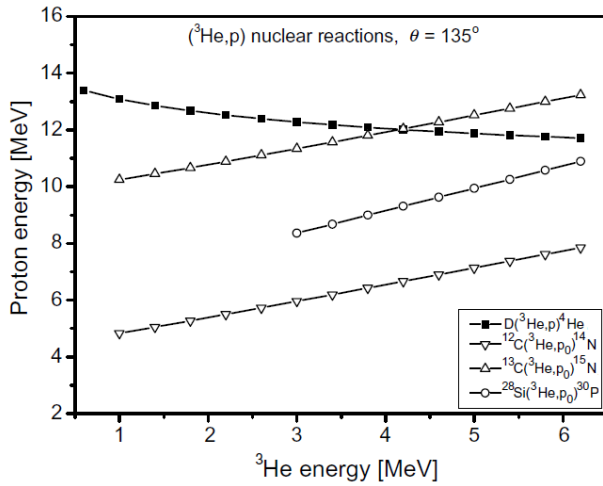


FIGURA B. 2. ENERGÍA DE LOS PROTONES LIBERADOS EN DIVERSAS REACCIONES NUCLEARES CON ${}^3\text{He}^+$ [28]

Sin embargo, la reacción nuclear no es el único resultado posible de la interacción entre la partícula incidente y la muestra; lo más habitual es, de hecho, que la partícula incidente sea desviada por la nube electrónica de los átomos de la muestra, o incluso que choque inelásticamente con el núcleo. La proporción en la que se da cualquiera de los tres fenómenos es función de la energía del haz entrante y de la naturaleza de la partícula. En cualquier caso, la probabilidad de que la partícula incidente se integre en el núcleo objetivo produciendo una reacción nuclear, es muy pequeña (en torno a 0,1%). Por ello, a la hora de captar los productos de la reacción, se ha de tener en cuenta el intenso ruido de fondo que representarán aquellas partículas incidentes que fueron simplemente desviadas y que llegan al detector. Por otra parte, en nuestro caso las partículas α producidas entrañan el riesgo de aumentar considerablemente el tiempo muerto de detección, e incluso de dañar el instrumento. Por todo esto, en las mediciones NRA realizadas en el presente estudio se coloca una membrana de Mylar sobre la superficie del detector con el fin de eliminar el mencionado ruido de fondo.

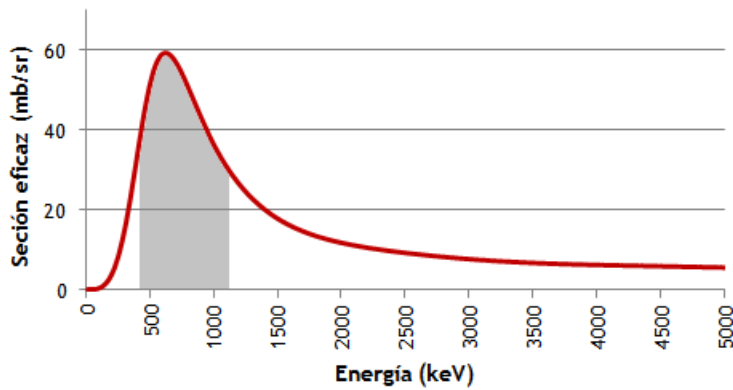


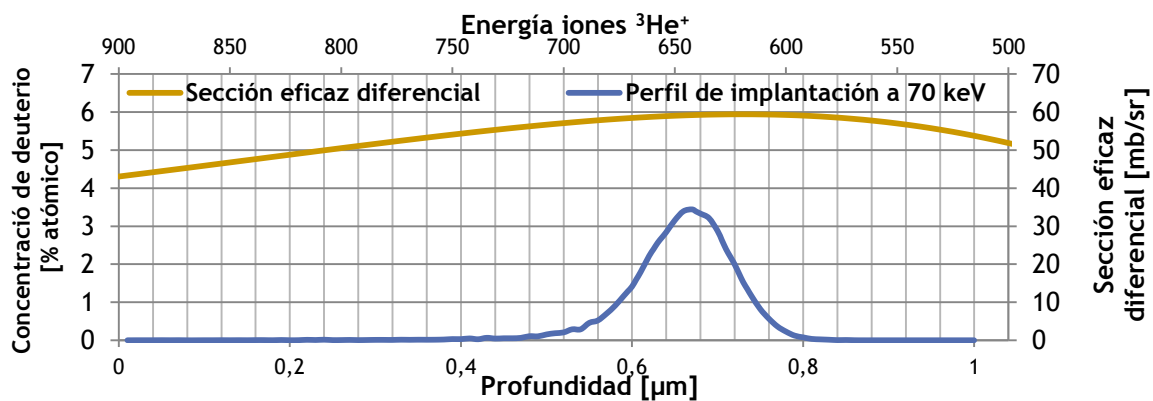
FIGURA B. 3. SECCIÓN EFICAZ DE LA REACCIÓN $D(^3He, p)\alpha$ EN FUNCIÓN DE LA ENERGÍA DE LA PARTÍCULA INCIDENTE [28].

Con el objetivo de obtener una señal NRA lo más neta posible, se escogen los parámetros de análisis que maximicen la sección eficaz de la reacción. Éstos han sido anteriormente determinados por M. Le Guillou [30]. El primero es la energía de la partícula incidente. Cuando ésta choca con el núcleo objetivo a una energía conocida como “energía de resonancia”, la probabilidad de formar el núcleo compuesto conducente a la reacción nuclear deseada aumenta sensiblemente. Así pues, se intenta que la partícula incidente llegue a la altura de la especie implantada con esta energía de resonancia. En la Figura B. 3 se observa el pico en los alrededores de 620 keV. El área sombreada corresponde a la FWHM⁵², barriendo un intervalo de anchura 740 keV, lo cual orienta acerca del rango de energías con el que es posible hacer el análisis NRA sin excesiva variación de la sección eficaz.

TABLA B. 1. CARACTERÍSTICAS DE LOS PERFILES DE IMPLANTACIÓN EN DEUTERIO Y LOS HACES DE HELIO-3 EMPLEADOS EN SU ANÁLISIS.

| Energía de implantación D [keV] | 70 | 200 | 390 |
|---|---------|---------|-----------|
| R_p [μm] | 0,67 | 1,48 | 2,80 |
| Energía del haz incidente $^3\text{He}^+$ [keV] | 900 | 1150 | 1600 |
| Profundidad de análisis [μm] | 0 - 1,4 | 0 - 2,1 | 1,6 - 4,1 |

El software de simulación SRIM permite conocer la pérdida lineal de energía de las partículas incidentes a su paso por el material sólido, conocida la energía de partida de dicho haz de partículas. De esta forma, ajustando la energía del haz que sale del acelerador, se consigue una sensibilidad óptima a la profundidad deseada. Como se ha mencionado, se intenta que los iones lleguen al centro del perfil implantado con una energía de alrededor 620 keV. Las diferentes energías utilizadas se relacionan en la Tabla B. 1. En la Figura B. 4 se muestra cómo los iones $^3\text{He}^+$ de 900 keV son capaces de sondar las implantaciones hechas a 70 keV.



⁵² Ver Glosario.

FIGURA B. 4. (PÁGINA ANTERIOR) PERFIL DE IMPLANTACIÓN IÓNICA EN DEUTERIO SOBRE UNA MATRIZ DE GRAFITO DE DENSIDAD 2,2 g/cm² CON UNA ENERGÍA DE IMPLANTACIÓN DE 70keV Y UNA FLUENCIA DE 5·10¹⁶ iones/cm², SIMULADO POR SRIM; Y SECCIÓN EFICAZ DIFERENCIAL DE LA REACCIÓN NUCLEAR $D(^3He, p)\alpha$ PARA ENERGÍAS DE HAZ $^3He^+$ DE 900keV [28].

El ángulo de detección es también un parámetro importante puesto que las partículas que retroceden no lo hacen homogéneamente en todas las direcciones. Sin embargo, basta con verificar que los ángulos utilizados para los análisis permiten la detección de un número de protones estadísticamente suficiente. Esto dependerá de las características del detector, especialmente de su superficie de detección. Esta última aparece especificada en Tabla B. 2 así como la carga total acumulada⁵³ y la intensidad del haz⁵⁴ que se usó en los análisis. Se mencionará que una parte de los análisis fue realizada en el IPNL, mientras que el resto ha sido analizado mediante la microsonda nuclear disponible en el Laboratorio de Estudio de los Elementos Ligeros (LEEL) de Saclay⁵⁵.

TABLA B. 2. PARÁMETROS DE ANÁLISIS UTILIZADOS EN LA VÍA 3 DEL ACELERADOR DEL IPNL (ABRIL 2014) Y EN LA MICROSONDA NUCLEAR DE SACLAY (JUNIO 2014).

| Características del detector | Vía de análisis n° 3, IPNL Microsonda nuclear, Saclay | |
|------------------------------|--|--------------------|
| | Detector lenticular Si | Detector anular Si |
| Ángulo sólido | ≈12 msr | ≈100 msr |
| Ángulo de detección | 155° | 170° |
| Carga total acumulada | 30 μC | 10 μC |
| Intensidad del haz $^3He^+$ | 20-60 nA | 5-12 nA |

Es correcto considerar, en nuestro caso, que el conjunto de protones que surgen de la reacción nuclear no experimenta ninguna pérdida de energía al abandonar el grafito, y que todos ellos son emitidos isotrópicamente (por tanto, la influencia del ángulo de detección es nula). La energía de estos protones es pues únicamente función de la energía del helio en el momento de colisionar con el deuterio (ver Figura B. 2), y por tanto de la distancia que los iones han recorrido en el interior del grafito. A esto se le añade que el efecto de frenado de la membrana de Mylar es despreciable para los protones. Así pues, el detector recibe protones cuya energía sólo depende de su localización en el grafito. Se obtiene una gráfica como la que se muestra en Figura B. 5 en la cual los protones detectados están ordenados por energía, en diferentes canales de detección. La altura del pico es proporcional al número de protones, y por tanto informa de la concentración en deuterio. La carga total acumulada en el detector se elige en cada caso a fin de obtener una cantidad estadísticamente suficiente de datos. Por otra parte, la traducción canales-energía es posible únicamente para los análisis a 1600 keV. En los demás casos, el empleo de iones menos energéticos no desencadena reacciones laterales que serían de utilidad para hacer un calibrado, puesto que éstas necesitan una energía mínima para producirse. En la Figura B. 5 estas reacciones laterales están subrayadas en amarillo.

⁵³ La carga recolectada por el detector es proporcional al número de protones recibidos (y por tanto al número de cuentas).

⁵⁴ Dado que los iones $^3He^+$ son monopositivos, a cada uno le corresponde una carga de $1,602177 \cdot 10^{-19}$ C. El flujo de iones es, básicamente, un flujo de cargas, razón por la cual se mide en múltiplos de amperio.

⁵⁵ El recurso a instrumentación externa al IPNL no tiene otra causa que la avería prolongada del acelerador del IPNL, y por tanto la imposibilidad de continuar realizando más análisis como estaba previsto. Teniendo en cuenta las diferencias que se mencionan en la Tabla B. 2, los resultados de ambas experiencias son sin duda comparables.

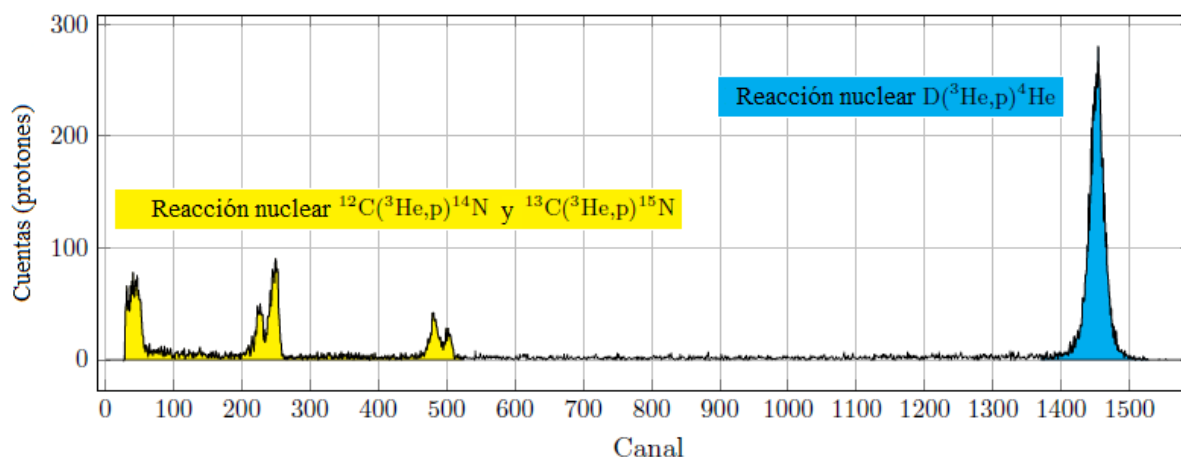


FIGURA B. 5. ESPECTRO NRA DE UNA MUESTRA DE GRAFITO NUCLEAR IMPLANTADO EN DEUTERIO A 390keV Y $5 \cdot 10^{16}$ iones/cm², ANALIZADA CON UN HAZ DE $^3\text{He}^+$ A 1,6 MEV A 155° CON UNA CARGA TOTAL DE 30 μC . LAS REACCIONES NUCLEARES SUBRAYADAS EN AMARILLO EMITEN PROTONES DE ENERGÍA CONOCIDA, LO QUE PERMITE REALIZAR UN CALIBRADO PARA TRADUCIR CANALES EN ENERGÍA, Y FINALMENTE REMONTARSE A LA PROFUNDIDAD.

Finalmente, la intensidad del haz incidente está limitada por dos razones: una irradiación demasiado intensa podría originar puntos calientes en la muestra y por consiguiente, contribuir a una liberación de deuterio no esperada. El segundo motivo es limitar al mínimo el desgaste de la muestra (la irradiación produce cambios locales en la microestructura del grafito). El análisis en el IPNL de una muestra con una intensidad media de 35 nA dura en torno a 15 min.

ANEXO C DISPOSITIVOS DE RECOCIDO

HORNO ATG NETZSCH STA 449 F3 JUPITER

La Figura C. 1 esquematiza el montaje de recocido en atmósfera inerte, que incluye el horno de análisis termogravimétricos ATG NETZSCH STA 449 F3 Jupiter, así como el dispositivo de limpieza de los gases de entrada, que permite garantizar que éstos llegarán secos y sin impurezas. Es posible rellenar rápidamente el horno de gas, cortocircuitando la línea de las bombas, como muestra el esquema. Este conjunto fue utilizado para los recocidos hechos con helio, a temperaturas de 1200°C y 1300°C.

El horno es capaz de realizar análisis termogravimétricos desde -150°C hasta 2400°C, en presencia de gases inertes o de atmósferas reductoras. Se utiliza un termopar tipo W (tungsteno-renio) para el control de la temperatura. Este modelo está refrigerado con agua corriente, mantenida a temperatura constante de 23°C por un baño isotérmico Julabo (no mostrado en el esquema, con tal de simplificar). La resolución de la balanza es de 1µg; ésta se sitúa bajo la cámara de recocidos, y está conectada al crisol que sostiene las muestras. El sistema de bombas alcanza un vacío del orden de 10⁻⁶ mbar en un tiempo de alrededor 10 minutos.

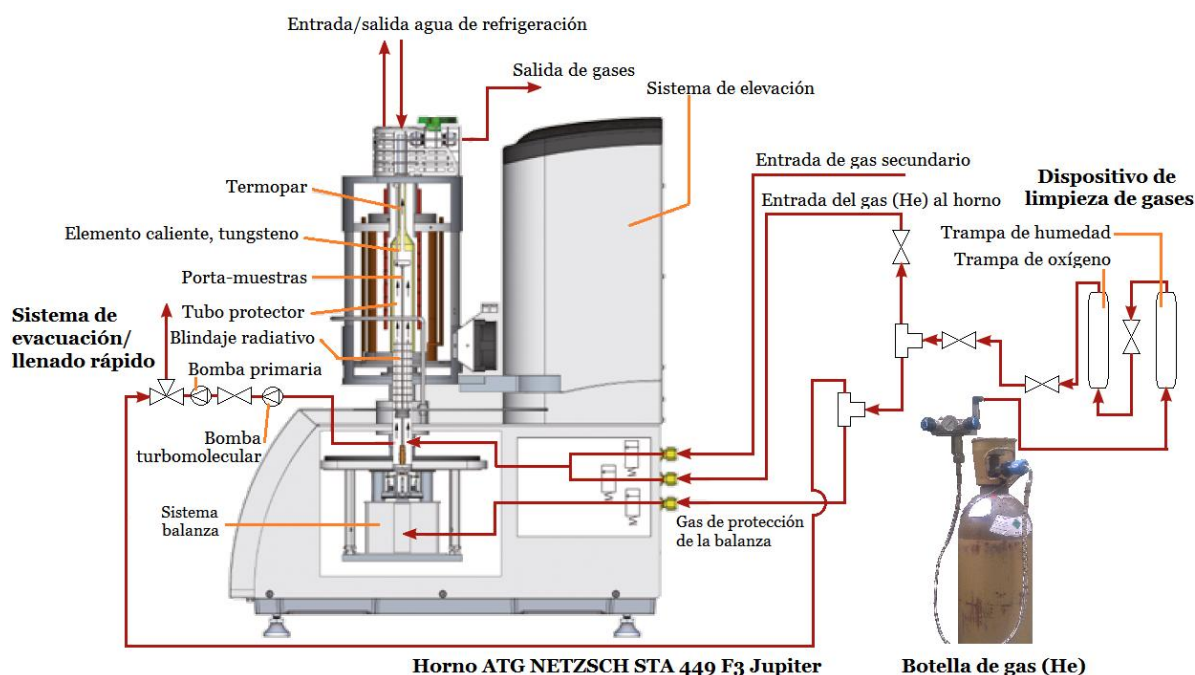


FIGURA C. 1. DISPOSITIVO DE RECOCIDO EN ATMÓSFERA INERTE COMPRENDIENDO EL HORNO ATG NETZSCH, EL DISPOSITIVO DE LIMPIEZA DE GASES Y LAS LÍNEAS DE ALIMENTACIÓN EN HELIO.

HORNO ATG SETARAM SETSYS EVOLUTION

En el esquema de la Figura C. 2 se presenta el dispositivo de recocido bajo atmósfera húmeda, que comprende el horno de análisis termogravimétricos ATG SETARAM Setsys Evolution, e igualmente el generador de gas húmedo SETARAM Wetsys conectado con el fin de enriquecer el gas del horno en vapor de agua. Es capaz de enriquecer en agua el gas que circula, en un rango del 5% al 95% a temperaturas de hasta 50°C, y de 5% a 90% hasta 70°C. Se ha utilizado para programar dos series de recocidos con una tasa de humedad relativa de 10% y 50% respectivamente, medida a 35°C.

Un baño isotérmico Julabo (no mostrado en el esquema por simplificar) mantiene la temperatura del gas de entrada al horno a 40°C. Esto evita la condensación del vapor en la línea de transferencia hacia el horno. El ATG Setsys contiene una cesta enrejada fabricada en platino-iridio, utilizada como porta-muestras. Ésta está conectada a una balanza simétrica que tiene una resolución de 2ng y que se sitúa encima de la cámara de recocido. El horno es capaz de realizar recocidos hasta 1750°C con una amplia variedad de gases, y llega hasta 2400°C si es sometido a ligeras modificaciones. El dispositivo de control de la temperatura está guiado por un termopar tipo B, construido a base de platino y rodio 6%/30%. El horno está equipado de un conjunto de bombas (no mostradas en el esquema), que permite hacer un vacío del orden de 10^{-5} mbar en la cámara de recocidos, con tal de secarla completamente antes de cada recocido.

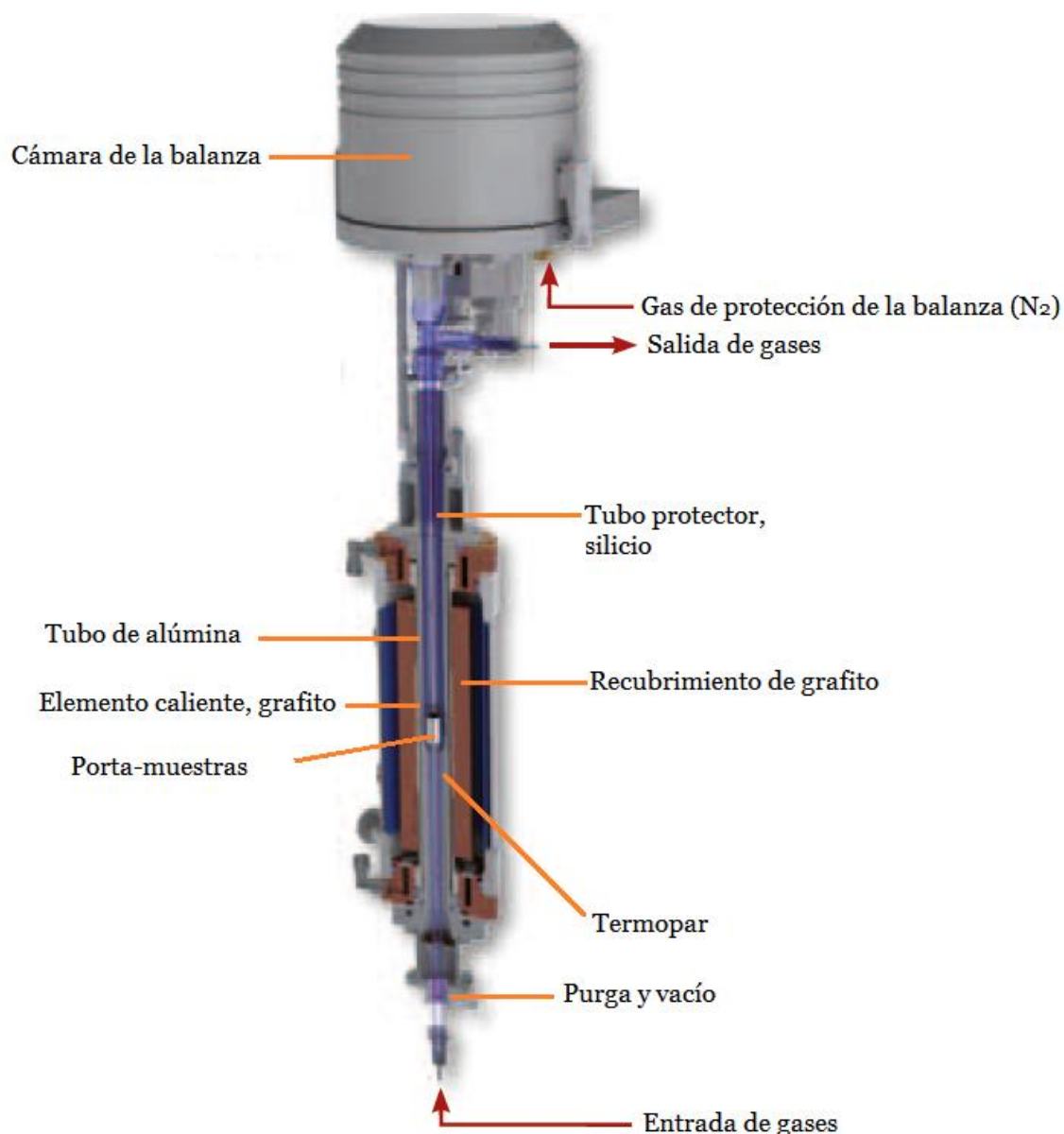


FIGURA C. 2. DISPOSITIVO DE RECOCIDO EN ATMÓSFERA HÚMEDA, COMPRENDIENDO EL HORNO ATG SETSYS, EL GENERADOR DE GAS HÚMEDO Y LAS LÍNEAS DE ALIMENTACIÓN DE NITRÓGENO.

ANEXO D ACELERADORES VAN DER GRAAF

Los aceleradores electrostáticos del tipo Van der Graaf son aparatos que permiten la producción de haces de partículas cargadas. Su principio de funcionamiento es muy simple, y esto permite su construcción a pequeña escala, ya sea con fines pedagógicos o científicos. Un esquema de la versión industrial se presenta en Figura D. 1-a.

La máquina consiste en una cuba que contiene una mezcla gaseosa (CO_2 y N_2) con el fin de evitar las descargas eléctricas. El generador de corriente continua localizado en la base establece una diferencia de potencial positiva entre el peine metálico (ionizador) y la polea (inductor metálico). Esta última arrastra una correa hecha en material aislante, que es desprovisto de sus electrones una vez que se acerca al ionizador. Gracias al motor de la polea, las cargas positivas de la correa se desplazan hacia una cúpula. Ésta las recoge por el mismo principio que anteriormente (efecto Corona), con la ayuda de un segundo peine. La cúpula llega así progresivamente hasta un nivel de potencial de 4 MV. Cercana a la punta de la cúpula se encuentra una fuente de ionización tipo Penning, que se encuentra al mismo potencial. Allí es donde se crea el haz de iones. Seguidamente las partículas ionizadas son aceleradas hasta una energía máxima de 4 MeV (en el caso de los iones monocargados). Una sucesión de resistencias produce una caída progresiva de la tensión de aceleración, que es posible regular. Finalmente, un electroimán de deflexión (no mostrado en el esquema) aplica un campo magnético que desvía 90° el haz que sale del tubo acelerador. Con el mismo principio que un espectrómetro de masas, esta operación permite limpiar el haz de partículas que no presentan las condiciones de masa, carga y energía deseadas.

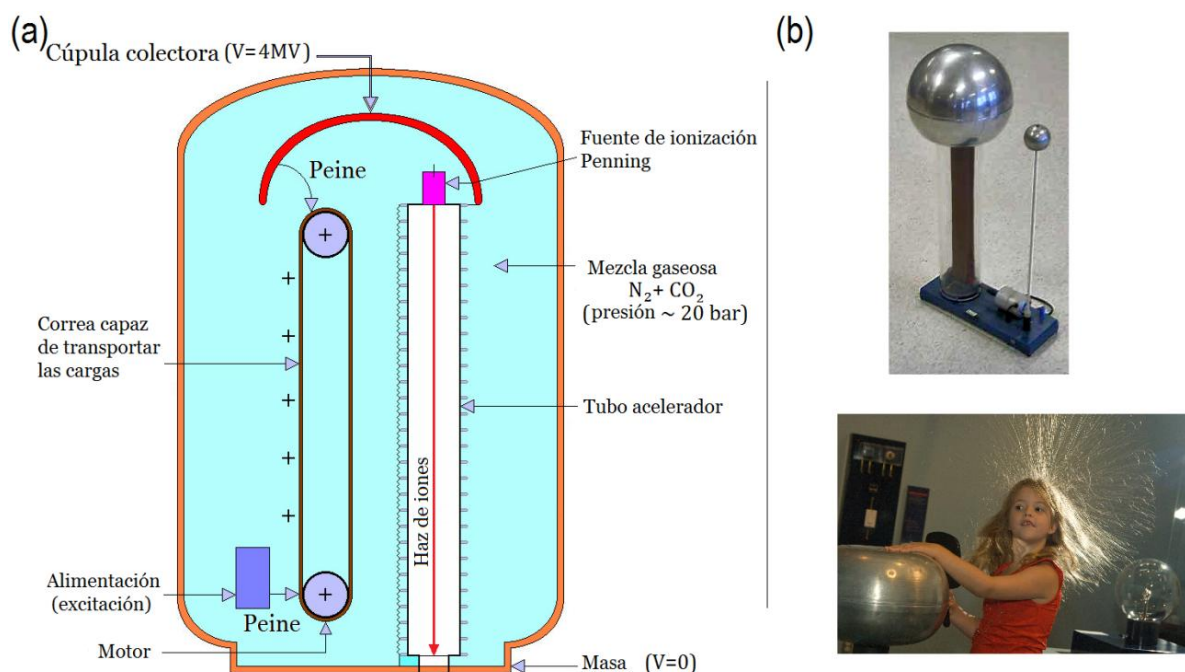


FIGURA D. 1. (a) ESQUEMA DEL PRINCIPIO DE FUNCIONAMIENTO DEL ACELERADOR VAN DER GRAAF.
(b) GENERADOR VAN DER GRAAF DIDÁCTICO Y DEMOSTRACIÓN DE LOS EFECTOS DE DESCARGA AL CONTACTO CON LA MANO.

El haz es así pues conducido hasta la vía de análisis que se utilizará en cada caso. Una vez que se lo hace pasar a través de diferentes dispositivos de regulación⁵⁶, el haz resulta afinado y estabilizado. Finalmente, es posible visualizar el estado del haz (diámetro, posición, estabilidad) a la altura de la muestra gracias a un testigo de cuarzo, que fluoresce cuando el haz apunta en su dirección.

Los análisis NRA realizados en el contexto de este estudio se han realizado en dos instalaciones diferentes: el IPNL y el LEEL de Saclay. Ambos disponen de un acelerador Van der Graaf junto con los dispositivos de detección que permiten realizar análisis por haces de iones. El acelerador de Saclay es frecuentemente llamado “microsonda” puesto que produce un haz especialmente fino (del orden del μm^2), lo cual permite realizar barridos sobre pequeñas zonas.

⁵⁶ Entre los cuales hay mallas reguladoras de acero, colimadores e imanes cuadripolares.

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| FIGURA 1. Esquema de funcionamiento de una central UNGG..... | 5 |
| FIGURA 2. Esquema de un ladrillo de silo [4], y fotografías del montaje del silo de la central de Chinon A (arriba), y de un recambio de combustible, compuesto por la vaina y la camisa de grafito (debajo). | 7 |
| FIGURA 3. Actividad del conjunto de residuos de base grafito en función del tiempo [1] . | 10 |
| FIGURA 4. Estructura del grafito nuclear [13]..... | 12 |
| FIGURA 5. Cambios estructurales durante los tratamientos térmicos del grafito nuclear [16]..... | 14 |
| FIGURA 6. Cinética de oxidación de un grafito analizado por termogravimetría, tras 4h de calentamiento en contacto con aire seco, en función de la temperatura de oxidación. [17] | 15 |
| FIGURA 7. Lugares de retención del hidrógeno en el grafito isótropo irradiado, y caminos de difusión, propuestos por <i>H. Atsumi et al</i> [2]. | 17 |
| FIGURA 8. Esquema ilustrativo del modelo de fijación del hidrógeno en el grafito propuesto por <i>H. Atsumi et al.</i> [21]. | 17 |
| FIGURA 9. Retención del hidrógeno atómico en los lugares Path 2, en función de la fluencia neutrónica [23]..... | 18 |
| FIGURA 10. Espectros TDS del grafito nuclear isótropo ISO 88 (a) cargado con D ₂ a 700°C durante 5h a 60kPa, (b) implantado en iones D ₂ ⁺ de 20 keV a temperatura ambiente, y una fluencia de 5·10 ¹⁸ iones/cm ² [21]. | 19 |
| FIGURA 11. Liberación de los isótopos del hidrógeno en recocidos de muestras de grafito isótropo, HOPG y Papyrex implantadas a diferentes fluencias, en función de la temperatura de recocido..... | 20 |
| FIGURA 12. Esquema del procedimiento seguido para estudiar la movilidad del deuterio en grafito nuclear. | 23 |
| FIGURA 13. Perfiles de implantación en iones deuterio dentro de grafito de densidad 2,2 g/cm ³ , utilizando una fluencia de 5·10 ¹⁶ iones/cm ³ | 24 |
| FIGURA 14. Imágenes obtenidas con SRIM, (a) de un perfil de implantación en deuterio con una energía de 390 keV en un grafito de densidad 2,2 g/cm ³ ; y (b) de los defectos creados por la implantación. Es posible observar el Rp a 2,8 μm (a), y el pico de defectos desplazado algunos nm hacia la superficie (b). | 26 |
| FIGURA 15. Perfiles NRA tras recocidos de 4h a 800°C, comparados al perfil de implantación original "RI" a 390 keV [4]...... | 28 |
| FIGURA 16. Modelo de la superficie del grafito con el ³ H y el ¹⁴ C como grupos funcionales. | 31 |
| FIGURA 17. Instrumentación y principales parámetros de análisis NRA para la reacción D(³ He, p)α..... | 33 |
| FIGURA 18. Dos perfiles NRA de deuterio implantado en grafito SLA2. El pico que se ha dibujado a trazos discontinuos es el perfil de deuterio "recién implantado", mientras que se aprecia en el pico de trazo continuo, que tras un recocido de una hora a 800°C en atmósfera húmeda la cantidad de deuterio total ha disminuido (el área es menor), y el restante ha difundido (ensanchamiento del perfil, y desplazamiento del pico). | 34 |
| FIGURA 19. Micrografía MTE de un corte transversal de HOPG implantado a 70 keV, con la numeración de las zonas analizadas por el programa AnalysePlan (ENS Paris). Se muestra el detalle del estado de las capas para aquéllas zonas remarcadas en amarillo..... | 37 |
| FIGURA 20. Cociente <i>d/l</i> , extraído a partir de la herramienta AnalysePlan, en la muestra de HOPG RI a 70keV (azul) y en la muestra recocida en atmósfera inerte (gris). Los marcadores en naranja son datos que han sido obviados en el análisis. Se ha | |

| | |
|---|----|
| superpuesto el perfil de defectos propuesto por SRIM para diferentes densidades de grafito. Las etiquetas colocadas sobre el gráfico identifican los puntos de la muestra RI donde se tomaron las micrografías..... | 38 |
| FIGURA 21. Micrografías de grafito HOPG (a) y (b) : RI ; (c) y (d) : Recocido 1h con Helio a 1200°C ; | 40 |
| FIGURA 22. Observación de arañazos sobre la muestra recocida a 1000°C y 10% HR, durante 4h..... | 41 |
| FIGURA 23. Aumento del tamaño de los poros en la superficie de las muestras recocidas a 1000°C con una HR de 10% y tiempos totales de recocido de (a) 1h ; (b) 4h ; (c) 4h (imagen MEB). | 42 |
| FIGURA 24. Aumento del tamaño de los poros y apertura de porosidad en la superficie de las muestras recocidas a 1000°C al 50% HR y tiempos totales de recocido de (a) 1h ; (b) 4h..... | 42 |
| FIGURA 25. Perfiles de concentración de deuterio de las muestras implantadas a 70keV, tras recocidos de 1h en atmósfera inerte, a diferentes temperaturas. | 44 |
| FIGURA 26. Retención de deuterio implantado a 390 keV en grafito nuclear SLA2, en función del tiempo de recocido. Se incluyen curvas de tendencia para guiar la lectura. Los valores en el extremo derecho representan la retención de saturación de cada serie de recocido (288h). | 45 |
| FIGURA 27. Liberación de deuterio en función de la profundidad de implantación estimada por SRIM, para recocidos de 1h en grafito nuclear SLA2, en atmósfera inerte. Se han realizado ajustes lineales para las temperaturas de 800°C, 1000°C y 1200° ... | 48 |
| FIGURA 28. Perfiles NRA de las muestras recocidas en atmósfera húmeda, a) a 800°C, en función del tiempo de recocido y la tasa de humedad; b) tras 4h de recocido, con una humedad relativa de 50% y a diferentes temperaturas. | 48 |
| FIGURA 29. Retención del deuterio implantado a 70keV en función de la temperatura de recocido, a tiempos de recocido de hasta 4h. Los marcadores vacíos corresponden a recocidos 10% HR. Los marcadores coloreados son 50% HR. | 49 |
| FIGURA 30. Comparación de tasas de retención del deuterio implantado a 70keV en función de la duración total de recocido, para el intervalo de temperaturas de 200°C a 1000°C. | 50 |
| | |
| FIGURA A. 1. Microestructura del coque de petróleo isotrópico (izquierda) y anisótropo, o en agujas (derecha) [26]. | 54 |
| FIGURA A. 2. Fabricación de grafito nuclear en la planta de Passy-Chedde, en Haute-Savoie [14]. ... | 55 |
| | |
| FIGURA B. 1. Instrumentación y principales parámetros de análisis NRA para la reacción $D(^3\text{He}, p)\alpha$ | 57 |
| FIGURA B. 2. Energía de los protones liberados en diversas reacciones nucleares con $^3\text{He}^+$ [28]..... | 57 |
| FIGURA B. 3. Sección eficaz de la reacción $D(^3\text{He}, p)\alpha$ en función de la energía de la partícula incidente [28]. | 58 |
| FIGURA B. 4. Perfil de implantación iónica en deuterio sobre una matriz de grafito de densidad 2,2 g/cm ² con una energía de implantación de 70keV y una fluencia de $5 \cdot 10^{16}$ iones/cm ² , simulado por SRIM; y sección eficaz diferencial de la reacción nuclear $D(^3\text{He}, p)\alpha$ para energías de haz $^3\text{He}^+$ de 900keV [28]. | 59 |
| FIGURA B. 5. Espectro NRA de una muestra de grafito nuclear implantado en deuterio a 390keV y $5 \cdot 10^{16}$ iones/cm ² , analizada con un haz de $^3\text{He}^+$ a 1,6 MeV a 155° con una carga total de 30 μC . Las reacciones nucleares subrayadas en amarillo emiten protones de energía conocida, lo que permite realizar un calibrado para traducir canales en energía, y finalmente remontarse a la profundidad. | 60 |

| | |
|---|----|
| FIGURA C. 1. Dispositivo de recocido en atmósfera inerte comprendiendo el horno ATG NETZSCH, el dispositivo de limpieza de gases y las líneas de alimentación en helio..... | 61 |
| FIGURA C. 2. Dispositivo de recocido en atmósfera húmeda, comprendiendo el horno ATG SETSYS, el generador de gas húmedo y las líneas de alimentación de nitrógeno. | 62 |
| FIGURA D. 1. (a) Esquema del principio de funcionamiento del acelerador Van der Graaf. (b) Generador Van der Graaf didáctico y demostración de los efectos de descarga al contacto con la mano..... | 63 |

ÍNDICE DE TABLAS

| | |
|--|----|
| TABLA 1. Actividad de las camisas de grafito almacenadas provisionalmente en Marcoule, evaluada por la ANDRA a fecha de 31/12/2013. Cantidades en Bq. | 11 |
| TABLA 2. Composición representativa del gas de refrigeración UNGG | 16 |
| TABLA 3. Características de los reactores grafito-gas estudiadas por <i>D.Vulpius et al.</i> | 19 |
| TABLA 4. Resumen de las condiciones de las experiencias de D. Vulpius et al., y resultados. | 20 |
| TABLA 5. Características de algunas de las experiencias mostradas en Figura 11. | 21 |
| TABLA 6. Principales características de los perfiles de implantación en deuterio. | 25 |
| TABLA 7. Características de los perfiles calculados por SRIM para implantaciones en iones D ⁺ sobre grafito de densidad 2,2 g/cm ³ , a diferentes energías. | 27 |
| TABLA 8. Recocidos en atmósfera inerte. Las casillas resaltadas en cursiva corresponden a los recocidos que se realizaron en el contexto de este Proyecto. | 30 |
| TABLA 9. Recocidos en atmósfera húmeda (tiempo total de recocido) de las muestras de grafito SLA2 implantadas a 70 keV, realizados en abril 2014. | 32 |
| TABLA 10. Resumen de las observaciones realizadas con el microscopio óptico Axioskop 40, para cada temperatura de recocido. | 43 |
| TABLA 11. Liberación de deuterio implantado en las muestras de grafito: (a) SLA2 ; y (b) HOPG. Las cifras en cursiva corresponden a los recocidos realizados en marzo 2014..... | 46 |
| TABLA A. 1. Características del grafito nuclear, y propiedades. | 56 |
| TABLA B. 1. Características de los perfiles de implantación en deuterio y los haces de helio-3 empleados en su análisis. | 58 |
| TABLA B. 2. Parámetros de análisis utilizados en la vía 3 del acelerador del IPNL (abril 2014) y en la microsonda nuclear de Saclay (junio 2014). | 59 |

ÍNDICE DE ECUACIONES

| | |
|--|----|
| ECUACIONES 1 Y 2. Formación de tritio en el reactor a partir de impurezas presentes en el grafito | 3 |
| ECUACIÓN 3. Intercambio isotópico del tritio con el agua | 3 |
| ECUACIONES 4, 5 Y 6. Mecanismo de corrosión radiolítica del grafito | 13 |
| ECUACIONES 7, 8, 9 Y 10. Corrosión térmica del grafito | 14 |
| ECUACIÓN 11. Conversión a %C atómico a partir de las unidades SRIM..... | 26 |
| ECUACIÓN 12. Conversión a ppm C a partir de %C atómico..... | 28 |
| ECUACIÓN 13. Conversión a dpa a partir de las unidades SRIM..... | 26 |
| ECUACIÓN 14. Reacción escogida para los análisis NRA de los perfiles implantados en deuterio..... | 33 |
| ECUACIÓN 15. Cálculo de la retención del deuterio implantado, tras ser recocido bajo condiciones determinadas. | 44 |
| ECUACIÓN 16. Cálculo de la liberación del deuterio implantado, tras ser recocido bajo condiciones determinadas. | 44 |

BIBLIOGRAFÍA

- [1] ANDRA, «www.andra.fr,» 2008. [En línea].
- [2] H. Atsumi, T. Tanabe y T. Shikama, «Hydrogen behavior in carbon and graphite before and after neutron irradiation– Trapping, diffusion and the simulation of bulk retention,» *Journal of nuclear materials*, n° 417, pp. 633-636, 2010.
- [3] J. Petit, La filière UNGG - Démantèlement des UNGG et gestion des déchets graphites, E. R&D, Ed., 2009.
- [4] M. Le Guillou, «Rapport bibliographique d'avancement de thèse,» 2013.
- [5] EDF, «Exploiter les centrales nucléaires dans la durée,» 2013.
- [6] CSN, «Desmantelamiento y clausura de centrales nucleares,» Consejo de Seguridad Nuclear, Madrid, 2008.
- [7] CEA, [En línea]. Available: www.cea.fr.
- [8] W. von Lensa, D. Vulpius, L. Petit, G. Pina y D. Bradbury, «Treatment and Disposal of irradiated Graphite and other Carbonaceous Waste,» Carbowaste project, 2013.
- [9] M. Metcalfe, A. Banford, H. Eccles y S. Norris, «EU Carbowaste project: Development of a toolbox for graphite waste management,» *Journal of Nuclear Materials*, vol. 436, n° 1–3, pp. 158-166, 2013.
- [10] ANDRA, Catalogue descriptif des familles de déchets, 2012.
- [11] ANDRA, «1977 : Opération de retrait des déchets tritiés du centre,» *Le journal de l'Andra*, p. 5, Printemps/été 2013.
- [12] M. Inagaki, «Chapter 17 – Isotropic High-density Graphite and Nuclear Applications,» de *Advanced Materials Science and Engineering of Carbon*, Butterworth-Heinemann, 2014, pp. 387-410.
- [13] I. Brésard y J. P. Bonal, «Caractérisation mécanique, chimique et radiologique du graphite des réacteurs de la filière UNGG,» CEA/DMT/SERMA et CEA/DMT/SEMI, 2000.

- [14] F. Bérenger, «Projet graphite-Document de base-Connaissance générale,» *Note de synthèse EDF/CIDEN*, vol. ELIERO700644/A/BPE, pp. 1-37, 2007.
- [15] R. Blanchard, «Corrosion du graphite et dépôts hydrogénés dans le réacteur Bugey,» 1971.
- [16] D. Vulpius, K. Baginski, B. Kraus y B. Thomauske, «Thermal treatment of neutron-irradiated nuclear graphite,» *Nuclear Engineering and Design*, n° 265, pp. 294-309, 2013.
- [17] J. P. Bonal y J. C. Robin, «Les réacteurs nucléaires à caloporteur gaz,» CEA-DEN, 2006.
- [18] L. Xiaowei, J. C. Robin y Y. Suyuan, «Effect of temperature on graphite oxidation behavior,» *Nuclear Engineering and Design*, vol. 227, pp. 273-280, 2004.
- [19] H. Atsumi, Y. Takemura, T. Miyabe, T. Konishi, T. Tanabe y T. Shikama, «Desorption of hydrogen trapped in carbon and graphite,» *Journal of Nuclear Materials*, vol. 442, n° 1-3, pp. S746-S750, 2013.
- [20] H. Atsumi, «Hydrogen retention in graphite and carbon materials under a fusion reactor environment,» *Journal of Nuclear Materials*, vol. 313, pp. 543-547, 2003.
- [21] H. Atsumi y K. Tauchi, «Hydrogen absorption and transport in graphite materials,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 356-357, p. 705-709, 2003.
- [22] H. Atsumi y M. Iseki, «Hydrogen absorption process into graphite and carbon materials,» *Journal of Nuclear Materials*, Vols. 1 de 2283-287, pp. 1053-1056, 2000.
- [23] H. Atsumi, T. Tanabe y T. Shikama, «Bulk hydrogen retention in neutron-irradiated graphite at elevated temperatures,» *Journal of Nuclear Materials*, n° 390, pp. 581-584, 2009.
- [24] J. Chenion, «Etude de la formation et du rejet de tritium dans les réacteurs,» 1973.
- [25] J. Sawicki, J. Roth y L. How, «Thermal release of tritium implanted in graphite studied by T(d, α)n nuclear reaction depth profiling analysis,» *Journal of Nuclear Materials*, Vols. 1 de 2162-164, pp. 1019-1024, 1989.
- [26] C. E. Vaudey, «Effets de la température et de la corrosion radiolytique sur le comportement du chlore dans le graphite nucléaire : conséquences pour le stockage des graphites irradiés,» 2010.
- [27] G. Silbermann, «Silbermann - 2013 - Effets de la température et de l'irradiation sur le comportement du ^{14}C et de son précurseur ^{14}N dans le graphite nucléaire. Etude de la décontamination thermique du graphite en présence de vapeur d'eau,» 2013.
- [28] V. Alimov, «Differential cross-section of the $\text{D}(^3\text{He},\text{p})^4\text{He}$ nuclear reaction and depth profiling of deuterium up to large depths,» *Nuclear Instruments and methods in Physics Research*, vol. B, n° 234, pp. 169-175, 2005.
- [29] SPI Supplies, «Highly Ordered Pyrolytic Graphite,» [En línea]. Available: <http://www.2spi.com/catalog/new/hopgsub.php>. [Último acceso: 13 mai 2014].
- [30] M. L. Guillou, «Comportement thermique du tritium dans le graphite nucléaire,» Lyon, 2011.
- [31] Société des électrodes et Réfractaires Savoie, «Génie nucléaire, modérateurs,» 1981.
- [32] J. F. Ziegler, J. P. Biersack y M. D. Ziegler, «The Stopping and Range of Ions in Matter,» *SRIM Co.*

