

Centro Nacional de Tecnologías para la Fusión

Informe Científico – Técnico

Julio 2009

Autores y Contribuciones

Este documento no podría haberse preparado sin la contribución entusiasta de un grupo numeroso de investigadores de hasta siete Universidades y Centros de investigación diferentes a quienes estamos enormemente agradecidos por su ayuda y soporte durante estos dos últimos años:

Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas de Madrid (CIEMAT): J. M. Arroyo, F. Carbajo, N. Casal, P. Fernández, J. Ferreira, A. García, I. García-Cortés, M. González, M. Hernández, M. T. Hernández, A. Ibarra, D. Jiménez, A. Moroño, F. Mota, C. Ortiz, V. M. Queral, L. Ríos, R. Román, F. Tabarés, V. Tribaldos, J. P. de Vicente, R. Vila. *Universidad Politécnica de Madrid (UPM):* A. Abánades, R. Aracil, C. Arévalo, O. Cabellos, D. Díaz, S. Domingo, M. Ferré, L. Gámez, R. González, N. García, Y. Herreras, A. Lafuente, P. Martel, E. Martínez, J. M. Martínez-Val, E. Mínguez, J. Y. Pastor, M. Perlado, E. Río, J. Sanz, F. Sordo, M. Velarde, M. Victoria. *Universidad Nacional de Educación a Distancia (UNED):* M. García, D. López, A. Mayoral, F. Ogando, J. Sanz, P. Sauvan. *Universidad Carlos III de Madrid (UC3M):* D. Blanco, L. Moreno, M. A. Monge, R. Pareja. *Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC):* P. González, J. de No. *Universidad Autónoma de Madrid (UAM):* A. Climent, A. Muñoz. *Universidad de Alicante (UA):* M. J. Caturla

Coordinación General: A. Ibarra (CIEMAT), M. Perlado (UPM)
Coordinación Grupo de Producción y Procesado de Materiales: R. Pareja (UC3M)
Coordinación Grupo de Irradiación de Materiales: R. Vila (CIEMAT)
Coordinación Grupo de Interacción Plasma-Pared: F. Tabarés (CIEMAT)
Coordinación Grupo de Tecnología de Metales Líquidos: A. Abánades (UPM)
Coordinación Grupo de Técnicas de Caracterización: M. González (CIEMAT)
Coordinación Grupo de Tecnologías de Manipulación Remota: R. Aracil (UPM)
Coordinación Grupo de Simulación Computacional: J. Sanz (UNED, UPM)
Gestión de proyecto y Edición: D. Jiménez, R. Román, I. García-Cortés (CIEMAT)

Resumen Ejecutivo

El desarrollo de la fusión como una fuente de energía se está convirtiendo en una necesidad vital debido al continuo aumento del consumo energético mundial. La fusión es una de las pocas opciones energéticas inagotables, respetuosas con el medio ambiente y capaces de cubrir la demanda previsible de energía.

El desarrollo de la fusión es uno de los grandes retos tecnológicos de la humanidad. Para la Unión Europea (UE) este campo es uno de sus principales programas de investigación, como demuestra el que en junio de 2005 acordara junto a EE.UU., Rusia, China, Corea del Sur, Japón y la India, la construcción del proyecto ITER (*International Thermonuclear Experimental Reactor*). ITER, que significa camino en latín, es un reactor experimental cuyo propósito será demostrar la viabilidad científica de la fusión.

Con el diseño de ITER ya finalizado, en los próximos 20-30 años se producirá un gran aumento, **no tanto en la investigación básica en física de plasmas como en el desarrollo tecnológico de los componentes de los futuros reactores comerciales de fusión**. La selección, desarrollo y ensayo de los materiales y elementos de los diversos sistemas del reactor son el desafío más importante de la investigación en fusión, junto al diseño de los sistemas de extracción de energía y reproducción de tritio.

España tiene una oportunidad única de estar a la cabeza de la participación europea en este novedoso campo tecnológico y para ello requiere nuevas instalaciones en las que poder simular las condiciones extremas a las que se verán sometidos los materiales y/o componentes en el interior de un reactor de fusión.

El proyecto que se describe en este informe pretende la construcción, en la Comunidad de Madrid, de una Instalación Científico-Técnica Singular (Centro Nacional de Tecnologías para la Fusión – *TechnoFusión*) en la que se concentren infraestructuras apropiadas para el desarrollo de las tecnologías necesarias para los futuros reactores comerciales de fusión y garantizar una destacada participación española tanto de grupos de investigación como de empresas.

TechnoFusión no supondrá un salto en el vacío. La comunidad científica española ya cuenta con la masa crítica de expertos en la ciencia y las tecnologías necesarias para el desarrollo de este ambicioso proyecto, como sobradamente demuestra la experiencia de décadas que España posee en el campo de la fusión. *TechnoFusión* persigue precisamente aprovechar las capacidades existentes en grupos de investigación de universidades, OPIs y empresas y enfocarlos en las áreas que se consideran prioritarias como la creación, ensayo y análisis de los materiales que se precisan para el desarrollo de un reactor comercial de fusión termonuclear, o su compleja manipulación remota.

Las condiciones que deberán soportar los componentes del reactor y las propiedades que de ellos se esperan los sitúan en un terreno desconocido que

precisamente *TechnoFusión* pretende explorar. Por ello se propone la construcción de aquellas instalaciones necesarias para la fabricación, prueba y análisis de los materiales más críticos, así como para impulsar el desarrollo de simulaciones numéricas para el estudio del comportamiento de dichos materiales bajo condiciones tan exigentes.

Más concretamente los esfuerzos en *TechnoFusión* se concentrarán en la creación de infraestructuras para abordar las siguientes áreas de investigación: 1) *producción y procesado de materiales*, 2) *irradiación de materiales*, 3) *interacción plasma-pared (cargas térmicas sobre materiales y mecanismos atómicos de daño)*, 4) *tecnología de metales líquidos*, 5) *técnicas de caracterización*, 6) *tecnologías de manipulación remota* y 7) *simulación computacional*. Para ello se propone la construcción de un gran Centro científico-técnico de investigación, *TechnoFusión*, constituido como una única instalación singular con capacidades para desarrollar estas siete grandes áreas de investigación que a continuación se describen:

1) *Producción y Procesado de Materiales*. Los materiales con los que se fabricarán los futuros reactores de fusión aún no se han decidido, en parte debido a que todavía no se han reproducido las condiciones extremas que tendrán que soportar. Por lo tanto, es de la mayor importancia contar con instalaciones que permitan la fabricación de nuevos materiales a escala semiindustrial y a nivel de prototipo. Entre los de mayor prioridad identificados se encuentran los materiales metálicos tales como los aceros de baja activación reforzados del tipo ODS (*Oxide Dispersion Strengthened steels*) y las aleaciones de tungsteno. Para su fabricación se dispondrá de equipos que actualmente son escasos o no existen en España como por ejemplo un Horno de Inducción a Vacío (VIM), un Horno de Prensado Isostático en Caliente (HIP), un Horno de Sinterización Asistida por Corriente de Plasma Pulsada (SPS) o un Sistema de Proyección por Plasma en Vacío (VPS).

2) *Irradiación de Materiales*. Reproducir exactamente las condiciones del interior de un reactor sólo será posible en un verdadero reactor. Aún así es factible simular los efectos que los neutrones y la radiación *gamma* producirán sobre los materiales irradiando éstos con iones y electrones. La simulación de la radiación neutrónica se realizará mediante el uso simultáneo de tres aceleradores de iones: un acelerador de iones ligeros tipo tándem de 6 MV para la irradiación con He, un acelerador de iones ligeros tipo tándem de 5-6 MV para la irradiación con H (ó D) y un acelerador de iones pesados de tipo ciclotrón de $k = 110$ para la implantación de iones pesados (Fe, W, Si, C) o de protones de alta energía. Adicionalmente, se contará con un imán de alto campo (5-10 T) para el estudio del efecto simultáneo de la irradiación y el campo magnético sobre los materiales. La simulación del efecto de la radiación ionizante, *gamma*, se realizará mediante un acelerador de electrones de energía fija de tipo Rhodotron de 10 MeV, cuyo uso será compartido con otras áreas de la Instalación.

3) *Interacción Plasma-Pared*. En un futuro reactor de fusión, además de la radiación, algunos materiales estarán expuestos a enormes cargas térmicas por su interacción con el plasma. Debido a ello, será imprescindible no sólo reproducir las condiciones estacionarias de alta densidad, baja temperatura y alta potencia sino también probar los materiales ante eventos transitorios violentos (conocidos como ELM's en la literatura de física de plasmas). Se prevé contar con dos dispositivos de generación de plasma: una máquina lineal de plasma, encargada de reproducir las condiciones estacionarias, y un acelerador lineal de plasma cuasiestacionario QSPA

(*Quasi-Stationary Plasma Accelerator*) que simulará los transitorios. Ambos serán capaces de generar plasmas de H, D, He y Ar.

4) Tecnología de Metales Líquidos. La utilización de metales líquidos como el litio en distintos componentes de ITER e IFMIF¹, y a más largo plazo, en los futuros reactores de fusión, hace que las tecnologías asociadas tengan un interés creciente. Su uso como refrigerante, productor de tritio, reproductor neutrónico o como moderador en condiciones extremas no está suficientemente estudiado. Esta área de experimentación contará con varios circuitos de litio líquido acoplados al acelerador de electrones con los objetivos principales de estudiar la superficie libre de metales líquidos con deposición interna de calor y la compatibilidad de los materiales estructurales con el metal líquido en presencia de radiación. Además se podrá investigar la influencia de la presencia de campos magnéticos en dichos fenómenos y desarrollar las tecnologías asociadas a los métodos de purificación del metal líquido, técnicas de enriquecimiento del litio, sistemas de extracción de tritio y aspectos de seguridad del metal líquido.

5) Técnicas de Caracterización. Se propone para el Centro un conjunto amplio de técnicas para la caracterización exhaustiva de materiales comerciales o desarrollados en la propia instalación antes, durante y después de su exposición a la radiación o a las cargas térmicas. Se contará para ello con una gran variedad de métodos de caracterización mecánica (máquinas electromecánicas, minimáquinas de ensayos mecánicos, máquinas de fluencia térmica, técnicas de nanoindentación, etc.), composicional (Espectrometría de Masas de Iones Secundarios (SIMS) y Sonda Atómica Topográfica (APT)), estructural y microestructural (Microscopía Electrónica de Alta Resolución (HRTEM) y Difracción de Rayos X (DRX)) o de procesamiento de materiales (Sistemas de Haces de Iones Focalizados acoplado a un Microscopio Electrónico de Barrido (FIB/SEM)). Se dispondrá también de diversos sistemas para la caracterización de las propiedades físicas (eléctricas, dieléctricas, ópticas, etc.). *TechnoFusión* aspira a convertirse en el laboratorio nacional de referencia en la caracterización de materiales, ya que algunas de las técnicas anteriormente mencionadas, como el SIMS o la APT, no se encuentran fácilmente disponibles en España.

6) Tecnologías de Manipulación Remota. Las condiciones en el interior de un reactor de fusión serán incompatibles con la reparación o sustitución de sus componentes manualmente, siendo imprescindible su manejo por manipulación remota. Así, es de la máxima importancia no sólo el desarrollo de nuevas técnicas robóticas, compatibles con estas condiciones hostiles, sino también la acreditación de las existentes para su uso en instalaciones como ITER o IFMIF. El tamaño de los componentes que se van a usar y las dificultades de su disposición en el espacio del que se dispone provoca la necesidad de desarrollos hasta ahora no considerados en las técnicas de manipulación. Se contará con una instalación, acoplada al acelerador de electrones, donde los prototipos experimentarán condiciones de trabajo con radiación *gamma* similares a las esperadas durante las tareas de mantenimiento de un reactor. Por otra parte, algunos de los prototipos considerados para la demostración de la manipulación remota son: los *Port Plugs* (PP) de diagnóstico y los *Test Blanket Modules* (TBM) de ITER, o los módulos de irradiación de IFMIF.

¹ IFMIF es una fuente de neutrones de alta intensidad y espectro equivalente al de un reactor de fusión. En el diseño final consta de dos aceleradores de deuterones que inciden sobre un blanco de Li líquido donde por reacciones nucleares de *stripping* se genera un espectro neutrónico de características similares a las del reactor)

7) Simulación Computacional. Estos estudios teóricos son imprescindibles para llegar allí donde las condiciones experimentales no alcanzan y para acelerar el ciclo de desarrollo de los nuevos sistemas completos de una futura planta comercial de fusión. *TechnoFusión* se propone impulsar un ambicioso plan de simulación computacional aunando la experiencia existente en el ámbito de la fusión con los recursos de la Red Nacional de Supercomputación. Sus objetivos abarcan desde la integración de un entorno de simulación global de un reactor comercial de fusión, la interpretación de resultados, pasando por la validación de herramientas numéricas, o el desarrollo de nuevas herramientas. Un objetivo también imprescindible es la creación de sistemas de adquisición de datos y visualización de resultados asociados.

Partiendo de la contrastada experiencia existente en grupos de investigación de Universidades, Organismos Públicos de Investigación y departamentos de investigación de empresas, *TechnoFusión* propone la construcción de una gran infraestructura científica que persigue contribuir significativamente al desarrollo de las tecnologías necesarias para la construcción de los reactores comerciales de fusión. El proyecto que aquí se describe permitirá la generación de conocimiento tecnológico de gran impacto para cualquier tipo de reactor de fusión, independientemente del concepto en el que esté basado (magnético o inercial). *TechnoFusión* pretende agrupar recursos humanos y materiales suficientes con el objetivo de contribuir al desarrollo de una fuente segura, limpia e inagotable de energía para las generaciones venideras. España no puede desaprovechar la oportunidad única que representa *TechnoFusión* y que sin lugar a dudas situaría a la Comunidad de Madrid como uno de los referentes internacionales en la ciencia y tecnología de materiales.

8. Área de Técnicas de Caracterización

8.1. Introducción

En el próximo reactor de fusión de demostración DEMO se espera una dosis máxima sobre la estructura de unos 50 a 150 dpa trabajando a temperaturas entre 550 y 1.000 °C, dependiendo del diseño. Junto a esto, las estructuras deberán acomodar un alto contenido de H y He, productos de la transmutación de los elementos de la matriz en su interacción con los neutrones de alta energía de la reacción D-T en el plasma. Así, se estima la generación de una concentración aproximada de 1.500 appm de He en los metales integrantes del reactor. La presencia de estos elementos ligeros en la estructura metálica tiene un efecto importante en el comportamiento mecánico. En un amplio margen de temperaturas de operación, la presencia de H y He impide la recombinación de los defectos puntuales provocando el endurecimiento del material. Todo ello lleva a formular al menos cinco efectos importantes en los que el daño por radiación implicará la degradación de los materiales estructurales en un reactor de fusión:

- 1) Endurecimiento y fragilización de la estructura (para dosis de radiación de 0.1 dpa y temperaturas en un factor 0.35 sobre la temperatura de fusión (TF) del material).
- 2) Desestabilización de la estructura de la matriz metálica debido a segregaciones y precipitaciones de nuevas fases inducidas por la radiación cuando el daño exceda 10 dpa a temperaturas entre 0.3 y 0.6 TF.
- 3) Formación de agregados tridimensionales de vacantes si se dan las mismas condiciones anteriores. Esto producirá el hinchamiento en volumen de la red cristalina que introducirá una variación dimensional del componente inaceptable para un posible uso en un reactor de fusión.
- 4) La ocurrencia de una deformación permanente, proporcional a la dosis y la tensión aplicada. Este fenómeno habrá de tenerse en cuenta cuando la dosis supere los 10 dpa y temperaturas hasta un factor 0.45 TF.
- 5) El endurecimiento de los bordes de grano que causará la fractura intergranular incluso en condiciones de bajas tensiones mecánicas. Tal endurecimiento está favorecido por la presencia de He en condiciones de alta temperatura (concentraciones por encima de 100 appm y superando un factor 0.5 TF) A baja temperatura, la generación por transmutación de He facilita el endurecimiento y el hinchamiento. La alta tasa de producción de He por transmutación alterará los procesos de precipitación inducidos por la radiación en un amplio rango de temperaturas. Este factor será el causante de la disminución de la resistencia a la fractura de los metales debido a la falta de cohesión de los bordes de grano.

8.2. Objetivos

Una buena comprensión de los mecanismos de formación de defectos estructurales permitirá predecir mejor el comportamiento de los dispositivos y componentes del reactor nuclear y formular nuevas aleaciones más resistentes en condiciones de operación. Se necesita, por tanto, un grupo de equipos y técnicas de ensayo de materiales y componentes que ayuden a establecer la dinámica de estos fenómenos. Por un lado, técnicas que permitan el ensayo o caracterización de materiales y dispositivos durante la irradiación. Por otro, técnicas que permitan la observación microestructural, el seguimiento de la estructura y de los cambios químicos, y las variaciones en el comportamiento mecánico del material irradiado. En cualquiera de estos casos, se requieren técnicas sensibles y apropiadas para muestras de tamaño pequeño siendo éste el condicionante ineludible impuesto por el Área de Irradiación de Materiales para poder llevar a cabo los estudios bajo irradiación.

Tomando como base las consultas y estudios realizados por el grupo de expertos y asesores, en el apartado siguiente se detallan los equipos necesarios propuestos para estructurar el **Área de Técnicas de Caracterización (ATC)** de *TechnoFusión*. Con los equipos que se describen se persigue garantizar una contribución relevante y competitiva al estudio de los problemas sobre materiales y dispositivos en el campo de la fusión. Con el equipamiento propuesto se pretende abordar los siguientes estudios, fundamentalmente aquellos que se plantean actualmente y los que puedan surgir en un futuro:

- Efectos de la irradiación en materiales estructurales (aceros de baja activación, tungsteno, etc.).
- Cambios inducidos por las condiciones de entorno de un reactor de fusión en el comportamiento mecánico, propiedades físicas y microestructura de materiales estructurales y funcionales y componentes tecnológicos.
- Efecto sinérgico de la impurificación con H y He y del daño por radiación en las propiedades mecánicas y físicas y en la microestructura de materiales de interés en fusión.
- Degradación del comportamiento mecánico de materiales y componentes bajo radiación. Estudio de mecanismos de endurecimiento y de fragilización de estructuras metálicas. (Mínimo daño acumulado 0.1-10 dpa. Temperaturas de ensayo 0.35-0.6 MP (temperatura de *melting*)).
- Propiedades mecánicas de nuevas aleaciones. Cualificación de nuevos materiales.
- Cambios estructurales inducidos por el daño por radiación en materiales de interés en fusión. Estabilidad de fases y modificación en la microestructura durante irradiación con iones: generación de nuevas fases, segregación de componentes, precipitación en bordes de grano, etc.
- Caracterización química (análisis y distribución) a escala atómica de materiales con interés en fusión. Comprensión de fenómenos físicos relacionados con el daño por radiación.

- Propiedades de alta temperatura de interfases metal/revestimiento.
- Caracterización de los efectos de la interacción plasma-pared.
- Erosión/redeposición en materiales de primera pared.
- Análisis de H/He en materiales de primera pared y componentes (inventario de ligeros; retención de tritio).
- Comportamiento de materiales y componentes frente corrosión con Li líquido.
- Efecto sinérgico de la presencia de litio líquido dinámico en la degradación del comportamiento mecánico, en particular de las propiedades de fluencia y fluencia-fatiga.

8.3. Situación internacional de las tecnologías propuestas

Debido al número de técnicas o equipos que componen el Área ATC se ha encontrado más conveniente incluir el estado del arte y la enumeración de los principales laboratorios nacionales e internacionales dentro del apartado correspondiente que se abrirá al final de cada técnica en las secciones siguientes.

8.4. Equipamiento previsto

Con el objeto de satisfacer la demanda en investigación de las tecnologías de fusión, que una Instalación de estas características debería poder abordar, se pretende dotar a *TechnoFusión* de la infraestructura más amplia y ambiciosa posible. En los apartados siguientes se describirán con detalle las técnicas que se consideran imprescindibles para el desarrollo de la caracterización y cualificación de nuevos materiales y componentes. No se pretende dar una lista de los equipos que deberán adquirirse sino de aquellos que cubren mejor el estudio de los parámetros para una óptima caracterización. Por tanto, dependiendo de la ubicación de cada una de las Áreas de investigación a las que se pretende dar servicio será aconsejable adquirir algunos de ellos para la Instalación *TechnoFusión* o en otros casos hacer uso de equipos de similares características que pertenezcan a Instalaciones cercanas. De todas maneras, el Área ATC de *TechnoFusión* debe entenderse como una instalación de servicios abierta a ampliaciones futuras, a la compra de nueva instrumentación, a la actualización de equipos existentes, y, desde luego, al diseño propio de modificaciones de ensayos y técnicas de fácil fabricación en los talleres de la Instalación.

8.4.1. Técnicas de análisis del comportamiento macromecánico

En tecnología de fusión, buena parte de la actual problemática radica en la elección o modificación de los materiales apropiados para ajustarse a los requisitos extremos que impone su utilización en un entorno como el de un reactor de fusión.

Una gran parte de los materiales que van a ser desarrollados y analizados en una instalación como será *TechnoFusión* tendrán aplicaciones principalmente estructurales. Su comportamiento mecánico en circunstancias de servicio en los reactores de fusión condicionará su utilización en las futuras instalaciones. Con el fin de poder asegurar la integridad estructural de los materiales propuestos será necesario garantizar su durabilidad, a corto y largo plazo, bajo condiciones de operación en muchos casos específicas de un entorno de fusión. En particular, los materiales estructurales de un futuro reactor de producción de energía operarán a temperaturas de hasta 600 °C (o incluso 1.200 °C), soportando tensiones de hasta 300 MPa, acomodando en su estructura altos niveles de impurezas de H y He debidas a transmutaciones nucleares, y acumulando un daño por radiación de neutrones rápidos superiores a 100 dpas. Es esencial que estos materiales mantengan una adecuada resistencia mecánica y tenacidad, tolerando cambios dimensionales mínimos debidos al hinchamiento y a la fluencia.

Considerando todo lo anterior, para la caracterización mecánica de los materiales será necesario disponer de una serie de equipos con amplia versatilidad en los que se puedan realizar ensayos mecánicos encaminados a analizar el comportamiento, tanto de materiales como de componentes, de los diferentes sistemas. Es de especial relevancia determinar si éstos se verán afectados de forma crítica por las condiciones ambientales a las que estarán sometidos durante toda su vida operativa.

El tamaño de la muestra no será un factor condicionante en la cualificación de materiales nuevos, donde las probetas de ensayos mecánicos tendrán el tamaño adecuado para realizar ensayos estándar. Debido a esto, la relación de los equipos de ensayo que a continuación se describe se ha configurado con la máxima versatilidad posible.

La fabricación y desarrollo de materiales en las propias instalaciones de *TechnoFusión*, contará con los equipos adecuados a la normativa de cualificación de nuevos materiales.

8.4.1.1. Máquinas universales servohidráulicas

Estas máquinas están diseñadas para la realización de ensayos de tracción, compresión, flexión y cizalladura de alta capacidad. Se accionan mediante un sistema de bombeo hidráulico que mueve el conjunto del pistón para proporcionar las fuerzas necesarias para el ensayo.

Como modelo para el Área ATC se propone:

150LX de Instron (carga máxima 150 kN):

Este equipo es especialmente adecuado para pruebas de tracción y ensayos de resistencia máxima de varillas y láminas metálicas. El diseño con una sola zona de recepción que combina el bastidor, la fuente de alimentación hidráulica, los elementos electrónicos y el panel de control en un solo paquete reduce los requisitos de espacio en el suelo en más de un 60%. El diseño adaptable del bastidor con una sola abertura de ensayo grande y de fácil acceso y largo recorrido de ensayo permite el uso de diversos tamaños de probetas, mordazas, útiles de ensayo, hornos y extensometría. Los elementos electrónicos de control digital reducen el error de medida y proporcionan una rápida respuesta; el controlador reconoce y calibra automáticamente los transductores, eliminando interruptores, resistencias variables y botones de selección. La gama de software de ensayos universales de materiales de Partner™ o Bluehill® 2 proporciona la máxima flexibilidad y sencillez de funcionamiento. Disponibles con cierres manuales de la cruceta y columnas ranuradas o elevación y bloqueo automáticos para ajustar la abertura del espacio del ensayo.

8.4.1.2. Máquinas universales electromecánicas

Este equipo permite la caracterización de los materiales mediante ensayos estáticos de tracción, compresión, flexión, fatiga y fluencia en función de las condiciones que cada material y aplicación definan. Dado que las condiciones de ensayo y el tamaño de las probetas podrán ser muy diversos, se propone la adquisición de equipos lo más transversales posibles, de manera que adquiriendo (o fabricando) los útiles y dispositivos necesarios para cada tipo de caracterización se puedan adaptar a las máquinas y lograr los resultados deseados. Utilizando distintos acoplamientos se podrían realizar ensayos desde probetas de muy pequeñas dimensiones (por debajo del milímetro) hasta aquellas que agoten la capacidad de carga de la máquina.

Como equipos comerciales para el Área ATC se proponen:

1) Serie 3380, de Instron:

Los sistemas de ensayo en contacto con el suelo son ideales para aplicaciones de tracción y/o compresión con cargas hasta 250 kN. Proporcionan sencillez, fiabilidad y un precio asequible para el control de calidad y el ensayo de productos muy resistentes. Disponen de un intervalo de fuerza de 100:1 (es decir, uso de la célula de carga al 1.0% de la capacidad sin pérdida de exactitud), presentan una exactitud de la carga de un 0.5% de la carga indicada, tienen una frecuencia de adquisición de datos de 100 Hz y permiten el control completo mediante software (capacidad cíclica opcional) con reconocimiento automático del transductor. Se puede elegir entre un buen número de mordazas y útiles de ensayo opcionales, así como cámaras de temperatura. Este sistema está conforme con la normativa CE.

2) Insight® electromechanical testing systems, de MTS

Es un sistema económico y fácil de usar ideal para realizar ensayos estándar de tensión, compresión y flexión, incluyendo ensayos más avanzados tales como fluencia o ensayos de varios ciclos, en un amplio tipo de materiales o probetas. Entre

ellos, subcomponentes o productos acabados, tales como textiles, plásticos, metales, materiales compuestos, cerámicos, etc. Se ofrece en equipos con cargas variables, siendo el equipo recomendado para las aplicaciones estáticas en *TechnoFusión* de hasta 50 kN. MTS ofrece para estos equipos las mejores soluciones integradas desde accesorios hasta software.

8.4.1.3. Péndulo instrumentado Charpy

El péndulo de Charpy es un dispositivo utilizado para ponderar la resistencia al choque y, por tanto, la medida de la tenacidad de un material que se define como la capacidad de absorción de energía antes de aparecer la fractura súbita. En todos los ensayos mecánicos, los parámetros controlados están influidos por las condiciones que definen el ensayo: forma y tamaño de la probeta, temperatura, velocidad de aplicación de la carga, etc. En el caso de la medida de la tenacidad la influencia de estos parámetros externos o internos es todavía más evidente que en otros ensayos.

El péndulo Charpy dispone de una masa montada en el extremo de un brazo que pivota en su centro. El llamado ensayo de resiliencia consiste en golpear una probeta entallada apoyada en 3 puntos con la masa del péndulo que ha sido abandonado en caída libre desde una altura prefijada. La diferencia entre la altura inicial del péndulo y la final tras el impacto permite medir la energía absorbida en el proceso de fracturar la probeta. En estricto rigor se mide la energía absorbida en el área debajo de la curva de carga, desplazamiento que se conoce como resiliencia.

Para el Área ATC de *TechnoFusión* se propone la adquisición del modelo:

RKP 450 de Zwick:

Este péndulo para ensayos de impacto de hasta 450 J está diseñado para la determinación de la energía de impacto según Charpy o IZOD y para ensayos de impacto en tracción y ensayos tipo Brugger (Figura 8.1).



Figura 8.1. Péndulo de impacto instrumentado Zwick RKP 450, preparado para ensayos Charpy e Izod.

En este equipo se ha evitado la interferencia de vibraciones mediante una construcción rígida. Permite un intercambio de componentes sencillo. Posee una columna sencilla y ergonómica que permite un perfecto y rápido acceso al espécimen. Tiene péndulos estándar de baja fricción. Está optimizado para ensayos ASTM E 23 en probetas pretratadas térmicamente (incluso hasta $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$) debido a la rapidez de ensayo ($<5\text{ sec}$).

8.4.1.4. Máquinas de fluencia térmica

Este tipo de equipos (Figura 8.2) consta de varias máquinas de iguales características (por ejemplo M3 TCS de INSTRON) para la realización de ensayos de fluencia en material irradiado. La fluencia es la propiedad de los materiales de soportar cargas a elevada temperatura durante un tiempo determinado. En máquinas de este tipo se pueden realizar los siguientes ensayos:

- A carga constante y temperatura constante, se mide el tiempo que tarda en romper la probeta (*stress rupture*).
- A carga constante y temperatura constante, se trata de medir la evolución de la deformación de la probeta a lo largo del tiempo hasta una duración de ensayo dada (*creep*).

Se puede trabajar sobre diversos diámetros y longitudes calibradas de probetas de extremos roscados, pudiendo aplicarse una carga máxima sobre la probeta de hasta 30 kN y temperaturas de ensayo de hasta $1.100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Son máquinas equipadas con dispositivos para la medida ininterrumpida del alargamiento mediante dos captadores de desplazamiento (LVDT) por cada probeta llegando hasta un recorrido máximo 40 mm con una precisión de 0.001 mm. El sistema se equipa con controladores de temperatura de alta precisión. Se sugiere la incorporación de un sistema informatizado para la captura y tratamiento de datos.



Figura 8.2. Imagen de varias máquinas de fluencia dispuestas en paralelo.

8.4.2. Técnicas de ensayo micro y nanomecánicas del material irradiado o modificado

La evaluación del comportamiento mecánico de material irradiado o modificado en el rango de temperaturas de aplicación de cada material mediante ensayos de tracción, fatiga, fluencia, mecánica de fractura, y fluencia-fatiga es otro de los objetivos principales del Área ATC de TechnoFusión.

Desde un aspecto puramente mecánico, las probetas de ensayo deberían tener un tamaño representativo del tamaño de la aplicación final, de dimensiones lo más cercanas posibles a la estructura efectiva. Esto se debe a que los resultados obtenidos en el ámbito nanoscópico y microscópico, e incluso en el mesoscópico, no siempre son trasladables a condiciones de trabajo macroscópicas. El tamaño de muestra ensayada puede hacer que la respuesta del material cambie considerablemente y que la estructura del material a escalas superiores condicione su comportamiento macroscópico de una forma mucho más intensa que su microestructura a pequeña escala. Pero la posibilidad de irradiar muestras de gran volumen es una fuerte limitación para el sistema de aceleradores propuesto para *TechnoFusión* dentro de su Área de Irradiación de Materiales. Recordando lo expuesto en el apartado del Área AIM (Capítulo 5), la energía máxima de los iones pesados y ligeros generados en la instalación triple de aceleradores permitirá generar daño y co-implantar H y He en el mismo volumen hasta profundidades que no superarán las 27 μm en aceros o las 123 μm en SiC, por poner algún ejemplo de las Tablas 5.3 y 5.4. El espesor afectado impone, por tanto, un tamaño de probeta que no superará probablemente los 10 mm de longitud. Por ello ha sido necesario llegar a un compromiso con el tamaño, que ha condicionado las técnicas y equipos considerados para el estudio del comportamiento mecánico.

Los materiales estructurales actualmente considerados como candidatos y, por tanto, estudiados principalmente en esta Área, serán aceros ferríticos/martensíticos basados en una aleación del 9% en Cr, aceros reforzados con dispersión de óxidos (ODS-*steels*) y aleaciones de vanadio o tungsteno, aunque sin duda habrá otros que se propondrán en el futuro.

Existe un pequeño grupo de materiales no metálicos, que pueden tener aplicación como materiales estructurales en determinadas aplicaciones sustituyendo a los aceros, a los que también se les exigen ciertos requisitos mecánicos. Se trata de materiales cerámicos compuestos de matriz SiC, en concreto aquellos denominados SiCf/SiC enfibrados en dos o tres dimensiones. Dadas las características intrínsecas de un material cerámico, la mayor limitación en funcionamiento vendrá dada por la tenacidad a la fractura y la posibilidad de rotura catastrófica por la propagación descontrolada de una grieta, ya que su mayor rigidez en comparación con los metálicos les hace menos susceptible de fallo bajo condiciones de fluencia a alta temperatura. La normativa para la realización de ensayos mecánicos en materiales cerámicos está menos elaborada que en los metálicos dado que históricamente surge bastante después. En cualquier caso, e igualmente que en los metálicos, la limitación del tamaño de las probetas vendría dada por la profundidad de irradiación en el material.

El subárea de ensayos mecánicos configurada para el estudio de materiales y componentes con propiedades estructurales de un reactor de fusión debería constar por tanto del siguiente equipamiento:

8.4.2.1. Minimáquinas de ensayos mecánicos

Estas máquinas de muy pequeño tamaño (Figura 8.3.) permiten realizar ensayos sobre muestras de dimensiones de unas pocas micras. Al tener un tamaño muy reducido permiten moverlas con suma facilidad, colocarlas en la línea del haz de partículas (podría resultar relativamente sencillo su instalación y apantallamiento) e incluso acoplarlas al interior de un microscopio óptico o electrónico para poder hacer ensayos mecánicos con observación *in situ* de los mecanismos de deformación y fractura del material.



Figura 8.3. (Izquierda) Módulo experimental de microensayos de tensión. (Centro) Banco de ensayos de tensión/compresión y (Derecha) Módulo para ensayos de deformación.

8.4.2.2. Cámaras ambientales para la simulación de las condiciones de servicio

Estos equipos son el complemento a los anteriores. Con ellos se tratará de reproducir las condiciones de servicio a las que estarán sometidos los elementos estructurales cuando se encuentren bajo condiciones de carga, es decir, poder trabajar en un amplio intervalo de temperaturas (desde 77 a 1600 K) y bajo diferentes condiciones ambientales (vacío, atmósfera inerte, humedad controlada, etc.). Se requiere, por tanto, disponer de varios tipos de cámaras cómo:

- Cámara para ensayos criogénicos a temperatura 77 y 300 K.
- Cámara ambiental para ensayos entre temperatura ambiente y 500 K con condiciones de humedad controlada.
- Horno de ensayos mecánicos. Se trata de un sistema de calentamiento de muestras bajo carga hasta 1.600-1.800 K en atmósfera oxidante (Figura 8.4). La velocidad de calentamiento y enfriamiento debería ser elevada a fin de realizar un mayor número de ensayos por día. Probablemente sería necesario adquirir dos tipos de hornos para poder disponer de varias configuraciones de ensayo y caracterizar distintos tipos de probeta.

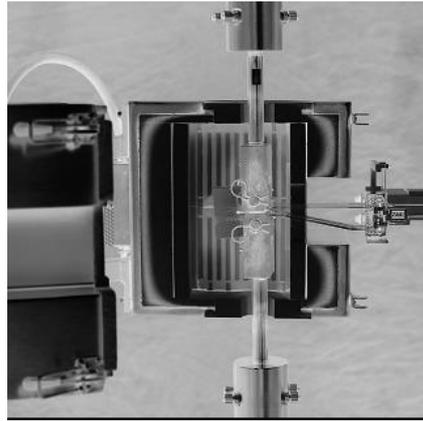


Figura 8.4. Detalle de un horno ambiental de ensayos mecánicos a alta temperatura.

- Horno de ensayos mecánicos en condiciones de atmósfera controlada. Este equipo sería complementario del anterior y además de poder realizar ensayos en condiciones de atmósfera controlada (vacío, atmósfera inerte, etc.) permitiría el calentamiento adicional de la muestra. Estos equipos combinan una cámara de ultra alto vacío en cuyo interior se coloca un horno (Figura 8.5).

Como material adicional se incluyen los dispositivos de ensayo específicos: mordazas, rótulas, platos de compresión, captadores inductivos, células de carga de distinta capacidad, sistemas de alineación y centrado de equipos de ensayo, acoplamientos para utilizar los distintos equipos en las distintas máquinas, programas de control de las máquinas de ensayo, etc. En ensayos dentro de las cámaras ambientales, además habría que añadir los sistemas de refrigeración y extensimetría para alta temperatura, y los sistemas de carga para alta temperatura.



Figura 8.5. Horno de atmósfera controlada y alta temperatura dispuesto en un banco de ensayos mecánicos.

8.4.2.3. Métodos de indentación: concepto SSM ABI para microprobetas

La microsonda de tensión-deformación (*Stress-Strain Microprobe*, SSM) fue desarrollada y patentada por ATC⁶⁶ para ensayar materiales de pequeñas dimensiones y determinar las propiedades mecánicas y de fractura más significativas en materiales metálicos estructurales (aceros ferríticos, acero inoxidable, aluminio, etc.) incluyendo las soldaduras y las zonas afectadas por el calor⁶⁷.

El sistema SSM (Figura 8.6) se basa en la técnica de indentación (ejercer presión sobre el material objeto de estudio con otro material, el denominado indentador o penetrador), empleando como penetrador una bola automática (*Automated Ball Indentation*, ABI)⁶⁸. Durante el ensayo se realizan múltiples indentaciones a tensión controlada en la misma zona de la superficie pulida del material. Posteriormente, se miden los parámetros de carga de indentación aplicada y de profundidad de penetración asociada que luego se utilizan para el cálculo del incremento en los valores de tensión-deformación a partir de la combinación de un análisis elástico y plástico⁶⁹. También es posible extraer las relaciones semiempíricas que gobiernan el comportamiento del material bajo carga de indentación en varios ejes. Analizando la curva de flujo se pueden evaluar los parámetros de deformación bajo tensión del material, tales como el límite elástico, la resistencia a la tracción, el coeficiente de fuerza y el exponente de tensión de endurecimiento, la tenacidad de fractura (KIC) y la energía de indentación para la fractura.

La correlación entre la dureza en ensayos de indentación y la deformación asociada a un penetrador esférico con la tensión y deformación uniaxiales verdaderas se basa en tres premisas (en muchos casos bien establecidas para numerosos materiales):

- I. Las curvas monotónicas de tensión-deformación plástica verdaderas obtenidas de ensayos de tracción y de compresión uniaxial son razonablemente similares.
- II. En ensayos de tracción uniaxiales, la deformación por indentación se correlaciona con la deformación plástica uniaxial verdadera.
- III. En ensayos de tracción uniaxiales, la presión media de la bola de indentación se correlaciona con la deformación plástica verdadera.

La técnica ABI, donde los ensayos se realizan mediante la aplicación de carga seguida de la relajación parcial de la misma durante la indentación, permite evaluar correctamente la profundidad de penetración (h_p) asociada a la deformación plástica del material.

Para el Área ATC de *TechnoFusión* se propone una microsonda de tensión-deformación de la marca ATC, con una bancada de pruebas (SSM-B4000 - 17.80 KN / 4000 lb) y un sistema transportable (SSM-M1000 - 4.45 KN / 1000 lb).

⁶⁶ F.M. Haggag. Field Indentation Microprobe for Structural Integrity Evaluation, US. Patent N° 4.852.397. 1 August 1989.

⁶⁷ K.L. Murty, P.Q. Miraglia, M.D. Mathew, V.N. Shah, F.M. Haggag. Characterization of gradients in mechanical properties of SA-533B steel welds using ball indentation. *Int. J. Pressure Vessels Pipping* 76 (1999), 361.

⁶⁸ F.M. Haggag. *In Situ* Measurements of Mechanical Properties Using Novel Automated Ball Indentation System, Small Specimen Test technique to Nuclear Pressure Vessel Thermal Annealing and Plant Life Extension, eds. W.R. Corwin, F.M. Haggag, W.L. Server. ASTM STP, ASTM, Philadelphia, PA, 1993, 27.

⁶⁹ C.H. Mok. The dependence of yield stress on strain rate as determined from ball-indentation tests. *Exp. Mechanics* 87, 1966, 87.



Figura 8.6. Sistema SSM comercial.

8.4.2.4. Métodos de indentación. Nanoindentación

(a) Introducción

Recientemente se han venido desarrollando métodos de ensayo de propiedades mecánicas en materiales a escala micrométrica que permitan caracterizar pequeños volúmenes, interfases o granos individuales en materiales policristalinos (aleaciones metálicas, compuestos, etc.). En una Instalación como *TechnoFusión*, en la que nos interesa la caracterización de los diferentes materiales y dispositivos involucrados en las distintas partes del reactor de fusión, técnicas de ensayo que nos acerquen a esta escala permitirán predecir el comportamiento mecánico de interfases y películas delgadas (la respuesta mecánica de uniones en dispositivos, de las fases presentes en materiales composites, de recubrimientos de capas finas) y ante todo definir los parámetros mecánicos del pequeño volumen de material irradiado en la Instalación.

Las técnicas de nanoindentación se basan en el ensayo de materiales mediante indentación a muy pequeña escala, que en el caso de los desplazamientos, puede llegar a ser nanométrica. Mientras que en un ensayo de dureza convencional (Brinell, Rockwel, Vickers, etc.) se utilizan cargas del orden de decenas o incluso miles de Newton, que generan huellas con un diámetro de varios milímetros y desplazamientos dentro del material del orden de décimas de milímetro, en un ensayo de nanoindentación las cargas pueden ser del orden de 0.1 N, no permitiendo desplazamientos superiores a algunos cientos de nanómetros y generando una huella de pocas decenas de micras de diámetro.

Lo más característico de los ensayos de nanoindentación no es la pequeña escala de carga y de desplazamiento dentro del material en la que se trabaja, sino el hecho de que estos dos parámetros se controlan y/o se miden con una resolución aún

inferior durante todo el experimento (del orden de décimas de μN y unidades de nm , respectivamente). Por ello, antes de extenderse el uso del término “nanoindentación”, estas técnicas eran conocidas por los nombres de “indentación instrumentada” (*instrumented indentation*) o “indentación con monitorización de la profundidad” (*depth-sensing indentation*). Prácticamente es la única alternativa disponible para el estudio de propiedades mecánicas en la nanoescala.

El análisis de los datos de carga aplicada y de desplazamiento del indentador dentro del material, registrados simultánea y continuamente durante el transcurso del experimento, permite deducir mucha más información que un simple valor de dureza final (a máxima carga). Existen diversos modelos teóricos, cada uno con una serie de asunciones sobre el comportamiento del material de estudio, que ofrecen la posibilidad de obtener otros datos como el módulo de elasticidad en materiales formados por capas múltiples, la adherencia de capas superficiales, el análisis de fractura o la aparición del fenómeno de fluencia por aplicación continuada de cargas reducidas (*creep*).

La técnica de nanoindentación posee unos fundamentos teóricos sólidos, métodos para extender su uso a numerosas aplicaciones, maquinaria especializada de gran versatilidad y fiabilidad, y normas internacionales para favorecer la estandarización de los procedimientos y la reproducibilidad de los resultados. Sin embargo, al tratarse de una técnica que trabaja con cargas bajas es muy sensible al ruido y propensa a error. Por todo esto, existen numerosos factores que pueden afectar a los datos obtenidos por esta técnica. Así, hay que tener en cuenta, entre otros, las condiciones ambientales del ensayo, la deriva térmica, la profundidad de penetración inicial, la geometría del impresor, los fenómenos de apilamiento (*pile-up*) o hundimiento (*sink-in*), las características del indentador y las tensiones residuales.

El ensayo de nanoindentación clásico consiste en la aplicación de una carga creciente, el mantenimiento de la carga máxima durante cierto tiempo y la posterior retirada del indentador, proceso representado en la Figura 8.7. Las únicas variables que suele registrar la máquina son la carga aplicada, el desplazamiento del indentador y el tiempo.

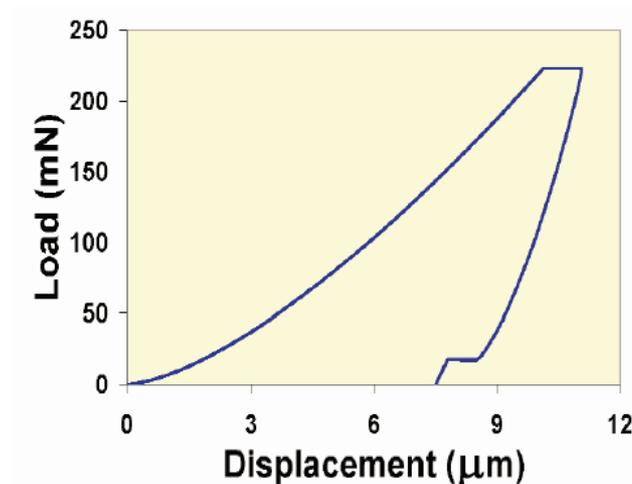


Figura 8.7. Curva carga/deformación típica obtenida por nanoindentación.

Existen modelos para analizar los datos registrados en cada una de las tres etapas (carga, mantenimiento de la carga y descarga), cada uno con mayor o menor utilidad según el tipo de material a estudio y con distintas hipótesis de partida sobre el comportamiento del material en el proceso. Aunque existen algunos modelos difíciles de englobar en una clasificación, la mayoría pueden agruparse en cuatro grandes grupos:

- 1) Modelos que analizan la curva de descarga considerándola como completamente elástica (son los más utilizados y exitosos, especialmente en el estudio de materiales duros, como los aceros).
- 2) Modelos que suponen cierto grado de plasticidad en el material durante y tras la indentación, para enfrentarse mejor a fenómenos de apilamiento o hundimiento del material (de ahí su empleo en el estudio de materiales blandos).
- 3) Modelos dinámicos en los que se añade una excitación sinusoidal a la carga aplicada, permitiendo calcular parámetros como el módulo de elasticidad “en tiempo real” y observar su variación con el aumento de la profundidad (algo especialmente útil en el análisis de capas superficiales o de materiales compuestos por varios estratos diferenciados). Generalmente son meras variantes de uno estático.
- 4) Modelos que buscan aplicar la nanoindentación a nuevos campos, como el estudio del rozamiento, la adherencia de recubrimiento, la fatiga, el fenómeno de *creep*, etc.

En el primer grupo se englobaría el modelo más utilizado, generalmente denominado como “de Oliver y Pharr”⁷⁰. Otros modelos de interés son los de: Loubet⁷¹, de utilidad para materiales blandos y polímeros; Field y Swain⁷² que incluye la deformación plástica del material; King⁷³ de utilidad para capas de recubrimiento finas y Mata y Alcalá⁷⁴ para el cálculo del coeficiente de rozamiento.

(b) La normalización en nanoindentación: UNE-EN ISO 14577

Hasta hace muy poco no existía una normativa oficial que regulase como operar en este campo para conseguir resultados fiables y repetitivos. La primera norma oficial al respecto fue la ISO 14577, publicada en 2002, y ha habido que esperar hasta mayo de 2005 para la publicación en el BOE de la correspondiente UNE-EN ISO 14577:2005⁷⁵, Materiales metálicos. Ensayo de penetración monitorizado para la determinación de la dureza y otros parámetros de los materiales.

Esta norma se desglosa en tres partes:

⁷⁰ OLIVER, W. C.; PHARR, G. M. (1992): “An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation measurements”. *Journal of Materials Research* Vol.7, No.6, pp 1564-1583.

⁷¹ LOUBET, J. L.; GEORGES, J. M.; MEILLE, G. (1986): “Vickers indentation curves of elasto-plastic materials”. *ASTM STP 889, Microindentation Techniques in Materials Science and Engineering*, P. J. Blau and B. R. Lawn, eds., ASTM International, West Conshohoken, PA, pp. 72-89.

⁷² BELL, T. J. et al. (1992): “The determination of surface plastic and elastic properties by ultra micro-indentation”. *Metrología*, Vol. 28, No. 6, pp. 463-469.

⁷³ KING, A. H.; FROST, H. J.; YOO, M. H. (1991). *Scripta Metall. Mater.*, 1991, 25, 1249.

⁷⁴ MATA, M.; ALCALÁ, J. (2004): “The role of friction on sharp indentation”, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* Vol. 52, Issue 1,

⁷⁵ UNE-EN ISO 14577:2005 (Partes 1, 2 y 3), Materiales metálicos. Ensayo de penetración monitorizado para la determinación de la dureza y otros parámetros de los materiales

- UNE-EN ISO 14577-1: Método de ensayo.
- UNE-EN ISO 14577-2: Verificación y calibración de las máquinas de ensayo.
- UNE-EN ISO 14577-3: Calibración de los bloques de referencia.

La UNE-EN ISO 14577-1 define la frontera entre nanoindentación y campo micro para una penetración menor de 0.2 micras. Lo más interesante de esta norma son sus anexos, en especial el anexo A que recoge las fórmulas para calcular la dureza y el módulo de elasticidad, y el anexo F que aporta una equivalencia entre la dureza de nanoindentación HIT y las durezas Vickers y Berkovich.

La UNE-EN ISO 14577-2 pone énfasis en la necesidad de trabajar en un entorno estable en cuanto a vibraciones y temperatura. También define los tipos de penetrador más utilizados, cómo deben verificarse y la frecuencia con que debe realizarse dicha verificación (menor de un año en el caso de verificar de forma indirecta, es decir, mediante el programa de la máquina y un material patrón). Asimismo, recomienda realizar dos indentaciones de comprobación en un material de comportamiento conocido cada día que se vaya a realizar ensayos. Su anexo B trata de la calibración de la punta del indentador, haciendo referencia de nuevo a la posibilidad de emplear el método indirecto.

La UNE-EN ISO 14577-3 es de menor interés para el usuario final, que muy probablemente compre los bloques de referencia (“material patrón”) ya calibrados, pero aun así es de interés comentar que para calibrar recomienda al menos 15 indentaciones sobre el material patrón, además de considerar un período máximo de validez de la calibración de 5 años.

(c) Correlaciones

La técnica de nanoindentación es la única posibilidad para determinar las propiedades plásticas o elásticas cuando se dispone de un volumen significativamente pequeño de material a ensayar, cuando se pretende conocer las diferentes aportaciones en el comportamiento mecánico de cada una de las fases que componen un composite, o si se trata de estudiar las propiedades de recubrimientos protectores. Los tres casos expuestos se corresponden con la realidad del que será el trabajo a realizar en la instalación singular de *TechnoFusión*.

Sin embargo, el gran problema que supone la nanoindentación es la extrapolación de los resultados obtenidos a la escala macroscópica. En efecto, dada la limitación de la zona de estudio, la existencia de defectos es pobre y, por tanto, la capacidad de deformación será menor que en el material macroscópico. En general, los datos relativos a la dureza y resistencia mecánica serán mayores que lo son en realidad.

Actualmente se está trabajando en esta dirección para intentar conseguir correlaciones que permitan trabajar con datos fiables a partir de los obtenidos por esta

técnica, aunque por el momento los trabajos publicados son muy escasos y están restringidos a materiales convencionales ⁷⁶.

Por tanto, se debe tener en cuenta que trabajar con esta técnica requerirá un trabajo adicional de modelización y simulación de las propiedades mecánicas, en el sentido de buscar las correlaciones que permitan trasladar los datos al plano real.

(d) Máquinas de ensayo para nanoindentación

La mayor parte de los equipos para nanoindentación pueden representarse con un esquema como el de la Figura 8.8. Normalmente, la variable sobre la que se actúa es la carga, mientras que el desplazamiento del indentador (que casi siempre es sobre el eje vertical) se mide mediante un sensor ⁷⁷.

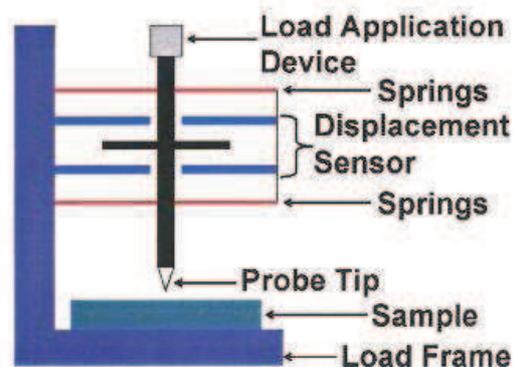


Figura 8.8. Representación esquemática de una máquina para ensayos de nanoindentación.

Para aplicar la carga se suele escoger entre tres tipos de soluciones:

- I. Actuator electromagnético: un método muy utilizado que consiste en introducir una bobina de alambre en un imán permanente y ajustar la corriente para controlar el campo magnético que ejerce la fuerza (Figura 8.9). Tiene las desventajas de ser un sistema algo voluminoso y generar cierta cantidad de calor, que podría ocasionar deriva térmica.
- II. Actuator electrostático: se utiliza un transductor de tres platos, que genera un campo eléctrico entre el plato central y uno de los otros dos (Figura 8.9). No presenta problemas de tamaño ni generación de calor, pero su intervalo de carga y de desplazamiento es muy limitado.
- III. Actuación mediante resortes: consiste en la aplicación de la fuerza, no directamente sobre el indentador, sino a través de uno o varios resortes

⁷⁶ L. C. Onyebueke. "the impact of modelling, simulation and characterization of the mechanical properties and nanomaterials in the nanotechnology industry" Presented at 2nd US- Korea Nano Forum, LA, USA February 17-19, 2005.

⁷⁷ T.L. Anderson. Fracture Mechanics. CRC Press, Boca Raton, FL, USA, (1995),41.

que están unidos a él (Figura 8.10). El actuador en sí puede ser de diversos tipos. Existen muchos diseños de esta clase, como por ejemplo el utilizado en los microscopios de fuerzas atómicas (*Atomic Force Microscopy*, AFM), con un actuador piezoeléctrico de desplazamiento unido a un soporte en voladizo que sostiene el indentador.

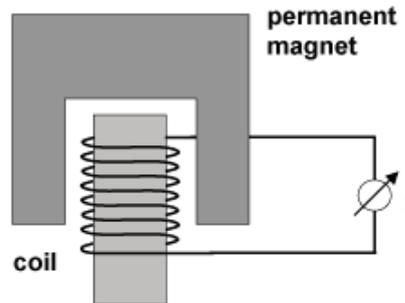


Figura 8.9. Representación esquemática de un actuador de carga electromagnético.

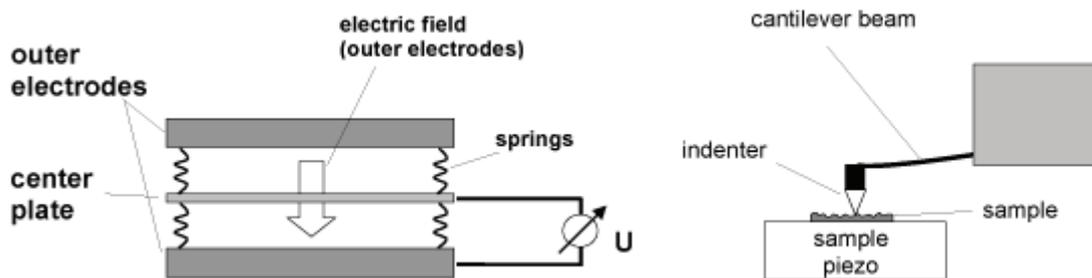


Figura 8.10. Representaciones esquemáticas de actuadores de carga: electrostático (izquierda) y de "viga en voladizo" con resortes (derecha).

En cuanto a la medición del desplazamiento del indentador, las soluciones utilizadas normalmente son también tres:

- I. Sensor capacitivo: básicamente, se trata de un condensador de placas paralelas y forma fija que se mantiene a voltaje constante, de forma que las variaciones de corriente sólo pueden deberse a la variación de la separación entre las placas. De excelente resolución (menos de 1 Å), se emplea casi universalmente.
- II. Medición por láser: típica de microscopios AFM, emplea un rayo láser que se refleja contra el soporte en voladizo y un fotodiodo que mide el desvío del haz. Posee una excelente resolución.

- III. Medición por transductor: cuando el sistema de aplicación de la carga es mediante un transductor operado por voltaje, se suele aprovechar para medir capacitivamente el desplazamiento del plato central con respecto a los otros dos.

En cuanto a máquinas comerciales, actualmente existe una amplia oferta, entre la que destacan dos instrumentos:

1) NANO Indenter®

Desarrollado por MTS⁷⁸, es un sistema que aplica la carga mediante campos electromagnéticos, sosteniendo el indentador mediante resortes, mientras mide el desplazamiento con un sensor capacitivo (Figura 8.11).

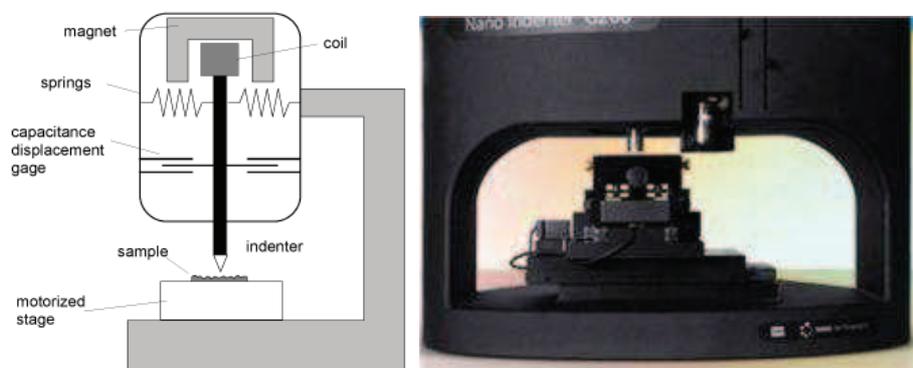


Figura 8.11. (Izquierda) Representación esquemática del NANO Indenter®. (Derecha) fotografía del NANO Indenter®

2) TriboScope®

Inventado por la empresa Hysitron⁷⁹, consiste en dos sistemas transductores dispuestos perpendicularmente, uno para medidas de indentación y el otro para arañar (*scratch*) la superficie, con detección de la fuerza lateral (Figuras 8.12). Los transductores se encargan a la vez de la aplicación de carga y de la medición del desplazamiento.

⁷⁸ www.mtsnano.com

⁷⁹ www.hysitron.com

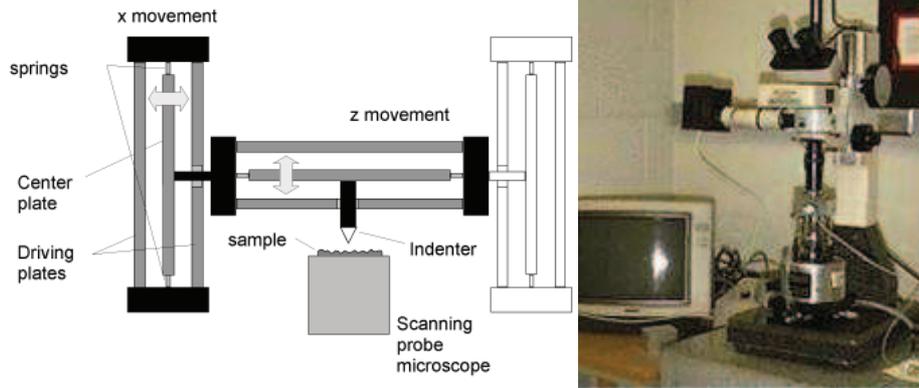


Figura 8.12. (Izquierda) Representación esquemática del TriboScope®. (Derecha) Fotografía del TriboScope®

(e) Posibilidades opcionales en el nanoindentador

- Medida de la fuerza lateral (*Lateral Force Measurement, LFM*): permite la medición simultánea de la fuerza en las direcciones laterales X e Y con el modo de operación vertical para el cálculo del coeficiente de fricción. Opción muy interesante en tribología.
- Opción de alta carga (*High Load system XP*): extiende la operación hasta 1 kg en carga vertical.
- Opción de rigidez continua (*Continuous Stiffness Option*): aplica una oscilación armónica en la parte superior de la moción cuasi estática lo que permite un seguimiento continuo de la rigidez. Fuerza de amplitudes de 60 nN a 300 mN. La gama de frecuencias se extiende desde 0.05 Hz a 200 Hz.
- Programa *TestWorks Explorer 4*: controla todos los componentes, los registra y analiza los datos. Funciona dentro del sistema operativo Microsoft NT. Permite una amplia programación de los ensayos. Exportación de datos a ficheros Excel.
- *Nano CDA*: el análisis mecánico dinámico (*Continuous Dynamic Analysis, CDA*) proporciona la forma de evaluar las propiedades mecánicas en un amplio intervalo de frecuencias. La instrumentación CDA, sin embargo, supedita la muestra a una tensión fija cuasi-estática. La caracterización nanomecánica demanda la provisión de información exacta en las propiedades mecánicas para volúmenes de material pequeño, tales como fibras e hilos de unas pocas micras de diámetro o películas con decenas de nanómetros de espesor, para mejorar el entendimiento del comportamiento del material en la nanoescala. El

componente opcional CDA proporciona las propiedades dinámicas, como almacenaje y pérdida del módulo. En los sistemas convencionales, las propiedades dinámicas se averiguan mediante el régimen de fatiga, en el que la oscilación se aplica por la cabeza de cruce y subsecuentemente mediante medidas de las flexiones en la célula de carga. La extensión CDA utiliza una técnica por la cual un transductor, o NMAT, aplica una fuerza oscilatoria que es sobre impuesta sobre la fuerza nominal. La amplitud de la oscilación se mide por un sensor capacitivo que es una parte integral del NMAT.

- *NanoVisión*: la incorporación del sistema de nanovisión (imagen cuantitativa) permite determinar adecuadamente la tenacidad a la fractura de láminas finas y volúmenes pequeños de material sin necesidad de involucrar técnicas microscópicas tras la indentación ni AFM.

El procedimiento experimental consiste en utilizar un método que permita especificar la profundidad de la indentación, la longitud del barrido y el número de ciclos indentación-barrido que se desee llevar a cabo. El sistema realiza los ciclos de forma automática y la alta precisión de la retroalimentación permite la localización exacta del indentador para ser posicionado exactamente indentación tras indentación.

Para poder realizar ensayos de tenacidad a la fractura y de fatiga la opción más adecuada es el MTS NanoIndenter G200 con el módulo CSM, el sistema NanoVision y posiblemente el módulo de alta carga.

(f) Posibles requerimientos especiales en la instalación de TechnoFusión

- *Ensayos mecánicos a alta temperatura*: Dadas las características de los materiales que tendrán cabida en el subárea de propiedades mecánicas de *TechnoFusión*, se deberá considerar la posibilidad de realizar ensayos mecánicos a alta temperatura. La solución no es sencilla y actualmente la posibilidad que ofrece la nanoindentación no supera los 400 °C. Dicha temperatura es excesivamente baja para materiales como el tungsteno cuya temperatura de operación se estima en 1.200 °C. Por el momento la única capacidad disponible es la que presenta la casa ONERA. Se trata de un microindentador que permite realizar ensayos a 1.000 °C. Dicha casa comercial se ha comprometido a alcanzar los 1.200 °C en breve espacio de tiempo^{80, 81}.
- *Ensayos mecánicos in-beam*: otra interesante posibilidad a tener en cuenta es la de realizar ensayos *in-beam*, es decir en tiempo real durante irradiación. La configuración de los equipos en este caso tendría que ser modificada, siendo necesario separar el indentador de la electrónica que lo controla. Los dispositivos electrónicos convencionales son extremadamente sensibles a la radiación y pueden quedar completamente inutilizados incluso con dosis muy bajas, del orden de unos pocos Gy. Esto hace que toda esta parte del sistema, así como el

⁸⁰ P. Kanoute, F. H. Leroy, B. Passilly « Mechanical Characterization of thermal barrier coatings using a microindentation instrumented technique » Key Engineering Materials Vols. 345-345 (2007) pp 829-832.

⁸¹ B. Passilly, P. Kanoute, F.H. Leroy, R. Mévrel. "high temperature instrumented microindentation: applications to thermal barrier coating constituent Materials" Philosophical Magazine. Vol. 86 Nos. 33-35, 2006 5739-5752.

ordenador en el que se instale el programa de control, necesite de un blindaje que lo proteja. No existen actualmente en el mercado equipos con estas características, aunque sí la posibilidad de construcción bajo diseño específico.

8.4.2.5. Grupos de investigación relacionados

A continuación se muestra una breve revisión de los Centros y grupos de investigación nacionales e internacionales especializados en el estudio del comportamiento mecánico de materiales con aplicaciones nucleares. En primer lugar, se mencionarán las instituciones españolas que han sido identificadas por contar con instalaciones de relevancia dedicadas a la experimentación mecánica de materiales estructurales. De entre las instituciones nacionales, sólo el CIEMAT tiene un reconocido historial en el campo de los materiales nucleares. Internacionalmente, la revisión realizada se ha centrado en aportar una relación de aquellos cuya labor en el ámbito del desarrollo de materiales con mayor resistencia en un entorno agresivo, en un entorno de radiación. Los aquí enumerados cuentan con laboratorios instrumentados para la experimentación de un amplio abanico de propiedades mecánicas y su experiencia se ha direccionado a través del estudio del efecto de la radiación en las propiedades mecánicas.

CIEMAT, Madrid, España: el grupo de Materiales Estructurales se ha caracterizado por apoyar la gestión y extensión de la vida de las plantas de producción de energía nuclear mediante el conocimiento del comportamiento de los materiales y de sus procesos de envejecimiento. En los últimos 10 años y en colaboración con el grupo de Materiales para Fusión del CIEMAT, se han puesto a disposición máquinas e instalaciones en un esfuerzo por avanzar en la cualificación bajo radiación de componentes de reactores de fusión y en la caracterización metalúrgica de aceros ferrítico/martensíticos de baja activación. Las instalaciones cuentan con celdas calientes para la manipulación controlada de material irradiado.

ETSI de Caminos, Canales y Puertos, Madrid, España: la actividad investigadora del Departamento de Ciencia de Materiales tiene como objetivo la caracterización de las propiedades mecánicas de materiales estructurales y su relación con la microestructura y con la aplicación de los materiales en elementos estructurales. El Departamento cuenta con distintas instalaciones ofreciendo una amplia gama de técnicas experimentales para determinar el comportamiento de materiales bajo diversos tipos de sollicitaciones (monótonas o cíclicas, uniaxiales o multiaxiales) y condiciones ambientales (temperatura, humedad, etc.), que permiten caracterizar el comportamiento mecánico de todo tipo de materiales (cerámicos, compuestos, biomateriales, muestras biológicas, hormigones, rocas, metales, polímeros, etc.) sometidos a acciones mecánicas, térmicas y ambientales muy diversas.

Mechanical Characterization and Analysis User Center, ORNL, Tennessee, EE.UU.: Este Centro está especializado en la caracterización mecánica de materiales estructurales, incluyendo materiales de alta temperatura, realizando análisis y ensayos mecánicos, desarrollando métodos de ensayo y técnicas analíticas suplementarias y llevando a cabo análisis de tensiones por elementos finitos. Su experiencia también abarca la predicción del tiempo de vida de materiales monolíticos, compuestos y recubrimientos cerámicos. Para ello cuentan con instalaciones dotadas con un

importante número de máquinas para realizar los ensayos convencionales (tensión, comprensión, flexión, fatiga, tenacidad, etc.) en entornos controlados y a elevadas temperaturas en piezas o muestras de dimensiones estándar o libre.

Forschungszentrum Karlsruhe, Karlsruhe, Alemania: institución con fundado reconocimiento en la investigación del comportamiento de materiales para fusión. Hace unos años, el *Institute of Material Research I* desarrolló el sistema de ensayos de fatiga *in situ* en la línea de confluencia de dos aceleradores⁸². La experiencia adquirida está siendo de gran valor en la puesta a punto de un sistema similar que permitirá ensayar materiales en IFMIF: la máquina de ensayos *in situ* de *creep-fatiga*.

National Institute for Materials Science (NIMS), Tsukuba, Japón: la Institución engloba la Instalación *Cyclotron Materials Irradiation*, operativa desde 1987, que ha sido fundamental e intensivamente utilizada para el estudio del efecto de la radiación en materiales de interés nuclear. De mayor relevancia en esta Instalación es la capacidad de realizar experimentos *in situ*, si bien dispone de un completo laboratorio con el equipamiento más actualizado para el ensayo del comportamiento mecánico de material irradiado⁸³: máquinas de tensión, fluencia y de fatiga, especialmente para la evaluación del endurecimiento de metales por inclusiones de He. El grupo de *Materials Reliability* ha desarrollado la adecuada instrumentación asociada a un Ciclotrón para la realización de ensayos de *creep* y fatiga *in-beam*⁸⁴ bajo la influencia de iones (fundamentalmente protones) de alta energía.

8.4.3. Técnicas de análisis composicional

Durante el estudio del daño por radiación de materiales expuestos en condiciones de un reactor de fusión es necesario el conocimiento de la composición del material. Formalmente interesará comparar la composición química del material antes y después del ensayo de irradiación. Desde un punto de vista de la aplicación, es imprescindible conocer la distribución en superficie y en profundidad tanto de los elementos de la matriz como de aquellas impurezas detectadas en menor concentración bien por proceder del aleado del metal como consecuencia de la posible transmutación. En este sentido, con las técnicas analíticas habituales existe la dificultad de alcanzar niveles de detección especialmente bajos, particularmente en el caso de los elementos más ligeros (H, He, Li, C, etc.). En el estudio de materiales para fusión se hace imprescindible contar con técnicas de análisis con una alta resolución de masa capaz de analizar separadamente el perfil de implantación de isótopos de hidrógeno (¹H/²D). Entre las posibles técnicas de análisis de la composición se ha buscado la coincidencia de varios aspectos: llegar a detectar niveles de concentración bajos, en matrices con presencia de átomos dentro de un amplio número atómico (desde Z = 1 ó 2 hasta Z = X de los elementos aleantes de aceros avanzados, de tungsteno o compuestos), capacidad de distinción entre distintos isótopos en función de la profundidad, etc. Las técnicas que se describen a continuación y que se sugieren para el Área ATC de *TechnoFusión* cubren los aspectos mencionados. Existen referencias en la utilización de otras para el estudio de materiales⁸⁵ pero no se han

⁸² A. Möslang, S. Baumgartner, G. Bückle, R. Lindau, G. Przykutta, K. Ehrlich, In-situ fatigue experiments on the Karlsruhe Dual Beam Facility: capabilities and first results, *Fusion Technology* (1992) 1439–1443.

⁸³ http://www.nims.go.jp/mrc/index_e.htm.

⁸⁴ K. Ueno, J. Nagakawa, Y. Murase, N. Yamamoto. *Journal of Nuclear Materials* 329–333 (2004) 602–606

⁸⁵ www.phys.unt.edu/ibmal/

considerado en este informe, bien porque su utilización está escasamente contrastada, o bien porque no existen comercialmente y precisa de un desarrollo instrumental que deberá ser realizarse posteriormente al comienzo de la actividad.

8.4.3.1. Espectrometría de Masas de Iones Secundarios

(I) Introducción a la técnica

La Espectrometría de Masas de Iones Secundarios o SIMS⁸⁶ es una poderosa técnica de caracterización de materiales que se basa en la erosión de la superficie de muestras sólidas mediante el bombardeo con un haz de iones primario. En su impacto, el haz de iones produce una cascada de colisiones atómicas en la superficie y, como resultado, una parte de los átomos o agrupaciones de átomos extraídos de la matriz se ionizan espontáneamente y se separan mediante un campo magnético en función de su relación masa/carga. Estos iones secundarios son característicos de la composición microestructural del área analizada. Simultáneamente se analizan la distribución elemental en superficie, tanto de la matriz como de las impurezas y dopantes, siendo posible realizar perfiles en profundidad de una determinada masa de interés.

Un equipo habitual de SIMS presenta un gran número de ventajas frente a otras técnicas analíticas como su alta sensibilidad que permite detectar todos los elementos químicos y sus isótopos, la mayoría de ellos en niveles de concentración de ppm o ppb, con un factor señal-ruido tan bajo como 10^6 ; su alta resolución lateral de hasta 20-50 nm, siendo la resolución en profundidad típica de 1-10 nm; requiere una preparación simple del espécimen a analizar que implica el acabado superficial con técnicas de pulido convencionales, etc. Frente a todo ello, una característica relevante en el campo de fusión es la capacidad de separación de isótopos, especialmente los del hidrógeno.

El principal inconveniente de esta técnica es la cuantificación de la señal de iones secundarios. El problema deriva de la diferente cantidad de partículas erosionadas y de la fracción de iones, dependiente de la estructura y composición de la matriz, y de la generación de especies neutras. Para obtener resultados cuantitativos es imprescindible contar con patrones de los elementos de análisis incluidos en matrices similares al problema. Junto a esto, la detección de elementos ligeros está limitada como consecuencia de la ionización del gas residual contaminante en la cámara de muestra. Para lograr el menor límite de detección posible se requiere un sistema de vacío avanzado en la cámara de análisis. La bibliografía consultada⁸⁷ coincide en afirmar que en el análisis de ligeros, la intensidad del fondo puede reducirse eliminando la señal debida al efecto memoria, esto es, el redepósito del gas residual de la lente de inmersión en el área de análisis, así como aumentando la corriente de los iones primarios, con el fin de suprimir la señal de fondo debida al gas absorbido en la superficie del material. Otra forma de alcanzar niveles de detección bajos para elementos ligeros se basa en la selección de energías de los

⁸⁶ A.Benninghoven, F.G.Rüdenauer and H.W.Werner, Secondary Ion Mass Spectrometry: Basic Concepts, Instrumental Aspects, applications and trends, Wiley, New York, 1987. 1227 pages.

⁸⁷ H.Yamazaki, Improved secondary ion mass spectroscopy detection limits of hydrogen, carbon, and oxygen in silicon by suppression of residual gas ions using energy and ejection angle filtering. J. Vac. Sci. Technol. A15 (5), 1997, 2542-2547.

iones secundarios, práctica que está referenciada ⁸⁸ con éxito en el análisis de obleas de sílice utilizando instrumentación con sector magnético.

Los límites de detección para la mayoría de los elementos en concentración de trazas está entre 10^{12} y 10^{16} atm/cm³, siendo los factores limitantes: la eficiencia de ionización; la corriente oscura del fotomultiplicador, cuando la eficiencia de eyección de iones del sustrato es menor que la concentración de partículas que causan ruido en el dispositivo detector (O₂ residual en vacío, electrones, rayos cósmicos, etc.); los elementos de la matriz; los elementos provenientes de otras partes del espectrómetro o la interferencia de otras masas muy próximas.

Los equipos de SIMS pueden equiparse con un cañón de electrones de incidencia normal que permite el análisis de materiales aislantes. Durante el proceso de erosión de la muestra, la superficie pierde átomos o agrupaciones atómicas cargadas que confieren a la superficie una deficiencia de carga negativa. Esta polarización es especialmente significativa en el caso de materiales no conductores, limitando su análisis. El aporte de electrones (con energías entre 10 eV y 10 keV) compensa de una manera sencilla y efectiva la carga superficial del espécimen, permitiendo de esta manera la realización de análisis de composición reproducibles incluso en complejos materiales multicapa.

(II) Modos de operación

a) Modo estático o dinámico:

Existen dos modos de operación posibles con la técnica de SIMS: estático y dinámico.

En el modo estático, mediante bombardeo con una dosis de 10^{12} iones/cm² de iones primarios es posible obtener los espectros de elementos o moléculas y de sus isótopos contenidos en la primera monocapa del material, y su imagen con una resolución de 1µm.

Con mayores dosis, los iones incidentes golpean la superficie modificándola química y físicamente. El análisis dinámico así obtenido es elemental e isotópico y permite analizar la composición en hasta profundidades mayores que el modo anterior y con mayo comodidad. La operación se realiza mejor con analizadores de sector magnético.

La importancia de la elección del modo de operación y por tanto del analizador en virtud de la aplicación específica de *TechnoFusión* merece que se haga un análisis del tipo de equipo separadamente. Este análisis aparece recogido más adelante en el apartado denominado "Comparativa SIMS/ToF-SIMS".

(b) Espectroscopía de masas:

Esta metodología de trabajo implica la monitorización continua de la señal de iones secundarios mientras se recoge durante el barrido la relación masa/carga de un

⁸⁸ C. Poleunis, A. Delcorte and P. Bertrand, Applied Surface Science, 252 (19) 7258-7261, 2006.

rango elegido. El analizador de masas puede ser de sector magnético o de cuadrupolo. El espectro de masas proviene tanto de iones atómicos como moleculares, entendiéndose por estos últimos aquellos iones secundarios que contienen más de un átomo.

El pico de un espectro se define adecuadamente con un promedio de 10 incrementos de masa por pico. En estas condiciones, un espectro registrando un rango de 100 uma estará formado por un mínimo de 1.000 datos o canales, para los que un tiempo de 0.1 s por canal sería lo más adecuado. La Figura 8.13 muestra el espectro de masas de una partícula de ceniza generada durante la combustión del carbón donde se distinguen los picos correspondientes a los iones atómicos o poliatómicos. Se recoge también la respuesta de los diferentes isótopos, siendo la intensidad de la señal proporcional a la abundancia isotópica: en el caso del Si, las intensidades a m/z igual a 28, 29 y 30 son comparables a la abundancia natural de los isótopos 92.2 : 4.7 : 3.1.

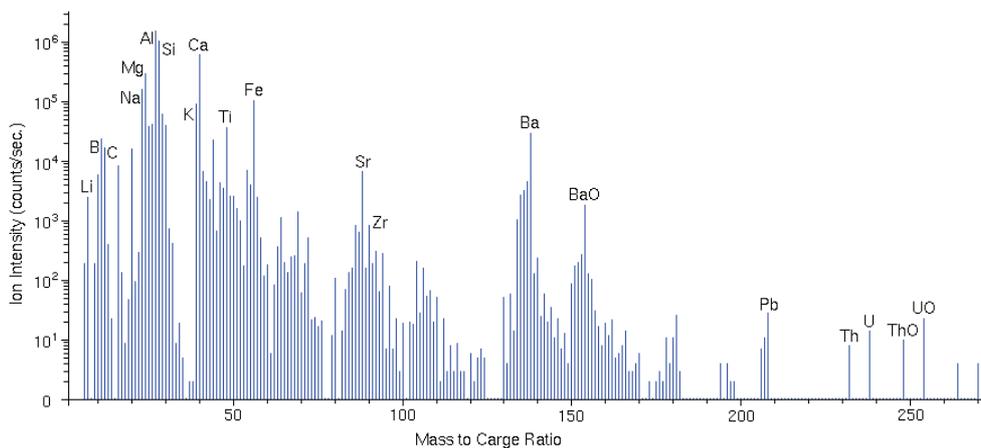


Figura 8.13. Espectro de masas obtenido en el análisis por SIMS de una partícula de ceniza resultante de la combustión de un carbón.

(c) Análisis superficial. Análisis elemental. Análisis molecular:

La obtención de información molecular de la primera capa atómica se obtiene invariablemente actuando con el modo de análisis estático. Sin embargo, la mayor parte de la señal proviene de las primeras 2 - 3 capas atómicas. Es una práctica habitual realizar distribuciones en profundidad de elementos, desde pocos nanómetros hasta decenas de micrómetros siendo recomendable en esta modalidad el uso de equipos de análisis dinámico. Cualquier elemento de la tabla periódica es susceptible

de análisis, desde los ligeros hasta los muy pesados (H, U, etc.) con límites de detección clásicos de ppms-ppbs.

(d) Análisis en volumen:

Velocidades de eyección rápidas aumentan la señal de iones secundarios en los análisis en volumen, pero el intenso haz de iones primario que se requiere para esta modalidad no tiene resolución en profundidad. La intensidad de iones secundarios se analiza en función del tiempo, lo que permite comprobar la homogeneidad del sustrato. En aquellas muestras donde el analito está bien disperso, un análisis en volumen da lugar a mejores límites de detección que uno en profundidad. En algunos casos de más de un orden de magnitud. En el caso de heterogeneidades, el analito se concentra en pequeñas inclusiones que producen intensidades puntuales en el flujo de datos.

(e) Análisis cuantitativo:

La obtención de un análisis cuantitativo utilizando SIMS requiere del uso de patrones. Las muestras patrón se fabrican con las matrices de las muestras problema mediante la implantación de los iones de los elementos a analizar en dosis o concentraciones similares. Es posible dar un resultado semicuantitativo utilizando patrones internos, o lo que es lo mismo, analizando las señales de las especies MCs^+ o MCs_2^+ .

(d) Estudio isotópico. Relación isotópica:

En esencia los estudios isotópicos⁸⁹ son medidas similares en operación a los perfiles en profundidad, excepto que se requiere mayor precisión y exactitud. Considerando que todos los isótopos de un elemento tienen las mismas propiedades químicas, las eficiencias de ionización y detección son por tanto iguales para todos diferentes isótopos. Habitualmente se consiguen precisiones del 0.1% y exactitudes que se acercan a este valor, estando las primeras limitadas por las estadísticas de Poisson. Para llegar a estos valores de exactitud, la instrumentación se debe manipular con cuidado y se tienen que eliminar las interferencias. Los picos de masa deberían mostrar forma cuadrada con laterales en escalera y de esta forma las inestabilidades del imán no harían variar la intensidad de la señal del ión. La Figura 8.14 muestra la forma ideal del pico y la resolución de masa necesaria para distinguir y separar las interferencias de O_2 a $m/z = 32$, y medir con exactitud la relación isotópica $34S/32S$.

En ocasiones, la relación de intensidades isotópica debe corregirse de pequeñas desviaciones en la eficiencia de detección a diferentes masas, y de leves variaciones dependientes de la intensidad de la señal. Normalmente son correcciones mayores que la del rango de isótopos esperado.

⁸⁹ Betti, M., Isotope ratio measurements by secondary ion mass spectrometry (SIMS) and glow discharge mass spectrometry (GDMS International Journal of Mass Spectrometry 242 (2-3), pp. 169-182, 2005.

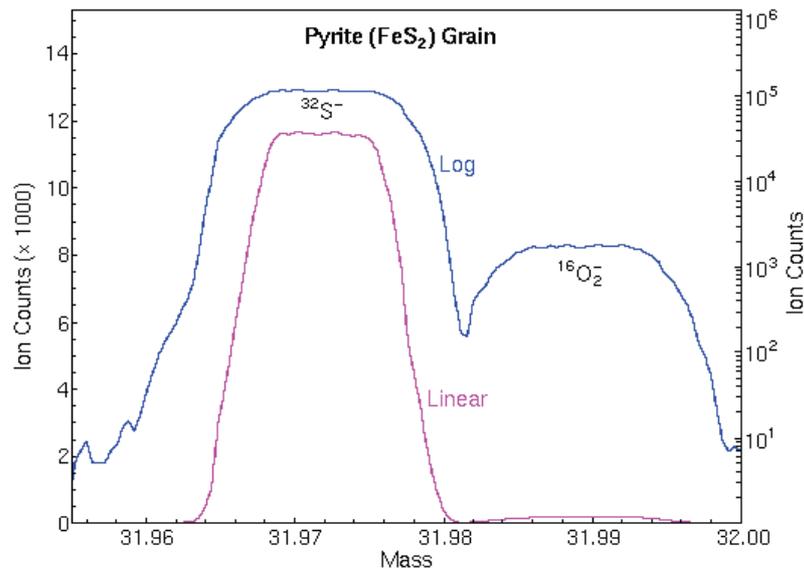


Figura 8.14. Forma óptima de los picos espectrales para la determinación y separación isotópica obtenidos por la técnica SIMS.

(g) Perfiles en profundidad:

Se obtienen al registrar la señal de iones secundarios de determinados elementos en función del tiempo. Para convertir los datos temporales en niveles de profundidad, se utiliza posteriormente al análisis un perfilómetro para la medida de la profundidad del cráter formado durante la erosión. El perfilómetro es un instrumento separado que determina la profundidad haciendo pasar una punta a través del cráter producido durante el análisis y denota las deflexiones verticales que ocurren. La profundidad total del cráter obtenido dividida por el tiempo total de erosión establece una velocidad media del proceso. Por otra parte, el factor de sensibilidad convierte el eje de cuentas acumuladas en concentración de iones secundarios detectados. Este factor es característico de cada elemento en cada matriz.

Los instrumentos actuales generan corrientes de erosión uniformes mediante el barrido del haz de iones primarios muy enfocado sobre un área cuadrada de la superficie del sustrato. La resolución en profundidad depende de la rugosidad del fondo del cráter formado durante el barrido, de tal forma que la mejor resolución en un perfil en profundidad se obtiene de recoger los iones secundarios del fondo del cráter sin contribución de los iones de las paredes. Con algunos equipos es posible seleccionar determinadas aperturas para recoger exclusivamente estos primeros. En otros casos, el sistema de procesamiento de datos elimina selectivamente la señal que proviene de los extremos del área cuadrada descrita.

(h) Imágenes 2D y 3D:

Las imágenes de iones se obtienen al registrar la intensidad de la señal de secundarios en función de la posición en la superficie de la muestra. Las dimensiones podrían variar entre 500 y 10 μm . Se adquieren mediante dos modos de operación denominados de *microscopio de iones (astigmatic imaging)* e *imagen de microhaz* (

raster scanning). Para el primero de ellos, el microscopio de iones requiere de la combinación de un microscopio y un espectrómetro de masas, capaz de transmitir un haz de iones de masa específica al detector sin perder la información de la posición lateral. La imagen resultante es normalmente redonda debido a la forma del detector. Son posibles resoluciones laterales de hasta $1\mu\text{m}$. Mayores resoluciones laterales se consiguen a expensas de perder intensidad de la señal, mientras que mayor resolución de masas se logra en detrimento del diámetro del campo de imagen.

En el caso de imágenes de microhaz de iones, el finísimo haz de iones primario barre la muestra y el programa recoge y graba la señal de intensidad de iones secundarios en función de la posición del haz. Esta modalidad utiliza multiplicadores de electrones convencionales y la forma de la imagen sigue la del patrón del cráter, normalmente cuadrado. La resolución lateral depende del diámetro del microhaz (inferior a 20 nm en equipos con cañones de iones líquidos). Aunque algunos instrumentos toman imágenes con alta resolución lateral y de masa simultáneamente, normalmente se debe elegir entre ambas ya que enfocando el haz primario a un diámetro pequeño también se reduce la intensidad del haz. En la Figura 8.15 se muestra la imagen de microhaz de 34S (imagen derecha) de un grano de pirita (FeS_2) donde se localiza un óxido de oro acumulado en los extremos del grano (imagen izquierda de 197Au). La escala de colores representa los diferentes grados de intensidad de iones secundarios.

Es posible realizar análisis en 3D adquiriendo imágenes en función del tiempo de erosión. Esta velocidad es mucho mayor que la del microhaz recorriendo el área cuadrada, por ello la imagen del microscopio produce escalas en profundidad comparables con las laterales. La imagen de microhaz normalmente muestra una mejor combinación de imágenes, menos cuando se requiere una erosión rápida para el análisis 3D o para eliminar una capa de material antes de la adquisición de imagen.

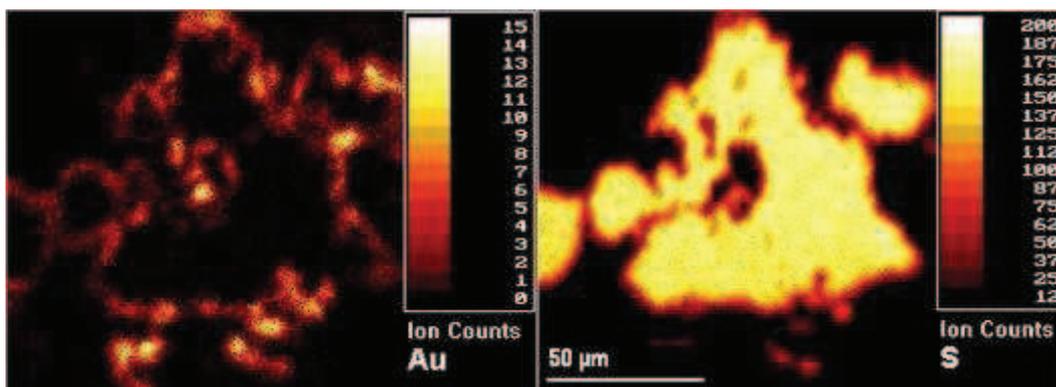


Figura 8.15. Imágenes obtenidas con iones secundarios. En la izquierda se registra la señal correspondiente al oro de un óxido alojado en bordes de grano. En la fotografía de la derecha se recoge la información del azufre procedente del análisis del mineral de pirita (FeS_2).

(III) Comparativa SIMS/ToF-SIMS

En el campo del análisis superficial, se distingue entre SIMS estático y SIMS dinámico. Como se indicó con anterioridad, el SIMS estático es el proceso que envuelve el análisis de la capa monoatómica superficial. Normalmente utiliza un haz de iones pulsado y un espectrómetro de tiempo de vuelo (analizador *Time of Flight*, *ToF*).

Con el SIMS dinámico, contrariamente al estático, se realizan análisis en volumen mediante un proceso de erosión tipo *sputtering* utilizando un haz de iones primario de corriente continua y un sector magnético o espectrómetro de masas de cuadrupolo. Este análisis requiere el uso de especies reactivas primarias (O_2^+ u O^-) para garantizar e incrementar la ionización de los elementos electropositivos (metales, álcalis, etc.) y de una fuente de Cs^+ para la ionización de los electronegativos y facilitar su cuantificación mediante el patrón interno MCs^+/MCs_2^+ . Modificando la energía del haz primario y el ángulo de incidencia se controla la profundidad del mezclado de átomos y el efecto de la rugosidad, ambos inducidos por el proceso de erosión. En conclusión se optimiza la resolución en profundidad.

La aplicación del equipo en el campo de la fusión implica el análisis de elementos muy ligeros (H y sus isótopos, He, Li, C, etc.) lo que exige el uso de un analizador con precisión en la detección de elementos de bajo número atómico y la separación de sus isótopos. En estas circunstancias, el analizador de sector magnético es el más indicado. Al final de la descripción de esta técnica se hace una relación exhaustiva de los equipos accesibles, sugiriéndose la adquisición de cualquiera de los que actúan en modo dinámico.

(IV) Descripción general de la instrumentación SIMS

(a) Fuente de iones primarios:

Un equipo habitual de SIMS utiliza un duoplasma o una fuente de iones primaria para la ionización superficial del analito, o ambos. El primero opera con casi cualquier gas, aunque el oxígeno es el más utilizado ya que la implantación de iones oxígeno en la superficie del material mejora la eficiencia de ionización en elementos electropositivos. El plasma de oxígeno contiene O^- y O_2^+ y cualquiera de ellos puede aislarse. La fuente de Cs produce Cs^+ y Cs que se vaporizan a través de una conexión de W poroso.

(b) Columna de iones primarios:

Los iones primarios son extraídos de la fuente y transmitidos al material muestra a través de la columna de iones primarios (Figura 8.16). Normalmente contiene un filtro que deja pasar exclusivamente aquellos iones con una relación m/z definida, eliminando de esa manera impurezas del haz. Es fácil que se puedan introducir iones Cr, Fe y Ni por erosión de las superficies de acero interiores del duoplasmatrón. Sin el filtro, estas especies contaminantes se depositarían sobre la superficie de la muestra aumentando el límite de detección para los elementos del acero inoxidable. Las lentes electrostáticas y las aperturas controlan la intensidad y anchura del haz de iones

primario. Los deflectores electromagnéticos realizan el movimiento del haz siguiendo un patrón de barrido característico sobre la muestra.

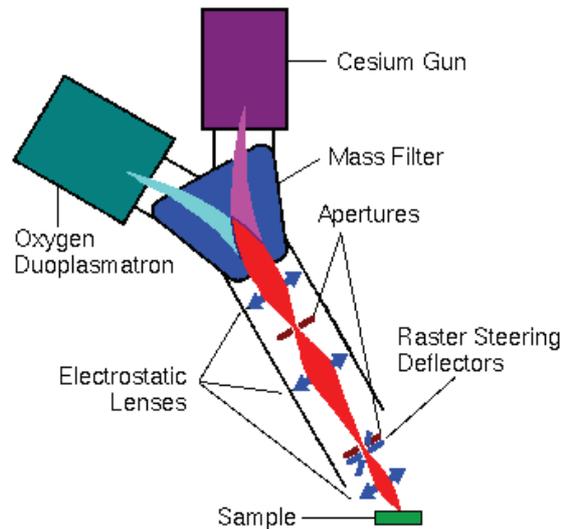


Figura 8.16. Esquema de la columna de iones primarios de un equipo SIMS convencional.

(c) Extracción y transferencia de iones secundarios:

Los iones secundarios son eliminados de la superficie de la muestra tan pronto como son arrancados de ella. Cuando los componentes del espectrómetro están unidos a masa, la muestra está sometida al potencial de aceleración, a alta tensión. De esta manera, los iones secundarios se aceleran utilizando un primer juego de lentes electrostáticas (lente de inmersión o extracción) hacia la región de baja tensión. La lente de transferencia, o segundo grupo de ellas, focaliza el haz de iones secundario en el interior del espectrómetro a través de su apertura o ranura de entrada. Este sistema de doble lente constituye el microscopio de iones, pudiendo dichos iones proyectarse en un detector de imagen para la visualización de la superficie de análisis (Figura 8.17).

(d) Caja de Faraday:

El haz de iones que proviene de la muestra es deflectado automáticamente hacia el fotomultiplicador o la caja de Faraday. En el primer caso, se contabiliza el número de pulsos imprescindible para la formación del espectro. Y en el segundo caso, esta pieza ofrece una gran flexibilidad para la selección de la señal de la matriz, evitando la saturación debida a señales de alta intensidad.

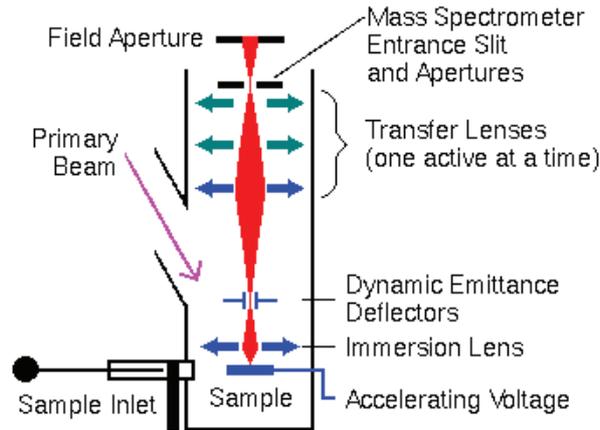


Figura 8.17. Esquema de la zona de lentes y filtros de la columna de iones primarios de un equipo SIMS.

(V) Posibles equipos comerciales

1) IMS 7f Cameca:

Este analizador está basado en un sector de campo magnético de doble enfoque. Trabaja con energías de haz secundario muy altas (hasta 10 keV) lo que presenta una gran ventaja en la eficiencia de extracción y recolección de casi todas las partículas. Presenta una resolución de masa y un poder de transmisión 100 veces superior al similar con un analizador de cuadrupolo. Su sensibilidad es varios órdenes de magnitud superior a la del equipo dotado con un analizador de tiempo de vuelo, factor que aumenta con la profundidad de análisis investigada. Los perfiles en profundidad se obtienen con un haz de iones primario de 0.2 μm de diámetro mínimo que se mueve dibujando sobre la muestra un área cuadrada de hasta 500 x 500 μm^2 . Se pueden obtener imágenes de iones según los dos modos descritos anteriormente, con resoluciones laterales tan bajas como 0.2 μm para imágenes adquiridas después de varios minutos. El equipo incluye la tercera generación de cañón de electrones para compensar la carga inducida durante el análisis por el bombardeo de iones primarios en superficie. El cañón está montado en la dirección de las lentes de extracción, permitiendo la incidencia normal sobre la muestra y la alineación más sencilla del punto de incidencia de electrones e iones. Este equipo se considera una buena inversión para largos periodos dada su elevada versatilidad (alta resolución de masas, alta sensibilidad, simplicidad en el análisis de aislantes, alta resolución en imagen, capacidades a ultrabaja energía y un buen número de actualizaciones) permitiendo abordar aplicaciones futuras no consideradas de antemano.

2) ToF.SIMS 5. IonTOF:

Este equipo⁹⁰ se considera el de mejores prestaciones si se pretende abarcar varias aplicaciones en el análisis SIMS. Genera información detallada sobre componentes elementales o moleculares de la superficie, de láminas delgadas o de interfaces de todo tipo de materiales. Se obtienen análisis tridimensionales. Existen

⁹⁰ Li, Z. Hirohawa, K., Ga⁺ primary ion ToF-SIMS fragment pattern of metals and inorganic compounds. Analytical Sciences 19 (9), pp. 1231-1238, 2003.

diferentes productos dependiendo del diámetro máximo de muestra, si bien se recomienda para la instalación *TechnoFusión* la versión 12" que permite introducir muestras de hasta 300 mm de diámetro. El instrumento básico está equipado con un analizador ToF que garantiza una alta transmisión de iones secundarios con alta resolución de masa. Además, cuenta con una cámara de muestra dotada de un manipulador con 5 movimientos (x, y, z, rotación y revolución) y con entrada rápida. Incluye además un compensador de carga para el análisis de materiales no conductores y un detector de electrones secundarios para la adquisición de imágenes de SEM. Se adquiere con un paquete extenso de aplicaciones informáticas para la automatización y manipulación de datos. Presenta también la posibilidad de añadir una serie de accesorios de interés en *TechnoFusión* como: plato de calentamiento o enfriamiento para análisis de volátiles, láser de ionización de iones neutros, cámara de preparación *in situ* y sistemas de transferencia de muestras, etc.

(VI) Grupos de investigación y bibliografía relacionada

Aunque el SIMS no es una técnica demasiado extendida en su uso, existe un número importante de laboratorios en Europa, EE.UU. y Japón que incluye esta instrumentación y espectrometrías relacionadas entre los equipos de microanálisis de materiales. Merece la pena destacar de los siguientes Centros:

- *Oxford Materials, Department of Materials at Oxford University, Oxford OX1 2JD, Inglaterra, UK.*
- *Central Facility for Electron Microscopy GFE, Aachen University of Technology, D-52056 Aachen, Alemania.*
- *Institute for Surface and Thin Film Analysis IFOS, Kaiserslautern University, Erwin-Schrödinger-Str. Geb. 56, D-67663 Kaiserslautern, Alemania.*
- *Yurimoto Lab., Hokkaido University, Sapporo, Japón.*
- *Ion Beam Modification and Analysis Laboratory (IBMAL), University of North Texas, Denton, 76203-1427 Texas, USA.*

Como bibliografía de la técnica SIMS destacan los siguientes artículos científicos:

- *High-resolution imaging of complex crack chemistry in reactor steels by NanoSIMS.* Lozano-Perez, S. et al. *Journal of Nuclear Materials*, 374 (1-2), pp. 61-68, 2008.
- *Isotope ratio measurements by secondary ion mass spectrometry (SIMS) and glow discharge mass spectrometry (GDMS).* Betti, M. *International Journal Of Mass Spectrometry*, 242 (2-3) 169-182, 2005.
- *SIMS: from research to production control.* Werner, HW. *Surface And Interface Analysis*, 35 (11) 859-879, 2003.

- *Comparative analysis of a solar control coating on glass by AES, EPMA, SNMS and SIMS.* Pidun, M. et al., *Mikrochimica Acta* 132 (2-4), pp. 429-434, 2000.
- *The use of Auger spectroscopy and a quadrupole SIMS build on a focused ion beam to examine focused ion beam made cross-sections.* Verkleij, D and Mulders, C. *Micron*, 30 (3) 227-234, 1999.
- *SIMS methods in reactivity studies on metal-oxides.* Daolio, S et al.. *Inorganica Chimica Acta*, 235 (1-2) 381-390, 1995.
- *Comparison of basic principles of the surface-specific analytical methods - AES/SAM, ESCA (XPS), SIMS, and ISS with x-ray-microanalysis, and some applications in research and industry.* Hantsche, H. *Scanning*, 11 (6) 257-280, 1989.
- *Metallurgical applications of secondary ion mass-spectrometry (SIMS).* Degreve, F. et al. *Journal Of Materials Science*, 23 (12) 4181-4208, 1988.
- *Secondary ion mass-spectrometry (SIMS).* Stuck, R and Siffert, P. *Progress In Crystal Growth And Characterization Of Materials*, 8 (1-2) 11-57, 1984.
- *Depth profiling by SIMS: depth resolution, dynamic-range and sensitivity.* Magee, CW and honig, RE, *Surface And Interface Analysis*, 4 (2) 35-41, 1982.

8.4.3.2. Sonda Atómica Topográfica

(I) Introducción a la técnica

La Sonda Atómica Topográfica (*Atom Probe Tomography*, APT⁹¹) es la única técnica de ultra-alta resolución de caracterización microestructural que identifica la especie atómica de átomos individuales reconstruyendo la estructura tridimensional del material. Esto permite establecer la distribución y composición de pequeños volúmenes del material con una escala inferior al nanómetro⁹².

Tradicionalmente, esta técnica estaba restringida a materiales metálicos pero los nuevos desarrollos tecnológicos, con sondas atómicas asistidas por láser y sistemas de preparación de muestras mediante técnicas como el FIB (*Focused Ion Beam* o Sistema de Haces de Iones Focalizados), han permitido extender su campo de aplicación a semiconductores, materiales crecidos mediante lámina delgada, aislantes y recientemente a orgánicos⁹³. Las aplicaciones más comunes de APT son: cuantificación de la composición, determinación de las fases presentes, análisis del

⁹¹ El acrónimo APT es el más común pero no es aceptado de forma universal. Algunos autores prefieren TAP (Tomographic Atom Probe).

⁹² T.K. Kelly y M.K. Miller, "Invited Review Article: Atom probe tomography", *Rev. Sci. Instrum.* 78, 031101 (2007).

⁹³ D. Larson y K. Stiller, "Summary of the Atom Probe Tomography Workshop IFES 2006 July 18, 2006 Guilin, China", *Ultramicroscopy* 107 (2007) 813-818.

contenido y distribución de impurezas, medida del tamaño de precipitados o fases y determinación de la segregación de elementos en regiones específicas (como fronteras de grano u otras interfases), etc. En la Figura 8.18 se muestran algunos ejemplos de estas aplicaciones.

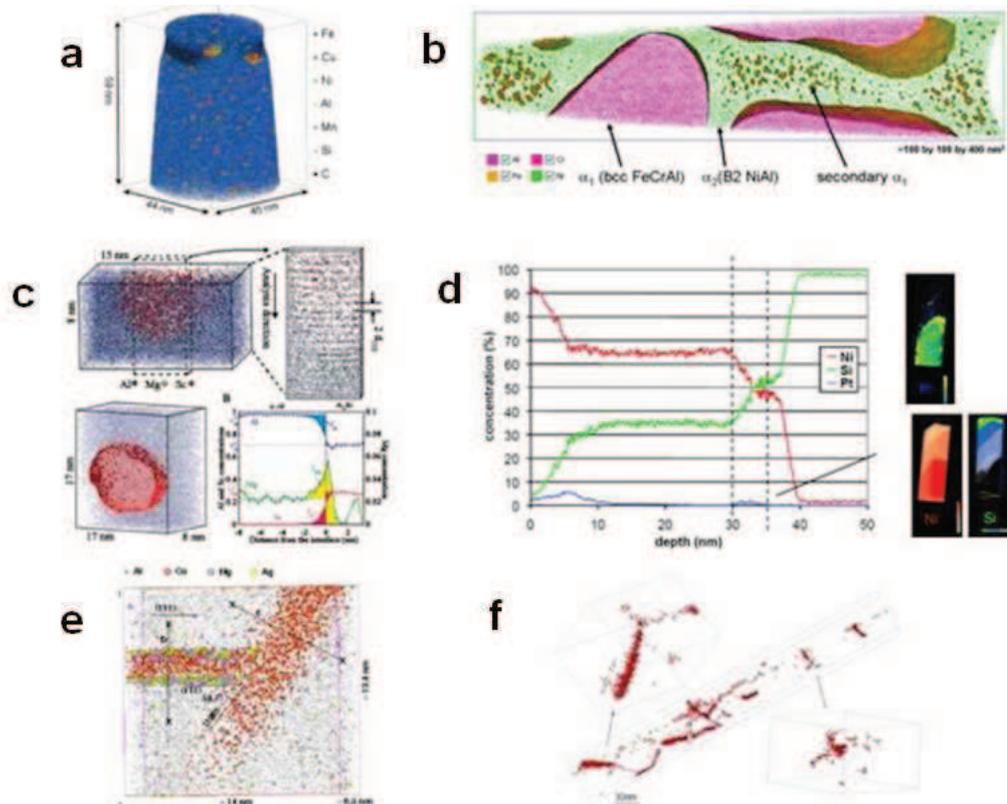


Figura 8.18. Aplicaciones de la sonda atómica topográfica. En las imágenes cada punto corresponde a un átomo. (a) Nanoprecipitados⁹⁴ ricos en Cu en el acero NU Cu-150. Los precipitados más pequeños discernibles tienen un diámetro de 2 nm; (b) Microestructura de un acero resistente a la temperatura debido a la presencia de precipitados coherentes de (Ni, Fe)Al en la matriz ferrítica⁹⁵; (c) Segregación de Mg en la interfase Al_3Sc/Al . La imagen inferior muestra el precipitado rodeado por una línea de isoconcentración de 18 % at de Sc. Los perfiles de concentración obtenidos por APT muestran la segregación de Al, Mg y Sc en la interfase precipitado-matriz; (d) Contactos de un nanotransistor MOFET Ni (Pt5%) mostrando perfiles de concentración en profundidad obtenidos por sonda atómica⁹⁶ (e) Fases α y θ' en Al-1,9Cu-0,3Mg-0,2Ag envejecido a 180 °C durante 3 horas. La imagen se ha orientado para mostrar los planos atómicos {111} resueltos por APT⁹⁷ y (f) Segregación de carbono en acero a lo largo de líneas de dislocación⁹⁸

⁹⁴ Cortesía de Dieter Isheim of Northwestern University Center for Atom-Probe Tomography (NUCAPT) utilizando Imago LEAP 3000.

⁹⁵ Cortesía de C. Stallybrass, G. Sauthoff, A. Schneider, Y. Degas (Max Planck Institute Düsseldorf) y D. J. Larson (Imago).

⁹⁶ Cortesía de O. Cojocanu-Mirédin et al LMN2P y GPM, University of Rouen, Francia.

⁹⁷ Cortesía de K. Hono, National Research Institute for Metals.

⁹⁸ Cortesía de Dr. Elena Pereloma del Monash University y Dr. M.K. Miller del Oak Ridge National Laboratory utilizando Imago LEAP 3000.

El rápido desarrollo tecnológico que ha experimentado la técnica APT, ha permitido extender su aplicación a gran variedad de materiales cuyo comportamiento está determinado por procesos que suceden a escala nanométrica, debido a su capacidad analítica, tanto cuantitativa como cualitativa.

La técnica APT se basa en la extracción de los átomos de una muestra preparada en forma de aguja (con un radio en la punta entre 10 y 70 nm) enfriada a baja temperatura (10 - 70 K), y en ultra alto vacío. La detección de las especies atómicas se realiza combinando en un único sistema experimental la espectroscopía de masas por tiempo de vuelo (*Time of Flight*, ToF), y una modificación de la microscopía de campo de iones (*Field Ion Microscopy*, FIM⁹⁹). Los sistemas actuales pueden configurarse para trabajar en dos modos: extracción de los átomos mediante pulsos de alta tensión HV, o sistemas asistidos por láser. En el siguiente apartado se detallan las ventajas y aplicaciones de ambos sistemas.

(II) Aplicación de la sonda atómica topográfica al estudio de los materiales nucleares.

Uno de los aspectos cruciales para el desarrollo de la tecnología nuclear de fisión (reactores de IV generación) y especialmente de fusión, es el desarrollo de materiales altamente resistentes a la radiación que presenten una ventana de temperatura de trabajo situada en torno a 550 °C – 1.200 °C. Estas temperaturas pueden ser superiores en algunas aplicaciones críticas, como en el divertor del futuro reactor ITER.

En el caso de la tecnología de fusión, aún se deben estudiar y comprender los mecanismos de interacción, difusión, variaciones en la microestructura y alteraciones en las propiedades de los materiales, debidos a condiciones de operación en las que en muchos casos se tiene poca experiencia, como son: la interacción plasma-pared con los elementos constituyentes del plasma, las grandes dosis de irradiación de partículas altamente energéticas y las temperaturas extremas de trabajo. En el desarrollo de los denominados materiales de activación reducida, uno de los puntos clave en la aceptación de la tecnología de fusión como fuente energética limpia, tiene especial interés el estudio de la retención de especies radiológicamente peligrosas, como el tritio, o la aparición de nuevas especies atómicas en los materiales por transmutación que puedan activarlos.

La técnica APT se ha utilizado en el estudio de los materiales aplicados a la tecnología nuclear¹⁰⁰ desde la aparición de sus técnicas precursoras en 1.967, especialmente en la caracterización de aceros de aplicación nuclear. La mayoría de las investigaciones se han centrado en determinar los cambios microestructurales que son responsables de la fragilización del material en servicio y los efectos de posibles tratamientos para restaurar sus propiedades mecánicas tras la irradiación. Esta técnica permite el estudio de estos cambios microestructurales debido a su gran resolución espacial en tres dimensiones, su capacidad de determinar la composición y morfología de precipitados ultrafinos de pocos nanómetros (~5 nm o inferiores), y a la posibilidad

⁹⁹ Los sistemas de ATP actuales permiten realizar FIM en el mismo equipo.

¹⁰⁰ E. W. Muller, J. A. Panitz, and S. B. McLane: The atom-probe field ion microscope. Rev. Sci. Instrum.39:83–86 (1968).

de tener el mismo grado de detección para todas las especies atómicas, incluyendo las ligeras.

Uno de los puntos críticos en el desarrollo de materiales estructurales para aplicaciones nucleares, tanto de fusión como de fisión, es el desplazamiento de la DBTT debido a la irradiación, especialmente de neutrones, y a la fragilización experimentada en servicio. Gracias a la aplicación de la técnica APT se ha podido establecer que el aumento de la DBTT y el deterioro de las propiedades mecánicas de aceros de aplicación en tecnología nuclear tras irradiación con neutrones se correlacionan con la formación de precipitados o alteraciones locales en la microestructura de pocos nanómetros, ricos en elementos aleantes e impurezas, cuyas concentraciones se han podido establecer¹⁰¹ (ver Figuras 8.19a y 8.19b).

Una de las líneas de investigación actuales para el desarrollo de materiales estructurales resistentes a la radiación, y con una temperatura de trabajo superior, es la producción de aleaciones ODS. Un ejemplo al que se ha dedicado un gran esfuerzo es al desarrollo de aceros RAFM basados en Fe-Cr mejorados mediante ODS de nanopartículas de óxidos, como el Y_2O_3 . Estos materiales presentan una microestructura complicada que dificulta la comprensión de los mecanismos responsables de la mejora de sus propiedades mecánicas bajo tensión y *creep*, con una ductilidad aceptable, una temperatura de servicio superior, pero una mala resistencia al impacto. Gracias a la reciente aplicación de la APT en combinación con otras técnicas experimentales se ha conseguido avanzar en la comprensión de la microestructura¹⁰² y sus efectos sobre las propiedades de los aceros ODS-RAFM obtenidos mediante técnicas pulvimetalúrgicas. Como resultado de este y otros estudios, actualmente se han propuestos cambios en los procedimientos de fabricación de estas aleaciones ODS.

Otra línea de investigación para el desarrollo de nuevos materiales que puede tener aplicación en la tecnología nuclear, y que está experimentando un rápido desarrollo, es el de los materiales nanocristalinos. La reducción del tamaño de grano permite aumentar la resistencia mecánica de los materiales y su resistencia al daño por radiación al presentar un número extraordinariamente alto de fronteras de grano que actúan como sumideros de defectos puntuales y de impurezas ligeras, como átomos de helio. Asimismo, la alta fracción de átomos en la superficie de granos o de regiones cristalinas les confiere comportamientos y propiedades únicas que se han verificado en numerosos trabajos. La relación que existe entre sus nuevas propiedades y su complicada microestructura, con un tamaño de grano siempre inferior a ~100 nm, aún no se comprende. La alta resolución espacial de la APT ya ha mostrado su idoneidad para el estudio de estos materiales, siendo capaz de resolver espacialmente las regiones nanocristalinas y de identificar la distribución de elementos aleantes e impurezas (ver Figura 8.19c).

¹⁰¹ M.K. Miller, K.F. Russell, J. Kocik, E. Keilova, *Micron* 32 (2001) 749-755.

¹⁰² V. Castro, T. Leguey, A. Muñoz, M.A. Monge, R. Pareja, E.A. Marquis, S. Lozano-Perez y M.L. Jenkikins, *Proceedings del ICFRM-13* (2007). Aceptado para publicación en el *Journal of Nuclear Materials*.

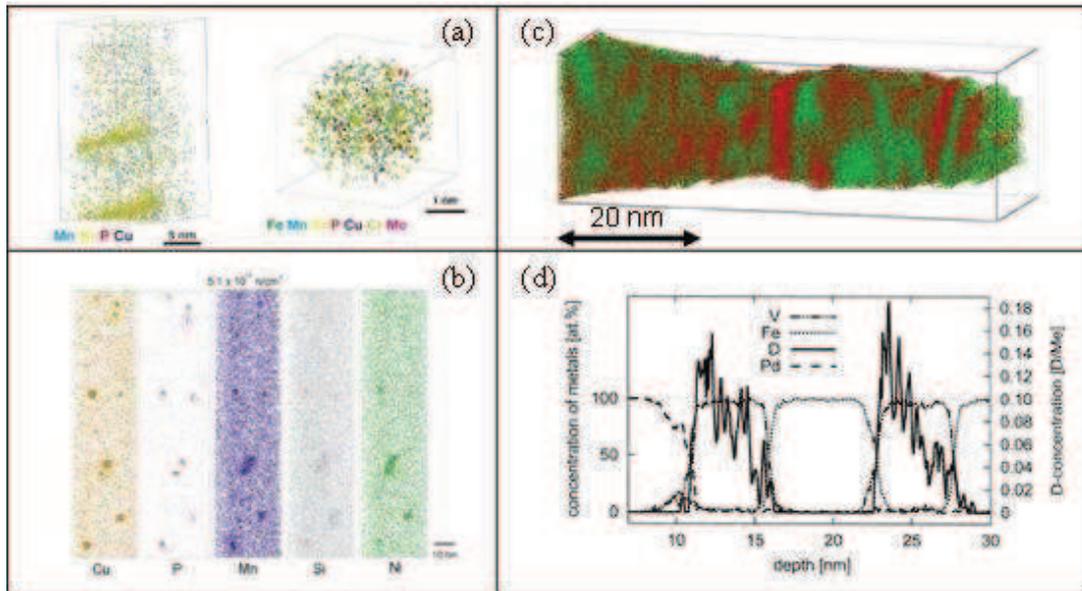


Figura 8.19. (a) Reconstrucción tridimensional por APT de la microestructura de soldaduras en el acero 15Kh2MFA Cr-Mo-V tras 10 años de irradiación con neutrones durante servicio en un reactor de fisión. Se observa la formación de estructuras esféricas y cilíndricas enriquecidas por manganeso y silicio. El detalle de una zona esférica muestra la gran resolución posible con APT¹⁰³. (b) Distribución de los principales solutos en un acero del vaso de presión de un reactor de fisión comercial¹⁰⁴ producidos por cambios en la microestructura tras acumular una dosis de $5,1 \times 10^{19}$ n cm⁻². (c) Nanocomposite de AgCu producido por aleado mecánico¹⁰⁵ (Cu en rojo y Ag en verde). Se aprecia que las intercaras entre las distintas fases son muy difusas, con una anchura característica de 2 nm. (d) Perfiles de concentración¹⁰⁶ de D medidos por APT en una multicapa de Pd-Fe-V

Asimismo, la técnica APT ha mostrado su capacidad para el estudio cuantitativo de la distribución de especies ligeras como son el hidrógeno y el deuterio¹⁰⁶ (ver Figura 8.19d). Si bien el SIMS presenta unos límites inferiores para la detección de especies ligeras, la APT es la única técnica disponible que, además de su cuantificación, permite establecer su distribución tridimensional en el material a una escala nanométrica y estudiar los cambios inducidos en la microestructura. Este es un aspecto esencial en el desarrollo de materiales para la primera pared de DEMO, que se encontrarán directamente expuestos al plasma de fusión, ya que se han impuesto unas condiciones muy restrictivas para la máxima cantidad de tritio retenido en la cámara de fusión.

Por último, el pequeño tamaño de muestra necesario para la APT y su geometría en forma de aguja hacen que sea una forma óptima de preparación de los materiales para estudiar el efecto de la radiación sobre su microestructura. Los materiales pueden ser irradiados o implantados tras ser tallados en forma de pequeñas agujas para la APT. El pequeño volumen permite que incluso con los haces de partículas generados en los aceleradores propuestos en *TechnoFusión* se pueda irradiar homogéneamente

¹⁰³ M.K. Millera, K.F. Russell, J. Kocik, E. Keilov, *Micron* 32 (2001).

¹⁰⁴ T. Toyama, Y. Nagai, Z. Tang, M. Hasegawa, A. Almazouzi, E. van Walle, R. Gerard, *Acta Materialia* 55 (2007) 6852–6860.

¹⁰⁵ F. Wu, D. Isheim, P. Bellon y D.N. Seidman, *Acta Materialia* 54 (2006) 2605–2613.

¹⁰⁶ P. Kesten, A. Pundt, G. Schmitz, M. Weisheit, H.U. Krebs, R. Kirchheim, *Journal of Alloys and Compounds* 330–332 (2002) 225–228.

todo el volumen del material. De este modo se pueden determinar los efectos que tendrían los grandes flujos de partículas en los futuros reactores nucleares en la microestructura de materiales irradiados en todo su volumen. Además, el pequeño volumen del material minimiza los problemas de manipulación de materiales activados y los desechos producidos.

(III) Sonda atómica topográfica en modo de alta tensión HV

La muestra con forma de punta está sometida a una diferencia de potencial constante, corriente continua DC ~ 10 kV, dependiente del material a analizar, y posicionada cerca del electrodo, lo que origina en la punta un campo electrostático de decenas de MV/mm, que se debe encontrar por debajo del campo de evaporación del material. Los átomos se arrancan mediante pulsos de alta tensión HV y muy corta duración, superpuestos al potencial constante, mediante evaporación por efecto campo (ver Figura 8.20).

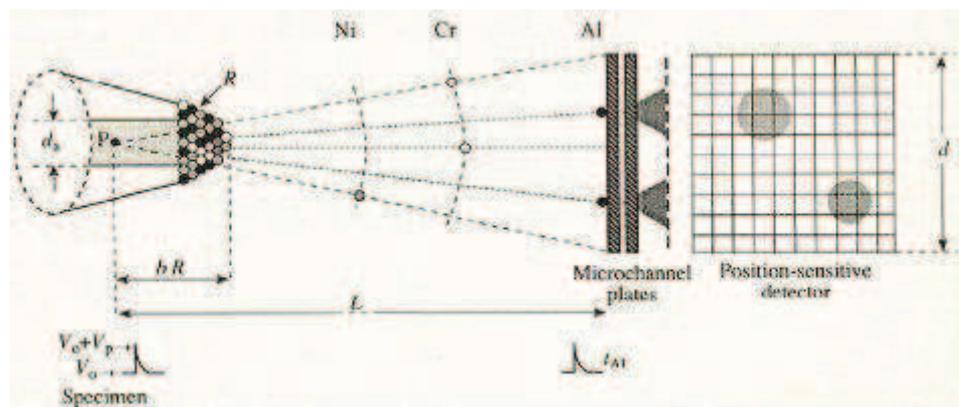


Figura 8.20. Esquema del funcionamiento de la Sonda Atómica Topográfica en modo de operación de alta tensión. Sobre una muestra en forma de punta sometida a un potencial V_0 constante se aplica un pulso de alta tensión V_p de muy corta duración. Este pulso aporta la energía suficiente para evaporar átomos de la punta. Mediante la espectroscopía de masas por tiempo de vuelo y un sensor de posición XY se determina tanto la especie atómica como la posición de cada átomo en el material¹⁰⁷

Este modo de operación se encuentra limitado al estudio de materiales con resistividad inferior a $1-10 \Omega \times \text{cm}$ (correspondiente a semiconductores fuertemente dopados). Hasta la fecha, la mayoría de los resultados obtenidos en metalurgia, materiales nucleares y en ciencia de materiales se han obtenido con sondas atómicas basadas en pulsos de HV.

¹⁰⁷ D. Blavette, A. Bostel, J.M. Sarrau, B. Deconihout, A. Menand, Nature, vol. 363, p. 432 1993.

Una de las principales ventajas de esta técnica es la relativa sencillez de preparación de las probetas para el análisis. Se parte de probetas de aproximadamente $(0.5 \times Y \times 15)$ mm y se obtiene la punta final mediante métodos electroquímicos. Esta técnica presenta dos principales desventajas. La primera es que durante el proceso de medida, los pulsos de HV inducen tensiones mecánicas y fatiga en la probeta, que pueden dar lugar a su ruptura. Este fenómeno se agrava además por el relativamente bajo número de pulsos HV que dan lugar a evaporación de átomos. La segunda es el pequeño ángulo sólido de visión de la muestra por el detector, lo que limita los volúmenes reconstruidos a unas ventanas del orden de $\sim 20 \times \sim 20 \times D$ nm, donde D es la profundidad analizada. La profundidad de la región analizada se encuentra limitada por la estabilidad del sistema y el tiempo de medida (como ejemplo, el tiempo de medida necesario para la reconstrucción de un volumen de $7 \times 7 \times 24$ nm de una matriz de Cu es 1.5 horas).

(IV) Sonda atómica topográfica asistida por láser

El desarrollo de sistemas láser pulsados estables en el rango del femtosegundo ha permitido el desarrollo y posterior lanzamiento al mercado de sondas atómicas asistidas por láser (año 2.006). La corta duración del pulso láser sobre la muestra impide la redistribución y difusión de especies atómicas que alteren la microestructura del material. La técnica se basa en focalizar un pulso ultracorto sobre la punta de la probeta sometida a un voltaje DC, que suministre la energía necesaria para vaporizar los átomos del vértice de la muestra. Los sistemas actuales determinan la posición original de los átomos con una resolución de ~ 0.2 nm en profundidad y ~ 0.5 nm lateral.

Las ventajas de esta técnica frente a la APT con pulsos HV son:

- Permite realizar análisis en semiconductores, lámina delgada de materiales no conductores, y algunos aislantes como Al_2O_3 y SiC.
- Permite un aumento en la resolución en masa de ToF, debido a la práctica ausencia de dispersión en energía de los pulsos láser.
- Consigue una disminución de la fatiga de las muestras: menos ruptura de especímenes durante la medida.
- Mejora en los límites de detección con un aumento de la razón señal/ruido en un factor ~ 3 .
- Permite un aumento de la región posible de análisis. Actualmente se obtienen áreas reconstruidas de $\sim 100 \times 100 \times D$ nm y superiores, con un número total de átomos en la reconstrucción de varias decenas de millón, algo prácticamente imposible con HV.

Su principal desventaja es el mayor coste económico por muestra analizada asociado al uso del láser de femtosegundos.

(V) Ventajas y limitaciones de la APT frente a otras técnicas experimentales

La capacidad de la técnica APT para reconstruir a escala subnanométrica la microestructura en volumen de los materiales junto con sus capacidades analíticas, la convierten en una técnica única. La resolución espacial de otras técnicas de imagen (como TEM o AFM) puede llegar a ser superior a la ya excelente de la APT, pero es la combinación de su resolución espacial tridimensional con su capacidad analítica donde mantiene el liderazgo. En este campo, la microscopía electrónica de barrido para transmisión (*Scanning Transmission Electron Microscope*, STEM) puede llegar a resoluciones puntuales de entre 1 nm y 0.2 nm dependiendo del modo de análisis usado, pero se debe tener en cuenta que las imágenes se obtienen mediante integración de la señal a lo largo de todo el espesor de la muestra, típicamente ~10 nm. Por el contrario, la resolución espacial de la APT en las tres direcciones espaciales es siempre de ~0.3 nm. Las capacidades analíticas basadas en la Microscopía de Transmisión de Alta Resolución (*Ultra-High Resolution Transmission Electron Microscope*, UHRTEM), aunque permiten resoluciones espaciales superiores, se encuentran limitadas a una o dos dimensiones espaciales, y dependen de la especie atómica.

Los perfiles de concentración obtenidos por APT a partir de la distribución de volumen de especies atómicas dan lugar a perfiles equivalentes a los obtenidos mediante técnicas específicas como el SIMS, aunque los perfiles por la APT presentan una peor estadística y su obtención exige una mejor preparación de la muestra. Sin embargo, la excelente resolución en profundidad, ~0.2 nm, dada por esta técnica junto con el aumento del ángulo de análisis de los últimos sistemas hacen que los perfiles obtenidos por APT, con nivel de detección de ~40 appm por capa atómica, muestren detalles de los perfiles de composición entorno a las interfases que quedan ocultos a otras técnicas. Es más, mediante SIMS no es posible obtener perfiles de concentración en el entorno de detalles microestructurales, como los mostrados en la Figura 8.19c. En material masivo, el nivel de detección del sistema queda limitado por la razón señal/ruido a valores ~10 appm o mejores. Sin embargo, la eficiencia en la detección de diferentes especies atómicas en la APT no depende del elemento químico y no induce daño en la microestructura del material, lo que hace más sencilla la cuantificación.

Como toda técnica experimental, la APT tiene su campo idóneo de aplicación. En el estado de desarrollo actual, esta técnica presenta las siguientes limitaciones:

- I. *Preparación de muestras*: aunque la preparación de muestras metálicas mediante electropulido es sencilla en muchos casos, la obtención de probetas en forma de aguja es un reto para materiales frágiles, semiconductores, materiales multicapa, estudio de intercaras y aislantes. Sólo recientemente la aplicación de técnicas de mecanizado a escala submicrométrica mediante FIB han permitido obtener las probetas de la geometría adecuada para APT. Junto a la dificultad y coste intrínseco de FIB, esta nueva técnica presenta problemas asociados, como la aparición de una contaminación producida por el haz de iones de corte en las primeras capas atómicas.
- II. *Ruptura de muestras*: el proceso de evaporación da lugar a tensiones mecánicas en la punta que se aproximan a las tensiones de ruptura del material. La ruptura de muestras es un fenómeno común en APT,

llegando al extremo de imposibilitar la medida de muestras muy frágiles. Las tensiones mecánicas en la punta aumentan con el cuadrado del campo aplicado, y por tanto la aplicación de la APT asistida por láser reduce en parte este problema al decrecer las tensiones en torno a un 20% - 40% frente a las del modo HV.

- III. *Volúmenes analizados*: actualmente los volúmenes máximos analizados se encuentran en torno a 10^6 nm^3 lo que limita la aplicación de la APT a materiales cuya microestructura queda completamente caracterizada dentro de dicho volumen. Aunque el desarrollo tecnológico permitirá volúmenes mayores, no se espera llegar a analizar espesores superiores a la micra. El número máximo de átomos que actualmente contienen los volúmenes reconstruidos puede llegar a 10^8 , y se espera superarlo en un orden de magnitud a corto plazo.

(VI) Posibles equipos

1) Sistema LEAP 3.000X Si™ Metrology

Este equipo (Figura 8.21) de la casa comercial Imago Scientific Instruments Corporation¹⁰⁸, es un microscopio de sonda atómica de alto rendimiento que proporciona resolución atómica 3D e imágenes y análisis de composición, con aplicación en la investigación y en la industria. Los materiales se examinan retirando y analizando los átomos individualmente. Los átomos se eliminan de la superficie del material por la combinación de un alto campo eléctrico y, o bien un pulso de voltaje ultra-rápido, o bien un pulso láser ultra-rápido. El LEAP 3.000x Si™ emplea innovaciones patentadas que aumentan el poder de la sonda atómica en 3D para hacer frente a problemas de ciencia de materiales no resueltos previamente. Una de las claves del LEAP Si 3.000x es el exclusivo y patentado electrodo local. Sólo este equipo puede proporcionar simultáneamente un amplio campo de visión (FOV), alta resolución de masa, y un alto índice de recogida de átomos en una variedad de materiales. El electrodo local también proporciona la capacidad para analizar muestras Microtip™, grupos prefabricados de puntas que facilitan la preparación de la muestra, y que permiten depositar directamente la película en estudios de película delgada. Para estudios específicos de regiones de un material, las Microtips se utilizan para montar un gran número de muestras preparadas por FIB. La utilización de Microtips es posible sólo contando con un electrodo local en el LEAP. El módulo de láser pulsado permite aumentar las aplicaciones de la técnica a los materiales de baja conductividad eléctrica, incluyendo los semiconductores y cerámicos. En el modo de láser pulsado, el electrodo del LEAP aplica un campo estático a la muestra mientras un pulso de láser ultra-rápido provoca la eliminación de un átomo. Este módulo cuenta con un alto índice de repetición del pulso y un sistema patentado de corrección de la alineación óptica en tiempo real, que en conjunto permiten obtener resultados con alta resolución de masa, en un gran campo de visión y de forma rápida.

¹⁰⁸ <http://www.imago.com>.



Figura 8.21. El sistema LEAP 3.000X Si™ Metrology de Imago SI.

2) LA-WATAP de Cameca

Este equipo (Figura 8.22) de la casa comercial Cameca SA¹⁰⁹ es la siguiente generación de sonda atómica tomográfica (ó 3D *Atom Probe*). Proporciona distribuciones elementales cuantitativas a escala atómica de heterogeneidades químicas en materiales. El modo de evaporación asistida por láser permite el análisis de metales pero también de semiconductores y capas delgadas de materiales aislantes. Para obtener una excelente calidad en los datos se requieren condiciones optimizadas de la evaporación asistida láser que dependen de la composición y forma de la muestra. La exactitud en la composición dependerá también en gran medida de los resultados del detector. El equipo presenta los siguientes puntos clave:

- La disposición flexible y abierta del láser (luz láser de femtosegundos polarizada, con tres longitudes de onda posibles (IR / visible / UV)), que permite realizar análisis de materiales semiconductores y de capas de material aislante eléctrico mediante el uso de pulsos láser ultrarrápidos de longitud de onda corta (UV), reduciendo la fractura de las puntas de análisis y manteniendo una alta resolución en masa.
- El uso de láseres de femto-segundo y la tecnología de diseño de Cameca reducen el tiempo de calentamiento de la punta durante la evaporación mediante efecto térmico minimizando así la pérdida de resolución de masa y el deterioro del fondo.
- Un gran área de análisis (100 nm de diámetro) para una mejor estadística en los resultados de composición.
- Una rápida tasa de adquisición (~ 10 min) para la recogida de 10^6 átomos.

¹⁰⁹ <http://www.cameca.fr/>.

- Unos mejores resultados cuantitativos con el exclusivo detector ADLD y el banco de rendimiento multi-hit.
- Un detector FIM (microscopía de campo de iones) flexible y rápido para aplicaciones metalúrgicas.



Figura 8.22. El equipo de Cameca LA-WATAP.

(VII) Grupos de investigación y bibliografía relacionada

En la actualidad los grupos de investigación que aplican la técnica APT al análisis de materiales son reducidos. No obstante, quienes cuentan con estos equipos en la mayoría de los casos modifican los equipos comerciales antiguos introduciendo fuentes de evaporación más efectivas, detectores más precisos y con menores límites de detección. Entre los grupos que realizan investigación con esta herramienta de análisis cabe destacar por su relevancia:

- Grupo de Física de Materiales, Universidad de Rouen, Francia. Grupo con el que CAMECA mantiene una colaboración y un acuerdo de transferencia de tecnología.
- *Oxford Materials, Department of Materials at Oxford University, Oxford OX1 2JD, Inglaterra, Reino Unido.*
- *National Institute for Materials Science (NIMS), Sengen, Japón.*
- *Northwestern University, MRSEC, Center for APT, Illinois, EE.UU.*

8.4.4. Técnicas de análisis estructural y microestructural

8.4.4.1. Difracción de Rayos X

La versatilidad de las técnicas de Difracción de Rayos X permite obtener amplia información en el estudio de sistemas cristalinos. Su utilidad en la instalación *TechnoFusión* está especialmente orientada al desarrollo de los materiales planteados en el Área de Producción y Procesado, para lo que se establece como herramienta de trabajo fundamental, aunque es una técnica de gran ayuda en el estudio del comportamiento mecánico de material cristalino a partir del estudio de tensiones residuales.

(I) Introducción a la técnica

Las técnicas de caracterización mediante Difracción de Rayos X (DRX) son fundamentales en la investigación y desarrollo de materiales. Permiten la identificación de las fases presentes en los materiales, siendo en muchos casos una técnica no destructiva, de rápida aplicación, y de muy bajo coste por muestra caracterizada. Además permiten obtener información sobre alguna de sus características físicas, tales como: tamaño de grano, textura, cristalinidad, presencia de tensiones residuales, y rugosidad o espesor de láminas delgadas. Aunque su aplicación suele estar dirigida al estudio de materiales cristalinos, en materiales amorfos permite obtener información de la distribución interatómica, del número de coordinación y de la existencia de regiones pseudo-ordenadas.

Las técnicas de difracción requieren de una preparación sencilla de la muestra a analizar, y presentan una gran flexibilidad sobre el tamaño permitido. Independientemente de las dimensiones de la muestra a estudiar, la región de material examinada en una medida típica raramente excede de $\sim 1 \text{ cm}^2$, y puede llegar a ser tan pequeña como $\sim 50 \mu\text{m}^2$.

(II) Aplicación en Ciencia en Materiales

En materiales cristalinos, las técnicas de DRX permiten obtener la siguiente información de la caracterización del sólido:

- Estudio de la cristalinidad del material.
- Geometría y simetría de la fase cristalina. Determinación del sistema cristalográfico y de los parámetros de la celdilla unidad.
- Ordenamiento y distribución de los átomos constituyentes de la celdilla unidad.
- Orientación cristalina y determinación de texturas.
- Determinación del tamaño de los dominios cristalinos.

- Identificación de compuestos y fases. Determinación de la fracción de fases presentes.
- Estudio de cambios de fase del material (requiere instalar hornos de atmósfera o vacío).
- Determinación de tensiones y deformaciones residuales a nivel macroscópico y microscópico.
- Caracterización de láminas delgadas.

(a) Caracterización de polvos y materiales policristalinos (XRPD):

La aplicación de la DRX a polvos asume la orientación aleatoria de los dominios cristalinos presentes en el material. En materiales policristalinos masivos este principio no se cumple en general, aunque se pueden seguir aplicando las mismas técnicas asumiendo que el haz difractado proviene de un número de dominios cristalinos suficientemente grande que presentan una orientación aleatoria. En caso de existir una orientación preferente, las intensidades de difracción de los distintas reflexiones no coincidirán con las teóricas de un material orientado al azar, aunque si la orientación es suficientemente débil se pueden aplicar las mismas técnicas que se utilizan para material en polvo.

El desarrollo de potentes y sofisticados paquetes de software, algunos de uso libre como Maud y Fullprof¹¹⁰ permite, partiendo de los espectros de difracción obtenidos experimentalmente, realizar de forma rutinaria el análisis de la estructura cristalina mediante el método Rietveld. Este análisis consigue la identificación y obtención de los parámetros de red de las distintas fases cristalinas teniendo en cuenta tanto las peculiaridades del sistema de medida (resolución, aberraciones, fuentes de Rayos X utilizadas, método de medida, uso de calibraciones específicas), como las características de la muestra (tamaño de los dominios cristalinos, presencia de tensiones y orientaciones preferentes).

Aunque las técnicas de análisis químico permiten identificar la composición elemental e incluso la fórmula química de un compuesto, no dejan establecer si las distintas fracciones de elementos presentes en el material se encuentran formando una única o varias fases. La técnica XRPD consigue identificar las distintas fases presentes en el material y la fracción relativa de cada una de ellas.

La aplicación de XRPD implica siempre una preparación de la muestra en forma de polvo y su posterior montaje, bien mediante su introducción en un capilar, su compactación o la formación de un depósito en una superficie. Para materiales metálicos es común proceder a la medida directa de material masivo asumiendo que se cumplen las condiciones ya mencionadas. Esto simplifica la preparación de la muestra, que en muchos casos se reduce a tener una superficie plana pulida. Este procedimiento evita la gran dificultad que conlleva reducir un material dúctil a polvo y la

¹¹⁰ www.ing.unitn.it/~maud/. FullProf, Rodríguez-Carvajal, J. Recent Developments of the Program FULLPROF, in Commission on Powder Diffraction (IUCr). Newsletter (2001), 26, 12-19. Disponible en: <http://www.ill.eu/sites/fullprof/>

aparición de posibles nuevas fases, así como la contaminación de material durante la pulverización.

(b) Lámina delgada:

El estudio de lámina delgada exige prestaciones especiales a los difractómetros convencionales. El sistema debe garantizar que la profundidad de penetración de la radiación incidente no sea superior al espesor de la lámina, y que el volumen de material irradiado sea suficiente para obtener una buena intensidad de los picos de difracción respecto del fondo. Esto se consigue para ángulos de incidencia rasantes, esto es, entre 5° y 10° .

Para conseguir incidencia rasante, el difractómetro debe tener movimiento independiente en los ángulos θ y 2θ . Esta solución técnica da lugar a una pérdida de foco en las rendijas del detector, produciendo un ensanchamiento de los picos de difracción al aumentar el ángulo 2θ . Para corregir este problema es necesario modificar el sistema de colimación mediante rendijas por un sistema de óptica paralela.

Un mismo sistema de difracción puede emplearse para polvo, material microcristalino o para láminas delgadas, siendo simplemente necesario el cambio de óptica que puede realizarse de forma rutinaria. En caso de que el mismo difractómetro tenga un uso frecuente en medidas a ángulo rasante se aconseja una geometría θ - θ en lugar de θ - 2θ .

(c) Estudio de tensiones residuales:

Mediante DRX se pueden determinar las tensiones residuales macroscópicas y la deformación de la estructura cristalina. Asumiendo un comportamiento elástico lineal de la red cristalina, se obtienen las tensiones residuales a escala microscópica. Su aplicación se extiende a todo tipo de materiales policristalinos cuyo tamaño de grano no sea excesivamente grande. La principal ventaja que presenta la técnica es que no es destructiva, que requiere una nula o escasa preparación de la muestra y que permite una gran resolución espacial.

Es importante resaltar que la DRX es la única técnica no destructiva que permite estudiar al mismo tiempo las tensiones macroscópicas y microscópicas de un material. Su principal limitación es que sólo permite el estudio del campo de tensiones en la superficie del material¹¹¹.

Existen dos aplicaciones básicas de la técnica:

- I. *Tensiones macroscópicas.* La determinación de las tensiones macroscópicas es importante en el diseño y estudios de resistencia y fractura de materiales. Corresponde al estudio de tensiones a escala mayor que el tamaño de grano típico del material. Las tensiones residuales son magnitudes tensoriales que varían en un punto según la dirección de medida. Para su determinación completa es necesaria la medida de las tensiones macroscópicas en al menos tres direcciones

¹¹¹ Esto sólo se aplica a las fuentes de rayos-X disponibles en equipos comerciales. Con radiación sincrotrón se pueden hacer estudios en volumen.

bien determinadas, y asumir la aplicación del círculo de Mohr para determinar las tensiones residuales máximas y mínimas, la máxima tensión de cizalladura y sus orientaciones. En muchos cristales los campos de tensiones macroscópicas se encuentran uniformemente distribuidos en la superficie, lo que produce un desplazamiento angular de los picos de difracción proporcional a las tensiones residuales presentes.

- II. *Tensiones microscópicas.* Los campos de tensiones microscópicas son magnitudes escalares que permiten determinar magnitudes tales como el tanto por ciento de trabajo en frío del material o la dureza. Las tensiones microscópicas están asociadas a deformaciones en la red cristalina inferiores o del orden de las dimensiones típicas de un grano cristalino del material. La presencia de tensiones se traduce en la modificación de las dimensiones de la red cristalina lo que produce el ensanchamiento de los picos de difracción.

Las tensiones residuales macroscópicas y microscópicas se determinan mediante el análisis de la posición y anchura de los picos registrados en un espectro de difracción. Por ello, la mayor fuente de errores en su determinación se deriva de la gran precisión con que deben ser conocidas la posición de los picos de difracción. Un pequeño error en la alineación del equipo da lugar a grandes errores sistemáticos¹¹². El sistema debe permitir una muy buena alineación del volumen de difracción con los ejes de rotación del difractor.

(d) Determinación de la textura cristalográfica:

Los materiales policristalinos están formados por un empaquetamiento de pequeños cristales, denominados granos, separados por una fina región denominada frontera de grano. El tamaño de estas regiones cristalinas, relativamente libres de defectos, puede variar de forma típica entre 1 μm y 1mm, cada uno con una orientación espacial de su estructura cristalográfica. Una muestra típica ensayada a tracción suele poseer del orden de 10^{10} granos, dependiendo su comportamiento mecánico y su resistencia a la fractura de la geometría, del ordenamiento y de la orientación de dichos granos. La orientación relativa de las distintas regiones cristalinas puede dar lugar a una orientación preferente u ordenamiento espacial, denominado textura cristalográfica. Su determinación permitirá, por tanto, conocer la orientación media de los granos en materiales policristalinos. Su evaluación y análisis son necesarios para correlacionar las propiedades de un material con su microestructura.

Para medir la textura mediante DRX, las muestras deben ser planas y libres de rugosidad. El tamaño de grano característico del material debe de ser suficientemente pequeño de forma que el número de granos irradiados por el haz sea del orden de 5.000. Una de las limitaciones para la obtención de la textura, mediante las denominadas figuras de polo es que, en general, no es posible obtener medidas para ángulos superiores a 80° debido a las aberraciones y pérdida de foco en ángulos superiores. Para solucionar este problema se calcula la función de distribución de orientaciones (*Orientation Distribution Function*, ODF) a partir de varias figuras de polo

¹¹² Un error en el alineamiento de sólo 25 μm da lugar a un error en la tensión de ~14 Mpa.

experimentales, generalmente tres. Actualmente existen numerosos paquetes de software que permiten su determinación en un tiempo que es despreciable frente al tiempo de medida. Para obtener experimentalmente las tres figuras de polo de un material necesarias, el tiempo estimado necesario es del orden de 150 minutos.

(III) Posibles compañías y equipos

Desafortunadamente no existe ningún sistema que permita la realización de las técnicas de interés en un único equipo al ser incompatibles los requisitos necesarios para algunas de ellas. Por este motivo, en este informe se propone la adquisición de dos equipos que permitirán la obtención de los parámetros fundamentales para la caracterización de los materiales de interés en *TechnoFusión* y su estado físico.

1) D8 ADVANCE de BRUKER

Se trata de un difractómetro para XRPD y difracción a bajo ángulo (Figura 8.23) muy útil para el análisis de materiales en polvo de características muy versátiles y de muy alta resolución. La línea monocromática Cu $K_{\alpha 1}$ se aísla en el tubo con un monocromador Vario. Es posible adaptarle una serie de portamuestras y trabajar con diferentes métodos de preparación de muestra. El detector de posición Braun permite partir de un valor 2θ del haz difractado de 8° en medida continua mientras transcurre el barrido, lo que hace aumentar la sensibilidad en comparación con el detector de centelleo convencional localizado detrás de la rendija. A continuación se enumeran alguna de las particularidades de este equipo que son de interés para su aplicación en *TechnoFusión*:

- Controlador para cambiar entre geometría θ - 2θ y θ - θ .
- Sistema de alineamiento óptico para cambio entre geometría Bragg-Brentano y geometría de haz paralelo para bajo ángulo.
- Espejo Göbel para radiación de Cu, Co y Cr.
- Capacidad de cambio de fuentes de rayos X.
- Detector VANTEC-1 para medidas a alta velocidad.
- Cámara de medida *in situ* en vacío y atmósfera controlada.
- Horno para medidas *in situ* hasta temperaturas de 1.500°C .
- Sistema de vacío con equipos de medida.
- Circuito cerrado de refrigeración

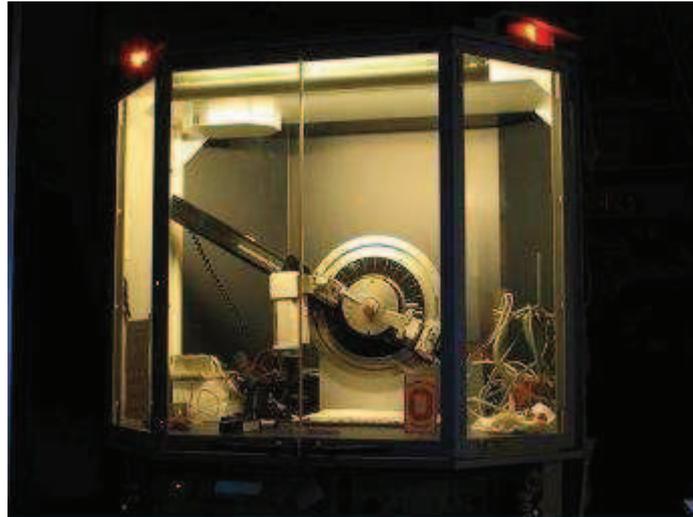


Figura 8.23. Imagen del difractómetro de rayos X D8 Advance de Bruker para el estudio de material en polvo.

2) D8 DISCOVER de BRUKER

Se trata de un difractómetro para medida de texturas y de tensiones residuales basado en la estructura anteriormente descrita. Permite la incorporación de varios accesorios para el desarrollo de diferentes tipos de análisis: texturas, tensiones residuales, Reflectometría de Rayos X. En este equipo se ha eliminado la fluorescencia del Fe con la radiación del Cu con la incorporación del detector de estado sólido Sol-X, que selecciona el rango de energías de detección. Por tanto, no es necesario el uso de monocromadores que disminuyen la intensidad. Se debe mencionar el acoplamiento de un sistema de vacío (*Vacuum Check System*) que facilita el análisis de *wafers* y muestras de película delgada. Permite la posibilidad de realizar análisis hasta 1200 °C en su cámara de alta temperatura BTS SOLID. A continuación se enumeran alguna de las particularidades de este equipo que son de interés para su aplicación en *TechnoFusión*:

- Montaje θ - 2θ con radio de giro de 258 mm.
- Sistema de focalización y alineamiento asistido por LASER.
- Detector ultrarrápido de estado sólido en 2D HI-STAR.
- Brazo adaptador para medidas de tensiones residuales.
- Goniómetro de Euler completamente motorizado para Ψ , χ , X, Y, Z.
- Incluyendo sistema de alineamiento y centraje.
- Espejo Göbel para radiación de Cu.

- Capacidad de cambio de de fuentes de rayos X.
- Circuito cerrado de refrigeración.

8.4.4.2. Microscopía de Transmisión de Electrones

(I) Introducción a la técnica

Los últimos avances en materiales requieren la caracterización y cualificación de los mismos a escala nanométrica. La Microscopía de Transmisión de Electrones (*Transmission Electron Microscopy*, TEM) es una herramienta poderosa para la obtención de imágenes y para el análisis con la resolución necesaria (desde algunos nm hasta por debajo del amstrong) para abordar el estudio de materiales nanoestructurados y nanoparticulados y para su cualificación. Aún siendo una fuente fundamental para la obtención de imágenes 2D y 3D, el interés de esta técnica abarca el conocimiento estructural (morfología, cristalografía, etc.), químico, mecánico, magnético y eléctrico a nivel nanométrico en varios grados de resolución y un amplio abanico de tipos de materiales.

La microscopía TEM¹¹³ es una técnica de uso común y una herramienta muy potente para el estudio del daño por radiación en los materiales, donde se han hecho importantes contribuciones para la comprensión sobre cómo evolucionan las microestructuras. Es complementaria de otras muchas técnicas y tiene la ventaja de ser muy directa.

Los mecanismos que tienen lugar bajo irradiación son muy complicados. La irradiación puede inducir cambios microestructurales y, también, cambios en la composición. Por ello, las microestructuras de daño resultantes se encuentran entre las más complejas conocidas. Incluso en materiales puros pueden estar presentes aglomerados de defectos de diferentes naturalezas, tamaños y clases¹¹⁴. Dependiendo de las condiciones de irradiación y del material, estos aglomerados pueden ser bucles de dislocaciones de naturaleza intersticial o vacante, fallas de apilamiento tetraédricas, burbujas y huecos, todo en un rango de tamaños del orden de los nanómetros. En las aleaciones se puede inducir, favorecer, suprimir o impedir la precipitación de segundas fases. También puede tener lugar la segregación de los elementos de la aleación hacia o desde sumideros como los bordes de grano o las dislocaciones.

En el análisis de estas complejas microestructuras y su interpretación en términos de mecanismos fundamentales de daño por irradiación, la microscopía TEM ha tenido un papel muy importante. Técnicas complementarias como SANS (*Small Angle Neutron Spectroscopy*), PAS (*Positron Anihilation Spectroscopy*), APT y otras, son muy útiles para proporcionar información sobre las poblaciones de aglomerados y, a menudo, son esenciales para la caracterización de las microestructuras. Sin embargo, estas técnicas no son aplicables en general para la caracterización de un amplio rango de problemas. En cambio, los microscopios TEM son capaces de ofrecer

¹¹³ D. B. Williams, C. B. Carter, "Transmission Electron Microscopy" Ed. Plenum Press, New York, 1996

¹¹⁴ M.L. Jenkins, M.A. Kirk "Characterization of radiation damage by transmission electron microscopy" Institute of Physics, Bristol, 2001

imágenes directas de forma rutinaria hasta un millón de aumentos y con una resolución mejor de 1 nm. Esto permite la observación de aglomerados de defectos puntuales. Combinada con otras técnicas de análisis acopladas a un microscopio de transmisión también puede proporcionar información sobre cambios locales en la microquímica a una escala muy fina.

Como otras técnicas experimentales, la microscopía TEM tiene limitaciones que hay que conocer y entender para que la información obtenida sea fiable. Hay que tener en cuenta que las muestras examinadas son láminas delgadas, y esto puede introducir elementos que no estén relacionados con el fenómeno que se quiere estudiar, sino con el hecho de ser muestras delgadas, o con su fabricación. Otras limitaciones aparecen en el proceso mismo de formación de la imagen en el microscopio TEM, ya que la resolución está limitada, de forma que los pequeños aglomerados de defectos no son visibles y lo que se ve depende de forma importante de las condiciones experimentales utilizadas.

Se han desarrollado varios métodos para tratar los problemas particulares inherentes a la caracterización de las microestructuras inducidas por radiación, especialmente los aglomerados de defectos puntuales de pequeño tamaño.

(II) Fundamentos de la técnica

El microscopio TEM básico¹¹⁵ consiste en una fuente de electrones y un conjunto de lentes electromagnéticas colocadas en una columna vertical que se encuentra en vacío de unos 10^{-7} torr o superior. La fuente de electrones produce un haz coherente paralelo de electrones, que puede variar en diámetro por medio de un sistema de lentes condensadoras doble. La muestra se monta en un portamuestras especial que queda dentro de las lentes objetivo y que permite inclinar lo suficiente la muestra hasta ángulos superiores a 30° alrededor de dos ejes ortogonales de forma que se pueden realizar los análisis cristalográficos de forma apropiada. Los electrones que atraviesan la muestra se focalizan en el plano focal posterior de la lente objetivo; esta lente, como todas las lentes electromagnéticas, actúa como una lente convergente y forma un diagrama de difracción en su plano focal posterior. En el primer plano imagen se forma una imagen invertida, y los siguientes tres conjuntos de lentes en la columna, es decir, las lentes de difracción, las intermedias y la lente proyectora se utilizan para aumentar esta imagen o aumentar el diagrama de difracción. Por tanto, si la lente de difracción se enfoca sobre el plano focal posterior de la lente objetivo, se forma y se observa un diagrama de difracción, mientras que si se forma una imagen del primer plano imagen con la lente difracción, se obtiene una imagen aumentada de la muestra. Con un microscopio típico moderno, los aumentos finales sobre la pantalla pueden alcanzar alrededor de un millón de veces.

El análisis de defectos en los cristales¹¹⁶ se realiza insertando una apertura, llamada "apertura de objetivo", en o cerca del plano focal posterior de la lente objetivo para asegurar que sólo uno de los haces contribuye a la formación de la imagen de electrones. En el análisis experimental de los defectos cristalinos, el método habitual es permitir que sólo un haz pase a través de esta apertura; si se selecciona el haz

¹¹⁵ J. W. Edington, "Practical electron microscopy in Materials Science" Ed. Macmillan Philips Technical Library

¹¹⁶ M. H. Loretto "Electron beam analysis of materials" Ed. Chapman and Hall, 1984.

directo o transmitido, se forma una imagen que se denomina en “campo claro” (*Bright Field, BF*), mientras que si se selecciona un haz difractado se forma una imagen en “campo oscuro” (*Dark Field, DF*). La técnica que más se utiliza para caracterizar defectos es el contraste por difracción, que se obtiene cuando un sólo haz contribuye a la formación de la imagen.

En el contraste por difracción, la imagen de los defectos se forma debido al campo de deformación elástico que tienen asociado. El cristal se coloca en una condición bien definida de difracción, y se utiliza una apertura de objetivo para formar la imagen utilizando uno de los haces difractados. El campo de deformación del defecto produce cambios locales en las condiciones de difracción: por ejemplo, los planos difractantes pueden estar localmente doblados, produciendo cambios en la amplitud del haz difractado utilizado para formar la imagen. Este es el mecanismo que se emplea más frecuentemente en los estudios de daño por irradiación. Las características de la imagen dependen sensiblemente de las condiciones de difracción elegidas, por lo que es muy importante colocar la condición de difracción con cuidado.

(III) Características básicas de un equipo TEM

Las características básicas que todo equipo TEM posee son:

- I. Microscopio con fuente de electrones del tipo de emisión de campo (*Field Emission Gun*).
- II. Voltaje de aceleración de 300 keV, con posibilidad de trabajar a voltajes intermedios, 200 keV, pues en algunos materiales los electrones de 300 keV producen daño por irradiación que hay que evitar durante la caracterización del material.
- III. Pieza polar que permita alta inclinación de las muestras: como se ha explicado, en la caracterización del daño por irradiación la orientación adecuada de las muestras es crítica para obtener información sobre los defectos producidos por la radiación.

(IV) Aplicaciones específicas en TechnoFusión

(a) Microscopio TEM acoplado al acelerador de iones:

La microscopía electrónica de transmisión ofrece la posibilidad de realizar estudios de daño por irradiación *in situ* mediante un TEM acoplado a un acelerador de iones, o lo que es lo mismo, permite llevar a cabo observaciones dinámicas sobre la evolución de la microestructura bajo irradiación con iones. La información sobre los mecanismos que tienen lugar bajo irradiación que esta técnica proporciona no pueden obtenerse de forma tan directa con ninguna otra técnica de caracterización.

El microscopio necesario para acoplar a un acelerador de iones no es un equipo convencional. Debe estar diseñado especialmente para este fin, y su instalación

requiere una cuidadosa planificación. Por ejemplo, hay que tener en cuenta el ángulo con el que los iones inciden en la muestra de transmisión dentro del TEM. El haz de iones debe ser lo más paralelo posible al haz de electrones para poder permitir el máximo área visible mientras se realiza la irradiación y la observación. Toda la instalación debe estar protegida frente a vibraciones, campos magnéticos, etc.

El evidente interés de esta técnica analítica acoplada en la línea de uno o varios de los aceleradores de la Instalación *TechnoFusión* para observaciones microestructurales y ensayos *in situ* requiere, por tanto, de un análisis en profundidad. El estudio de las ventajas e inconvenientes del acoplamiento del microscopio, del coste efectivo de la instalación y de las necesidades de emplazamiento se encuentran en este momento en curso.

(b) Ensayos mecánicos de materiales nanométricos en un microscopio TEM

Dado que el campo de aplicación de estos equipos es muy amplio y los microscopios de transmisión se diseñan muy versátiles para admitir la incorporación de accesorios o subequipos que permitan completar y mejorar el estudio de materiales durante observación. En este sentido, la observación microestructural del efecto que un entorno de fusión causa en los materiales se complementa con el análisis del comportamiento mecánico. De hecho, en cualquier otro campo es imprescindible explicar el comportamiento de materiales sometidos a esfuerzos mecánicos mediante modificaciones de su microestructura. Por lo tanto, el experimento ideal se configura visualizando en tiempo real los cambios generados en la microestructura mientras se lleva a cabo el ensayo mecánico, los denominados ensayos mecánicos *in situ*. La bibliografía recoge soluciones de ingeniería desarrolladas por grupos científicos que han planteado la observación directa durante ensayos a escala nanométrica ^{117, 118, 119}.

Ya ha sido ampliamente comentado a lo largo de este informe la alta frecuencia con la que se caracterizarán materiales modificados en los distintos experimentos con que contará *TechnoFusión*. Tanto en muestras o probetas irradiadas con haces de iones, como en muestras sometidas a la acción de plasmas o de metales líquidos, el volumen afectado será pequeño. A modo de revisión, recordar que el espesor de muestras y probetas irradiadas con iones pesados será de tan sólo varias decenas de micras, mientras que se podrá llegar a producir daño en espesores de hasta el milímetro al irradiar con protones de alta energía. En estos casos, es inviable la caracterización mecánica del material irradiado en las máquinas convencionales. Por tanto, en el caso particular de muestras que previamente han sido irradiadas o modificadas, es especialmente interesante e incluso casi imprescindible, poder contar con portamuestras desarrollados para someter micromuestras a la acción de diferentes fuerzas.

Existen comercialmente portamuestras que incorporan módulos de ensayo de propiedades mecánicas y que permiten estudiar los mecanismos de deformación en el interior de un microscopio TEM. Gatan, la empresa líder mundial en portamuestras universales de movimiento controlado y temperatura regulable presenta varias

¹¹⁷ Qian, D. & Dickey, E. C. *In-situ* transmission electron microscopy studies of polymer-carbon nanotube composite deformation. *Journal of Microscopy* **204** (1), 39-45.

¹¹⁸ Kameda, J y Mao, X. Small-punch and TEM-disk testing techniques and their application to characterization of radiation-damage. *Journal of Materials Science*, 27, 1992, 983-989.

¹¹⁹ Wang, JJ; Lockwood, AJ; Gay, R; Inkson, BJ, Characterising ambient and vacuum performance of a miniaturised TEM nanoindenter for in-situ material deformation, en Electron Microscopy and Analysis Group Conference 2007, vol. 126, pp. 12095-12095. Editado por Baker, RT; Mobus, G; Brown, PD, IOP Publishing Ltd, 2008.

soluciones. El portamuestras 654 (Figura 8.24) hace posible el estudio a temperatura ambiente de mecanismos de deformación en metales o polímeros en el interior de un TEM permitiendo velocidades de elongación del material tan lentas como $0.01 \mu\text{m}/\text{seg}$. Modificaciones de este accesorio permiten calentar o enfriar la probeta de tracción. El dispositivo de tracción lleva acoplado una salida analógica para el registro de la historia térmica y la evolución de la deformación.

Hysitron, una de las empresas más fuertes en nanoindentadores, ha aportado también por el desarrollo de sistemas que permitan la observación directa en microscopios de transmisión y el análisis de la respuesta mecánica de materiales a escala nanométrica. Esta firma ha patentado el picoindentador PI 95 TEM con el que visualizar la deformación del espécimen para microscopía y simultáneamente adquirir datos cuantitativos de carga frente a desplazamiento. Acopla actuadores piezoeléctricos 3D para un perfecto posicionamiento y sensores capacitivos de desplazamiento ajustados a una interfase de vídeo que permite su sincronización temporal. Equipando el dispositivo con un percutor plano en miniatura, permite ensayos de compresión individuales de nanopartículas, de nanopilares y otras estructuras nanométricas.

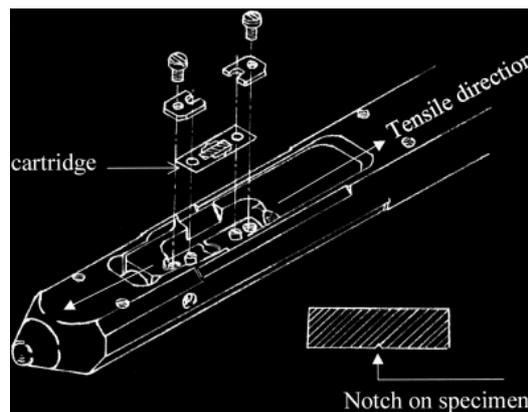


Figura 8.24. Esquema de un portamuestras propuesto para ensayos a tracción en el interior de un equipo TEM.

(V) Método de preparación de muestras metálicas

A partir de la muestra a analizar, se preparan discos de 3 mm de diámetro y $\sim 100 \mu\text{m}$ de espesor por los métodos habituales de corte y desbaste. Estos discos se atacan electroquímicamente para conseguir la zona delgada, transparente a los electrones, requerida en los estudios con TEM. Para estos materiales metálicos el método que ha probado dar mejores resultados es el adelgazamiento mediante ataque electroquímico. Normalmente se emplea una disolución del tipo 5% de ácido perclórico en metanol a temperatura lo más baja posible, aproximadamente $-60 \text{ }^\circ\text{C}$, en un equipo de ataque electroquímico. Esta temperatura tan baja se consigue añadiendo nitrógeno líquido directamente a la disolución. De esta manera se consiguen superficies brillantes, aunque la formación posterior de una fina capa de óxido que puede afectar

a las condiciones de visibilidad en el microscopio no se puede evitar en algunos casos. En la Figura 8.25 se recoge una fotografía de una muestra para microscopía de transmisión fabricada a partir de hierro puro con la metodología explicada.

El método descrito es el empleado habitualmente para preparar muestras a partir de materiales metálicos. En el caso de materiales cerámicos se emplea otro tipo de equipamiento.

Un método que se viene empleando recientemente es la técnica FIB. Este método es especialmente útil cuando es necesario seleccionar de forma cuidadosa la zona a estudiar en un material. Esta situación es la que se presenta habitualmente en el caso del estudio del daño por irradiación producido por iones.

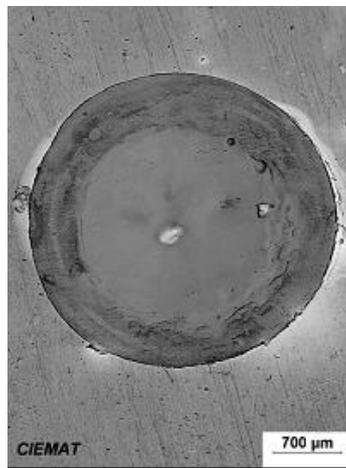


Figura 8.25. Imagen de una muestra metálica adelgazada para TEM.

(VI) Accesorios

- a) Brazos portamuestras:
 - Doble inclinación
 - *In situ* annealing
 - *In situ* straining/heating
 - Baja temperatura
- b) EDX
- c) EDX
- d) EELS
- e) GIF
- f) HAAD
- g) Cámara fotográfica y de video CCD (*Charge-Coupled Device*, dispositivo de carga acoplada).

(VII) Posibles compañías y equipos

Existen varias firmas fabricantes de microscopios que actualmente son capaces de proporcionar equipos, especialmente FEI, JEOL y HITACHI han implementado ya microscopios acoplados a aceleradores en instalaciones en USA, Japón y Francia (Figura 8.26).

1) TECNAI F20 FEG TEM-STEM de FEI:

La familia de microscopios Tecnai está diseñada para ofrecer soluciones universales en imagen y análisis, entre otras aplicaciones, en ciencia de materiales y nanotecnología, concretamente en las áreas de aplicación de *TechnoFusión*. Con estos microscopios se combina la alta magnificación y alta resolución necesarias para la tomografía de imágenes en 2D y 3D, imprescindible para el análisis de la estructura de defectos en sólidos. Se puede configurar para obtener el mayor rendimiento con la mayor tecnología STEM y EDS (*Energy Dispersive Spectrometry* o Espectrometría de Energías Dispersivas de Rayos X). El haz de electrones altamente coherente y brillante del microscopio permite realizar análisis químicos en regiones de hasta 1 nm de diámetro. La posibilidad de obtener imágenes con resolución atómica e información cristalográfica y composición química de regiones tan pequeñas como 1 nm hacen de este microscopio electrónico de transmisión una poderosa herramienta de nanoanálisis. Permite realizar análisis de nanodifracción, difracción de haz convergente (*Convergent Beam Electron Diffraction*, CBED) y difracción convencional (*Selected Area (electron) Diffraction*, SAD), nanoanálisis (análisis químico puntual, perfiles de composición química, y mapeo elemental cuantitativo en el rango nanométrico). El Tecnai F20 es un microscopio de emisión de campo (*Field Emission Gun*, FEG). La tensión de aceleración de 200 kV. Está equipado con lentes S-Twin que permiten una resolución puntual de 0.24 nm. Se presenta con un espectrómetro EDS caracterizado por una ventana ultrafina. El sistema de imágenes está compuesto por una cámara de TV 626 Gatan y otra CCD de barrido lento 794 Gatan. Los detectores están integrados en la unidad de control del microscopio.

2) JEM-2200FS de JEOL:

Un equipo versátil que reúne las condiciones y técnicas necesarias para su utilización tanto en investigación aplicada como en nanociencia. Incorpora un filtro de energías en la columna que permite obtener imágenes con filtro de energía y espectros de pérdida de energía de electrones. Este filtro aporta datos sin distorsión gracias a un diseño optimizado del sistema óptico de transmisión de electrones. Un sistema nuevo de imagen, compuesto por cuatro lentes a nivel intermedio y dos lentes de proyección, permiten adquirir imágenes con el filtro de energía sin limitaciones de rotación y patrones de difracción en un amplio rango de magnificaciones y longitudes de cámara. El goniómetro incorpora un mecanismo piezoeléctrico que ofrece la operación suave del dispositivo para seleccionar el campo de visión a nivel atómico. Los componentes principales del microscopio (sistema óptico, goniómetro y sistema de evacuación) están completamente controlados por ordenador.

3) EFTEM Libra 200 FE de Carl Zeiss:

El equipo Libra 200FE es el primer microscopio de transmisión de electrones con filtro de energías incorporado (*Energy-Filtered Transmission Electron Microscopy*, EFTEM) que combina los beneficios de la iluminación Koehler y de una fuente de

electrones de emisión de campo. Se trata de un sistema de emisión de campo tipo *Schottky* que combina coherencia, alto brillo y reducido ensanchamiento de energías para una alta resolución en imagen. Para aumentar la capacidad analítica del instrumento, polarizado a 200 kV de aceleración, se recomienda acoplar el equipamiento para la Técnica de Espectroscopía Electrónica de Pérdidas de Energía (*Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS*) y EFTEM, que permiten mejorar la resolución en energías (<0.7 eV a 200 kV). El filtro omega de energía, insertado en la columna para una óptima resolución, garantiza ángulos máximos en CBED y mejores valores de no-isocromaticidad en el modo EFTEM. Está dotado con una columna de 300 mm diseñada para la mejor estabilidad mecánica y un perfecto apantallamiento. Además, dispone de un sistema de análisis elemental complementario con detector EDX.

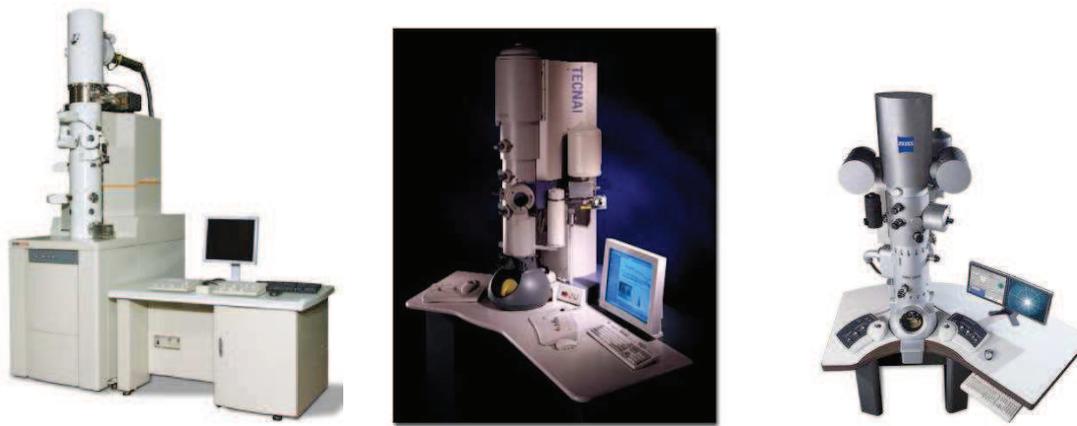


Figura 8.26. Imágenes de microscopios de transmisión de electrones: (Izquierda) JEM 2200 FS, (Centro) Tecnai F20 de FEI, (derecha) Libra 200FE de Zeiss.

8.4.5. Técnicas de procesamiento de materiales

8.4.5.1. Sistema de Haces de Iones Focalizados

(I) Introducción a la técnica

En un microscopio de barrido electrónico (SEM), los electrones se aceleran y focalizan en la superficie de la muestra. El haz se mueve sobre la muestra con lo que se adquieren imágenes, o es posible exponer la muestra localmente al haz según un determinado patrón para usarlo en litografía de electrones. Estas mismas funciones también pueden ejecutarse en un sistema de iones focalizado (*Focused Ion Beam*,

FIB)¹²⁰. La gran diferencia estriba en el uso de un haz de iones, partículas cargadas con mayor masa, mayor tamaño y más lentas que los electrones, que consecuentemente interaccionan de diferente manera con la materia. Debido al mayor tamaño de los iones, la interacción produce fundamentalmente la excitación de las capas más externas de los átomos, favoreciendo la ionización atómica y la rotura de los enlaces químicos de los átomos de la muestra¹²¹. El resultado es la generación de electrones secundarios y la formación de un estado químico excitado. Debido a esto, no se emiten rayos X cuando la muestra se irradia con iones. Los iones rápidamente pierden su energía en su interacción con el sólido, por lo que su penetración es muy leve. Al frenarse, los iones quedan capturados en la matriz, por lo que el material queda implantado con los iones bombardeados de forma desordenada a lo largo del espesor de penetración total. Por otro lado, al ser los iones mucho más pesados que los electrones (siendo su masa comparable a la masa de los átomos del sólido a analizar) se produce la transferencia de buena parte del momento asociado cuando estos se hacen chocar contra los átomos de la muestra. Esa cesión de momento hace que el átomo golpeado de la matriz sea capaz de moverse con una velocidad y energía lo suficientemente alta como para abandonar el material. Este fenómeno se conoce en la terminología inglesa como *sputtering* o *milling*. La velocidad del proceso dependerá de la masa del material, de su energía de enlace y de la orientación relativa de la matriz y el haz incidente. Debido a estas particularidades, en consecuencia los haces de iones permitirán eliminar átomos del material de forma localizada y controlada a escala nanométrica.

Los iones Ga⁺ son la fuente de iones más frecuente utilizada en FIB debido a sus importantes ventajas. El elemento Ga es de naturaleza metálica y tiene un bajo punto de fusión. Además, presenta una óptima transferencia de momento para un amplio número de materiales. A pesar de que los iones Ga estarán presentes como dopante en la muestra bombardeada al quedar implantados, la identificación y seguimiento de este elemento puede realizarse cómodamente a través de las líneas K de rayos X ya que se encuentran separadas y difícilmente se solapan con las de otros elementos. En otras palabras: la interferencia analítica con el Ga es leve.

A diferencia de un microscopio SEM, el FIB es una técnica destructiva. Cuando un haz de iones Ga de alta energía golpea una muestra, los átomos de ésta son eyectados de la superficie, se amorfiza la estructura de la zona dañada y los iones proyectados se implantan en el material. Debido a la capacidad para eliminar material que el FIB ofrece, esta técnica se usa frecuentemente como herramienta de precisión para modificar o modelar un material a escala micro/nanométrica. La velocidad de eliminación de material con un haz de iones focalizado es sensible a la dureza, al número atómico (Z) y a la topología de la superficie de la muestra con la que primero se encuentra el haz. El resultado es un corte inhomogéneo que presenta rugosidades, como pliegues de una cortina (*theater curtain* o *waterfall effect*). Este corte irregular puede evitarse cubriendo la superficie inicial de corte con una película de W o Pt, de forma que el material depositado homogéneo de alto Z controla la velocidad de eliminación del material que hay por debajo eliminado así el artefacto. Esta película puede al mismo tiempo evitar la formación de cráteres y el reblandecimiento del material, debido a descargas electrostáticas, actuando como conductor de la alta

¹²⁰ "Introduction To Focused Ion Beams, Instrumentation, Theory, Techniques and Practice". Edited by L.A. Giannuzzi and F.A. Stevie, Springer, 2007.

¹²¹ "Ion-Solid Interactions: Fundamentals and Applications", Edited by M.Nastasi, J.W. Mayer and J.K. Hirvonen, Cambridge University Press, Great Britain, 1996.

carga eléctrica que la superficie que está siendo trabajada con FIB es capaz de acumular como consecuencia de la incidencia de iones de alta energía.

Otro inconveniente que puede presentarse durante la aplicación de la técnica FIB es que parte del material eyectado por el bombardeo de los iones Ga quede sedimentado en algún punto de la superficie, contaminándose la muestra tratada. Este efecto puede minimizarse a través de protocolos de adelgazamiento o eliminarse completamente con un tratamiento final con un haz de iones Ar previo al examen en TEM.

Un tercer problema adicional aparece cuando se trabajan aislantes con esta técnica. Estos materiales no conductores se cargan positivamente debido tanto a la implantación iónica como a la pérdida de electrones secundarios. Para compensar esta carga se utiliza un cañón de electrones de baja energía incluido en la cámara que los dispersa sobre la superficie.

(II) Capacidades y aplicaciones

Las diferentes capacidades que ofrece la técnica FIB hace que tenga diversas aplicaciones^{122, 123}, entre ellas destacan:

(a) Erosión/vaciado (milling):

La capacidad de erosión de un haz de iones focalizado es tan importante que el estampado de estructuras (*patterning*) sobre la superficie de un sólido es una aplicación estándar (Figura 8.27). La erosión es un proceso continuo durante la exposición de la muestra al haz de iones que puede controlarse con gran precisión mediante el uso de diámetros de haz muy pequeños y corrientes bajas para la formación de estructuras complejas a tamaños submicrométricos. Como se mencionó en la introducción, esta erosión está directamente relacionada con el tipo de ión elegido, su energía y el momento de la partícula. A diferencia del ataque químico o vaciado químico (*etching*) con máscara, la erosión con haz de iones permite controlar las dimensiones laterales y en profundidad. La eficacia inherente al sistema se aumenta añadiendo gases al interior de la cámara (I_2 , XeF_2 , etc.) que reaccionan química y localmente sobre la superficie, además de reducir el redepósito de átomos eyectados sobre las zonas ya erosionadas.

Aunque la mayoría de las partículas emitidas por el material no se utilizan, los iones secundarios si son de utilidad. En principio, es posible analizar los iones y determinar las especies del blanco cuantitativamente mediante la espectroscopía SIMS, descrita en apartados anteriores, acoplando el detector adecuado.

¹²² "High Resolution Focused Ion Beams: FIB and Its Applications". Edited by J. Orloff, M. Utlaut, and L. Swanson, Kluwer Academic/Plenum Publishers, NY, 2003.

¹²³ "Ion Implantation, Sputtering and Their Applications" Edited by P.D. Townsend, R. Kelly and H. New, Academic Press, pp. 137-42, 1976.



Figura 8.27. Ejemplo de ejecución del depósito (A, B, C y D) y estampado (E, F, G y H) de nanoestructuras en la superficie de silicio.

(b) Fabricación de nanoestructuras utilizando iones:

Una aplicación importante de la capacidad del sistema FIB para eliminar material del sustrato es la creación de láminas finas. En concreto, láminas tan finas como para ser transparentes a un haz de electrones (normalmente inferiores a 100 nm) y servir como muestras para TEM. Según se desprende de la bibliografía^{124, 125}, existen situaciones donde el FIB es un instrumento insustituible actualmente para la preparación de muestras para TEM. En primer lugar, en aquellos casos donde la preparación requiere la elección de un área específica con una resolución espacial inferior a 500 nm. Este requerimiento puede abordarse exclusivamente con un FIB, ya que el haz de iones focalizado puede controlarse con tanta precisión que la película puede cortarse de casi cualquier punto del material inicial (Figura 8.28). En segundo lugar, es indispensable en la preparación de un material mecánicamente inestable (como consecuencia de laminaciones) o para compuesto de capas mecánicamente frágiles. Existe un tercer caso donde el FIB se hace imprescindible y es en la preparación de muestras que no permiten el contacto con agua o líquidos. Existen varias soluciones para la extracción de una lámina finísima de su matriz y del equipo FIB (técnicas de *ex situ* y *in situ lift-out* (Figura 8.29) o los procesos en forma de H y trípode más convencionales). Estos equipos se acompañan de un detector ET (*Everhart-Thorney*) localizado detrás de la muestra que recoge la señal de electrones secundarios emitida en el reverso de la película delgada. Durante el corte, este detector permite obtener información sobre el espesor o la transparencia al haz de electrones de la lámina.

Aplicando este mismo principio, el FIB es una instrumentación ideal para la litografía a nivel micrométrico con aplicaciones en nanotecnología. Es una herramienta precisa para la creación de estructuras pequeñas debido al preciso control de los parámetros de erosión y de depósito que desarrollan los equipos FIB. Es una técnica para la que no se requiere máscara y que produce grabados en tres dimensiones.

¹²⁴ Tartuani M, Takai Y, Shimizu R, Uda K, and Takahashi H, "Development of a Focused Ion Beam Apparatus for Preparing Cross-Sectional Electron Microscope Specimens," Tech. Rep. Osaka Univ., Vol. 43 (2143), 1993, 167-73.

¹²⁵ J.P. McCaffrey, M.W. Phaneuf and L.D. Madsen, "Surface damage formation during ion-beam thinning of samples for TEM", *Ultramicroscopy*, 87, 2001, 97-104.

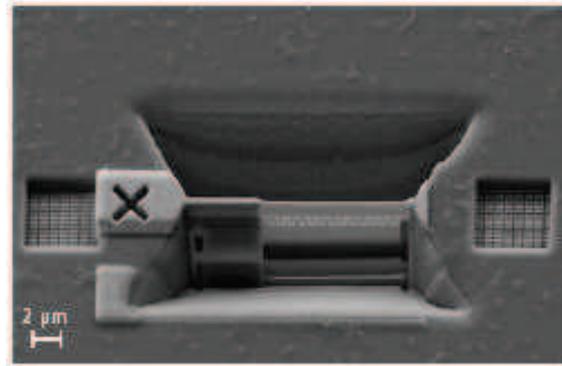


Figura 8.28. Lámina ultrafina de cobre cortada con un equipo FIB automático.

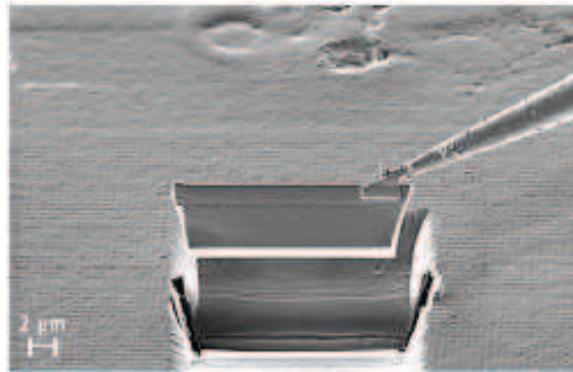


Figura 8.29. Técnica *in situ lift-out*. La lámina cortada y adelgazada se retira de la muestra soldándola y uniéndola con un metal a un micromanipulador. Después de transferirse al portamuestras de TEM se suelda de nuevo para su manipulación segura. Una vez desprendida la lámina, ésta se adelgaza hasta conseguir transparencia al haz de electrones.

(c) Ataque químico y depósito de metales:

Los equipos FIB también presentan soluciones para aplicaciones de reacciones químicas localizadas y en fase gaseosa. En general integran sistemas de inyección de gases capaces de depositar metales y aislantes, o bien facilitar el ataque químico, modificar dispositivos, etc. Las moléculas precursoras inyectadas se absorben en la superficie de la muestra y, al ser golpeadas con iones, se descomponen quedando el ion central ligado al material. Concretamente, es habitual proteger láminas con películas superficiales de metales o aislantes durante el proceso de mecanizado y adelgazamiento para TEM, o recubrirlas de películas metálicas para mejorar su conductividad superficial. Particularmente, las estructuras de circuitos integrados pueden corregirse y modificarse utilizando un FIB.

(d) Imagen:

Al irradiar con iones, se desprenden de las muestras partículas tales como átomos neutros, iones positivos y negativos y electrones. Las partículas cargadas pueden utilizarse como señal para la formación de imágenes, tal como se muestra en la Figura 8.30.

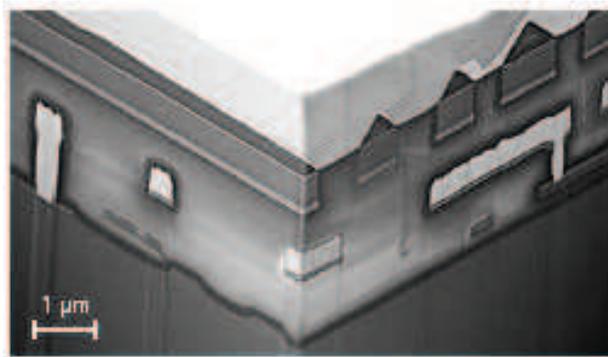


Figura 8.30. Imagen FIB 3D de iones de un circuito integrado.

Las imágenes pueden ser de gran magnificación, ya que el haz de iones puede focalizarse mucho y desplazarse a lo largo del área de interés. Mientras se realiza el proceso de adquisición de imágenes, sigue teniendo lugar el arranque de átomos de la superficie pero en una proporción muy pequeña debido al uso de corrientes muy bajas y al tamaño del diámetro de haz. Incluso durante la adquisición de imágenes en materiales cristalinos, por ejemplo metales, la recuperación de estos iones secundarios produce un excelente y adicional contraste que matiza los diferentes granos del material.

(III) Tecnología de doble haz (FIB y SEM)

Esta tecnología combina las ventajas de contar con una columna de electrones de alta resolución y un sistema de haz de iones focalizado. En la práctica, el instrumento permite la creación de imágenes de electrones mientras se opera con el FIB y/o con el sistema de inyección de gases, cumpliendo las demandas más exigentes para un buen número de aplicaciones. Esta técnica aúna el análisis en 3D en tiempo real con la manipulación a escala nanométrica y la producción de imágenes. Además, el equipo de doble haz reduce el riesgo de daño en la finísima lámina generada para su visualización en TEM. En este caso, la muestra se observa con el cañón de electrones en tiempo real durante el proceso mientras se está cortando y adelgazando con el haz de iones. Un equipo dual permite combinar la posibilidad de adquisición de imágenes de ultra-alta resolución con las capacidades analíticas cuantitativas de un detector EDS.

La instrumentación de doble haz se compone de:

(a) Fuente y cañón de iones:

El haz de iones (Ga^+) se genera desde una fuente de alto brillo de metal líquido y se focaliza sobre la muestra mediante un sistema de dos lentes electrostáticas. Con fuentes de Ga^+ se obtienen cañones de iones de alto brillo debido a su potencial de superficie, a las propiedades de flujo, al borde afilado de la punta y a la construcción del propio cañón que resultan en la ionización y emisión de campo. Cualquier otra elección debería ionizarse previamente a la formación del haz de iones y su aceleración. Por otra parte, y como se comentó en apartados anteriores, este elemento presenta una óptima transferencia de momento para un importante número de materiales. La óptica de iones permite una excelente resolución, alta densidad de corriente y un intervalo de voltaje entre 3 y 30 kV. El usuario tiene la ventaja de trabajar con un sistema totalmente automatizado ya que se controlan por ordenador tanto la corriente como la estabilidad del haz de iones. Lleva integrada una campana de Faraday que permite la medida precisa de la corriente de la sonda durante operación. Hay que mencionar la enorme importancia de algunos equipos duales actuales que están dotados de una lente final compleja magnética/electrostática con el fin de evitar la interferencia de campos magnéticos sobre el haz de iones. El cañón de electrones puede manipularse con resolución nanométrica durante el proceso de mecanizado con iones, permitiendo así el control total del proceso, la detección del punto final y la localización del área de corte. Esta herramienta puede operar en tres modos diferentes: utilizando sólo el cañón de electrones (como un sistema SEM de alta resolución), o sólo el haz de iones (imagen FIB) recomendada para el análisis de estructuras policristalinas, para imágenes contrastadas con voltaje, y para la definición de las áreas de erosión, o bien utilizando los dos haces que permite al operador controlar, con la imagen de electrones y en tiempo real y con precisión, el proceso de nanomecanizado con iones.

(b) Cámara:

Normalmente posee una configuración altamente flexible que puede incorporar detectores y sistemas de análisis a través de los múltiples puertos de entrada con lo que se hace compatible con cualquier requerimiento analítico.

(c) Banco de muestras:

Una mesa de muestras de dimensiones 100 x 100 mm o mayor permitiría posicionar muestras de mayores dimensiones o varias de ellas pudiendo así acelerarse el proceso de corte o preparación de probetas automático. Lleva acoplado un microscopio óptico para el acercamiento milimétrico de la región de interés.

(d) Micromanipuladores de precisión:

Pieza imprescindible en la manipulación de las muestras durante y después del mecanizado, en especial las delicadas muestras de TEM. Se requiere un micromanipulador hidráulico de tres ejes (tres direcciones) configurado en forma de *joystick*.

(IV) Aplicaciones en Ciencia de Materiales

Son numerosas las aplicaciones que pueden encontrarse en la bibliografía de un equipo o técnica como el FIB. Las ventajas de contar con un haz de iones extremadamente fino y direccionado con precisión permite realizar un importante número de operaciones que abarcan desde un abanico de materiales de muy diferente naturaleza, en algunos casos imposibles de abordar de otra manera, a aplicaciones en muy diferentes campos.

El corte y preparación de láminas para TEM es una operación habitual cuyo procedimiento y utilidad están admitidos y perfectamente contrastados.

El procesado de imágenes de las secciones de corte obtenidas de manera secuencial es una poderosa herramienta para la reconstrucción tridimensional de un material modificado. Se puede mencionar el caso, perfectamente trasladable a un problema que pudiera surgir en *TechnoFusión*, del análisis y distribución de las grietas generadas alrededor de la huella de indentación en un vidrio de sílice¹²⁶. Esta instrumentación permite el control preciso sobre la posición y dimensiones del corte con una resolución menor de 100 nm. La tomografía 3D realizada con el FIB proporciona la ventaja añadida de caracterizar cuantitativamente la forma, en tres dimensiones, y el tamaño, tanto del entretrejido de grietas formado, como de cada una de ellas individualmente, con una alta resolución espacial.

(V) Posibles equipos

1) Modelo Quanta 3D FEG DualBeam de FEI

El FIB de la marca comercial FEI¹²⁷ es un equipo de haz doble en el que la columna de electrones recoge imágenes de la zona que está siendo mecanizada con el cañón de iones. Es el instrumento más versátil para realizar la caracterización en 2D ó 3D y el análisis de materiales, que presenta una alta resolución incluso en bajo vacío. La imagen es de alta calidad, con el sistema de fuente de electrones por emisión de campo, realizándose en tres modos diferentes: alto vacío, bajo vacío (hasta 4.000 Pa) y ambiental. Estos dos últimos se aconsejan para el estudio analítico y visual de muestras no conductoras o especímenes hidratados, aplicables al estudio *in situ* del comportamiento dinámico de materiales a diferentes temperaturas (hasta 1.500 °C) y condiciones de humedad (hasta 100% de humedad relativa). Junto a esta característica, se mejora el análisis con EDS y EBSP (*Electron Backscatter Pattern*) aumentando la corriente del haz de electrones. Desde el punto de vista de mecanizado, este instrumento está equipado con una columna de iones de alta corriente en situaciones que se requiere una erosión rápida. Permite el corte o mecanizado automático. Acopla varios canales con una amplia selección de gases para realizar depósitos, con los que potenciar la erosión inducida químicamente, o mecanizar a mayor velocidad evitando el redepósito de material.

¹²⁶ Elfallagh, F. and Inkson, B.J. "3D analysis of crack morphologies in silicate glass using FIB tomography", J. Europ. Ceram. Soc., 29 (1) 2009, 47 – 52.

¹²⁷ www.fei.com

2) NVision 40 de Zeiss

Este equipo¹²⁸ ofrece la combinación más nueva y avanzada de FIB y SEM. El equipo NVision 40 CrossBeam® workstation aúna la capacidad de imagen y de análisis de un GEMINI® SEM de alta resolución con la alta ejecución de un haz de iones SIINT zeta. El NVision 40 presenta una poderosa herramienta para la observación con imágenes, el análisis y la mecanización en 3D equipado con el nuevo precursor de gases y la más alta tecnología de mezclado de gases y de deposición de SiO₂ libre de carbón del mercado. Este equipo acopla una cámara en forma de cúpula y un sistema de insonorización de vibraciones pendular para mejorar la estabilidad. Permite el acoplamiento de numerosos detectores (EDS, EBSD, STEM, 4QBSO) a través de los puertos existentes en la cámara, así como sistemas de micromanipulación de muestras.

(VII) Grupos de investigación y bibliografía relacionados

- *Oxford Materials*. Grupo de Materiales de la Universidad de Oxford. Parks Road Oxford, OX1 3PH. Prof. A. Cerezo.
- *Imaging damage evolution in a small particle metal matrix composite*. R. D. Evans, M. W. Phaneuf and J. D. Boyd., *Journal of Microscopy*, 196, 1999, pp. 146–154.
- *Introduction to focused ion beams: instrumentation, theory, techniques and practice. FIB for materials science applications - A review*. pp 143-172. Phaneuf, MW. Editado por SPRINGER, New York, NY 10013, EE.UU. 2005.
- *Micromachining by focused ion beam (FIB) for materials characterization*. Jud, PP, Nellen, PM and Sennhauser, U., *Adv. Eng. Mater.*, 7 (5) 2005, 384-388.
- *TEM investigation of FIB induced damages in preparation of metal material TEM specimens by FIB*. Yu, JS, Liu, JL, Zhang, JX and Wu, JS., *Mater. Lett.*, 60 (2) 2006, 206-209.

8.4.6. Técnicas de caracterización *in situ*

8.4.6.1. Sistemas de medida de propiedades micromecánicas *in-beam*

Con anterioridad se ha comentado que el daño producido por las partículas generadas en el plasma (particularmente los neutrones) de un reactor de fusión en los materiales estructurales alterará sus propiedades mecánicas. Durante irradiación, los defectos puntuales que se originan continuamente se desplazan y su comportamiento se ve condicionado por las existencias de cargas exteriores aplicadas. Como resultado se podría inducir sólo durante irradiación, por ejemplo, una deformación plástica

¹²⁸ www.smt.zeiss.com/crossbeam.

significativa. De entre los parámetros mecánicos posibles se ha identificado que, al menos, es imprescindible el estudio de la evolución del material en los experimentos de fatiga, de fluencia y de fluencia-fatiga durante su irradiación. Está ampliamente reconocido entre la comunidad de Materiales que los ensayos de fluencia-fatiga *in situ* aportan una estimación del tiempo de vida del material estructural mucho más realista que los ensayos sobre probetas post-irradiación. El efecto sinérgico de la aplicación de carga bajo condiciones de radiación es, por tanto, una línea prioritaria en *TechnoFusión*, por lo que se ha considerado la implementación de estas técnicas en la línea de aceleradores, lo que se denominará genéricamente en lo sucesivo *técnicas in-beam*.

En *TechnoFusión*, el estudio se ha querido extender al análisis del comportamiento de materiales a fluencia o fatiga mientras están inmersos en litio fundido, o en contacto con los plasmas. En cualquiera de los casos se requerirán probetas miniatura y el consiguiente desarrollo de las máquinas y útiles especiales. Tan incipiente está el desarrollo de estos ensayos durante irradiación que se pueden encontrar publicados estudios^{129, 130}, dedicados a la definición de las condiciones de irradiación adecuadas para la validación de las máquinas de fluencia-fatiga, su diseño y componentes para su futura implementación en la instalación experimental IFMIF. Las conclusiones han permitido un primer acercamiento al diseño de las máquinas de fluencia-fatiga a partir de la experiencia en experimentos de fatiga en la línea de aceleradores.

Las particularidades a las que están sujetos los experimentos en una línea de aceleradores son tan excepcionales que se considera conveniente establecer un proyecto de investigación para el desarrollo de los módulos experimentales y acoplamientos necesarios para experimentos de fatiga y fluencia durante irradiación. De la misma manera, los ensayos que se realizarán en contacto con litio líquido requieren adaptaciones no comerciales a las minimáquinas que necesitan también de su particular desarrollo. Sin embargo, si es posible considerar las técnicas existentes para la detección a distancia de los cambios ocurridos en la probeta durante el ensayo y que se describen en más detalle a continuación.

Extensometría de no contacto:

Esta técnica permitirá la medida de deformaciones a distancia, bien desde fuera de una cámara ambiental u horno o bien desde fuera de una máquina de ensayo. O si fuera recomendable un sistema externo debido a las pequeñas dimensiones de la probeta, o bien cuando la probeta estuviera sometida a radiación y la colocación de instrumentos de medida sobre ella pudiera causar un mal funcionamiento. Dentro de este campo están los sistemas de extensometría láser (Figura 8.31) basados en diferentes principios de detección de la señal y determinación de la deformación: de correlación digital de imágenes (Figura 8.32) para obtener un campo de deformaciones y no sólo la medida de deformaciones puntuales, los sistemas de extensometría por interferometría *Speckle* (Figura 8.33) y los sistemas de video-extensometría (Figura 8.34).

¹²⁹ P. Vladimirov, A. Möslang, P. Marmy. *Fusion Engineering and Design* 83 (2008) 1548–1552.

¹³⁰ K. Ueno, J. Nagakawa, Y. Murase, N. Yamamoto. *Journal of Nuclear Materials* 329–333 (2004) 602–606.



Figura 8.31. Sistemas de extensometría láser.

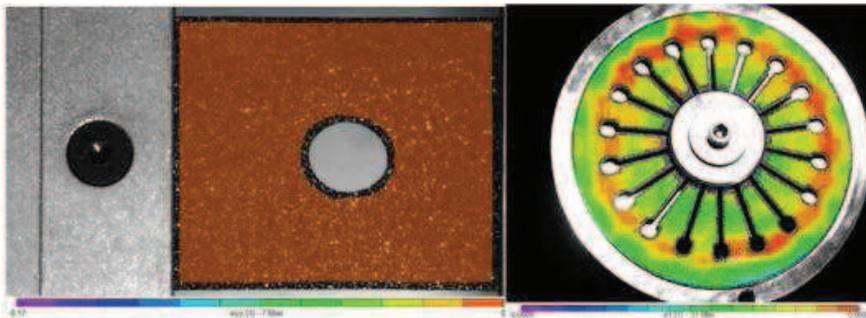


Figura 8.32. Extensimetría láser: sistemas de correlación digital de imágenes.



Figura 8.33. Extensimetría láser: sistemas de extensometría por interferometría Speckle.

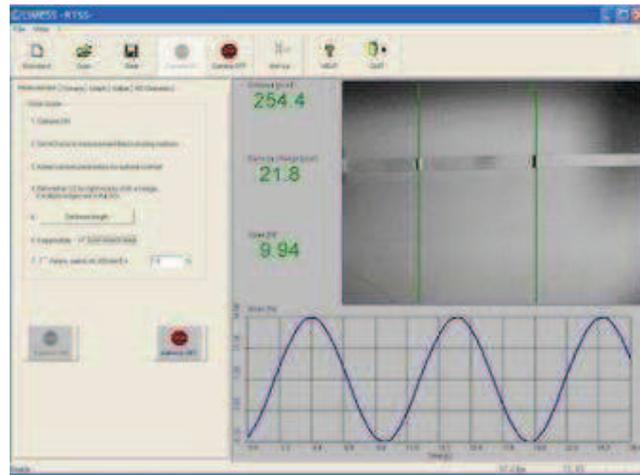


Figura 8.34. Extensimetría láser: sistemas de video-extensometría.

8.4.6.2. Técnicas analíticas con haces de iones

(I) Introducción a las técnicas

El análisis de materiales mediante técnicas de haces de iones (*Ion Beam Analysis, IBA*) engloba a todas aquellas técnicas que se basan en la interacción con el material de estudio de un haz de partículas cargado.

Dependiendo del tipo de interacción entre la partícula incidente y los átomos constituyentes del material se pueden generar los procesos que se esquematizan en la Figura 8.35.

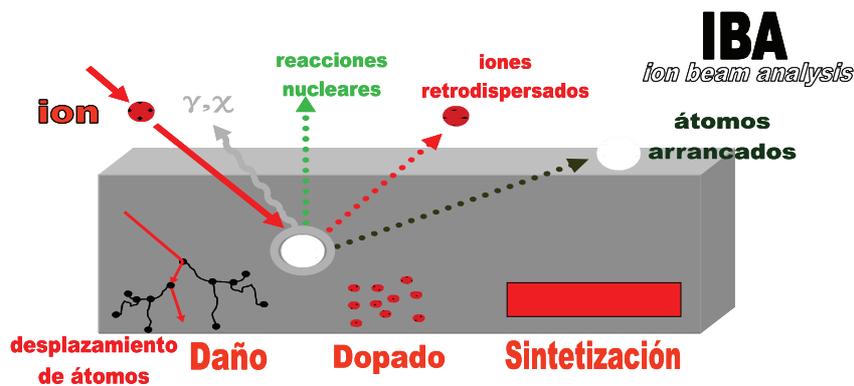


Figura 8.35. Representación de algunos de los posibles productos de las interacciones que se producen cuando un haz de iones impacta sobre un material.

Dependiendo de la energía del haz incidente y de la interacción ión-materia las técnicas IBA, en las que el haz incidente posee una energía del orden de unos cuantos MeV, se pueden clasificar en las categorías que se muestran en la Tabla 8.1.

En general, las técnicas IBA son no destructivas y tienen un enorme potencial analítico para la caracterización de la estructura y composición elemental de materiales en regiones próximas a la superficie (2 nm ~ 1µm dependiendo de la técnica).

Desde el punto de vista de la ciencia de Materiales, las técnicas analíticas por haces de iones presentan las siguientes características comunes: son multielementales, con una alta sensibilidad, generalmente no destructivas, y en las que las muestras requieren escasa o ninguna preparación previa. Además, varias de estas técnicas pueden utilizarse simultáneamente, lo que permite una caracterización exhaustiva, tanto cualitativa como cuantitativa de la composición elemental de un material, así como del gradiente de concentraciones en profundidad de los diferentes constituyentes.

Tabla 8.1. Técnicas de caracterización de materiales según la energía del haz incidente junto con las especies iónicas más utilizadas en los análisis.

Energía	Ion típico	Método de estudio
1 – 10 MeV	He ²⁺ , p	PIXE, PIGE, RBS, Channeling, ERDA
1 – 10 MeV	H ⁺ , D ⁺ , He ⁺	NRA
10 – 100 MeV	Ag, Cu ¹⁰⁺	ERDA

PIXE: *Particle Induced X-ray Emission*. PIGE: *Particle Induced γ -ray Emission*. RBS: *Rutherford Backscattering Spectroscopy*. ERDA: *Elastic Recoil Detection Analysis*. NRA: *Nuclear Reaction Analysis*.

De todas las técnicas IBA resumidas en la Tabla 8.1 las más interesantes desde el punto de vista de estudios de materiales con aplicaciones en fusión son: Espectrometría de Retrodispersión Rutherford (*Rutherford Backscattering Spectrometry*, RBS), Espectrometría de Retrodispersión no-Rutherford (no-RBS) y análisis mediante reacciones nucleares (*Nuclear Reaction Analysis*, NRA). A continuación se presenta una breve descripción de cada una de ellas.

(II) Espectrometría de Retrodispersión Rutherford

La espectrometría de partículas retrodispersadas o RBS¹³¹ como técnica de análisis se basa en la medida del número de partículas del haz incidente que han sido retrodispersadas, tras el choque con los átomos del material a analizar, en función de su energía. El proceso de RBS puede describirse en base a un sencillo modelo de colisiones elásticas entre la partícula incidente y los átomos constituyentes del material. A pesar de modelizarse de esta manera la interacción ion-átomo del material a analizar no implica un contacto directo, sino un intercambio de energía debido a las fuerzas coulombianas existentes entre los núcleos próximos.

La energía de la partícula retrodispersada a un ángulo determinado depende fundamentalmente de dos factores: el poder de frenado, es decir la energía perdida por el proyectil en su recorrido (de entrada y de salida) a lo largo del material a estudiar, y de la energía perdida en el proceso de choque. La pérdida de energía en la colisión depende fundamentalmente de las masas de la partícula incidente y de los átomos del material de estudio. El cociente entre la energía del proyectil final e inicial se denomina factor cinemático. El número de partículas retrodispersadas por un determinado elemento depende de la concentración de dicho elemento en el material de estudio y de su sección eficaz.

El RBS nos permite determinar la distribución de los elementos en función de la profundidad, sus relaciones estequiométricas y la densidad superficial del material de estudio.

Generalmente, en el análisis de materiales mediante la técnica de RBS se utiliza un haz de He con energía comprendida entre 1 y 2 MeV. Esta elección viene condicionada por la facilidad de conseguir un haz de iones de este tipo, porque su poder de frenado se conoce muy bien para casi todos los elementos, porque la energía de resolución en los detectores de silicio está entre 11-15 keV y, la más importante, porque su sección eficaz en ese rango de energías para elementos más pesados que el Be está próxima a la de Rutherford.

En la Figura 8.36 se muestra la geometría de una configuración típica de medida junto con un espectro de RBS en el que se representa el número de iones retrodispersados (cuentas) frente a su energía (número de canal). A continuación se hará una descripción más detallada sobre los principios físicos de la técnica.

El proceso de RBS puede describirse en base a un sencillo modelo de colisiones elásticas entre la partícula incidente y los átomos constituyentes del material. En este contexto y en la superficie de un material la relación que existe entre la energía del ión retrodispersado, E_1 , después de colisionar con el átomo de la muestra, M_2 , y la energía del ión incidente, E_0 , viene dada por el factor cinemático, K , que se define según la siguiente expresión 8.1:

¹³¹ Tesmer J R, Nastasi M 1995 Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis MRS p. 158.

$$K = \left[\frac{(M_2^2 - M_1^2 \text{sen}^2 \theta)^{1/2} + M_1 \cos \theta}{M_1 + M_2} \right]^2 \quad \text{ec. 8.1}$$

donde M_1 es la masa del ión incidente y θ es el ángulo de dispersión. Por tanto, K toma valores comprendidos entre 0 y 1, de manera que cuanto menor sea el valor de K mayor va a ser la transferencia de energía.

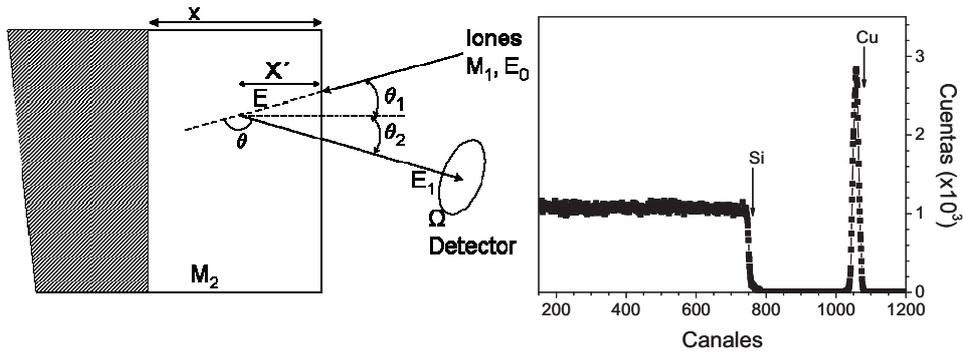


Figura 8.36. (Izquierda) Geometría experimental típica de espectroscopía por retrodispersión. (Derecha) Espectro de retrodispersión de una lámina delgada de Cu depositada sobre un sustrato de Si.

La energía que se mide para una partícula que ha sido retrodispersada a una determinada profundidad x , viene determinada por la pérdida de energía $\Delta E = E_0 - E$, donde E_0 es la energía inicial y E es la energía final en unidades de eV. La magnitud que describe cuantitativamente la pérdida de energía, es el poder de frenado ($S(E)$), que se define como la “pérdida de energía de la partícula por unidad de longitud”, según la expresión 8.2:

$$S(E) = \frac{dE}{dx} \quad \text{ec. 8.2}$$

Normalmente el poder de frenado se expresa en las unidades de keV/nm o eV/(10^{15} at/cm²).

En la Figura 8.37 se muestra un dibujo esquemático de la pérdida de energía en un material de espesor Δx .

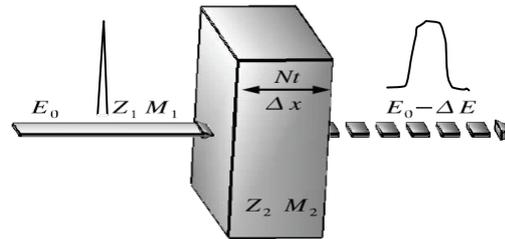


Figura 8.37. Esquema de la pérdida de energía de un haz de iones de masa M_1 y número atómico Z_1 que incide con energía E_0 en una lámina de grosor t y densidad Nt (N densidad atómica). A la salida, la energía de la partícula después de atravesar el material es $E_0 - \Delta E$, donde ΔE es la pérdida de energía.

El número de partículas que son retrodispersadas por un elemento en concreto depende tanto de la concentración del mismo en la muestra como de su sección eficaz de dispersión elástica (σ), que es básicamente proporcional al cuadrado de los elementos que constituyen el blanco. Si se asume que la fuerza que se produce entre el núcleo incidente (M_1, Z_1, e, E) y el núcleo de la muestra (M_2, Z_2, e , inicialmente en reposo) es la de Coulomb, $F_{12} = (Z_1 Z_2 e^2 / r^2) r$, entonces se puede definir la sección eficaz del choque, $\sigma_i(E, \theta)$, como la sección eficaz de Rutherford, σ_R , que en el sistema de laboratorio se define de acuerdo a la expresión 8.3:

$$\sigma_R(E, \theta) = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{\alpha E} \right)^2 \times \frac{4 \left[(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + M_2 \cos \theta \right]^2}{M_2 \sin^4 \theta (M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2}} \quad \text{ec. 8.3}$$

La densidad superficial $(Nt)_i$ en átomos por unidad de área puede calcularse para los i constituyentes de un material conociendo el ángulo sólido del detector (Ω) el número de cuentas de la señal correspondiente A_i para una carga de iones acumulada (Q) y la sección eficaz $\sigma_i(E, \theta)$, mediante la expresión 8.4, donde θ_1 es el ángulo de incidencia del haz respecto a la normal de la superficie de la muestra, N_i la densidad atómica y t es el espesor:

$$\sigma_R(Nt)_i = \left(\frac{A_i \cos \theta_1}{QW\sigma_i(E, \theta)} \right) \quad \text{ec. 8.4}$$

Para transformar la escala de energías en una escala en profundidad es necesario realizar una medida de calibración. La calibración consiste en establecer la relación entre el número de canal en el que parece el pico en superficie de al menos dos elementos de distinto número másico y la energía de las partículas retrodispersadas tras haber chocado en superficie con los átomos del material utilizado para la calibración, cuya densidad debe ser perfectamente conocida.

(II) Espectrometría de retrodispersión no Rutherford

Medidas experimentales indican que las secciones eficaces difieren de la de Rutherford cuando la energía del ion incidente es tal que su interacción con los átomos de la muestra no puede ser considerada meramente Coulombiana. En estos casos cuando se representa la sección eficaz frente a la energía del ión incidente, se observa que para determinados intervalos de energías se produce un aumento significativo de la sección eficaz. Esta sección eficaz aumentada se conoce como resonante o no-Rutherford y es la base de la técnica analítica llamada retrodispersión no-Rutherford (no-RBS).

En principio, la cinemática del choque entre un ión incidente a la energía de resonancia y el átomo del material analizado puede describirse, al igual que para la técnica de RBS, como una colisión elástica de esferas duras. Pero ahora la sección eficaz ya no es la Rutherford, si no que difiere de ella porque en su cálculo hay que considerar el apantallamiento parcial de los electrones que rodean a ambos núcleos, si la energía del ión incidente es baja, o la presencia de las fuerzas nucleares de corto alcance, si los iones inciden a altas energías.

El uso de la técnica de no-RBS permite disminuir considerablemente el límite de detección de elementos ligeros en matrices de elementos pesados. Además, la estrecha ventana de energía en la que se producen las resonancias hace que la medida de su curva de excitación se utilice para calcular perfiles de concentración de elementos ligeros con una alta resolución¹³², como puede observarse en la Figura 8.38.

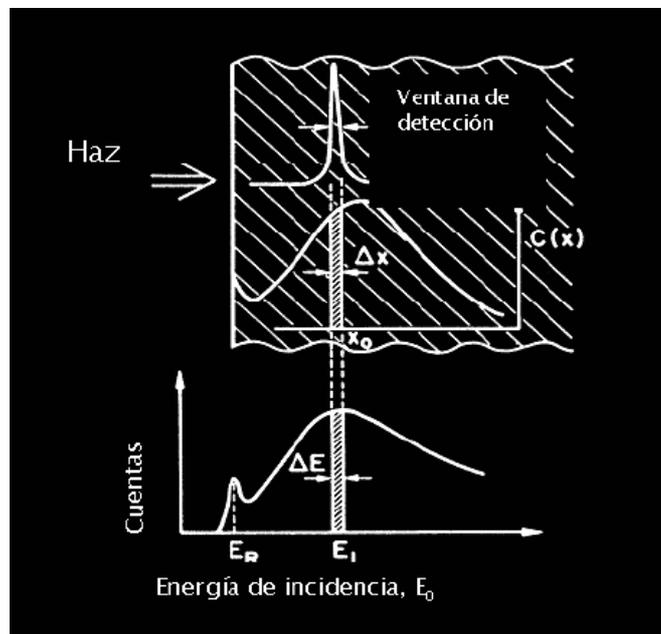


Figura 8.38. Empleo de resonancias para la determinación precisa de perfiles de concentración por la técnica no-RBS.

¹³² Andrzejewska E, Gonzalez-Arrabal R, Borsa D, and Boerma D O 2006 Nucl. Instr. Meth. B. 249 838.

(IV) Análisis mediante reacciones nucleares

El análisis mediante reacciones nucleares (NRA) consiste en la detección de los productos derivados de ciertas reacciones nucleares que tienen lugar cuando se incide sobre un material a determinadas energías con un haz de partículas, normalmente de protones, deuterio o alphas.

La ventaja de esta técnica con respecto a las dos anteriormente descritas consiste en que la energía del producto de la reacción suele ser mayor que la del haz incidente por lo que las partículas procedentes de la reacción nuclear aparecen fuera del fondo, en la región de altas energías del espectro (Figura 8.39). El hecho de que los picos de los espectros asociados a elementos ligeros estén fuera del fondo hace que esta técnica se utilice cuando se persigue conseguir una alta resolución en la detección de bajas concentraciones ($\sim 10^{13} \text{ cm}^{-2}$) de elementos ligeros en matrices de elementos pesados.

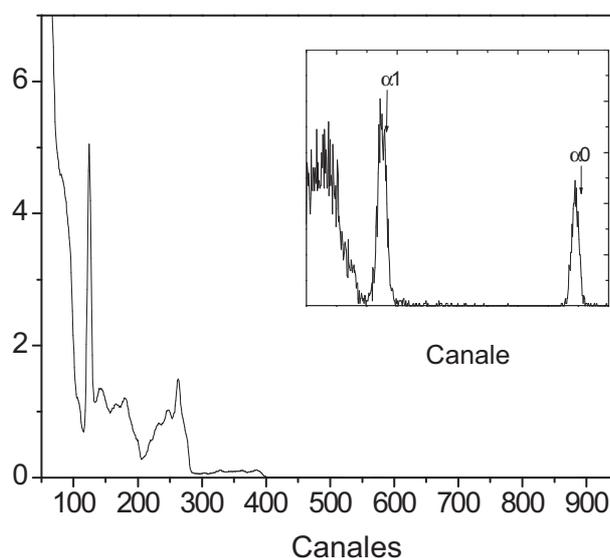


Figura 8.39. Espectro NRA típico tomado en una muestra de Cu_3N depositada sobre vidrio con un haz de deuterio a 1.8 MeV. El pico de la izquierda corresponde a las partículas de deuterio retrodispersadas por el Cu, d_{Cu} (canales 120 - 140). Los picos que se muestran en el zoom del recuadro de la esquina superior derecha (canales 550 y 950) corresponden a las partículas α generadas en la reacción nuclear $^{14}\text{N}(d,\alpha)^{12}\text{C}$: α_0 ($E=9.99 \text{ MeV}$) y α_1 ($E=6.89 \text{ MeV}$) ¹³³

A pesar de la potencialidad de la técnica para la detección de elementos ligeros, este método también presenta una serie de desventajas que han de considerarse a la hora de sopesar la rentabilidad del experimento y de llevar a cabo el mismo. Algunas de ellas son:

¹³³ N. Gordillo. Tesis de doctorado. Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, 2009.

- Las secciones eficaces suelen ser menores que las de RBS, por lo tanto, es necesario acumular bastante estadística para obtener una buena resolución.
- En una misma muestra se puede producir más de una reacción nuclear dando lugar a un solapamiento de picos en el espectro experimental, lo que dificulta la interpretación y el análisis. A veces, para evitar este tipo de efectos no deseados se utilizan láminas absorbentes que permiten separar los productos de las reacciones.
- En las reacciones nucleares es muy común la producción de neutrones, entre otros productos (especialmente cuando se utiliza un haz de deuterio), por lo que es necesario cumplir normas de seguridad nuclear muy restrictivas.
- En general, para la determinación de composiciones se requiere de un estándar en el que el contenido del elemento que interesa analizar esté muy bien determinado.

(V) Instrumentación

Para el análisis de materiales mediante técnicas de haces de iones se requiere la siguiente instrumentación: fuentes de iones, aceleradores de partículas, línea de haz (todo ello descritos en el capítulo 5.4 de esta memoria), campana de análisis y cadena electrónica, capaz de transportar la señal hasta el ordenador de análisis de datos.

(a) Línea de haz:

La línea que conduce el haz desde la salida del tubo de aceleración hasta la campana de análisis debe estar equipada con elementos focalizadores (lentes electrostáticas y palas mecánicas) y deflectores (electroimanes) del haz, una campana de Faraday, para llevar a cabo medidas de corriente del haz, y de un monitor del perfil del haz de iones.

(b) La campana de análisis y elementos de detección:

La campana de análisis, elaborada en acero, debe ser diseñada con varios puertos de acceso que permitan la colocación de varios detectores comerciales fijos y un detector móvil (barrera de Si, barrera de Si dopado con Ge o Li, NaI) para recolectar las partículas retrodispersadas y los productos de las reacciones nucleares que tienen lugar en la interacción ion-materia. El detector móvil se colocará sobre un anillo micrométrico que permita seleccionar el ángulo de manera que la geometría (haz-muestra-detector) sea la más adecuada para las necesidades de cada método de análisis. Además, delante del detector móvil se colocará una ruleta con diversos filtros para conseguir discriminar el paso de unas partículas frente a otras y rendijas con diferentes aperturas para poder variar el ángulo sólido del detector, según requiera cada experimento. Los detectores más usados suelen estar generalmente basados en semiconductores donde la pérdida de energía sufrida por la radiación ionizante se traduce en la formación de pares electrón-hueco, los cuales mediante la aplicación de

un campo eléctrico producen una corriente proporcional a la energía depositada. Por ello, también se requieren fuentes de alto voltaje para polarizar los detectores.

(c) Portamuestras y goniómetro:

La muestra objeto de análisis se coloca sobre un portamuestras, especialmente diseñado con un material que no se active con facilidad y que posea una buena conductividad térmica. El posicionamiento de la muestra respecto a la dirección de incidencia del haz se lleva a cabo mediante un goniómetro de tres ejes (Figura 8.40), montado sobre una mesa x-y, con cuatro posibles movimientos que permitan seleccionar cualquier punto del portamuestras.

En ocasiones y dependiendo del material a analizar, durante la interacción ion-materia se produce un número nada despreciable de electrones secundarios. Para evitar la influencia de estos electrones secundarios en la medida de corriente generalmente se suelen utilizar supresores de electrones que son fundamentalmente anillos polarizados con un voltaje negativo situados en zonas cercanas al portamuestras.

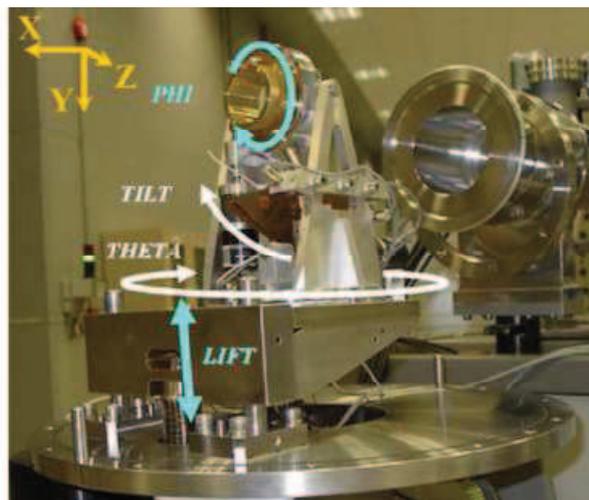


Figura 8.40. Goniómetro de cuatro ejes para análisis de materiales mediante técnicas de haces de iones.

(d) Componentes de vacío:

El análisis de materiales mediante técnicas de haces de iones generalmente se lleva a cabo en condiciones de vacío, por ello los siguientes instrumentos son necesarios para conseguir una presión en la cámara de análisis del orden de 10^{-6} mbar: elementos para conseguir el bombeo (bombas rotatorias y bombas turbomoleculares), medidores de presión de rango completo (*penning-pirani*) y un circuito de nitrógeno gas para el venteo de la cámara cuando este sea necesario.

(e) Cadena electrónica:

Se requiere de una cadena electrónica para llevar la señal medida desde el detector hasta el sistema multicanal de adquisición de espectros. Esta cadena consta de preamplificadores, amplificadores y convertidores analógico-digitales conectados al PC de adquisición de datos.

(f) Adquisición de datos:

Se suele llevar a cabo mediante programas comerciales ofertados por ciertas empresas (*High Voltage Engeneering*) aunque en algunos casos se requiere de programas específicos diseñados por expertos atendiendo a las demandas concretas del experimentador.

(VI) Grupos de investigación y bibliografía relacionados

- Gordillo N, González-Arrabal R, Martín-González M S, Olivares J, Rivera A, Briones F, Agulló-López F, and Boerma D O. J. Crystal Growth. V.310 p. 4362. 2008
- *Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis*. Tesmer J R, Nastasi M MRS. p. 158. 1995

8.4.6.3. Medida de la conductividad eléctrica *in beam*

Debido a que un reactor de fusión es en esencia una máquina electronuclear es de suma importancia evaluar el comportamiento de los aislantes eléctricos candidatos durante la operación de la máquina, ya que estos estarán sometidos a condiciones extremadamente hostiles (alta temperatura, radiación y bombardeo de partículas energéticas). Se sabe que cuando un aislante eléctrico se somete a un campo de radiación su conductividad eléctrica aumenta a través de diferentes manifestaciones como son:

- I. Conductividad inducida por radiación (RIC). El campo de radiación produce pares electrón-hueco en el volumen del sólido. Si éste se somete además a la acción de un campo eléctrico se genera una corriente eléctrica a través de él. Este aumento en la conductividad eléctrica del material desaparece cuando el campo de radiación no está presente.
- II. Degradación eléctrica inducida por radiación (RIED). En este caso, después de que el material ha estado sujeto a un campo de radiación a temperatura elevada y con un campo eléctrico aplicado resulta permanentemente dañado, de tal forma que incluso después de desaparecer el campo de radiación el material mantiene una conductividad eléctrica varios órdenes de magnitud superior a la que presentaba inicialmente.

- III. Degradación eléctrica superficial. Si bien en los dos casos anteriores el aumento en la conductividad eléctrica ocurre en el volumen del material, cuando un óxido está sujeto a excitación puramente electrónica o a un bombardeo con partículas se produce una pérdida severa de oxígeno en la superficie, lo que conlleva un enorme aumento de su conductividad eléctrica superficial.

Para llevar a cabo las medidas de conductividad eléctrica de los aislantes, los materiales se colocarán en un portamuestras incluido en el interior de un horno conectado a tierra. La temperatura de la muestra se medirá con un termopar situado en la superficie del horno, justo debajo de la muestra a irradiar. Las muestras tendrán depositados electrodos en ambas caras, uno de ellos con anillo de guarda y el opuesto actuará como electrodo común apoyado sobre el horno y por tanto conectado a tierra. Sobre el electrodo central y el anillo de guarda se colocarán alambres de tungsteno ejerciendo cierta presión para sujetar la muestra y para garantizar un buen contacto eléctrico. Se elige tungsteno, metal con un alto punto de fusión, para evitar cambios de presión durante el calentamiento de las muestras, ya sea por el horno o por el propio haz de partículas. Los contactos de tungsteno se conectan a su vez a cables de cobre y estos terminan finalmente en unos pasamuros de alto aislamiento eléctrico para conectar al exterior de la cámara. Fuera de la cámara de irradiación y conectado a los pasamuros se necesitará acoplar un cable coaxial de doble pantalla para enviar tanto las corrientes como los potenciales eléctricos necesarios para polarizar las muestras. Para la polarización se utilizarán fuentes de tensión estabilizadas y regulables. La conductividad de las muestras durante irradiación se evaluará a partir de la caída de tensión en las resistencias en serie con la muestra. Aplicando al anillo de guarda una tensión igual o diferente a la del electrodo central se podrá conocer qué componente de la conductividad corresponde al volumen y cual a la superficie. Al someterse a irradiación, la conductividad eléctrica de la muestra aumentará y el sistema experimental descrito permitirá medir la Conductividad Inducida por Radiación (RIC). También será posible calentar la muestra y medir tanto la conductividad eléctrica superficial como la volumétrica en función de la temperatura durante irradiación. Para realizar estos experimentos serán necesarios un computador y una tarjeta electrónica de toma de datos y control situados en la sala de control (encargados del control y la medida de la intensidad de haz, temperatura y conductividad eléctrica).

8.4.6.4. Medida de las propiedades ópticas *in beam*

El sistema que se describe permitirá la medida tanto de la Absorción Óptica (AO) como de la radioluminiscencia (RL) durante irradiación en el acelerador.

La luz emitida por una lámpara de Xe se separará en sus diferentes componentes empleando un monocromador para realizar espectros de absorción. El monocromador se moverá paso a paso gracias a un motor controlado por ordenador desde la sala de control. La luz, fragmentada mediante un "troceador" (*chopper*), pasará al interior de la cámara de irradiación a través de una de las ventanas de cuarzo alcanzando la muestra. Durante la irradiación se producirán defectos puntuales que absorberán luz de tal forma que será posible evaluar la producción de daño en la muestra a través de medidas de absorción óptica. También será posible realizar medidas de aniquilación térmica (*annealing*) de defectos *in situ* (en vacío y en la línea del acelerador).

Para la realización de medidas de radioluminiscencia, el monocromador se desplazará dentro del eje óptico, de forma remota, desde la sala de control. Un segundo *chopper* fragmentará la luz emitida por la muestra al ser irradiada para separarla de la señal de fondo generada por la radiación. Mientras, la muestra se someterá a radiación generándose en ella defectos puntuales. Algunos de estos defectos darán lugar a la emisión de luz (radioluminiscencia) de tal forma que será posible evaluar los procesos de daño por radiación en función de la temperatura de irradiación, tasa de dosis y dosis.

El haz de iones y el eje óptico formarán 90 grados cortándose dentro de la cámara de irradiación en la posición de localización de la muestra. La cámara de irradiación estará provista de un horno eléctrico y un colimador de haz para realizar las medidas a temperatura y flujo controlados. La cámara contará además con un par de ventanas ópticas y de vacío fabricadas en cuarzo y colocadas en el eje óptico para permitir el paso de luz UV, visible e IR.

Fuera de la cámara de irradiación se necesitarán los siguientes elementos:

1. Una lámpara de Xe de UV de alta intensidad (1000 W) con el necesario sistema de arranque y fuente.
2. Un monocromador para las medidas de absorción óptica (monocromador para la lámpara).
3. Un *chopper* rotativo para separar la luz de la lámpara del fondo generado por la radiación.
4. Lentes ópticas para concentrar la luz en la muestra.
5. Un segundo *chopper* para separar la señal de radioluminiscencia del fondo de radiación.
6. Un segundo monocromador para las medidas de RL.
7. Un fotomultiplicador para convertir la intensidad de luz a diferentes longitudes de onda en señal eléctrica.
8. Un motor paso a paso (y también los drivers asociados y fuente de corriente) para mover el monocromador de la lámpara.
9. Un motor paso a paso (y también los drivers asociados y fuente de corriente) para mover el monocromador de RL.
10. Un motor paso a paso para introducir o sacar del eje óptico el monocromador de RL.
11. Un computador, una tarjeta de toma de datos y de control localizados en la sala de control. Asimismo, deberá desarrollarse un programa informático especial con este fin.

Nota: Todos los sistemas electrónicos situados alrededor de la cámara de irradiación (*drivers* para los motores paso a paso, fuentes de alimentación,

preamplificadores, etc.) tendrán que estar convenientemente blindados contra la radiación para evitar el daño inducido por ésta en los componentes más sensibles.

8.4.6.5. Propiedades de difusión de especies iónicas durante irradiación

La comprensión de los fenómenos de transporte a través de los materiales que configuran el reactor y de los parámetros de inventario del hidrógeno y sus isótopos es un asunto relevante en términos de seguridad, reproducibilidad y generación de combustible^{134,135}. Entre otros, la difusión y permeación de tritio en materiales estructurales candidatos para la cámara del reactor es un problema de envergadura que promueve la investigación en recubrimientos que reduzcan su transporte.

Actualmente, numerosos grupos de investigación concentran esfuerzos en encontrar materiales de referencia (SiC, alúmina, etc.) como recubrimiento de componentes estructurales en el concepto de manto refrigerado por Pb-Li¹³⁶.

Estudios recientes en aceros ODS¹³⁷ demuestran el incremento de la solubilidad de los isótopos del hidrógeno condicionado por su especial microestructura: las partículas de óxido de itrio dispersas favorecen el atrapamiento dificultando el transporte del hidrógeno. Estos resultados aconsejan continuar la investigación de aleaciones metálicas reforzadas con óxidos dispersos que podrían presentar ventajas adicionales como materiales poco permeables al tritio, además de sus mejoradas propiedades mecánicas.

Contando con la iniciativa y probada experiencia de grupos de tecnología de fusión españoles y aprovechando las instalaciones que se preparan en la Instalación *TechnoFusión*, se ha planteado la posibilidad de diseñar una cámara de experimentos de transporte de hidrógeno y deuterio durante irradiación y a temperaturas elevadas. Esta cámara constaría de un dispositivo que alojaría un disco del material expuesto a una diferencia de presión entre sus dos caras: en una de las cavidades se insertaría gas a cierta presión, realizándose la lectura de la presión del gas de permeación en la cavidad contraria de la muestra, en la que existe vacío previo. La estanqueidad se garantiza comprimiendo el disco mediante dos anillos de oro y bombeando en una cámara secundaria el gas que pase por esa interfase. La imagen de un experimento de características similares se reproduce en la Figura 8.41. Una de las superficies del material se podría alterar o implantar con los iones que provienen de una o varias de las líneas de aceleración con las que estará dotada el Área de Irradiación de Materiales de *TechnoFusión*. La importancia de realizar estudios en condiciones equivalentes a las de operación en los futuros reactores impulsa la complicación del dispositivo de medida añadiendo el calentamiento adicional (600 – 1.000 °C) de la muestra instalada sobre un horno de resistencias.

¹³⁴ J. Konys, A. Aiello, G. Benamati y L. Giancarli. Status of tritium permeation barrier development in the EU. *Fus. Sci. Tech.*, **47**, 2005, 844-850.

¹³⁵ G. Benamati, E. Serra y C.H. Wu. Hydrogen and deuterium transport and inventory parameters through W and W-alloys for fusion reactor applications. *J.Nucl.Mater.*, **283-287**, 2000, 1033-1037.

¹³⁶ G. Benamati, A. Donato, A. Solina, R. Valentini y S. Lanza. Experimental studies on hydrogen diffusion and trapping in martensitic and austenitic stainless for fusion application. *J. Nucl. Mater.*, **212-215**, 1994, 1401-1405.

¹³⁷ G.A. Esteban, A. Pena, F. Legarda y R. Lindau. Hydrogen transport and trapping in ODS-Eurofer. *Fus. Eng. Des.*, **82**, 2007, 2634-2640.

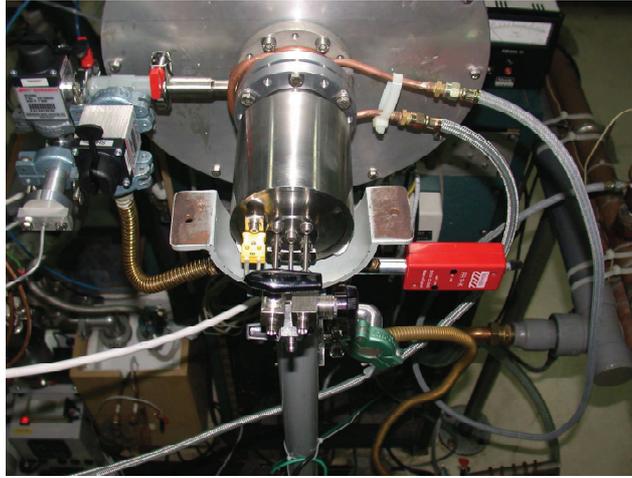


Figura 8.41. Imagen de un dispositivo experimental para ensayos de permeación de hidrógeno en materiales con aplicaciones en fusión sometidos a radiación ionizante.

8.4.7. Métodos no destructivos de caracterización de componentes o uniones

8.4.7.1. Termografía Fototérmica

Esta técnica de caracterización se basa en el estudio de la propagación de una onda térmica en el interior del componente en examen al estimular externamente con una onda térmica sinusoidal generada por un dispositivo de infrarrojos^{138, 139}. Un software específico recoge la respuesta de la muestra. El desfase calculado depende de la difusividad térmica a lo largo del camino seguido por la onda caliente y, por tanto, de la presencia de fisuras en el componente.

8.4.7.2. Ultrasonidos

A medida que una onda de ultrasonidos viaja por un material, ésta se modifica por la naturaleza del material en sí, pero también por la presencia de defectos^{140, 141}. En el caso particular de la interfase entre dos materiales, por ejemplo un recubrimiento de CFC sobre Cu, parte de las ondas son reflejadas y el resto transmitidas. El sonido de retorno al transductor como un eco se muestra en una pantalla y se caracteriza por la

¹³⁸ D. Wu, Th. Zweschper, A. Salerno, G. Busse, Lock-in Thermography for Nondestructive Evaluation of Aerospace Structures, vol. 3, no. 9, NDT.net, 1998.

¹³⁹ F. Escourbiac, S. Constans, X. Courtois, A. Durocher. "Application of lock-in thermography non destructive technique to CFC armoured plasma facing components", Journal of Nuclear Materials, 367–370 (2007) 1492–1496.

¹⁴⁰ A. Durocher, J. Schlosser, J.J. Cordier and G. Agarici, "Quality control of plasma facing components for Tore Supra", Fusion Engineering and Design, 66–68 (2003), 305.

¹⁴¹ M. Merola, M. Akiba, V. Barabash y I. Mazul, "Overview on fabrication and joining of plasma facing and high heat flux materials for ITER", Journal of Nuclear Materials 307–311 (2002) 1524–1532.

amplitud del pulso y el tiempo de retorno. Los defectos localizados en el volumen del material reflejan el sonido al transductor. Si éstos se localizaran en la unión o interfase, la reflexión se vuelve más intensa. Por otra parte, las atenuaciones indicarían la desunión o el incremento de defectos (poros, huecos) en la interfase. Una eficaz propagación de la onda de ultrasonidos desde el transductor hasta la unión se logra utilizando agua como medio de acoplamiento acústico.

8.4.8. Laboratorio auxiliar de preparación de muestras

El estudio de los materiales a través de las distintas técnicas de caracterización con las que contará el Área ATC de *TechnoFusión*, así como el Área de Producción y Procesado de Materiales o el Área de Interacción Plasma-Pared va a requerir de la existencia de un Laboratorio auxiliar de preparación de muestras. Este Laboratorio, de uso común para todas las Áreas experimentales del Centro, habrá de contar, entre otros, con el siguiente equipamiento:

- *Equipos de corte*: cortadoras de precisión (automáticas y manuales).
- *Equipos de pulido*: embutidora, máquina para pulido metalográfico, desbastadora para planoparalelismo.
- *Equipos para preparación de muestras para TEM*: cortadora de disco por ultrasonidos, cortadora *disc punch* para materiales dúctiles, instrumento de pre-adelgazamiento de discos TEM, *Dimple grinder*, adelgazador iónico de precisión, equipo de pulido electrolítico, FIB, limpiador de plasma, etc.
- *Equipos para preparación de muestras para APT*: FIB
- *Equipos de metrología y estudio de superficies*: rugosímetro, perfilómetro, etc.
- *Equipos complementarios*: molinos y mezcladores, microscopio óptico metalográfico, evaporadora de metales, balanzas analíticas, picnómetros, equipo de abrasión por chorro de arena, etc.

8.5. Capacidad experimental

En base a las ideas anteriores y a la serie de experimentos tipo mencionados anteriormente en el apartado 8.2 de este informe, se han identificado los experimentos básicos que deberían poder efectuarse en las dependencias y con las técnicas y equipos del Área ATC de *TechnoFusión*. La realización de éstos permitirá la caracterización completa del deterioro sufrido por los materiales estructurales y funcionales, e incluso componentes o piezas terminadas de relativa complejidad, en condiciones similares a las un reactor de fusión tipo ITER/DEMO. Con las conclusiones derivadas de estos experimentos se podrá concluir la operatividad de

dichos materiales bajo la influencia de radiación neutrónica e ionizante, en contacto con plasmas de fusión, inmersos en una corriente de metal líquido, etc.

Con el equipamiento aconsejado, el Área ATC tendrá capacidad para realizar los principales experimentos básicos que se resumen a continuación:

8.5.1. Ensayos mecánicos en material modificado

Se abordará el estudio del comportamiento mecánico del material ya irradiado. Estos ensayos se efectuarán sobre probetas miniatura localizadas en la sala de irradiación del Área AIM de *TechnoFusión* o después de su desactivación.

Se realizarán:

- Ensayos de tracción.
- Ensayos de fatiga.
- Ensayos de fluencia térmica.
- Ensayos de fluencia-fatiga.
- Ensayos de flexión.
- Determinación de la dureza y tenacidad de fractura en condiciones ambientales mediante métodos de impacto (SSM-ABI, *small punch*) y nanoindentación.
- Nanoindentación a alta temperatura (por encima de 800 °C).

8.5.2. Ensayos mecánicos *in-beam*

Estos ensayos se refieren al estudio del comportamiento mecánico de los materiales durante irradiación. Tales ensayos se efectuarán en probetas miniatura localizadas en la línea de los aceleradores del Área AIM de *TechnoFusión*. En concreto, se realizarán:

- Ensayos de fatiga.
- Ensayos de fluencia térmica (detección mediante extensometría de no-contacto o láser).
- Ensayos de fluencia-fatiga:
 - a) en función de la temperatura (hasta 850 -1.000 °C)
 - b) en función de la atmósfera

8.5.3. Cualificación de nuevos materiales y componentes

Estos ensayos servirán para obtener la certificación de la idoneidad de aleaciones y composiciones en proceso de desarrollo. Se llevarán a cabo:

- Ensayos de tracción.
- Ensayos de fatiga.
- Ensayos de fluencia térmica.
- Ensayos de fluencia-fatiga.
- Ensayos de adhesión de revestimientos.
- Determinación de dureza y tenacidad de fractura.
- Resistencia de uniones aleación metálica/CFC (mediante cargas de calor suministradas con láser o *e-beam*).

8.5.4. Caracterización composicional y estructural

Se llevará a cabo el estudio de las modificaciones en la microestructura y la composición de los materiales y componentes sometidos a modificaciones en condiciones de fusión (irradiación con iones, en contacto con metal líquido o plasmas, etc.). Se utilizarán distintas técnicas de caracterización tales como:

a. Técnicas in situ

- Perfil de implantación o difusión de iones ligeros, con técnicas de análisis con iones (NRA, RBS, PIXE, etc.).
- Erosión y redeposición en materiales y componentes en su interacción con plasmas, mediante interferometría láser (misma filosofía y equipo extensometría de no contacto).

b. SIMS

- Determinación química cualitativa y cuantitativa de constituyentes en:
 - materiales metálicos (puros, aleaciones, desde el Li hasta el W).
 - materiales cerámicos (óxidos aislantes, carburos, etc.).
 - materiales compuestos (aceros ODS, SiCf/SiC).
 - material en volumen y en capas finas (revestimientos de materiales estructurales),

- Perfil en profundidad de iones implantados (incluidos H, D y He).
- Difusión de H, D, He, Li u O en matrices de interés en fusión mediante marcadores isotópicos.
- Determinación de relaciones isotópicas (incluidas H/D).
- Imagen 3D de la distribución de aleantes, impurezas, iones implantados, etc.
- Corrosión de materiales en lazo de metal líquido.

c. APT

- Composición química a escala atómica.
- Defectos inducidos por la segregación de impurezas y su efecto en el comportamiento mecánico de aleaciones metálicas.
- Heterogeneidades en la composición química de material irradiado.

d. SEM y TEM

Del material irradiado y no irradiado:

- Composición elemental.
- Estructura local/cristalina.
- Estudio de defectos (visualización de precipitados, clusters, agregados, incompatibilidades químicas inducidas por radiación).

In situ en función de la temperatura:

- Ensayos micromecánicos *in situ*.
- Propagación de microfisuras.
- EELS.

e. DRX

- Identificación de fases cristalinas.
- Estudio de la evolución cristalina en función de la temperatura en materiales de fabricación en *TechnoFusión*, en revestimientos y capas finas en ángulo rasante.
- Identificación de texturas.

- Cálculo de tensiones y deformaciones residuales.

f. FIB, dual

- Preparación de láminas para su observación con TEM (elección de la zona de interés).
- Preparación de puntas para el análisis por tomografía con sonda atómica.
- Creación de microfisuras y estudio de mecanismos de propagación.
- Ensayos mecánicos *in situ* (compresión sobre micropilares, nanotracción, flexión en micropuentes, nanoindentación, etc.).

8.5.5. Caracterización física del daño por irradiación

Se llevarán a cabo los siguientes estudios de las propiedades físicas de materiales. Para la mayoría de ellos se requerirá hacer un seguimiento de la evolución de la propiedad durante irradiación, por lo que el experimento se situará en línea con los aceleradores de iones de la instalación del Área de Irradiación de Materiales. La versatilidad de las técnicas abarcará el estudio de materiales metálicos, cerámicos y materiales compuestos, así como de componentes tecnológicos.

- Caracterización óptica *in-beam* (radioluminiscencia, absorción óptica).
- Medida de la conductividad *in-beam* a temperatura variable.
- Medida de resistividad bajo radiación de materiales con interés en fusión. Se realizarán medidas de resistividad eléctrica a baja temperatura para muestras con espesores submilimétricos.
- Modificaciones de las propiedades dieléctricas de materiales aislantes durante irradiación. Medidas de la permitividad y tangente de pérdidas en función de la temperatura y la frecuencia.
- Estudio de propiedades de transporte y difusión (difusividad, absorción, desorción, permeabilidad, solubilidad) de gases de elementos ligeros en presencia de radiación. A temperaturas comparables a las de operación del material, se efectuarán medidas de absorción, desorción y permeación inducidas por radiación en materiales estructurales y funcionales (SiC, alúmina, etc.).

8.5.6. Métodos no destructivos de caracterización de componentes o uniones

Se tratará de ensayos de termografía fototérmica, ultrasonidos, microtomografía y microradiografía.

8.6. *Requerimientos de espacios físicos, instalaciones y seguridad*

Este apartado, referente a los volúmenes requeridos y seguridad de la instalación, se cubrirá en el futuro en virtud del estudio encargado a una empresa de ingeniería a la cual se le ha encargado la realización en detalle de las especificaciones funcionales de los equipos e instalaciones auxiliares por Áreas de experimentación.