

Università degli Studi di Padova

Dipartimento di Ingegneria Industriale DII

## Corso di Laurea magistrale in Ingegneria dei Materiali

#### TARGET CERAMICI POROSI PER LA PRODUZIONE DI FASCI RADIOATTIVI PER FISICA E MEDICINA NUCLEARE.

POROUS CERAMIC TARGET FOR THE PRODUCTION OF RADIOACTIVE BEAMS FOR NUCLEAR PHISICS AND MEDICINE.

Laureando

Relatore

Federico Gobbo D'incà Prof. Paolo Colombo

Correlatori

Dott. Alberto Andrighetto Dott. Stefano Corradetti Dott.ssa Giorgia Franchin 2\_\_\_\_\_

Like all good fruit, the balance of life is in the ripe and ruin. Alt-J. 

# Indice

1	Progetti SPES e ISOLPHARM					
	1.1	Introd	luzione	3		
	1.2	Il prog	getto SPES	5		
		1.2.1	Produzione di fasci ionici radioattivi (RIBs)	$\overline{7}$		
		1.2.2	Acceleratore primario	8		
		1.2.3	Il target di produzione, il sistema di estrazione e di io-			
			nizzazione	9		
		1.2.4	Separatori magnetici e post acceleratore	14		
		1.2.5	Front-end (FE) $\ldots$	15		
	1.3	Proge	tto ISOLPHARM per la produzione di radiofarmaci	17		
		1.3.1	Metodo di produzione	17		
		1.3.2	Vantaggi del metodo	18		
		1.3.3	Radioisotopi ottenibili di interesse clinico	19		
	1.4	Applie	cazioni dei fasci di ioni radioattivi (RIBs)	21		
		1.4.1	Fisica nucleare	21		
		1.4.2	Astrofisica nucleare	23		
		1.4.3	Fisica dello stato solido	23		
		1.4.4	Medicina Nucleare	24		
<b>2</b>	Il target ISOL					
	2.1	La pro	oduzione di isotopi in un target ISOL	27		
	2.2	Il rilas	scio di isotopi da un target	30		
		2.2.1	Diffusione	33		
		2.2.2	Effusione	35		
		2.2.3	Effetto combinato di effusione e diffusione	36		
	2.3	Propr	ietà del target ISOL ideale.	37		
		2.3.1	Proprietà chimiche	37		
		2.3.2	Temperatura limite e altre proprietà termiche	38		
		2.3.3	Dimensioni dei grani	40		
		2.3.4	Porosità	40		
		2.3.5	Proprietà meccaniche	42		
		2.3.6	Proprietà geometriche	43		

3	Materiali per il target SPES					
	3.1	Introduzione	45			
	3.2	Carburi	48			
		3.2.1 Carburo di uranio $UC_x$	50			
		3.2.2 Carburo di silicio SiC	57			
	3.3	Germaniuro di zirconio come nuovo materiale non fissile	61			
	3.4	Conclusioni	63			
4	Germaniuro di Zirconio					
	4.1	Introduzione	65			
	4.2	Preparazione dischi 13mm di ZrGe	65			
		4.2.1 Sistema di riscaldamento	67			
	4.3	Trattamenti termici	70			
		4.3.1 Trattamento a 1200 °C per ottenere polveri di GeZr	72			
		4.3.2 Trattamento a 1200 °C	73			
		4.3.3 Trattamento a 1500 °C	74			
		4.3.4 Trattamento a 1700 °C	75			
		4.3.5 Trattamento a 1900 °C	75			
		4.3.6 Picnometro	78			
	4.4	<i>Life Test</i>	79			
		4.4.1 Perdita in peso dei dischi.	80			
		4.4.2 SEM $e$ EDS	81			
	4.5	Test preliminari del rilascio di Rame	88			
	4.6	Conclusioni	91			
<b>5</b>	Target in SiC ottenuti mediante AM93					
	5.1	Produzione del target	96			
		5.1.1 Modello 3d del target	96			
		5.1.2 Preparazione dell'inchiostro	99			
	5.2	Conclusioni	113			
6	Con	clusioni e prospettive del progetto	115			
Bibliography 122						

#### Sommario

Lo scopo di questa tesi è stato quello di sviluppare materiali *target* refrattari porosi caratterizzati da un'elevata efficienza di rilascio degli isotopi prodotti per il progetto SPES, il quale mira a produrre fascio ionici radioattivi utili per molte applicazioni in diversi rami della scienza, *in primis* in fisica e medicina nucleare.

Nel dettaglio saranno discussi due materiali: il germaniuro di zirconio e il carburo di silicio.

Per quanto riguarda lo studio sul germaniuro di zirconio si è portato avanti il lavoro svolto in precedenza nella tesi[1], andando a modificare il metodo di ottenimento dei dischi al fine di ottimizzare le proprietà del materiale *target*.

Per ottenere invece i *target* in carburo di silicio si è utilizzata la tecnica di *additive manufacturing* che permette di controllare la macroporosità del disco finali, questo portando ad un'ulteriore ottimizzazione delle proprietà di rilascio. Infine i materiali ottenuti sono stati caratterizzati mediante diversi metodi, tra i principali: SEM, EDS e XRD.

La maggior parte del lavoro è stato svolto presso l'Istituto Nazionale di Fisica Nucleare (INFN), nei Laboratori Nazionali di Legnaro (LNL), in cui si è lavorato principalmente sul germaniuro di zirconio; mentre un'altra parte consistente, inerente principalmente alla carburo di silicio, è stata svolta presso i laboratori del Dipartimento di Ingegneria Industriale dell'Università degli Studi di Padova.

## Introduzione

Il concetto di atomo, inteso come particella indivisibile che compone tutta la materia che ci circonda, ha origini antichissime. Già nell'antica Grecia, attraverso il filosofo Democrito, cofondatore, insieme al suo maestro, dell'atomismo, si parlava di atomo inteso come elemento originario e fondamentale dell'universo, la cui caratteristica principale era l'indivisibilità. Non a caso infatti l'etimologia della parola atomo deriva dal greco e significa per l'appunto indivisibile, impossibile da tagliare. Risulta facile comprendere perché molti studiosi considerano Democrito il "padre della fisica", e più in particolare, quella intimamente legata all'atomo, quindi al suo nucleo, che oggi definiamo fisica atomica e nucleare. Negli anni questo ipotetico atomo ha assunto diverse forme, ma quattro sono state le scoperte fondamentali che hanno portato alla concezione che ne abbiamo oggigiorno, avvenute negli anni 1860, 1911, 1919 e 1932; esse coincidono rispettivamente con la scoperta dell'elettrone da parte di Sir William Crookes<sup>[2]</sup>, la scoperta del nucleo e del protone entrambe da parte di Rutherford[2][3], ed infine la scoperta del neutrone da parte di Chadwick[4]. Sono state proprio queste quattro scoperte preliminari, e il continuo studio negli anni a seguire, che hanno portato allo sviluppo, sia quantitativo che di sofisticazione, delle applicazioni derivanti da questa branca della fisica.  $\mathbf{E}$ stata però l'invenzione di una serie di acceleratori nucleari, primo tra tutti il ciclotrone di Lawrence<sup>[5]</sup>, il cui proposito era ritenuto imprescindibile già da Rutherford nel 1927[6], all'epoca presidente della Royal Society, la chiave che ha permesso il prospettarsi di tutta una nuova classe di applicazioni, oltre che di una più profonda comprensione dei fenomeni nucleari. E' stato proprio nel ventesimo secolo, in un contesto storicamente problematico seppur favorevole per uno sviluppo scientifico e tecnologico, in particolare riferendosi alla seconda guerra mondiale e alla guerra fredda, che si sono poste le basi della moderna fisica nucleare. Uno degli aspetti sicuramente più interessanti di questa branca della fisica, e di cui l'Europa è una dei maggiori protagonisti, è l'esplorazione dei confini della natura per produrre materia mai osservata prima in laboratorio, definita con l'aggettivo esotica, tramite produzione di fasci radioattivi (RIBs).

E' proprio in Europa che negli ultimi anni si sono sviluppate molte *facilities* ISOL di seconda generazione, e in cui è possibile inserire con certezza anche il progetto SPES (*Selective Production of Exotic Species*) dei Laboratori Nazionali di Fisica Nucleare, il cui scopo è quello di produrre fasci ionici radioattivi (RIBs) per applicazioni in diversi campi della scienza. La *facility* fornirà agli utenti sia nuclei del tipo *proton-rich* che *neutron-rich* in un intervallo di massa 80-160 amu) utili in molti campi della ricerca. La generazione degli isotopi avviene mediante reazioni nucleari all'interno di un bersaglio opportunamente progettato che collide col fascio primario fornito da un acceleratore. I prodotti di reazione vengono successivamente estratti dal target mediante diffusione favorita dalle alte temperature di esercizio (superiore anche ai 2000 °C) e infine separati mediante opportune strumentazioni. Dato che il sistema *target* rappresenta il cuore dell'intero progetto è fondamentale determinare le sue caratteristiche al fine si capire quali isotopi verranno prodotti e con quale efficienza.

E' proprio lo sviluppo e la caratterizzazioni di nuovi materiali *target* che possano soddisfare le richieste della *facility* l'argomento di questa tesi. Nel capitolo 1 verrà data una panoramica del progetto SPES e ISOLPHARM; nel capitolo 2 vengono presentate le caratteristiche generali di un *target* ISOL; nel capitolo 3 verranno descritti alcuni materiali da utilizzare per il progetto SPES; nel capitolo 4 si parlerà in dettaglio il lavoro svolto per ottenere, ottimizzare e caratterizzare il *target* in germaniuro di zirconio con un'analisi preliminare del rilascio di rame; nel capitolo 5 verrà esposto in particolare l'ottimizzazione dell'inchiostro utilizzato nella tecnica di *additive manufacturing* per ottenere le diverse strutture tridimensionali di carburo di silicio; e infine verranno tratte le conclusioni sul lavoro svolto e si descriverà brevemente quali sono le prospettive future per quanto riguarda, sia l'intero progetto SPES, che più nel dettaglio quelle maggiormente inerenti a questa tesi.

# Capitolo 1

# Progetti SPES e ISOLPHARM

### 1.1 Introduzione

Il nucleo atomico contiene la maggior parte della massa dell'atomo (all'incirca il 99%). Esso è costituito da protoni, particelle con carica elettrica positiva, e neutroni, particelle con carica elettrica netta pari a zero. Entrambi possiedono una massa a riposo simile di  $1, 67 \cdot 10^{-27} Kg$ , il cui valore è di circa 1800 volte rispetto alla massa dell'elettrone. Essi sono legati assieme, formando così il nucleo atomico, mediante l'interazione nucleare forte, una delle quattro interazioni fondamentali conosciute, la cui particella mediatrice è il pione. Lo studio di tali particelle al livello di energia della forza nucleare forte porta a considerarle come due stati opposti di isospin della stessa particella, chiamata Nucleone. Tale forza, che come possiamo intuire già dal nome, è di elevata intensità; essa però si manifesta con efficacia solamente a grandezze inferiori alle dimensioni nucleari e va a bilanciare la repulsione elettrostatica determinata dai protoni carichi positivamente. Essendo poi di elevata intensità vincola fortemente i nucleoni tra loro richiedendo quindi un'elevata energia per la loro scissione

Il rapporto tra numero di protoni (Z) e di neutroni (N) è il principale fattore che determina la la stabilità del nucleo. Come possiamo vedere nella carta dei nuclidi (Figura 1.1), in cui nell'asse delle ascisse compaiono il numero di neutroni mentre nell'asse delle ordinate il numero di protoni, possiamo distinguere una zona detta "valle di stabilità"[7], definita dai quadrati di colore nero, e che rappresenta per l'appunto i nuclei stabili. Per Z bassi, la condizione di stabilità è per N=Z, questo perché l'interazione tra protone e neutrone piuttosto che tra due neutroni o due protoni è leggermente maggiore. Quando però il numero di massa A, il cui valore è uguale alla somma di tutti i nucleoni, risulta maggiore di 40, la curva di stabilità diverge dalla linearità. Questo può essere imputato alla forza coulombiana, che tende a far spostare la stabilità per nuclei aventi un numero di neutroni maggiori, detti nuclei *neutron-rich*. Intuitivamente la cosa è piuttosto ovvia dato che i neutroni, essendo privi di carica, non portano



Figura 1.1: Carta dei nuclidi

nessun contributo alla forza coulombiana. Per numeri di massa molto elevati, e quindi per raggi atomici anch'essi molto elevati, la forza nucleare forte perde la sua efficacia, il che permette alla forza repulsiva coulombiana di prevalere. Per Z molto elevati si ha la zona dei nuclei superpesanti (SHE, super Heavy *Elements*), nuclei ottenibili solamente artificialmente o comunque presenti in piccolissime quantità in natura. E' proprio in tale zona che a livello teorico si prevede l'esistenza di una ulteriore zona di stabilità, chiamata anche "isola di stablità". In tale zona infatti si teorizza che il nucleo per mezzo di una particolare conformazione potrebbe ritornare ad essere nuovamente stabile[8]. Nuclei aventi un rapporto protoni/neutroni sfavorevole, o in altre parole in cui forza nucleare forte non bilancia la repulsione elettrostatica, sono soggetti al fenomeno fisico detto decadimento radioattivo. Tale fenomeno consiste in un insieme di processi fisico-nucleari attraverso i quali alcuni nuclei atomici instabili o radioattivi (radionuclidi) decadono (trasmutano) in un certo lasso di tempo detto tempo di decadimento, in nuclei di energia inferiore raggiungendo uno stato di maggiore stabilità emettendo radiazioni ionizzanti in accordo ai principi di conservazione della massa/energia e della quantità di moto. E' possibile dividere questi radionuclidi in due grandi categorie, i proton-rich, cioè quelli in cui si ha un deficit di neutroni, e i *neutron- rich* caratterizzati invece da un eccesso di neutroni. Osservando sempre la carta dei nuclidi, oltre alle zone già citate, si ha lapresenza di una zona detta "terra incognita", che consiste per la maggior parte di radionuclidi neutron-rich.

E' proprio allo scopo di produrre e caratterizzare tale zona che diventa necessaria la costruzione di sistemi di acceleratori e attrezzature, dette *facilities*, capaci di garantire fasci ionici (RIBs, *Radioactive Ion Beams*) di elevata purezza, intensità ed energia. La tecnica maggiormente utilizzata è la cosiddetta tecnica ISOL, acronimo di *Isotope Separation On-Line*.

E' possibile suddividere l'intero processo in 4 sotto-processi che prevedono: l'acceleratore primario o *driver*, il complesso *target* cioè il sistema di estrazione e ionizzazione, il complesso di separazione e *charge breeding(beam manipulation)* ed infine la post accelerazione.

Analizzando più in dettaglio tale sistema possiamo schematizzare le sue fasi quanto segue: inizialmente un fascio di particelle, proveniente dall'acceleratore primario esterno, e avente una determinata energia, viene fatto collidere su un *target* che il più delle volte è costituito da materiale fissile, come ad esempio carburo di uranio[9], carburo di torio e ossidi[10]; attraverso tale collisione si generano una serie di reazioni nucleari che portano alla formazione di radioisotopi che per diffusione ed effusione fuoriescono dal target. Una volta fuoriusciti dal target essi vengono ionizzati ed elettrostaticamente accelerati tramite differenza di potenziale. Questo primo stadio di accelerazione avviene nel *front* end che ha l'ulteriore funzione di raccogliere gli ioni e inviarli a dei separatori isobari che permettono la purificazione del fascio, cioè, in altre parole, di isolare lo ione desiderato. Una seconda fase di accelerazione è necessaria per ottenere un fascio avente l'energia richiesta dall'esperimento che si vuole condurre.

La domanda di intensità, purezza, affidabilità e disponibilità di isotopi a vita breve lontana dalla stabilità è costantemente alta e considerevolmente superiore all'offerta. E' proprio questa continua domanda che ha spinto la costruzione di nuove *facilities* in tutto il mondo, e di cui L'Europa è una dei principali protagonisti attraverso il progetto EURISOL. Tra la *facilities* pincipali possiamo citare ARIEL-TRIUMF (Canada)[11], HIEISOLDE-CERN (Switzerland)[12], SPIRAL 2-GANIL (France)[13], RISP-IBS (Korea). E' proprio in tale direzione che sono orientati anche i Laboratori Nazionali di Legnaro, nei quali è prevista la costruzione di una *facility* ISOL per la produzione di fasci di ioni esotici: il progetto SPES (*Selective Production of Exotic Species*).

#### 1.2 Il progetto SPES

Lo scopo principale di tale progetto è quello di fornire fasci di nuclei *neutronrich* ad elevata purezza per scopi quali la fisica nucleare, la medicina nucleare, in particolare per la produzione di radiofarmaci, la biologia e la scienza dei materiali.

Più in generale comunque gli scopi che si prefigge il progetto SPES possono essere divisi in tre grandi filoni, da una parte uno studio d'avanguardia nel campo della fisica nucleare, la sintesi di radiofarmaci e come ultimo creare un centro di ricerca interdisciplinare, sfruttando per i tre campi il fascio primario proveniente dal ciclotrone. E' possibile suddividere lo sviluppo di tale progetto in 4 fasi:

- SPES- $\alpha$ : il ciclotrone e il *target* ISOL. Si tratta del cuore del progetto e consiste nella messa in opera di un ciclotrone ad elevate prestazioni con alte correnti in uscita ( $\approx 0.7[mA]$ ) e ad alta energia (fino a 70 [MeV]), oltre che ovviamente all'infrastruttura e alle aree sperimentali a lui interconnesse. Il ciclotrone sarà provvisto di due uscite, che permetteranno di lavorare contemporaneamente per il raggiungimento dei due obbiettivi. Da una parte lo studio nel campo della fisica nucleare "pura" e dall'altra studi interdisciplinare sulle possibili applicazione, prima tra tutte la produzione di radiofarmaci.
- SPES- $\beta$ : accelerazione dei nuclei instabili con eccesso di neutroni (*neutron-rich*): Questi nuclei vengono accelerati e portati a collidere contro uno specifico target. Nella collisione si ha la produzione di una vasta gamma di specie con eccesso di neutroni che non sono presenti in natura a causa del loro breve tempo di vita. Lo scopo è quello di investigare la "terra incognita" in cui il comportamento dei nuclei dovrebbe essere molto diverso da quelli usuali per la presenza di livelli di energia associati con l'eccesso di neutroni. Questi nuclei sono di particolare interesse per determinare il confine della carta dei nuclidi e comprendere come si formino gli elementi più pesanti.
- SPES-γ: produzione di radioisotopi per applicazioni di medicina nucleare: riguarda la produzione di radionuclidi per interesse medico usando il ciclotrone del SPES-α. Lo scopo è quello di produrre radiofarmaci innovativi sia per ISOLPHARM che per LARAMED(*LAboratory for the production of RAdioisotopes of MEDical interest*) così come la produzione di radioisotopi convenzionali prodotti mediante un nuovo approccio.
- SPES-δ: fonte di neutroni a scopo multidisciplinare: Prevede lo sviluppo di una sorgente di neutroni proveniente dal ciclotrone o da un acceleratore lineare ad alta intensità, basato sulla tecnologia RFQ (*Radio-Frequency Quadrupole technology*). Tale sorgente può avere svariate applicazioni che vanno dallo studio per la fusione nucleare, caratterizzazione dei rifiuti radioattivi, BNCT (*Boron neutron capture therapy*), funzionamento di apparati elettronici nello spazio, ecc.

La facility SPES avrà lo scopo di produrre nuclei selezionati radioattivi di tipo neuron rich aventi un numero di massa compreso direttamente tra 80 e 160 mediante fissione dell'<sup>238</sup>U con velocità di fissione di 10<sup>13</sup> fissioni/s. In figura 1.3 viene rappresentata la collocazione della facilities SPES integrata con la struttura dei laboratori già esistente, in cui possiamo vedere il post acceleratore ALPI (acceleratore LINAC superconduttore), il CB (*Charge Breeder*) per



**Figura 1.2:** Il logo del progetto SPES che rappresentano le quattro fasi  $\alpha, \beta, \gamma, \delta[14]$ .



**Figura 1.3:** Complesso integrato del progetto SPES con gli acceleratori già presenti a LNL.

aumentare lo stato di carica del fascio, l'HRMS (*High-Resolution Mass Sepa*rator per selezionare isobaricamente il fascio voluto e il RFQ (*Radio-Frequency Quadrupole* per la ri-accelerazione. Essi sono collegati e integrati al laboratorio SPES, che si inserisce precisamente nel complesso strutture già presenti nei Laboratori Nazionali di Legnaro. In figura 1.4 viene mostrato il *layout* della sola *facility* SPES. Il layout della *facility* SPES è mostrato invece in figura Figura 1.4.

#### 1.2.1 Produzione di fasci ionici radioattivi (RIBs)

La produzione di fasci di ioni radioattivi richiede la costruzione di apparati, detti *facilities*, capaci di produrre fasci (RIB) di elevata purezza, intensità ed energia; la maggior parte di esse sono basate sulla tecnica ISOL. La tecnica ISOL (*Isotope SeparationOn-Line*), schematizzata in figura 1.5, utilizza la se-



Figura 1.4: Layout della facility SPES.

parazione degli isotopi in linea. I principali componenti di questa tipologia di facility sono:

- 1. L'acceleratore primario
- 2. Il *Front-end*, il quale comprende il complesso *target* e il sistema di estrazione.
- 3. I separatori di massa
- 4. Il post acceleratore

#### 1.2.2 Acceleratore primario

Per far avvenire la reazione nucleare un fascio di protoni viene diretto verso un apposito *target*. Per questo progetto si è deciso di accelerare tali protoni mediante un ciclotrone<sup>1</sup>, il cui funzionamento è schematizzato in figura 1.6. A tale scopo si è utilizzato il modello "*BEST 70p*", sviluppato dall'azienda

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Un ciclotrone, o acceleratore circolare, è una macchina usata per accelerare fasci di particelle elettricamente cariche (normalmente ioni leggeri) utilizzando una corrente alternata ad alta frequenza ed alta tensione, in associazione con un campo magnetico perpendicolare. La traiettoria percorsa dalle particelle è a spirale a partire dal centro. Raggiunto il bordo esterno della macchina il fascio fuoriesce ad alta velocità, prossima alla velocità della luce. Il ciclotrone fu inventato il 27 gennaio 1930 e perfezionato nel 1932 dal fisico Ernest Orlando Lawrence ed è usato ancora oggi in medicina, principalmente per il trattamento dei tumori.



Figura 1.5: Schematizzazione di una *facilty* di tipo ISOL

canadese Best Cyclotron System (Figura 1.7), in grado di fornire due fasci protonici indipendenti che possono raggiungere energie di 70 MeV e una corrente massima di 750  $\mu A$  ciascuno.

# 1.2.3 Il target di produzione, il sistema di estrazione e di ionizzazione

L'isotopo radioattivo prodotto dalla collisione diffonde all'esterno del materiale target per poi essere trasferito in un sistema di ionizzazione in cui acquisisce una carica 1<sup>+</sup> necessaria per l'estrazione. Il *target* di produzione, il sistema di estrazione e di ionizzazione sono contenuti all'interno di una camera cilindrica di alluminio detta "camera target", rappresentata in figura 1.9. A causa delle alte energie all'interno della camera, che si traducono quindi in alte temperature, essa viene raffreddata mediante un apposito circuito liquido ad acqua. La camera viene poi mantenuta in alto vuoto (~  $10^{-6}$  mbar) tramite utilizzo di un *O-ring*, allo scopo di evitare l'ossidazione dei componenti presenti, favorita ovviamente dalle alte temperature, ed evitare la decomposizione degli isotopi prodotti tramite urto con altre molecole aumentando così la lunghezza del libero cammino medio<sup>2</sup>. Il volume della camera è delimitato dallo spallamento

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Il cammino libero medio, indicato con la lettera greca  $\lambda$ , rappresenta la distanza media percorsa da una particella fra due urti successivi.



Figura 1.6: Schema di funzionamento di un ciclotrone.



Figura 1.7: Il ciclotrone BEST 70p



**Figura 1.8:** Fasi dell'installazione del ciclotrone presso i LNL avvenuta nel maggio 2015.



**Figura 1.9:** Configurazione della camera target in cui possiamo osservare i target di produzione (*production target*) e il sistema di ionizzazione(*ion source*).

di una flangia (*plate*) e da un coperchio (*cover*), entrambi realizzati in lega di alluminio e opportunamente raffreddati in modo da dissipare la potenza di circa 10 kW prodotta nella zona target.

Uno dei principali svantaggi del metodo ISOL è la difficoltà con cui si riescono ad ottenere fasci di alta purezza a causa del fatto che durante la collisione vengono prodotti simultaneamente moltissimi elementi isobari. Per questo motivo, scegliere correttamente il materiale target e il design è fondamentale per ottimizzare l'interazione del raggio primario portando ad avere la massima sezione trasversale di produzione con la minore quantità di contaminanti. Nella figura 1.10 viene rappresentato il prototipo di *target* del progetto SPES.

Inoltre è fondamentale che il materiale non venga danneggiato a causa delle alte correnti di fascio. Essendo questo lavoro di tesi specificatamente dedicato ai materiali *target* una descrizione approfondita verrà fornita nel capitolo 2 e 3.

Il processo di estrazione avviene tramite la linea di trasferimento (*transfer* line), attraverso la quale gli isotopi in uscita dal target vengono indirizzati verso la sorgente di ionizzazione (*ion source*) dove sono ionizzati positivamente con carica  $1^+$ .

Tre tipi di sorgenti di ionizzazione sono impiegati nel progetto SPES allo scopo di ionizzare elementi di diverse caratteristiche. Nella figura 1.11 possiamo vedere quali elementi è possibile ionizzare con le diverse tecniche a disposizione.

• Surface Ion source (SIS): Consente la ionizzazione attraverso l'impatto



Figura 1.10: Rappresentazione del prototipo di target del progetto SPES.



**Figura 1.11:** Isotopi che possono essere ionizzati attraverso l'utilizzo delle diverse tecniche di ionizzazione: SIS, RILIS e PIS.



Figura 1.12: rappresentazione schematica del funzionamento di una sorgente di ionizzazione di tipi LIS.

degli isotopi radioattivi provenienti dal bersaglio con la superficie interna della cosiddetta "cavità calda" che è un componente tubolare di renio (o tantalio) mantenuto ad alta temperatura (circa 2000 °C) così da aumentarne la resa di ionizzazione mediante effetto Joule. Il meccanismo fisico che sta alla base è quello per cui se l'energia minima per rimuovere un elettrone da una superficie è più grande dell'energia di ionizzazione dell'isotopo si verifica la ionizzazione. La ionizzazione di superficie rimane lo schema di ionizzazione più efficiente per i radioisotopi a basso potenziale di ionizzazione (alcali e alcuni lantanidi) che sono attualmente prodotti con superfici W,  $WO_3$  e Re.

• Laser Ion Source (LIS). Il metodo LIS (Laser Ion Source) è oggi lo strumento più potente per la produzione di fasci di ioni radioattivi in strutture on-line, poiché fornisce un processo di ionizzazione selettivo con soppressione intrinseca di contaminazioni isobare indesiderate sulla sorgente di ionizzazione. Vale la pena notare che LIS opera sullo stesso set-up meccanico progettato e utilizzato nella tecnica di ionizzazione di superficie con ovvi vantaggi. Il meccanismo fisico che sta alla base consiste nel fornire l'energia necessaria alla ionizzazione mediante una serie di fasci laser a diversa lunghezza d'onda, cioè a diversa energia, permettendo di ionizzare solamente l'elemento di interesse. Solitamente la ionizzazione prevede dai 2 ai 3 steps. L'unica possibile contaminazione del fascio è provocata dalla ionizzazione superficiale che può avvenire solamente per elementi aventi bassa energia di ionizzazione come ad esempio il cesio. In figura 1.12 possiamo osservare una sua schematizzazione del sistema di funzionamento. • Plasma Ion Source (PIS). Consente la ionizzazione attraverso la tecnica FEBIAD, acronimo di Forced Electron Beam Induced Arc Discharge, in cui gli isotopi vengono ionizzati mediante l'impatto con elettroni prodotti mediante effetto termoionico attraverso un catodo ad elevata temperatura. La PIS è particolarmente utile per la ionizzazione di elementi altamente reattivi o condensabili per i quali l'utilizzo della tecnica SIS sarebbe sconsigliato a causa della reazione di tali elementi con la parete che andrebbe a ridurre notevolmente il rilascio. Con energie di impatto degli elettroni comprese tra 100 e 200 eV, gli elementi con potenziali di ionizzazione molto elevati (ad esempio Xe e Kr) possono essere ionizzati in modo efficiente. Tale tecnica però non presenta elevata selettività come nel caso della LIS.

#### **1.2.4** Separatori magnetici e post acceleratore

Il fascio viene quindi estratto dalla sorgente di ionizzazione mediante un elettrodo estrattore che lo porta ad un separatore di massa detto *Wien Filter* in cui avviene una prima fase di purificazione. Un importante proprietà di tale separatore è il potere risolutivo (R), definito come il rapporto tra massa della ione (M) e il  $\Delta M$  o FWHM (full width at half maximum) del fascio ionico,  $R = M/\Delta M$ , che ovviamente va ottimizzato al fine di ottenere una maggiore selettività.

Per avere migliori proprietà ottiche del fascio ionico si ha una fase detta di "raffreddamento", e necessaria per particolari applicazioni come ad esempio la spettroscopia laser o per iniettare il fascio in uno charge-state breeder. Vengono utilizzati due diversi strumenti, le "Penning traps" e i "Radio Frequency (RF) coolers", le prime basate sulla conservazione degli ioni utilizzando una combinazione di magneti e campi elettrici, mentre il secondo usando una corrente continua e un radio frequenzimetro.

Allo scopo di avere una più semplice ed efficiente post-accelerazione è utile incrementare la carica del fascio ionico. Per fare ciò viene utilizzato un *charge breeder*. Sono presenti due tipi di tale dispositivo: l' Electron Beam Ion Source (EBIS) e l' Electron Cyclotron Resonance (ECR); entrambi bombardano il fascio ionico con elettroni ad alta energia formando un plasma di elettroni e ioni confinato mediante un forte campo elettromagnetico.

Infine il fascio ionico viene post-accelerato fornendo alle utenze sperimentali un fascio secondario efficiente, cioè in cui i diversi steps (ionizzazione, separazione di massa, accelerazione e trasporto all'apparato sperimentale) sono ottimizzati per minimizzare la perdita causata dal decadimento, veloce, riducendo quindi il decadimento tra fase di produzione e arrivo al set-up sperimentale, selettivo, caratteristica fondamentale per le applicazioni per cui viene utilizzato e infine che possieda un'alta produttività, garantita questa dalla capacità del bersaglio target di dissipare la potenza data dall'azione del raggio primario mediante l'impatto tra i due.

#### 1.2.5 Front-end (FE)

Il Front-End SPES è un insieme complesso progettato sulla base dell'esperienza pregressa in altre facilities di tipo ISOL europeo costituito da un elevato numero di componenti che assolvono a diverse funzioni all'interno del sistema, il cui scopo è per l'appunto la produzione e il trasporto dei fasci radioattivi. La complessità di tale sistema è dovuta al fatto che esso è stato progettato per poter resistere per l'intera durata dell'esperimento in ambiente radioattivo, senza subire danneggiamenti e in modo tale da ridurre il più possibile, sia in numero che in entità, gli interventi di manutenzione. Il Front-End, che possiamo vedere in 1.13, può essere suddiviso in due diverse zone a seconda del tipo di fascio che lo attraversa:



Figura 1.13: Rappresentazione schematica dell'architettura di base del front-end

- *Front-End* protonico (FEP), o canale protonico<sup>3</sup>, che è la parte che permette il trasporto del fascio protonico.
- *Front-End* radioattivo (FER), o canale radioattivo, che è la parte che permette invece il trasporto del fascio radioattivo.

E' possibile inoltre classificare tale sistema suddividendolo in parte fissa e mobile, con lo scopo di facilitare le operazioni di manutenzioni.

 $<sup>^{3}</sup>$ In realtà tale termine è usato in modo improprio visto che il canale protonico corrisponde a tutto ciò che è compreso tra la sorgente di ioni, ovvero il ciclotrone e il *Front-End*.

La parte rimovibile rappresenta la porzione del *Front-End* maggiormente esposta alle radiazioni e quindi più soggetta ad un più severo danneggiamento. Tale zona, che è anche la più prossima alla camera target, è stata progettata per essere rimossa con relativa facilità, e con la previsione di una sostituzione ogni sette anni.

Per quanto riguarda invece la parte fissa, interessata ad una quantità di radiazioni inferiori, sono previsti ovviamente interventi di manutenzione programmati ma nessuna sostituzione di componenti dell'apparato.

Per quanto riguarda invece la sola camera target si prevede una sostituzione ogni 15 giorni.

Le funzioni che deve svolgere il Front-End sono qui elencate:

- Garantire il necessario sostegno meccanico e il corretto posizionamento tra canale protonico, camera target e gli apparati necessari per il trasporto del fascio radioattivo.
- Fornire attraverso impianti ausiliari l'alto vuoto necessario all'interno della camera target e dei canali protonico e radioattivo, l'alimentazione elettrica necessaria per il riscaldamento del target e della sorgente di ionizzazione mediante effetto Joule e l'acqua per i circuiti di raffreddamento della camera.
- Permettere l'ingresso e la focalizzazione del fascio primario (*Primary Proton Beam* PPB) in direzione del target di produzione.
- Provvedere all'estrazione del fascio secondario radioattivo (*Radioactive Ion Beam RIB*) dal sistema target-sorgente di ionizzazione e indirizzarlo alle parti successive della *facility*.

E' possibile schematizzare l'architettura generale dell'apparato come due grandi canali tenuti in alto vuoto<sup>4</sup> ( $10^{-6}$  mBar) perpendicolari tra loro, il canale protonico e radioattivo, e uniti tra loro attraverso un terzo componente in cui è alloggiata la camera da vuoto e il sistema TIS, progettata per poter garantire una gestione automatizzata della sostituzione di quest'ultima al termine del periodo di utilizzo.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>Esso facilita il cammino dei due fasci ed evita l'ossidazione dei target, che a causa delle alte temperature sarebbe molto elevata. Il vuoto si ottiene in due passaggi: inizialmente una serie di pompe volumetriche di tipo *scroll* raggiungono vuoti dell'ordine di  $10^{-2} \div 10^{-3}$  mbar, successivamente, azionando delle pompe turbo-molecolari si raggiungono le pressioni richieste in esercizio. Vuoti superiori a valori di  $10^{-5} \div 10^{-6}$  mbar non sono raggiungibili per problemi di degassamento superficiali, legati al materiale scelto per la costruzione del *Frontend* (alluminio), ma soprattutto per il rilascio di atomi da parte dei componenti all'interno della camera target sottoposti ad elevate temperature. L'alluminio è stato preferito all'acciaio poiché quest'ultimo ha la tendenza ad attivarsi in modo significativo e duraturo in presenza di radiazione neutronica.

## 1.3 Progetto ISOLPHARM per la produzione di radiofarmaci

Tra le masse che è possibile produrre in seguito alle reazioni di fissione nucleare che avvengono all'interno del target SPES ci sono anche radioisotopi di interesse nel campo della medicina nucleare per la produzione di radiofarmaci. Per questo motivo all'interno del progetto SPES si apre il progetto ISOLPHARM per la produzione di fasci di radionuclidi a scopo medico.

I radiofarmaci sono medicinali che veicolano un radioisotopo e svolgono la loro funzione attraverso decadimento radioattivo, suscitando un notevole interesse data la loro capacità di essere selettivamente trattenuti nei tessuti. Essi vengono utilizzati in medicina nucleare per procedure a scopo diagnostico e terapeutico e hanno visto un notevole sviluppo grazie alla scoperta e allo sviluppo dei radionuclidi. La diagnosi si basa sulla rilevazione dall'esterno attraverso particolari strumenti dell'emissione proveniente dai radionuclidi opportunamente somministrati al paziente, la cui cinetica all'interno degli organi è funzione della funzionalità dello stesso. Per quanto riguarda invece l'aspetto terapeutico la medicina nucleare si occupa della cura di alcune malattie infiammatorie autoimmuni e per la cura di alcune tipologie tumorali difficili da trattare mediante chemioterapia. Il vantaggio sostanziale dell'utilizzo dei radioisotopi è la possibilità di colpire in modo selettivo il tessuto malato, come ad esempio una massa tumorale, riducendo al minimo i danni ai tessuti sani. In questo paragrafo si andrà ad analizzare in breve come la tecnica ISOL per la produzione di ioni radioattivi all'interno del progetto SPES, possa essere utilizzata per la produzione di radiofarmaci. Tra i radioisotopi producibili all'interno del progetto SPES si hanno soprattutto quelli di tipo neutron-rich, che trovano applicazione soprattutto in ambito terapeutico.

#### 1.3.1 Metodo di produzione

Nella figura 1.14 possiamo vedere schematicamente l'intero processo di produzione di un radiofarmaco mediante tecnica ISOL. Come precedentemente esposto in modo approfondito, il processo utilizza un fascio protonico a bassa intensità (40 MeV) collide su un opportuno target. Gli atomi generati dalla collisione, una volta usciti per effusione dalla camera target, vengono ionizzati e possono quindi essere accelerati mediante una differenza di potenziale andando a generare il fascio ionico, detto anche secondario. In seguito gli ioni presenti nel fascio vengono separati a seconda della loro massa per mezzo di un separatore elettromagnetico, detto *Wien filter*; il quale attraverso un campo elettrico fisso e un campo magnetico variabile permette appunto di separare gli isotopi aventi massa non desiderata, canalizzando solamente quelli della massa desiderata così da generare un fascio isobarico.



**Figura 1.14:** Schema del processo di produzione di radiofarmaci secondo il progetto ISOLPHARM. Si possono distinguere due zone, la prima indica l'impiego del metodo ISOL, mentre la seconda la preparazione del radiofarmaco (PHARM).

In certi casi il fascio ottenuto è puro, cioè contiene solamente il radioisotopo di interesse. Il più delle volte però i radioisotopi richiesti non sono puri, cioè sono mescolati con altri radioisotopi aventi stessa massa, i quali non possono essere divisi attraverso metodi fisici, ma essendo elementi diversi possono essere divisi per via chimica.

Una volta avvenuta la separazione fisica, e l'eventuale separazione chimica, gli atomi presenti nel fascio devono essere raccolti e resi disponibili per la successiva preparazione del radiofarmaco. La tecnica di raccolta deve essere analizzata caso per caso a seconda del tipo di elemento e del suo stato fisico. Infine una volta raccolti i radiofarmaci così ottenuti possono essere utilizzati in medicina nucleare a scopi diagnostici o terapeutici.

#### 1.3.2 Vantaggi del metodo

Quello che rende questo studio fortemente innovativo e promettente è dato dall'elevata purezza con cui è possibile produrre i radionuclidi. In termini operativi la purezza vine espressa attraverso due parametri: l'attività specifica e la purezza radionuclidica.

L'attività specifica<sup>5</sup> indica se l'elemento è presente solo come isotopo radioattivo o se esso è mischiato con dei suoi isotopi stabili che non possiedono efficacia terapeutica. L'ottenimento quindi di un radiofarmaco avente alta attività specifica è uno dei principali obbiettivi dei metodi di produzione. Tramite la

 $<sup>^5 {\</sup>rm L'}$ attività specifica indica la radioattività per unità di massa dell'elemento, generalmente espressa in MBq o GBq / grammo

tecnica ISOL, essendo il fascio in uscita isobaro, l'elemento desiderato è presente in una sola forma isotopica ottenendo in questo modo valori di attività specifica molto elevati.

Tramite poi l'eventuale separazione chimica, che permette di eliminare isotopi di altri elementi aventi stesso peso atomico, è possibile ottenere elevati valori di purezza radionuclidica<sup>6</sup>.

#### 1.3.3 Radioisotopi ottenibili di interesse clinico

In funzione del materiale target utilizzato è possibile ottenere diversi radionuclidi di interesse clinico.

Il target in carburo di uranio,  $UC_x$ , in cui è presente l'<sup>238</sup>U, assicura la produzione di isotopi con numeri atomici compresi tra 28 e 57, che nella tavola periodica sono gli elementi compresi tra il nichel e il lantanio. Tra i radionuclidi prodotti attraverso fissione del  $UC_x$  che trovano già applicazione in campo clinico abbiamo: lo<sup>89</sup>Sr, utilizzato per il trattamento delle metastasi ossee dolorose secondarie al cancro alla prostata, e utilizzato con successo nella radioimmunoterapia; <sup>125/131</sup>I utilizzati rispettivamente nella brachiterapia<sup>7</sup> in diversi tipi di cancro[15], e nelle patologie della tiroide[16] e nei linfomi Non-Hodgkin[17].

Ulteriori materiali, non fissili, che si stanno sviluppando per il progetto ISOL-PHARM sono il carburo di titanio (TiC) e il germaniuro di zirconio (GeZr), l'ultimo dei quali sarà anche uno degli argomenti principali di questa tesi.

Per quanto riguarda il carburo di titanio risulta un materiale target particolarmente promettente per la produzione di isotopi di scandio. Nella figura 1.15 sono rappresentati i possibili radionuclidi prodotti da questo materiale. Il potenziale medico di questi radionuclidi è stato dimostrato; esso è un elemento ideale per la radio-teranostica<sup>8</sup> poiché i radionuclidi <sup>43–44</sup>Sc sono radionuclidi PET, mentre lo <sup>47</sup>Sc è un emettitore  $\beta$  che presenta caratteristiche di decadimento adatte alla terapia[18].

Relativamente invece al germaniuro di zirconio esso può produrre i radioisotopi che vediamo in figura 1.16, nel quale i più interessanti da un punto di vista clinico sono il <sup>64</sup>Cu e il <sup>67</sup>Cu. Essi sono importanti a scopi diagnostici e terapeutici rispettivamente, e inoltre risultano un match perfetto per la teranostica.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup>La purezza radionuclidica è l'indice della contaminazione a causa della presenza di altre specie radioattive non desiderate. In termini analitici è la percentuale di attività totale dovuta al radionuclide considerato nella forma chimica specificata.

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup>La brachiterapia, conosciuta anche come radioterapia interna o curieterapia, è una forma di radioterapia in cui una sorgente di radiazioni è collocata all'interno o vicino alla zona da trattare.

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup>La teranostica è una strategia di gestione dei pazienti che comporta l'integrazione degli aspetti diagnostici e terapeutici. Nel contesto della medicina nucleare, il termine teranostica si riferisce all'uso di molecole per il ?targeting? molecolare marcati con radionuclidi diagnostici oppure terapeutici per la diagnosi e la terapia di una specifica patologia.



**Figura 1.15:** Simulazione FLUKA dei radionuclidi prodotti dal TiC. Energia primaria del fascio protonico=40 MeV, corrente=200  $\mu$ A, temperatura di funzionamento=2200 °C



Figura 1.16: Simulazione FLUKA dei radionuclidi prodotti dal Ge-Zr. Energia primaria del fascio protonico=40 MeV, corrente=200  $\mu$ A, temperatura di funzionamento=1800 °C

### 1.4 Applicazioni dei fasci di ioni radioattivi (RIBs)

I fasci di ioni esotici radioattivi hanno suscitato nella comunità scientifica un notevole interesse date le loro innumerevoli applicazioni, non solo nella fisica nucleare, ma anche in astrofisica, fisica dello stato solido e la già menzionata medicina nucleare. Qui di seguito si andranno ad elencare in modo non esaustivo le principali applicazioni nei diversi campi della ricerca.

#### 1.4.1 Fisica nucleare

Gli utilizzi sicuramente più importanti dei fasci di ioni esotici nell'ambito della fisica nucleare sono:

- Miglioramento e verifica del Modello Standard<sup>9</sup>: Nonostante tale modello abbia avuto parecchie conferme sperimentali non è del tutto soddisfacente poiché si basa in modo imprescindibile su apposite assunzioni. Si sta cercando di chiarire l'origine fisica di queste assunzioni e per farlo è necessaria la conoscenza precisa di alcune proprietà di decadimento di alcuni nuclei, che possono essere effettuate proprio utilizzando come sorgente pura di ioni i fasci generati dalle *facilities*.
- Studio della struttura di nuclei complessi: I nucleoni sono formati a loro volta da particelle subparticellari dette *quark*. Essi partecipano all'interazione forte. Attualmente però non esiste una formula generale che sia in grado di quantificare l'interazione per tutti i tipi di nuclei. La fisica nucleare quindi si è posta l'obbiettivo di ottenere una trattazione unitaria che possa determinare tale interazione eliminando quindi le contraddizioni del modello corrente ed essere applicabile anche nel caso di nuclei esotici. A tale scopo l'utilizzo di fasci di ioni radioattivi può sicuramente fornire un contributo fondamentale a tale scopo.
- Misura delle dimensioni del nucleo nel caso dei nuclei "halo": La dimensione di un nucleo atomico è legata al numero totale di nucleoni presenti (A) secondo la seguente relazione:

$$R = R_0 \cdot A^{1/3} \tag{1.1}$$

In cui appare R, il raggio del nucleo;  $R_0$ , costante pari a 1.2 fm (1 fm=10<sup>-15</sup>m). Allontanandosi però dalla valle di stabilità si trovano notevoli deviazioni da questa relazione, dato che le energie di legame tra

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup>Il Modello standard (MS) è la teoria fisica che descrive tre delle quattro forze fondamentali note: le interazioni forte, elettromagnetica e debole (le ultime due unificate nell'interazione elettrodebole) e tutte le particelle elementari ad esse collegate. Le previsioni del Modello standard sono state in larga parte verificate sperimentalmente con un'ottima precisione, tuttavia, non comprendendo la forza gravitazionale, per la quale non esiste ad oggi una teoria quantistica coerente, esso non rappresenta una teoria completa delle interazioni fondamentali.



Figura 1.17: Confronto tra il nucleo di <sup>11</sup>Li e quello di <sup>208</sup>Pb.

le particelle di uno stesso nucleo possono farsi talmente piccole da generare la formazione di una classe speciale di nuclei, detti nuclei "halo" (ad anello). Essi sono caratterizzati dal fatto che possiedono molti più neutroni rispetto ai rispettivi isotopi stabili e inoltre uno o due neutroni, essendo debolmente legati al nucleo, orbitino attorno ad esso (neutroni di valenza). Un esempio di nucleo "halo" è il <sup>11</sup>Li che ha dimensione media del nucleo paragonabile a quella del  ${}^{48}Ca$ . Se però si considera l'alone, racchiuso dalle orbite dei due neutroni di valenza presenti, il nucleo assume dimensioni paragonabili a quelle del <sup>208</sup>Pb (figura 1.17). Il nucleo di <sup>11</sup>Li è un sistema a tre corpi composto dai due neutroni esterni ed il core e rappresenta un esempio naturale di sistema Borromeico<sup>10</sup>. Attualmente per determinare la distribuzione di protoni sulla base di esperimenti di spettroscopia atomica, si utilizzano fasci radioattivi di bassa energia e luce laser collineata mentre per la misura della distribuzione di tutti i nucleoni si impiegano fasci radioattivi ad elevata energia come quelli prodotti nelle *facilities* ISOL.

• Produzione di elementi superpesanti: In natura si possono trovare all'incirca 90 elementi che vanno dall'Idrogeno all'Uranio. Negli ultimi anni però attraverso l'utilizzo di reazioni di fusione nucleare si sono sintetizzati nuovi elementi aventi elevato peso atomico, estendendo la tavola periodica fino all'elemento avente numero atomico pari a 112, con il proposito di un'ulteriore estensione a 116. La cosa interessante di questi elementi, denominati superpesanti, e nei quali si ha una fortissima repulsione coulombiana, sembra riescano a formarsi attorno alla così detta "Isola di stabilità"<sup>11</sup>. La recente disponibilità di fasci intensi di nuclei in-

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup>In topologia, i tre anelli Borromeici sono legati l'un l'altro in modo tale che la rottura di uno permetta la separazione degli altri due. I nuclei ad anello sono anche chiamati "nuclei Borromeici" proprio perché se uno dei loro costituenti viene a mancare, gli altri divengono immediatamente instabili e si possono a loro volta allontanare facilmente

 $<sup>^{11}\</sup>mathrm{L'isola}$ di stabilità è un'espressione dalla fisica nucleare che descrive la possibilità dell'e-

stababili ricchi di neutroni, con target stabili anch'essi ricchi di neutroni potrebbe aprire le porte a una più accurata indagine di tale fenomeno.

#### 1.4.2 Astrofisica nucleare

L'astrofisica nucleare è fondamentale per una più profonda comprensione della strutture, evoluzione e composizione dell'universo. Le stelle generano energia mediante reazioni nucleari che coinvolgono sia nuclei stabili che radioattivi. In alcuni casi il consumo del carburante nucleare presente dura milioni di anni mentre altre volte viene consumato in maniera esplosiva durando pochi minuti o secondi. Attraverso le fasi di vita di una stella possono venir sintetizzati nuovi elementi chimici, sia per processi di nucleosintesi che seguono la valle di stabilità, sia mediante processi che avvengono in territori ancora sconosciuti della carta dei nuclidi. Al fine di sviluppare un modello che vada a descrivere il meccanismo di nucleosintesi, è necessario misurare le rese di reazioni nucleari relative ai principali cicli astrofisici e le caratteristiche di decadimento di molti nucleo attualmente ancora sconosciuti. Tra le informazioni necessarie si hanno i tempi di vita, le masse e i principali canali di decadimento di tutta una serie di nuclei. Dato che le reazioni nucleari che coinvolgono nuclei instabili possono essere analizzati unicamente tramite un fascio radioattivo, è giustificato pensare che la generazione di nuove *facilities* per la produzione di fasci radioattivi sarà di fondamentale aiuto per la comprensione dello sviluppo passato e futuro dell'universo.

#### 1.4.3 Fisica dello stato solido

• Radio Tracer Diffusion: tecnica nata nel 1920 e consiste nell'inserire all'interno di un sistema solido dei nuclei radioattivi e di studiarne il comportamento, rilevando le radiazione  $\gamma$  da essi emessa. Questa tecnica permette di rilevare la presenza anche di pochissimi atomi e delinea uno dei metodi più usati comunemente per studiare la diffusione atomica nei solidi. Il sistema ospitante può essere drogato con radioisotopi sonda sia mediante reazioni nucleare e sia attraverso impiantazione ionica. Lo specifico isotopo radioattivo da utilizzare viene scelto in funzione sia delle caratteristiche chimico-fisiche e sia delle sue proprietà nucleari. Questa tecnica permette di osservare, attraverso i prodotti di decadimento, le interazioni tra l'atomo sonda e la struttura del reticolo del reticolo cristallino che lo circonda e consente di ricavare informazioni quali ad esempio il campo elettrico e magnetico internamente al reticolo cristallino. Inoltre ci permette di studiare i processi diffusivi e le interazioni

sistenza di elementi chimici particolarmente stabili, aventi un "numero magico" di protoni e neutroni (una combinazione di 114 protoni e 184 neutroni). Questo permetterebbe ad alcuni isotopi di elementi transuranici di essere molto più stabili rispetto ad altri, ovvero di decadere molto più lentamente: con un dimezzamento dell'ordine dei minuti o dei giorni.

tra gli atomi, ricavando la distribuzione dei difetti all'interno del reticolo cristallino.

• Drogaggio di semiconduttori: Lo sviluppo di semiconduttori di piccole dimensioni che possiedano buone proprietà ottiche ed elettriche ottimali richiede un elevato controllo dei difetti, sia intrinseci che estrinseci. Come per gli isotopi stabili anche quelli radioattivi influenzano il comportamento ottico ed elettrico del semiconduttore a seconda delle loro proprietà chimiche e alla loro posizione all'interno del reticolo cristallino. In particolare si è dimostrato che le proprietà di semiconduttore di piccole dimensioni possono essere sensibilmente alterate da un difetto presente con concentrazione minore di  $10^{12}$  atomi/cm<sup>3</sup>; è quindi necessario al fine di controllare in modo accurato le proprietà delle tecniche sperimentali che riescano a combinare un'accurata sensibilità chimica con un'alta sensibilità alla rilevazione di basse concentrazioni di difetti. Proprio a tale scopo i fasci di ioni radioattivi possono essere utilizzati per fornire informazioni dettagliate riguardo all'ambiente in cui essi vengono impiantati. Un'applicazione molto importante è rappresentata dalla tecnica di Emission Channeling, che viene utilizzata per studiare la struttura e le proprietà dei complessi di impurità nei solidi, e più nel dettaglio nei semiconduttori, il cui buon funzionamento è intimamente legato ad essi.

#### 1.4.4 Medicina Nucleare

Si andranno a spiegare brevemente le più comuni procedure di medicina nucleare utilizzate oggigiorno sia in termini di diagnosi e terapia e nelle quali c'è un ampio utilizzo di radioisotopi. Mediante una ricerca multidisciplinare che coinvolge la fisica nucleare, l'ingegneria, la radiochimica e la biologia, è stato possibile implementare tecniche di medicina nucleare il cui scopo è quelli di studiare i processi fisiologici, diagnosticando e trattando in modo non invasivo. Tra le tecniche di maggior interesse possiamo citare:

• Imaging Nucleare: Le moderne tecniche di imaging medico nucleare sfruttano l'emissione di prodotti di decadimento di specifici nuclei al fine di ottenere immagini tridimensionali dei tessuti. A seconda della diversa cinetica che il nucleo radioattivo possiede all'interno del tessuto è possibile determinare se esso sia in condizioni di buona salute oppure malato. Esistono due principali tecniche di imaging nucleare che sono la tomografia a emissione di positroni (PET) e la tomografia computerizzata a emissione di fotone singolo (SPECT), la cui principale differenza sta nel diverso tipo di decadimento dei nuclei utilizzati.

Nel caso della PET la procedura inizia con l'iniezione di un radiofarmaco formato da un radio-isotopo tracciante con emivita breve, legato chimicamente a una molecola attiva a livello metabolico (vettore). Dopo un



Figura 1.18: Schema di funzionamento dell'apparato PET.

tempo di attesa, durante il quale la molecola metabolicamente attiva raggiunge una determinata concentrazione all'interno dei tessuti organici da analizzare, il soggetto viene posizionato nello scanner. L'isotopo di breve vita media decade, emettendo un positrone. Dopo un percorso che può raggiungere al massimo pochi millimetri, il positrone si annichila con un elettrone, producendo una coppia di fotoni gamma entrambi di energia 511 keV emessi in direzioni opposte tra loro (fotoni "back to back"). La PET è solitamente utilizzata in oncologia per diagnosticare un tumore o monitorare gli eventuali cambiamenti di volume durante il trattamento. L' *imaging* SPECT viene eseguito adoperando una gamma camera per acquisire molteplici proiezioni 2D da molteplici angoli. In seguito un computer viene impiegato per eseguire un algoritmo di ricostruzione tomografica partendo dalle numerose proiezioni, dando luogo ad un dataset 3D. Questo insieme di dati può essere in seguito manipolato, per mostrare sezioni sottili lungo qualsiasi asse del corpo si voglia scegliere, con elaborazioni simili a quelle di altre tecniche tomografiche quali ad esempio la PET. Dal momento che l'acquisizione delle immagini fatta dalla SPECT è molto simile all' *imaging* con la gamma camera planare, si possono utilizzare gli stessi radiofarmaci. La SPECT può essere utilizzata per completare qualsiasi studio di gamma *imaging*, in cui una reale rappresentazione 3D può essere utile. Dato che la SPECT permette un'accurata localizzazione nello spazio 3D, può essere utilizzata per fornire informazioni sulle funzioni localizzate degli organi interni, come ad esempio la funzionalità cardiaca o del cervello.

• Terapia mirata con radionuclidi: Il radionuclide è legato ad un vettore molecolare opportunamente scelto in funzione della cellula tumorale



Figura 1.19: Schema del meccanismo di funzionamento di un radiofarmaco.

a cui dovrà attaccarsi. I radionuclidi utilizzati in questo tipo di terapia sono emettitori a corto raggio, come ad esempio: elettroni  $\beta$ , elettroni Auger o particelle  $\alpha$ . I tre radionuclidi maggiormente utilizzati sono il <sup>90</sup>Y, <sup>131</sup>I e <sup>89</sup>Sr, mentre altri sono in fase di studio. Tale tecnica prevede che il vettore molecolare, in cui è inserito il radionuclide, si "attacchi" alla massa tumorale, come possiamo vedere nella figura 1.19. Così facendo si fa in modo che la radiazione vada a colpire in modo estremamente localizzato la zona malata, lasciando intatti i tessuti sani. Così facendo la radiazione assorbita dal paziente durante il trattamento si riduce drasticamente insieme a tutti gli effetti collaterali associati. E' proprio in questo campo di ricerca che si inserisce anche il progetto ISOLPHARM di SPES.

# Capitolo 2 Il target ISOL

Una *facility* ISOL è una sequenza di operazioni il cui scopo è quello di produrre un fascio di ioni radioattivi che trova applicazione nella ricerca di frontiera nel campo della fisica e della medicina nucleare. La tesi sarà incentrata specificamente sulla produzione dei materiali target, che rappresentano il cuore dell'intero progetto. Infatti la produzione del fascio radioattivo avviene mediante l'interazione a livello nucleare, cioè attraverso particolari reazioni nucleari, fra il target e il fascio primario.

Il capitolo verrà diviso in tre parti: nella prima si descriveranno i meccanismi responsabili della generazione del fascio, in particolare la produzione degli isotopi e il successivo rilascio; nella seconda si parlerà delle proprietà chimiche, termiche e microstrutturali che il materiale deve possedere affinché sia ottimizzata l'efficienza del processo; infine nella terza si elencheranno i materiali utilizzati precedentemente nelle varie *facilities* ISOL.

### 2.1 La produzione di isotopi in un target ISOL

Gli isotopi prodotti in un target ISOL si generano attraverso una serie di reazioni nucleari che avvengono nella collisione tra il fascio primario e il target bersaglio. L'intensità del fascio secondario e la quantità di specie ottenibili dipendono sia dalle proprietà del fascio primario, quali intensità ed energia, sia da proprietà intrinseche del target. A seconda delle specie volute si utilizzano diversi fasci primari a come ad esempio protoni e neutroni a bassa energia (30 - 100 MeV), protoni ad alta energia (500 - 1500 MeV), ioni pesanti (4 - 100 MeV/u), neutroni termici (con energia inferiore a 0.1 eV) ed elettroni. L'intensità del fascio secondario che si produce nel target  $I_{prod}$  (A), riferito ad un preciso isotopo, può essere ricavata a partire dall'intensità del fascio primario  $\Phi$ mediante l'equazione 2.1[19]. Nell'equazione viene considerata anche la sezione d'urto<sup>1</sup>  $\sigma$ (cm<sup>2</sup> o barn<sup>4</sup>) della reazione nucleare che produce quell'isotopo e il

 $<sup>^1 {\</sup>rm La}$  sezione d'urto è una quantità adoperata per descrivere un processo d'interazione tra particelle, come la diffusione o l'assorbimento, quantificando la probabilità che uno stato

numero di atomi per unità di superficie del target,  $N_{tg}$  (atomi/cm<sup>2</sup>). Le sezioni d'urto relative a diverse reazioni nucleari e per differenti valori di energia del fascio primario sono tabulate in letteratura, ricavate da simulazioni o da dati sperimentali.

$$I_{prod} = \Phi \cdot \sigma \cdot N_{tg} \tag{2.1}$$

Il numero di atomi per unità di superficie è calcolabile mediante la 2.2, in cui Na è il numero di Avogadro, pari a  $6,022 \cdot 10^{23}$  (atomi/mol), l (cm) lo spessore del target,  $\rho$  (g/cm<sup>3</sup>) la sua densità e PM (g/mol) il peso molecolare del materiale che lo costituisce.

$$N_{tg} = \frac{N_a \cdot l \cdot \rho}{PM} \tag{2.2}$$

Si elencano le 4 principali tipologie di reazioni nucleari che possono avvenire dall'impatto tra il fascio primario ed il bersaglio target. E' proprio attraverso queste reazioni che si vanno producendo gli isotopi di interesse in una *facility* ISOL.

- 1. Fissione: Si utilizza per produrre specie neutron-rich in un elevato intervallo di masse. Vengono utilizzati materiali in cui siano presenti <sup>235</sup>U, <sup>238</sup>U, <sup>232</sup>Th o altri attinidi a lungo tempo di emivita. La reazione è caratterizzata dalla scissione del nucleo del target che va a produrre due isotopi aventi masse tra di loro simili, normalmente compresi tra i 90 e i 150 uma, più alcuni neutroni come sottoprodotti. E' proprio su questa reazione che si basa la produzione di ioni radioattivi neutron-rich per il progetto SPES- $\beta$ . (Figura 2.1)
- 2. **Spallazione**: Il meccanismo è dovuto al distacco di un elevato numero di protoni , neutroni e particelle  $\alpha$  dal nucleo del target. Questo porta alla formazione di un nuovo isotopo avente una massa simile rispetto a quella dell'inizio del processo. Visto l'elevato numero di neutroni emessi questo meccanismo tende a generare isotopi del tipo *proton-rich*.
- 3. Frammentazione: Può essere che avvenga la frammentazione del target come anche degli ioni del fascio primario nel momento in cui si utilizzino ioni pesanti che collidono con un target leggero. Questo tipo di reazione tende a produrre un'elevata varietà di isotopi, sia caratterizzati da masse vicine agli atomi del target o degli ioni che incidono sia nuclei molto leggeri.(Figura 2.2)

iniziale di particella risulti trasformato, a seguito dell'evento d'interazione, in un nuovo stato. Ha le dimensioni di un'area, ed è abitualmente misurata in barn (1 barn=10<sup>-24</sup>cm<sup>2</sup>) o suoi sottomultipli. La sezione d'urto, indicata spesso con  $\sigma$ , è una grandezza intrinseca del singolo processo. Tuttavia la si può pensare, in analogia con la fisica classica, come l'area, misurata attorno ad una particella bersaglio, all'interno della quale la presenza di una seconda particella genera fenomeni di interazione tra i due corpi. In questo senso la sezione d'urto può essere interpretata come l'area "efficace" di un determinato processo di diffusione (scattering).
4. Reazioni di fusione ed evaporazione di ioni pesanti e leggeri o reazioni dirette: mediante reazioni di fusione di ioni leggeri con il target si producono isotopi *proton-rich* che sono poco lontani dalla linea di stabilità. Se invece si hanno reazioni di evaporazioni di ioni pesanti si andranno a generare nuclei ricchi di protoni ma che si trovano piuttosto lontani dalla linea di stabilità. Si può notare che questo tipo di reazione non coinvolge materiali fissili, cosicché il numero di isotopi che vengono prodotti per ogni tipo di target è limitato rispetto alle tre reazioni elencate in precedenza.



Figura 2.1: Schema di fissione



Figura 2.2: Schema di frammentazione

# 2.2 Il rilascio di isotopi da un target

Una volta che gli isotopi radioattivi vengono generati mediante le reazioni precedentemente elencate, essi inizieranno a muoversi mediante diffusione internamente al target con una velocità che dipende dalla temperatura e dalla microstrutture del materiale target. Contemporaneamente si ha che i nuclidi tendono a decadere, ciascuno caratterizzato da un proprio tempo di dimezzamento  $\tau^{1/2}$  (s)<sup>2</sup>. Raggiunta la superficie del target gli isotopi prodotti si muovono all'esterno per effusione, giungendo dopo alcune collisioni alla sorgente di ionizzazione. Per ogni urto si ha che il nuclide viene assorbito dal target o dalla superficie del contenitore, venendo desorbito dopo un certo tempo, detto "sticking time". Possono ovviamente avvenire altri eventi quali ad esempio reazioni chimiche tra l'isotopo e atomi superficiali o la ridiffusione all'interno del target. Quest'ultima ipotesi è però molto improbabile dato che la superficie del target si trova a temperature molto elevate. In questa sezione si andranno a presentare le grandezze che caratterizzano i meccanismi in gioco e le opportune analisi matematiche che li regolano.

#### Intensità del fascio secondario

Al fine di calcolare l'intesità del fascio secondario I (A, tipicamente mA o  $\mu$ A), si rimanda all'equazione 2.1 riportata da[20]. Essa può essere calcolata mediante la relazione 2.3 partendo dall'intensità del fascio prodotto  $I_{prod}$ , e tenendo in conto l'efficienza totale  $\varepsilon_{tot}$  per il processo di estrazione degli isotopi successivamente alla produzione. Il processo è ovviamente caratterizzato da una certa perdita in efficienza. Un termine che tiene conto di tutti i contributi dei diversi stadi del processo ISOL è il termine  $\varepsilon_{tot}$ , e il suo valore è descritto dalla relazione 2.4. Possiamo dividere l'efficienza in diversi contributi: l'efficienza di rilascio degli isotopi dal target  $\varepsilon_{d+e}$ , l'efficienza di ionizzazione  $\varepsilon_i$  e l'efficienza di trasporto  $\varepsilon_t$  degli ioni prodotti. In particolare l'ultima comprende tutte le rese che sono relative alle fasi di separazione di massa e di accelerazione delle specie prodotte.

$$I = I_{prod} \cdot \varepsilon_{tot} = \Phi \cdot \sigma \cdot \frac{N_a \cdot l \cdot \rho}{PM} \cdot \varepsilon_{tot}$$
(2.3)

$$\varepsilon_{tot} = \varepsilon_{d+e} \cdot \varepsilon_i \cdot \varepsilon_t \tag{2.4}$$

## Efficienza di rilascio

L'efficienza di rilascio, che verrà indicata con il simbolo  $\varepsilon_{d+e}$ , è strettamente legata ai fenomeni di diffusione ed effusione dei nuclidi prodotti che si sposteranno dal target fino alla sorgente di ionizzazione. Questi due processi congiuntamente rappresentano lo stadio più lento dell'intero processo ISOL, e quindi ne determinano la velocità. Nella relazione 2.5 viene calcolata l'efficienza di rilascio per uno specifico isotopo, cioè caratterizzato da specifici valori di A e

 $<sup>^{2}</sup>$ Il tempo di dimezzamento equivale alla tempo necessario perché il numero di atomi radioattivi si dimezzi per decadimento

Z. L'efficienza è pari all'integrale nel tempo della probabilità di rilascio delle specie dai target, p(t), moltiplicata per il termine  $e^{-\lambda t}$  che tiene conto del decadimento radioattivo.

$$\varepsilon_{d+e}(\lambda) = \int_0^\infty p(t)e^{-\lambda t}dt \qquad (2.5)$$

Il contributo del decadimento radioattivo, rappresentato da  $e^{-\lambda t}$ , misura la frazione di isotopi che non decadono ad una specie diversa da quella prodotta inizialmente mediante collisione del fascio. Il decadimento ha andamento esponenziale col tempo, esplicitato dall'equazione differenziale 2.6, e la cui soluzione è riportata nella 2.7, dove N(t) (atomi) è il numero di un certo tipo di nuclidi (Z, A) presenti al tempo t, mentre  $N_0$  (atomi) è il numero di isotopi iniziale, per t = 0. La variabile  $\lambda(s^{-1})$ , denominata costante di decadimento, è una caratteristica intrinseca dell'isotopo ed è direttamente proporzionale alla sua velocità di decadimento dN(t)/dt (atomi/s). Dalla definizione di tempo di dimezzamento,  $\lambda$  è legata a  $\tau_{1/2}$  dalla 2.8 ed è equivalente all'inverso del tempo necessario a diminuire la quantità di nuclidi presenti del 63.2 %. Dalla relazione 2.5 si può vedere come la resa di un determinato isotopo aumenti all'aumentare del suo tempo di dimezzamento, e questo proprio perché ha più tempo a disposizione per uscire dalla camera target senza che esso decada in una specie diversa.

$$\frac{dN(t)}{dt} = -\lambda N \tag{2.6}$$

$$N(t) = N_0 \ e^{-\lambda t} \tag{2.7}$$

$$\tau_{1/2} = \frac{ln2}{\lambda} \tag{2.8}$$

Per quanto riguarda invece il termine p(t) della 2.5, esso prende il nome di "funzione di ritardo" e rappresenta la probabilità che un certo atomo generato all'istante t = 0, a definite condizioni di produzione (sistema target-sorgente, temperatura, etc.), venga rilasciato dalla sorgente di ionizzazione. Sono stati effettuati notevoli studi per cercare di determinare analiticamente questa funzione. Essa dipende in particolare dai fenomeni di diffusione ed effusione, come vedremo in modo approfondito in seguito. Al fine quindi di calcolare in modo analitico l'efficienza di rilascio è necessaria la conoscenza della funzione di ritardo complessiva dei meccanismi di diffusione ed effusione. Nei seguenti paragrafi si andrà proprio ad analizzare nel dettaglio il calcolo delle funzione di ritardo e delle efficienze dei due meccanismi con cui si potrà infine determinare la funzione di ritardo complessiva. Dal lavoro di Portillo et al.[21] possiamo ricavare la velocità di produzione di uno specifico isotopo all'interno del target,dN(t)/dt(atomi/s), andando a considerare i differenti aspetti che vanno a regolare il numero di atomi finali, quali la produzione, il rilascio e il decadimento. Va tenuto a mente che si tratta comunque di un'equazione semplificata in cui non c'è alcuna dipendenza del flusso degli isotopi e dalla geometria del target.

Andando a considerare N nuclei di un certo isotopo, definibile tramite  $A \in Z$ , prodotti al tempo t = 0 è possibile ricavare la seguente equazione 2.9.

$$\frac{\mathrm{d}N(t)}{\mathrm{d}t} = J(t) \ P - F(t) - \lambda \ N(t) + \sum_{n} \lambda_n \ N_n \tag{2.9}$$

Dove J(t) (atomi/s) è il flusso incidente del fascio primario, P la probabilità di produzione di quell'isotopo specifico e F(t) (atomi/s) il flusso di atomi che lasciano il target e che quindi vanno a sottrarsi a quelli presenti. Come già visto  $\lambda N(t)$  (atomi/s) è il contributo negativo dovuto al decadimento degli isotopi. Va tenuto in conto però che il decadimento produce anche un contributo positivo costituito dal parametro  $\lambda_n N_n$  (atomi/s) e che equivale alla somma di tutti quegli atomi che decadono esattamente nell'isotopo di interesse. Dall'equazione in questione è possibile ricavare una formula alternativa che permette il calcolo dell'efficienza di rilascio di un determinato isotopo[21]. Questa relazione è riportata nella 2.10, e rappresenta la frazione di isotopi prodotti che effettivamente lasciano la camera target e raggiungono la sorgente di ionizzazione. Essa viene calcolata mediante il rapporto tra il numero di atomi fuoriusciti, che equivale all'integrale di F(t) nel tempo, e il numero totale di atomi prodotti nell'impatto iniziale,  $N_0$ .

$$\epsilon_{d+e} = \frac{\int\limits_{0}^{\infty} F(t) \mathrm{d}t}{N_0} \tag{2.10}$$

Si avrà modo di dimostrare che le proprietà termiche chimiche e morfologiche del materiale e l'accurata progettazione della geometria del target e della sorgente rappresentano i punti chiave per massimizzare l'efficienza di questo stadio e ridurre al minimo i tempi, evitando così la perdita per decadimento degli isotopi prodotti.

#### Intensità del fascio secondario in funzione del tempo

Possiamo andare a calcolare l'intensità di corrente secondaria in funzione del tempo, i(t)(A), per un determinato isotopo ipotizzando che le efficienze di ionizzazioni e di trasporto non dipendano dal tempo; Nel lavoro di Bennet[22] si ricava l'equazione che quantifica tale parametro. Si può osservare come l'efficienza di rilascio si trovi nella forma differenziale.

$$i(t) = \Phi \cdot \left(\frac{N_a \cdot \sigma \cdot l \cdot \rho}{PM}\right) \cdot \varepsilon_i \cdot \varepsilon_t \cdot p(t) \cdot e^{-\lambda t}$$
(2.11)

**Tempo di ritardo** In alcuni casi assieme alla funzione di ritardo viene calcolato anche il tempo di ritardo i cui studi hanno assunto sempre una maggiore importanza data la brevità della vita media degli isotopi che si sta cercando di produrre. Il tempo di ritardo viene definito come il tempo che intercorre dalla produzione del fascio di nuclidi al loro effettivo utilizzo. Il tempo di ritardo totale può essere ricavato, approssimativamente, dalla somma dei tempi di diffusione ed effusione dal momento che essi sono i fenomeni più lenti dell'intero processo. Per quantificare i tempi le equazioni vengono modellate sulla base dei meccanismi di rilascio. In generale si definisce il tempo di diffusione come il tempo impiegato dal 70% della particelle per abbandonare il target. Il tempo di effusione è quello che intercorre tra il momento in cui un isotopo abbandona la superficie del bersaglio e il momento in cui lascia la sorgente di ionizzazione.

# 2.2.1 Diffusione

La diffusione è il trasporto di materiale da un'area in cui esso è presente ad alta concentrazione verso una a più bassa concentrazione. La differenza di concentrazione tra le due aree è chiamata gradiente di concentrazione. La diffusione continua finché questo gradiente non viene eliminato.

La diffusione allo stato solido è governata dalle leggi di Fick. Esse si basano su un metodo statistico che permette di ricavare il flusso di particelle che si muovono per effetto di un gradiente di concentrazione fino al suo annullamento.

La prima legge di Fick si applica in condizioni stazionarie, cioè quando il gradiente di concentrazione è costante nel tempo. Tridimensionalmente si ha l'equazione 2.12

$$\mathbf{J} = -D \cdot \nabla c \tag{2.12}$$

Dove  $\mathbf{J} \pmod{m^2 s}$  il flusso di particelle,  $\nabla c \pmod{m^3}$  il gradiente di concentrazione e  $D \pmod{m^2/s}$  il coefficiente di diffusione o diffusività, che dipende strettamente dalle proprietà chimico-fisiche della sostanza diffondente e dal mezzo solido in cui essa diffonde. Il segno negativo dell'equazione fa riferimento al fatto che il flusso ha direzione opposta rispetto al gradiente di concentrazione, questo in termini fisici ci dice che il flusso si propaga verso le zone a minor concentrazione.

Microscopicamente invece la diffusione è il frutto di numerose transizioni atomiche di un certo atomo tra posizioni fisicamente ed energeticamente contigue all'interno del solido. Per far si che il salto tra le diverse posizioni avvenga è però necessario che l'atomo possiede sufficiente energia al fine di superare la barriera di attivazione al processo di diffusione, rappresentata dal parametro  $E_a$  (J). E' possibile calcolare la diffusività mediante una formula di tipo Arrhenius (2.13), con la seguente dipendenza dalla temperatura:

$$D = D_0 e^{\frac{E_d}{k_b T}} \tag{2.13}$$

In quest'ultima espressione  $D_0$  è il coefficiente di diffusione per temperature tendente all'infinito e dipende dai parametri della cella cristallina. T (K) è la temperatura e  $K_b$  la costante di Boltzmann pari a 1.38 · 10<sup>-23</sup> (J/K). Si può osservare che la diffusività aumenta all'aumentare della temperatura del sistema. Vederemo che questa è una delle ragioni perché si cerca sempre di operare ad alte temperature.

La prima legge di Fick però non è sufficiente però per descrivere il fenomeno in modo esaustivo, dal momento che in generale i gradienti di concentrazione non risultano costanti nel tempo a causa del flusso di materia che varia nel tempo. In questo caso si può utilizzare la seconda legge di Fick (equazione 2.14) che descrive un sistema in cui il gradiente di concentrazione varia nel tempo e sotto l'ipotesi che D non dipenda dalla concentrazione.

$$\frac{dc}{dt} = D\nabla^2 c \tag{2.14}$$

Si tratta di un'equazione differenziale parziale del secondo ordine rispetto allo spazio e del primo rispetto al tempo. Fisicamente questa equazione ci dice che nelle regioni il cui profilo di concentrazione spaziale ha concavità rivolta verso il basso, o in altri termini la derivata seconda è negativa, la concentrazione delle particelle diminuisce nel tempo.

Nel caso di target solidi granulari sinterizzati con microstruttura porosa, come quelli che vengono impiegati anche per il progetto SPES- $\beta$ , i due meccanismi di diffusione principali sono: la diffusione nel mezzo solido e nei pori del solido. Come potremmo vedere questi processi vengono influenzati dalla dimensione dei grani, dalla struttura dei pori e dalle proprietà chimico-fisiche degli isotopi diffondenti e della matrice. Essendo la diffusività in un mezzo solido molto minore rispetto a quella in un mezzo gassoso, possiamo supporre che il primo meccanismo sia molto più lento rispetto al secondo e che quindi esso controlli il tempo di diffusione. E' quindi intuitivo che è possibile velocizzare il processo andando a favorire il processo diffusivo in mezzo gassoso piuttosto che nel solido. Esso viene ottenuto andando ad operare sulla porosità del target.

Andando a considerare un solido costituito da grani sferici di uguali dimensioni la funzione di ritardo della diffusione  $p_d(t)$  è calcolabile con l'espressione 2.15 in cui  $\mu$  (m<sup>-1</sup>) viene detto parametro di diffusione e r (m) è il raggio dei grani[23]. Questo parametro, come possiamo osservare, risulta direttamente proporzionale alla velocità di diffusione.

$$p_d(t) = \frac{6\mu}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} e^{-n^2\mu t}$$
 (2.15)

$$\mu = \pi^2 \frac{D}{r^2} \tag{2.16}$$

Dalla relazione 2.15 possiamo vedere che per massimizzare la diffusione è necessario ridurre il più possibile le dimensioni dei grani cristallini. Infatti, il valore del coefficiente di diffusione è maggiore a bordo grano rispetto all'interno. Ciò accade a causa del disordine reticolare, che determina uno spazio più ampio per gli spostamenti degli atomi, e dell'alto contenuto energetico di queste zone che ne facilita il salto. Dalla funzione di ritardo possiamo andare a calcolare l'efficienza di diffusione applicando la 2.5 così da ottenere la 2.17.

$$\varepsilon_d(\lambda) = \frac{6\mu}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-(\lambda+n^2\mu)}}{\lambda+n^2\mu}$$
(2.17)

## 2.2.2 Effusione

Quando i radioisotopi raggiungono la superficie esterna del target essi si muovono per effusione all'interno della camera target secondo un regime di flusso molecolare<sup>3</sup>. Dato che la camera target è in condizioni di vuoto spinto la probabilità che ci sia un urto particella-particella è molto minore rispetto a quella di urto particella-parete. La fuoriuscita degli isotopi avviene mediante un orifizio, e la probabilità che questo avvenga è determinata dalla probabilità che la particella percorra il tragitto corretto nel minor tempo possibile.

Tra i parametri più importanti che controllano il processo di effusione possiamo citare[24]:

- 1. Il numero medio di urti delle particelle ( $\gamma$ ) con la parete del contenitore o la superficie del target.
- 2. Il tempo medio di arresto per collisione o sticking time<sup>4</sup>  $\tau_s(s)$ .
- 3. Il tempo medio di volo o *flight time*  $\tau_f(s)$  che intercorre tra due collisioni.

Nell'articolo[25] la funzione di ritardo dell'effusione  $p_e(t)$  viene espressa mediante la 2.18 in cui  $\nu(s^{-1})$  è una variabile inversamente proporzionale al tempo medio di effusione. Viene anche calcolato il tempo medio di effusione (relazione 2.19), parametro  $\tau_e$ , che dipende sia del tempo medio di arresto e dal tempo di volo entrambi moltiplicati per il numero di collisioni che subisce una particella prima che fuoriesca dal contenitore,  $\omega$ .

$$p_e(t) = \nu \ e^{-\nu t} \tag{2.18}$$

$$\tau_e = \frac{1}{\nu} = \omega(\tau_s + \tau_f) \tag{2.19}$$

$$\tau_s = \tau_0 \ e^{\frac{H_a}{KT}} \tag{2.20}$$

La relazione 2.20 presenta l'equazione di Frenkel. Essa determina il tempo medio di arresto che come vediamo risulta dipendere dalla temperatura, dal periodo di vibrazione reticolare  $\tau_0(s)$  e dall'entalpia di assorbimento  $H_a(J)$  la quale è una proprietà che dipende dagli atomi che effondono e del materiale con cui collidono.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>Il flusso molecolare si ha nel momento in cui le particelle o molecole si muovono in modo stocastico, cioè aleatorio, in assenza di un gradiente di pressione.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>Tempo medio di assorbimento-desorbimento per ogni collisione

L'efficienza di effusione calcolata dalla funzione di ritardo (relazione 2.21) aumenta all'aumentare di  $\nu$  e al contempo diminuisce il tempo medio di effusione. Solitamente si ha che  $\nu > \mu$ , o in altre parole che la velocità di effusione è maggiore di quella di diffusione.

$$\varepsilon_E(\lambda) = \frac{\nu}{\nu + \lambda} \tag{2.21}$$

## 2.2.3 Effetto combinato di effusione e diffusione

Nel seguente paragrafo si andrà a calcolare la funzione di ritardo complessiva, cioè quella che tiene in conto sia il contributo dovuto all'effusione sia quello dovuto alla diffusione, e quindi l'efficienza di rilascio totale. Per fare ciò è necessario assumere che il processo effusivo segua sempre quello diffusivo, cioè che sia nulla la probabilità di ridiffusione delle particelle all'interno del solido sul quale impattano.

Così facendo si può ottenere la funzione di ritardo totale p(t) come convoluzione<sup>5</sup> delle funzioni riferite singolarmente alla diffusione ed effusione[21]. Come si osserva dalla relazione 2.22 la diffusione ha luogo in un intervallo di tempo compreso tra 0 e  $\tau$ , mentre l'effusione tra  $\tau$  e t. Infine andando a sostituire le espressioni precedentemente ricavate per entramebe le funzioni di ritardo,  $p_d(t) e p_e(t)$ , si ottiene la relazione 2.23.

$$p(t) = \int_{0}^{t} p_D(\tau) \ p_E(t-\tau) d\tau$$
 (2.22)

$$p(t) = \frac{6\nu\mu}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-\nu t} - e^{-n^2\mu t}}{n^2\mu + \nu}$$
(2.23)

Attraverso la funzione di ritardo utilizzando l'equazione 2.5 si determina l'efficienza di rilascio totale  $\varepsilon_{d+e}$  che tiene in conto sia dell'effusione che della diffusione. L'espressione 2.24 contiene il termine W (m<sup>1/2</sup>/s<sup>1/2</sup>) che viene esplicato mediante la relazione 2.25. Per quanto riguarda invece la relazione 2.26, essa è stata ottenuta da uno studio di Carraz et al[23]. Il primo passaggio deriva dallo sviluppo in serie della 2.24 sotto l'ipotesi di tempi di vita brevi ( $\lambda > \mu$ ), il secondo dalla sostituzione di  $\mu$  dall'equazione 2.16 e il terzo dall'ipotesi che l'effusione sia più rapida del decadimento radioattivo ( $\nu \gg \lambda > \mu$ ).

$$\epsilon_{d+e}(\lambda) = \frac{3\nu}{\nu+\lambda} \left(\frac{W \operatorname{coth}(W) - 1}{W^2}\right)$$
(2.24)

$$W = \pi \left(\frac{\lambda}{\mu}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{2.25}$$

 $<sup>^{5}</sup>$ In matematica, in particolare nell'analisi funzionale, la convoluzione è un'operazione tra due funzioni di una variabile che consiste nell'integrare il prodotto tra la prima e la seconda traslata di un certo valore

$$\epsilon(\lambda) = \frac{3\nu}{\pi(\nu+\lambda)} \left(\frac{\mu}{\lambda}\right)^{\frac{1}{2}} = \frac{3\nu}{r(\nu+\lambda)} \left(\frac{D}{\lambda}\right)^{\frac{1}{2}}$$
(2.26)

L'equazione 2.26 conferma quanto detto in precedenza e cioè che con grani di piccole dimensioni si aumenta la diffusività del processo e quindi la sua efficienza.

La teoria matematica appena descritta quindi ci da un'idea più chiara di quali siano i parametri su cui bisogna operare per avere un target che abbia un'alta efficienza di rilascio.

Essi sono: aumentare il più possibile la temperatura di lavoro, diminuire la grana cristallina, diminuire l'entalpia di assorbimento relativa all'interazione tra particelle e superficie, aumentare la densità del nucleo/bersaglio, diminuire il numero di collisioni operando sulla geometria del sistema, aumentare la *cross section* del target con il fascio primario e diminuire le impurità all'interno del materiale target.

# 2.3 Proprietà del target ISOL ideale.

Si andranno a descrivere in dettaglio le proprietà richieste per rendere il materiale target ISOL il più adatto possibile, cioè quali sono le condizioni che permettono di garantire un rapido rilascio.

Nel dettaglio si andranno a massimizzare i valori di intensità di corrente del fascio secondario, dell'efficienza di rilascio, esplicitate nelle equazioni 2.11 e 2.26 rispettivamente, al fine di velocizzare lo stadio di effusione che controlla la sua velocità essendo il più lento.

In seguito si farà riferimento alle condizioni di esercio del target stesso che ne impongono particolari caratteristiche. Come mostrato in seguito, assieme a proprietà chimico/fisiche del materiale si associano anche proprietà geometriche che il materiale dovrà possedere. la scelta quindi del materiale adatta per questo tipo di applicazione deve essere estremamente precisa e oculata per garantire la massima efficienza del processo.

# 2.3.1 Proprietà chimiche

La scelta del materiale target dipende innanzitutto dagli isotopi che si vuole produrre, e quindi dalle reazioni nucleari attese per farlo. Ad esempio un materiale fissile come nel caso del carburo di uranio, che verrà impiegato anche per il progetto SPES, è sufficiente per generare un ampio spettro di isotopi *neutronrich* tramite reazioni di fissione che sono originate dall'interazione degli atomi di uranio con il fascio primario. Diversamente si ha che un solo materiale può produrre una quantità limitata di specie *proton-rich*. Per massimizzare la corrente del fascio secondario, quantità esplicitata nella relazione 2.11, si devono scegliere materiali target che abbiano un'elevata densità superficiale  $(N_{tg})$  e sezione d'urto ( $\sigma$ ) relativa alla reazione nucleare desiderata per produrre l'isotopo di interesse.

Per ridurre invece il valore della variabile  $\nu$ , che appare nella relazione 2.24, è necessario effettuare una scelta accurata della coppia materiale target/isotopo prodotto, più nel dettaglio bisogne cercare di minimizzare l'entalpia di assorbimento,  $H_a$ , in modo da ridurre il tempo medio di arresto. La regola generale per limitare l'interazione chimica tra isotopi prodotti e materiali target è quella di scegliere materiali con proprietà chimiche il più possibile diverse, in modo da favorirne il desorbimento. Inoltre si cerca il più possibile di avere un'elevata diffusività dei nuclidi prodotti all'interno del materiale target questo perché riduce il tempo di ritardo del processo. Bisogna poi porre particolare attenzione alla purezza del materiale target, cercando di evitare la presenza di atomi di massa maggiore o simile a quella dei nuclei del target che pur interagendo con il fascio primario non contribuiscono alla formazione delle specie radioattive di interesse. Un ulteriore problema è che la presenza di impurezze aumenta il potere di arresto<sup>6</sup> delle particelle andando ad aumentare la temperatura del target e causando quindi seri ostacoli al processo di dissipazione del calore.

## 2.3.2 Temperatura limite e altre proprietà termiche.

Possiamo vedere dalla relazione 2.24 che un'elevata diffusività del target favorisce il rilascio, risultando quindi vantaggioso da questo punto di vista che il materiale operi alle più alte temperature possibile (vedi relazione 2.13). Tale temperatura dipende anche dalla tensione di vapore che possiede il materiale target e dalle sue proprietà chimiche alle alte T. A livello operativo però esiste una temperatura limite oltre il quale l'efficienza del processo ISOL considerato si abbassa fino ad arrivare ad un valore non accettabile[26]. Si utilizzano per questo motivo materiali refrattari visto che le temperature a cui si opera possono arrivare comunemente anche ai 2000°C. Dato che nel processo ISOL si opera in condizioni di alto vuoto, la massima temperatura a cui si può operare non è determinata dal punto di fusione ma bensì dalla tensione di vapore del materiale target. Infatti un'elevata tensione di vapore alla temperatura di esercizio determina la presenza in fase gas di molecole e atomi indesiderate che vanno ad inquinare il fascio di isotopi prodotti e vanno a compromettere il buon funzionamento della sorgente di ionizzazione, che possiede un'efficienza accettabile solamente se il sistema è mantenuto in alto voto.

Nel caso delle sorgenti di ionizzazione utilizzate nel progetto SPES, la pressione al suo interno non deve superare i  $10^{-4} \div 10^{-5}$  mbar per una temperatura di lavoro di 2000 °C.

Per il calcolo della tensione di vapore possiamo affidarci alla relazione di Clapeyron 2.27. Questa relazione lega la tensione di vapore con la temperatura

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup>In fisica nucleare il potere di arresto è definito come la forza ritardante che agisce su particelle cariche, in genere particelle alfa e beta, a causa dell'interazione con la materia, con conseguente perdita di energia e quindi formazione di calore

e vale solamente se le due fasi sono in condizioni di equilibrio termodinamico. Nella relazione  $\lambda$  (J/Kg) è il calore latente per unità di massa riferito alla transizione di fase,  $\nu_a \in \nu_b$  (m<sup>3</sup>/Kg) sono i volumi specifici delle due fasi. Mediante questa equazione è possibile ricavare anche l'equazione di Antoine 2.28 che viene applicata anche per intervalli di temperature anche molto ampi. A, B e C che appaino nella relazione sono costanti sperimentali tabulate per molti composti.

Infine ipotizzando che il calore latente non dipenda dalla temperatura, si ottiene l'equazione di August (relazione 2.29).

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T(\nu_a - \nu_b)}$$
(2.27)

$$\log p = A - \frac{B}{C+T} \tag{2.28}$$

$$\log p = A - \frac{B}{T} \tag{2.29}$$

Per determinare la tensione di vapore di uno specifico materiale si deve quindi andare a misurare in condizioni di equilibrio termodinamico la composizione chimica al variare della temperatura e nelle condizioni di esercizio in cui si opera. Bisogna bisogna tenere in conto eventuali reazioni chimiche che avvengono ad alte temperature e che vanno a modificare le proprietà del target durante l'esercizio. Le reazioni che avvengono più frequentemente sono quelle tra i materiali utilizzati, di dissociazione termica che vanno a generare nuove specie volatili non desiderate o di amorfizzazione del target che tendono a modificarne le caratteristiche microstrutturali e quindi le proprietà di rilascio.

Altre proprietà termiche importanti che è necessario prendere in considerazione al fine di ottimizzare il processo, sono la conducibilità e l'emissività del materiale target. Esse sono strettamente legate alla capacità di dissipazione del calore, che rappresenta anch'esso un aspetto chiave del processo. E' infatti molto importante che il target dissipi molto bene l'energia fornitogli, da una parte dal sistema di riscaldamento che porta il materiale ad una temperatura prossima a quella di esercizio e dall'altra da quella dovuta all'interazione con il fascio primario, cercando di evitare la rottura in fase di esercizio.

Una volta noti i valori del coefficiente di dilatazione lineare e di conducibilità è possibile andare a calcolare le tensioni termiche agenti sul materiale conoscendo le distribuzioni di temperatura.

Per quanto riguarda l'emissività, essa ci dice la capacità dell'oggetto di restituire il calore assorbito tramite irraggiamento. Andando a considerare le condizioni operative tipiche del target ISOL, cioè di alta temperatura e alto vuoto, l'irraggiamento rappresenta il meccanismo predominante di trasferimento del calore, che può essere calcolato attraverso la legge di Stefan-Boltzman (relazione 2.30).

$$\dot{q} = \sigma \cdot T^4 \tag{2.30}$$

Come possiamo vedere la dipendenza è quadratica, quindi alle alte temperatura predomina su conduzione e convezione che hanno invece dipendenza diretta. Inoltre operando in vuoto i meccanismi di trasferimento per convezione vengono ridotti al minimo data la mancanza del mezzo gassoso.

# 2.3.3 Dimensioni dei grani

Come possiamo vedere dalla relazione 2.26 per aumentare l'efficienza totale del processo dobbiamo cercare di ridurre il più possibile le dimensioni dei grani cristallini del materiale target. Nel caso di target sinterizzati, che sono quelli utilizzati nel progetto SPES, proprio la fase di sinterizzazione risulta critica per riuscire ad ottenere una grana cristallina il più ridotta possibile. Infatti in questa fase si ha il fenomeno di ingrossamento dei grani generato a causa delle alte temperature di sinterizzazione. Questo ingrossamento inoltre è strettamente legato alla porosità, che come già detto risulta di fondamentale importanza per l'ottimizzazione di rilascio degli isotopi.

Al fine di ottimizzare questo aspetto si può lavorare sulla granulometria delle polveri che deve essere solitamente molto fine, ma non sub-micrometrica visto che essendo molto reattive favoriscono la coalescenza dei grani in fase di sinterizzazione[9]. C'è da dire in realtà che sono stati impiegati con successo target aventi elevate efficienze di rilascio sinterizzati partendo da materiali nanometrici, nei quali si è fatto in modo che la loro microstruttura ordinata venisse mantenuta per un sufficiente tempo in esercizio.

## 2.3.4 Porosità

Come già visto in precedenza, una microstruttura porosa va ad aumentare in modo importante l'efficienza di rilascio degli isotopi. Visto che nella maggior parte dei casi la velocità di effusione del vuoto è maggiore rispetto a quella di diffusione, che in termini matematici significa che  $\nu > \mu$ , è di fondamentale importanza cercare di avere una microstruttura del target che tenda a favorire la diffusione attraverso i pori piuttosto che nel solido, essendo il coefficiente di diffusione maggiore nel primo caso. Inoltre oltre alla quantità di porosità è fondamentale il tipo. In particolare per una valutazione complessiva e accurata è necessario tener conto oltre che della quantità della porosità, anche della sua distribuzione dimensionale e della sua morfologia.

Si definisce porosità totale la frazione volumetrica del vuoto presente rispetto a quella del solido. Essa quindi è inversamente proporzionale alla densità e può essere calcolata mediante la seguente relazione.

$$P(\%) = 1 - \frac{\rho_c}{\rho_{th}}$$
(2.31)

Dove P rappresenta la porosità percentuale,  $\rho_c(g/cm^3) \in \rho_{th} (g/cm^3)$  sono rispettivamente la densità sperimentale del campione e la sua densità teorica. Per quanto riguarda  $\rho_c$  essa viene misurata direttamente misurando la massa e volume del campione di interesse, così da considerare tutto il volume occupato dal campione comprensivo dei suoi pori chiusi e aperti. La densità teorica  $\rho_{th}$  invece è la densità che un materiale avrebbe se fosse completamente denso, e viene calcolata analiticamente.

Oltre alla quantità di porosità è fondamentale anche la loro dimensione. Secondo la notazione IUPAC esistono tre tipologie di porosità in funzione della loro dimensione:

- Macroporosità: pori più grandi di 50 nm
- Mesoporosità: pori di dimensione compresa tra i 2 e i 50 nm
- Microporosità: pori di dimensione minore di 2 nm

Tramite particolari misure è possibile andare a determinare la distribuzione dimensionale di porosità all'interno di un materiale.

Oltre alla quantità e alla dimensioni delle porosità è fondamentale al fine dell'efficienza di rilascio anche della morfologia che assume la porosità. I pori infatti possono essere aperti, chiusi o interconnessi. I pori chiusi sono vuoti isolati tra loro e contornati da matrice solida, la porosità aperta è composta da vuoti singoli o connessi tra loro che affacciano direttamente sulla superficie del solido e che permettono quindi il trasporto di massa al loro interno tramite capillarità o convezione. Infine, si definiscono come pori interconnessi o permeabili quei pori aperti che vanno a collegare due superfici della matrice attraverso il quale è possibile il trasporto di materia se viene applicato un gradiente di pressione tra le due superfici.

In base alla presenza di un certo tipi di porosità rispetto ad un'altra si avrà una diversa mobilità del nuclide. Nella figura 2.3 è rappresentato in modo schematico i possibili percorsi che il nuclide formatosi dopo l'impatto col fascio primario può seguire per raggiungere la superficie del target e quindi uscire da esso. Facendo quindi riferimento alla figura 2.3 l'isotopo può seguire 4 diversi tragitti:(1) Porosità aperta e (2) interconnessa. In questi due casi l'isotopo potrà diffondere facilmente attraverso il canale raggiungendo la superficie del target e fuoriuscendo da esso. E' intuitivo quindi che la presenza di questo tipo di porosità vada a migliorare l'efficienza di rilascio del target.(3) Internamente al cristallo. Si tratta sicuramente del tragitto più lento per quanto detto in precedenza sul coefficiente di diffusione. A sua volta questo tipo di diffusione può essere divisa in due sottocategorie, la diffusione intergranulare, quella in cui l'isotopo si muove all'interno del grano, e quella transgranulare, cui l'isotopo si muove tra i bordi di grano. La seconda risulta più favorita a livello energetico, e quindi più rapida, essendo i bordi di grano zone più disordinate rispetto all'interno, o in termini termodinamici possiedono maggiore entropia:(4)Porosità chiusa. Nel momento in cui un isotopo arriva all'interno di una porosità chiusa esso tende a urtare più volte contro le pareti del poro



Figura 2.3: Rappresentazione schematica 2D dei percorsi possibili che può assumere un isotopo formatosi a causa dell'impatto con il fascio primario attraverso un target che presenti tutti e tre i tipi di porosità nella struttura.

fino a ridiffondere nuovamente nella matrice solida. Questo fenomeno risulta evidentemente uno svantaggio in termini di efficienza di rilascio, dato che l'isotopo impiega più tempo per fuoriuscire.

# 2.3.5 Proprietà meccaniche

La conoscenza delle proprietà meccaniche del materiale target è importante al fine di determinare le sue prestazioni in fase di esercizio dato che esso è sottoposto a tensioni termiche radiali molto elevate. Il fascio colpisce il bersaglio in modo estremamente localizzato e quindi lo riscalda in maniera differenziale. In particolare durante la fase di simulazione del processo la conoscenza precisa delle proprietà meccaniche, quali ad esempio la tensione di rottura e il modulo elastico, è fondamentale per determinare accuratamente il comportamento del target nelle condizioni operative.

Un problema che può aver luogo a causa delle alte temperature di esercizio è la modificazione strutturale, la quale può avvenire tramite: ingrossamento dei grani, trasformazioni di fase o fenomeni di amorfizzazione. Tali fenomeni vanno a inficiare le proprietà meccaniche del materiale target, anche se non si conoscono le reali conseguenze.

A livello operativo l'ottenimento di tali proprietà risulta estremamente com-

plesso visto che le apparecchiature di misura dovrebbero portare i provini a condizioni di temperatura e vuoto paragonabili a quelle operative. Le apparecchiature in grado di farlo sono molto rare, o perfino assenti in alcuni casi, di conseguenza sono presenti in letteratura pochissimi articoli che forniscano le proprietà meccaniche dei materiali fin'ora proposti per tale applicazione.

## 2.3.6 Proprietà geometriche

Andando ad applicare la seconda legge di Fick (relazione 2.14) per l'isotopo prodotto, possiamo andare a determinare le dimensioni ottimali per il rilascio. Zhang e Alton[26] propongono l'equazione 2.32 ottenuta andando a considerare anche i contributi relativi alla produzione e al decadimento degli isotopi, rispettivamente espressi tramite i parametri  $S(t) \in E(t) \pmod{m^3 \cdot s}$ .

$$\frac{\partial c(t)}{\partial t} = D\nabla c(t) + S(t) - E(t)$$
(2.32)

Si riportano di seguito le soluzioni dell'equazione 2.32 e come possiamo vedere esse dipendono dal tempo di dimezzamento  $\tau_{1/2}$  della specie considerata. La relazione 2.33 è stata ottenuta per una geometria piatta di spessore x (cm), la 2.34 per una bacchetta di diametro  $d_r$  mentre la 2.35 per una sfera di diametro  $d_s$  (cm).

$$x = \phi_{\sqrt{D\tau_{1/2}}} \tag{2.33}$$

$$d_r \cong 4.8\sqrt{D\tau_{1/2}} \tag{2.34}$$

$$d_s = 2\phi \sqrt{D\tau_{1/2}} \tag{2.35}$$

# Capitolo 3 Materiali per il target SPES

La domanda di disponibiltà, intensità e purezza di isotopi a vita breve lontani dalla stabilità è costantemente elevata e notevolmente superiore all'offerta. In molti casi il metodo ISOL (Isotope Separation OnLine) può fornire fasci di elevata intensità e purezza. Le limitazioni in termini di specie chimiche accessibili e di emivita minima sono determinate principalmente dalle reazioni chimiche e dai processi fisici all'interno del target. E in uso un'ampia gamma di materiali, che vanno da fogli sottili metallici e liquidi alle ceramiche refrattarie, mentre i carburi di uranio sono diventati il materiale di riferimento per la maggior parte delle strutture ISOL nel mondo. La ricerca e lo sviluppo dei materiali target sono spesso complessi e le analisi post-irradiazione, particolarmente interessanti sono ostacolate dall'elevata radiotossicità intrinseca di questi materiali e soprattutto dalla radioattività presente al loro interno. Tuttavia, i recenti risultati hanno dimostrato che queste indagini sono possibili se lo sforzo di diverse strutture viene combinato, portando allo sviluppo di nuove materiali in grado di fornire fasci di intensità senza precedenti e con correnti di fascio stabile.

# 3.1 Introduzione

La tecnica ISOL prevede l'utilizzo di un'ampia varietà di materiali target. Essi possono essere divisi in:

• Target Fusi.

Con questo tipo di target è possibile raggiungere le più alte densità con conseguente elevato tasso di produzione. Tuttavia, i tempi di rilascio sono piuttosto lenti, essi infatti presentano costanti di diffusione in genere di alcuni ordini di grandezza inferiori rispetto ai materiali target solidi. A favore di tempi di rilascio più veloci, i bersagli fusi vengono spesso sostituiti da bersagli solidi. L'utilizzo di materiali fusi è spesso problematico a causa di alti tassi di vaporizzazione dal liquido e per il fatto che molti metalli e sali liquidi sono altamente corrosivi, ciò richiede quindi una particolare attenzione nella scelta dei materiali del contenitore[27][28]. I casi più consolidati per questo tipo di target sono il Pb fuso per la produzione di isotopi di Hg, Sn per il Cd, La per il Cs e Ge per lo Zn. Questo tipo di sistemi presenta il vantaggio che gli elementi adiacenti hanno una pressione di vapore inferiore rispetto agli elementi del prodotto, ciò garantisce un elevato grado di selettività chimica.

## • Target solidi metallici

Nel momento in cui siano necessarie maggiori temperature al fine di assicurare una sufficiente mobilità delle specie radioattive, i bersagli di metalli refrattari solidi di media densità possono avere proprietà migliori rispetto a quelli di metallo fuso. Inoltre al fine di ridurre il più possibile le perdite di decadimento durante la diffusione, riducendo di conseguenza i tempi di rilascio. Data la loro elevata elevata conduttività termica essi sono più adatti per applicazioni ad elevata potenza. Attualmente l'utilizzo di film sottili viene sfruttato per ottenere alcali leggeri[29] a vita breve e per la produzione di isotopi di terre rare. Tuttavia però l'utilizzo di questi target è limitato viste le restrizioni imposte dalle specie prodotte, dato che esse esibiscono proprietà di effusione insostenibili nei metalli. Per queste ragioni vengono sfruttati target refrattari a base di ossidi e carburi.

#### • Ossidi

Gli ossidi sono ampiamente utilizzati nei casi in cui si desidera un rapido rilascio di isotopi di gas nobili. Sono ottenuti il più delle volte utilizzando polveri commercialmente disponibili, che vengono compattate e sinterizzate[30][31] ma è possibile l'utilizzo di fibre o fusi su fogli di supporto. Uno dei maggiori problemi dell'utilizzo degli ossidi è che molto spesso presentano elevate velocità di sinterizzazione, il che risulta un problema in fase di esercizio dato che si riduce la velocità di rilascio dei radioisotopi. Questo problema può essere ridotto andando a diminuire la temperatura in esercizio oppure stabilizzando la microstruttura. Un altro problema che si può avere utilizzando questi target è l'ossidazione del contenitore in tantalio che può essere limitato mediante l'utilizzo di un sottile rivestimento di renio o al platino. Gli ossidi più comunemente usati come materiali target sono  $ZrO_2$ ,  $CeO_2$ ,  $HfO_2$ ,  $Al_2O_3$  e  $TiO_2[32]$ . Nella figura 3.1 sono mostrati gli spettri di fissione di alcuni ossidi menzionati.

## • Carburi

Una classe molto importante di materiali target sono i carburi. Tra tutti il carburo di uranio è sicuramente il più importante ed è preso come materiale di riferimento nella maggior parte delle strutture ISOL in tutto il mondo. Dato che i carburi metallici sono estremamente refrattari, la



**Figura 3.1:** Simulazione FLUKA della produzione di isotopi ipotizzando un'intensità primaria di fascio protonico di 40 MeV, una corrente di 5 ?A e una temperatura di lavoro limite per i diversi ossidi.

temperatura di esercizio non è più limitata dalla pressione di vapore, ma piuttosto da altri fattori quali ad esempio la vaporizzazione del contenitore target/materiali adiacenti oppure la difficoltà operativa di sostenere temperature troppo elevate. I carburi porosi sono ampiamente utilizzati con diverse forme di carbonio (grafite e nanotubi) al fine di migliorare la diffusione e la stabilità alle alte temperature della porosità e della microstruttura oltre che a favorire la dissipazione di calore grazie all'elevata conducibilità termica di tali forme. Il carburo di uranio viene prodotto mediante riduzione carbo-termica in forno sotto-vuoto di polveri carbonio di uranio depleto di elevata purezza disponibile in commercio con grafite e/o nanotubi.

# 3.2 Carburi

Con il termine carburo si definisce una classe di composti chimici in cui il carbonio è combinato con un elemento metallico o semimetallico. Tali composti possiedono svariate applicazioni a livello tecnologico grazie alla loro elevata durezza, resistenza meccanica, termica e chimica e alle loro elevate temperature di fusione. E' grazie a queste caratteristiche che questa classe di materiali è particolarmente promettente per essere utilizzata come target nella tecnica ISOL.

I carburi vengono preparati partendo da carbonio e un elemento avente elettronegatività simile o inferiore, come può essere un metallo o un ossido di metallo, a temperature di 1000/2800 °C. Quasi tutti i carburi possono essere preparati mediante uno dei seguenti modi.

Il primo metodo prevede la combinazione diretta degli elementi a temperature elevate (2000 °C). Il principale problema di questa sintesi è dovuto all'elevata reattività del metallo con l'ossigeno, che nel caso avvenisse genererebbe contaminazioni di ossidi nel carburo finale.

Il secondo prevede la reazione di un composto di un metallo, il più delle volte un ossido, con carbonio ad elevata temperatura.

Esistono ulteriori due metodi di preparazione, mediante reazione in fase gas e sol-gel. Il primo prevede la reazione del metallo puro con idrocarburi. Questo metodo però è utilizzato non per ottenere materiali massivi ma piuttosto per formare film sottili. Il secondo invece un precursore liquido, che fornisce l'elemento metallico, viene fatto reagire con un determinato solvente al fine di ottenere una soluzione colloidale. Quest'ultima viene trasformata in un gel mediante reazioni di idrolisi e condensazione. Infine il gel viene essiccato e pirolizzato ottenendo il carburo. La caratteristica principale di tale sintesi è che sono richieste temperature inferiori rispetto agli altri processi menzionati. Oltre a come vengono sintetizzati è possibile classificarli anche in base al tipo di legami presenti, determinando ovviamente diverse proprietà chimico fisiche tra loro. In termini generali i metalli più elettropositivi formano carburi ionici o salini, i metalli di transizione nel mezzo della tavola periodica tendono a formare quelli che sono chiamati carburi interstiziali, e i non metalli di elettronegatività simile a quella del carbonio formano carburi covalenti o molecolari.

#### • Carburi ionici

Sono formati da carbonio ed elementi dei gruppi I, II e III. Vengono detti anche carburi salini perché data l'elevata differenza di elettronegatività presentano un legame atomico almeno del 50 % ionico. Sono composti da anioni di carbonio discreti delle forme  $C^{4-}$ , chiamati anche methanides visto che possono essere visti dei derivati del metano  $(CH_4); C_2^{2-}$ chiamati *acetylides*, derivato dall'acetilene  $(C_2H_2)$ ; e  $C_3^{4-}$  derivati dagli alleni  $(C_3H_4^-)$ . I methanides maggiormente caratterizzati il carburo di berillio  $(Be_2C)$  e il carburo di alluminio  $(Al_4C_3)$ . Per quanto riguarda gli acetylides alcuni sono ben noti e ben caratterizzati. Ad esempio olttre a quelli dei metalli alcalini e dei metalli alcalini terrosi, il lantanio (La)forma due diversi composti mentre rame, argento e oro formano composti esplosivi. Esistono anche degli *acetylides* di zinco, cadmio e mercurio sebbene questi siano meno caratterizzati. Il più importante di questo tipo di carburi è sicuramente il carburo di calcio  $(CaC_2)$  che reagendo con l'acqua produce acetilene  $(C_2H_2)$ , e la cui reazione viene sfruttata nell'industria chimica.

## • Carburi interstiziali

Sono formati da metalli di transizione relativamente grandi che vanno ad agire come reticolo ospite per i più piccoli atomi di carbonio che vengono accolti nelle posizioni interstiziali andando a generare distorsioni alla struttura. Il raggio atomico del carbonio infatti è relativamente piccolo ma non sufficientemente per non generare distorsioni alla struttura. Essi sono caratterizzati da estrema durezza ma allo stesso tempo da una elevata fragilità. Hanno punti di fusione molto alti, possono superare anche i 3000 °C come nel caso del carburo di titanio, e conservano molte delle proprietà associata el metallo stesso come ad esempio l'elevata conducibilità termica ed elettronica e la lucentezza metallica.Molti dei primi metalli nella tavola periodica, aventi minori raggi atomici, possono formare monocarburi interstiziali. Tuttavia però la maggior parte dei metalli di transizione forma carburi interstiziali di diverse stechiometrie. Un esempio significativo è il manganese che può formare cinque diversi tipi di carburi interstiziali di diverse stechiometrie. A differenza dei carburi ionici, la maggior parte dei carburi interstiziali non reagiscono con l'acqua e sono chimicamente inerti. Molti di questi hanno importanza a livello pratico come nel caso di del carburo di tungsteno (WC) e il carburo di tantalio (TaC), utilizzati come utensili da taglio ad alta velocità. palette per turbine e in campo aerospaziale e militare per merito della loro elevata durezza e inerzia chimica.

## • Carburi Covalenti

Solo due carburi sono considerati completamente covalenti, e sono formati con i due elementi che sono più simili al carbonio in termini di raggio atomico ed elettronegatività, vale a dire il boro (B) e il silicio (Si). Il carburo di silicio, noto anche con il nome di carborundum, è preparato dalla riduzione del biossido di silicio  $(SiO_2)$  con carbonio elementare in un forno elettrico. Questo materiale, come nel caso del diamante, è estremamente duro e viene utilizzato industrialmente come abrasivo. E' chimicamente inerte e possiede una struttura analoga al diamante in cui ogni atomo di carbonio è circondato da 4 atomi di silicio in una struttura tetraedrica.

Il carburo di boro  $(B_4C)$  ha proprietà simili, anch'esso infatti è estremamente duro e inerte.E' preparato dalla riduzione dell'ossido di boro  $(B_2O_3)$  con il carbonio in un forno elettrico. Esiste un secondo carburo di boro, il  $BC_3$ , che possiede una struttura a grafite, e che viene prodotto dalla reazione di benzene  $(C_6H_6)$  e boro tricloruro  $(BCl_3)$ .

## • Carburi intermedi

Sono carburi costituiti da metalli di transizioni dei gruppi VII e VIII. Il raggio atomico è troppo piccolo per ospitare l'atomo di carbonio in posizione interstiziale senza creare distorsioni del reticolo. Di conseguenza gli atomi di carbonio sono abbastanza ravvicinati da formare legami carbonio-carbonio. Questo tipo di carburi sono chimicamente instabili, essi possono essere ad esempio idrolizzati dall'acqua, mentre a contatto con acidi diluiti tendono a formare idrocarburi e idrogeno.

Un esempio molto significativo è il caso della cementite,  $Fe_3C$ , la quale è presente negli acciai. Un altro esempio invece piuttosto anomalo è il caso del carburo di cromo  $(Cr_3C_2)$  visto che è considerato un materiale refrattario.

Come visto in precedenza la sintesi dei carburi può avvenire utilizzando diversi metodi. Il problema che però colpisce un po' tutti è la contaminazione dell'ossigeno nel materiale che influenza enormemente le sue proprietà fisiche anche per bassissime concentrazioni. La dissoluzione dell'ossigeno può avvenire in modo estremamente rapido se il reticolo non è saturo di atomi di carbonio. Per evitare questo problema quindi è necessario eseguire il trattamento termico in alto vuoto, con pressioni di  $10^{-6}$  mbar o inferiori

# **3.2.1** Carburo di uranio $UC_x$

Il carburo di uranio è un materiale ceramico refrattario che possiede un'elevata durezza. Si può trovare in diverse stechiometrie, come ad esempio il monocarburo di uranio (*uranium methanide*) (*UC*, numero CAS 12070-09-06), il "sesquicarburo" di uranio (*uranium sesquicarbide*) ( $U_2C_3$ , numero CAS 12076-62-9) ed infine il dicarburo di uranio (*uranium acetylide*)(*UC*<sub>2</sub>, numero CAS



Figura 3.2: Diagramma di fase del sistema U-C a pressione atmosferica.

#### 12071-33-9).

Nella figura 3.2 viene riportato il digramma di fase uranio-carbonio.

Andando ad analizzare più in dettaglio le diverse strutture strutture abbiamo:

- UC: Il monocarburo di uranio è cubico a facce centrate (fcc) con una struttura di salgemma, con  $a_0 = 4.96$  Å. Date le sue applicazioni come materiale combustibile per reattori nucleari le sue proprietà chimico fisiche sono state estremante studiate. In linea generale esso possiede alta densità, un alto punto di fusione e alta conduttività termica.
- $U_2C_3$ : Il sesquicarburo di uranio invece presenta una struttura cubica a corpo centrato (ccc) di tipo  $Pu_2C_3[33]$ , con  $a_0 = 8.1$  Å, metastabile a basse temperature, in cui le fasi stabili sono il monocarburo di uranio e il carbonio. Tra 900 e 1800 °C è stabile, mentre al di sopra di tale temperatura si decompone andando a formare UC e  $UC_2$ .
- $UC_2$ : Il dicarburo di uranio è stabile alle alte temperature. Si forma per temperature superiori a 1480 °C e fonde per temperature attorno ai 2430 °C. In questo range di temperature sono presenti due polimorfismi, a più alte temperature la forma cubica  $(\beta - UC_2)$  mentre a più basse temperature la forma tetragonale  $(\alpha UC_2)$ . Per una temperatura approssimativamente di 1780 °C si ha la trasformazione martensitica  $\alpha UC_2 \longrightarrow \beta UC_2$ .

Nella tabella 3.1 sono riassunte le proprietà delle tre forme di carburo di uranio appena descritte. Esistono diversi metodi di sintesi per ottenere carburo di uranio massivo, sviluppati e migliorati negli anni grazie al suo utilizzo come

	UC	$U_2C_3$	$UC_2$	
Densità teorica $(g/cm^3)$	13.63	12.70	11.28	
Densità dell'uranio	12.97	11.81	10.25	
Punto di fusione (°C)	2390	1820	2427	
Struttura cristallina	NaCl-FCC	Dat C BCC	$\beta$ : $NaCl$ -FCC	
Struttura cristanina		<i>I u</i> <sub>2</sub> C <sub>3</sub> -DCC	$\alpha: CaC_2$ - Tetragonale	
Costanto roticolaro (Å)	$a_0 = 4.96$	$a_0 = 8.10$	$\beta: a_0 = 5.49$	
			$\alpha$ : $a=3.52$ , $c=5.99$	

Tabella 3.1: Proprietà dei tre tipi di carburo di uranio.

combustibile per reattori nucleari. Tra i principali possiamo citare quello a fusione ad arco in cui vengono fatte reagire polveri di carbonio e uranio (reazione 3.1) e la riduzione carbotermica ( reazione 3.2) di ossido di uranio con carbonio.

$$xU + zC \longrightarrow U_x C_z \tag{3.1}$$

$$U_x O_y + (z+y)C \longrightarrow U_x C_z + yCO \tag{3.2}$$

Soprattutto la seconda reazione è stata usata per la produzione di target per il progetto SPES[34]. L'utilizzo di questo tipo di materiale come target per la produzione di radioisotopi mediante tecnica ISOL è stata una scelta piuttosto logica dato che esso presenta buone caratteristiche di rilascio per una vasta gamma di elementi di fissione. Negli anni sono stati studiati molti carburi al fine di capire quali avessero le migliori proprietà di rilascio. Oggigiorno il carburo di uranio disperso in un eccesso di grafite, chiamato  $UC_x$ , è quello maggiormente impiegato. Molti studi sono stati svolti per cercare di comprendere al meglio quali fossero gli effetti dell'utilizzo di diversi precursori sulle proprietà finali del materiale. Si sono studiate in particolare le differenze tra un carburo di uranio a base UC piuttosto che  $UC_2[35]$ , l'effetto dell'utilizzo di un diverso ossido precursore  $(UO_2, UO_3 \in U_3O_8)[36]$  oppure l'utilizzo di carbonio sotto forma di fibre o nanutubi[35].

I diversi studi hanno mostrato che i target basati sul  $UC_2$  presentano generalmente migliori caratteristiche di rilascio rispetto agli UC, che non si ha una differenza sostanziale utilizzando i diversi ossidi dato che prima che inizi la reazione carbotermica qualsiasi ossido si decompone in  $UO_2$  ed infine utilizzando nanotubi si riesce ad ottenere una struttura nanostrutturata che permette un rilascio più facile, cioè in altre parole l'efficienza si aumenta l'efficienza del processo. La ricerca attuale infatti sta cercando di ottimizzare l'efficienza di rilascio andando a modificare le proprietà microstrutturali, e cercando di comprendere il legame esistente tre le due. Una strada promettente che si sta seguendo è proprio quella di utilizzare materiali con caratteristiche nanometriche

	UC	UC <sub>2</sub>	U <sub>2</sub> C <sub>3</sub>
Diffusività termica (m²/s)	5.7·10 <sup>-6</sup> ÷ 6.1·10 <sup>-6</sup> (1000÷2200 °C)	3.8·10 <sup>-6</sup> (600÷2060 °C)	3.2·10 <sup>−6</sup> (790÷1790 °C)
Conduttività termica (W/m·K)	20÷25 (1000÷2200 °C)	13÷20 (600÷2060 °C) ρ=99.5 % TD 5÷8 (1500÷1880 °C) ρ≈44% TD	11÷16 (790÷1790 °C)
Coefficiente di espansione termico medio (°C <sup>-1</sup> )	1.1 ·10 <sup>-5</sup> (20÷1000 °C) 1.2·10 <sup>-5</sup> (20÷2000 °C)	$\begin{array}{l} \beta: 2.5 \cdot 10^{-5} \; (1765 \div 2300 \; ^{\circ}\text{C}) \\ \alpha: 1.8 \cdot 10^{-5} \; (1000 \div 1765 \; ^{\circ}\text{C}) \end{array}$	1.4·10 <sup>-5</sup> (1100÷1730 °C) 1.2·10 <sup>-5</sup> (20÷1700°C)

Tabella 3.2: Proprietà termiche dei tre tipi di carburo di uranio[40][41].



Figura 3.3: Pressione di vapore dell'uranio per diversi rapporti U/C[42]

come ad esempio i nanotubi di carbonio in sostituzione della grafite[37][38][39]. Date le condizioni di elevata temperatura e di alto vuoto a cui dovrà operare il materiale una volta messo in opera due classi di proprietà sono fondamentali: le proprietà termiche e quelle di reattività.

Per quanto riguarda le prime quelle di maggior interesse sono la conduttività termica, il coefficiente di espansione termica e la pressione di vapore. Nella tabella 3.2 sono riassunte le proprietà termiche dei tre tipi di carburo di uranio. Nella figura 3.3 invece sono riportate le pressioni di vapore per diversi rapporti U/C. Per quanto riguarda invece la reattività dei diversi carburi possiamo dire in linea generale che è piuttosto difficile ottenerli liberi da contaminazioni di ossigeno e azoto. La presenza di tali elementi, insieme al carbonio, può generare composti interstiziali con l'uranio, i quali possono andare a deformare



**Figura 3.4:** Simulazione FLUKA dello spettro di fissione del target  $UC_x$ , con un fascio protonico di energia=40 MeV, corrente=200 muA e temperature di lavoro di 2000 °C.

la struttura del carburo portando alla formazione di fasi stabili a temperature diverse rispetto a quelle di equilibrio. Per una trattazione più approfondita dell'argomento si rimanda alla tesi[20].

Grazie a simulazioni FLUKA è possibile ricavare lo spettro di fissione in figura ?? per un target in  $UC_x$ . Per facilitare l'analisi si divide lo spettro in due zone a seconda della massa del radioisotopo prodotto, la zona "leggera" che va da Ni a Y, e la zona "pesante" b che va da Ag a La. Mediante poi simulazione ANSYS è stato possibile valutare sia la potenza dissipata per ogni disco sia la distribuzione di temperatura all'interno della camera target, dovute ad effetto joule e all'interazione dei dischi con il fascio primario, sistema descritto più nel dettaglio nella sezione 1.2.3. Queste simulazioni sono rappresentate nelle figure 3.5 e 3.6.

Una volta eseguite le preventive, ma fondamentali, fasi di prototipazione, caratterizzazione e simulazione del target e della camera che lo contiene, un prototipo di bersaglio è stato testato presso la *facility* HRIBF utilizzando un fascio protonico di 40 MeV con una corrente di 50 nA[20]. Sono state misurate le intensità di 21 elementi di cui 77 isotopi, espresse in  $[ioni/\mu s]$  raccolte nello spettro di fissione di figura 3.7.



Figura 3.5: Distribuzione delle potenze che i singoli target assorbono.



(a) Distribuzione della temperatura generata dall'effetto joule.



(b) Distribuzione della temperatura generata dall'interazione del fascio primario con i dischi.

Figura 3.6: Distribuzione delle temperature ottenuta mediante simulazione ANSYS.



**Figura 3.7:** Spettro sperimentale di fissione utilizzando un target standard di  $UC_x$  con potenza di fascio=40 MeV, corrente=50 nA e temperatura di esercizio di 2000 °C[43]

# 3.2.2 Carburo di silicio SiC

Il carburo di silicio è stato utilizzato come materiale fin dal secolo scorso e i metodi di sintesi furono introdotti già alla fine del 1800. Il carburo di silicio trova molteplici applicazioni grazie alla sua combinazione unica di proprietà, come eccellente resistenza all'ossidazione e alle alte temperature, elevata resistenza all'usura, elevata conduttività termica e buona resistenza agli shock termici. Tali proprietà sono riassunte nella tabella 3.8. Tale combinazione di proprietà è determinata dal legame chimico altamente covalente (fino all'88 %) tra il silicio e il carbonio.

Mechanical	SI/Metric (Imperial)	SI/Metric	(Imperial)
Density	gm/cc (lb/ft3)	3.1	(193.5)
Porosity	% (%)	0	(0)
Color	—	black	_
Flexural Strength	MPa (lb/in <sup>2</sup> x10 <sup>3</sup> )	550	(80)
Elastic Modulus	GPa (lb/in <sup>2</sup> x10 <sup>6</sup> )	410	(59.5)
Shear Modulus	GPa (lb/in <sup>2</sup> x10 <sup>6</sup> )	-	_
Bulk Modulus	GPa (lb/in <sup>2</sup> x10 <sup>6</sup> )	_	_
Poisson's Ratio	_	0.14	(0.14)
Compressive Strength	MPa (lb/in <sup>2</sup> x10 <sup>3</sup> )	3900	(566)
Hardness	Kg/mm <sup>2</sup>	2800	_
Fracture Toughness K <sub>IC</sub>	MPa•m <sup>1/2</sup>	4.6	_
Maximum Use Temperature (no load)	°C (°F)	1650	(3000)
Thermal			
Thermal Conductivity	W/m•°K (BTU•in/ft <sup>2</sup> •hr•°F)	120	(830)
Coefficient of Thermal Expansion	10 <sup>-6</sup> /°C (10 <sup>-6</sup> /°F)	4.0	(2.2)
Specific Heat	J/Kg•°K (Btu/lb•°F)	750	(0.18)
Electrical			
Dielectric Strength	ac-kv/mm (volts/mil)	_	semiconductor
Dielectric Constant		_	_
Dissipation Factor		_	-
Loss Tangent		_	_
Volume Resistivity	ohm•cm	10 <sup>2</sup> −10 <sup>6</sup>	dopant dependent

Figura 3.8: Tabella riassuntiva delle proprietà del carburo di silicio.

Tuttavia questo legame presenta un problema importante in fase di produzione di corpi massivi densi di SiC mediante polveri, a causa di un basso coefficiente di diffusione. Infatti la densificazione delle polveri risulta estremamente bassa ed è possibile solo per pressioni estremamente elevate e/o utilizzando temperature di sinterizzazione superiori a 2100 °C.

Tra i metodi di produzione di SiC denso attualmente più sviluppati possiamo trovare la sinterizzazione senza pressione allo stato solido, l'infiltrazione di carburo di silicio poroso e la pressatura a caldo.

Al fine di risolvere il problema della difficile densificazione del SiC si è dimostrato che la sinterizzazione senza pressione può essere ottenuta mediante l'utilizzo di additivi che formano fase liquida, come  $Al_2O_3 = Al_2O_3 + Y_2O_3$  oppure ossidi di terre rare, che abbassano la temperatura di sinterizzazione per ottenere una struttura completamente densificata a 1850 °C.

Per quanto riguarda la struttura cristallina l'unità strutturale fondamentale del carburo di silicio è un tetraedro coordinato primario a legame covalente per l'88 % e ionico per il  $12\%^1$ . La caratteristica sicuramente più notevole di questo materiale è il suo polimorfismo<sup>2</sup> Il carburo di silicio infatti esiste in almeno 70 forme cristalline. Il silicio alfa  $(SiC - \alpha)$  è la più comune: si forma a temperature superiori a 2000 °C ad ha una struttura cristallina esagonale (simile alla wurstite). La forma beta  $(\beta - SiC)$  ha una struttura cristallina cubica a facce centrate (simile alla blenda) e si forma a temperature inferiori ai 2000 °C. Fin'ora questa forma ha avuto limitati impieghi commerciali anche se negli ultimi anni vi è stato un notevole interesse come supporto per catalizzatori eterogenei dato che essa a parità di peso possiede una maggiore area superficiale rispetto alla forma alfa. I cristalli SiC appaiono in una serie di modifiche che hanno simmetria esagonale o trigonale. Possono essere tutti descritti nel consueto sistema di assi esagonali, con un asse c perpendicolare a tre assi equivalenti a, b, e aventi angoli 120° tra loro. Si è dimostrato[44] in realtà che tutte le forme cristallografiche del SiC hanno in realtà strutture molto simili: sono tutte costituite da strati identici perpendicolari agli assi esagonali o trigonali. Nella direzione di questi assi, tuttavia, ciascuna struttura ha una propria distanza di ripetizione, risultante da una variazione caratteristica dell'impilamento degli strati identici. Tale fenomeno è rappresentato in figura 3.9

Come già detto in precedenza esistono diverse tecniche di produzione di ceramiche a base SiC. Tra le più studiate c'è sicuramente la sinterizzazione in fase liquida<sup>3</sup> ottenuta mediante l'aggiunta di composti ausiliari come ad esempio ossidi metallici. Il principale problema dell'utilizzo degli ossidi metallici come ausiliari di sinterizzazione per il SiC è la loro interazione chimica alle alte temperature di sinterizzazione. L'interazione tra il carburo di silicio e gli ossidi metallici poso, spostamento generale della composizione durante il trattamento termico e formazione di porosità. Sulla base di analisi termodinamiche si è dimostrato che solamente un numero limitato di ossidi, come  $Al_2O_3$ , BeO,  $Y_2O_3$ ,  $HfO_2$  e

<sup>3</sup>Tecnica di sinterizzazione senza pressione in si cui si forma una fase liquida, che porta ad guadagno di energia dovuto alla riduzione dell'sarea superficiale.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>La leggera differenza di elettronegatività tra il carbonio e il silicio fa si che si il legame assuma un leggero carattere ionico. Tale valore può essere ricavato utilizzando la scala di Pauling.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>In chimica, il termine polimorfismo indica la possibilità che una stessa sostanza si presenti in forme cristalline diverse. Questo comportamento si può presentare tanto in sostanze semplici (cioè sostanze formate da atomi dello stesso elemento chimico), quanto nei composti (cioè sostanze formate da atomi di diversi elementi chimici).Le diverse modificazioni polimorfiche hanno proprietà fisiche (sfaldatura, durezza, peso specifico, punto di fusione) differenti; hanno invece uguale comportamento chimico, e pertanto, mediante l'analisi chimica è possibile accertare che si tratti della stessa sostanza.



Figura 3.9: La sequenza di impaccamento dei principali carburi di silicio di tipo 3C-,2H-,4H-,6H-.

ossidi di terre rare non decompongono il SiC durante la sinterizzazione. Fin'ora  $Al_2O_3$  e  $Y_2O_3$  e la loro combinazione è stata segnalata come un valido aiuto della sinterizzazione del SiC.

Il carburo di silicio utilizzato come target per *facilitiies* ISOL è stato studiato e ottimizzato fin dal principio. Esso infatti è stato uno dei primissimi materiali utilizzati a tale scopo insieme all'ossido di uranio e al carburo di uranio successivamente[45][46]. Mediante simulazioni FLUKA è possibile determinare gli spettri di fissione, che possiamo vedere in figura 3.10, sia in termini di produzione che di estrazione dei vari radionuclidi. Tra tutti i radioisotopi quello di maggior interesse, e che verrà utilizzato nel progetto pilota, è <sup>26</sup>Al. Si è dimostrato per il carburo di uranio che la correlazione tra le proprietà chimicofisiche e le frazioni rilasciate mostrano che la porosità aperta è il fattore con il maggiore impatto sull'efficienza di rilascio. Una tecnica di formatura del SiC molto promettente dato che permette di ottenere questo tipo di struttura in modo controllato è tramite il *direct-typing process*. Esso permette di creare corpi cellulari con strutture aventi porosità predeterminate. Essi sono costituiti da più strati sottili offrendo molti gradi di libertà nei parametri di costruzione della struttura .

Un'ulteriore tecnica innovativa per ottenere SiC poroso per fasci RIB è stata sviluppata mediante l'utilizzo della tecnica *ice-templating* che consente la formazione di porosità aperte controllate all'interno del materiale[46].

Un ultimo metodo di formazione del carburo di silicio, che potrebbe trovare applicazione anche in questo campo è tramite l'utilizzo di fibre di SiC, originariamente sviluppato per bruciatori, successivamente utilizzato nei pannelli solari. Il materiale è commercialmente disponibile col nome di Ceramat FN ed è costituito da fibre di silicio di carburo di 25  $\mu$ m per formare uno strato di 3, 5 mm di spessore. Le fibre sono orientate in direzione perpendicolare alla direzione del flusso d'aria, che è vantaggioso per il trasporto del calore radiale e di trasferimento di calore.



(b) Spettro di fissione dei radioisotopi estratti.

**Figura 3.10:** Simulazione FLUKA dello spettro di fissione del SiC con un fascio protonico avente energie di 40 MeV, correnti di 200  $\mu$ A e una temperatura di lavoro di 2200 °C.

# 3.3 Germaniuro di zirconio come nuovo materiale non fissile

Negli ultimi anni si è posto particolare interesse su due questioni di notevole importanza, da una parte quella dell'utilizzo di radionuclidi non tradizionali a scopo diagnostico per l'*imaging* PET, e dall'altra rendere accessibile la formazione di radionuclidi le cui caratteristiche di decadimento a scopo terapeutico siano migliori, o comunque complementari, rispetto a quelli utilizzati attualmente. Molto spesso infatti l'impiego di un determinato radionuclide non è dovuto al fatto che esso possiede le migliori proprietà ma piuttosto per la sua più alta disponibilità.

I radionuclidi a base rame sono particolarmente promettenti sia per l'aspetto diagnostico, dato che il  ${}^{64}Cu$  possiede proprietà di decadimento che lo rendono un candidato ideale come emettitore di positroni[47], sia a scopo terapeutico dato che il  ${}^{67}Cu$  è un emettitore  $\beta$ - a basse energie con emissione di raggi  $\gamma$ . Un tale sistema risulterebbe essere un match ideale tra diagnosi e terapia.

Come possiamo vedere dallo spettro di fissione in figura 3.4 non è possibile produrre tali radioisotopi dal carburo di uranio. E' necessario quindi sviluppare un target dedicato per la loro generazione. Due diversi tipi di atomi bersaglio sono stati considerati per l'ottenimento di isotopi di rame attraverso bombardamento con protoni: nichel e germanio. Nel primo caso, non sono stati trovati materiali in letteratura, considerando quelli più studiati in *facilities* ISOL, in grado di lavorare ad altissime temperature e in alto vuoto. Nel caso invece del germanio, i germaniuri di afnio e zirconio sono stati utilizzati in precedenza[35][45] come possibili target ISOL. Pertanto, il germaniuro di zirconio è stato selezionato come possibile target per il progetto ISOLPHARM.

Nella figura 3.11 possiamo vedere una simulazione degli isotopi rilasciati se il ZrGe venisse usato come target SPES. Le proprietà dei composti intermetallici rendono tale composto particolarmente attraente per essere utilizzato come materiale target in un separatore di massa on-line. Come possiamo vedere dal diagramma di fase del sistema Zr-Ge in figura 3.12 sono presenti 5 composti intermetallici, il  $Zr_3Ge$ ,  $Zr_5Ge_3$ ,  $Zr_5Ge_4$ , ZrGe e il  $Zr_2Ge$ [48]. Le fasi più stabili, o in altre parole quelle che presentano la più alta temperatura di fusione sono, in ordine di stabilità,  $Zr_5Ge_3$ ,  $Zr_5Ge_4$  e ZrGe. Tali fasi possiedono una temperatura di fusione di circa 2500 K (2227 °C) che garantisce la possibilità di utilizzo di tale materiale come target ISOL<sup>4</sup>

Nella tabella 3.3 sono riassunti i parametri cristallini del sistema composto da Zr-Ge.

 $<sup>^4\</sup>mathrm{II}$ target ISOL deve sostenere temperature di lavoro di circa 1800 °C



**Figura 3.11:** Simulazione FLUKA degli isotopi estratti dal target diZrGe con un fascio protonico primario avente: energia di fascio=40 MeV, corrente=200  $\mu$  e una temperatura di lavoro di 1800 °C.



Figura 3.12: Diagramma di fase del sistema Zr-Ge[48].

Phase	Structure type	Pearson symbol	Space Group	Lattice Parameter (nm)	Reference
$Zr_5Ge_3$	$Mn_5Si_3$	hP16	$P4_2/n$	a = 0.7993 c = 0.5594	[49]
$Zr_5Ge_4$	$Zr_5Si_4$	tP36	$P4_{1}2_{1}2_{1}$	a = 0.7238 c = 1.3154	[49]
ZrGe	FeB	oP8	Pnma	a = 0.7068, b = 0.3904 c = 0.5396	[49]

**Tabella 3.3:** Struttura cristallina e parametri del reticolo dei composti del sistema Zr-Ge

# 3.4 Conclusioni

In questo capitolo si sono analizzati differenti materiali che possono soddisfare i requisiti necessari per ottenere un buon target. In particolare è stato analizzato il carburo di uranio, indicato con  $UC_x$  per indicare che il carbonio è presente in eccesso il che facilita le proprietà di rilascio. Questo materiale è stato testato con successo come target per gli HRIBF dando importati risultati sperimentali: esso fornisce una elevata resa di lascio per un gran numero di isotopi che possono essere utilizzati nelle applicazioni descritte nel capitolo 1. Il principale problema è dovuto al fatto che si tratta di un materiale fissile, il che crea problemi durante le diverse fasi di produzione dei dischi, e richiede l'utilizzo di particolari sistemi di sicurezza per il suo maneggiamento data la sua tendenza naturale a rilasciare possibili radiazioni. Quindi lo sviluppo di materiali target non-fissili che vadano a generare isotopi attraverso altre reazioni nucleari, semplificherebbe notevolmente il processo.

In questa tesi si è focalizzati sulla produzione e la caratterizzazione di sue nuovi materiali target: il germaniuro di zirconio e il carburo di silicio ottenuto mediante *additive manufacturing*.

Per quanto riguarda il germaniuro di zirconio è stato considerato un materiale target promettente per la produzione di <sup>64</sup>Cu e <sup>67</sup>Cu che sono isotopi di interesse medico difficili da produrre attraverso altri materiali target. Non trova però rilevanti applicazioni come nel caso dei carburi, perciò le informazioni in letteratura sono molto scarse, il che ha reso più difficile il processo di ottenimento.

Per quanto riguarda il carburo di silicio esso sarà il primo materiale ad essere utilizzato quando il fascio protonico verrà messo in opera. Il motivo per cui si andrà a utilizzare questo materiale è dovuto al fatto che esso presenta caratteristiche chimico fisiche simili al carburo di uranio con il grosso vantaggio però di non essere un materiale fissile, facilitando le operazioni di ottenimento dei dischi e della messa in opera. Si è deciso di formare questo materiale attraverso la tecnica di *additive manufacturin* che permette di ottenere una macroporosità controllata sia in dimensioni che in quantità, che come abbiamo visto nel capitolo 2 risulta una caratteristica fondamentale per ottenere un *target* avente buone proprietà di rilascio dei radioisotopi.

64
# Capitolo 4

# Germaniuro di Zirconio

## 4.1 Introduzione

Viste le pressoché nulle applicazioni del Germaniuro di Zirconio, la letteratura su tale materiale è decisamente scarsa e questo ovviamente rende molto più complesso lo studio e il processo di sintesi di tale materiale.

Nella tesi svolta in precesenza sul medesimo materiale[1] sono stati descritti in modo approfondito i due metodi di sintesi che in principio furono adottati per ottenere tale materiale. Il primo metodo, che poi è stato abbandonato a causa della bassa efficienza, prevedeva la riduzione germanotermica utilizzando come precursori polveri di ossido di zirconio  $(ZrO_2)$  e germanio, pressate sotto forma di dischi a 750 MPa per un'ora, e trattate termicamente in alto vuoto per evitare contaminazioni da ossigeno. Il secondo metodo, che verrà utilizzando anche per l'ottenere il materiale in questo studio, prevede l'utilizzo di polveri di zirconio idruro e germanio miscelate assieme, pressate per ottenere dischi e infine trattate termicamente a diverse temperature per studiarne l'effetto sulle proprietà. Tralasciando la descrizione approfondita della sintesi di riduzione germanotermica, non necessaria per i nostri scopi<sup>1</sup>, si andrà a riprendere invece quella mediante l'utilizzo di zirconio idruro, fondamentale per comprendere a fondo le scelte operative fatte durante lo studio di tale materiale.

# 4.2 Preparazione dischi 13mm di ZrGe

Il ZrGe può essere prodotto grazie alla reazione (4.1) usando come precursori polveri di Zirconio idruro (Sigma Aldrich,-325 mesh, 99%) e germanio (Sigma-Aldrich powder, -100 mesh,  $\geq 99.999$  % trace metal basis.)

$$ZrH_2 + Ge \longrightarrow ZrGe + H_2$$
 (4.1)

 $<sup>^1\</sup>mathrm{Nel}$ caso in cui si desidera approfondire si rimanda il lettore al paragrafo 5.1 della tesi di Girotto



c)Pressa idraulica manuale

Figura 4.1: Apparato di ottenimento dei dischi

Le polveri sono state miscelate assieme ad un legante, il PEG, polyethylene glycol, successivamente pressati a 750 MPa per un'ora, ottenendo dei dischi di 13 mm, che sono stati trattati termicamente in alto vuoto evitando eventuali contaminazioni di ossigeno. Si è cercato di mantenere la quantità di PEG il più ridotta possibile al fine di evitare la presenza di materiali estranei nel materiale target. Riducendo troppo le quantità di legante però si riduce il legame tra le polveri, infatti durante la fase di rimozione dalla pressa i bordi tendono a rompersi piuttosto facilmente formando dei dischi non perfettamente circolari. La composizione della miscela utilizzata è la seguente: 55.1%wt  $ZrH_2$ , 42.9%wt Ge e il 2%wt PEG, i cui valori sono stati calcolati considerando la stechiometria della reazione (4.1). Al fine di aumentare la dispersone del legante, la quantità di PEG indicata è stata aggiunta mediante una soluzione di etanolo al 20%wt PEG. Nella figura 4.1 sono riportati i diversi strumenti utilizzati per ottenere i dischi di 13mm.



Figura 4.2: Forno utilizzato per il trattamento in cui sono evidenziati i principali componenti.

#### 4.2.1 Sistema di riscaldamento

Il trattamento termico dei dischi è stato eseguito sotto alto vuoto ( $10^{-5}$  ÷  $10^{-6}$ mbar). Il forno utilizzato è stato interamente progettato e sviluppato presso i LNL, e viene mostrato in figura 4.2. Esso è costituito da una camera in acciaio inossidabile raffreddata ad acqua portata in vuoto attraverso una pompa rotativa ed una turbomolecolare poste in serie (rappresentate in figura 4.3): quest'ultima pompa si attiva quando la pressione all'interno della camera raggiungeva i  $10^{-2}$  mBar, valore raggiunto mediante la pompa rotativa. Il processo viene monitorato mediante un rilevatore e uno spettrometro di massa quadripolare che fornisce informazioni sul gas formato durante il trattamento termico. Un riscaldatore cilindrico in tantalio posto all'interno della camera è riscaldato mediante effetto Joule da un sistema di alimentazione collegato attraverso dei morsetto di rame in grado di fornire correnti fino a 1300 A, con differenze di potenziale massime di 10V. La parte interna del riscaldatore è coperta da una guaina in grafita, avente la forma di un tubo cavo cilindrico, in cui è possibile inserire una piastra in grafite il cui scopo è quello di sostenere i i campioni da trattare. Da entrambi i lati del tubo in grafite vengono posti dei cilindri di grafite che fungono da scudo scudi termici in modo da garantire una elevata omogeneità di temperatura all'interno della camera del riscaldatore (vedi figura 4.4. Uno dei tappi in grafite possiede inoltre un piccolo



(a) Pompa rotativa

(b) Pompa turbomolecolare

Figura 4.3: Pompa rotativa e turbomolecolare poste in serie per raggiungere l'alto vuoto all'interno della camera di riscaldamento.

foro attraverso il quale è possibile andare a misurare la temperatura all'interno della camera mediante l'utilizzo di un pirometro, che può essere puntato direttamente verso il campione grazie alla finestra di vetro Kodial che scherma il calore proveniente dal forno. Il riscaldatore al tantalio che possiamo vedere nella figura 4.4(a), viene schermato per mezzo di un sistema complesso fatto di fogli di tantalio curvi, al fine di arggiungere temperature di 2000 °C all'interno della camera di reazione in grafite. Mediante l'utilizzo del software labVIEW è possibile controllare direttamente l'alimentazione regolando la corrente e la tensione come desidera l'utente in modo da poter controllare la velocità di riscaldamento, il tempo di sosta e la velocità di raffreddamento; in particolare, esiste una relazione empirica tra corrente fornita e temperatura all'interno della camera e questo è stato possibile andando ad analizzare i dati forniti da una parte dal software labVIEW, che ha permesso di leggere durante la prova la potenza fornita, e dall'altra le misure fornite dal pirometro. Inotre i dati del trattamento in termini di corrente, voltaggio e pressione all'interno della camera sono raccolti i una scheda SD. Questo sistema di riscaldamento è stato utilizzato per eseguire tutti i trattamenti termici eseguiti in questo lavoro di  $\mathrm{tesi}^2$ 

 $<sup>^{2}</sup>$ Solamente per il trattamento termico eseguito sui *target* in SiC impregnati mediante policarbosilano non è stato utilizzato questo forno.



(a) La camera in vuoto contenente il riscaldatore di tantalio.



(b) Tubo cavo cilindrico in grafite in cui si inserisce la piastrina di grafite con sopra i campioni da trattare termicamente.



# 4.3 Trattamenti termici

Nel lavoro precedente[1] si erano trattate le polveri a diversi trattamenti termici al fine di valutare quale fosse il comportamento del materiale alle alte temperature, andando a valutare la struttura e le fasi presenti. Tenendo fisse le velocità di riscaldamento pari a 100 °C/h il principale parametro discriminante dei diversi trattamenti impiegati era la temperatura massima, che assumeva valori di: 1200 °C, 1500 °C, 1700 °C e 1900 °C.

Si era osservato mediante misura della pressione all'interno della camera (figura 4.5) che in una finestra di temperatura tra i 450 °C e i 750 °C si aveva un forte aumento in pressione, questo imputabile alla termolisi della parte organica di partenza, mentre per temperature maggiori di 1200 °C l'aumento di pressione è stato imputato all'evaporazione del germanio. Il problema principale che si era riscontrato utilizzando questo procedimento era dovuto al fatto che l'elevata formazione di idrogeno durante la reazione tra idruro di zirconio e germanio metallico (reazione 4.1) portava alla formazione di un target finale estremamente irregolare con un'alta presenza di macroporosità e quindi con proprietà meccaniche troppo variabili per garantire un utilizzo in fase operativo adeguato.

L'obbiettivo quindi di questo studio è stato quello di ottenere un *target* che avesse una struttura più omogenea, che possedesse comunque una buona quantità di porosità che come visto nella sezione 2.3.4 favorisce l'espulsione degli isotopi prodotti, e facendo in modo però che il materiale fosse sufficientemente stabile meccanicamente da poter essere maneggiato e caratterizzatova. L'approccio che si è utilizzato, schematizzato in figura 4.6, è stato quello di trattare le due polveri iniziali di idruro e germanio utilizzando lo stesso trattamento a 1200 °C visto nella tesi[1]( cioè con una temperatura massima di 1200 °C, velocità di riscaldamento di 100 °C/h e tempo di mantenimento a Tmax di 10 ore) così da ottenere fase ZrGe. Successivamente tali dischi sono stati macinati ottenendo nuove polveri che sono state ri-pressate utilizzando lo stesso apparato in figura  $4.1^3$  in modo da ottenere nuovi dischi. Tali dischi poi sono stati ritrattati termicamente a 4 temperature: 1200 °C, 1500 °C, 1700 °C e 1900 °C, mantenendo costante la velocità di riscaldamento pari a 35 °C/ora, il tempo di mantenimento alla temperatura massima pari a 10 ore e la velocità di raffreddamento pari a 100 °C/ora.

Infine tali dischi sono stati caratterizzati al SEM per comprendere meglio quale fosse la microstruttura del materiale al variare della temperatura chiarendo soprattutto che effetti producesse l'evaporazione del germanio su di essa; mediante XRD per andare a vedere quali fasi fossero presenti per le diverse temperature e che effetti producessero sulle proprietà del target; infine mediante

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>In questo caso non è stata necessaria l'aggiunta di PEG par far si che le polveri aderissero. Quindi si sono evitati i problemi legati alla termolisi della parte organica e l'eventuale formazione di gas.



Figura 4.5: Variazione di pressione all'interno della camera del forno in funzione della temperatura.



Figura 4.6: Schematizzazione del processo che si è seguito per ottenere dischi la cui struttura fosse otimizzata.

l'utilizzo di un picnometro ad elio $^4$ si sono misurate le densità dei dischi trattati alle diverse temperature.

## 4.3.1 Trattamento a 1200 °C per ottenere polveri di GeZr

Il trattamento a 1200 °C dei dischi viene fatto per ottenere il GeZr con rapporto stechiometrico Ge/Zr=1. Da studi precedenti[1] infatti si è visto che con una temperatura di trattamento di 1200 °C e per un tempo di mantenimento di 5 h a tale temperatura si ottiene fase GeZr. Si può osservare nella figura 4.7 come i dischi dopo trattamento termico appaiano piuttosto irregolari, soprattutto il disco nel mezzo, la differenza rispetto a quelli nei lati nei lati è che il suo spessore è leggermente maggiore. Si è osservato infatti che nel momento in cui si utilizza una quantità maggiore di polveri, ottenendo quindi un disco di maggiore spessore, aumenta la presenza di bolle nel disco. Un' interpretazione intuitiva di tale fenomeno è che nel momento in cui si aumenta lo spessore del disco la fuoriuscita del gas di reazione risulta impedita e quindi il gas tende ad accumularsi all'interno della struttura andando ad aumentare la presenta di bolle nella stessa.

Una tale morfologia risulta però un problema nel momento in cui il disco



Figura 4.7: Immagine dei dischi successivamente al trattamento termico.

sarà operativo. Esso deve essere allo stesso tempo sia poroso per facilitare la fuoriuscita degli atomi ma anche possedere proprietà meccaniche adeguate per evitare la rottura in fase di esercizio. La porosità deve però essere uniforme

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>Il picnometro ad elio consente una determinazione accurata della densità reale (o assoluta) di polveri e solidi. L'utilizzo dell'elio come fluido di misura garantisce una grande accuratezza, date le piccole dimensioni degli atomi, che riescono a penetrare in pori ed interstizi delle dimensioni di 0,25 nm di diametro. La determinazione avviene in maniera rapida ed automatica, e permette di raggiungere precisioni (g/m<sup>3</sup>) fino alla terza cifra decimale.

all'interno della struttura e non come in questo caso disomogenea e irregolare. E' necessario quindi riuscire a controllarla attraverso il processo. Per evitare un tale tipo di struttura il materiale così ottenuto è stato rimacinato e ripressato sotto forma di nuovi dischi. Tali dischi sono stati ritrattati termicamente evitando quindi la formazione di gas, già avvenuta, ottenendo dei dischi con porosità e proprietà meccaniche maggiormente controllate.

Nei successivi paragrafi verranno descritti i risultati dei diversi trattamenti sulle fasi presenti, sulla porosità e quindi indirettamente sulle proprietà meccaniche dei dischi finali.

#### 4.3.2 Trattamento a 1200 °C

La struttura appare piuttosto densa, ben sinterizzata e con buona maneggiabilità, senza perdite visibili di materiale. Nella figura 4.8 possiamo vedere che lo spettro XRD ottenuto coincide esattamente con quello del composto ZrGe. Rispetto ai successivi trattamenti, che presentano temperature di trattamento più alte, si ha una perdita minore di germanio cosicché il rapporto stechiometrico di Zr e Ge rimanga pari ad 1.



Figura 4.8: Analisi XRD dei dischi trattati a 1200°C per 10 ore.

### 4.3.3 Trattamento a 1500 °C

Nella figura 4.9 possiamo vedere che la struttura appare omogenea e presenta una buona porosità, caratteristica che come già detto favorisce il rilascio degli isotopi. Dallo spettro XRD, che possiamo vedere nella figura 4.10, i picchi



**Figura 4.9:** Confronto tra superficie (colonna sinistra) e sezione interna (colonna destra) del campione a diversi ingrandimenti (Tmax=1500 °C).

coincidono con strutture aventi quantità di germanio minori come il  $Ge_4Zr_5$  e il  $Ge_3Zr_5$ . Come vedremo nei trattamenti a più alta temperatura la tendenza è quella di perdere germanio portando alla formazione della fase  $Ge_3Zr_5$ , che come possiamo vedere nel diagramma di fase 3.12 risulta la più stabile. L'evaporazione del germanio fa si che la struttura diventi man mano più porosa all'aumentare della temperatura di trattamento.



Figura 4.10: Analisi XRD dei dischi trattati a 1500 °C per 10 ore.

#### 4.3.4 Trattamento a 1700 °C

Aumentando ulteriormente la temperatura di trattamento possiamo osservare come continui l'evaporazione del Ge. Si osserva infatti dalla figura 4.11 rispetto al caso precedente a 1500 °C come la porosità della struttura sembri aumentare. Questo è confermato anche dallo spettro XRD di figura 4.12 dato che per questo trattamento l'unica fase presente è  $Ge_3Zr_5$ .

#### 4.3.5 Trattamento a 1900 °C

Infine nella figura 4.13 possiamo andare a vedere cos'è successo nel caso del trattamento a 1900 °C. Come possiamo vedere dallo spettro XRD di figura 4.14 si ha la stessa identica fase presente nel trattamento termico a 1700 °C, la  $Ge_3Zr_5$ . Sembra infatti che una aumento ulteriore di temperatura rispetto ai precedenti 1700 °C non vada a modificare ulteriormente la fase ottenuta. Inoltre sembrerebbe dalle immagini al SEM dei due materiali che la superficie rimanga pressoché invariata mentre all'interna la struttura appare leggermente differente. Come vedremo infatti nella sezione successiva, se il materiale viene lasciato a 1900 °C per tempi molto lunghi tende a modificare la propria microstruttura in modo molto evidente e questo è imputabile ad una continua evaporazione del germanio.



**Figura 4.11:** Confronto tra superficie (colonna sinistra) e sezione interna (colonna destra) del campione a diversi ingrandimenti. (Tmax=1700°C).



Figura 4.12: Analisi XRD dei dischi trattati a 1700°C per 10 ore.



(c) MAG: 1600 x

(d) MAG: 1600 x

**Figura 4.13:** Confronto tra superficie (colonna sinistra) e sezione interna (colonna destra) del campione a diversi ingrandimenti. (Tmax=1900°C).



Figura 4.14: Analisi XRD dopo trattamento termico con Tmax=1900 °C

#### 4.3.6 Picnometro

Inoltre i *target* trattati alle diverse temperature sono stati caratterizzati mediante picnometro ad elio AccuPyc 1330 (Micromeritics, Norcross,. Georgia), che consente di determinare la densità reale (o assoluta) di polveri e solidi. Si è misurata la densità dei dischi e successivamente, dopo averli polverizzati quella delle polveri. Nella figura 4.15 si può vedere come varia la densità del materiale a seconda del trattamento termico effettuato. Possiamo osservare come la densità dei dischi al variare della temperature abbia un andamento piuttosto costante, mentre per quanto riguarda quella delle polveri essa tende ad aumentare fino a stabilizzarsi. I valori calcolati del picnometro molto probabilmente non sono quelli reali<sup>5</sup> ma possono essere sicuramente utilizzati per andare a comparare il comportamento del materiale.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>L'unico valore presente in letteratura sulla densità cristallina della fase  $Ge_3Zr_5$  è pari a 3.7 g/cm<sup>3</sup>[45].



Figura 4.15: Misure di densità mediante l'utilizzo di un picnometro ad elio sui dischi e sulle polveri trattati termicamente a diverse temperature.

# 4.4 Life Test

Si è osservato che il materiale, all'aumentare della temperatura di trattamento, tende ad una condizione in cui si ha solamente fase  $Ge_3Zr_5$ , che come possiamo vedere nel diagramma di fase in figura 3.12 è la fase più stabile. A questo punto si vuole capire se una volta ottenuta questa fase l'evaporazione del Ge prosegue all'aumentare del tempo di permanenza ad una certa temperatura di trattamento. Questo è necessario perché in fase operativa il disco dovrà lavorare in condizioni di alta temperatura per tempi il più lunghi possibili e quindi se in queste condizioni si ha una evaporazione troppo elevata del Ge viene a mancare il bersaglio per le reazione nucleari della formazione dei radioisotopi del rame. E' dunque importante capire come evolve il sistema per effettuare delle simulazioni di processo il più accurate possibile.

A tale scopo si è deciso di seguire un procedimento sperimentale, rappresentato schematicamente in figura 4.16, in cui si sono presi i dischi precedentemente ottenuti<sup>6</sup>, trattandoli da un parte a temperature di 1700°C e dall'altra di 1900°C. Il processo per le due temperature è stato diviso in 3 fasi, in cui si è effettuato un trattamento di 5 ore di mantenimento e due di 10 ore, per un totale di 25 ore. Questi valori sono stati scelti perché rispecchiamo bene quelli che si utilizzeranno in condizioni operative. In ogni fase si è effettuata una normale pesata dei dischi in modo da valutando eventuali perdite in peso dei dischi.

 $<sup>^{6}\</sup>mathrm{I}$ dischi di partenza per questo test sono quelli ottenuti mediante ri-macinazione dei dischi preventivamente ottenuti attraverso sinterizzazione a 1200°C per 10 h di mantenimento delle polveri di partenza.



**Figura 4.16:** Rappresentazione schematica del procedimento sperimentale seguito per il *Life Test*.

Inoltre si è stata caratterizzata mediante SEM ed EDS la sezione dei dischi, sia dopo le prime 5 ore di trattamento e sia alla fine dell'intero processo, vale a dire dopo un totale di 25 ore di trattamento alle rispettive temperature massime di 1900°C e 1700°C. Così facendo si è riusciti a misurare quale sia la distribuzione del germanio lungo la sezione del disco. Per fare in modo che le reazioni nucleari di formazione del rame avvengano con una buona resa è necessario che sia presente più quantità possibile di germanio, cioè che la sua evaporazione sia moderata. Dato però che le reazioni nucleari avvengono praticamente lungo tutto lo spessore del disco una evaporazione, anche elevata, ma localizzata solamente in superficie, del germanio non comporta una riduzione significativa della resa del processo di formazione del rame.

#### 4.4.1 Perdita in peso dei dischi.

Si sono pesati mediante una normale bilancia i dischi trattati alle temperature di 1900 °C e 1700 °C per diversi tempi di trattamento: 5h, 10h e 20h. I risultati ottenuti sono riportati nella tabella 4.1.

Nel grafico 4.17 viene riportato l'andamento del peso residuo due dischi in funzione del tempo di trattamento parametrizzato sulla temperatura di trattamento.

Tempo di	Peso Disco	Peso disco
mantenimento	T.T. 1900°C	T.T. 1700 °C
[h]	[g]	[g]
5	0.273	0.323
10	0.256	0.300
20	0.245	0.290

**Tabella 4.1:** Tabella riassuntiva del peso dei dischi trattati a temperature di 1900 e 1700 °C per tre diversi tempi.



Figura 4.17: Andamento del peso residuo dei due dischi in funzione del tempo di mantenimento parametrizzato sulla temperatura di trattamento.

#### 4.4.2 SEM e EDS

#### Life test a $1900^{\circ}C$

Nelle figure 4.18 e 4.19 sono riportate le analisi al SEM dei dischi trattati ad una temperatura massima di 1900 °C mantenuta per 5 e 25 ore rispettivamente.

Possiamo vedere dalle immagini che la struttura appare piuttosto modificata. Nel caso del trattamento di 5 ore essa presenta la tipica morfologia "vermiculare" del germaniuro di zirconio visto anche in precedenza, mentre le caso del trattamento prolungato ad alte temperatura essa è molto più fine. Questo fenomeno è imputabile all'evaporazione del germanio, con l'annessa trasformazione di fase da GeZr a  $Ge_3Zr_5$ , vista nelle sezioni precedenti. In



Figura 4.18: Disco trattato termicamente a 1900 °C per 5 ore di mantenimento.



(a) Superficie del disco.

(b) Sezione interna del disco.

Figura 4.19: Disco trattato termicamente a 1900 °C per 25 ore di mantenimento.

termini di rilascio di isotopi la perdita di germanio è ovviamente deleteria per la formazione di Rame, ma il fatto che la struttura diventi maggiormente porosa (visto che perdo in germanio) e con una morfologia più fine potrebbe essere anche un vantaggio dato che la diffusione degli isotopi di Rame potrebbe essere facilitata.

Nelle figure 4.20 e 4.21 sono riportate la analisi EDS sui dischi trattati a una temperatura di 1900 per 5 e 25 ore rispettivamente. Per fare ciò si sono presi tre punti lunga la sezione dei dischi: uno vicino alla superficie, uno nel mezzo e uno tra i due; e si sono andate a misurare le quantità di germanio presenti. Come possiamo vedere da queste analisi si può osservare una perdita di germanio dall'interno del target verso la superficie. Da un punto di vista fisico questo

è alquanto scontato, quello che si voleva osservare però era il grado di questa perdita, cioè capire, seppur in termini qualitativi, quale fosse la tendenza del germanio ad evaporare dal *target*. L'analisi ci mostra come sulla superficie del disco non sia quasi più presente germanio, d'altro canto però esso risulta ancora presente in buone quantità nella sezione interna. Questo in termini di rilascio non è un grande problema dato che le reazioni di formazione del rame non avvengono solamente in superficie ma lungo tutta la sezione del *target*, quindi una perdita così localizzata superficialmente non va ad inficiare sulla resa di produzione del rame.



(a) SEM della sezione del *target*.



Figura 4.20: Target trattato a 1900 °C per 5 ore di mantenimento.



(a) SEM della sezione del *target*.



Figura 4.21: Target trattato a 1900 °C per 25 ore di mantenimento.

#### Life test a $1700^{\circ}\mathrm{C}$

Nelle figure 4.22 e 4.23 sono riportate le analisi al SEM dei dischi trattati ad una temperatura massima di 1700 °C mantenuta per 5 e 25 ore rispettivamente. Rispetto al casso precedente la struttura non appare modificata in modo sostanziale: sia nel caso delle 5 ore che in quello delle 25 la struttura possiede una struttura "vermiculare", tipica del materiale; mentre la sostanziale differenza lungo la sezione è che col passare del tempo di trattamente la struttura tende ad affinarsi (è possibile meglio tale differenza andando a vedere la figura 4.24(a) con la 4.25(a)).



(a) Superficie del disco.

(b) Sezione interna del disco.

Figura 4.22: Disco trattato termicamente a 1700 °C per 5 ore di mantenimento.



(a) Superficie del disco.

(b) Sezione interna del disco.

Figura 4.23: Disco trattato termicamente a 1700 °C per 25 ore di mantenimento.



(a) SEM della sezione del target trattato termicamente a 1700 °C per 5 ore.



Figura 4.24: Target trattato a 1700 °C per 5 ore di mantenimento.

Nelle figure 4.24 e 4.25 sono riportate la analisi EDS sui dischi trattati a una temperatura di 1700 per 5 e 25 ore rispettivamente. Come nel caso precedente si sono presi tre punti e si sono valutate e quantità di germanio presente nella struttura. Come possiamo vedere da queste analisi si può osservare una legge-ra perdita di germanio dall'interno del target verso la superficie (sicuramente molto meno elevata rispetto al caso precedente a 1900 °C).



(a) SEM della sezione del targettrattato termicamente a 1700 °C per 25 ore.



Figura 4.25: Target trattato a 1700 °C per 25 ore di mantenimento.

# 4.5 Test preliminari del rilascio di Rame

Dai *life test* è stato possibile concludere che se il *target* viene esposto ad elevate temperature per tempi lunghi si ha una piccola perdita in germanio che tende ad evaporare. Possiamo certamente dire però che il comportamento del materiale alle alte temperature è piuttosto buono dato che questa perdita in germanio risulta limitata in quantità e localizzata solamente sulla zona superficiale del *target*. Questo, come già detto, non risulta un particolare problema per la resa di formazione del rame dato che le reazioni nucleari avvengono lungo tutta la sezione.

La fase successiva è stata quella di testare il rilascio del rame, e in particolare di andare a vedere se esiste una finestra ottimale di temperatura in cui si ha un elevato rilascio in rame senza però avere un'evaporazione troppo elevata del germanio.

Per questo test si è preso un pezzo di materiale trattato termicamente a 1900° per 5 ore di mantenimento e velocità di riscaldamento di 100° C/h; si sono depositati 40  $\mu$ g di rame mediante una soluzione di nitrato rameico (CuNO<sub>3</sub> 1 g/l); riscaldando attraverso una stufetta è stato rimosso il solvente. Durante il processo di deposizione si è osservato che la soluzione di rame veniva assorbita a mo' di spugna, garantendo un'elevata dispersione del rame all'interno della struttura, e generando quindi una condizione molto simile a quella che si avrebbe se il rame fosse effettivamente prodotto attraverso reazioni nucleari. Questo fa si che ci siano delle condizioni molto simile e quelle operative e quindi che le misure effettuate siano rappresentative.

Il target con all'interno il rame disperso è stato quindi inserito nella sorgente di ionizzazione<sup>7</sup> che possiamo vedere nell'immagine 4.26. A questo punto una volta che il sistema in vuoto è stato messo sotto vuoto è iniziata la vera e propria fase di test in cui dal fascio estratto sono state effettuate delle spettrometrie di massa , omass scan, sui diversi isotopi prodotti. In particolare si è posta l'attenzione sugli isotopi stabili del rame, <sup>65</sup>Cu e <sup>63</sup>Cu, quelli del germanio, <sup>70</sup>Ge, <sup>72</sup>Ge, <sup>73</sup>Ge, <sup>74</sup>Ge e <sup>76</sup>Ge, e gli eventuali ossidi del germanio.

La variabile dipendente del processo è stata la corrente di riscaldamento, cioè la corrente utilizzata per scaldare la sorgente: essa è stata modificata nel corso del test per determinare una finestra di temperatura<sup>8</sup> in cui si avesse un buon rilascio di rame senza eccessiva evaporazione del germanio. Nella figura 4.27 sono riportate le spettrometrie di massa a diverse correnti di riscaldamento. Da queste misura possiamo sicuramente concludere che per un valore corrente di 390 A, che corrisponde approssimativamente tra i 1600 °C e i 1700 °C si ha un buon rilascio di rame, mentre l'evaporazione del germanio è trascurabile.

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup>In questo caso si è utilizzata una sorgente di ionizzazione al plasma (tipo PIS vedi sezione 1.2.3) perché l'energia di prima ionizzazione del rame è troppo elevata per la superficiale e la sorgente laser non è disponibile.

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup> Attraverso simulazioni è possibile legare la corrente di riscaldamento utilizzata con la temperatura effettiva del *target* in esercizio.



Figura 4.26: Sorgente di ionizzazione di tipo PIS in cui è stato inserito il campione di germaniuro contenente il rame disperso.



**Figura 4.27:** Mass scan a diverse correnti di riscaldamento del target. Per m/q pari a 63 e 65 possiamo vedere i due picchi stabili del rame mentre tra 70 m/q e 76 m/q i 5 picchi del germanio.



**Figura 4.28:** Mass scan a diverse correnti di riscaldamento del target. Tra 70 m/q e 76 m/q possiamo vedere i 5 picchi degli isotopi stabili del germanio mentre tra 86 m/q e 92 m/q i 5 picchi dei rispettivi monossidi.

Aumentando invece la corrente di riscaldamento si osserva un calo di produzione del rame con annesso un aumento di rilascio del germanio.<sup>9</sup>. Un'altra cosa molto interessante che possiamo osservare nella figura 4.28 è che il rilascio di germanio avviene anche tramite monossidi di germanio ( $^{G}eO(86, 88, 89, 90, 92u)^{10}$ ), e per più alte correnti di riscaldamento anche di biossidi di germanio ( $GeO_2$ ) non riportati in figura. Possiamo chiaramente osservare che all'aumentare della corrente di riscaldamento si ha un aumento del rilascio di questi ossidi. Possiamo inoltre vedere che le intensità dei picchi, sia per i due isotopi stabili del rame visti in precedenza che per i 5 del germanio, rispettino perfettamente i rapporti di abbondanza naturale teorici. Possiamo quindi concludere che nonostante lavorassimo in alto vuoto si avesse una certa quantità di ossigeno che è andato a reagire con il germanio. Si pensa quindi che riducendo al minimo la quantità di ossigeno si possa evitare la perdita in germanio dovuta alla combinazione con l'ossigeno e successivamente espulso tramite ossido.

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup>Il rilascio di isotopi di Zr non avviene perché il materiale è refrattario

 $<sup>^{10}</sup>$   $^{70}Ge + ^{16}O = GeO(86u)$ e così via per gli altri isotopi

## 4.6 Conclusioni

Al fine di ottenere dischi aventi una struttura più omogenea, riducendo la presenza di bolle macroscopiche, e aumentando di conseguenza le caratteristiche meccaniche si sono polverizzati i dischi ottenuti con una Tmax=1200 °C, che si è visto da studi precedenti essere costituiti da ZrGe, per poi ripressare tali polveri al fine di ottenere nuovi dischi. Tali dischi sono stati poi trattati nuovamente a 4 diverse temperature di trattamento: 1200°C, 1500°C, 1700°C e 1900°C; e con tempi di mantenimento di 10 ore ciascuno. Si è osservato che al crescere della temperatura di trattamento si ottiene una fase sempre più povera in germanio, passando da ZrGe per 1200 °C fino a  $Ge_3Zr_5$  per 1700°C e 1900°C. A livello strutturale sembra che all'aumentare della temperatura aumenti la densità. Attraverso la macinatura delle polveri si evita la formazione di gas dovuti alla reazione tra idruro di zirconio e germanio, visto che si parte già da polveri di ZrGe, ottenendo così un materiale finale che possiede una buona omogeneità, bassa presenza di difetti quali ad esempio bolle e con caratteristiche meccaniche promettenti.

Successivamente per comprendere meglio in che modo avvenisse l'evaporazione del germanio si sono simulate le condizioni operative a cui sarà sottoposto il materiale *target*. Si è osservata una perdita in peso all'aumentare del tempo di trattamento senza chiarire però quale sia il reale andamento di questa riduzione. Quello che più ci interesserebbe sapere è se dopo un certo tempo essa si stabilizza o prosegue nel tempo. Quest'ultimo caso sarebbe un problema dato che porterebbe alla completa rimozione del germanio. Tramite analisi EDS si è visto però che la perdita di germanio è fortemente localizzata sulla superficie del target, mentre all'interno si continua ad averne una buona quantità. Questo da un punto di vista operativo non risulta un problema dato che le reazioni nucleari di formazione del rame avvengono lungo tutta la sezione del target. Rimane ancora il problema della forma, non si è riusciti infatti ad ottenere un disco perfettamente circolare, dato che durante la fase di rimozione dalla pressa tende a rompersi molto facilmente. Tramite il test preliminare di rilascio del rame si è andati a vedere che per una corrente di riscaldamento della sorgente di 390 A, che corrisponde all'incirca ad una temperatura del target di 1600  $^{\circ}$ C  $\div$  1700 °C si ottiene un elevato rilascio del rame con un'evaporazione minima del germanio; tale temperatura ottimale di utilizzo va tenuta in conto per la successiva progettazione termostrutturale del target. Dopo il test preliminare sul rilascio del rame possimao i conseguenza per la progettazione termostrutt. del target si dovranno tener conto di questa temperatura ottimale di utilizzo

# Capitolo 5

# Target in SiC ottenuti mediante *additive manufacturing*.

La manifattura additiva, *additive manufacturing*, nota anche come stampa 3D, è considerata una tecnologia innovativa per la produzione di componenti con geometrie complesse in cui la topologia viene ottimizzata in modo da ottenere materiali aventi funzionalità non ottenibili con metodi tradizionali. Al fine di ottimizzare l'intero processo si deve agire sulle singoli fasi quali la progettazione computazionale, le materie prime dei materiali utilizzati e le tecniche di monitoraggio dei processi termomeccanici.

Nella produzione additiva i materiali nella loro forma di base, come polveri, fili e nastri, vengono trasformati in una strutture tridimensionali complesse. Tra le forme più interessanti si possono menzionare sicuramente le strutture periodiche tridimensionali (3D) composte da barre cilindriche interconnesse che possono trovare applicazioni tecnologiche come ceramiche avanzate, sensori, compositi, scaffold di ingegneria tissutale. I processi di deposizione robotica sono tecniche di scrittura diretta che utilizzano l'estrusione di inchiostri riempiti di particelle nel caso di materiali ceramici in grado di assemblare tali strutture con precisione submillimetrica. Gli esempi includono deposizione fusa e Robocasting. In entrambe le tecniche, l'inchiostro estruso forma un filamento continuo che viene modellato in una seguenza strato per strato al fine di assemblare architetture 3D. La principale distinzione tra questi due approcci risiede nella progettazione dell'inchiostro e nell'elaborazione post-deposizione. Il Robocasting utilizza gel colloidali concentrati come inchiostri, mentre la deposizione fusa utilizza inchiostri polimerici riempiti di particelle. Il controllo del processo e le geometrie ottenibili da entrambe le tecniche dipendono intimamente dalle proprietà viscoelastiche dell'inchiostro durante l'estrusione. Il vantaggio principale di utilizzare inchiostri a base di gel colloidale è che le strutture formate non hanno un elevato contenuto organico e quindi non sono soggette al lungo processo di rimozione del legante tipicamente associato alla deposizione fusa. In questo studio si andrà ad utilizzare proprio questa tecnica di additive manufacturing. La deposizione robotica, illustrata schematicamen-



**Figura 5.1:** Illustrazione schematica dell'apparato di deposizione della tecnica *robo-casting*[50].

te nella figura 5.1, impiega un sistema di rilascio dell'inchiostro montato su un sistema di movimentazione che permette il controllo lungo l'asse z. La stampa viene effettuata su una piattaforma mobile, così da controllare il movimento degli assi x-y. In realtà la configurazione utilizzata in questo studio è leggermente diversa dato che il controllo degli assi x-y-z avviene direttamente sul sistema di estrusione mentre la piattaforma su cui viene depositato l'inchiostro rimane fissa. Il movimento coordinato a tre assi è controllato da un software che consente la progettazione e l'assemblaggio delle strutture 3D in uno schema di deposizione strato per strato. L'inchiostro è alloggiato in un contenitore collegato ad un sistema di estrusione a vite e viene estruso attraverso un ugello di sezione circolare. Il sistema si chiama "di tipo Delta". Il setup è particolarmente indicato per la deposizione di sospensioni, in quanto il movimento della piattaforma rischierebbe di provocare la deformazione ed il collasso delle strutture appena depositate.

Per questo studio si è utilizzata una stampante 3D modello Delta Wasp 2040 Turbo® (Fifura 5.2) (Wasproject, Massa, Lombardia, IT) che utilizzava l'approccio FBW<sup>1</sup> (*Filament-Based Writing*) in questo caso l'inchiostro, contenuto in una siringa, è stato continuamente estruso tramite un sistema a vite attraverso un sottile ugello cilindrico, creando la struttura desiderata. Il diametro

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>La stampante è stata preadattata dall'azienda per un processo che loro definiscono LDM (liquid deposition modeling) e che prevede appunto l'utilizzo della vite senza fine e dell'aria compressa.



Figura 5.2: Stampante 3D modello Delta Wasp 2040 Turbo®

del filo uscente dall'ugello è determinato dal diametro dell'ugello, dalla reologia dell'inchiostro e dalla velocità di stampa. La reologia dell'inchiostro è fondamentale per determinare la buona riuscita della struttura. Il comportamento che soddisfa i requisiti reologici per l'AM è quello pseudoplastico di Bingham descritto dalla relazione:

$$\tau = \tau_y + K \dot{\gamma}^n \tag{5.1}$$

Dove  $\tau$  è lo sforzo di taglio,  $\tau_y$  lo sforzo di soglia, K è un parametro di viscosità, $\dot{\gamma}$ è la velocità di deformazione ed infine n è un esponente che valuta il grado di pseudoplasticità. E' necessario uno sforzo di taglio iniziale così che il materiale non fluisca spontaneamente dalla siringa in condizioni di stand-by. il comportamento pseudoplastico fa sì che la viscosità del materiale diminuisca all'aumentare dello sforzo applicato, consentendo di estrudere l'inchiostro a pressioni moderate; d'altra parte, il recupero di una viscosità elevata al cessare dello sforzo applicato consente alla struttura depositata di mantenere la propria forma e non cedere sotto l'effetto del proprio peso. Come la maggior parte delle tecniche di additive manufacturing anche in questo caso si è partiti dalla creazione dei modelli computerizzati delle strutture, successivamente il modello è stato diviso in strati paralleli al piano x-y con una distanza tra essi fissata. Si è calcolato il percorso dell'utensile e si è valutato se fossero necessari eventuali supporti alla struttura. In termini operativi è necessario un controllo accurato della distanza tra i layer, della velocità di deposizione che determina ovviamente lo spessore del filamento e dei processi post produzione quali ad esempio l'essiccazione, la rimozione del legante e la sinterizzazione.

Andando ad analizzare più nel dettaglio il comportamento del materiale al-



**Figura 5.3:** Profili tensionali del fluido all'uscita dell'ugello per un fluido Newtoniano avente una viscosità di 100 Pa·s e una velocità del piano di 5 mm s<sup>-1</sup> attraverso un ugello avente diametro di a)250  $\mu$ m e b)1.37 mm[51].

l'uscita dell'ugello durante la fase di stampa esso deve fluire attraverso un ugello fine (100  $\mu$ m a 1 mm) mantenendo una portata volumetrica richiesta di deposizione costante. Il profilo di velocità di taglio che l'inchiostro subisce durante il processo di deposizione dipende dal diametro dell'ugello, dalla velocità di deposizione e dalle proprietà reologiche dell'inchiostro. Nella figura 5.3 possiamo veder una simulazione del processo di estrusione. Come previsto il fluido sperimenta il massimo stress sulle pareti dell'ugello. Immediatamente dopo l'uscita dall'ugello, l'inchiostro subisce una deformazione di 90° così che si abbiano deformazione anche all'interno dello stesso. Una volta che il filamento di inchiostro viene depositato sullo strato sottostante esso ritorna ad una condizione di riposo. Una volta ottenuto il verde esso viene lasciato essiccare e successivamente trattato termicamente in modo tale da fornire le caratteristiche meccaniche necessarie per le future applicazioni.

# 5.1 Produzione del target

La tecnologia AM cambia totalmente l'approccio di ottenimento dei target SPES, visto che tramite questa tecnologia si ha un elevato controllo sulle macroporosità e quindi sulle proprietà ad essa associate quali l'efficienza di rilascio e la dissipazione termica. Il materiale che si è andati a sviluppare da utilizzare con questa tecnologia è il carburo di silicio. In questo paragrafo si andrà ad analizzare le diverse fasi di produzione del target SiC 3D.

#### 5.1.1 Modello 3d del target

I modelli 3D sono stati realizzati in SOLIDWORKS® ed esportati come file mesh (.stl); ogni mesh è stata quindi divisa in strati usando Slic3r contenuto nel software di stampa Repetier-Host e rappresentato in coordinate cartesiane sotto forma di codice G. L'algoritmo di slicing interseca la mesh di input in base all'altezza dello strato e sviluppa un percorso utensile che include informazioni sulla dimensione dell'ugello, sull'alimentazione e sulla velocità di flusso. I file G-code sono stati controllati e adattati manualmente al fine di consentire la deposizione continua del filamento[52].

Sono stati sviluppati tre modelli 3D, che possiamo vedere nella figura 5.4, denominati quanto segue:

- SiC 3D normale: la macroporosità è perfettamente allineata ,o in altre parole i filamenti dei diversi strati sono perfettamente sovrapposti. Figura 5.4(a)
- SiC 3D 45°: i layer sono sovrapposti con un angolo relativo di 45° tra essi. Figura 5.4(b)
- SiC shiftati: struttura ottenuta andando a shiftare un layer rispetto all'altro. Figura 5.4(c)

Tutti i target sono stati progettati per avere un diametro di circa 30 mm e uno spessore pari a 1.3 mm che corrisponde a 4 strati utilizzando un ugello avente un diametro di 400  $\mu$ m. La porosità geometrica dei reticoli calcolata da SOLIDWORKS®, è di circa il 55vol %.



(c) SOLIDWORKS® 3D del pattern sovrapposto.



#### 5.1.2 Preparazione dell'inchiostro

Come detto nella sezione introduttiva la reologia dell'inchiostro deve essere perfettamente ottimizzata al fine di ottenere delle strutture tridimensionali ben formate aventi buona risoluzione e ripetibilità nel tempo. Per fare in modo di ottimizzare la reologia e il comportamento generale dell'inchiostro riducendo eventuali problemi che inficiano la fase di stampa come ad esempio separazioni di fasi, agglomerati e alta tendenza a seccarsi, l'ottimizzazione della sua composizione è sicuramente l'aspetto chiave su cui si lavora.

Un'ulteriore complicazione è che oltre alla fase di stampa va ottimizzata anche la successiva fase di sinterizzazione, che per il carburo di silicio è piuttosto complicata<sup>2</sup>.

Bisogna quindi ottimizzare la composizione considerando simultaneamente entrambe le cose: per fare ciò l'approccio che si è utilizzato è stato quello di partire da una composizione dell'inchiostro che teoricamente avesse buone proprietà di sinterizzazione, utilizzando ad esempio polveri fine o additivi per facilitare la sinterizzazione, per poi ottimizzare l'inchiostro in termini di stampabilità.

Solitamente gli inchiostri impiegati per i processi AM sono costituiti da polvere ceramica (50  $\div$  60 % in volume), additivi organici (< 1 %)) e solventi volatili come acqua distillata ( $35 \div 50$  %). La reologia ideale può essere raggiunta in diversi modi, compresa la flocculazione di una sospensione ceramica per formare un gel (ad esempio mediante una variazione di pH, forza ionica del solvente, aggiunta di polielettroliti) o la formulazione di un inchiostro ceramico contenente un legante polimerico e plastificante. Un'altra possibilità è l'uso di additivi gelificanti, che è favorevole perché utilizza una quantità minima di additivi organici, rendendo quindi superfluo un passaggio di debinding dedicato. Questo è l'approccio che abbiamo deciso di applicare ai nostri inchiostri. Dato che un inchiostro a base di carburo di silicio non era mai stato utilizzato in precedenza è stata necessaria una preventiva fase di sviluppo dell'inchiostro che ha richiesto una serie di prove con diverse composizioni e diversi tipi di polvere. Per fare ciò si sono utilizzati i seguenti materiale: polveri in carburo di silicio di due diversi tipi, STARCERAM® tipo UF10 e SIGMa-ALDRICH Silicon carbide ,-400 mesh particle size,  $\geq 97.5$  %. Il primo tipo possiede granulometria più fine rispetto al secondo, con un  $d_{50} = 0.7 \mu m$  per il primo contro 400 mesh per il secondo<sup>3</sup>;come agente addensante in grado di fornire le giuste proprietà reologiche alla miscela si è usato il peptapon 52 della Zschimmer-Schwarz; come additivi di sinterizzazione, necessari nel caso del carburo di silicio per far avvenire la completa sinterizzazione, si sono utilizzate polveri di yttria  $(Y_2O_3,$ H.C Starck grado c) e allumina ( $Al_2O_3$ , Almatis CT 3000 LS SG). Come sol-

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>La sinterizzazione del carburo di silicio è resa particolarmente difficile dai bassi coefficienti di diffusione di C e Si (il legame Si-C è covalente per il 90 %)

 $<sup>{}^{3}</sup>$ Con  $d_{50} = 0.7 \mu m$  si intende che il 50 % delle particelle possiedono una dimensione minore a 0.7  $\mu$ m, mentre mesh è un altro metodo per caratterizzare le dimensioni delle particelle, in particolare con -400 si intende che le particelle possiedo una grandezza minore a 37  $\mu$ m.



**Figura 5.5:** Alcune delle polveri utilizzate in fase di ottimizzazione della composizione dell'inchiostro; partendo da sinistra possiamo trovare le polveri di carburo di silicio tipo STARCERAM® UF10, carburo di silicio tipo SIGMA-ALDRICH ed infine il peptopon.

vente acqua distillata.

Nella Figura 5.5 si possono vedere alcune delle polveri utilizzate per il processo. Per quanto riguarda invece la fase di miscelazione si è utilizzato un miscelatore planetario modello "THINKY MIXER" ARE-250 CE (figura 5.6). I materiali sono stati preventivamente pesati ed inseriti assieme all'interno di un apposito contenitore<sup>4</sup> e successivamente miscelati utilizzando programmi ripetuti (solitamente 850rpm per 10 min e 1000rpm per 2min) fino a buona omogeneità. Infine l'inchiostro è stato inserito in siringa, la quale è collegata da una parte ad un circuito ad aria compressa, mentre dall'altra all'estrusore a vite della stampante che garantisce un'uscita omogenea dell'inchiostro oltre che un'ulteriore miscelazione. Come punta dalla quale fuoriesce l'inchiostro si è utilizzata una avente diametro di 400  $\mu$ m (punta blu in figura 5.7) e un piano di stampa in teflon, questo per garantire che in fase di essiccamento del disco esso non aderisca alla superficie evitando di generare tensioni che porterebbero alla sua rottura (piatto bianco in figura 5.7). Si descriverà tale processo di ottimizzazione andando ad analizzare l'influenza che l'utilizzo di diversi tipi di polveri ha avuto sul risultato finale e cercando giustificare il più possibile le scelte prese<sup>5</sup>.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>Per ottenere un buon risultato si è andato ad inserire i diversi materiali nel seguente ordine: solvente (acqua distillata), legante (peptapon) ed infine le polveri.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>Ovviamente in termini generali si è seguito un procedimento che fosse rigoroso, però nelle piccole variazioni di composizione e quindi di proprietà dall'inchiostro si è utilizzato un metodo iterativo, cioè variando in piccole proporzione le quantità dei materiali utilizzati avvicinandosi il più possibile alle condizioni ottimali.


**Figura 5.6:** Miscelatore "THINKY MIXER" ARE-250 CE. Possiamo vedere all'interno il contenitore in cui sono stati inseriti tutti i materiali di partenza



**Figura 5.7:** Sistema di estrusione in cui possiamo vedere la siringa in cui è inserito l'inchiostro, l'estrusore a vite, la punta di estrusione avente diametro 400  $\mu$ m e il piano di stampaggio in teflon.



(a) Struttura con pattern (b) Sruttura con pattern <br/>a (c) Struttura con pattern normale $45^\circ$ sovrapposto

**Figura 5.8:** Immagini al microscopio ottico delle tre strutture prima di essere sinterizzate con una composizione: 42.6% (10 ml) di acqua distillata, 2.14 %wt di peptapon (0,5 g) e il 55.3%wt (12.88 g) di carburo di silicio tipo aldrich.

E' possibile dividere concettualmente l'intero processo in 4 diversi stadi: Nel primo stadio si sono utilizzate singolarmente le polveri di carburo di tipo SIGMA-ALDRICH e STARCERAM® UF10; nel secondo si sono utilizzate polveri STARCERAM® UF10 con l'aggiunta di additivi per facilitare la sinterizzazione: yttria ( $Y_2O_3$ , H.C Starck grado c) e allumina ( $Al_2O_3$ , Almatis CT 3000 LS SG); nel terzo si è utilizzato un mix delle due polveri di carburo di silicio con un rapporto polveri grosse/fini pari a 70/30; ed infine nel quarto sono stati impregnati i dischi preventivamente sinterizzati dello stadio 1 in una soluzione a base di preceramico.

## Polveri Singole

Si è preparata come prima prova una soluzione della seguente composizione: 10 ml di acqua distillata, 1,9 %wt di peptapon (0,5 g) e il 40% wt rispetto all'acqua (55.3 %) di carburo di silicio tipo SIGMA-ALDRICH<sup>6</sup> Una volta miscelata la soluzione in modo da renderla il più omogenea possibile si è passati alla fase di stampa. Il risultato in termini di stampabilità è stato subito piuttosto buono ottenendo dei dischi con elevata risoluzione della struttura, ripetibilità nel tempo e fedele ai modelli visti in figura 5.4. Per quanto riguarda i parametri di stampa utilizzati durante il processo non vengono riportati dato che sono stati variati in corso d'opera adattandoli al comportamento.

Nella figura 5.8 possiamo vedere le immagini al microscopio ottico delle tre diverse strutture prima del trattamento termico, mentre nella figura 5.9 possiamo osservare un'immagine SEM a dicersi ingrandimenti di una della struttura con pattern normale. Successivamente si è effettuato un trattamento termico a

 $<sup>^{6}</sup>$ La scelta preliminare di questa composizione è basata sulle precedenti esperienze con altri inchiostri simili, in particolare il TiC[1])



(a) MAG 100x

(c) MAG1600x

**Figura 5.9:** Immagini SEM della struttura a pattern normale prima della sinterizzazione con una composizione: 42.6% (10 ml) di acqua distillata, 2.14 %wt di peptapon (0,5 g) e il 55.3%wt (12.88 g) di carburo di silicio tipo aldrich.

**Tabella 5.1:** Valori di riduzione dimensionale e in massa dei dischi dopo trattamento termico.

Pattern	Diametro medio	Diametro dopo	Variazione	Massa prima	Massa dopo	Variazione
	prima del T.T.	il T.T.	percentuale	del T.T.	il T.T.	percentuale
	[mm]	[mm]	%	[g]	[g]	%
Normale	30.34	30.29	(-)0.16	0.732	0.663	9.43
$45^{\circ}$	30.47	30.00	(-)1.54	0.669	0.600	10.31
Sovrapposto	30.12	30.51	(+)1.30	0.748	0.678	9.36

1900°C per un'ora e mezza di mantenimento a tale temperatura<sup>7</sup>. I dischi dopo trattamento si presentavano friabili e poco resistenti meccanicamente, questo imputabile ad una non completa sinterizzazione del materiale oltre che ad una bassa frazione volumetrica delle polveri nell'inchiostro di partenza. Si è misurata la perdita in massa e la riduzione dimensionale<sup>8</sup> dei dischi dopo il processo, che possiamo osservare nella tabella 5.1. Da questi valori possiamo sicuramente dire che non c'è stata nessuna variazione significativa per le dimensioni, mentre c'è stata una perdita in massa del 10 % circa corrispondente all'eliminazione del peptapon e dell'acqua residua dopo l'essiccazione del campione (avvenuta a Tamb per 24 ore). Infine il disco con pattern normale è stato caratterizzato al SEM (5.10).

Dato che il materiale presentava dopo trattamento una bassa resistenza meccanica, una tendenza alla friabilità, al fatto che durante il processo non

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup>Tutti i trattamenti termici eseguiti per questi e i successivi target (fuorché quello eseguito per l'impregnazione) sono stati effettuati utilizzando lo stesso apparato descritto nella sezione 4.2.1.

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup>Il diametro medio, che appare nella tabella, è la media aritmetica tra il diametro maggiore e minore del *target*. Questo per eliminare l'eventuale effetto dell'eccentricità dei *target* dato che non sempre essi sono perfettamente circolari.



(a) MAG 100x

(c) MAG1600x

**Figura 5.10:** Immagini SEM della struttura a pattern normale dopo sinterizzazione di 1900 °C per 90 minuti di mantenimento. Composizione della miscela: 10 ml di acqua distillata, 1,9 % wt di peptapon (0,5 g) e il 40% wt rispetto all'acqua (55.3 % rispetto alla soluzione) di carburo di silicio tipo SIGMA-ALDRICH

abbia subito riduzioni dimensionali significative e dal fatto che la struttura appare un agglomerato di polveri più che una struttura omogenea possiamo concludere che la sinterizzazione non è sicuramente avvenuta.

I dischi sono stati quindi ritrattati ad una temperatura di 1900 °C per un tempo di mantenimento di 10 ore e una velocità di riscaldamento di 100 °C/ora<sup>9</sup>. Neppure in questo caso la sinterizzazione è avvenuta visto che i dischi dopo trattamento risultavano ancora friabili.

Mantenendo la stessa concentrazione si è provato a cambiare polveri di carburo di silicio utilizzando quelle tipo STARCERAM® UF10 che possiedono dimensioni granulometriche minore rispetto alle prime: a livello teorico questo dovrebbe facilitare la successiva fase di sinterizzazione. Per quanto riguarda la fase di stampa esse è risultata piuttosto complicata rispetto alle polveri più grosse, nonostante il modesto contenuto solido nella miscela, in questo caso infatti l'inchiostro tendeva a seccarsi rapidamente all'uscita della siringa<sup>10</sup>, non permettendo di ottenere una struttura completa. Nella figura 5.11 possiamo vedere la differenza tra una struttura non formata e una invece ottimizzata. I *target* con la composizione ottimizzata (10 ml di acqua distillata, 1,9 %wt di peptapon (0,5 g) e il 40% wt rispetto all'acqua (55.3 %) di carburo di silicio tipo STARCERAM® UF10) sono stati essiccati e caratterizzati al SEM prima di essere trattati termicamente.

Successivamente i *target* con la composizione ottimizzata (42,5% di acqua distillata (10 ml), 2,77 % wt di peptapon (0,65 g) e il 54,73% wt (12,88 g) di carburo di silicio tipo STARCERAM® UF10) sono stati trattati a 1900 °C per 10 ore. Nella tabella 5.2 possiamo vedere la riduzione dimensionale e ponderale dei dischi trattati termicamente. Come possiamo vedere dalle immagini

 $<sup>^{9}</sup>$ Questo trattamento verrà utilizzato anche in tutti i casi successivi.

 $<sup>^{10}\</sup>mathrm{Si}$ è ipotizzato che le polveri, essendo molto fini, tendessero facilmente ad agglomerarsi



(a) Struttura non formata a causa di un comportamento dell'inchiostro non adatto.

(b) Struttura ben formata.

Figura 5.11: Confronto tra una struttura non formata e di una ben formata.



(a) MAG 100x

(b) MAG 400x

(c) MAG1600x

**Figura 5.12:** Immagini SEM della struttura a pattern normale con una composizione: 42,5% di acqua distillata (10 ml), 2,77 %wt di peptapon (0,65 g) e il 54,73% wt (12,88 g) di carburo di silicio tipo STARCERAM® UF10 prima del trattamento termico.

Diametro medio	Diametro medio	Variazione	Massa prima	Massa dopo	Variazione	
prima del T.T.	dopo il T.T.	dimensionale	del T.T.	il T.T.	ponderale	
[mm]	[mm]	%	[g]	[g]	%	
$30,\!55$	$29,\!70$	2,78	0,857	0.174	79,7	
$30,\!32$	$29,\!94$	1,25	0,700	$0,\!276$	60,57	
	No dischi		0,478	0,086	82,00	
30.26	29.75	1.68	0,804	0,460	42,78	
	No dischi		0,326	0,060	81,6	

**Tabella 5.2:** Valori di riduzione dimensionale e in massa dei dischi con polveri di carburo di silicio tipo STARCERAM® UF10 dopo aver subito il trattamento termico di 10 ore a 1900 °C.



**Figura 5.13:** Immagini SEM della struttura a pattern normale con una composizione: 42,5% di acqua distillata (10 ml), 2,77 %wt di peptapon (0,65 g) e il 54,73% wt (12,88 g) di carburo di silicio tipo STARCERAM® UF10 trattati termicamente a 1900°C per 10 ore.

al SEM (figure 5.13) la sinterizzazione risulta evidentemente migliorata anche se non ottimale.

## Additivi

Come visto in precedenza la sinterizzazione per le polveri più fini risulta evidentemente migliorata ma non abbastanza per ottenere delle proprietà meccaniche adeguate per l'utilizzo che dovranno assumere. Al fine quindi di facilitare la sinterizzazione si sono aggiunte alle polveri di silicio degli additivi quali polveri di yttria ( $Y_2O_3$ , H.C Starck grado c) e allumina ( $Al_2O_3$ , Almatis CT 3000 LS SG). Si è utilizzata la seguente composizione: 45 %wt acqua distillata, 3%wt di peptapon, 52%wt di polveri (costituite da 80%wtSiC STARCERAM® UF10, 8,6%wt Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 11,4 %wt  $Y_2O_3^{11}$ ). L'inchiostro è stato quindi miscelato e stampato, il quale non presenta particolari differenze rispetto al caso in cui

<sup>&</sup>lt;sup>11</sup>La seguente composizione è stata ricavata dall'articolo[53]



(a) MAG 100x

(c) MAG1600x

**Figura 5.14:** Immagini SEM della struttura a pattern normale di SiC tipo STARCERAM® UF10 con l'aggiunta di yttria e allumina come additivi per facilitare la sinterizzazione prima del trattamento termico a 1900 °C per 10 ore.

sono state utilizzate polveri singole di SiC STARCERAM® UF10. Nella figura 5.14 sono riportate le immagini al SEM della struttura essiccata prima di essere trattata termicamente.

I dischi così ottenuti sono stati quindi trattati termicamente a 1900 °C per 10 ore di mantenimento. Il risultato è stato piuttosto sconfortante, dato che come possiamo vedere dalla tabella 5.3 si sono ottenute perdite in massa medie dell'80 %, portando alla formazione di dischi dopo sinterizzazione con proprietà meccaniche molto basse.

Nº Compiono	Pima	Dopo	Variazione massa
	[g]	[g]	%
1	0.590	0.166	71.86
2	0.561	0.173	69.16
3	0.235	0045	80.85
4	0.545	0.086	84.22
5	0.658	0.111	83.13
6	0.334	0.039	88.32
Media			79.6

**Tabella 5.3:** Perdita in massa dei dischi dopo trattamento a 1900°C per 10 ore.

Nella figura 5.15 sono riportate le immagini sem della struttura dopo trattamento termico a 1900 °C per 10 ore di mantenimento. Date le perdite in massa



**Figura 5.15:** Immagini SEM della struttura a pattern normale di SiC tipo STARCERAM® UF10 con l'aggiunta di yttria e allumina come additivi per facilitare la sinterizzazione dopo trattamento termico a 1900 °C per 10 ore.



(a) EDS dei *target* prima del trattamento (b) EDS dei *target* dopo il trattamento termico.

Figura 5.16: EDS dei target con additivi prima e dopo il trattamento

molto elevate si è eseguita un'analisi  $EDS^{12}$ ) per capire quali elementi fossero ancora presenti nella struttura e quali invece no. Tale analisi è riportata in figura 5.16

## Mix di polveri

A questo punto dato il pessimo comportamento dei dischi con additivi si è momentaneamente tralasciato il loro utilizzo. Si è andati a provare un inchiostro avente un mix delle due polveri di carburo di silicio cercando di ottenere

 $<sup>^{12}</sup>$ Con il termine spettroscopia EDX (*Energy Dispersive X-ray Analysis*) o spettroscopia EDS (*Energy Dispersive X-ray Spectrometry* si indica una metodica analitica strumentale che sfrutta l'emissione di raggi X generati da un fascio elettronico accelerato incidente sul campione. Le applicazioni pratiche sono principalmente rivolte alla caratterizzazione qualitativa di sostanze solide e all'analisi elementare, con la possibilità di rilevare anche la presenza di elementi in tracce.

Tipo struttura	Diametro medio prima del T.T. [mm]	Diametro medio dopo il T.T. [mm]	Variazione dimensionale %	Massa prima del T.T. [g]	Massa dopo il T.T. [g]	Variazione ponderale %
Normale	29,31	$29,\!27$	$0,\!13$	0,703	0,093	86,77
Sovrapposta	30,32	29,94	1,25	0,700	0,276	60,57
$45^{\circ}$	30,79	30,49	0,97	0,616	0,071	88,47

**Tabella 5.4:** Perdita ponderale e dimensionale delle 3 strutture dopo un trattamento a 1900 °C per 10 ore di mantenimento.

una miscela che possedesse i vantaggi derivati dall'utilizzo delle due polveri prese singolarmente: il carburo di silicio di tipo Sigma-Aldrich, cioè quello con granulometria maggiore presentava buone caratteristiche nella fase di stampa ma pessime in sinterizzazione; mentre il STARCERAM® UF10, di granulometria fine, proprietà di sinterizzazione migliori ma con proprietà di stampa più complesse da controllare. La composizione ottimizzata per questo inchiostro è: 32.75 %wt acqua distillata, 4.68%wt di peptapon, 9.36% di glicerina<sup>13</sup> e 53.21%wt di polveri di carburo di silicio(costituite da 30 %wt SiC STARCERAM® UF10 (fini) e il 70 % wt SiC tipo Aldrich (grosse)<sup>14</sup>). Come possiamo chiaramente osservare questa miscela possiede una percentuale maggiore di polveri rispetto a quelle utilizzate nelle fasi precedenti, il che è un vantaggio sia nella fase si essiccazione sia nella successiva fase di sinterizzazione. Nella figura 5.17 possiamo vedere i *target* aventi le tre diverse geometrie appena stampati e dopo essiccazione di un giorno circa, che possiamo osservare essere avvenuta in modo ottimale dato che i materiali non si sono né deformati e né criccati. Il target con pattern normale è stato caratterizzato al SEM prima del trattamento termico (si veda figura 5.18). Si vede come la struttura sia ben definita, e molto simile a quella da modello, si possono inoltre vedere chiaramente le due diverse granulometrie delle polveri utilizzate, con la polvere fine che va a collocarsi negli spazi vuoti lasciati tra le particelle più grosse aumentando l'impaccamento della struttura.

Successivamente i dischi ottenuti sono stati trattati termicamente a 1900 °C per 10 ore di mantenimento. Nella figura 5.19 possiamo vedere come appaiono i dischi dopo trattamento termico. Nella tabella 5.4 sono riportate le variazioni dimensionali e ponderali che il *target* ha subito a causa del trattamento.

Uno dei campioni è stato caratterizzato al SEM, che possiamo vedere in figura 5.20. Essa appare evidentemente non sinterizzata.

<sup>&</sup>lt;sup>13</sup>La glicerina possiede un punto di ebollizione più alto rispetto all'acqua e quindi tende a evaporare più lentamente evitando che l'inchiostro si secchi in fase di stampa.

 $<sup>^{14}\</sup>mathrm{A}$  livello teorico questo rapporto permette di ottenere un elevato fattore di impaccamento.



(b) Target essicanti, lasciati in aria per 24 ore.

**Figura 5.17:** target ottenuti con la miscela delle due polveri di carburo di silicio. Partendo da sinistra troviamo: pattern normale, pattern sovrapposto e pattern  $45^{\circ}$ .



(d) MAG1600x

**Figura 5.18:** Immagini SEM della struttura a pattern normale di SiC con il mix delle due polveri, dopo un'essiccazione di 24 ore e prima del trattamento termico.



Figura 5.19: Le tre strutture dopo trattamento termico a 1900 °C per 10 ore di mantenimento.



(a) MAG 100x



(c) MAG1600x

Figura 5.20: Immagini SEM della struttura a pattern normale di SiC con il mmix delle due polveri dopo trattamento termico a 1900 °C per 10 ore.

#### Impregnazione

Dato che in generale le proprietà dei dischi ottenuti dopo sinterizzazione non erano elevate, o comunque sicuramente non sufficienti per la possibile applicazione, si è deciso di utilizzare la tecnica dell'impregnazione che prevede infatti che i dischi già sinterizzati vengano impregnati in una soluzione con del polimero preceramico policarbosilano, e successivamente trattati termicamente per ottenere carburo di silicio. Si sono impregnati i dischi ottenuti tramite polveri singole di tipo STARCERAM® UF10, dato che presentavano apparentemente le migliori caratteristiche meccaniche tra quelli ottenuti, in una soluzione preparata mettendo in 3ml di toluene 3g di preceramico. I dischi sono stati impregnati per 10 minuti sia a pressione ambiente sia sotto vuoto e successivamente sono stati trattati termicamente<sup>15</sup>. Nella figura 5.21 possiamo vedere le immagini al SEM della struttura finale ottenuta. Il risultato ottenuto è stato



**Figura 5.21:** Immagini SEM della struttura a pattern sovrapposto di SiC impregnato dopo trattamento termico.

piuttosto confortante dato che ha permesso di ottenere un materiale che abbia delle caratteristiche di maneggiabilità piuttosto buone. Il materiale appare rigido e abbastanza sinterizzato. Sicuramente partendo da un materiale fin dal principio ben sinterizzato il risultato sarà migliore.

# 5.2 Conclusioni

Dato che il carburo di silicio ottenuto mediante AM è stato testato per la primissima volta all'interno del progetto SPES si è resa necessaria una preventiva fase di sviluppo dell'inchiostro da utilizzare per la stampa. Le proprietà dell'inchiostro infatti, e più in particolare quelle reologiche, sono di vitale importanza al fine di ottenere delle strutture che siano ben formate e il metodo sicuramente

 $<sup>^{15}</sup>$ Rispetto ai casi precedenti è stato eseguito un diverso trattamento termico: velocità di riscaldamento di 0.5 °C/min, Tmax=1000 °C per 1 ora di mantenimento e in atmosfera di azoto

più semplice per farlo è quello di ottimizzarne la composizione. Si sono provate quattro differenti strade: la prima è stata quella di utilizzare solamente un singolarmente un solo tipo di polveri di SiC, nel primo caso con una distribuzione granulometrica più grossolana mentre nel secondo una più fine. Utilizzando le prime si è ottenuto un inchiostro con elevate proprietà di stampabilità, ma con scarse proprietà si sinterizzazione. Utilizzando invece le seconde le proprietà di stampabilità si erano ridotte, mentre la sinterizzazione era leggermente migliorata non ottenendo comunque materiali con resistenza accettabile; la seconda è stata quella di utilizzare, insieme alle polveri più fine, degli additivi per facilitare la sinterizzazione. In questo caso per quanto riguarda la stampabilità le cose non sono cambiate molto, mentre per la sinterizzazione le cose sono addirittura peggiorate; la terza è stata quella di utilizzare un mix di polveri grosse e fine in rapporto 70/30, così da aumentare il più possibile l'impaccamento delle polveri. La stampabilità è molto buona, mentre la sinterizzazione rimane non sufficiente; la quarta è stata quella di impregnare attraverso una soluzione di toluene e preceramico policarbosilano i dischi ottenuti con le polveri fini dato che presentavano sicuramente le migliori caratteristiche di maneggiabilità tra quelli ottenuti in precedenza. I dischi dopo trattamento termico, presentavano caratteristiche abbastanza buone. Sicuramente partendo da dei dischi già ben sinterizzati il risultato sarebbe stato migliore. Il problema principale del materiale è sicuramente la fase di sinterizzazione: solamente utilizzando polveri più grossolane si ottengono perdite ponderali di circa il 10 %, che corrispondono alla perdita dell'acqua residua e della parte organica, ma la sinterizzazione non avviene dato che si forma un materiale praticamente non maneggiabile; utilizzando polveri più fine si migliora leggermente la sinterizzazione, ottenendo delle strutture maneggiabili ma con proprietà meccaniche sicuramente non adatta agli scopi. Il problema principale però dell'utilizzo di queste polveri è dato dal fatti che si hanno perdite in masse estremamente alte, pari anche all'80 %. Prime ipotesi sul fenomeno ci portano a dire che il silicio presente sotto forma di carburo, si dissoci a causa delle basse pressioni, con successiva evaporazione. E' un fenomeno superficiale ma dato che i campioni sono molto sottili e porosi ha interessato tutto il campione. Attualmente è in corso l'analisi del fenomeno al fine di valutare i motivi per cui esso avviene, unitamente ai metodi con cui è possibile risolverlo.

# Capitolo 6

# Conclusioni e prospettive del progetto

SPES è un progetto dell'INFN il cui scopo è quello di sviluppare una facility ISOL per la produzione di fasci di ioni radioattivi in uno dei quattro laboratori nazionali dell'INFN, LNL. La produzione di isotopi radioattivi verrà ottenuta attraverso reazioni nucleari all'interno di un bersaglio convenientemente progettato mediante l'interazione con un fascio di protoni primario fornito da un ciclotrone già installato presso i laboratori; le specie verranno successivamente estratte dal bersaglio, ionizzate, separate in massa e infine inviate a diverse aree sperimentali, nelle quali verranno utilizzate per la ricerca sulla fisica nucleare, oltre ad altre applicazioni nei diversi rami della scienza in primis la medicina nucleare con la produzione di radiofarmaci. Il target di produzione SPES dev'essere in grado di far fronte a condizioni ambientali estreme di temperatura e pressione che vengono imposte per massimizzare la produzione e il rilascio di isotopi, senza però che in fase di esercizio essi siano soggetti a danni, evaporazioni e degradazioni delle proprietà termo-meccaniche. Per questo la scelta dei materiali e la progettazione assumono un ruolo chiave per l'intero progetto. In questo studio di tesi, sono stati sviluppati due materiali target ceramici uno dei quali ottenuto mediante additive manufacturing, successivamente caratterizzati tramite SEM, EDS, XRD e picnometria.

Riguardo al primo materiale, il germaniuro di zirconio, si è cercato come prima cosa di evitare l'eccessiva porosità e irregolarità dei dischi causata dall'elevata formazione di gas generata dalla reazione tra le polveri di germanio metallico e idruro di zirconio. A tale scopo si è inserito un ulteriore passaggio nella fase di formatura dei dischi, che prevede la polverizzazione dei dischi precedentemente trattatati, la pressatura in nuovi dischi e un nuovo trattamento di sinterizzazione. Così facendo la formazione di gas che provocava i difetti nella struttura avviene solamente nella prima fase mentre nel secondo passaggio si ha solamente la sinterizzazione delle polveri di GeZr. Questo passaggio ha portato alla formazione di una struttura evidentemente migliorata e sicuramente più adatta per gli scopi che dovrà rivestire. E' possibile vedere dalle analisi XRD che per basse temperature di trattamento le fasi maggiormente presenti sono la ZrGe e la  $Ge_4Zr_5$ , mentre per temperature più elevate, 1700 °C e 1900 °C, il germanio tende ad evaporare rapidamente, portando alla formazione del composto stabile  $Ge_3Zr_5$ . Mediante immagini al SEM si è visto come la microstruttura tenda a modificarsi all'aumentare della temperatura di trattamento, in particolare aumentando la propria porosità causata evidentemente dall'evaporazione del germanio. Si è poi eseguito un test il cui scopo è stato quello di simulare le condizioni operative del materiale, denominato *life test*. Si è visto che per tempi lunghi di mantenimento ad alte temperature e condizioni di alto vuoto si ha una perdita di germanio molto bassa, ed estremamente localizzata sulla superficie del target. Dato che le reazioni nucleari di formazioni del rame avvengono lungo tutta la sezione del target la quantità di germanio ancora presente risulta elevata, e sicuramente sufficiente per garantire una buona resa del processo. Si è quindi passati ad una preventiva fase di rilascio del rame, al fine di valutare quale fosse la temperatura ottimale del processo, cioè quella in cui il rilascio del rame è elevato senza nel contempo avere un'evaporazione troppo elevata di germanio. Dalle misure si è concluso che per una corrente di riscaldamento della sorgente di 390 A, che corrisponde all'incirca ad una temperatura di 1600 °C, si ha il miglior comportamento di rilascio. Un'altra cosa interessante è che la quantità di germanio che evapora aumenta ovviamente con la temperatura di riscaldamento e che sopra un certo valore si ha il rilascio anche sotto forma di ossido di germanio. Il valore di temperatura ricavato sarà necessario per le successive fasi di progettazione termo-strutturali del sistema target.

Per quanto riguarda il carburo di silicio ottenuto mediante AM si è resa necessaria una preventiva fase di sviluppo dell'inchiostro da utilizzare nella fase di stampa, essendo la primissima volta che si cercava di ottenere, all'interno del progetto SPES, questo materiale attraverso tale tecnica. Le proprietà dell'inchiostro, ed in particolare quelle reologiche, sono fondamentali per ottenere delle strutture ben formate, e il modo più semplice per farlo è sicuramente quello di lavorare sulla composizione dell'inchiostro. Si sono provate quattro differenti soluzioni, a seconda del tipo e di come le polveri sono state miscelate. Si è riuscito ad ottimizzare la fase di stampa riuscendo ad ottenere delle strutture ben formate. Successivamente i dischi sono stati trattati termicamente ad una temperatura di 1900 °C mantenuta per 10 ore. Il materiale purtroppo dopo trattamento presenta perdite in massa estremamente alte (anche dell'80 %), che secondo le ipotesi fatte sono dovute alla perdita del silicio presente. Ulteriori indagini sono comunque necessarie per capire il motivo di questo fenomeno e come evitarlo al fine di ottenere una sinterizzazione che sia il più completa possibile. Infine si è provato comunque a impregnare una delle strutture in una soluzione contenente del preceramico, che è stato successivamente trattato termicamente. Il risultato, nonostante il materiale di partenza non fosse sicuramente ottimale, ha dato risultati confortanti, visto esso risulta piuttosto rigido.

# Bibliografia

- [1] Alberto Girotto. Development of porous refractory targets for nuclear physics and medical applications, 2017.
- [2] Ernest Rutherford. Lxxix. the scattering of  $\alpha$  and  $\beta$  particles by matter and the structure of the atom. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 21(125):669–688, 1911.
- [3] Ernest Rutherford. Bakerian lecture. nuclear constitution of atoms. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, 97(686):374-400, 1920.
- [4] James Chadwick. Possible existence of a neutron. Nature, 129(3252):312, 1932.
- [5] Ernest O Lawrence. Method and apparatus for the acceleration of ions, February 20 1934. US Patent 1,948,384.
- [6] Ernest Rutherford. Scientific aspects of intense magnetic fields and high voltages, 1927.
- [7] Gordon Gilmore. Practical gamma-ray spectroscopy. John Wiley & Sons, 2011.
- [8] Yu Ts Oganessian, AV Yeremin, AG Popeko, SL Bogomolov, GV Buklanov, ML Chelnokov, VI Chepigin, BN Gikal, VA Gorshkov, GG Gulbekian, et al. Synthesis of nuclei of the superheavy element 114 in reactions induced by 48 ca. *Nature*, 400(6741):242, 1999.
- [9] Stefano Corradetti, Lisa Biasetto, Mattia Manzolaro, Daniele Scarpa, S Carturan, Alberto Andrighetto, Gianfranco Prete, J Vasquez, P Zanonato, P Colombo, et al. Neutron-rich isotope production using a uranium carbide-carbon nanotubes spes target prototype. The European Physical Journal A, 49(5):56, 2013.
- [10] HL Ravn, T Bjørnstad, P Hoff, OC Jonsson, E Kugler, S Sundell, B Vosički, Isolde Collaboration, et al. Use of refractory oxides, carbides and borides as targets for on-line mass separation. *Nuclear Instruments and*

Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 26(1-3):183–189, 1987.

- [11] Jens Dilling, Reiner Krücken, and Lia Merminga. ISAC and ARIEL: the TRIUMF radioactive beam facilities and the scientific program. Springer, 2014.
- [12] Alexander Herlert and Yacine Kadi. The hie-isolde project. In Journal of Physics: Conference Series, volume 312, page 052010. IOP Publishing, 2011.
- [13] Marek Lewitowicz and SPIRAL 2 Project Group. The spiral 2 project. In AIP Conference Proceedings, volume 891, pages 91–98. AIP, 2007.
- [14] https://web.infn.it/spes/.
- [15] George Rodrigues, Xiaomei Yao, D Andrew Loblaw, Michael Brundage, and Joseph L Chin. Low-dose rate brachytherapy for patients with low-or intermediate-risk prostate cancer: A systematic review. *Canadian Urological Association Journal*, 7(11-12):463, 2013.
- [16] Anna Wyszomirska. Iodine-131 for therapy of thyroid diseases. physical and biological basis. Nuclear Medicine Review, 15(2):120–123, 2012.
- [17] Chai-Hong Yeong, Mu-hua Cheng, and Kwan-Hoong Ng. Therapeutic radionuclides in nuclear medicine: current and future prospects. *Journal* of *Zhejiang University Science B*, 15(10):845–863, 2014.
- [18] Cristina Müller, Maruta Bunka, Stephanie Haller, Ulli Köster, Viola Groehn, Peter Bernhardt, Nicholas van der Meulen, Andreas Türler, and Roger Schibli. Promising prospects for 44sc-/47sc-based theragnostics: application of 47sc for radionuclide tumor therapy in mice. Journal of nuclear medicine, 55(10):1658-1664, 2014.
- [19] Piet Van Duppen. Isotope separation on line and post acceleration. In The Euroschool Lectures on Physics with Exotic Beams, Vol. II, pages 37–77. Springer, 2006.
- [20] Stefano Corradetti. Study and development of high release refractory materials for the spes project. 2013.
- [21] M Portillo, J Nolen, I Gomes, VN Panteleev, DV Fedorov, AE Barzakh, VI Beznosjuk, FV Moroz, S Yu Orlov, and Yu M Volkov. Production of neutron-rich isotopes by one-and two-step processes in isol targets. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 194(2):193-206, 2002.

- [22] JRJ Bennett. Delays in thick targets. Nuclear Physics A, 701(1-4):296– 302, 2002.
- [23] LC Carraz, S Sundell, HL Ravn, M Skarestad, and L Westgaard. Hightemperature carbide targets for fast on-line mass separation of alkali and noble gas elements. *Nuclear Instruments and Methods*, 158:69–80, 1979.
- [24] PG Bricault, Marik Dombsky, PW Schmor, and A Dowling. High power targets for isol radioactive ion beam facility. In *Particle Accelerator Conference*, 2003. PAC 2003. Proceedings of the, volume 1, pages 439–443. IEEE, 2003.
- [25] R Kirchner. On the release and ionization efficiency of catcher-ion-source systems in isotope separation on-line. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 70(1-4):186-199, 1992.
- [26] Y Zhang and GD Alton. Design of high-power isol targets for radioactive ion beam generation. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 521(1):72–107, 2004.
- [27] TM Mendonca, R Hodak, V Ghetta, M Allibert, D Heuer, E Noah, S Cimmino, M Delonca, A Gottberg, M Kronberger, et al. Production and release of isol beams from molten fluoride salt targets. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 329:1-5, 2014.
- [28] S Kandri-Rody, J Obert, E Cottereau, O Bajeat, M Ducourtieux, C Lau, H Lefort, JC Potier, JC Putaux, F Clapier, et al. Exotic nuclei produced by fast neutrons in a liquid uranium target. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 160(1):1-6, 2000.
- [29] V.A. Bolshakov, A.G. Dernyatin, K.A. Mezilev, Yu.N. Novikov, A.G. Polyakov, A.V. Popov, Yu.Ya. Sergeev, and V.I. Tikhonov. The production of neutron-rich heavy nuclei of astrophysical interest at the iris facility. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 70(1):69 - 74, 1992.
- [30] Pierre G. Bricault, Friedhelm Ames, Marik Dombsky, Peter Kunz, Jens Lassen, Anders Mjøs, and John Wong. Development of a nio target for the production of 11c at isac/triumf. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 366:34 - 39, 2016.

- [31] J.P. Ramos, A. Gottberg, T.M. Mendonça, C. Seiffert, A.M.R. Senos, H.O.U. Fynbo, O. Tengblad, J.A. Briz, M.V. Lund, G.T. Koldste, M. Carmona-Gallardo, V. Pesudo, and T. Stora. Intense ar beams produced with a nanostructured cao target at isolde. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 320:83 - 88, 2014.
- [32] D. W. Stracener, G. D. Alton, R. L. Auble, J. R. Beene, P. E. Mueller, and J. C. Bilheux. Targets used in the production of radioactive ion beams at the HRIBF. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 521:126–135, March 2004.
- [33] Pu2c3 (t = 300 kcrystal structure: Datasheet from "paufile multinaries edition 2012"ling in springermaterials (https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd 0454091). Copyright 2016 Springer-Verlag Berlin Heidelberg & Material Phases Data System (MPDS), Switzerland & National Institute for Materials Science (NIMS), Japan.
- [34] L. Biasetto, P. Zanonato, S. Carturan, P. Di Bernardo, P. Colombo, A. Andrighetto, and G. Prete. Developing uranium dicarbide-graphite porous materials for the SPES project. *Journal of Nuclear Materials*, 404:68–76, September 2010.
- [35] A. Gottberg. Target materials for exotic isol beams. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 376:8 – 15, 2016. Proceedings of the XVIIth International Conference on Electromagnetic Isotope Separators and Related Topics (EMIS2015), Grand Rapids, MI, U.S.A., 11-15 May 2015.
- [36] L. Biasetto, P. Zanonato, S. Carturan, P. Di Bernardo, P. Colombo, A. Andrighetto, and G. Prete. Developing uranium dicarbide graphite porous materials for the spes project. *Journal of Nuclear Materials*, 404(1):68 – 76, 2010.
- [37] A Andrighetto, P Bricault, P Delahaye, R Catherall, S Essabaa, L Tecchio, MG Saint-Laurent, B Roussiere, H Franberg-Delahaye, T Stora, et al. Uc \_{x} prototype target tests for actilab-ensar. Technical report, 2012.
- [38] Sandrine Tusseau-Nenez, Brigitte Roussière, Nicole Barré-Boscher, Alexander Gottberg, Stefano Corradetti, Alberto Andrighetto, Maher Cheikh Mhamed, SaÃ<sup>-</sup>d Essabaa, Hanna Franberg-Delahaye, Joanna Grinyer, LoÃ<sup>-</sup>c Joanny, Christophe Lau, Joseph Le Lannic, Marc Raynaud, Abdelhakim Said, Thierry Stora, and Olivier Tougait. Characterization of uranium carbide target materials to produce neutron-rich radioactive beams.

Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 370:19 – 31, 2016.

- [39] JP Ramos, A Gottberg, TM Mendonça, C Seiffert, AMR Senos, HOU Fynbo, O Tengblad, JA Briz, MV Lund, GT Koldste, et al. Intense 31–35ar beams produced with a nanostructured cao target at isolde. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 320:83–88, 2014.
- [40] R. De Coninck, W. Van Lierde, and A. Gijs. Uranium carbide: Thermal diffusivity, thermal conductivity and spectral emissivity at high temperatures. *Journal of Nuclear Materials*, 57(1):69 – 76, 1975.
- [41] R De Coninck, R De Batist, and A Gijs. Thermal diffusivity, thermal conductivity and spectral emissivity of uranium dicarbide at high temperatures. *High Temperatures-High Pressures*, 8(2):167–176, 1976.
- [42] EK Storms. The refractory carbides (academic, new york, 1967). Google Scholar, pages 180–181.
- [43] Daniele Scarpa, Lisa Biasetto, Stefano Corradetti, Mattia Manzolaro, Alberto Andrighetto, S Carturan, Gianfranco Prete, P Zanonato, and Daniel W Stracener. Neutron-rich isotope production using the uranium carbide multi-foil spes target prototype. The European Physical Journal A, 47(3):32, 2011.
- [44] H Ott. Structure of carborundum (sic). Z. Krist, 61:515–531, 1925.
- [45] P. Hoff, O.C. Jonsson, E. Kugler, and H.L. Ravn. Release of nuclear reaction products from refractory compounds. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 221(2):313 – 329, 1984.
- [46] M. Czapski, T. Stora, C. Tardivat, S. Deville, R. Santos Augusto, J. Leloup, F. Bouville, and R. Fernandes Luis. Porous silicon carbide and aluminum oxide with unidirectional open porosity as model target materials for radioisotope beam production. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 317:385 – 388, 2013.
- [47] Monica Shokeen and Carolyn J Anderson. Molecular imaging of cancer with copper-64 radiopharmaceuticals and positron emission tomography (pet). Accounts of chemical research, 42(7):832–841, 2009.
- [48] Chunsheng Sha, Liangcai Zhou, Shuhong Liu, Yong Du, Tie Gang, and Honghui Xu. Phase equilibria and thermodynamic modeling in the ge-zr binary system. *Journal of materials science*, 46(5):1405–1413, 2011.

- [49] MV Rudometkina, Yu D Seropegin, and EE Schvyryaeva. Investigation of the zr v ge system alloys. Journal of the Less Common Metals, 138(2):263– 269, 1988.
- [50] Michael Scheffler and Paolo Colombo. Cellular ceramics: structure, manufacturing, properties and applications. John Wiley & Sons, 2006.
- [51] Sherry L Morissette, Jennifer A Lewis, Joseph Cesarano, Duane B Dimos, and Tom Baer. Solid freeform fabrication of aqueous alumina-poly (vinyl alcohol) gelcasting suspensions. *Journal of the American Ceramic Society*, 83(10):2409-2416, 2000.
- [52] Giorgia Franchin. Additive Manufacturing of Ceramics. PhD thesis, 2017.
- [53] Kunpeng Cai, Benito Román-Manso, Jim E Smay, Ji Zhou, María Isabel Osendi, Manuel Belmonte, and Pilar Miranzo. Geometrically complex silicon carbide structures fabricated by robocasting. *Journal of the American Ceramic Society*, 95(8):2660–2666, 2012.