

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 728 377**

51 Int. Cl.:

**G21C 19/42** (2006.01)

**G21C 17/017** (2006.01)

**G01N 23/225** (2008.01)

**G21F 9/30** (2006.01)

**G21C 17/022** (2006.01)

**G21F 9/00** (2006.01)

**G01N 23/2251** (2008.01)

**G01N 23/2252** (2008.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.05.2007 PCT/US2007/012471**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.01.2008 WO08013597**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.05.2007 E 07809184 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.02.2019 EP 2044596**

54 Título: **Procedimiento integrado para analizar cristales en depósitos**

30 Prioridad:

**21.07.2006 US 490952**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**24.10.2019**

73 Titular/es:

**FRAMATOME INC. (100.0%)  
3315 Old Forest Road  
Lynchburg, VA 24501, US**

72 Inventor/es:

**POP, MIHAI G. M.;  
LOCKAMON, BRIAN GLENN;  
OLESHKO, VLADIMIR y  
HOWE, JAMES**

74 Agente/Representante:

**SALVÀ FERRER, Joan**

ES 2 728 377 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento integrado para analizar cristales en depósitos

## 5 CAMPO DE LA INVENCION

**[0001]** La presente invención se refiere a la identificación de formaciones de depósitos. Más específicamente, la presente invención proporciona una metodología integrada para caracterización completa de cristales en depósitos encontrados en centrales eléctricas en componentes tales como en generadores de vapor de energía nuclear y en combustible nuclear.

## INFORMACIÓN DE ANTECEDENTES

**[0002]** Durante el funcionamiento de una central nuclear, se depositan diferentes materiales sobre las superficies de calentamiento del sistema primario nuclear, causando así un cambio en la superficie de calentamiento. En la mayoría de los casos, el material se acumula sobre la superficie de calentamiento, causando así un efecto aislante entre las superficies de calentamiento y el refrigerante del sistema primario. En algunos casos, el material depositado sobre la superficie de calentamiento puede causar corrosión localizada y/o picadura de la superficie.

**[0003]** Los operadores de sistemas de energía nuclear se esfuerzan por minimizar la cantidad de depósitos sobre las superficies de calentamiento, permitiendo así el mejor rendimiento posible de los sistemas del reactor bajo condiciones controladas. Con el tiempo, la deposición de materiales sobre las superficies de calentamiento puede afectar la operatividad económica general del reactor de energía nuclear. Con el fin de aumentar la viabilidad económica de la central nuclear, se desea determinar la naturaleza exacta de los materiales depositados sobre las superficies de calentamiento, así como determinar la fuente de estos depósitos.

**[0004]** Actualmente, no existe una estrategia sistemática y bien definida para el estudio de depósitos tales como los depósitos de generadores de vapor nucleares u otras estructuras cristalinas radioactivas en su condición "tal como se encuentra" en irregularidades en la superficie del equipo. No existe ninguna manera conocida de combinar diversos procedimientos de microscopía electrónica en microscopía electrónica analítica y/o preparación de muestras para lograr la máxima información sobre materiales tales como depósitos no identificados tipo Chalk River (CRUD), los depósitos del generador de vapor nuclear u otros depósitos radioactivos para determinar estos constituyentes de depósitos en su condición "tal como se encuentra" para porciones no adulteradas de los depósitos ubicados en irregularidades en la superficie del equipo en el que se encuentran.

**[0005]** Por lo tanto, existe una necesidad de desarrollar un procedimiento completo para estudiar depósitos, tales como depósitos de generadores de vapor nucleares y CRUD, para determinar la estructura cristalina de los depósitos.

**[0006]** Existe una necesidad adicional de un procedimiento que permita el estudio de estos depósitos de una manera económica y segura.

## RESUMEN DE LA INVENCION

**[0007]** Por lo tanto, un objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento integrado para el estudio completo de depósitos, tales como depósitos de generadores de vapor nucleares o CRUD de combustible, para determinar la estructura cristalina de los depósitos.

**[0008]** También es un objetivo adicional de la presente invención proporcionar un procedimiento para estudiar estos depósitos de una manera económica y segura.

**[0009]** Un objetivo adicional de la invención es la adaptación y combinación única de procedimientos de microscopía electrónica (EM) que comprenden barrido analítico de alta resolución y transmisión analítica que utilizan múltiples modos de formación de imágenes, así como áreas seleccionadas de difracción de electrones y espectrometría de rayos X de dispersión de energía. Estos procedimientos pueden combinarse para analizar mejor los cristales encontrados principalmente en CRUD y depósitos del collarín de generadores de vapor, en su condición "tal como se encuentra", comparando señales seleccionadas de microscopía electrónica procedentes de estándares de cristal con señales procedentes de las áreas de interés, y las de porciones no adulteradas de los depósitos ubicados en irregularidades en la superficie de los depósitos bajo las mismas condiciones radiactivas. Estos procedimientos conectan los resultados de la caracterización morfológica y analítica con una base de datos cristalográfica de difracción de energía con el fin de comprender mejor el fenómeno del crecimiento de cristales en las irregularidades.

Según la presente solicitud, una estrategia propuesta para la caracterización de cristales en depósitos se proporciona principalmente en generadores de vapor de energía nuclear y escamas de CRUD de depósitos de combustible nuclear para un intervalo de escalas que varía de 10 a 50 micrómetros de tamaño (análisis macroestructural) a 0,1 a 10

micrómetros (análisis microestructural) y hasta 0,02 a 400 nanómetros (análisis nanoestructural).

- La presente invención proporciona un procedimiento para analizar cristales en un depósito sobre una superficie de una superficie de calentamiento de estación de generación nuclear como se establece en la reivindicación 1, que comprende extraer una muestra de material procedente de la superficie de la superficie de calentamiento de la estación de generación nuclear, llevar a cabo al menos uno de una microscopía electrónica de barrido de alta resolución/espectrometría de rayos X de dispersión de energía de la muestra y una microscopía electrónica de transmisión y barrido/difracción de electrones de área seleccionada/análisis de cartografía puntual y elemental de la muestra; después llevar a cabo al menos una de morfología tridimensional, agregación de topografía de superficie y determinación del tamaño/de la forma de las escamas, separación de fases y cuantificación de la composición química después de la microscopía electrónica de barrido de alta resolución/espectrometría de rayos X de dispersión de energía de la muestra; después llevar a cabo al menos una de una investigación de cristalografía de determinación de la estructura interna, de la morfología y del tamaño/de la forma del cristal y una investigación de la composición química después de la microscopía electrónica de transmisión y barrido/difracción de electrones de área seleccionada/análisis de cartografía puntual y elemental de la muestra. Se realiza una simulación de Montecarlo de la interacción entre el haz de electrones y el espécimen después de la al menos una de morfología tridimensional, agregación de topografía de superficie y determinación del tamaño/de la forma de las escamas, separación de fases y cuantificación de la composición química. Los resultados de la microscopía electrónica de barrido de alta resolución/espectrometría de rayos X de dispersión de energía de la muestra, la morfología tridimensional, la agregación de topografía de superficie y la determinación del tamaño/de la forma de las escamas, la separación de fases y la cuantificación de la composición química y la simulación de Montecarlo se almacenan en una base de datos estructurales. Los resultados de determinación de la estructura interna, de la morfología y del tamaño/de la forma del cristal, la investigación de cristalografía y la investigación de la composición química se almacenan en un sistema de datos cristalográficos.
- 25 **[0010]** El procedimiento también puede realizarse de modo que la simulación de Montecarlo prediga un comportamiento esperado de la muestra bajo condiciones de funcionamiento específicas.

- [0011]** El procedimiento también puede llevarse a cabo de modo que la etapa de extracción de la muestra de material de la superficie de la superficie de calentamiento de la estación de generación nuclear comprenda uno de recoger una muestra de CRUD directamente en rejillas de TEM colocadas en papel de filtro y colocar una muestra de película de soporte de carbono estándar encima de la muestra para desalojar cierto número de cristales de una superficie de una escama de la muestra de material.

- [0012]** El procedimiento también puede realizarse de modo que la etapa de llevar a cabo al menos una de morfología tridimensional, agregación de topografía de superficie y determinación del tamaño/de la forma de las escamas, separación de fases y cuantificación de la composición química después de la microscopía electrónica de barrido de alta resolución/espectrometría de rayos X de dispersión de energía de la muestra se realice alternando entre modos de formación de imágenes y el cambio de las tensiones proporcionadas de alta tensión de 20 a 50 kV a baja tensión de 0,2 a 5 kV para eliminar los efectos de carga que resultan de un campo radiactivo desarrollado durante el análisis.

- [0013]** Además puede lograrse el procedimiento en el que una de la morfología tridimensional y la separación de fases se determina a través de formación de imágenes multimodo mediante microscopio electrónico de barrido.
- 45 **[0014]** También puede lograrse el procedimiento en el que se usa un procedimiento de pico a fondo durante la etapa de llevar a cabo al menos una de una microscopía electrónica de barrido de alta resolución/espectrometría de rayos X de dispersión de energía de la muestra para compensar los efectos geométricos de la superficie de la muestra.

#### BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

50

#### **[0015]**

La figura 1 es un diagrama de flujo de un procedimiento para analizar cristales en depósitos de escamas de CRUD.

- 55 La figura 2 es una imagen multimodo SEM de alta resolución x1.000 de aumento de una muestra de escamas de CRUD sin recubrimiento.

La figura 3 es una imagen multimodo SEM de alta resolución x5.000 de aumento de una muestra de escamas de CRUD sin recubrimiento.

60

La figura 4 es una imagen multimodo SEM de alta resolución x10.000 de aumento de una muestra de escamas de CRUD sin recubrimiento.

- La figura 5 es una imagen multimodo SEM de alta resolución x50.000 de aumento de una muestra de escamas de CRUD sin recubrimiento.
- 65

La figura 6 es un SEM de emisión de campo de alta resolución con imágenes de señal SE/BSE mixtas de una escama de CRUD de BHC sin recubrimiento.

5 La figura 7A es un muestreo SEM de emisión de campo de baja tensión y alta resolución x10.000 de aumento con una imagen LEI.

La figura 7B es un muestreo SEM de emisión de campo de baja tensión y alta resolución x11.000 de aumento con una imagen SEI.

10

La figura 7C es un muestreo SEM de emisión de campo de baja tensión y alta resolución x12.000 de aumento con una combinación de SEI/BSEI.

15 La figura 7D es un muestreo SEM de emisión de campo de baja tensión y alta resolución x30.000 de aumento con una combinación de SEI/BSEI.

La figura 7E es un muestreo SEM de emisión de campo de baja tensión y alta resolución x45.000 de aumento.

20 La figura 7F es un muestreo SEM de emisión de campo de baja tensión y alta resolución x100.000 de aumento con una combinación de SEI/BSEI y filtrado ExB.

Las figuras 8A y 8B son espectros de SEM de emisión de campo de alta resolución y de EDX "puntual" recogidos de dos puntos de una escama de BHC.

25 Las figuras 9 A, B y C son gráficos y datos de una simulación de Montecarlo de un volumen de interacción para una capa de  $Fe_3O_4$  de 2  $\mu m$  de grosor sobre un sustrato de carbono.

La figura 10 es un BF-TEM/SAED y espectros de EDX puntuales de tres partículas liberadas de una escama de BHC analizada a 100.000x.

30

La figura 11 es un espectro de EDX puntual de SEM de emisión de campo de alta resolución de partículas de escamas de CRUD de BHC agregadas y los resultados de la cuantificación sin estándares basados en una corrección de ZAF.

35 La figura 12 es un espectro de EDX puntual de una partícula de escamas de BHC individual y los resultados de la cuantificación sin estándar usando un método de proporción de película delgada de Cliff-Lorimer.

La figura 13 es un mapa elemental de rayos X digital que usa los picos de Fe, K, Cu K, O K, Ni K, Al K, Mn K y Ca K, adquiridos a partir de una escama de CRUD de BHC.

#### 40 DESCRIPCIÓN DETALLADA

**[0016]** La siguiente descripción detallada se proporciona conjuntamente con los siguientes términos utilizados a lo largo de la misma.

45 **[0017]** EM - microscopio electrónico: un término usado para incluir todos los tipos y configuraciones de microscopios electrónicos.

**[0018]** SEM - Microscopio (o microscopía) electrónico de barrido: un dispositivo de investigación usado para ver características diminutas de una muestra, el dispositivo generalmente funciona a tensiones de aceleración inferiores a 40kV. El microscopio electrónico de barrido se basa en el uso de una pequeña sonda de electrones en la superficie de la muestra para producir una señal (imagen) con la resolución de aproximadamente 1 nm en un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo; la misma sonda puede usarse para generar - excitar rayos X para espectrometría de rayos X de dispersión de energía de las mismas regiones con resolución espacial de aproximadamente 1  $\mu m$ .

55

**[0019]** SE - electrones secundarios: electrones emitidos desde la superficie de la muestra durante la evaluación, los electrones tienen una energía inferior a 50 eV. Los electrones emitidos forman las imágenes SEM a medida que son detectados por el SEM.

60 **[0020]** SEI - formación de imágenes de electrones secundarios: una imagen formada a partir de electrones secundarios emitidos desde la superficie de la muestra que se usan para determinar la morfología de una muestra proporcionada a un SEM.

**[0021]** BSE - electrones retrodispersados: electrones incidentes que retroceden/se reflejan de la muestra por colisiones elásticas con los átomos.

65

- [0022]** BSEI - formación de imágenes de electrones retrodispersados: una imagen formada a partir de electrones retrodispersados que proporciona información compositiva y topográfica.
- 5 **[0023]** EBCP - formación de imágenes retrodispersadas de electrones: una imagen formada a partir de electrones retrodispersados que proporciona información compositiva y topográfica.
- [0024]** LEI - formación de imágenes de electrones inferiores: una imagen formada a partir de electrones secundarios usando un detector de electrones secundarios inferiores (SED) ubicado debajo de la lente del objetivo  
10 cerca del plano de la muestra.
- [0025]** EDXS - espectrometría de rayos X de dispersión de energía: un procedimiento para determinar la composición de la muestra analizando el número de rayos X de energías características emitidos desde la muestra cuando es bombardeada por un haz de electrones.  
15
- [0026]** TEM - microscopio (o microscopía) electrónica de transmisión: Un dispositivo de investigación que funciona generalmente a tensiones de aceleración > 100kV. El dispositivo tiene la capacidad de iluminar un área amplia de la muestra para formar una imagen con resoluciones que se aproximan a 0,1 nm o enfocar la sonda para obtener espectros de EDXS de áreas pequeñas; También tiene la capacidad de proporcionar datos de difracción de  
20 electrones de las mismas áreas
- [0027]** BF - campo claro: un modo de formación de imágenes en el TEM formado por electrones transmitidos.
- [0028]** SAED - difracción de electrones del área seleccionada: patrones de difracción de electrones obtenidos  
25 de un área limitada del espécimen en TEM usando una apertura de selección de área.
- [0029]** EDXS - análisis de cartografía puntual y elemental: El análisis de rayos X se realiza colocando una pequeña sonda estacionaria (punto) en la muestra, o moviendo gradualmente la sonda a través de la muestra y obteniendo un análisis de rayos X en cada punto para construir un mapa del área.  
30
- [0030]** Detector de ET en la cámara o SED inferior: un detector que recoge electrones secundarios procedentes del punto de interacción entre el haz (SE<sub>1</sub>) y el área circundante (SE<sub>2</sub>). Permite a un investigador ver la muestra desde el lado, haciendo hincapié en los picos y valles en la superficie de la muestra y muestra menos efectos de carga a lo largo de los picos.  
35
- [0031]** Detector ET a través de la lente o SED superior - un detector que recoge electrones secundarios (SE<sub>1</sub>) principalmente procedentes de la superficie de la muestra. Permite ver imágenes desde arriba, permitiendo la observación dentro de agujeros, grietas, irregularidades o la topología/morfología de la muestra.  
40
- [0032]** STEM: microscopio electrónico de transmisión y barrido: un TEM con un conjunto de bobinas para escanear el haz enfocado a través del espécimen como en el SEM y que tiene detectores de electrones secundarios, retrodispersados y/o transmitidos para formar las imágenes de la muestra.
- [0033]** (S)TEM - microscopio electrónico de transmisión y barrido: un instrumento capaz de funcionar como  
45 TEM o STEM.
- [0034]** FIB - haz de iones enfocado: un tipo de microscopio como un SEM, pero uno que acelera un haz de iones de galio enfocado sobre el espécimen en lugar de un haz de electrones. El haz enfocado puede usarse para fresar el espécimen con resolución nanométrica y formar imágenes a partir de electrones secundarios emitidos, como  
50 en un SEM.
- [0035]** Sistemas nanomanipuladores: sistemas mecánicos tales como micropinzas que se usan para coger o manipular las características submicrométricas de un espécimen.
- 55 **[0036]** Modo compositivo (o Compo): se refiere a imágenes formadas a partir de electrones retrodispersados, de modo que las imágenes obtenidas se corresponden con la composición del espécimen (número atómico).
- [0037]** Modo topográfico (o Topo): se refiere a imágenes formadas a partir de electrones retrodispersados de modo que las imágenes reflejan la topografía del espécimen.  
60
- [0038]** SED - detector de electrones secundarios: un detector usado para recoger electrones secundarios para formar una imagen.
- [0039]** SE<sub>1</sub> - electrones secundarios: electrones secundarios emitidos desde la superficie de la muestra como  
65 resultado de interacciones entre un haz de electrones primarios y la muestra. La intensidad I<sub>SE1</sub> del haz de electrones

primarios reflejado es proporcional al coeficiente de emisión secundaria y permite al investigador ver imágenes desde arriba, permitiendo la observación dentro de agujeros, grietas, irregularidades o la topología/morfología de la muestra.

5 **[0040]** SE<sub>2</sub> - electrones secundarios: electrones secundarios emitidos no desde el punto de interacción del haz sino desde el área circundante debido a electrones retrodispersados de mayor energía. La intensidad de electrones I<sub>SE2</sub> es proporcional al coeficiente de retrodispersión  $\eta$ . La señal SE<sub>2</sub> es una combinación de electrones secundarios y retrodispersados que contribuyen al contraste de la imagen.

10 **[0041]** EsB - detector de electrones retrodispersados selectivo de energía y ángulo: un tipo de detector de electrones integral que usa una rejilla conductora para controlar las energías y los ángulos de los electrones secundarios y retrodispersados que el detector recoge y usa las mezclas controlables de electrones secundarios y retrodispersados para formar una imagen.

15 **[0042]** Haciendo referencia a la figura 1, se presenta una metodología 10 para la caracterización de cristales de depósitos de ebullición radiactivos encontrados principalmente en generadores de vapor de energía nuclear y depósitos de combustible nuclear. La metodología 10 combina procedimientos de microscopía electrónica y procedimientos de preparación de escamas.

20 **[0043]** En la metodología 10, una primera etapa 20 es la extracción y manipulación de muestras de una fuente. En el presente ejemplo, se realizan técnicas a partir del examen de las muestras mediante microscopio electrónico de barrido (SEM) y microscopio electrónico de transmisión y barrido ((S)TEM). Una extracción y manipulación de la muestra implica 1) adherir una muestra que ha de ser analizada en portamuestras de SEM de carbono estándar usando cinta de carbono. Una segunda técnica de extracción alternativa implica rociar una porción de muestra triturada sobre una película de soporte de carbono estándar para análisis (S)TEM. Los materiales proporcionados para la muestra pueden provenir de raspado y/u otros procedimientos de remoción de la superficie que ha de ser analizada. 25 Las muestras pueden obtenerse de las superficies de calentamiento de un sistema nuclear, tal como un generador de vapor nuclear o una barra de combustible nuclear.

30 **[0044]** En la metodología 10, está previsto el uso de los depósitos en su estado "tal como se encuentra". Esto no solo permite un procesamiento rápido del depósito (análisis rápido), sino que también reduce la variabilidad de los resultados asociados con el trabajo con cristales en el estado "tal como se encuentra". Alternativamente, las escamas de CRUD, que están compuestas de un número finito de fases/cristales, son tratadas de modo que las fases de interés identificadas pueden ser elegidas para ser analizadas. El análisis de las fases de interés por parte de los investigadores puede realizarse continuamente repitiendo el procedimiento hasta que se logre un resultado deseado (es decir, un 35 resultado observable para una configuración especificada).

40 **[0045]** En la metodología 10, puede realizarse la repetición del procedimiento para un análisis TEM recogiendo partículas individuales en rejillas de carbono para examen en el TEM y/o alternativamente en el (S)TEM. En el TEM, se obtienen análisis EDXS por espectrometría de rayos X de dispersión de energía más precisos, ya que los especímenes son generalmente delgados. En consecuencia, se limita la dispersión de la sonda (un problema causante de errores conocidos en el análisis TEM) y se reduce la absorción de elementos ligeros. Además, pueden obtenerse patrones de difracción de electrones del área seleccionada (SAED) para análisis cristalográfico de las fases. Por ejemplo, las fases pueden identificarse determinando sus espaciados interplanares y comparando estos con valores tabulados (como en una base de datos cristalográfica) para ayudar en la identificación de los cristales presentes. 45

**[0046]** Según la presente invención, un procedimiento de selección de fase para TEM es un procedimiento de base selectiva de posición en una escama de CRUD que usa una selección de fase exacta, p. ej., un haz de iones enfocado (FIB) y/o nanomanipuladores en el SEM. También pueden prepararse muestras recogiendo cristales de CRUD directamente en rejillas de TEM, colocadas en papel de filtro, que retienen los CRUD recogidos del 50 procedimiento de raspado de combustible del reactor.

**[0047]** Además, las muestras pueden prepararse colocando una muestra en una superficie de una película de soporte de carbono estándar para análisis (S)TEM que desalojará cierto número de cristales de la capa superficial de la escama, creando una imagen especular de la superficie de interés de CRUD en el papel carbón con los cristales de 55 interés capturados en él.

**[0048]** Según lo dispuesto en la figura 1, se usan dos tipos principales de análisis para determinar información compositiva topográfica, morfológica y cualitativa de cada muestra.

60 **[0049]** Según lo dispuesto en la figura 1, las muestras se identifican usando la metodología de caracterización de SEM/EDXS (Microscopio electrónico de barrido/espectrometría de rayos X de dispersión de energía), en la que un examen multimodo mediante microscopio electrónico de barrido de emisión de campo de alta resolución combina un detector de electrones secundarios altos y bajos y formación de imágenes de electrones retrodispersados. En una realización ejemplar de la presente invención, los resultados de tal investigación se ilustran en las figuras 2 a 5. 65 Además, la figura 6, tal como se presenta, ilustra información compositiva topográfica, morfológica y cualitativa

completa con respecto a la muestra evaluada. La morfología tridimensional se determina mediante el uso de formación de imágenes de electrones secundarios multimodo/formación de imágenes de electrones inferiores/formación de imágenes de electrones retrodispersados. Esto permite la determinación de una presencia relativa y la proporción de las diferentes fases y la agregación de topografía de superficie en la muestra en macroescala, microescala y nanoescala, de 1,10 a 10 micrómetros de tamaño siguiendo la ruta de análisis izquierda como se describe en la figura 1, hasta de 100 a 0,02 nanómetros de tamaño si se sigue la ruta de análisis derecha como se describe en la figura 1.

5 **[0050]** En la figura 6, se muestran diversas fases de una estructura de espinela encontrada en un sistema de central nuclear. La composición química de las fases incorporadas, así como la composición de la espinela, pueden obtenerse a través de espectrometría de rayos X de dispersión de energía. Los resultados de la morfología tridimensional, la agregación de la topografía de superficie, la forma/el tamaño de las escamas 120 se obtienen y registran en una disposición de almacenamiento, tal como un ordenador y se comparan con una base de datos estructurales/analíticos 490.

15 **[0051]** Para identificar la separación de fases 150 según el número atómico promedio,  $Z$ , se usa formación de imágenes multimodo para proporcionar información compositiva. La intensidad de la imagen que resulta de la formación imágenes multimodo es proporcional al número atómico promedio. En la presente invención, se usa formación de imágenes de electrones multimodo para determinar la información compositiva alternando entre modos de formación de imágenes de electrones secundarios, formación de imágenes de electrones inferiores y formación de imágenes de electrones retrodispersados para eliminar el efecto de la carga específico del campo radiactivo. Utilizando este tipo de formación de imágenes, esta formación de imágenes tiene la capacidad de separar o mezclar señales de formación de imágenes de electrones secundarios, formación de imágenes de electrones inferiores y formación de imágenes de electrones retrodispersados dando lugar a un control mejorado sobre la señal y la resolución en las imágenes. En las figuras 2 a 5 se ilustra la formación de imágenes multimodo usando estas diversas señales para la muestra de BHC de escamas de CRUD en aumentos en el intervalo de  $\times 1000$  a  $\times 50.000$ .

20 **[0052]** En cada una de las figuras 2 a 5, el cuarto superior izquierdo muestra una imagen de electrones secundarios (SEI) superiores. El cuarto inferior izquierdo muestra una imagen de electrones inferiores (LEI) ( $SE_1+SE_2$ ). El cuarto superior derecho muestra una imagen de electrones retrodispersados, ya que proporciona información compositiva a la intensidad de imagen proporcional al número atómico promedio, ( $Z$ ). El cuarto inferior derecho es una imagen de electrones retrodispersados (etiquetada "topo" porque la intensidad refleja la topografía de la muestra). Como se describió anteriormente, los modos se cambian durante la evaluación para eliminar los problemas de carga de la muestra.

35 **[0053]** Haciendo referencia a la figura 2, la imagen de electrones retrodispersados, el cuarto superior derecho, revela la ubicación de números atómicos más altos o caras más brillantes en la superficie de la muestra. Los materiales de números atómicos más bajos tienen superficies menos brillantes para la visualización. La imagen de electrones secundarios, proporcionada en el cuadrante superior izquierdo, proporciona formación de imágenes de alta resolución de la morfología superficial en todos los aumentos. La imagen de electrones inferiores, proporcionada en el cuadrante inferior izquierdo, proporciona buena resolución, así como información compositiva o distinción de fases a menor aumento. Estas imágenes son menos sensibles a la carga superficial porque los electrones retrodispersados y los electrones secundarios dependen menos de la carga superficial. Cabe señalar que a medida que se incrementa el aumento de imagen, la imagen de información topográfica es cada vez más diferente de la imagen de microscopio electrónico de barrido básica.

45 **[0054]** Según lo establecido en la microscopía electrónica de barrido, se usan tensiones de aceleración de 20 a 30 kV para imágenes de microscopio electrónico de barrido con el fin de obtener alta resolución de la señal en la imagen. Las tensiones altamente aceleradas, tales como entre 20 y 30 kV, son óptimas para excitar rayos X característicos en cartografía y análisis puntual y elemental. Para depósitos radiactivos o en situaciones en las que la carga es un problema, la formación de imágenes mediante microscopía electrónica de barrido de baja tensión reduce la carga no deseada de la superficie de la muestra, mejorando en gran medida la capacidad de formación de imágenes aunque la intensidad de la señal se sacrifica para elementos pesados.

50 **[0055]** Se usa microscopía electrónica de barrido para capturas de imágenes (morfología y topografía) de muestras radiactivas o intensamente cargadas a bajas tensiones (p. ej., 0,5 a 5 kV) en la mezcla de electrones secundarios/electrones retrodispersados y en el filtrado mediante detector de electrones retrodispersados de energía y ángulo selectivo del modo de electrones secundarios y a alta tensión (20-30kV) cuando se obtiene información química en espectrometría de rayos X de dispersión de energía.

60 **[0056]** Con el fin de ilustrar los beneficios de la formación de imágenes de baja tensión, se proporcionan ejemplos de imágenes de microscopía electrónica de barrido de emisión de campo de alta resolución tomadas usando una baja tensión de un kilovoltio en áreas seleccionadas de una escama de CRUD como se ilustra en las figuras 7B, 7C y 7D. Haciendo referencia a las figuras 7B, 7C y 7D, estas imágenes revelan varios tipos de cristales con morfologías inusuales, incluyendo una mezcla de cristales alargados similares a agujas y en forma de placa delgada de 100 a 300 nm que a veces forman "flores" cristalinas características, hebras de agujas cristalinas retorcidas en

forma de cuentas largas de hasta 8 nm de longitud y secciones más pequeñas de partículas agregadas. Estos cristales se encuentran en las superficies de calentamiento de reactores nucleares.

5 **[0057]** La observación de las muestras a aumentos de x30.000 a x100.000 revela detalles estructurales de las estructuras de escamas jerárquicas. Partículas agregadas compactas que presentan un empaquetamiento denso de granos de 100 a 300 nm de diámetro con límites claramente visibles y precipitados ultrafinos de 3 a 5 nm de diámetro en sus superficies son visibles cerca del centro en la figura 7D, por ejemplo.

10 **[0058]** En la muestra ejemplar evaluada, los cristales tetraédricos y octaédricos facetados aglomerados muestran evidencia de crecimiento epitaxial específico del sitio con núcleos cristalinos de 20 a 50 nm de tamaño, según lo establecido en la figura 7E. Además, se encontró que el grosor de las agrupaciones cristalinas en forma de placa delgada era de 3 a 10 nm según lo establecido en la figura 7F.

15 **[0059]** Las imágenes proporcionadas demuestran una resolución que se obtiene en cristales de CRUD a bajas tensiones en microscopios electrónicos de barrido de emisión de campo. La mezcla de electrones secundarios/electrones retrodispersados y el filtrado mediante detector de electrones retrodispersados sensibles a la energía y al ángulo de electrones secundarios permiten esta resolución de la imagen.

20 **[0060]** Como se proporciona en la metodología de la figura 1, en la etapa 150 se realiza análisis de cartografía puntual y elemental (formación de imágenes EDXS). Habiendo determinado las diversas morfologías de los cristales, la siguiente etapa según la presente solicitud es obtener formación de imágenes EDXS de cristales seleccionados para identificar con mayor detalle la composición química del cristal. Se realiza análisis de sitio selectivo (o de modo puntual) bajo un microscopio electrónico de barrido multimodo. Este análisis de sitio selectivo proporciona la identificación cualitativa de la fase de las muestras de escamas de CRUD. Como se proporciona en la figura 8A, se proporciona una imagen de microscopio electrónico de barrido de una muestra de BHC con ubicaciones de dos análisis puntuales como las posiciones uno (1) y dos (2). La posición uno (1) está ubicada en una partícula relativamente oscura, de tamaño micrométrico, mientras que la posición dos (2) está en un agregado de partículas más pequeñas. Los espectros de EDXS resultantes superpuestos en la figura 8B muestran marcadas diferencias en las composiciones de los dos tipos de partículas, conteniendo la posición dos más hierro así como manganeso, níquel y cinc. Ninguno de estos componentes está presente en cantidades apreciables en la posición uno. Según la presente invención, para depósitos que presentan cristales de interés con tamaños de 3 µm y mayores, la microscopía electrónica de barrido multimodo/EDXS específica del sitio es un modo de análisis rápido ejemplar.

30 **[0061]** En el análisis de EDXS cuantitativo, la precisión de cuantificación (a partir de espectros puntuales y mapas elementales) puede ser cuestionable si los espectros no se obtienen de muestras que son "pulidas" hasta que resultan planas a lo largo de una gran área con una geometría conocida en relación con el detector de rayos X. Esto se produce debido a condiciones de medición mal definidas y la aparición de efectos de masa geométrica y efectos de absorción en efectos superficiales de la muestra irregular.

40 **[0062]** Para mejorar la interpretación y la cuantificación de los datos obtenidos de superficies irregulares (superficies de análisis de escamas no adulteradas) según la presente solicitud, las condiciones de funcionamiento para el microscopio, tales como la tensión de aceleración, el diámetro de la sonda, la corriente de la sonda, la eficiencia del detector y el ángulo de aceptación, el ángulo de inclinación, las estadísticas de recuento y los problemas relacionados con la muestra (tales como la conductividad eléctrica y térmica, la fluorescencia inducida por muestras "calientes", la estabilidad de la muestra bajo radiación de haz, el material del sustrato) se especifican como parte del análisis.

50 **[0063]** Puede producirse un error durante la cuantificación de los datos de EDXS obtenidos de superficies irregulares basados en correcciones de fluorescencia de absorción de número atómico sin estándar (denominada corrección ZAF), o distribución de profundidad de rayos X (denominada Fi-Ro-Z o PRZ). Este error se debe a condiciones de medición mal definidas y/o la aparición de un efecto de masa geométrica, es decir, una condición de medición definida. Además, la aparición del efecto de masa geométrica (es decir, una variación en la señal de rayos X emitida debido a una topografía de superficie compleja y, por lo tanto, las rutas con las que se encuentran los rayos X al alcanzar el detector) y pueden producirse efectos de absorción (principalmente debido a la fuerte absorción de rayos X de O K blandos, que dan lugar a una sobreestimación de la concentración de metales pesados).

60 **[0064]** Con el fin de abordar la resolución de errores, según la presente invención, un conjunto de muestras estándar de interés para cada depósito específico (p. ej., Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO, ZnO) tiene los datos de EDXS obtenidos para las muestras en condiciones bien definidas similares a los depósitos que han de ser medidos 170. Si la muestra es altamente radiactiva, la ubicación de los estándares para espectros de EDXS estará en la rejilla en sus inmediaciones. Esto permite la determinación del procedimiento de corrección que es necesario para la cuantificación precisa de datos de análisis de cartografía puntual y elemental de un microscopio electrónico de barrido particular en las mismas condiciones radiactivas. Estos procedimientos se aplican a los espectros de EDXS de cristales de CRUD desconocidos para determinar sus composiciones de manera más cuantitativa.

65

**[0065]** Como las muestras varían de configuración, deben tenerse en consideración los efectos geométricos que surgen de la configuración. Según la presente invención, ha de usarse un procedimiento de pico a fondo para compensar los efectos sobre el análisis que surgen de la geometría de la muestra. Este procedimiento especifica que los picos de rayos X característicos y la radiación de fondo continua producidos en la misma región de la muestra están sujetos a las mismas condiciones de absorción y retrodispersión. La medición de la relación de pico a fondo para los elementos de interés puede compararse con otros elementos en la muestra así como con estándares establecidos, para determinar si se están produciendo una absorción y/o fluorescencia significativa. Tales mediciones son particulares para cada microscopio y cada detector. Si se está produciendo dispersión significativa de otras partes de la muestra, el procedimiento puede no ser fiable, ya que la medición depende de la medición del fondo local en la misma área que las líneas de rayos X características producidas. Si se produce dispersión significativa, se usa una simulación de Montecarlo para evaluar el tamaño de los errores laterales. Para geometrías complicadas, la aproximación es sólo una indicación general de en qué parámetros deberían establecerse los ajustes del microscopio.

**[0066]** Se realizan simulaciones de Montecarlo 500 en la muestra, según lo establecido en las figuras 9A y 9B, con el fin de evaluar la resolución lateral alcanzable esperada durante el análisis de EDXS de un material en particular, y los efectos de las condiciones de funcionamiento específicas, el grosor de la muestra, la densidad y la composición química de las intensidades de los rayos X emitidos y absorbidos según lo establecido en la figura 9C.

**[0067]** Estas realizaciones ejemplares proporcionadas por el método de Montecarlo proporcionan una indicación del comportamiento esperado de la muestra. Estas simulaciones de Montecarlo se usan como guía para optimizar las condiciones del microscopio para tipos particulares de especímenes, en lugar de comparaciones cuantitativas con especímenes desconocidos. Puede usarse una base de datos estructurales/análisis 490 para almacenamiento y/o comparación del análisis anterior.

**[0068]** Además de los análisis SEM/EDXS mediante microscopio electrónico de barrido de alta resolución y EDXS específico del sitio realizados, puede realizarse una etapa de procedimiento alternativa para el análisis de muestras. Según lo establecido en la etapa 400, se realiza una microscopía electrónica de transmisión y barrido (S)TEM/SAED y EDXS usando una formación de imágenes convencional y de alta resolución/difracción de electrones y alta resolución espacial. En los procedimientos proporcionados en la etapa 400, se usan el espectro puntual además de barridos de líneas, mapas y formación de imágenes de espectro. Según se establece anteriormente, la utilidad del microscopio electrónico de barrido y de EDXS se usa para determinar la morfología de la muestra en cuestión. La microscopía electrónica de transmisión analítica que utiliza el análisis de cartografía puntual y elemental es altamente complementaria de los procedimientos de microscopía electrónica de barrido y, en particular, permite a un investigador examinar la estructura interna de cristales 402, obtener análisis de EDXS que están en gran parte libres de efectos/correcciones de absorción y fluorescencia 406, así como proporcionar información de difracción de electrones, es decir, información cristalográfica sobre las fases, tal como sus espaciados interplanares y el tipo de red 404. Además, estos análisis se pueden obtener de regiones tan pequeñas como 1 nm de diámetro en condiciones óptimas de funcionamiento. Por lo tanto, la resolución espacial para la microscopía electrónica de transmisión analítica es de un orden a tres órdenes de magnitud superior en comparación con los electrones de energía del campo analítico (normalmente 200 kV) para pasar a través, o inferior a varios cientos de nanómetros de grosor. La microscopía electrónica de transmisión es altamente complementaria de la microscopía electrónica de barrido, en el que la resolución espacial del análisis de cartografía puntual y elemental normalmente no es mejor que 1000 nm.

**[0069]** Según lo establecido en la figura 10, se ilustra una imagen de microscopía electrónica de transmisión de campo claro (BF) de tres partículas de CRUD suspendidas en una película de carbono. Los cristales se seleccionan de una muestra y se indican mediante flechas y tienen las mismas morfologías que los cristales submicrométricos típicos, observados previamente en una muestra mediante microscopía electrónica de barrido (p. ej., una vaina oblicua facetada (arriba a la derecha), una agrupación de agregados finos (arriba a la izquierda) y placas irregulares (abajo a la izquierda). En consecuencia, estos cristales proceden de superficies de calentamiento del sistema de reactor primario del reactor nuclear.

**[0070]** Los patrones de difracción de electrones del área seleccionada (SAED) obtenidos de cada cristal se muestran adyacentes a los cristales en cuestión. El cristal en la parte superior derecha muestra un patrón de puntos monocristalino, mientras que las otras dos fases muestran patrones de anillos. Estos patrones de anillos indican que están compuestos de muchos nanocristales más pequeños.

**[0071]** Para identificar las fases, los espaciados  $d$  de las fases se determinan a partir de estos patrones de SAED y se comparan con los espaciados  $d$  en el archivo para diversos compuestos en bases de datos cristalográficas.

**[0072]** La identificación de las fases de los cristales también se facilita determinando simultáneamente sus composiciones 406, como se indica por los tres espectros de EDX en la fig. 10, nuevamente ubicados inmediatamente adyacentes a cada fase, o agregado.

**[0073]** Estos espectros de EDX reflejan con precisión las composiciones de partículas reales porque los problemas geométricos y de absorción presentes en la SEM se mitigan en gran medida en la TEM.

**[0074]** El examen de los tres espectros de EDX indica que el cristal facetado en la parte superior derecha contiene una gran cantidad de Fe, Zn y Cu, así como Ni, Mn y cantidades menores de Al y Sn. Esto contrasta con las partículas en la parte superior izquierda, que contienen principalmente Fe, Cu y O, y las partículas en la parte inferior izquierda, que contienen Fe, Cu y O, pero también cantidades sustanciales de Al y Si.

**[0075]** En conclusión, la figura 10 ilustra cómo el procedimiento TEM proporciona una información morfológica 402, cristalográfica 404 y compositiva 406 para partículas de CRUD submicrométricas con una interpretación inequívoca, diferente de las rutas de caracterización SEM/EDXS. Tales análisis pueden realizarse en cristales más grandes, pero estos tendrían que ser aislados y adelgazados hasta transparencia de electrones para hacer esto. Para los cristales más grandes, las rutas de caracterización SEM/EDXS pueden ser más apropiadas desde un punto de vista económico.

**[0076]** Pueden compararse los espectros entre diferentes tipos de medición. Por ejemplo, la comparación de los espectros de EDX puntuales de la escama de CRUD de BHC adquiridos en el SEM de emisión de campo con una tensión de aceleración de 20 kV (fig. 11) con uno adquirido en el TEM a 200 kV (fig. 12) muestra que la relación de pico a fondo el segundo caso es significativamente mayor. Esta relación es más alta debido a un aumento en la sobretensión, o la relación entre la tensión de aceleración y la tensión necesaria para excitar los rayos X característicos en el espécimen, por un factor de 10, de 20 a 200 kV. Como resultado, la absorción de rayos X de O K blandos es significativamente inferior y la relación de las intensidades pico de Fe a O, es decir, Fe K/O K, disminuye de 13,32 a 2,71 del SEM al TEM. Estos datos indican que la concentración de oxígeno en la muestra debería ser cercana al 57 % según lo obtenido del TEM, en comparación con el 32,9 % O según lo estimado por el procedimiento de cuantificación sin estándar basado en ZAF en el SEM de emisión de campo, como se indica en las tablas adjuntas 1 y 2, así como las figuras 11 y 12. Obsérvese que el espectro y las tablas, así como la figura 12, se obtuvieron de partículas visibles en la esquina inferior izquierda de la fig. 10. Se aplicarían conclusiones similares con respecto a los rayos X generados por el oxígeno a los espectros de la fig. 10.

**[0077]** Según lo establecido en la figura 13, los mapas elementales de rayos X adquiridos a partir de partículas de escamas de CRUD de tamaño submicrométrico se proporcionan según la microscopía electrónica de transmisión y barrido. Este aglomerado de partículas de tamaño submicrométrico es similar al indicado según lo establecido en la posición 2 en la figura 8, así como a los agregados de partículas de tamaño submicrométrico similares según lo establecido en la figura 7E.

**[0078]** Las distribuciones de los diversos elementos en la figura 12 demuestran que existe una mezcla de diferentes fases en el aglomerado que consisten en:

- 1) Fe-Cu-Ni-O
- 2) Al-Mn-O, y
- 3) Partículas enriquecidas con Ca-O.

**[0079]** La fase rica en Fe (aproximadamente 800 nm de anchura) es evidente que se extiende desde la esquina superior izquierda y el mapa de Fe K, la fase rica en Ca (de 400 a 600 nm de tamaño) está presente en la región inferior derecha, como resulta evidente del mapa de Ca K y la fase que contiene Al Mn (también de aproximadamente 800 nm de tamaño en los mapas) según lo establecido en los mapas de Al K y de Mn K.

**[0080]** Debido a la mayor tensión de aceleración y la delgadez de las muestras, la cartografía de rayos X del STEM permite a los investigadores, en la presente invención, obtener una resolución espacial que se aproxima a 1 nm, que es casi tres órdenes de magnitud mejor que la del microscopio electrónico de barrido de emisión de campo analítico. Además, los investigadores, por lo tanto, tienen una mayor sensibilidad (al menos por un factor de 10) a las variaciones locales en la composición química y menor distorsión de los rayos X blandos, como se mencionó anteriormente.

**[0081]** Haciendo referencia a la figura 13, se realiza una etapa de procedimiento de cartografía elemental en microscopía electrónica de transmisión y barrido para determinar la distribución de fases en agregados en la muestra. Esta etapa de procedimiento es complementaria a la obtención de un análisis cuantitativo de áreas o fases particulares, usando el modo puntual mostrado en la sección anterior. Esto se aplica tanto a microscopía electrónica de barrido como a microscopía electrónica de transmisión y barrido a 20 kilovoltios o 200 kilovoltios respectivamente.

**[0082]** Los estándares de cuantificación de la composición química 406 también pueden usarse para ayudar en el análisis de datos de (S)TEM/SAED/EDXS.

Conexión de microscopía electrónica analítica con bases de datos de cristales

**[0083]** Los datos recogidos a través de microscopía electrónica de barrido/EDXS 100 o (S)TEM/SAED/EDXS 400 se conectan, según lo establecido anteriormente en la presente solicitud, a las fases cristalógicas del material usando una o más de las informaciones extraídas del análisis, tales como la información morfológica 402, la longitud de la red cristalina 404. Esto permite una identificación rápida de una estructura cristalina. Los resultados obtenidos del análisis se comparan con un estándar por facilidad de identificación.

**[0084]** Los resultados obtenidos se comparan con las estructuras cristalinas 410 hallados en la base de datos cristalográfica de archivos de difracción de energía (PDF) del Centro Internacional para Datos de Difracción (ICDD) para determinar las estructuras y morfologías de posibles cristales de espinela, hematites y silicato relacionados con el depósito para un número de 28 espectros se analiza a continuación en una realización ejemplar.

**[0085]** Hasta la fecha, la última versión de la base de datos de PDF permite a un usuario final integrar la recuperación de datos y el análisis de datos, por lo que los resultados de SEM y otras metodologías proporcionadas anteriormente se comparan con la base de datos. Todas las entradas se han puesto en un formato de base de datos relacional. En este formato, todos los campos de entrada para datos de difracción, cristalográficos, bibliográficos y de propiedades físicas se colocan en tablas individuales.

**[0086]** En una realización ejemplar, se examinaron 28 análisis de rayos X de dispersión de energía de un depósito radiactivo para determinar el compuesto o los compuestos más probables basándose en la morfología, las relaciones elementales y la información procedente de la base de datos cristalográfica de PDF. La cartografía puntual y elemental y también los espectros se adquirieron en el microscopio electrónico de barrido, aunque varios se obtuvieron en el microscopio electrónico de transmisión. Los resultados del análisis se proporcionan en la Tabla 1 adjunta, con el resultado de la búsqueda de la base de datos de PDF. Esta tabla incluye la identificación del espectro (columnas 1 y 8), las composiciones aproximadas de las muestras basadas en el análisis de cartografía puntual y elemental sin estándar (columna 2), la identificación de la muestra (columna 3), características notables asociadas con los cristales, ya sean morfológicas o compositivas (columna 4), el tipo de compuesto probable basado en la comparación del análisis compositivo con los datos de PDF (columna 5), la relación metal/oxígeno obtenida en el análisis de cartografía puntual y elemental (columna 6), y la relación hierro/cobre en cristales que contienen estos elementos (columna 7).

**Tabla 1 Posibles compuestos/composición en depósitos según la selección del archivo PDF-4**

Archivo (todas las clases)	Composición (en %)	Muestra	Características notables	Posible(s) compuesto(s)*	Metal/O	Fe/Cu	Espectro #
				(En orden de posibilidad)			(esquina inferior derecha)
S006.pgt (5)	Fe77Cu2Mn1 O20	NA-1	Tamaño micrométrico, agrupaciones similares a agujas	Variación de Fe3=4	80/20	77/2	1
			alto Fe				
S005.pgt (5)	Fe75Cu2Mn1 O23	NA-1	Aglomerado submicrométrico similar a una barra	Variación de Fe3O4	77/23	75/2	2
S001.pgt (5)	Fe74Cu4O23	NA-1	Partículas aglomeradas submicrométricas	Variación de Fe3O4	77/23	74/4	3

(continuación)

Archivo (todas las clases)	Composición (en %)	Muestra	Características notables	Posible(s) compuesto(s)*	Metal/O	Fe/Cu	Espectro #
				(En orden de posibilidad)			(esquina inferior derecha)
S002.pgt (5)	Fe70Cu9Mn1 O20	NA-1	Barras de varios micrómetros	Variación de Fe3O4	80/20	70/9	4
S007.pgt (5)	Traza de Fe69(Cu,Mn) 1O31(Cr)	NA-1	Igual, diferente ubicación	Variación de Fe3O4	69/31	69/1	5

ES 2 728 377 T3

S004.pgt (5)	Fe64Cu3Mn1 O33	NA-1	Agrupaciones de agujas/listones de tamaño micrométrico	Variación de Fe3O4	67/33	64/3	6
1	Fe43Cu3O54	BHC	Agregado fino (pocas placas)	Fe3O4	46/54	43/3	7
S002.pgt (2)	Fe87Cu3Ni1 Mn1(Al,Cr,Ti, Zn)1O8	NA-1	Partícula plana, submicrométrica	Variación de Fe3O4	92/8	87/3	8
S001.pgt (2)	Traza de Fe84Cu3Ni1 Mn1O12 (Al,Zn)	NA-1	Granular, submicrométrico	Variación de Fe3O4	88/12	84/3	9
S003.pgt (5)	Traza de Fe64Cu2Zn4 Mn1O29 (Ni)	NA-1	Placa gruesa de tamaño micrométrico	(Zn,Mn,Fe)(Fe,M n)2O4	71/29	64/2	10
S001.pgt (1)	Fe64Cu1 OZn3Ni3(Mn, Al)1O19	BHC	Granular, tamaño micrométrico	Variación de Fe3O4	81/19	64/10	11
2	Fe32Cu4Zn15 Al2(Mn,Ni,Sn) 1O46	BHC	Crista facetado submicrométrico - tiene Zn	Fe3O4, Fe2O3	54/46(1,1 7)	32/4	12
3	Fe22Cu5Al8S i7Mn1O57	BHC	Similar a un listón - tiene Si	Fe3O4, Fe2O3	43/57(0,7 5)	22/5	13
Fig. 14	Igual que TEM #3 anterior			Fe3O4, Fe2O3	43/57(0,7 5)	22/5	
S002.pgt (1)	Traza de Fe46Cu21O3 3 (Ni,Mn,Al)	BHC	Granular, submicrométrico, bajo Fe/Cu	Fe2CuO4, Fe3O4, Fe2O3	57/33 (2)	46/21	15
Fig. 13	Igual que S002.pgt (1) anterior		Alto Cu, o baja relación Fe/Cu	Fe2CuO4, Fe3O4, Fe2O3	57/33 (2)	46/21	
S004.pgt (2)	Fe75Cu19Zn4 O2	NA-1	Altamente facetado, tamaño micrométrico	Variación de Fe2CuO4	98/2	75/19	16
S004.pgt (4)	Fe12Cu82O6	BHC	Cubierto de varios micrómetros en gránulos y agujas, alto Cu	Cu+Cu2O, Cu2O, CuO	94/6	12/82.	17
S006.pgt (2)	Traza de Fe5Cu86O9 (Zn)	NA-1	Igual, diferente ubicación - alto Cu	Cu+Cu2O, Cu2O, CuO	91/9	5/86.	18

(continuación)

Archivo (todas las clases)	Composición (en %)	Muestra	Características notables	Posible(s) compuesto(s)*	Metal/O	Fe/Cu	Espectro #
				(En orden de posibilidad)			(esquina inferior derecha)
S001.pgt (2)	Traza de Fe20Cu58Zn2 O21 (Ni,Mn)	NA-1	Partícula grande, áspera - alto Cu	FeCu3Zn2O6.5, Cu2O, CuO	79/21	20/58	19
Fig. 10	Alto Cu, bajo Fe			FeCu3Zn2O6.5, Cu2O, CuO			20

S001.pgt (3)	Fe5Cu50Al25 Zn10011	NA-1	Alto Cu, Al, Zn	Cu2AlO4	89/11	5/50.	21
Archivo (todas las clases)	Composición (en %)	Muestra	Características notables	Posible(s) compuesto(s)*	Metal/O	Fe/Cu	Espectro #
				(En orden de posibilidad)			(esquina inferior derecha)
S003.pgt (3)	Fe7Cu51 Al24Zn8O9	NA-1	Alto Cu, Al, Zn	Cu2AlO4	91/9	7/51.	22
S001.pgt (4)	Fe27Cu1Al32 Zn18O23	BHC	Partícula de varios micrómetros, alto Al, Zn	Variación de Fe2AlO4 o FeAlZnO4	77/23	27/1	23
Archivo (todas las clases)	Composición (en %)	Muestra	Características notables	Posible(s) compuesto(s)*	Metal/O	Fe/Cu	Espectro #
				(En orden de posibilidad)			(esquina inferior derecha)
S001.pgt (3)	Fe18Cu4Al29 Zn37Ni1O11	NA-1	Alto Al, Zn	Al2ZnO4, Fe2CuO4 o	89/11	18/4	24
				Variación de FeAlZnO4			
S002.pgt (4)	Ca33P20Fe6 Cu1O41	BHC	Altamente facetado, tamaño de varios micrómetros	Ca3(PO4)2			25
S003.pgt (4)	Traza de Ca36P21Fe4 Mn2O37 (Cu)	BHC	Igual, diferente ubicación	Ca3(PO4)2			26
S001.pgt (3)	C80Fe3Cu1 Al4Zn7O5	NA-1	Alto C	¿Grafito?			27
S001.pgt (3)	C79Fe1Cu10 Al4Zn2O5	NA-1	Partícula muy pequeña - alto C	¿Grafito?			28
*Lista de posibles compuestos en la página siguiente							

**[0087]** Como se identifica en la Tabla 2, para la realización ejemplar, la mayoría de los compuestos parecen ser alguna variación de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> o estructuras similares basadas en espinela con Cu, Mn, Al y Zn (y en menor grado Ni, Cr, Ti ocasional), que sustituyen a Fe, o entre sí. Claramente hay variaciones basadas en Fe y Fe, Cu de esta estructura, p. ej., los espectros #1-11, así como variaciones de Cu, Al y Al, Zn, p. ej., los espectros #21-24.

**Tabla 2. Compuestos de espinela en depósito, incluyendo la relación de metal a oxígeno y los parámetros de red**

*Compuesto	Relación de metal/O	Relación de Fe/Cu	Variación de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> o de espinela	Parámetros de red. a, b, c (nm)
FeO	1			0,4312
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,67			0,834, 0,834, 0,8322
(Fe <sub>0,86</sub> Al <sub>10,14</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,67			

ES 2 728 377 T3

Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0,75		SÍ	0,8391
CuO	1			0,5118, 0,3146, 0,4662
Cu <sub>2</sub> O	2			0,426
CuMnO <sub>2</sub>	1			0,5898, 0,2884, 0,553
Fe <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub>	0,75	2	SÍ	0,8216, 0,8216, 0,8709
Fe <sub>2</sub> ZnO <sub>4</sub>	0,75		SÍ	0,8433
Fe <sub>2</sub> AlO <sub>4</sub>	0,75	SÍ	SÍ	0,8273
Al <sub>2</sub> ZnO <sub>4</sub>	0,75		SÍ	
Al <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub>	0,75		SÍ	0,8079
AlCuO <sub>2</sub>	0,75			0,2863, 0,2863, 1,1314
Al <sub>4</sub> Cu <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0,86			0,809
Fe <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub>	0,75		SÍ	
Fe <sub>2</sub> Cu <sub>0,5</sub> Zn <sub>0,5</sub> O <sub>4</sub> Muchas variaciones en Cu/Zn	0,75	4	SÍ	0,8425
Fe <sub>2</sub> Cu <sub>0,4</sub> Zn <sub>0,6</sub> O <sub>4</sub> Muchas variaciones en Cu/Zn		5	SÍ	0,8402-19
Fe <sub>2</sub> Cu <sub>0.6</sub> Zn <sub>0.4</sub> O <sub>4</sub>	0,75	4	SÍ	
Al <sub>12</sub> Cu <sub>0.6</sub> Zn <sub>0.4</sub> O <sub>4</sub>	0,75		SÍ	0,839
Fe <sub>1.9</sub> Cu <sub>0.1</sub> Ni <sub>0.65</sub> Zn <sub>0.35</sub> O <sub>4</sub>	0,75	5	SÍ	0,8446
FeCu <sub>3</sub> Zn <sub>2</sub> O <sub>6.5</sub>	0,75	3,33		0,988, 0,988, 0,8066
Fe <sub>1,2</sub> Zn <sub>0,6</sub> Cu <sub>0,4</sub> Cr <sub>0,8</sub> O <sub>4</sub>	0,75	19	SÍ	0,9283
Fe <sub>2,83</sub> Al <sub>18,39</sub> Cr <sub>0,78</sub> Mg <sub>7,77</sub> Si <sub>0,03</sub> Zn <sub>0,07</sub> O <sub>4</sub>	0,92	0,33		0,8122
(Zn,Mn,Fe)(Fe,Mn) <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,75	3	SÍ	0,8458
CuFeMnO <sub>4</sub>	0,75	1	SÍ	0,84
CuAlMnO <sub>4</sub>	0,75			0,5805, 0,5805, 0,828
Fe <sub>2</sub> Zn <sub>0,9</sub> Mn <sub>0,1</sub> O <sub>4</sub> Muchas variaciones	0,75		SÍ	0,8453
Fe <sub>2</sub> Zn <sub>0,2</sub> Mn <sub>0,8</sub> O <sub>4</sub> Muchas variaciones	0,75		SÍ	0,8514
(Zn <sub>0,799</sub> Fe <sub>0,172</sub> Al <sub>0,029</sub> )(Fe <sub>0,02</sub> Al <sub>1,969</sub> O <sub>4</sub> ) Muchas variaciones				0,8101
(Zn <sub>0,399</sub> Fe <sub>0,519</sub> Al <sub>0,082</sub> )(Fe <sub>0,079</sub> Al <sub>1,912</sub> O <sub>4</sub> ) Muchas variaciones				0,8128
(Fe <sub>0,914</sub> Si <sub>0,086</sub> )(Fe <sub>0,998</sub> ,Si <sub>0,002</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,75		SÍ	0,8392
FeSiO <sub>2</sub>	0,75			

(continuación)

*Compuesto	Relación de metal/O	Relación de Fe/Cu	Variación de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> o de espinela	Parámetros de red. a, b, c (nm)
Fe <sub>3</sub> Al <sub>12</sub> SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>				1,1546
FeCO <sub>3</sub>				0,4679, 0,4679, 1,5336
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>				0,536, 0,536, 0,7698

\*Archivos de PDF para todos los compuestos anteriores incluidos en el mismo orden.

**[0088]** La revisión de los compuestos de la Tabla 2 indica que elementos tales como Cu, Fe, Mn, Al y Zn se sustituyen fácilmente entre sí y estas estructuras basadas en espinela, conforme a los resultados anteriores. El examen de los parámetros de red para cristales basados en  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  muestra una amplia gama de compuestos cúbicos con cualquier parámetro de red alrededor de 0,84 nm o es de la fase de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Esto indica la facilidad con la que estos 5 elementos se sustituyen entre sí y, por lo tanto, la gama casi infinita de posibles composiciones de caras tipo espinela que puede tener una composición. Esto dificulta la identificación única basada en el análisis de composición sin estándar.

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para analizar cristales en un depósito en una superficie de una superficie de calentamiento de central de generación nuclear, que comprende:
- 5 extraer una muestra de material de la superficie de la superficie de calentamiento de central de generación nuclear (etapa 20); llevar a cabo al menos uno de una microscopía electrónica de barrido de alta resolución/espectrometría de rayos X de dispersión de energía de la muestra (etapa 100) y una microscopía electrónica de transmisión y barrido/difracción de electrones de área seleccionada/análisis de cartografía puntual y elemental de la muestra (etapa 100) en su condición "tal como se encuentra";
- si se lleva a cabo microscopía de barrido de alta resolución/espectrometría de rayos X de dispersión de energía (etapa 100), comprende además las etapas de:
- 15 llevar a cabo al menos una de morfología tridimensional, agregación de topografía de superficie y determinación del tamaño/de la forma de las escamas (etapa 120), separación de fases (etapa 150) y cuantificación de la composición química (etapa 170) después de la microscopía electrónica de barrido de alta resolución/espectrometría de rayos X de dispersión de energía (etapa 100) de la muestra;
- 20 realizar una simulación de Montecarlo de la interacción entre el haz de electrones y el espécimen (etapa 500) después de la al menos una de morfología tridimensional, agregación de topografía de superficie y determinación del tamaño/de la forma de las escamas (etapa 120), separación de fases (etapa 150) y cuantificación de la composición química (etapa 170); almacenar los resultados de la microscopía electrónica de barrido de alta resolución/espectrometría de rayos X de dispersión de energía de la muestra (etapa 100), la morfología tridimensional, la agregación de topografía
- 25 de superficie y la determinación del tamaño/de la forma de las escamas (etapa 120), la separación de fases (etapa 150) y la cuantificación de la composición química (etapa 170) y la simulación de Montecarlo (etapa 500) en una base de datos estructurales (etapa 490); y
- si se lleva a cabo microscopía electrónica de transmisión y barrido/difracción de electrones de área
- 30 seleccionada/análisis de cartografía puntual y elemental de la muestra (etapa 400), comprende además las etapas de:
- llevar a cabo al menos uno de una determinación de la estructura interna, de la morfología y del tamaño/de la forma del cristal (etapa 402), una investigación de la cristalografía (etapa 404) y una investigación de la composición química (etapa 404) después de la microscopía electrónica de transmisión y barrido/difracción de electrones de área
- 35 seleccionada/cartografía puntual y elemental de la muestra (etapa 400);
- almacenar los resultados de la determinación de la estructura interna, de la morfología y del tamaño/de la forma del cristal (etapa 402), la investigación de la cristalografía (etapa 404) y la investigación de la composición química (etapa 406) en un sistema de datos cristalográficos (etapa 401).
- 40
2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la simulación de Montecarlo predice un comportamiento esperado de la muestra bajo condiciones de funcionamiento específicas.
3. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la etapa de extraer la muestra de material de la
- 45 superficie de la superficie de calentamiento de central de generación nuclear (etapa 20) comprende uno de:
- recoger una muestra de CRUD directamente en rejillas de TEM colocadas en papel de filtro y colocar una muestra de película de soporte de carbono estándar para desalojar cierto número de cristales de una superficie de una escama de la muestra de material.
- 50
4. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la etapa de llevar a cabo al menos una de morfología tridimensional, agregación de topografía de superficie y determinación del tamaño/de la forma de las escamas (etapa 120), separación de fases (etapa 150) y cuantificación de la composición química (etapa 170) después de la microscopía electrónica de barrido de alta resolución/espectrometría de rayos X de dispersión de energía de la
- 55 muestra (etapa 100) se realiza alternando entre modos de formación de imágenes para eliminar los efectos de carga que resultan de un campo radiactivo desarrollado durante el análisis.
5. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que una de la morfología tridimensional y la separación de fases se determina a través de formación de imágenes multimodo mediante microscopio electrónico de barrido.
- 60
6. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que se usa un procedimiento de pico a fondo durante la etapa de llevar a cabo al menos una de una microscopía electrónica de barrido de alta resolución/espectrometría de rayos X de dispersión de energía de la muestra (etapa 100) para compensar los efectos geométricos de la superficie de la muestra
- 65

7. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que se realizan tanto una microscopía electrónica de barrido de alta resolución/espectrometría de rayos X de dispersión de energía de la muestra (etapa 100) como una microscopía electrónica de transmisión y barrido/difracción de electrones de área seleccionada/análisis puntual y elemental de la muestra (etapa 400).
- 5
8. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la microscopía electrónica de barrido de alta resolución/espectrometría de rayos X de dispersión de energía (etapa 100) se usa para identificar la separación de fases según un número atómico promedio de la muestra.
- 10
9. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la microscopía electrónica de barrido/espectrometría de rayos X de dispersión de energía se usa tanto a una tensión entre 0,2 y 5 kV para una de las muestras radiactivas y cargadas, como a tensiones entre 20 y 50 kV cuando se obtiene información química en la microscopía electrónica de barrido de alta resolución/espectrometría de rayos X de dispersión de energía.
- 15
10. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la espectrometría de rayos X de dispersión de energía se realiza con estándares para muestras radiactivas.
11. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que se usa un procedimiento de pico a fondo durante la microscopía electrónica de barrido/espectrometría de rayos X de dispersión de energía de la muestra para compensar los efectos geométricos del depósito.
- 20
12. El procedimiento según la reivindicación 1, que comprende además: llevar a cabo microscopía electrónica de transmisión de la muestra.
- 25
13. El procedimiento según la reivindicación 12, en el que se realiza una difracción de electrones de área seleccionada durante la etapa de microscopía electrónica de transmisión para determinar los espaciados  $d$  de las fases cristalinas de la muestra.
14. El procedimiento según la reivindicación 1, que comprende además:
- 30
- comparar los resultados almacenados de la una de microscopía electrónica de barrido de alta resolución/espectrometría de rayos X de dispersión de energía de la muestra y la microscopía electrónica de transmisión y barrido/difracción de electrones de área seleccionada/cartografía puntual y elemental a un sistema de datos de fase de materiales cristalográficos.
- 35

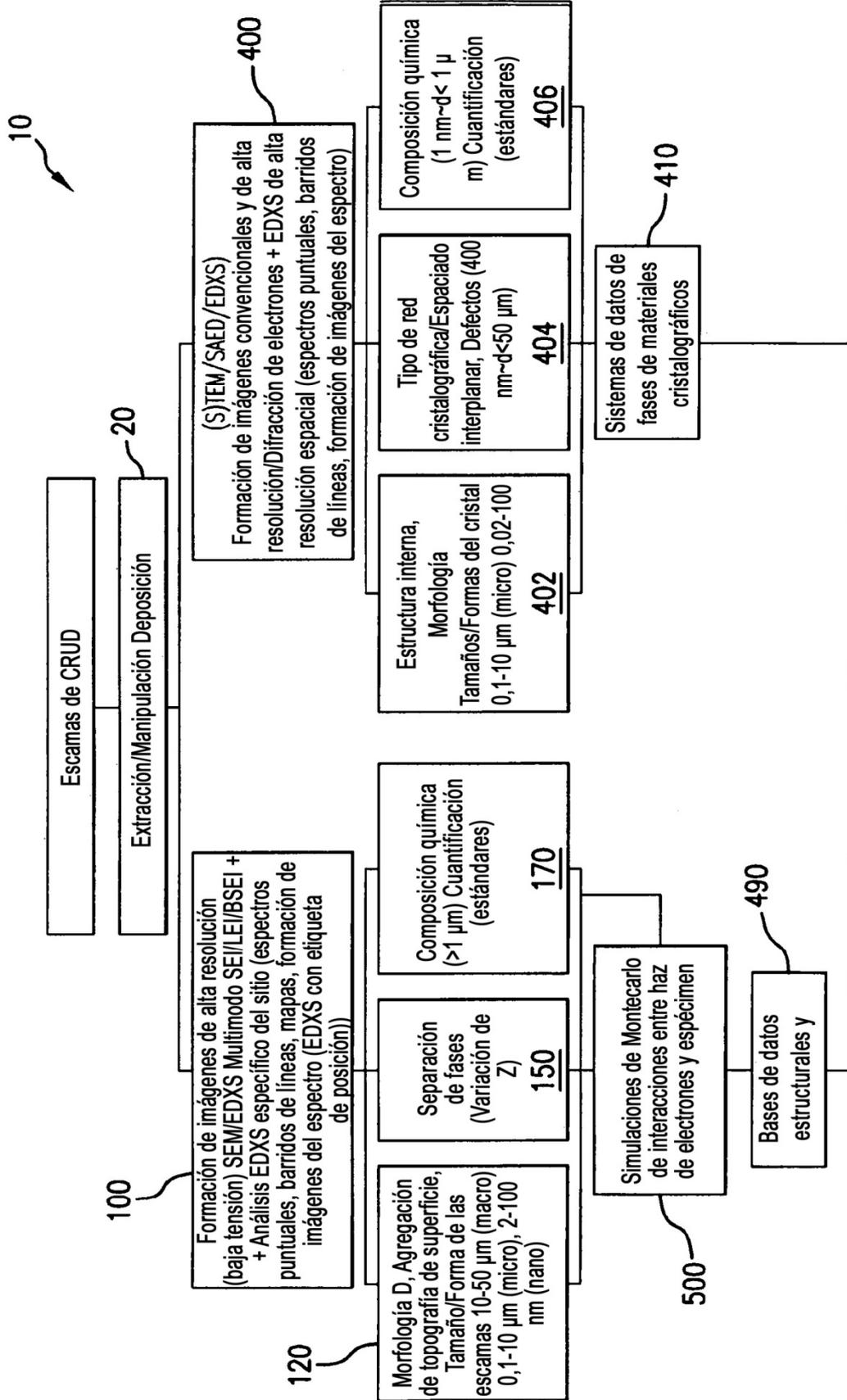


FIG.1

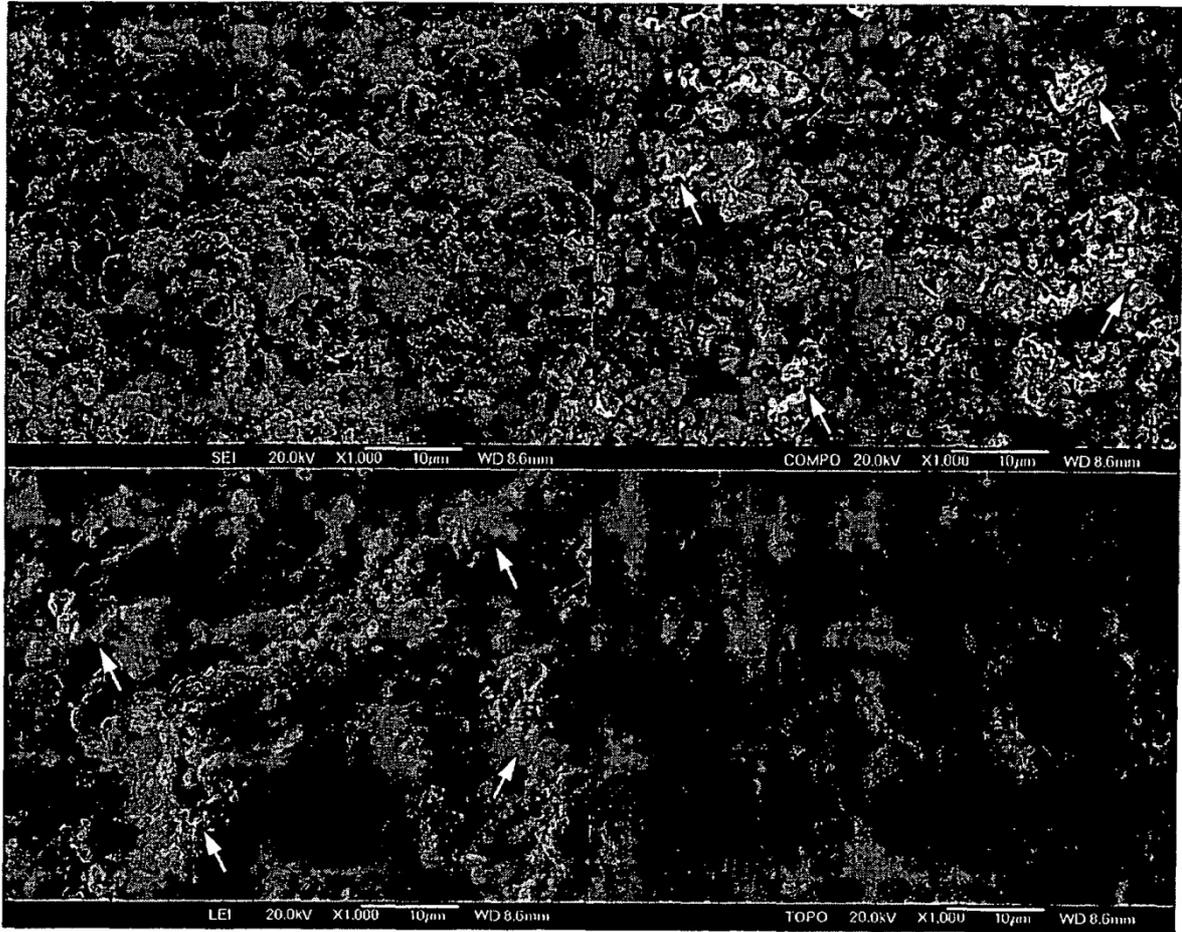


FIG.2

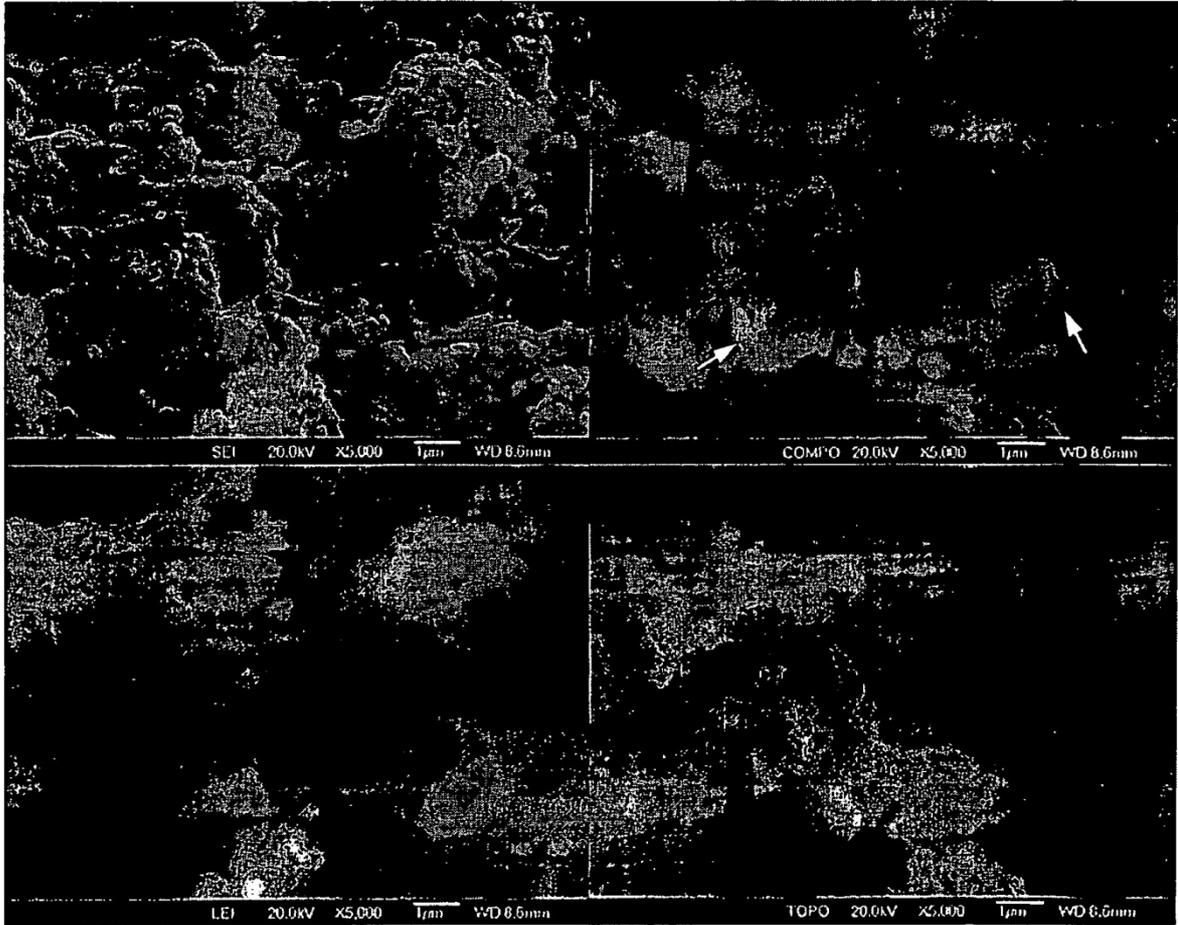


FIG.3

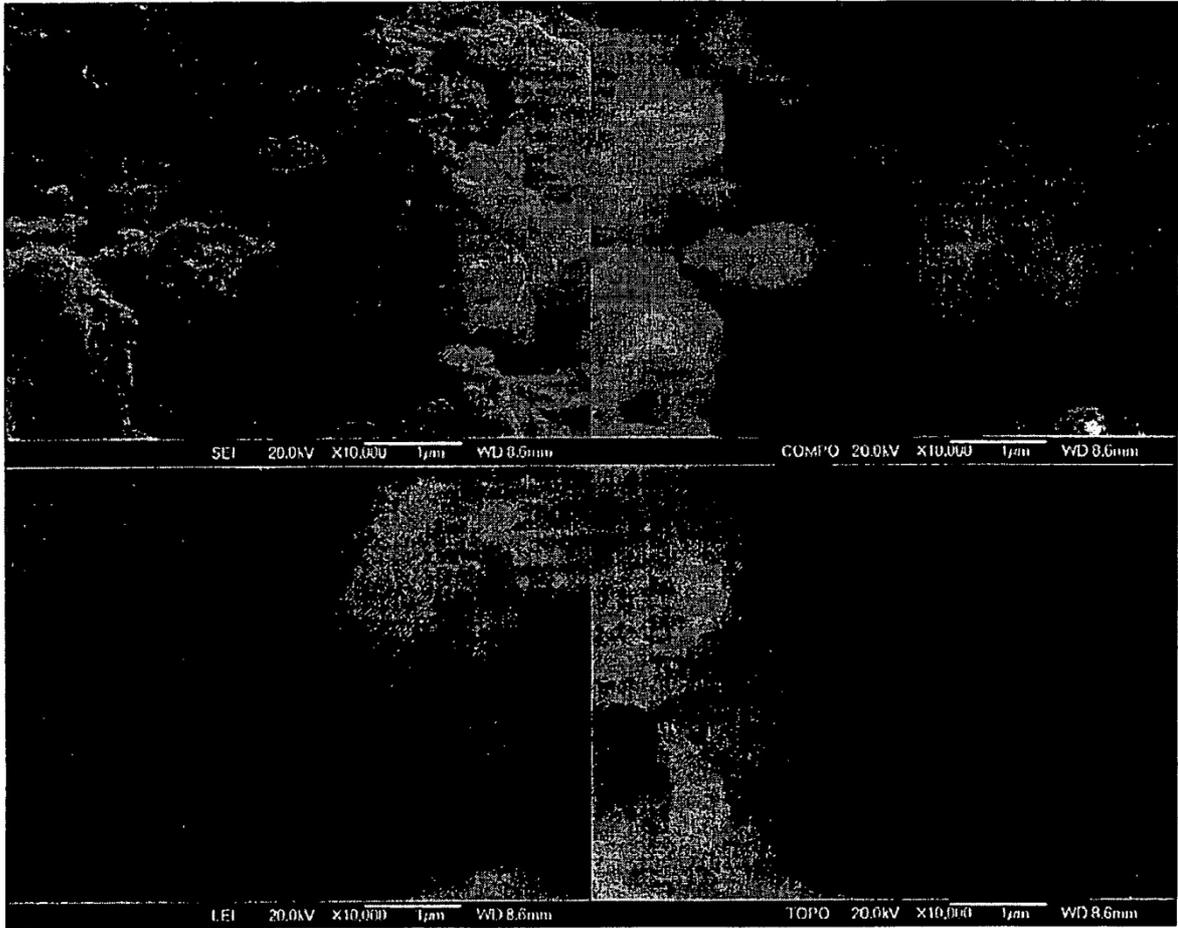


FIG.4

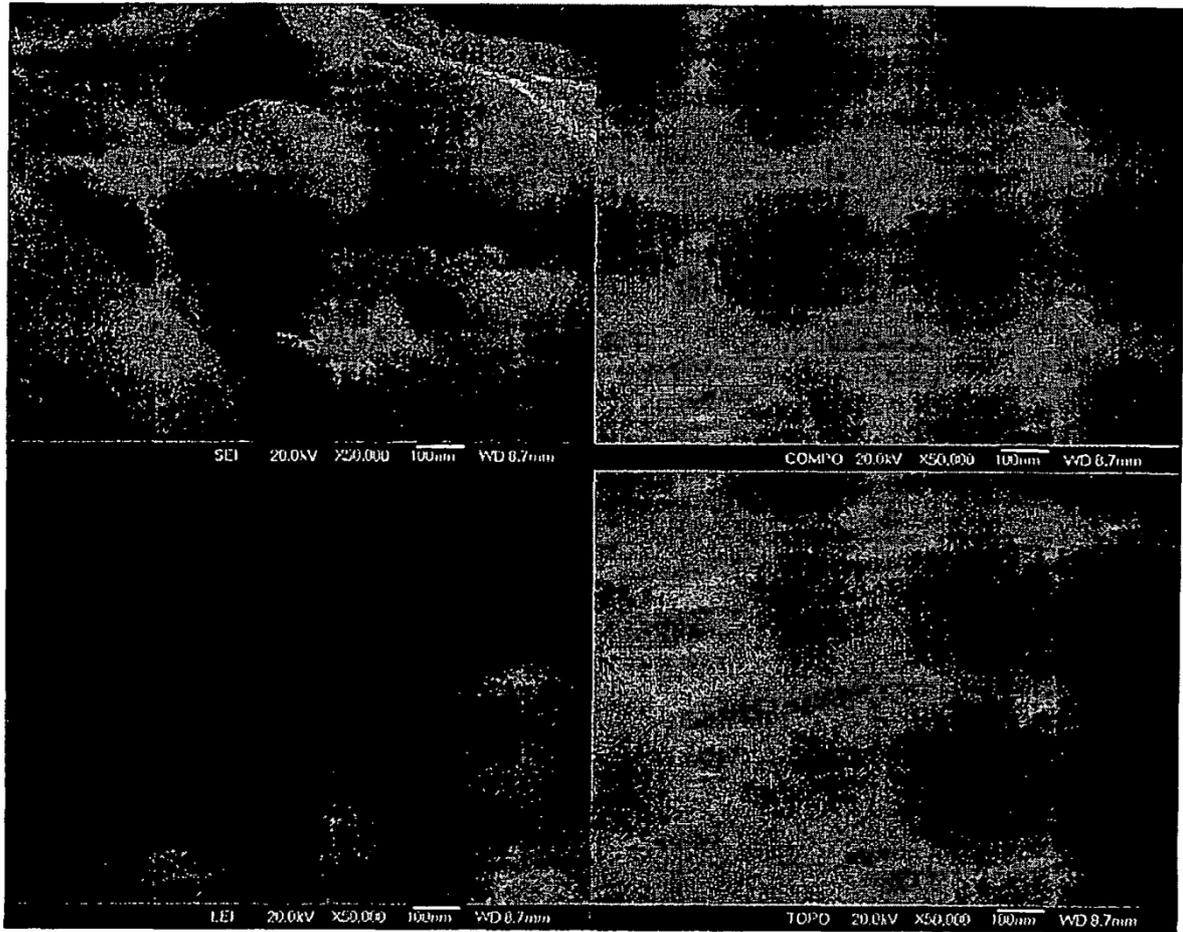
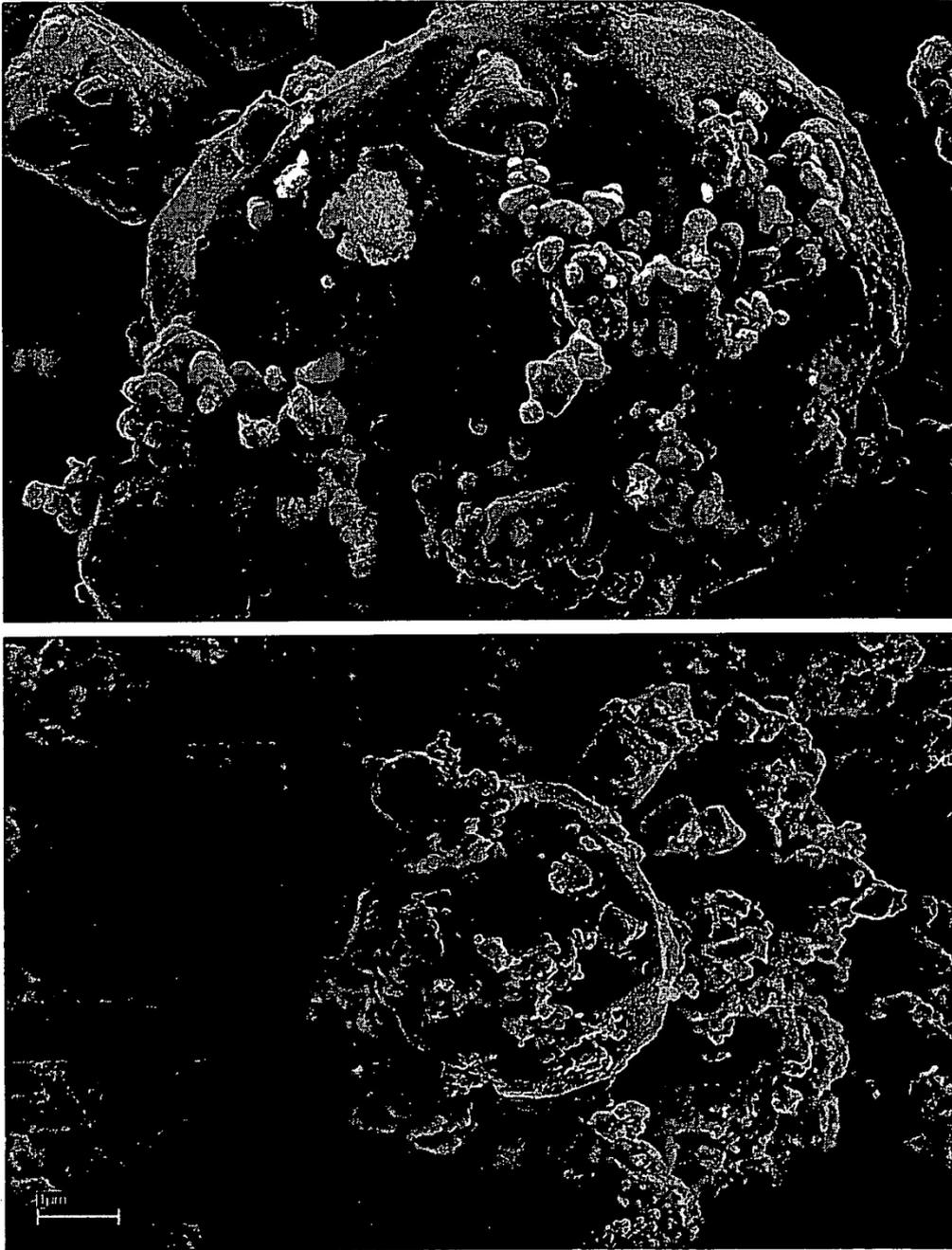


FIG.5



**FIG.6**



**Figura 7.**

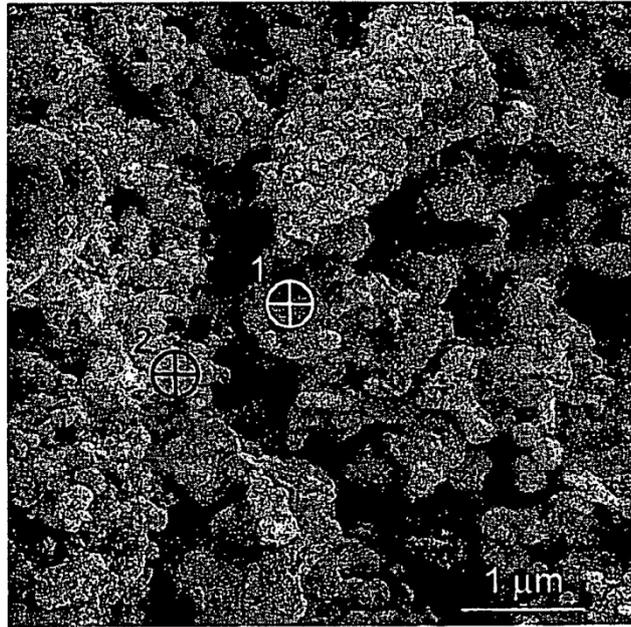


FIG.8A

□ 7105x10kBHCspot2\_S002.pgt  
□ 7105x10kBHCspot1\_S001.pgt

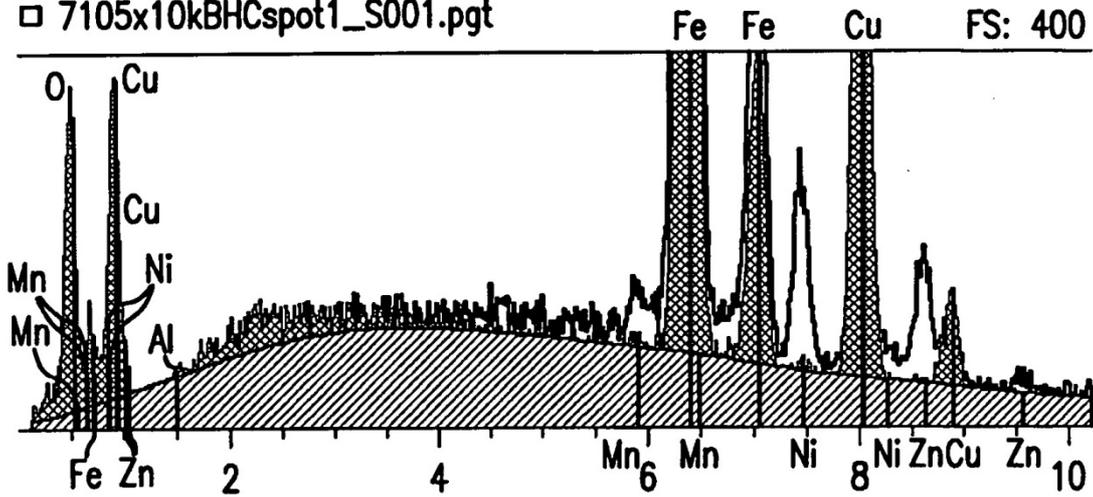


FIG.8B

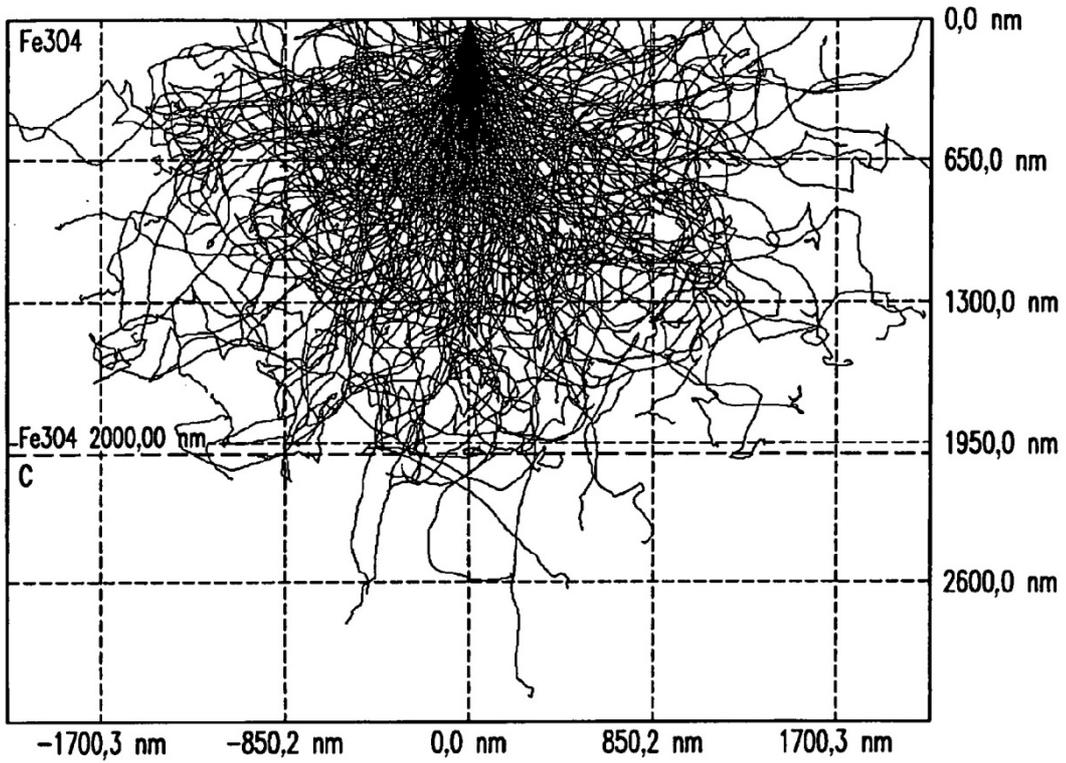


FIG.9A

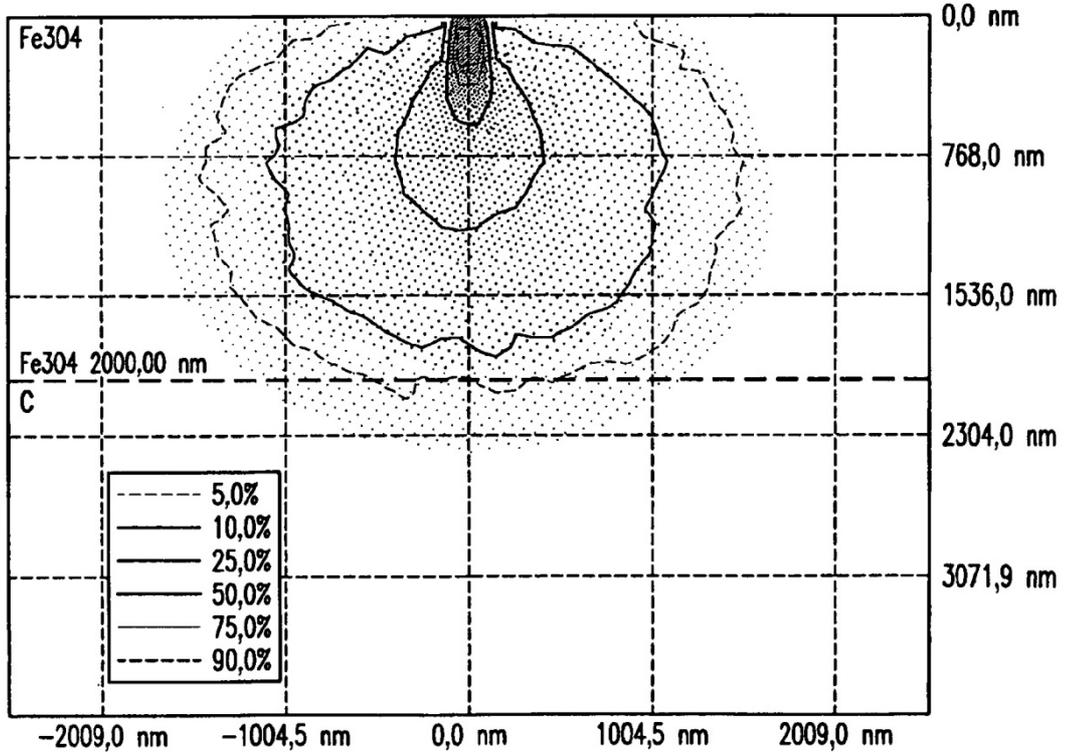


FIG.9B

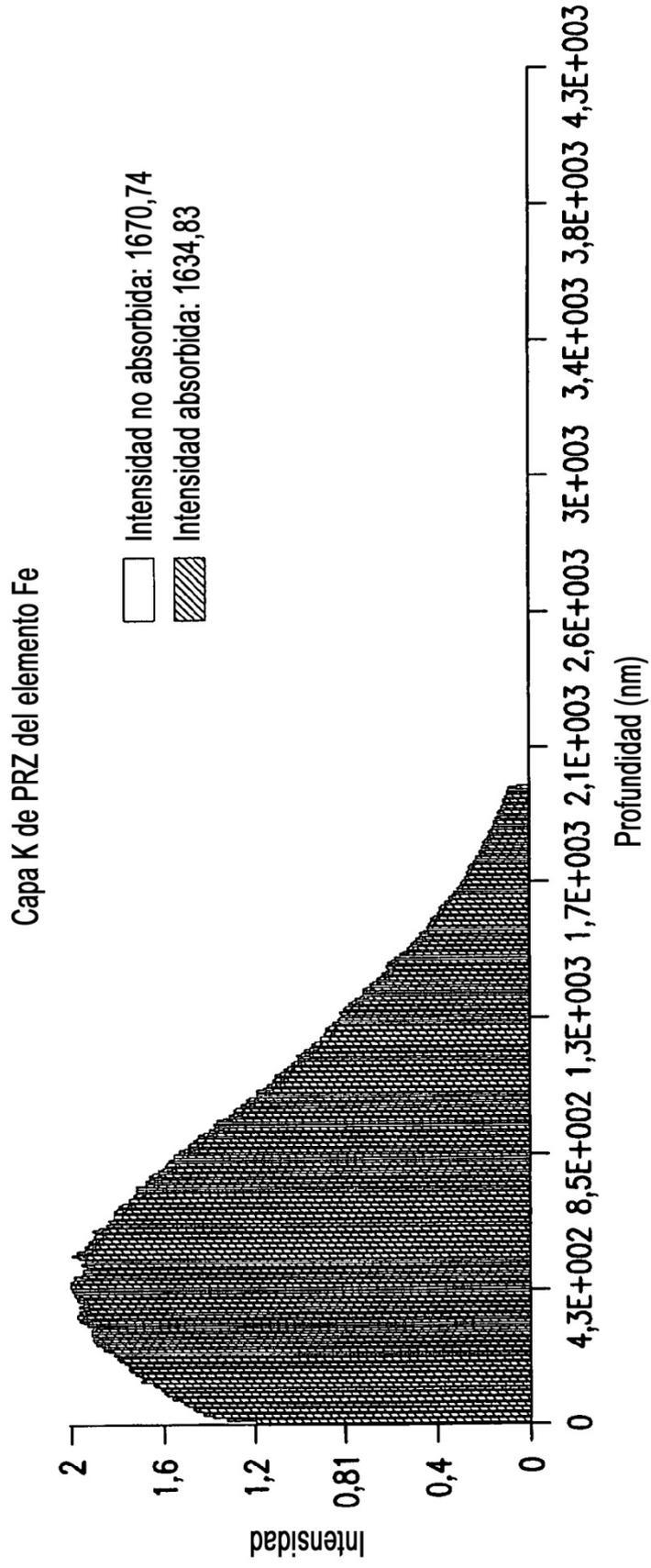


FIG.9C-1

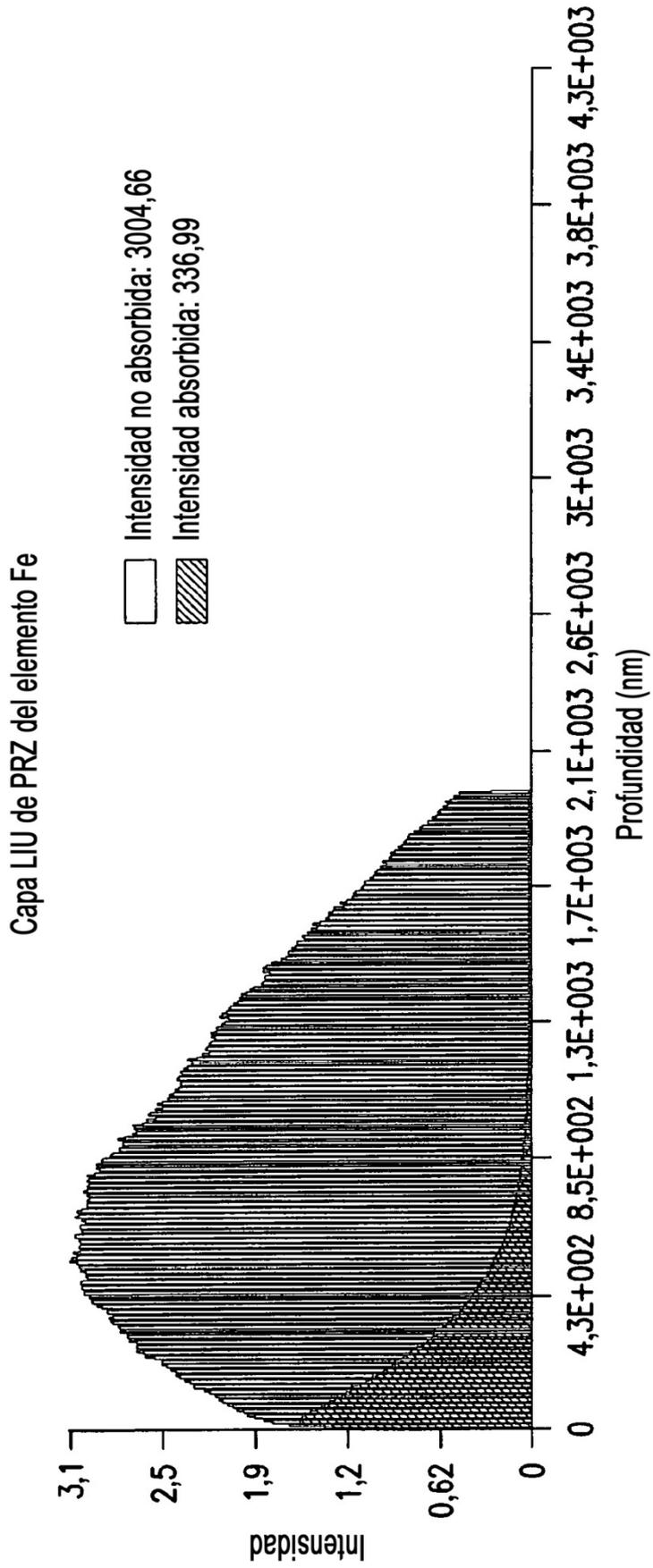


FIG.9C-2

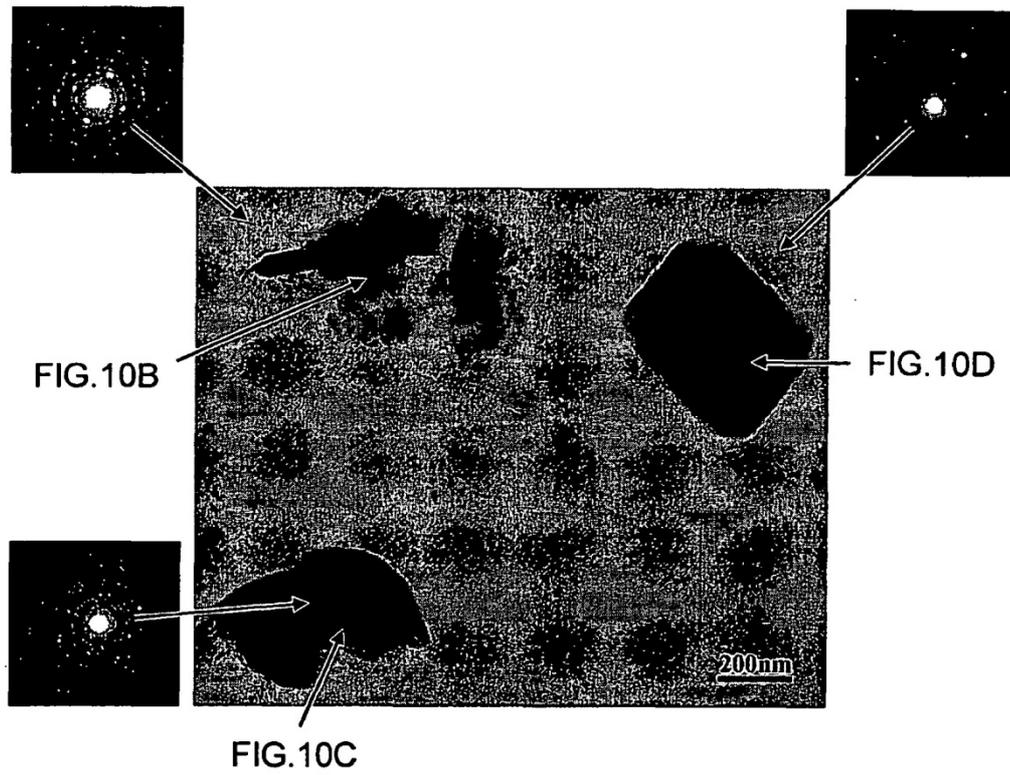


FIG.10A

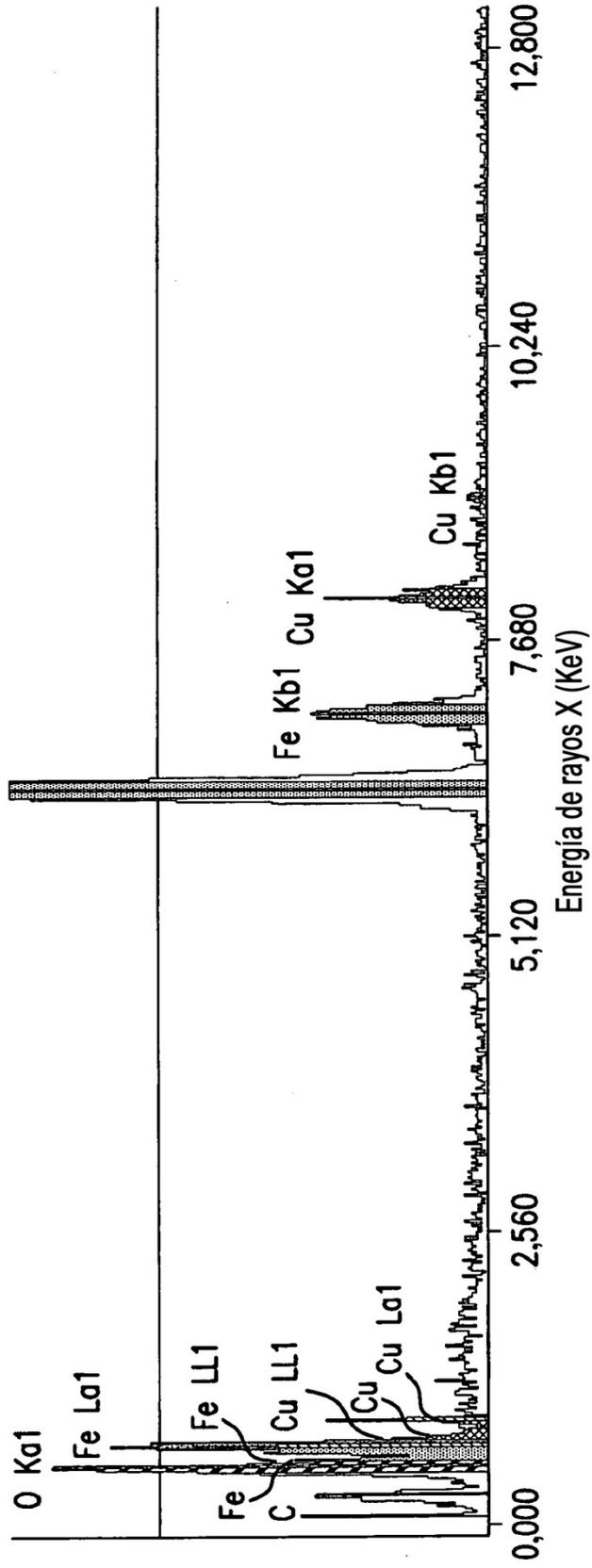


FIG.10B

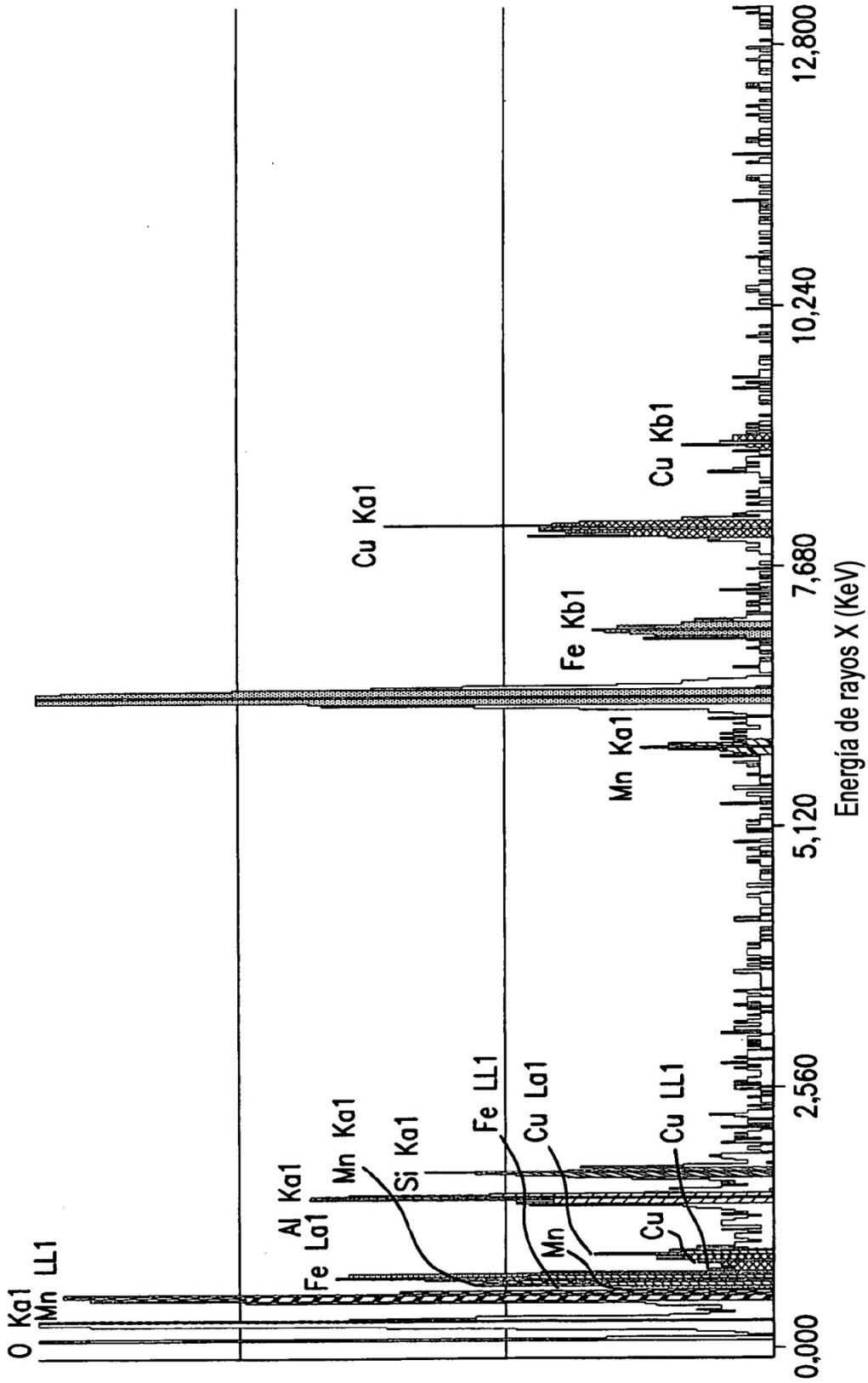


FIG.10C

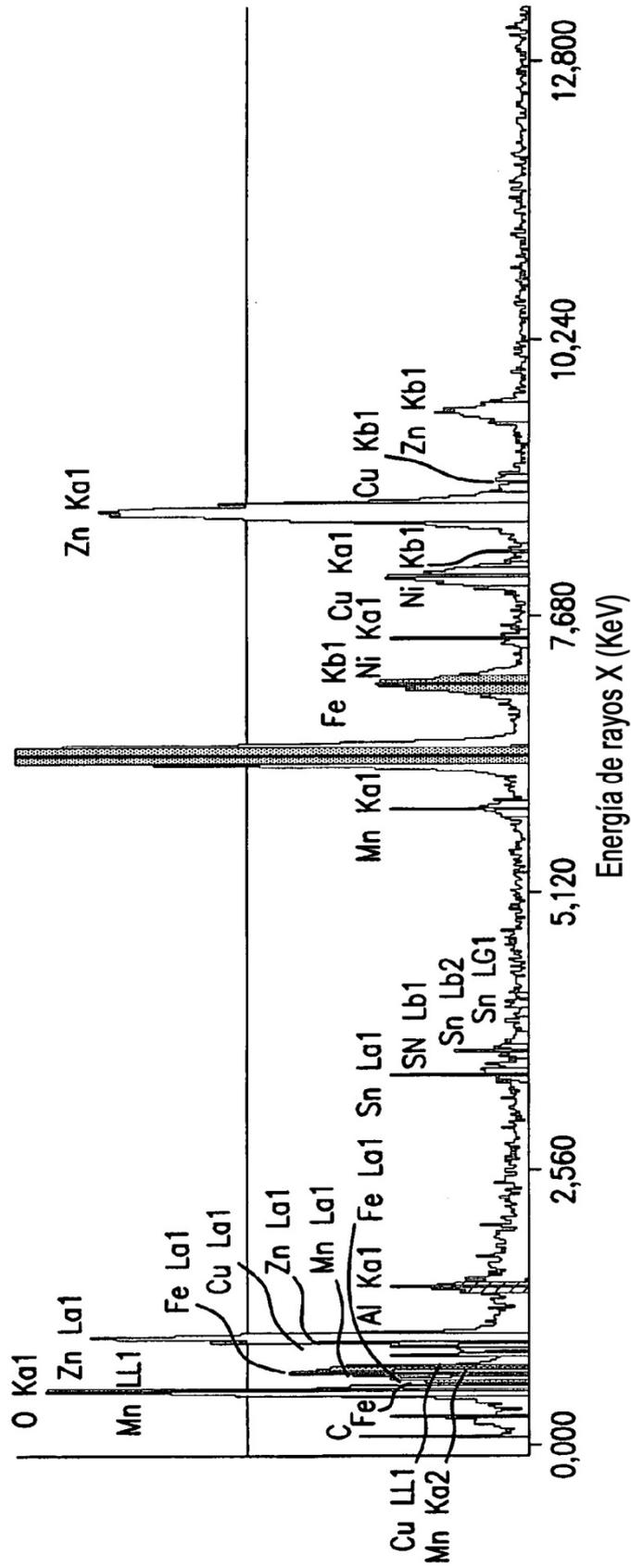
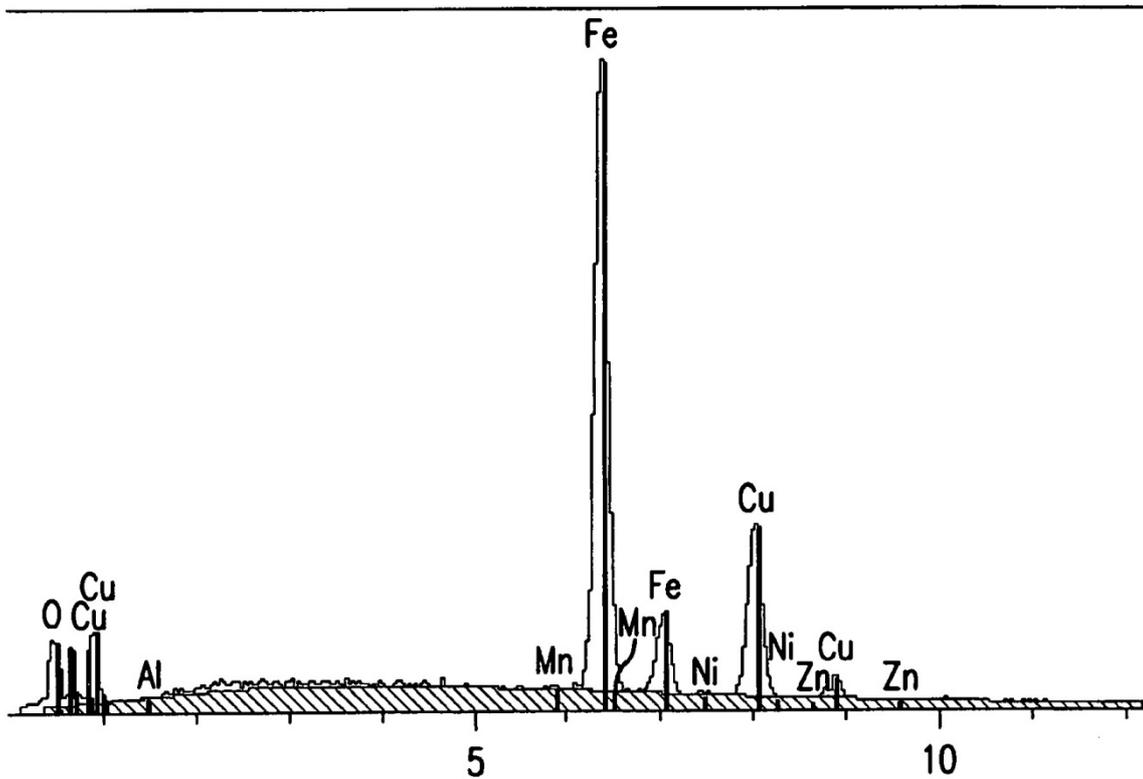
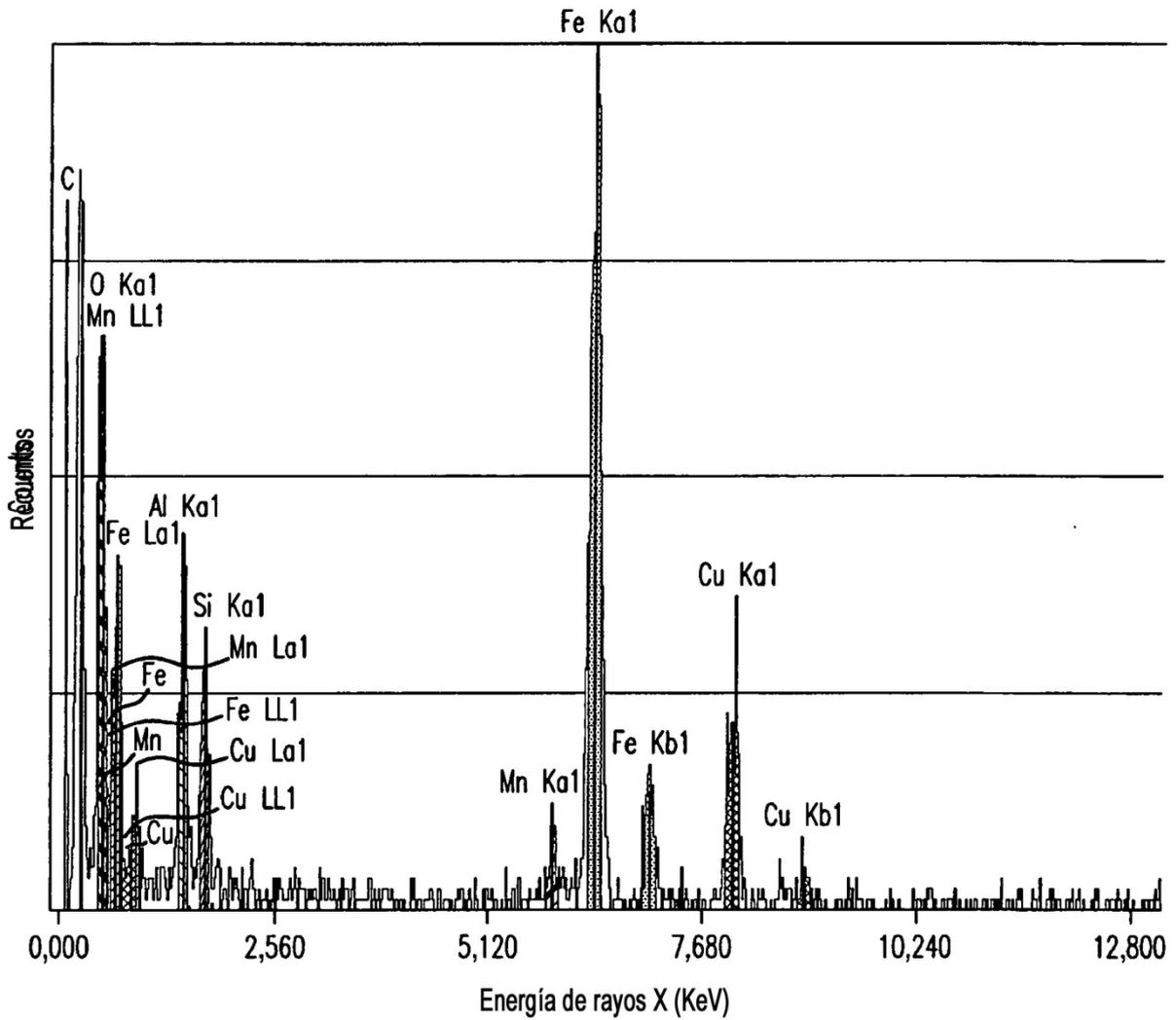


FIG. 10D



Elemento	Línea	keV	Relación K	% en peso	% At	Ji al cuadrado
Fe	KA1	6,403	0,5845	57,50	45,61	1,58
Cu	KA1	8,046	0,2641	30,28	21,11	1,58
O	KA1	0,523	0,0617	11,90	32,94	12,31
Zn	KA1	8.637	0.0000	0.00	0,00	0,00
Ni	KA1	7,477	0,0007	0,08	0,06	1,58
Mn	KA1	5,898	0,0015	0,15	0,12	1,58
Al	KA1	1,487	0,0004	0,10	0,17	1,34
<b>Total</b>				<b>100,00</b>	<b>100,00</b>	<b>2,88</b>

FIG. 11



Resultados cuantitativos para el Espectro 1

Análisis: Película delgada Procedimiento: Sin estándar

Adquirido el 15 de agosto de 2005, 200,0 KeV @10 eV/canal

Elemento	% en peso	Est. Dev.	% Atómico	Relación k	Intensidades	(bruto)
Al	7,62	0,26	8,19	0,1417	176,8	220,00
Cu	10,34	0,35	4,72	0,0800	180,7	234,00
Fe	42,27	1,43	21,96	0,3082	868,8	901,01
Mn	1,34	0,05	0,71	0,0189	27,7	60,00
O	31,67	1,07	57,43	0,3456	320,2	350,00
Si	6,76	0,23	6,99	0,1056	162,9	178,00
Total	100,00					

FIG. 12

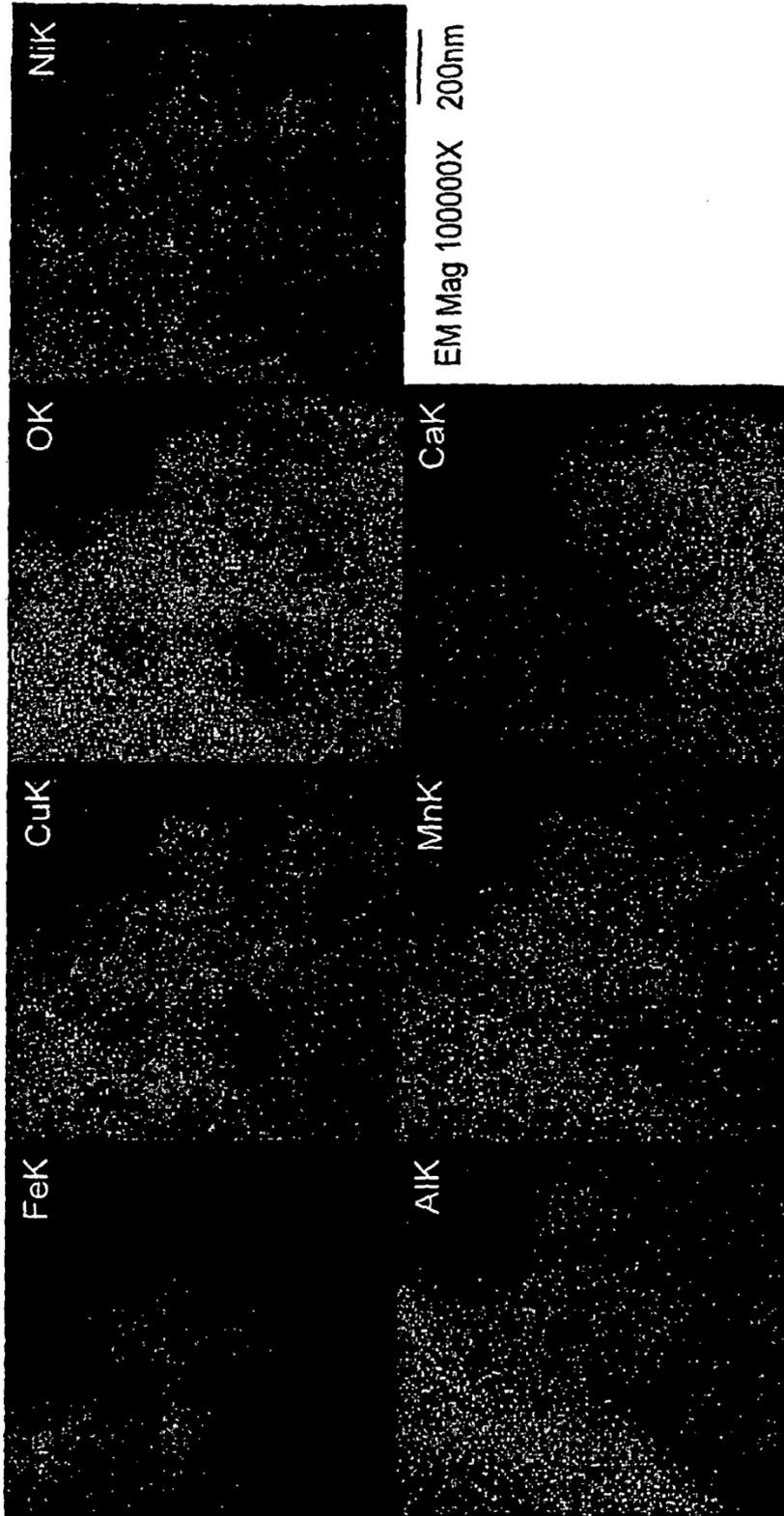


FIG.13