

DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE HIDRÓGENO EN MATERIALES MEDIANTE TÉCNICAS NEUTRÓNICAS

J. R. Santisteban*, J. R. Granada*, and R. E. Mayer

Centro Atómico Bariloche e Instituto Balseiro
Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA)
Av. Bustillo km 9,500 - (8400) - Bariloche - Argentina
e-mail: granada@cab.enea.edu.ar



AR9800028

Las técnicas usualmente disponibles para la determinación del contenido de hidrógeno disuelto en sólidos son destructivas desde el punto de vista de la muestra. Un método nuevo, no destructivo, ha sido desarrollado en nuestro laboratorio, con el requerimiento de conseguir una máxima sensibilidad en muestras masivas. Este método está basado en la dispersión de neutrones epitérmicos, y ha sido implementado a través del diseño y la construcción de un espectrómetro dedicado a esta tarea. Además, el método tradicional de transmisión de neutrones ha sido empleado para determinar el contenido de hidrógeno en metales, utilizando neutrones en los rangos térmico y subtérmico de energías. Los experimentos se realizaron empleando una fuente pulsada de neutrones basada en un acelerador lineal de electrones (LINAC) en conjunción con técnicas de tiempo de vuelo. En este trabajo se presentan resultados ilustrativos que dan cuenta de la sensibilidad conseguida por ambos métodos en un amplio rango de concentraciones de hidrógeno y para diversos sistemas.

The commonly available techniques for the determination of hydrogen dissolved in solids are usually destructive from the point of view of the sample. A new, non-destructive method for this kind of measurements has been developed at our laboratory, with the requirement of improved sensitivity for massive samples. This scattering method is based on the use of epithermal neutrons, and has been implemented through the design and construction of a spectrometer dedicated to that task. In addition, the traditional transmission method has been employed to determine hydrogen content in metals, using the full subthermal and thermal neutron energy ranges. A pulsed neutron source based on an electron LINAC is employed, together with time-of-flight techniques. In this work we will present some results illustrative of the sensitivity achieved by these neutron techniques in different systems and for a wide range of hydrogen concentrations.

*También en CONICET

I. INTRODUCCIÓN

El problema de la determinación del contenido y del coeficiente de difusión del hidrógeno en sistemas metálicos ha sido explorado en el pasado utilizando diferentes técnicas nucleares, entre las que se destaca la dispersión de neutrones térmicos^{(1),(2)}. En este trabajo discutimos las ideas básicas y presentamos los resultados obtenidos de la aplicación de dos métodos no destructivos basados en técnicas neutrónicas, orientados a la determinación del contenido de hidrógeno en diversos sistemas sobre todo el rango de concentraciones de hidrógeno. Estas determinaciones requieren un alto grado de precisión en el conocimiento de las secciones eficaces involucradas, lo que demanda un estudio detallado de los modelos que describen la interacción neutrón-átomo en los sistemas a examinar.

El primer método está basado en mediciones de transmisión de neutrones en los rangos térmico y subtérmico de energías, explotando el hecho de que la sección eficaz de dispersión del hidrógeno es un orden de magnitud mayor que la de casi cualquier otro nucleído, por lo que el mismo se manifiesta aún estando presente en muy bajas concentraciones. Este hecho resulta especialmente válido en sólidos cristalinos para

neutrones de muy baja energía incidente, donde la significativa contribución de la componente elástica coherente -que revela la estructura cristalina del sólido- no existe. Aunque en el pasado se han realizado experimentos de transmisión de neutrones para atacar este problema, el método discutido aquí es nuevo con respecto al rango de energías cubierto y el procedimiento de análisis de los datos utilizado⁽³⁾. Ilustramos este método a través de experimentos realizados sobre muestras de Zircaloy-IV, tanto para bajas como para altas concentraciones.

El segundo método, basado en la dispersión de neutrones, es completamente nuevo y explota la gran diferencia existente en la transferencia de energía entre los procesos de colisión neutrón-H y neutrón-M ($M = \text{átomo con } A > 10$). Delineamos aquí los aspectos conceptuales de este método, los cálculos necesarios para la optimización del diseño experimental, y presentamos resultados preliminares obtenidos sobre muestras de acero con concentraciones controladas de hidrógeno. Una descripción completa de este método fue dada anteriormente⁽⁴⁾. Por último, damos un ejemplo de aplicación para la determinación de la humedad en

muestras rocosas en forma autoconsistente, a partir de un sencillo conjunto de mediciones.

IL MÉTODO DE TRANSMISIÓN

Conceptos básicos

El primer método requiere de un conocimiento detallado de la dinámica del hidrógeno en el sistema bajo estudio y, hasta el momento, ha sido empleado para la determinación del contenido de hidrógeno en sistemas metálicos. En la aproximación teórica a considerar para el cálculo de las secciones eficaces del hidrógeno y de los átomos componentes del metal, deben distinguirse dos casos bien diferenciados.

Hidrógeno en solución sólida: Para concentraciones bajas de hidrógeno el mismo se presenta en solución dentro de la matriz metálica, ubicado en sitios intersticiales de la red cristalina. Cuando la concentración es suficientemente baja cada átomo de hidrógeno puede ser considerado como si estuviese aislado en una red cristalina que sólo se ve distorsionada en las vecindades del mismo.

Aunque desde un punto de vista macroscópico el hidrógeno tiene una movilidad considerable en la mayoría de las redes metálicas a temperatura ambiente, a nivel microscópico su dinámica está determinada por un tiempo de residencia en un sitio intersticial y un tiempo mucho más corto de tránsito entre intersticiales vecinos. De este modo, desde un punto de vista neutrónico y para el rango térmico de energías, el hidrógeno puede ser considerado como formando parte de una pseudo-molécula MH. En este sistema, el espectro de frecuencias característico del hidrógeno consiste de vibraciones de alta frecuencia correspondiente a los modos ópticos de vibración dentro del potencial intersticial, sumado a una componente de baja frecuencia asociada a los modos acústicos de la red cristalina.

Concentraciones altas de hidrógeno: Cuando la concentración de hidrógeno es mayor que la solubilidad sólida terminal, el sistema consiste de dos fases: la solución sólida con la concentración correspondiente a la solubilidad sólida terminal y la fase hidruro con una concentración cuasi-estequiométrica. Debido a que las dos fases poseen distintas estructuras cristalinas la sección eficaz del metal debe ser calculada para cada una de ellas.

En la fase hidruro las vibraciones de los átomos de hidrógeno pueden ser descritas a partir de un análisis de la dinámica de la red cristalina del hidruro. Como en el caso anterior, si la masa del metal es mucho mayor que la del hidrógeno, las frecuencias de vibración serán descritas por relaciones de dispersión con ramas ópticas y acústicas bien diferenciadas. Las vibraciones del hidrógeno serán pequeñas en los modos acústicos y grandes en los modos ópticos. En muchos sistemas⁽⁵⁾ las principales diferencias entre el espectro de frecuencias del hidrógeno en el hidruro y en la solución sólida

consiste de una pequeña variación en la frecuencia de oscilación de los modos ópticos y una modificación cualitativa de los modos acústicos, asociada a la diferente estructura cristalina de ambas fases. Esto último se refleja en una variación de la temperatura de Debye asociada a los modos acústicos.

Cálculo de secciones eficaces

Sección eficaz de sólidos cristalinos: Una descripción completa de las expresiones relevantes referida a la interacción de los neutrones térmicos con sólidos cristalinos puede encontrarse en muchos libros de texto⁽⁶⁾. La evaluación de las diferentes componentes de la sección eficaz total fue realizado con los programas CRIPO^{(7),(8)} y XTAL⁽⁹⁾, los cuales usan el modelo de Debye para representar el espectro de frecuencias del sólido, y una expansión en masas para sección eficaz total incoherente. En la Fig. 1 mostramos la sección eficaz total de Zr en el rango térmico calculada con estos programas.

Sección eficaz del hidrógeno: Para representar la ley de scattering del hidrógeno en la matriz metálica hemos usado una *función sintética de scattering* (FSS) desarrollada por uno de nosotros⁽¹⁰⁾. Las principales ventajas de la FSS son su flexibilidad para describir - en la aproximación incoherente - la interacción de neutrones lentos con moléculas y el carácter analítico de las expresiones resultantes para los núcleos de transferencia y las secciones eficaces totales. Una descripción completa del modelo se encuentra en la referencia indicada más arriba, y sólo puntualizamos que el mismo ha sido exitosamente aplicado a distintos problemas de la física de reactores. La sección eficaz total del hidrógeno en ZrH obtenido con la FSS a partir del espectro de frecuencias generado por Slaggie⁽¹¹⁾ se muestra en la Figura 1, comparada con los datos experimentales presentados en la sección siguiente.

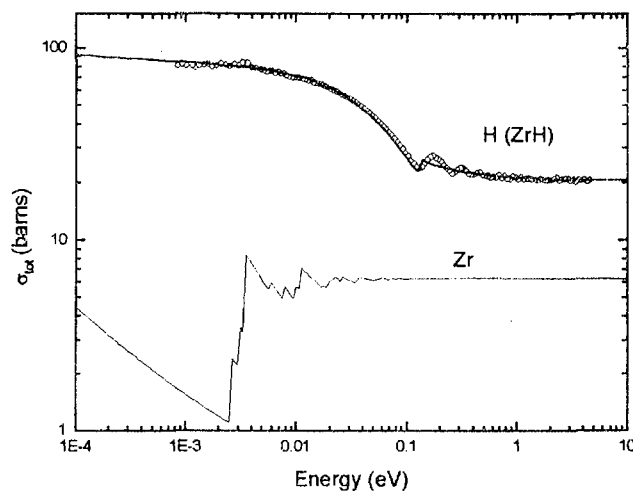


Figura 1. Secciones eficaces totales calculadas de Zr e H en ZrH en el rango térmico. Los puntos corresponden a datos experimentales.

Resultados experimentales

Una vez que las contribuciones a la sección eficaz total debidas al metal y al hidrógeno disuelto han sido calculadas en una forma clara y precisa, un experimento de transmisión realizado sobre todo el rango térmico permite determinar el contenido de hidrógeno presente en la muestra. El comportamiento típico de ambas contribuciones (ver Fig. 1) indica que puede emplearse un procedimiento iterativo, en donde los datos sobre el rango epitérmico, o región de 'átomo libre', son ajustados para extraer el número efectivo de dispersores metálicos en la muestra, mientras que la región correspondiente a energías subtérmicas resulta más sensible a la contribución del hidrógeno. De esta forma, se pueden obtener valores autoconsistentes de las densidades atómicas de número del metal y del hidrógeno.

Bajo contenido de hidrógeno: Hemos realizado un experimento de transmisión, desde 0.0008 eV hasta 10 eV, sobre una muestra de Zircaloy-IV con una completa caracterización de la composición de sus aleantes.

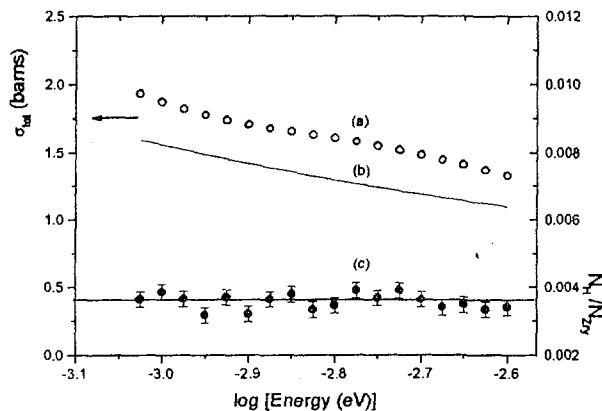


Figura 2. Resultados obtenidos en los experimentos de transmisión para bajas concentraciones de H, en el rango subtérmico de energías: (a) sección eficaz medida, (b) curva calculada para Zry-IV puro (c) concentración de H ajustada.

Los datos de la sección eficaz medidos en la zona de baja energía se muestran en la Fig. 2-(a) comparados con la curva (b) calculada para Zry-IV puro. El cociente $N_{\text{H}}/N_{\text{Zr}}$ obtenido de acuerdo al procedimiento de ajuste descrito previamente se muestra en la Fig. 2 (c), lo que determina un valor de (39 ± 3) ppm en peso de H para esta muestra.

Alto contenido de hidrógeno: Una muestra altamente hidrurada de Zircaloy-IV fue preparada por absorción directa de hidrógeno de la fase gaseosa a 400°C y una presión inicial de 40 atm. Con la misma se realizó un experimento de transmisión y la concentración relativa de cada fase fue determinada con el mismo procedimiento iterativo empleado para el caso de bajas concentraciones. De los parámetros ajustados se determinó que la muestra consistía de un 78% de fase hidruro y un 22% de Zircaloy-IV puro.

De los datos obtenidos de estas mediciones puede ser aislada la contribución del hidrógeno a la sección eficaz total sobre el rango completo de energías cubierto por el experimento. Esto se muestra en la Fig. 3 donde las oscilaciones presentes en la sección eficaz se deben a frecuencias ópticas de oscilación claramente definidas en energía⁽¹²⁾.

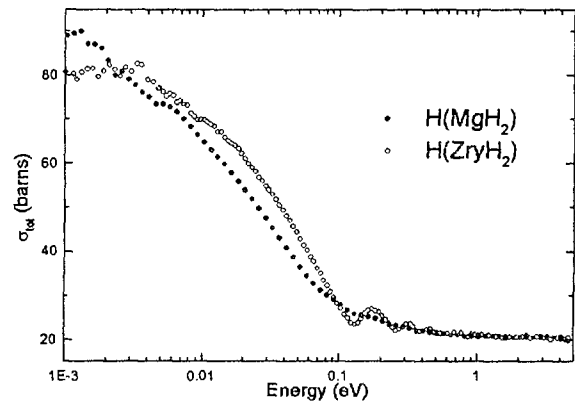


Figura 3. Secciones eficaces totales del hidrógeno en hidruro de Zircaloy-IV y en hidruro de magnesio.

En contraste, se muestran también los resultados obtenidos para hidrógeno en hidruro de magnesio donde las oscilaciones no se manifiestan. Este hecho puede explicarse considerando que los átomos de Mg son más livianos que los de Zr, por lo que los modos acústicos y ópticos no están claramente separados.

III. MÉTODO DE DISPERSIÓN

Nuestro nuevo método se basa en la dispersión de neutrones de energías epitérmicas, por lo que resulta casi insensible al entorno en el cual los átomos del hidrógeno se hallan inmersos. Esto posibilita su aplicación a una amplia variedad de sistemas entre los que se pueden mencionar piezas metálicas y muestras geológicas.

Conceptos básicos

Este método es simple y explota la gran diferencia de inelasticidad en el proceso de dispersión de neutrones

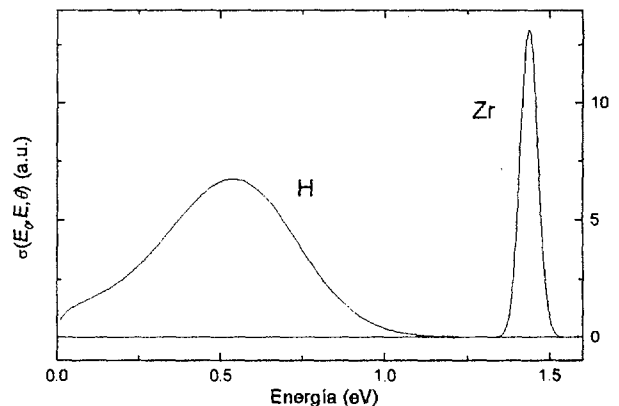


Figura 4. Sección eficaz diferencial del hidrógeno y del circonio para una energía incidente $E_0=1.5$ eV y un ángulo $\theta= 55^\circ$.

por hidrógeno y por átomos pesados, pues la distribución de neutrones dispersados por un núcleo pesado resulta cuasielástica e isotrópica comparada con aquella producida por hidrógeno, según se muestra en la Fig.4. El método se apoya en la técnica de tiempo de vuelo para resolver con gran sensibilidad esta diferencia.

La Fig. 5 muestra un esquema del dispositivo experimental. Una fuente pulsada genera neutrones (con cierta distribución en energía) que inciden sobre un dispersor elástico y, luego de recorrer una distancia $l=l_0+l_1$, son detectados a un tiempo

$$t = (l_0 + l_1) \sqrt{\frac{m}{2E}} \quad (1)$$

obteniendo así un espectro en tiempo de vuelo (TDV) dependiente de la distribución de energías original.

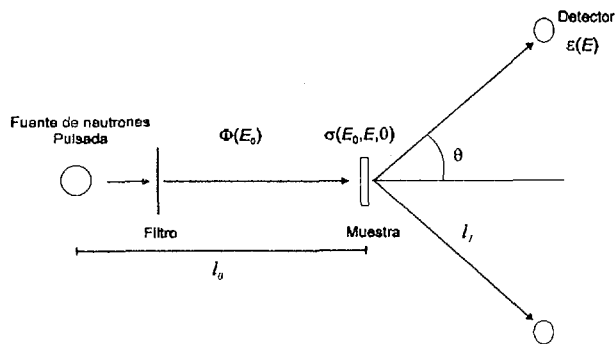


Figura 5. Esquema del dispositivo experimental para el método de dispersión.

Colocando un filtro de In, que posee una resonancia de absorción en $E_R=1.5\text{eV}$, el espectro en tiempo de vuelo contendrá una porción estrecha de intensidad nula. La Fig.6 muestra el espectro en TDV que se observaría en este caso, en función de la longitud de onda elástica λ asociada al tiempo t

$$\lambda = \frac{h}{m} \frac{t}{l_0 + l_1} \quad (2)$$

Si reemplazamos al dispersor elástico por una muestra de un material hidrurado, los neutrones serán dispersados en formas muy diferentes según interactúen con átomos pesados ($A>10$) o con H, dando origen a los espectros en TDV que se muestran en la Fig. 6. En el caso del átomo pesado la transferencia de energía será muy pequeña y, esencialmente, el espectro observado no diferirá del correspondiente al caso elástico. Por otro lado, neutrones con energías mayores que E_R pueden perder parte de la misma en la colisión con H y ser detectados en tiempos correspondientes a la ventana. Naturalmente, la condición para que esto ocurra es que el tiempo total de vuelo (sobre l_0 con energía $E > E_R$ y sobre l_1 con $E < E_R$) caiga dentro de la ventana.

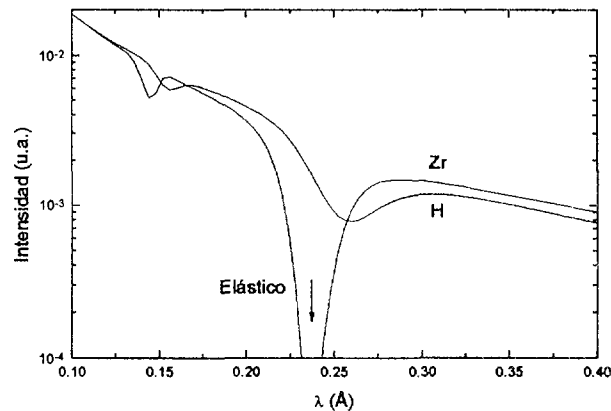


Figura 6. Espectros en TDV dispersados por H, Zr y un dispersor elástico ideal, en función de la longitud de onda elástica asociada. Los dos últimos coinciden dentro de la resolución del gráfico.

Resultados experimentales

Las ideas delineadas en el párrafo anterior fueron verificadas empleando nuestra fuente pulsada de neutrones basada en un LINAC de 25 MeV y un banco de detección construido para este fin. El banco consta de seis detectores Textium (^3He a 10 atm. de presión, con un diámetro de 1" y 6" de longitud activa), ubicados sobre una circunferencia que subtende un ángulo de 55° con la dirección del haz incidente. La estructura del mismo está construida en madera y en su interior contiene parafina con ácido bórico que, conjuntamente con el blindaje de cadmio alrededor de los detectores, disminuye la contribución debida a los neutrones del *background* ambiente.

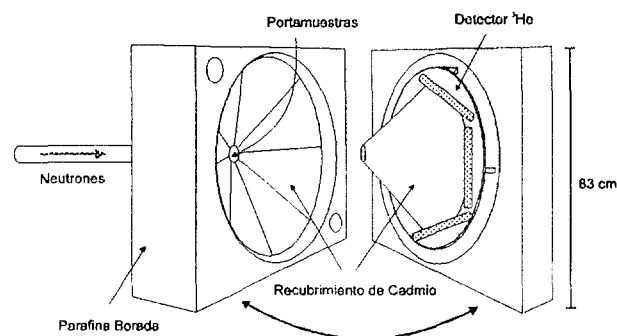


Figura 7. Esquema del banco de detección construido para implementar el método de dispersión.

Bajas concentraciones de hidrógeno: Utilizando esta configuración fueron realizadas series de mediciones, con el objeto de determinar el límite de sensibilidad del método para muy bajas concentraciones de hidrógeno. Las muestras calibradas consistieron de dos discos de acero de $(79.564 \pm 0.002)\text{g}$ de masa con láminas delgadas de polietileno (del orden de 0.01g) entre ellas, a fin de simular el hidrógeno dentro del metal. En la figura 8-(a) se muestra un típico espectro en TDV, indicándose la región en donde la contribución relativa del hidrógeno es máxima y la estadística es aún apreciable. La Fig. 8-(b)

muestra la sumatoria de las cuentas registradas en esta región para las distintas muestras inspeccionadas. La correlación que se observa en el gráfico es muy buena, lo que permite asegurar que contenidos menores que 5 ppm en peso de hidrógeno en acero son discernibles. El valor de la ordenada al origen que se aprecia en la Fig. 8-(b) se debe a que, para concentraciones de H de este orden de magnitud, la contribución de los neutrones dispersados por el acero a la zona de interés resulta aún la componente más significativa.

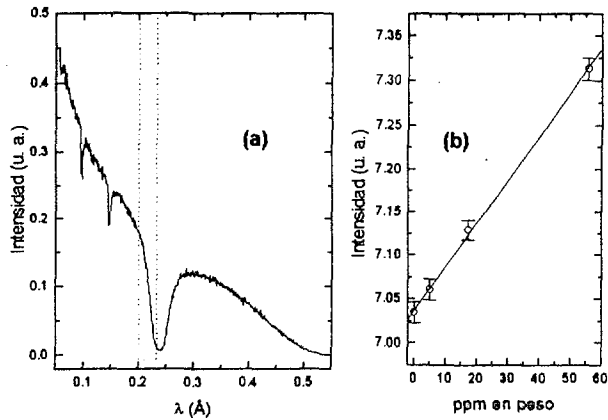


Figura 8. (a) Espectro en TDV típico registrado en los experimentos de calibración, mostrando la zona de máxima sensibilidad. (b) Sumatoria de las cuentas registradas en esta zona para muestras calibradas.

Determinación de humedad en muestras rocosas: Con el nuevo banco de detección (Fig. 7) se exploró también la factibilidad de determinar en forma autoconsistente la cantidad de agua (humedad) presente en rocas. Con este fin se realizaron una serie de mediciones sobre una roca metamórfica de (46.429 ± 0.002) g de masa proveniente de la costa del lago Nahuel Huapi (Río Negro). De igual manera que en el caso anterior fueron adosadas cantidades controladas de polietileno (del orden de 1g) a

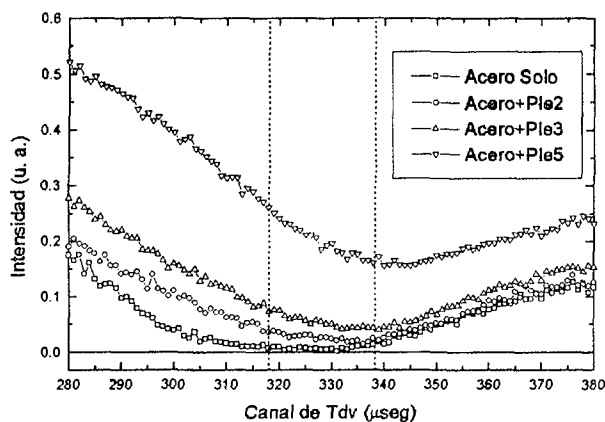


Figura 9. Detalles de los espectros en TDV producidos por una muestra de acero con distintas cantidades de polietileno (Ple), mostrando la zona de máxima sensibilidad.

fin de obtener una recta de calibración. El mismo procedimiento se realizó sobre una muestra de acero de

(50.588 ± 0.002) g de masa. La Fig. 9 muestra el detalle de los espectros en TDV registrados en este último caso, donde se indica la región donde la contribución relativa del hidrógeno es máxima. En el mismo se observa claramente que la contribución del acero en esta zona es muy pequeña, de donde las cuentas registradas aquí serán casi exclusivamente debidas a la dispersión por hidrógeno.

Este hecho se observa claramente en la Fig. 10-(b), en donde se muestra la sumatoria de las cuentas registradas en la región de interés en función del contenido de hidrógeno presente en la muestra. De allí se obtiene un valor muy próximo a cero para la ordenada al origen debido a que el contenido de hidrógeno en el mismo se encuentra en el rango de las ppm. En contraste, las mediciones realizadas sobre la muestra de roca que se muestran en la Fig. 10-(a) indican claramente la presencia de hidrógeno en la misma, la cual puede ser cuantificada a partir de la intersección de la recta de ajuste con el eje de las x. De aquí se obtiene un valor de (0.25 ± 0.01) % en peso de hidrógeno en la muestra que corresponde, bajo la hipótesis de que el mismo sólo se halla formando moléculas de agua, a (2.25 ± 0.09) % en peso de agua.

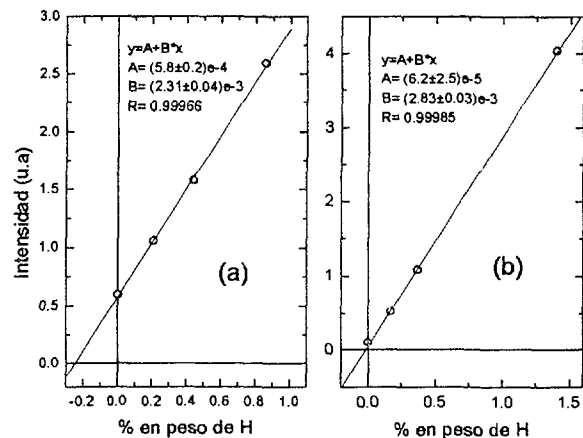


Figura 10. Contaje en la zona de máxima sensibilidad en función del porcentaje en peso de hidrógeno. (a) Muestra rocosa (b) Acero.

La posible contribución a la zona de interés de neutrones dispersados por átomos de C del polietileno o de O del agua fue estudiada registrando el espectro generado por una muestra de grafito de (17.058 ± 0.002) g de masa. Estos resultados confirmaron el carácter cuasi-elástico de la interacción neutrón-C y neutrón-O, reflejándose en una contribución despreciable en la zona de interés.

IV. CONCLUSIONES

En este trabajo hemos mostrado que experimentos de transmisión de neutrones térmicos, en combinación con evaluaciones precisas de las secciones eficaces involucradas, pueden ser empleados como una forma rápida y no destructiva de determinar el contenido de hidrógeno en sistemas metálicos. Por otro lado, el nuevo

método de dispersión propuesto ha sido validado en forma experimental, y su capacidad para medir y resolver muy bajos contenidos de hidrógeno ha quedado demostrada. Su aplicación para el análisis de muestras geológicas ha sido implementado en forma precisa, demostrando su capacidad con un ejemplo práctico. Estos métodos pueden ser aprovechados para el estudio de muestras radioactivas, en aquellas muestras cuya manipulación puede resultar problemática para los métodos tradicionales.

REFERENCIAS

- (1) Wille, P., Bunemann, D., Lahann, H. and Mertins, H., **Hydrogen diffusion in metals measured by neutron scattering and absorption**, Proc. Symp. Neutr. Incl. Scatt. IAEA, Vienna, p325-338, 1978..
- (2) Miller W.H. et al., **Techniques for Measuring Low Levels of Hydrogen or Hydrogen-Bearing Materials in Solids**, J. Nondestructive Eval., Vol 10, No 4, p.151, 1991.
- (3) Granada J.R., **Informe Técnico CNEA-CAB 91/045** (1991).
- (4) Santisteban J. R., Granada J.R. and Mayer R. E., **Neutron Spectrometer for the determination of very low H content in metals**, Proc Symp VI CGEN (CD-ROM), Rio de Janeiro, 1996.
- (5) Anderson I., **The Dynamics of Hydrogen in Metals Studied by Inelastic Neutron Scattering**, in 'Neutron Scattering from Hydrogen in Metals', World Scientific , (1994).
- (6) Lovesey S., **Theory of Neutron Scattering from Condensed Matter**, Clarendon Press , Oxford, 1984.
- (7) Granada J.R., **Total Scattering Cross Sections of Solids for Cold and Epithermal Neutrons**, Zeit. Naturforsch. Vol 39a, p1160, 1984..
- (8) Kropff F. and Granada J. R., No publicado (1975).
- (9) Cuello G. J, **Informe Técnico CNEA-CAB 4501** (1994).
- (10) Granada J.R., **Slow Neutron Scattering by molecular gases: A synthetic scattering function** Phys. Rev. B Vol 31, p4167, 1985.
- (11) Slaggie E. L, **Central Force Lattice Dynamical Model for Zirconium Hydride**, J. Phys. Chem. Solids vol 29, p923-934, 1968.
- (12) Whittemore W. L and McReynolds A. W, **Effects of the Chemical Binding on the Neutron Cross Section of Hydrogen**, Phys. Rev. vol 113, p806, 1959.

AGRADECIMIENTOS

Los autores deseamos agradecer a H. Peretti por la hidruración de las muestras analizadas y a H. Corso por la caracterización de las mismas. Agradecemos también a V. Gillette por su participación en el estudio de las muestras rocosas.