

Primeros registros de patrones de difracción de polvo de níquel y óxido de itrio en el difractómetro de neutrones “Amauta”

Marco Munive^{1,*}, Oscar Baltuano¹, Javier Gago¹, Yuri Hernández¹, Rolando Arrieta²

¹ Dirección de Investigación y Desarrollo, Instituto Peruano de Energía Nuclear,
Av. Canadá 1470, Lima 41, Perú

² Dirección de Instalaciones, Instituto Peruano de Energía Nuclear,
Av. Canadá 1470, Lima 41, Perú

Resumen

Se han obtenido los primeros patrones de difracción de neutrones utilizando el difractómetro de neutrones Amauta. Este instrumento ha sido construido en el conducto de irradiación N° 3 del reactor RP-10. Los patrones de difracción obtenidos de las muestras en polvo de níquel y óxido de itrio han mostrado una relación señal/fondo significativa, lo que ha hecho posible poder diferenciar claramente varios picos de difracción. El difractómetro Amauta fue diseñado para operar con haces de neutrones abiertos y de bajo flujo, condiciones que son inherentes al reactor RP-10. Por esta razón, los resultados obtenidos son el punto de partida de futuras investigaciones para mejorar los resultados. Se explican aquí, detalles del equipamiento utilizado, los procedimientos y los difractogramas obtenidos, estos últimos comparados con otros obtenidos por simulación.

Abstract

First neutron diffraction patterns have been obtained using the Amauta neutron diffractometer. This device has been built at the irradiation facility N° 3 of the RP-10 reactor. Nickel and yttrium oxide powder samples were used and obtained diffraction patterns showed a significant signal/background rate making possible clearly differentiation of many diffraction peaks. The Amauta diffractometer was designed to operate with open beams and low flux of neutrons, conditions that are inherent to the RP-10 reactor. For this reason, the results obtained are the start point for further research for improving performance. In this work, details of the equipment that were used are explained as well as the procedures and the patterns obtained. The latter were compared with other obtained by simulation. There are pending updates that improve resolution and sensibility of the instrument.

1. Introducción

La difracción de neutrones es una técnica que utiliza el fenómeno de la dispersión elástica de los neutrones que se produce cuando estos inciden sobre un material. Esta característica se utiliza para determinar la estructura cristalina del material.

En años recientes se ha venido implementado un difractómetro de neutrones de doble eje, denominado Amauta, para análisis de muestras en polvo en el conducto de irradiación N° 3 del reactor RP-10 [1]. El bajo flujo que se obtiene en el conducto de irradiación es de $9,25 \times 10^8$ n.s.⁻¹cm.⁻², el cual es una limitación que impone restricciones en la elección de los elementos que forman parte del instrumento: el cristal monocromador, los colimadores, el sistema de detección y particularmente la concepción de

los blindajes. Esto último, en razón que al ser el conducto de irradiación N° 3 de tipo radial, habrá un haz de fotones gamma muy intenso que reduce considerablemente la relación señal/ruido, degradando significativamente el límite de detección.

Sin embargo, la cuidadosa instalación y alineamiento de todos los elementos del instrumento y la correcta disposición de los blindajes han permitido lograr una relación señal a ruido, lo suficientemente alta como para observar los primeros patrones de difracción de muestras en polvo con secciones eficaces de dispersión elevadas para neutrones; ejemplo, polvo de níquel y óxido de itrio.

* Correspondencia autor: mmunive@ipen.gob.pe

Aun así, diversos parámetros son susceptibles de ser mejorados para aumentar la respuesta obtenida: incremento en el número de detectores, mejora de los blindajes, aumento del tiempo de irradiación, mejor configuración del núcleo del reactor RP-10 para aumentar el flujo, incremento de la potencia, etc.

2. Materiales y Métodos

La complejidad de la técnica de medición requiere de una minuciosa elección de los componentes utilizados y una rigurosa instalación de los blindajes necesarios. A continuación se describen brevemente estos componentes:

2.1 El monocromador

Está formado por 9 tiras de silicio apiladas verticalmente, las cuales han sido dobladas mecánicamente para proporcionar focalización horizontal y vertical [2]. Los planos de reflexión principales son (220), (511) y (331). Para este trabajo se utilizó una longitud de onda de 0,96 Å, la cual se logra con un ángulo de take-off de 89,69° para el plano (220). Esta unidad está diseñada para trabajar con haces abiertos, muestras de pequeño tamaño y detección sensible a posición. Además, el monocromador ha sido montado sobre un goniómetro marca Huber 5202.5 que posee 5 grados de libertad, lo que permite realizar no solo el alineamiento del haz monocromático sobre la muestra sino también, seleccionar la longitud de onda mediante la rotación del monocromador para utilizar los demás planos de reflexión.

2.2 El sistema de detección

El sistema de detección [3] fue fabricado por Instrumentation Associates y está conformado por un detector de He3 sensible a posición (PSD) marca Reuter & Stokes, el cual tiene una longitud efectiva de detección de 50 cm y una resolución nominal de 3 mm con un voltaje de operación nominal de 1900 V. Un módulo de codificación de posición (PEM) se utiliza para la lectura de la información a través de una PC. Los preamplificadores, fuente HV y demás componentes electrónicos han sido proporcionados por el fabricante [3]. Los resultados obtenidos de este trabajo han sido logrados usando un detector PSD y en el futuro se tiene planificado ampliar el sistema a 3

detectores. El detector se encuentra alojado dentro de un gabinete metálico que ha sido revestido con materiales de blindaje para mejorar la relación señal/fondo, según se detalla en el siguiente párrafo.

Todas las consideraciones de diseño de este sistema han tenido en cuenta el bajo flujo obtenido sobre la muestra por lo cual está optimizado para estas condiciones de operación.

Tabla 1. Resumen de características del difractor de neutrones Amauta.

<i>Tipo de monocromador</i>	<i>Silicio focalizador</i>
Planos de reflexión del monocromador	(220), (511), (331)
Longitud de onda neutrones	0,96 Å (220)
Distancia entre ejes	350 cm
Distancia entre muestra y detector (Ajustable)	90 cm - 145 cm
Rango de medida 2 theta	20° - 80°
Flujo de neutrones sobre la muestra ($n \cdot s^{-1} \cdot cm^{-2}$)	$4,15 \times 10^6$

2.3 El blindaje

Un colimador de polietileno de alta densidad de 120 cm de longitud fue instalado entre el monocromador y la posición de la muestra para reducir el fondo indeseado y mejorar la relación señal/fondo obtenida. El interior del colimador se acondicionó como una guía de neutrones de sección rectangular de 10 cm x 12 cm revestida en algunos tramos con planchas de cadmio par reducir la dispersión de neutrones (Figura 1).

Debido a que el conducto de irradiación esta ubicado de forma radial con respecto al núcleo del reactor, la radiación gamma que acompaña a los neutrones que emergen del conducto es muy alta, adicionalmente la dispersión de radiación neutrónica y gamma producida por el monocromador de silicio, contribuyen a que la tasa de radiación de fondo en el recinto experimental sea sustancialmente alta ($< 25 \mu Sv/h$) y esto repercute en el fondo de detección del PSD, lo cual enmascara los picos de difracción de una muestra. Por ello, fue necesaria la instalación de grandes blindajes para campos mixtos (gamma/neutrones) y para cuyo

diseño se ha recurrido tanto a pruebas experimentales como a simulación (Figura 1).

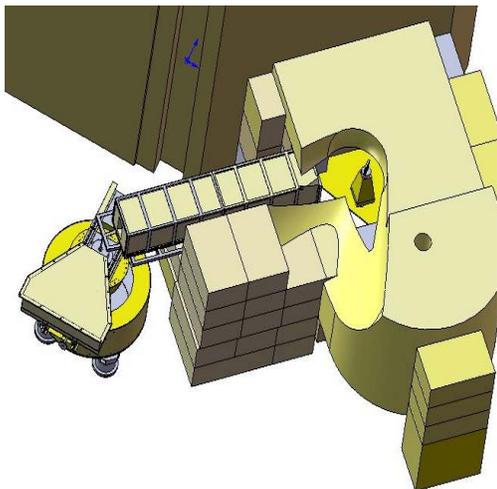


Figura 1. Esquema de la disposición física de los elementos y blindajes del difractómetro.



Figura 2. Primer plano del segundo eje. Se observa a la izquierda el gabinete que contiene el detector, al medio la posición de la muestra y a la izquierda, vista parcial del colimador.

El blindaje del detector está formado por un cubículo o gabinete metálico (Figura 2) con una abertura frontal de 15 cm x 15 cm para permitir el paso del haz de neutrones difractado por la muestra. Las paredes de este blindaje están revestidas con 50 mm de parafina, planchas de cadmio de 1 mm de espesor y planchas de polietileno borado de 5 mm. Adicionalmente, la base y el techo de este gabinete está recubierto de planchas de polietileno borado de alta densidad de 0.3

mm de espesor. Este blindaje aun cuando produce un fondo alto debido a la fuerte dispersión de neutrones y gammas en la sala experimental del reactor, ha brindado una relación señal/fondo suficiente como para obtener conclusiones importantes de las mediciones realizadas.

Con todas estas consideraciones de blindaje se logró obtener una tasa de exposición gamma menor a 125 mR/h y un flujo de neutrones térmicos de $4,15 \times 10^6 \text{ n}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ en la posición de la muestra.

2.4 Software

La adquisición de datos se realiza utilizando el programa de control del módulo PEM (descrita en la sección del sistema de detección). Este módulo proporciona 4 archivos: con extensiones A y B para la información de cada extremo del detector, uno con extensión SUM para el espectro suma A+B y un espectro POS que representa los valores de cuentas/posición, calculado a partir de la ecuación de división de carga [3]:

$$\text{POS} = V_A / (V_A + V_B)$$

Todos los archivos son almacenados en formato de texto plano con una resolución de 4096 canales.

Se ha desarrollado un programa (pos2ard.exe) para la lectura archivos tipo POS, los cuales luego de normalizarse el ángulo central del detector, la distancia muestra-detector, la resolución deseada (# de canales) y las zonas de exclusión de los espectros, son convertidos en un solo archivo de formato ARD (Amauta RawData) que contiene toda la información de los patrones de difracción ya normalizados.

Igualmente, se ha modificado el programa WinPLOTTR para incluirle la lectura de archivos en formato ARD.

El fabricante además proporciona un conjunto de herramientas de software para realizar las tareas de calibración, control, adquisición de datos y automatización de las diferentes partes del instrumento.

2.5 Procedimiento experimental

Se procedió primeramente al alineamiento del haz proveniente del monocromador para enfocarlo directamente sobre la muestra. Para ello el detector se colocó detrás de la posición

del portamuestra directamente sobre el haz (Figura 3). Se seleccionó el plano de reflexión (220). Dicha selección se realizó mediante un registro de intensidad de los haces de neutrones difractados usando dos planos de reflexión de monocromador de silicio: (220), (331), de los cuales el plano de reflexión (220) [2] es el que proporciona la mayor intensidad de neutrones en la posición de la muestra (Figura 4). Además la relación señal/fondo para este plano también fue la más adecuada; la longitud de onda de los neutrones difractados por este plano es de 1,47 Å

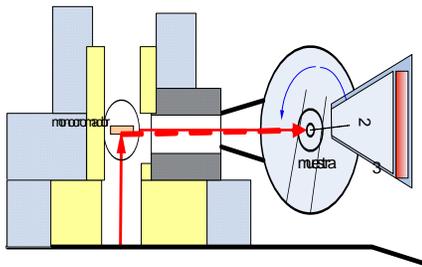


Figura 3. Posiciones del monocromador, portamuestra y detector para el alineamiento del haz monocromático.

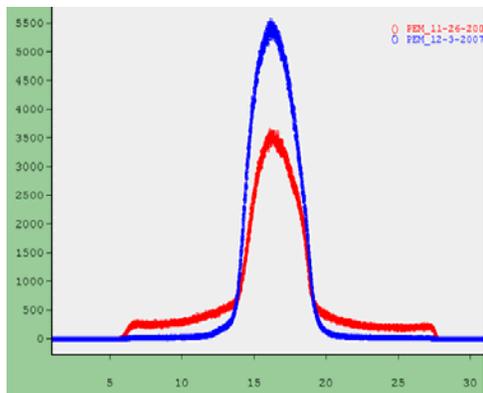


Figura 4. Intensidades de haz difractado para los planos de reflexión 220 (azul) y 331 (rojo). Se observa el mayor flujo medido en la posición de la muestra y el menor fondo obtenido para el plano 220.

Las muestras usadas fueron: níquel en polvo y óxido de itrio (Y_2O_3). El níquel posee una alta sección eficaz de dispersión para neutrones térmicos (17,742 b) lo cual facilita la colección del difractograma, por otro lado el óxido de itrio es comúnmente utilizado en los difractómetros debido a que el

difractograma logrado presenta muchos picos bien diferenciados y que es útil para la calibración del equipo.

Como portamuestra se utilizaron cánulas cilíndricas de aluminio de alta pureza debido a su baja sección eficaz de dispersión. Estas cánulas tienen paredes de 1mm de espesor y los diámetros y longitudes, varían según el volumen de la muestra que se desea irradiar, el diseño de cánulas busca reducir al mínimo el efecto de auto absorción de neutrones, a la fecha se dispone de 3 cánulas para irradiar muestras de 13, 20,5 y 32 gr de polvo de níquel. Estos portamuestras serán reemplazados en el futuro por otros fabricados con vanadio, material que es el más recomendado para estos trabajos.

Las primeros difractogramas de níquel en polvo y Y_2O_3 se obtuvieron con el detector PSD centrado en 60° (2θ) y con un rango de medida de 50° a 70° . Ambas mediciones se realizaron a una potencia del reactor de 10 MW y 1 hora de irradiación, Figuras 5 y 6.

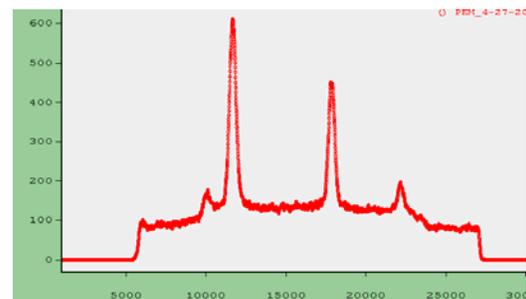


Figura 5. Difractograma de una muestra de 20.5 gr. de níquel en polvo. El eje horizontal no está calibrado y su centro corresponde a un ángulo de 60° .

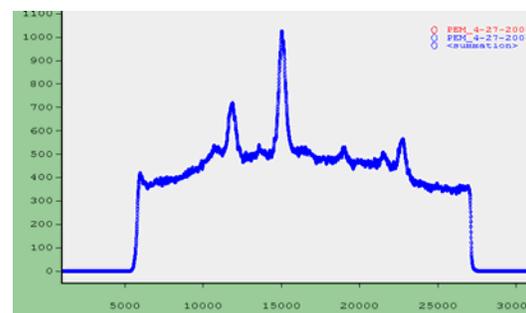


Figura 6. Difractograma de una muestra de 12.5 gr. de óxido de itrio en polvo, sin tratamiento térmico previo. El eje horizontal no está calibrado y su centro corresponde a un ángulo de 60° .

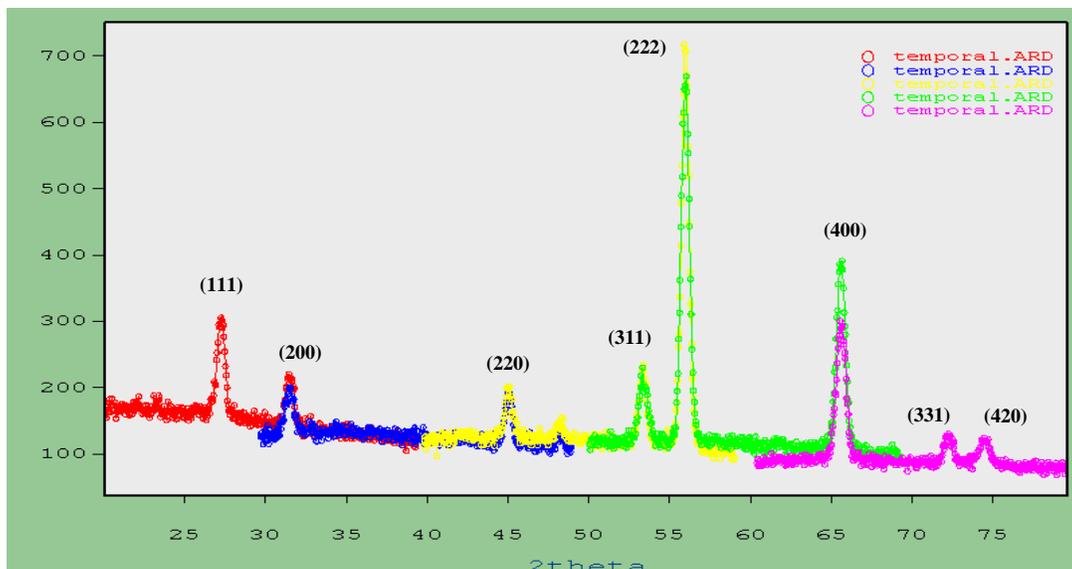


Figura 7. Diffractograma de una muestra de 20.5 g de níquel en polvo. Cada parte del difractograma psee un rango de 20° (en colores) se obtuvo con una potencia de 10 MW y 1 hora de irradiación. Se muestran los planos de reflexión correspondientes a cada pico obtenido mediante simulación.

3. Resultados y Discusión

Con la finalidad de verificar la consistencia de los resultados anteriores, se realizó la composición de un difractogramas a diferentes posiciones del detector PSD; cubriendo un rango de 20° a 80° (2θ) para una muestra de níquel en polvo y para lo cual se registraron 5 mediciones en ángulos diferentes del detector (30° , 40° , 50° , 60° y 70°). En todos los casos se redujo el espectro a un rango de 20° para eliminar la información lateral no significativa o con errores debido a la atenuación producida por el ancho de la ventana del blindaje. En el difractograma compuesto se puede observar la coincidencia de los picos de difracción (Figura 7). Pequeños ajustes de desplazamiento fueron realizados con el programa WinPLOTTR para corregir los errores de alineamiento durante el posicionamiento del detector

Tabla 2. Correspondencia entre los valores simulado y medido del ángulo 2θ correspondiente a diversos índices hkl .

hkl	2θ		hkl	2θ	
	Sim.	Med.		Sim.	Med.
111	27,033	27,2	222	55,739	55,9
200	31,315	31,5	400	65,336	65,6
220	44,875	44,9	331	72,059	72,3
311	53,174	53,3	420	74,240	74,5

Estos resultados han sido contrastados con los obtenidos por simulación utilizando el programa PowderCell 2.4. En este proceso se simuló la difracción de neutrones para cristales de níquel, con $\lambda_n = 1,55 \text{ \AA}$, correspondiente a la longitud de onda obtenida del plano de reflexión del monocromador (220). Considerando que la celda unidad de un cristal de níquel es de tipo FCC y grupo espacial $Fm3m$, los índices hkl para lo picos logrados en la simulación coinciden con los obtenidos en la difracción mostrada en la Figura 7 (Tabla 2). Sin embargo, las intensidades difieren bastante de la simulación debido al fondo muy elevado que enmascara las intensidades correctas de los picos. A esto se suma las correcciones realizadas para el alineamiento de los difractogramas individuales.

4. Conclusiones

Estos primeros patrones de difracción han demostrado la viabilidad de realizar este tipo de estudios en el reactor RP-10 sin cambiar las condiciones de operación actuales. Sin embargo, se requiere realizar cambios significativos para mejorar la resolución y la sensibilidad del equipo. Es importante reducir el fondo producido por dispersión, lo cual implica el aumento en la cantidad y calidad

de los blindajes utilizados. Por otro lado, la instalación de dos detectores PSD adicionales al que ya se tiene instalado aumentará en forma importante la sensibilidad. Debido a que es necesaria la toma de varios difractogramas para completar un rango amplio de ángulos de interés; las acciones mencionadas son de gran importancia para mejorar las características del equipo, manteniendo las condiciones actuales de operación: 10 MW y tiempos de colección de 1 hora por cada difractograma.

5. Agradecimientos

A nuestros colegas, Dr. Walter Estrada, Dr. Juan Rodríguez, Dr. José Solís, por su determinación para garantizar la continuidad de esta investigación.

6. Bibliografía

- [1] Munive M, Baltuano O, Gago J, Bautista G. Avances en el montaje del difractómetro Amauta. En: Instituto Peruano de Energía Nuclear. Informe Científico y Tecnológico 2006. Lima: Perú; 2007. p. 10-13.
- [2] Choi YN, Kim SA, Kim SK, Kim SB, Mikula P. Bent perfect crystal monochromator at the monochromatic focusing condition. *Z. Kristallogr. Suppl.* 23 (2006) 199-204.
- [3] Berliner R. Notes and Instructions Multi-Element Position Sensitive Neutron Detector. Instrumentation Associates. USA.
- [4] Caglioti G. Conventional and Three-Axis Neutron Powder Diffraction. *Proceeding of the International Summer School at Harwell.* 1-5 July 1968.