

ОПРЕДЕЛЕНИЕ Hf В СПЛАВЕ Zr-1%Nb С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФИЛЬТРА РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ С ВОЛНОВОЙ ДИСПЕРСИЕЙ

В.В. Левенец, А.Ю. Лонин, А.П. Омельник, И.В. Шевченко, А.А. Щур
 Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
 ул. Академическая 1, 61108 Харьков, Украина

В докладе представлена методика экспрессного неразрушающего анализа содержания Hf в образцах сплавов Zr-1%Nb на основе регистрации характеристического рентгеновского излучения (х.р.и.), возбуждаемого выведенным в атмосферу пучком протонов (метод ХРИ). Для уменьшения влияния мешающих определению Hf примесей в рентгенооптическую схему спектрометра введен широкополосный пироуглеродный фильтр, что позволило существенно снизить пределы обнаружения при использовании для анализа наиболее интенсивных линий из мультиплета L-серии характеристического рентгеновского излучения Hf. На основе описанного подхода разработана и опробована методика, продемонстрированы возможности изучения распределения гафния в большемерных объектах без их разрушения, с возможностью последующей установки в активной зоне реактора.

Введение

Существенной проблемой при производстве циркониевых материалов для использования в атомных реакторах является очистка исходного сырья от природного спутника Zr - Hf, присутствующего во всех Zr-содержащих минералах и влияющего на стабильность нейтронного потока в активной зоне ввиду большого сечения захвата нейтронов. В связи с этим возникает необходимость определения Hf на уровне сотых долей процента в циркониевой матрице в присутствии примесей Ni, Cu, Zn и Pb, что представляет сложную задачу, требующую использования экспрессных, неразрушающих, высокочувствительных методов анализа элементного состава, позволяющих исследовать равномерность распределения Hf в большемерных изделиях и сохранять их для последующего использования.

Основная часть

Присутствие Hf в Zr на уровне 0.2 ат. % увеличивает сечение захвата тепловых нейтронов более чем вдвое по сравнению с чистым Zr. Допустимое содержание Hf в сплавах, используемых в атомной энергетике, варьируется в диапазоне 0.01-0.05 мас. %, а в перспективных материалах речь идет о величине порядка 0.007 мас.%. Большинство методов, пригодных для определения Hf в Zr ядерной чистоты, оперирует пробами малого объема, нуждается в пробоподготовке, связанной с разрушением анализируемого объекта. Важным для анализа представляется возможность контроля распределения Hf в готовых изделиях, в частности, в твэльных трубках, с последующим их использованием по назначению. Исходя из указанных требований к анализу, наиболее приемлемым выглядит метод ХРИ, использующий для определения элементного состава возбуждение х.р.и. атомов "внешним" пучком протонов [1]. Этот метод позволяет проводить неразрушающий анализ элементного состава крупногабаритных объектов.

Анализ содержания Hf в циркониевых материалах осложняется присутствием в спектре х.р.и. таких объектов более интенсивных, по сравнению с гафниевыми, пиков х.р.и. L и K-серий Zr, а также

примесных элементов: Ni, Cu, Zn и Pb с энергиями, близкими к энергиям аналитических линий Hf.

Для оптимизации условий регистрации х.р.и. L-серии Hf в циркониевой матрице в присутствии мешающих примесей в рентгенооптическую схему спектрометра был введен элемент с волновой дисперсией – пироуглеродный фильтр, позволяющий пропускать в детектор излучение в узком промежутке длин волн-энергий с настраиваемым диапазоном отбора излучения по энергии.

Экспериментальные исследования выполнены на аналитическом ядерно-физическом комплексе "СОКОЛ" ННЦ ХФТИ [2]. Использован канал с "внешним" пучком, позволяющим выпускать протоны в атмосферу и осуществлять сканирование поверхности крупногабаритных объектов. Для выделения участка спектра, содержащего аналитическую линию, и подавления интенсивности близких по энергии, мешающих линий использовался рентгеновский фильтр в виде цилиндрической сборки из плоскопараллельных пластин пироуглеродного графита размером 3 мм×1 мм×36 мм, вырезанных по отражающей плоскости (002) с мозаичностью порядка 0.5° и постоянной решетки 0.6619 нм. Экспериментальное оборудование, использованное при проведении исследований, описано в [1].

Фильтр и портативный Si-pin детектор были установлены на платформе, оснащенной посадочными местами и микрометрическими винтами, позволяющими с высокой точностью изменять расстояния мишень-фильтр, фильтр-детектор. Для обеспечения нужного размера проекции пучка на мишени и величины телесного угла детектора использовались диафрагмы и коллиматоры с различным диаметром: от единиц до десятых долей миллиметра. Изменение указанных размеров позволяет варьировать угол скольжения а также величину углового разброса х.р.и. Таким образом, можно изменять энергетический диапазон и ширину полосы пропускания фильтра, подавляя интенсивность линий, мешающих определению Hf.

Влияние размера проекции пучка на мишень, чувствительной области детектора, вырезаемой коллиматором, собственные размеры фильтра и расстояния мишень-фильтр, фильтр-детектор на

функцию пропускания х.р.и. фильтром проиллюстрировано на рис. 1.

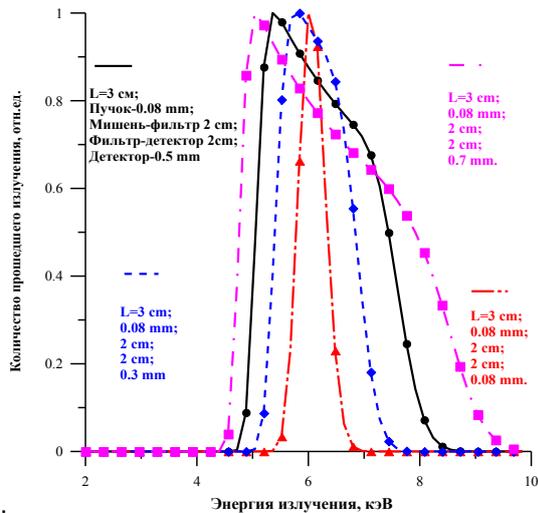


Рис. 1. Зависимость интенсивности пропускания рентгеновского излучения пироуглеродным фильтром от характерных геометрических размеров элементов измерительной схемы

Определяющей характеристикой фильтра является крутизна нарастания и спада функции пропускания, влияющая на возможность эффективного подавления мешающих линий при сохранении достаточной интенсивности для аналитической линии. Как видно из данных на рис. 2, крутизна переднего фронта кривой пропускания обеспечивает десятикратное ослабление линии, отстоящей от аналитической на 500 эВ. Крутизна заднего склона существенно падает с увеличением диаметра коллиматора. Двукратное ослабление интенсивности мешающей линии достигается для излучения с энергией, превышающей величину аналитической линии на 3-3.5 кэВ.

Таким образом, если выделению аналитической линии мешает рентгеновское излучение с меньшей энергией, следует использовать фильтр в области энергий, соответствующих переднему склону функции пропускания. Если мешающая линия имеет энергию выше, чем аналитическая, приходится использовать задний склон функции пропускания, и при этом необходимо максимально уменьшать диаметр коллиматора.

С использованием описанной методики проведены измерения спектров х.р.и. и определены пределы обнаружения (ПО) Hf в Zr для серии калибровочных образцов. Определение Hf осуществлялось по наиболее интенсивным линиям мультиплета L-серии. Энергия и ток пучка протонов при измерении спектров составляли 1.4 МэВ и 500 нА соответственно, заряд протонов варьировался от 250 до 900 мкКл. Результаты измерений представлены в табл.1.

В качестве иллюстрации практического использования метода определено содержание Hf в циркониевых материалах, предназначенных для изготовления элементов активной зоны реактора. Исследовались образцы слитков

Таблица 1. Пределы обнаружения Hf в Zr при использовании пироуглеродного фильтра

Тип линии	Угол скольжения, °	Заряд, мкКл	ПО, мас.%
L _{α1}	13.52°	250	0.004
L _{β1} + L _{β2}	11.78°	250	0.002
Ly ₁	10.12°	900	0.01

цилиндрической формы из сплава Zr-1%Nb, полученные электроннолучевым переплавом и отличающиеся способом перемешивания материала. Образцы № 1 и № 2 представляли собой фрагменты дисков, сформированных хордой, (размером меньше диаметра диска) и внешней окружностью, толщиной 7-10 мм и 3-10 мм соответственно. Длина хорды составляла 150 мм, а длина перпендикуляра из середины хорды до окружности – 60 мм. Образец № 3 представлял собой фрагмент кольца с длиной хорды 143 мм шириной 60 мм и толщиной 9 мм. Кроме слитков исследовалась также твзельная трубка украинского производства из сплава Zr-1%Nb.

Анализ осуществлялся в атмосфере, энергия протонов на мишени, ток пучка и заряд, накопленный на мишени за время измерения спектра составляли – 1400 кэВ, 500 нА и 250 мкКл соответственно. Для каждого из образцов определялось содержание Hf в нескольких точках в радиальном направлении от центра к краю. Результаты приведены в табл. 2 и на рис. 2.

Таблица 2. Содержание Hf в слитках из сплава Zr1%Nb

Точка/обр	№1 с эл. магн. перемеш.	№2 Без эл. магн. перемеш.	№3 с центробеж. литьем
1	0.049	0.115	0.049
2	0.048	0.109	0.049
3	0.049	0.087	0.036
4	0.049	0.048	0.028
5	0.049	0.049	0.032
6	0.047	0.047	0.041
7	0.048	0.074	
8	0.049	0.049	
9	0.049		

На рис. 2. приведено распределение гафния в радиальном направлении от центра слитка. Следует отметить, что для образцов № 1 и № 2 полученные данные дают представление и об изменении содержания Hf с толщиной диска.

Из сравниваемых технологических процессов наибольшая равномерность в распределении Hf в слитке достигается при электроннолучевой плавке с электромагнитным перемешиванием, а наибольшие различия характерны для слитка, полученного без перемешивания.

При электроннолучевой плавке с центробежным литьем наименьшее и наибольшее содержание гафния отличаются более чем в 1.5 раза, но средняя величина содержания гафния имеет меньшее значение, чем при использовании двух других технологий.

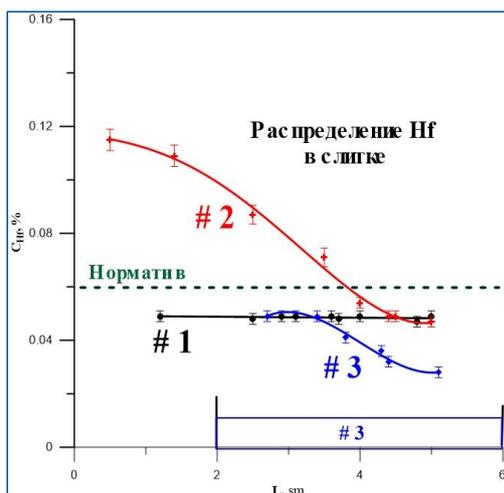


Рис. 2. Распределение Hf в исследованных слитках сплавов Zr-1%Nb

Аналогичные исследования были выполнены для твэльной трубки украинского производства из сплава Zr-1%Nb длиной 750 мм и диаметром 9 мм. Было измерено содержание Hf в центральной части и у краев. Полученные величины изменялись в диапазоне от 0.029 мас% до 0.038 мас%.

Очевидно, что разработанная методика позволяет отслеживать и фиксировать различия в содержании Hf в готовых изделиях без их разрушения на уровне, регламентируемом стандартами, что позволяет повысить безопасность функционирования ядерных реакторов.

Заключение

В работе представлена методика определения Hf в сплаве Zr-1%Nb, базирующая на измере-

нии выхода х.р.и. атомов возбуждаемого пучком протонов, выведенным в атмосферу. Метод позволяет осуществлять анализ распределения гафния в различных точках длинномерных образцов – слитков, твэльных трубок и т.п. Применение в рентгенооптической схеме спектрометра элемента с волновой дисперсией – пироуглеродного фильтра – позволило снизить пределы обнаружения гафния в циркониевой матрице в присутствии мешающих примесей – Ni, Cu, Zn, Pb. Исследовано распределение Hf в слитках из сплава Zr-1%Nb, полученных с использованием различных технологий переплава и перемешивания, показано, что предложенный метод анализа позволяет оценить преимущества и недостатки той или иной технологии применительно к получению изделий из циркониевых сплавов с требуемой степенью очистки и однородности.

Разработанная методика - единственная среди всех используемых в настоящее время, позволяющая осуществлять неразрушающий контроль содержания Hf в Zr на разных стадиях технологического процесса – при переплавах, прокате, сварке и т.п. а также в готовых изделиях с возможностью их последующего использования по назначению.

Список литературы

1. Левенец В.В., Омельник А.П., Щур А.А., Чернов Е.А. Использование рентгеновского фильтра из пироуглеродного графита при определении железа в тетрафториде циркония // Вісн. Харк. нац. ун-ту. Сер. фіз. "Ядра, частинки, поля". 2007. N 77. № 2. С. 84-88.
2. Бондаренко В.Н., Глазунов Л.С., Гончаров А.В. и др. Аналитический ядерно-физический комплекс ННЦ ХФТИ "Сокол" // International Conference "Current Problems in Nuclear Physics and Atomic Energy" (May 29 - June 03, 2006, Kyiv, Ukraine). Book of Abstracts. P. 852-857.

DETERMINATION OF HF IN THE ALLOY OF Zr-1%Nb USING OF PROTON INDUCED X-RAYS EMISSION REGISTERED BY SPECTROMETER WITH WAVE DISPERSION FILTER

V.V. Levenets, O.Yu. Lonin, O.P. Omelnik, I.V. Shevchenko, A.O. Shchur
National Science Center "Kharkov Institute of Physics and Technology",
1 Academichna str., 61108 Kharkiv, Ukraine

The paper presents a technique for the express, non-destructive determination of the Hf content in the samples of Zr-1%Nb alloy based on the detection of characteristic X-ray emission induced by external proton beam (released into the atmosphere) – one of the modification of PIXE. To reduce the influence of interfering impurities on the determination of Hf, a broadband pyrolytic filter was introduced into the X-rays optical scheme of the spectrometer. It made possible to significantly reduce the detection limits for Hf using the most intense lines of L-series of the characteristic X-ray emission Hf. Based on the described approach, a technique was developed and tested, and the possibilities for studying the distribution of hafnium in larger objects without their destruction, with the possibility of subsequent exploitation in the core of the reactor are demonstrated.