

АНАЛИЗ ГАДОЛИНИЯ В РЕАКТОРНЫХ СТАЛЯХ ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

А.П. Омельник, В.В. Левенец, А.А. Щур, Б.П. Черный

*Институт физики твёрдого тела, материаловедения и технологий ННЦ ХФТИ,
г. Харьков, Украина, E-mail: Levenets@kipt.kharkov.ua, тел. 0572-404-222*

Описано экспериментальное оборудование и ядерно-физические методы, применяемые в ННЦ «Харьковский физико-технический институт» для анализа гадолиния в материалах ядерной энергетики.

В настоящее время, несмотря на интенсивный прогресс в развитии аналитики, возникновение новых методов анализа и совершенствование существующих, анализ редкоземельных элементов остаётся сложной задачей. В тех же ситуациях, когда требуется проведение неразрушающего контроля или определение распределения элемента по изделю, применение ядерно-физических методов может быть наиболее предпочтительным. Одной из таких задач является анализ редкоземельных элементов, в частности гадолиния, в сталях.

Использование гадолиния является перспективным направлением при создании материалов ядерной энергетики [1,2,3]. Особый интерес представляет его применение в выгорающих поглотителях, применяемых, в основном, в небольших реакторах на обогащённом топливе, которые должны обладать значительным резервом реактивности, чтобы компенсировать выгорание топлива и отравление активной зоны продуктами деления. Применение таких поглотителей позволяет поддерживать равномерное распределение нейтронного потока мощности активной зоны во время эксплуатации. Размещение гадолиния может осуществляться как непосредственно в топливе, так и в виде легирующих добавок в конструкционных материалах горячей зоны. Такое применение гадолиния предполагает высокие требования к контролю его содержания в материалах ядерной энергетики, причём контроль необходим не только в готовых изделиях, но и на различных технологических этапах их изготовления.

В последние годы в ННЦ ХФТИ активно развиваются ядерно-физические методы элементного анализа, такие как метод характеристического рентгеновского излучения (ХРИ), метод мгновенного излучения ядерных реакций (МИЯР), использующие облучение исследуемого вещества пучком протонов. Также применяются и совершенствуются рентгено-радиометрический и рентгено-флуоресцентный методы. При анализе гадолиния в материалах ядерной энергетики нашли своё применение метод ХРИ и рентгено-радиометрический метод.

Создание и совершенствование малогабаритных электростатических ускорителей протонов, совершенствование высоко разрешающей аппаратуры для регистрации мягкого рентгеновского излучения, применение высокопроизводительных ПЭВМ для обработки спектральной информации позволяет методу ХРИ стать одним из перспективных при реше-

нии многих задач материаловедения и, в частности, при анализе гадолиния. В ННЦ ХФТИ создана установка «Элеан», функционирующая в комплексе с электростатическим ускорителем протонов и предназначенная для проведения анализа по методу ХРИ с параллельным использованием метода МИЯР. В этой установке анализируемые образцы помещаются в предназначенную для них кассету, которая находится внутри вакуумной измерительной камеры, соединённой непосредственно с выходным концом ионопровода электростатического ускорителя. Кассета рассчитана на 42 исследуемых объекта диаметром около 10 мм. Система передвижения позволяет устанавливать под пучок любой из них или производить сканирование пучком по поверхности объекта без нарушения вакуума в камере. Для регистрации характеристического рентгеновского излучения используется полупроводниковый блок детектирования на основе кристалла кремния, легированного литием. Для уменьшения загрузки спектрометрического тракта от ХРИ элементов группы железа между входным окном блока детектирования и измеряемым объектом помещался фильтр из танталовой фольги толщиной 60 мкм. Так как возникает наложение линий ХРИ L-серии гадолиния на линии ХРИ K-серии матричных элементов, то анализ проводился по K-серии гадолиния, при этом в качестве аналитических были выбраны $\alpha_{1,2}$ -линии мультиплета. Были проведены методические измерения на стандартных образцах, содержащих гадолиний и анализ образцов, взятых из различных слитков стали ЭИ-844, легированной гадолинием. Измерения проводились при энергии протонов 3,0 МэВ, токе пучка 200 нА, время набора спектров равнялось – 5... 10 мин. Расчёт концентрации проводился по методу внешнего стандарта. При этих параметрах в разработанной методике предел обнаружения составил $8 \cdot 10^{-3} \%$, а среднее квадратическое отклонение результатов измерения концентраций – 3 %. Высокая моноэнергетичность пучка протонов от электростатического ускорителя позволяет также реализовать на данной установке дополнительную возможность – определение профиля концентраций методом ХРИ [4]. Наличие в составе установки германий-литиевого и NaJ(Tl) блоков детектирования для регистрации гамма-излучения дополнительно расширяют её функциональные возможности – количество одновременно анализируемых элементов

можно увеличить за счёт элементов с низким атомным номером (фтор, азот, кислород и др.).

Описанная установка наряду с высокими метрологическими характеристиками имеет недостаток, связанный с необходимостью помещения анализируемого образца в вакуумную камеру ограниченных размеров. Это условие может создавать ограничения в случае потребности в анализе крупногабаритных изделий (слитки, трубы, листовые материалы), особенно в случае аттестации готовых изделий. Для решения таких задач была разработана и создана установка «Рентген» для анализа методами ХРИ и МИЯР с применением выведенного в атмосферу пучка протонов, схема которой представлена на рис. 1. В установке «Рентген» отсутствует вакуумная измерительная камера, а вместо неё установлен узел для вывода пучка в атмосферу через фольгу.

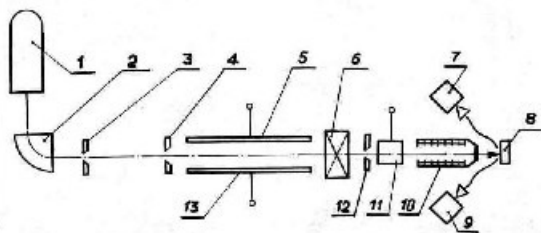


Рис. 1 Схема установки с выходом пучка в атмосферу: 1 - электростатический ускоритель; 2 - поворотный магнит; 3, 4, 12 - коллимирующие диафрагмы; 5, 13 - система отклонения пучка; 6 - аварийный клапан; 7 - Si(Li)-блок детектирования; 8 - исследуемый образец; 9 - Ge(Li)-блок детектирования; 10 - устройство для вывода пучка протонов в атмосферу; 11 - цилиндр подавления вторичных электронов

Для защиты элементов ускорителя от нарушения вакуума вследствие возможного прорыва фольги в установку включён аварийный автоматический клапан. Мишенное устройство сконструировано таким образом, что позволяет в автоматическом режиме провести анализ 16 образцов диаметром до 30 мм, или же осуществить анализ распределения элементов в крупногабаритном объекте. Для улучшения характеристик анализа измерения проводились в атмосфере азота, который поступал из сосуда Дьюара в зону облучения анализируемого объекта. На рис. 2 показан установленный для измерения темплет, взятый из слитка выплавленного методом вакуумно-дугового переплава.

Проведенные методические измерения по анализу гадолиния в изготовленных стандартных образцах, а также измерение распределения гадолиния в темплете, взятом из слитка выплавленного методом вакуумно-дугового переплава, показали, что метрологические характеристики установки «Рентген» подобны полученным в установке с традиционной вакуумной измерительной камерой. При проведении анализа на выпущенном в атмосферу пучке, естественно, увеличивается разброс частиц пучка по энергиям и существуют сложности технического характера, возникающие при эксплуатации установки, вызванные возможностью прорыва выпускной фольги вследствие её ускоренного радиационного

старения. С учётом приведенных выше недостатков и главного достоинства – возможности проводить неразрушающий контроль крупногабаритных изделий – созданная установка является мощным и эффективным инструментом при анализе гадолиния в материалах ядерной энергетики, особенно на этапе аттестации готовых изделий.

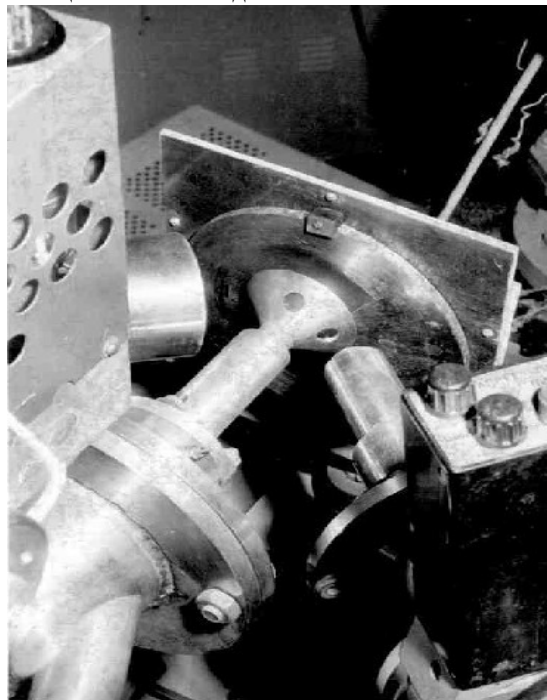


Рис. 2 Анализ распределения гадолиния в одном из темплетов

В связи с повышением требований к качеству конечного продукта (это могут быть трубы, листовые материалы, фольги из легированных сплавов), а также из-за высокой стоимости такого производства возникает потребность в выполнении высокоточного неразрушающего экспрессного анализа концентрации легирующей добавки с одновременным контролем толщины каждого изделия из таких материалов. Хорошо известно, что для элементного анализа вещества достаточно широко используются рентгенометрические методы, а для измерения толщины (или же поверхностной плотности) материалов и изделий часто применяют радиометрию. В настоящее время уже достаточно хорошо отработаны вопросы определения толщины изделий, отработаны методические вопросы, определены метрологические характеристики. Тем не менее, в случаях использования этих методов контроля они применяются по отдельности и осуществляют контроль одного параметра. В ННЦ ХФТИ разработан способ одновременного определения толщины (поверхностной плотности) исследуемых образцов и концентрации легирующего элемента в них [5]. В предложенном способе образцы, помещаемые между радиоактивным источником излучения и блоком детектирования, облучаются рентгеновскими или гамма-квантами с энергией выше К-края поглощения анализируемого элемента и квантами с энергией ниже К-края поглощения легирующего элемента. Детекто-

ром одновременно регистрируется как ХРИ. К-серии элемента, так и ослабленное первичное излучение с энергией ниже К-края поглощения. Концентрация легирующего элемента и толщина (поверхностная плотность) исследуемого образца вычисляются с использованием выражений:

$$c_k \cdot \frac{I}{I_k} \cdot \frac{e^{-\mu^{(1)} \cdot t_k} - e^{-\mu^{(2)} \cdot t_k}}{e^{-\mu^{(1)} \cdot t} - e^{-\mu^{(2)} \cdot t}} ; \quad (1)$$

$$t = t_k + \frac{1}{\mu^{(3)}} \ln \frac{I'_k}{I'} ; \quad (2)$$

$$\rho_{нов.} = \rho_{об.} \cdot t , \quad (3)$$

где c и c_k - концентрация легирующего элемента в исследуемом и контрольном образцах, соответственно; I' и I'_k - интенсивность потока квантов с энергией ниже К-края поглощения после прохождения через исследуемый и контрольный образцы, соответственно; I и I_k - интенсивность потока квантов ХРИ легирующего элемента от исследуемого и контрольного образцов, соответственно; $\rho_{нов.}$ - поверхностная плотность исследуемого образца; $\rho_{об.}$ - объемная плотность исследуемого образца; t и t_k - толщины исследуемого и контрольного образцов, соответственно; $\mu^{(1)}$ - линейный коэффициент поглощения квантов с энергией выше К-края в материале образца; $\mu^{(2)}$ - линейный коэффициент поглощения квантов в материале образца; $\mu^{(3)}$ - линейный коэффициент поглощения для квантов с энергией ниже К-края поглощения в материале образца.

В случае анализа легированных материалов в процессе их производства обычно образцы имеют матрицу с заранее известным составом и объемной плотностью. Вследствие этого, практически неизменны и величины $\mu^{(1)}$, $\mu^{(2)}$, $\mu^{(3)}$ вычисляемые по правилу Брэгга, при этом парциальные коэффициенты поглощения излучения элементами, входящими в состав образца $\mu_i^{(1)}$, $\mu_i^{(2)}$, $\mu_i^{(3)}$ берутся из таблиц [6].

Для реализации этого способа анализа была разработана и создана экспериментальная установка и отработана технология, предназначенная для осуществления контроля толщины ленты, стенок труб и для определения распределения в них гадолиния для ряда материалов, используемых в ядерной энергетике. Установка содержит источник радиоактивного излучения ^{241}Am активностью 12 мкКи; детектор рентгеновского излучения на основе высококачистого германия Ge(Hp) или на основе кремния, легированного литием Si(Li); спектрометрический тракт в линии с ПЭВМ. Источник и детектор находятся по разные стороны от исследуемого образца. Источник излучения, образец, детектор размещаются на одной прямой. Расстояние от источника до фольги выбрано равным 0.7 см. Расстояние от фольги до детектора - 0.5 см, кроме того, между ними установлен свинцовый коллиматор с отверстием диаметром 0.5 см. Механизмы движения в установке позволяют производить перемещение исследуемых объектов с заданной скоростью в горизонтальной плоскости и, в случае анализа труб, вращать его. Регистрируемые спектры рентгеновского излучения в диапазоне 17 кэВ – 60 кэВ обрабатываются на ПЭВМ с выдачей инфор-

мации по двум контролируемым параметрам - толщине изделия и концентрации легирующего элемента. Одновременно определялась равномерность распределения легирующего элемента по объекту.

В частности, на установке контролировались концентрация легирующего элемента - Gd и толщина стальной ленты примерного состава 20 мас.% Cr, 10 мас.% Ni, 3 мас.% Mo, остальное - Fe и Gd до 1% и толщиной порядка 0.05 см. Процесс контроля осуществлялся следующим образом. Вначале при указанных условиях устанавливали контрольный образец и проводили набор спектра. По площади пиков, соответствующих энергиям 26.4 кэВ и суммарной площади пиков 42.99 и 42.30 кэВ (соответствующих линиям $K_{\alpha 1}$ и $K_{\alpha 2}$ характеристического рентгеновского излучения гадолиния) были определены интенсивности I'_k и I_k . Затем устанавливался исследуемый образец. Аналогично определялись для него величины I' и I . По формулам (1-3) вычислялись концентрация гадолиния и величина поверхностной плотности исследуемого образца. Сравнение полученных значений концентрации и толщины с данными, полученными другими способами показало, что они согласуются в пределах погрешностей используемых методов.

Как видно, с помощью разработанного способа и созданной установки возможно контролировать одновременно два параметра - концентрацию легирующего элемента (или элементов) и толщину изделия - ленту, фольгу, стенку трубы. При изменении номенклатуры изделий по макросоставу не требуется каких-либо принципиальных изменений в методе контроля и составе установки.

Таким образом, комплекс аналитического оборудования, включающий описанные установки, позволяет решать широкий круг аналитических задач по анализу гадолиния и других редкоземельных элементов в объектах и изделиях, определять распределение их по объёму, контролировать толщину изделий из труб, фольгу, листовых материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Урсу. *Физика и технология ядерных материалов*. М.: «Энергоатомиздат», 1988, с. 203-206.
2. М. Гоци, Т. Кахпн. *Управление ядерными реакторами*. «Атомиздат», 1960.
3. Б.М. Ма *Материалы ядерных энергетических установок*. М.: «Энергоатомиздат», 1987, с. 246-250.
4. А.А. Щур, В.В. Левенец, А.П. Омельник. Определение профилей концентрации методом характеристического рентгеновского излучения, возбуждаемого протонами // *Заводская лаборатория*, 1992, №11, с. 22-24.
5. А.П. Омельник, В.В. Левенец. *Способ рентгено-радиометрического анализа* // А.с. №1759143. G01N 23/223.
6. B.V. Robouch, A. Cicerchia X-ray mass absorption coefficients and absorption edges for the first 92 elements in range 0.01 to 200 Å of wavelength 62 eV to 1.24 MeV of photon energy // *Comit. Naz. Ener. Nucl.* 1980, vol.55, p.1-99.