

ИССЛЕДОВАНИЕ РАВНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ГАФНИЯ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНИЯ

*В.В. Левенец, А.Ю. Лонин, А.П. Омельник, И.В. Шевченко, А.А. Щур,
П.Н. Вьюгов, Д.В. Коблик*

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
Харьков, Украина
E-mail: levenets@kipt.kharkov.ua*

Представлена методика экспрессного неразрушающего определения содержания гафния в слитках сплавов Zr1%Nb на основе регистрации характеристического рентгеновского излучения, возбуждаемого выведенным в атмосферу пучком протонов, с использованием спектрометра на основе широкополосного пироуглеродного фильтра. Предложенный подход позволяет достичь требуемых пределов обнаружения гафния в цирконии в присутствии мешающих примесей. Показаны возможности анализа пространственного распределения гафния в большемерных объектах с последствиями их последующей установки в активной зоне реактора.

ВВЕДЕНИЕ

Одной из существенных проблем при производстве циркония для использования в атомных реакторах является очистка исходного сырья от примесей, влияющих на стойкость, прочность и долговечность конечных изделий, а также на стабильность нейтронного потока в активной зоне, зависящую, прежде всего, от остаточного содержания гафния.

Усредненное сечение захвата нейтронов гафнием с учетом распространенности стабильных изотопов составляет 115 б, причем 90% этой величины обусловлены вкладом изотопов ^{178}Hf и ^{179}Hf , суммарное содержание которых составляет 40%. Для естественной смеси изотопов циркония среднее сечение захвата нейтронов составляет 0,18 б. Таким образом, если концентрация Hf в цирконии составляет всего 0,2 ат.%, сечение захвата тепловых нейтронов увеличивается более чем вдвое по сравнению с чистым цирконием, что обуславливает высокие требования к контролю остаточного содержания гафния в циркониевых изделиях.

Среди методов, которые возможно использовать для определения гафния в цирконии ядерной чистоты, можно выделить атомно-эмиссионную спектрометрию с индуктивно связанной плазмой, масс-спектрометрию с индуктивно связанной плазмой, нейтроноактивационный анализ, рентгеновские методы с флуоресцентным и ионным возбуждениями. Большинство этих методов оперирует пробами малого объема, нуждается в предварительной пробоподготовке, связанной с разрушением анализируемого объекта, а в случае нейтроноактивационного анализа – образованием радиоактивных материалов. Важным обстоятельством является также возможность контроля распределения гафния в готовых изделиях, в частности, в твэльных трубках, которые непосредственно предполагается использовать в активной зоне. Исходя из указанных требований к анализу, наиболее приемлемым выглядит метод ХРИ, использующий для определения элементного состава возбуждение характеристического рент-

геновского излучения (х.р.и.) атомов материала «внешним» пучком протонов, т.е. пучком, выведенным в атмосферу [1]. Этот метод позволяет проводить неразрушающий анализ элементного состава большемерных объектов, которые затем могут быть использованы по назначению.

Для определения гафния методом ХРИ используют х.р.и. L-серии, наиболее интенсивные линии которого ($L_{\alpha 1}$, $L_{\beta 1}$, и $L_{\gamma 1}$) имеют энергии 7,898; 9,021 и 10,514 кэВ соответственно. Х.р.и. K-серии атомов Hf использовать нецелесообразно, поскольку его сечение возбуждения ниже на 4 порядка величины по сравнению с сечением возбуждения излучения L-серии. В то же время более интенсивное по отношению к L-серии х.р.и. M-серии имеет энергию 1,718 кэВ, и его регистрация в циркониевой матрице затруднена из-за сложных фоновых условий.

В сплаве Zr1%Nb необходимо определять гафний в присутствии примесей меди, никеля, цинка и свинца. Эти элементы имеют линии х.р.и., которые при использовании метода ХРИ создают сложности для регистрации рентгеновских квантов L-серии гафния.

Целью работы было исследование и оптимизация условий регистрации х.р.и. L-серии Hf в веществе сплава Zr1%Nb при использовании в рентгенооптической схеме элемента с волновой дисперсией.

ИССЛЕДУЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ

Цирконий и гафний имеют подобные химические свойства. Поскольку любой из существующих минералов циркония содержит примеси гафния, очистка циркония от него при производстве сплава Zr1%Nb является сложной задачей, требующей тщательного контроля.

В табл. 1 приведено допустимое содержание гафния в сплавах Zr, использующихся в ядерной энергетике, в соответствии с нормативными документами.

Таблица 1
Допустимое содержание гафния, мас.%

Сплав	КТЦ-100	Э-110	Циркалой-2	Циркалой-4
Hf	0,010	0,05	0,010	0,010

Анализ содержания гафния в циркониевых материалах методом ХРИ осложняется двумя обстоятельствами. Во-первых, из-за того что содержание Zr по отношению к Hf в сплаве Zr1%Nb выше на 6 порядков величины, в спектре х.р.и. такого объекта присутствуют гораздо более интенсивные, по сравнению с гафниевыми, пики мультиплетов L- и K-серий циркония. Во-вторых, в веществе сплава присутствуют никель, медь и свинец в количествах, сравнимых с содержанием Hf, а отдельные линии их мультиплетов K- и L-серий имеют величины энергий, близкие к энергиям аналитических линий гафния. На рис. 1 показан в логарифмическом масштабе спектр х.р.и. стандартного образца сплава Zr1%Nb.

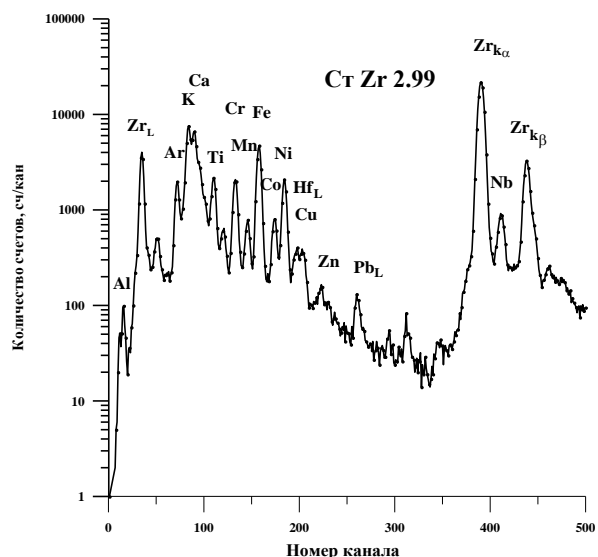


Рис. 1. Спектр х.р.и. стандартного образца сплава Zr1%Nb

Влияние излучения L-серии Zr нейтрализуется использованием поглотителя из алюминиевой фольги толщиной 20 мкм. В то же время ослабить излучение K-серии циркония, никеля, меди и L-серии свинца относительно излучения L-серии гафния подобным образом невозможно.

Сечение возбуждения х.р.и. протонами σ при постоянной энергии протонов E_p экспоненциально убывает с возрастанием порядкового номера элемента Z , а для каждого отдельно взятого элемента монотонно возрастает пропорционально 3...4 степени энергии протонов, т. е. может быть описано формулой

$$\sigma(Z, E_p) \sim \exp(-Z) \cdot E_p^{3...4}.$$

Такой характер зависимости приводит к тому, что, варьируя энергию пучка, не удастся повысить выход х.р.и. гафния по отношению к мешающему излучению примесей.

Как было показано в работе [3], для существенного ослабления линий в спектре х.р.и. с более высокой энергией, чем аналитические, целесообразно использовать пироуглеродный фильтр рентгеновского излучения.

Принцип действия пироуглеродного фильтра определяется условием Вульфа-Брэгга, согласно которому максимумы пропускания рентгеновского излучения возникают под теми углами, для которых отраженные системой атомных плоскостей кристалла волны имеют одинаковые фазы. Это условие реализуется, если разность хода между двумя отраженными от соседних плоскостей волнами кратна целому числу длин, что математически выражается формулой

$$2d \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda,$$

где d – межплоскостное расстояние; θ – угол отражения; n – порядок отражения; λ – длина волны.

Для исследования характеристик пироуглеродного фильтра применительно к пропусканию рентгеновского излучения проведены теоретическое моделирование и экспериментальное изучение его функции пропускания в зависимости от характерных геометрических размеров сборки мишень-фильтр-детектор [3]. Полученные результаты показаны на рис. 2.

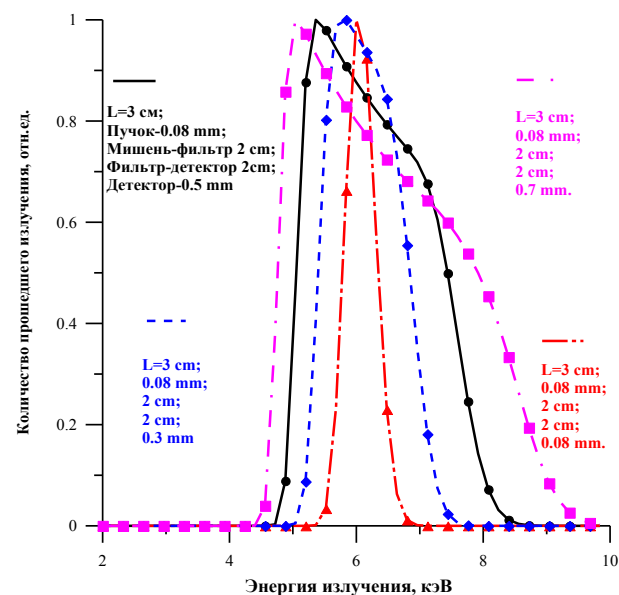


Рис. 2. Зависимости интенсивности пропускания рентгеновского излучения пироуглеродным фильтром от характерных геометрических размеров элементов измерительной схемы

Рассматривалось влияние на форму функции пропускания таких параметров, как размер пучка на мишени; размер чувствительной области детектора, вырезаемой коллиматором; линейные размеры фильтра и расстояния мишень-фильтр, фильтр-детектор.

В рассматриваемом случае при наличии интенсивного излучения никеля и меди целесообразно оптимизировать фильтр для регистрации х.р.и. линии $L_{\beta 1}$ гафния, если помимо этих элементов присутствует излучение от цинка, и

оптимально использовать в качестве аналитической линии излучение $L_{\gamma 1}$ -серии гафния. Если же в спектре излучения исследуемого образца основные помехи регистрации связаны с наличием свинца, для определения гафния фильтр следует оптимизировать для регистрации х.р.и. $L_{\alpha 1}$ -серии гафния.

Спектр х.р.и. образца сплава $Zr1\%Nb$ с фильтром, настроенным на выделение линии $L_{\gamma 1}$, приведен на рис. 3. Видно, что излучение матричных линий К-серии Zr подавлено с коэффициентом $n \cdot 10^3$, и с высокой избирательностью возможно определение содержания Hf.

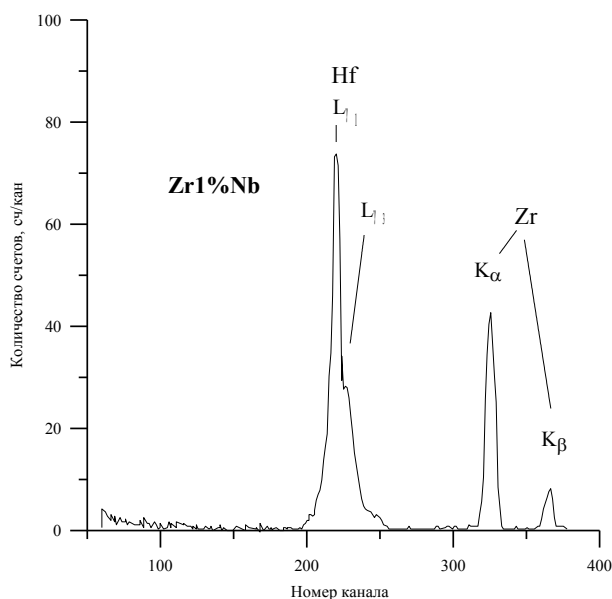


Рис. 3. Спектр х.р.и. образца сплава $Zr1\%Nb$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ

Экспериментальные исследования выполнены на аналитическом ядерно-физическом комплексе «Сокол» ННЦ ХФТИ [2]. Был использован канал выпуска пучка протонов в атмосферу.

На рис. 4 показана схема экспериментальной установки, реализующей вывод пучка в атмосферу и использование в рентгенооптической схеме пироуглеродного фильтра.

Фильтр и Si-pin-детектор были установлены на платформе, оснащенной микрометрическими винтами, позволяющими контролировать осевую симметрию сборки и с высокой точностью изменять расстояния мишень–фильтр, фильтр–детектор. Изменение указанных расстояний позволяло варьировать средний входной угол между направлением квантов х.р.и., попадающих на отражающую поверхность фильтра и выходной угол между квантами, отраженными фильтром и осью детектора. Таким образом, была возможность изменять энергетический диапазон и ширину полосы пропускания фильтра.

Система формирования пучка протонов позволяла получать пучок на мишени с размерами от 200 мкм до 2,5 мм в диаметре. С помощью коллиматоров можно было изменять размеры рабочей области детектора.

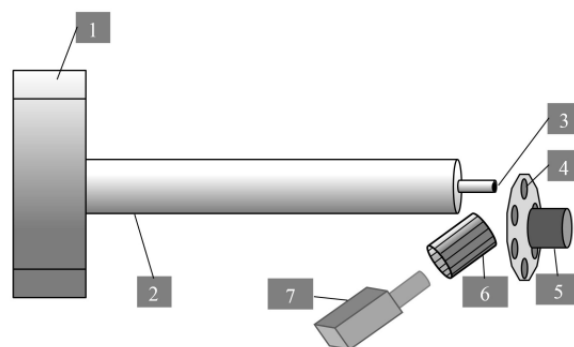


Рис. 4. Схема экспериментальной установки: 1 – распределительный магнит; 2 – ионопровод; 3 – алюминиевая фольга окна вывода пучка в атмосферу; 4 – облучаемая мишень; 5 – устройство передвижения мишеней; 6 – коллиматор с пироуглеродным фильтром; 7 – Si-pin-детектор

Рентгеновский фильтр представлял собой цилиндрическую сборку из плоскопараллельных пластин пироуглеродного графита размером $3 \times 1 \times 36$ мм, вырезанных по отражающей плоскости (002) с мозаичностью порядка $0,5^\circ$ и постоянной решетки $6,619 \text{ \AA}$.

Методическая часть работы, связанная с определением оптимальных условий настройки фильтра на регистрацию наиболее интенсивных линий мультиплета L-серии х.р.и. гафния в присутствии мешающих примесей, описана в [3].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

В рамках отработки методики определения содержания гафния в циркониевых сплавах были найдены пределы обнаружения гафния в циркониевой матрице для серии специально изготовленных калибровочных образцов. Концентрация Hf варьировалась в диапазоне $0,05 \dots 1,5$ мас.%. Определение гафния осуществлялось по наиболее интенсивным линиям мультиплета L-серии. Энергия и ток пучка протонов составляли $1,4 \text{ МэВ}$ и 500 нА соответственно. Заряд протонов на мишени при измерении спектров варьировался от 250 до 900 мкКл в зависимости от интенсивности аналитической линии. Результаты измерений приведены в табл. 2.

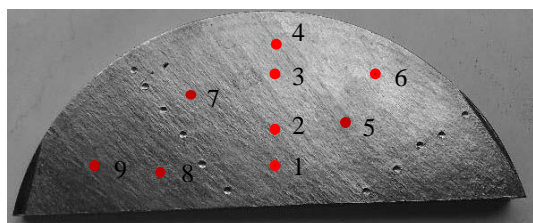
Таблица 2

Пределы обнаружения Hf в Zr, достигнутые при использовании пироуглеродного фильтра

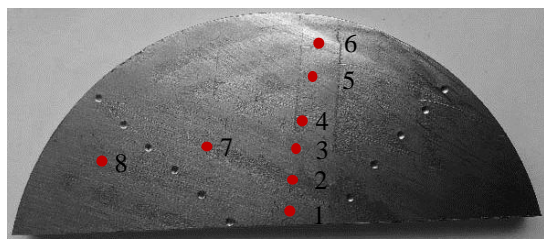
Линия Hf	Угол скольж.	Заряд, мкКл	Предел обнаруж., мас.%
$L_{\alpha 1}$	$13,52^\circ$	250	0,004
$L_{\beta 1} + L_{\beta 2}$	$11,78^\circ$	250	0,002
$L_{\gamma 1}$	$10,12^\circ$	900	0,01

Разработанная методика была использована для определения содержания и равномерности распределения гафния в сплаве $Zr1\%Nb$. Исследовались образцы слитков цилиндрической формы, полученные электронно-лучевым переплавом и отличающиеся способом перемешивания материала

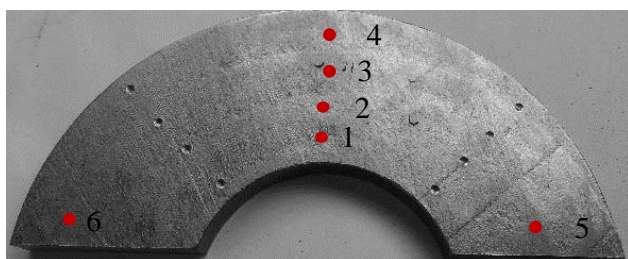
для достижения равномерности распределения примесей. Изображения образцов слитков показаны на рис. 5.



Образец №1. Электронно-лучевой переплав с электромагнитным перемешиванием (ЭП)



Образец №2. Электронно-лучевой переплав без ЭП



Образец №3. Электронно-лучевой переплав с центробежным литьем (ЦЛ)

Рис. 5. Слитки сплава Zr1%Nb.

Красные точки – места попадания пучка протонов

Образцы №1 и 2 представляли собой фрагменты цилиндра с поперечной проекцией в виде усеченного круга, а образец №3 – часть кольца. Длина хорды для образцов №1 и 2 составляла 148 мм, высота перпендикуляра, восстановленного от середины хорды к окружности, 60 мм. Для образца №3 длина большой и малой хорд составляла 143 и 60 мм соответственно, а ширина кольца – 60 мм. Толщина образца №3 была постоянной и составляла 9 мм. Толщины слитков образцов №1 и 2 изменялись в пределах 7...10 и 3...10 мм. Анализируемые поверхности образцов №1 и 2 представляли собой наклонные срезы, выполненные под углами $\sim 3^\circ$ и $\sim 7^\circ$ к горизонтальной плоскости соответственно. Таким образом, данные о содержании гафния, полученные при сканировании поверхности образцов №1 и 2, дают представление о его распределении не только в радиальном направлении, но и по глубине образца. Кроме трех слитков исследовалась также твэльская трубка отечественного производства из сплава Zr1%Nb. Результаты определения содержания Hf в выделенных точках приведены в табл. 3

Таблица 3

Содержание гафния на поверхности слитков из сплава Zr1%Nb

Точка	Номер образца		
	№1 с ЭП	№2 без ЭП	№3 с ЦЛ
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. 6 показано распределение гафния в радиальном направлении от центра слитка к его границе.

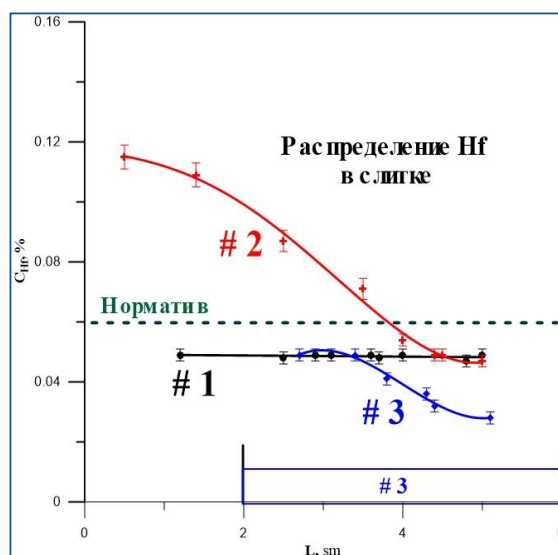


Рис. 6. Распределение гафния в исследованных слитках сплавов Zr1%Nb. По оси абсцисс – расстояние в радиальном направлении от центра к краю слитка: 1 – с ЭП; 2 – без ЭП; 3 – с ЦЛ

Так, результаты проделанных исследований свидетельствуют о том, что из трех сравниваемых технологических процессов наибольшая равномерность в распределении гафния в слитке достигается при электронно-лучевой плавке с ЭП, а наибольшие осцилляции в содержании гафния в радиальном направлении характерны для слитка, полученного без перемешивания. При электронно-лучевой плавке с ЦЛ имеется тенденция к уменьшению содержания гафния от центра цилиндра к его краю, крайние значения отличаются более чем в 1,5 раза, но при этом во всем объеме цилиндра содержание гафния не превышает нормативных значений.

Полученные данные указывают на необходимость достижения большей равномерности распределения примесей при проведении электронно-лучевой плавки либо в случае переплава без перемешивания и использования для производства изделий материала из той части слитка, в которой содержание гафния соответствует установленным нормам.

Аналогичные исследования были выполнены для части твэльной трубки украинского производства из сплава Zr1%Nb длиной 750 мм, диаметром 9 мм. Было измерено содержание гафния в центральной части трубки и у краев. Полученные величины изменяются в диапазоне 0,029...0,038 мас.%, т. е. до 30%.

Как описано выше, применение разработанной аналитической методики к определению содержания гафния в циркониевых изделиях показало, что в ряде случаев имеет место существенная неоднородность его распределения в матрице, достигающая десятков процентов, в отдельных случаях имеется двукратное различие между крайними значениями (см. табл. 3, 3-й столбец).

Цирконий в ядерных реакторах преимущественно используется в оболочках твэлов и тепловыделяющих сборок. Неравномерность распределения гафния может вызывать, в силу высокого сечения захвата нейтронов ядрами изотопов ^{178}Hf , неравномерность нейтронного потока. В связи с этим возможен перегрев отдельных участков твэлов с последующей деформацией и утратой прочностных характеристик.

Непостоянство плотности потока нейтронов может приводить к ухудшению параметров функционирования реактора с точки зрения энерговыделения. В работе [4] приведена оценка влияния изменения содержания гафния в оболочке твэла на выгорание урана. Указано, что при уменьшении содержания гафния от 0,01 до 0,005 мас.% выгорание топлива увеличивается на 3%. Если соотнести эту оценку с обнаруженным авторами данной работы разбросом в содержании гафния в различных местах слитков и твэльной трубки, можно ожидать существенного (до 10%) различия в величине выгорания топлива в различных таблетках, упакованных в одну оболочку.

Исходя из изложенного, от общего интегрального определения содержания гафния в сплаве циркония, из которого изготавливаются изделия для активной зоны реактора, целесообразно перейти к анализу пространственного распределения гафния в этих изделиях. Как было отмечено выше, подобный анализ с последующей эксплуатацией исследованных изделий возможен лишь при использовании метода ХРИ на «внешнем» пучке.

ВЫВОДЫ

В настоящей работе представлена методика, позволяющая снизить пределы обнаружения гафния в циркониевой матрице в присутствии мешающих примесей – никеля, меди, цинка, свинца. Методика основана на измерении х.р.и. атомов возбуждаемого ускоренными протонами с применением в составе рентгенооптической схемы пироуглеродного фильтра. Разработанный подход позволяет использовать для определения гафния отдельные линии: L_{α} , L_{β} и L_{γ} из мультиплета х.р.и. L-серии Hf. Для каждой из этих линий возможен анализ содержания гафния в циркониевых сплавах на уровне, соответствующем требованиям государственного стандарта. Использование выведенного в атмосферу пучка протонов позволяет осуществлять анализ распределения гафния в различных точках длинномерных образцов – слитков, твэльных трубок и т. п.

Разработанная методика позволяет осуществлять неразрушающий контроль содержания Hf в циркониевых сплавах на разных стадиях технологического процесса – при переплавах, прокате, сварке и т. п., а также в готовых изделиях с возможностью их последующего использования по назначению.

Исследовано распределение гафния в слитках из сплава Zr1%Nb, полученных с использованием различных технологий переплава. Показано, что предложенный метод анализа позволяет оценить преимущества и недостатки используемых технологий получения циркониевых сплавов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. D.V. Koblik, V.V. Levenets, O.P. Omelnik, A.O. Shchur, B.V. Borts, I.V. Korotkova, V.I. Tkachenko. Study uniform distribution of elements in the oxide dispersive strengthened steel // *East Eur. J. Phys.* 2015, v. 2, N 1, p. 53-59.
2. В.Н. Бондаренко, Л.С. Глазунов, А.В. Гончаров 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.
3. В.В. Левенец, А.П. Омельник, А.А. Щур, Е.А. Чернов. Использование рентгеновского фильтра из пиролитического графита при определении железа в тетрафториде циркония // *Вісник ХНУ*. 2007, №777, в. 2(34), с. 84-88.
4. В.М. Ажажа, В.С. Вахрушева, М.Л. Коцарь, В.С. Красноруцкий, С.В. Ладохин, В.И. Лапшин, К.А. Линдт, А.П. Мухачев, И.М. Неклюдов, И.А. Петельгузов, М.П. Уманец, А.П. Чернов, В.Н. Шишкин. Кальциетермический цирконий для атомной энергетики Украины // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»* (81). 2002, №3, с. 74-82.

Статья поступила в редакцию 13.02.2018 г.

ДОСЛІДЖЕННЯ РІВНОМІРНОСТІ РОЗПОДІЛУ ГАФНІЮ ПРИ ОДЕРЖАННІ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ ЦИРКОНІЮ

*В.В. Левенець, О.Ю. Лонін, О.П. Омельник, І.В. Шевченко, А.О. Щур,
П.М. В'югов, Д.В. Коблик*

Представлено методику швидкого неруйнівного визначення вмісту гафнію в зливках сплавів Zr1%Nb на основі реєстрації характеристичного рентгенівського випромінювання, збуджуваного виведеним в атмосферу пучком протонів, з використанням спектрометра на основі широкополосного піровуглецевого фільтра. Запропонований підхід дозволяє досягти необхідних границь визначення гафнію в цирконії в присутності домішок, що заважають. Показано можливості аналізу просторового розподілу гафнію у вилицьких об'єктах з наслідками їх подальшої установки в активній зоні реактора.

THE STUDYING OF THE UNIFORMITY OF DISTRIBUTION OF HAFNIUM AT THE PRODUCTION OF ALLOYS ON THE BASE OF ZIRCONIUM

*V.V. Levenets, A.Yu. Lonin, A.P. Omelnik, I.V. Shevchenko, A.O. Shchur,
P.N. Vyugov, D.V. Koblik*

The method is presented of express non-destructive determination of the content of hafnium in the samples of alloys Zr1%Nb using PIXE with internal protons beam and spectrometer based on a broadband pyrolytic graphite filter. The proposed approach achieves the required limits for the detecting of hafnium in zirconium in the presence of interfering impurities. The possibility of the analysis of the spatial distribution of hafnium in large-scale objects with the possibility of their subsequent installation in the active zone of the reactor is shown.