

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА W-Re-СПЛАВОВ ПО ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОМУ РЕНТГЕНОВСКОМУ ИЗЛУЧЕНИЮ К-ОБОЛОЧКИ АТОМОВ И γ -ИЗЛУЧЕНИЮ ИЗ ЯДЕРНЫХ РЕАКЦИЙ

*В.В. Левенец, А.А. Щур, А.П. Омельник, В.А. Запорожченко, Б.М. Широков
Институт физики твердого тела материаловедения и технологий ННЦ ХФТИ
г. Харьков, Украина, E-mail: Levenets@kipt.kharkov.ua, тел.0572-404-222*

Для определения содержания основных компонентов сплава на основе вольфрама, рения и фтора, присутствующего в виде примеси, была разработана методика, использующая возбуждаемое протонами характеристическое рентгеновское излучение (х.р.и.) К-серии и мгновенное γ -излучение из ядерных реакций, вызываемых протонами. Погрешность определения концентраций анализируемых элементов составила: 15...4 отн. % для F, при концентрациях 0.0001...0.01 мас. %; 0.5...0.3 отн. % для W, при концентрациях 70...99.99 мас. %; 15...2 % отн. для Re, при концентрациях 0.1...30 мас. %. Приведен способ определения концентраций, позволяющий повысить точность анализа, избавиться от погрешности, вносимой нестабильностью тока пучка.

Исследуемые сплавы были получены осаждением газозафазным методом при совместном водородном восстановлении фторидов вольфрама и рения. Газозафазный метод – это метод атомной кристаллизации, поэтому существенный научный и практический интерес представляет однородность распределения компонентов в веществе сплава. В то же время скорость диффузии рения в вольфраме очень мала. В интервале температур 1800...2400°C она изменяется от 10^{-14} до 10^{-12} см²с⁻¹. Для получения однородных по составу сплавов вольфрама с 5 мас. % рения спекание смеси порошков со средними размерами частиц ~6 мкм требуется не менее 600 ч при температуре 2100°C. Поэтому необходимо разрабатывать более экономичные методы получения бинарных сплавов на основе вольфрама и рения. Решение этой задачи требует соответствующего аналитического сопровождения. Данная работа посвящена созданию методики анализа вольфрам-рениевых сплавов на содержание основных компонентов по характеристическому рентгеновскому излучению (ХРИ) К-серии, а также фтора, в концентрации 10^{-4} - 10^{-3} мас. % по мгновенному гамма-излучению из ядерных реакций (МГИЯР), возбуждаемых протонами с энергией 3.0 МэВ.

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ W И RE

Обычно элементы с порядковыми номерами свыше 50 при анализе методом ХРИ определяют по характеристическому рентгеновскому излучению (х.р.и.) L-серии, поскольку выход излучения К-серии при фиксированной энергии протонов на 2-3 порядка ниже. Однако при анализе образцов сплавов вольфрама с рением анализируемый объект содержит элементы с близкими значениями порядковых номеров, и возникают сложности с разделением близких по энергии пиков L-серии в рентгеновском спектре. Даже использование современного программного обеспечения не позволяет качественно разделить серии вольфрама и рения. При анализе по

рентгеновскому излучению К-серии этой проблемы не существует. Кроме того, заметно увеличивается эффективная толщина анализируемого слоя, так как более мягкое излучение L-серии существенно поглощается в объеме образца.

Измерения были выполнены на электростатическом ускорителе ЭСУ-4.5 ННЦ ХФТИ. Для проведения анализа использовалась установка «Элеан», описанная в работе [1]. При определении оптимального режима проведения измерений было установлено, что анализ целесообразно проводить при токе пучка протонов 100...200 нА и энергиях 2.5...3.0 МэВ. При таких энергиях протонов толщина анализируемого слоя составляла 14...18 мкм. Заряд протонов, упавших на мишень за время облучения, измерялся с помощью цилиндра Фарадея. Для подавления низкоэнергетического фона и интенсивного х.р.и. L-серии вольфрама и рения, создающих помехи работе спектрометрического тракта, перед детектором устанавливался фильтр из тантала в виде фольги толщиной 60 мкм. Во время измерений загрузка спектрометрического тракта не превышала 200 имп/с, что позволило не вносить поправок на "мертвое время". Х.р.и. регистрировалось полупроводниковым Ge(Hp)-детектором. После усиления и преобразования сигнала в многоканальном амплитудном анализаторе формировались спектры рентгеновского излучения. Типичный вид спектра рентгеновского излучения показан на рис.1. Как видно из рисунка, наиболее интенсивная из линий К α -серии вольфрама - К α_1 полностью налагается на К α_2 -линию рения. Поэтому для определения концентрации вольфрама использовалась линия х.р.и. К α_2 с энергией 57.97 кэВ, а рений определялся по линии К α_1 с энергией 61.13 кэВ.

2. АНАЛИЗ ФТОРА

Для анализа состава вещества методом ХРИ применяют протоны с энергией 1.0...3.0 МэВ. При использовании протонов с энергией в этом диапазоне, для определения фтора могут быть использованы γ -

кванты с энергиями 6.13, 6.92 и 7.12 МэВ, образующиеся в реакции $^{19}\text{F}(\text{p},\alpha\gamma)^{16}\text{O}$, и γ -кванты с энергиями 110, 197 и 1236 кэВ из реакции $^{19}\text{F}(\text{p},\text{p}'\gamma)^{19}\text{F}$. Сечение реакции $^{19}\text{F}(\text{p},\alpha\gamma)^{16}\text{O}$ в диапазоне энергий протонов 0.8...1.4 МэВ имеет три узких, сильно выраженных резонанса при $E_p=0.873$ МэВ, $E_p=1.347$ МэВ и $E_p=1.374$ МэВ и относительно плавно изменяется при энергиях протонов выше 2.0 МэВ [2]. Такой характер зависимости сечения от энергии позволяет осуществлять измерение профиля концентрации фтора по глубине исследуемого образца или определять концентрацию фтора в тонких поверхностных слоях. При использовании протонов с энергией 873 кэВ 80 % γ -квантов, порождаемых в реакции $^{19}\text{F}(\text{p},\alpha\gamma)^{16}\text{O}$, испускается из слоя вольфрама толщиной 0.03 мкм.

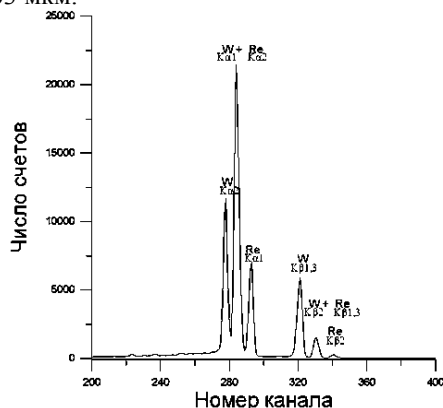


Рис. 1. Спектр рентгеновского излучения W-Re образца

При используемых энергиях протонов из-за отсутствия интерферирующих линий γ -излучения фтор может быть определен по этой реакции с высокой точностью даже при низких концентрациях. При определении фтора по реакции $^{19}\text{F}(\text{p},\text{p}'\gamma)^{19}\text{F}$ привлекательной является возможность использования низкоэнергетичных γ -квантов с энергиями 110 и 197 кэВ. Интенсивные линии низкоэнергетичного γ -излучения, испускаемые при облучении ядра атома фтора протонами с энергиями в диапазоне 1...3.5 МэВ, могут регистрироваться детектором из высококчистого германия в одном спектре с аналитическими линиями рентгеновского излучения К-серии вольфрама и рения. Это позволяет использовать при анализе данного типа объектов один спектрометрический канал, что приводит к упрощению процедуры получения аналитической информации и повышению точности анализа. Последнее обстоятельство определило выбор для определения фтора линий γ -излучения с энергиями 110 и 197 кэВ из реакции $^{19}\text{F}(\text{p},\text{p}'\gamma)^{19}\text{F}$. На рис. 2 приведена вторая часть спектра образца вольфрам-рениевого сплава, содержащая γ -линии.

Линия γ -излучения фтора с энергией 110 кэВ имеет большую интенсивность, чем линия 197 кэВ, но интерферирует с линией вольфрама при энергии 111 кэВ из реакции $^{184}\text{W}(\text{p},\text{p}'\gamma)^{184}\text{W}$. Напротив, менее интенсивная линия с энергией 197 кэВ в спектре γ -излучения W-Re матрицы находится в благоприятных условиях – она находится на гладком фоне без

близко расположенных пиков. Обе линии могут быть использованы для определения концентраций фтора вплоть до 10^{-4} мас. %.

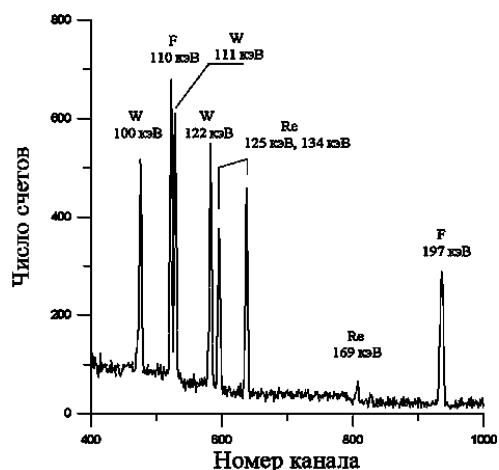


Рис. 2. Спектр γ -излучения образца W-Re-сплава

3. ВЫЧИСЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ ЭЛЕМЕНТОВ

При условии равномерного распределения анализируемого элемента по глубине образца выход рентгеновских или γ -квантов, испущенных из толстой мишени в расчете на один упавший протон с энергией E_p , определяется формулой:

$$Y(E_p) = c * K \int_0^{E_p} \frac{\sigma(E) * e^{-\mu * x(E)}}{S(E)} dE, \quad (1)$$

– где c – концентрация атомов искомого элемента в веществе мишени; K – коэффициент, учитывающий эффективность и телесный угол детектора; $x(E)$ – толщина слоя вещества мишени, в котором происходит ослабление излучения определяемого элемента; $\sigma(E)$ – сечение возбуждения х.р.и. или образования γ -квантов протонами с энергией E . $S(E)$ – тормозные потери протонов в веществе мишени, μ – коэффициент поглощения рентгеновского или γ -излучения, вычисляемый по правилу Брегга. При заметном отличии в составах исследуемого образца и образца сравнения или определении концентрации методом фундаментальных параметров необходимо вычислять интеграл в формуле (1). Однако при анализе W-Re-сплавов отличие в коэффициентах поглощения х.р.и. и тормозных способностях для основных компонентов сплавов невелико, и концентрация определяемых элементов может быть определена методом внешнего стандарта – сравнением интенсивностей счета в образце сравнения и анализируемом объекте:

$$c_x = c_{ст} \frac{Y_x}{Y_{ст}}, \quad (2)$$

– где c_x , $c_{ст}$ – концентрация искомого элемента в анализируемом и в стандартном образцах соответственно; Y_x , $Y_{ст}$ – интенсивность счета в пике х.р.и.

или γ -излучения для искомого элемента в анализируемом и в стандартном образцах.

Разработанная методика предназначена для анализа объектов, в которых содержание вольфрама изменялось от 70 до 100 мас. %, а содержание рения соответственно – от 0.1 до 30 мас. %. Как показывают оценки, выполненные с использованием данных из работ [3,4], различия в коэффициентах поглощения для х.р.и. К-серии рения и вольфрама и тормозных потерях протонов для матриц с граничными значениями концентраций при использовании протонов с энергией 3.0 МэВ незначительны. Учет этих отличий приводит к поправкам в величинах выходов х.р.и. менее чем на 0.3 %. Для более жесткого, по сравнению с рентгеновским излучением вольфрама и рения, γ -излучения фтора поглощение в объеме исследуемой пробы не существенно. Погрешность, возникающая при определении концентраций по формуле (2), когда пренебрегают отличием численного значения интеграла в выражении (1) для пробы и образца сравнения, не превышает статистической точности выделения пика.

После вычисления суммы счетов и определения концентраций методом внешнего стандарта по формуле (2) было установлено, что основную погрешность в определении концентраций вносит разброс значений числа счетов для серии последовательных измерений одного и того же объекта. Этот разброс связан в основном с погрешностью в измерении заряда протонов, упавших на мишень. Для повышения точности определения концентраций элементов в анализируемых пробах был использован метод вычисления, предложенный в работе [5]. Как показано авторами, в случае, когда сумма концентраций определяемых элементов в пробе и образце сравнения составляет 100%, а различие в составе матриц не оказывает существенного влияния на интенсивность аналитических линий, концентрация каждого из них может быть определена по формуле:

$$C_i = \frac{Y_i}{\sum_{j=1}^n Y_j \frac{Y_i^{ст} C_j^{ст}}{Y_j^{ст} C_i^{ст}}}, \quad (3)$$

-где c_i -концентрация i -го определяемого элемента в анализируемой пробе; Y_i, Y_j - выход х.р.и. или γ -излучения соответственно i -го и j -го элемента из анализируемого объекта. Аналогичные символы с верхним индексом «ст» означают соответствующие величины для стандартного образца. При таком способе вычисления концентраций устраняется погрешность, привносимая неточным измерением заряда, поскольку для расчетов используются отношения выходов, зависящие лишь от статистической точности вычисления пика. Погрешность вычисления концентраций определяемых элементов составила: для фтора 15...4 отн. % при концентрациях 0.0001... 0.01 мас. %; для вольфрама - 0.5...0.3 отн. %, при концентрациях 70 ... 99.99 мас. %; для рения – 15...2 отн.%, при концентрациях 0.1...30 мас. % .

На основании представленных в работе результатов можно сделать вывод о целесообразности использования характеристического рентгеновского излучения К-серии для определения тяжелых элементов. Разработанная методика анализа может быть использована с большим эффектом при исследовании объектов, включающих тяжелые элементы с близкими значениями атомных номеров, либо таких, в которых анализ по L-серии затруднен из-за наличия мешающих интенсивных линий К-серии.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.Н. Дедик, О.И. Ехичев, В.В. Левенец и др. // Вопросы атомной науки и техники. Серия «Общая и ядерная физика». 1981, вып.2(16), с. 48-50.
2. I.Golichoff, M. Loeuillet, Ch. Engelmann // Journal of Radioanalytical Chem. 1972, v.12, p.233-250.
3. B.V. Robouch, A. Cicerchia // Comit. Naz. Ener. Nucl. 1980, v.55. p.1-99.
4. J.F. Janni. // At. Data Nucl. Data Tables. 1982, v.27, p. 1-1995.
5. О.И.Ехичев, В.В.Левенец, Н.Ф. Северин. /А.С. 1137889 СССР G01 N 23/223 Способ ядерно-физического метода анализа элементного состава вещества 1983.