

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ICP-MS С ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИЕЙ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ В ЦИРКОНИЙ-НИОБИЕВЫХ СПЛАВАХ ПРИ ДЕФОРМАЦИИ И ОБЛУЧЕНИИ

С.А. Ванжа, Г.В. Зима, В.А. Мац

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
Харьков, Украина*

E-mail: winter@kipt.kharkov.ua

Показаны возможности метода ICP-MS для проведения структурных исследований на атомарном уровне на примере цирконий-ниобиевых сплавов Э110 и Э125 с помощью масс-спектрометра высокого разрешения с ионизацией в индуктивно-связанной плазме ELEMENT2, позволяющего оперативно проводить диагностику примесных атомов и их миграцию с большой точностью. Применение ICP-MS-метода позволило установить перераспределение ниобия в наноструктурированных циркониевых сплавах Э110 и Э125 под влиянием облучения электронами.

ВВЕДЕНИЕ

Масс-спектрометрия с ионизацией в индуктивно-связанной плазме (ICP-MS) на сегодняшний день один из наиболее мощных методов анализа вещества благодаря высокой чувствительности, точности и экспрессности измерений [1]. В настоящее время для рутинного элементного и изотопного анализов элементов периодической системы от Li до U применяется масс-спектрометр высокого разрешения с ионизацией в индуктивно-связанной плазме ELEMENT2 (далее – масс-спектрометр ELEMENT2). Применение системы лазерной абляции при работе с твердыми телами (испарение небольшой части поверхности образца под воздействием лазерного излучения в состоянии плазмы и смешивание её с пробоподающим газом) позволяет проводить послойный анализ твердых тел с концентрацией исследуемых элементов от 100% до 1 ppb (10^{-7} %). В случае жидких образцов прибор ещё более чувствителен к концентрации элементов от 1 ppm (10^{-4} %) до 1 ppq (10^{-13} %).

Характеристики конструкционных деталей тепловыделяющих элементов (ТВЭлов) жестко регламентированы. Основные требования – надлежащие прочностные характеристики, а также высокая коррозионная и радиационная стойкости. Для изготовления конструкционных деталей ТВЭлов энергетических реакторов типа ВВЭР широко применяются промышленные сплавы циркония Э110 и Э125, содержащие 1 и 2,5% ниобия соответственно. Данный выбор обусловлен свойствами, приобретаемыми циркониевыми сплавами при легировании ниобием [2, 3].

Сплавы Э110 и Э125 являются двухфазными и содержат наряду с основной α -фазой циркония включения β -Nb-фазы. Известно, что формирование регулярных структур снижает радиационное влияние на физико-механические свойства [4, 5]. Структурно-чувствительные, в частности, прочностные свойства существенно зависят не только от дефектного состояния Zr-Nb-сплавов, но и от распределения ниобия в циркониевой матрице,

которое можно оценить с помощью ICP-MS. Следует подчеркнуть, что метод ICP-MS с лазерной абляцией позволяет провести послойный анализ исследуемой поверхности, что невозможно при использовании рентгеновских методов.

Цель настоящей работы – показать возможности использования масс-спектрометра ELEMENT2 для обнаружения и анализа перераспределения ниобия в различных состояниях циркониевых сплавов Э110 и Э125: литом (исходном); наноструктурированном состоянии, полученном методом интенсивной пластической деформации (наноструктурированные сплавы); после облучения электронами наноструктурированных сплавов Э110 и Э125.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Образцы циркониевого сплава Э110, содержащего 1% Nb, были изготовлены из отливки, полученной на основе циркония электронно-лучевой плавки. Наноструктурное состояние в сплаве Э110 было сформировано холодной (300 К) прокаткой на степень $\epsilon = 3,9$. Образцы циркониевого сплава Э125, содержащего 2,5% Nb, были вырезаны из стенки канальной трубы промышленного производства. Наноструктурное состояние в сплаве Э125 было сформировано глубокой вытяжкой, т. е. деформацией по схеме нагружения, сходной с прокаткой. Образцы в исходном и деформированном состояниях облучались пучком электронов со средним током 450 мкА и энергией 10 МэВ. Экспозиционная доза составляла $\sim 10^{18}$ электр./см². Температура мишени во время облучения не превышала 76 °С.

Измерение концентрации ниобия проводилось с помощью масс-спектрометра ELEMENT2. Для пробоотбора использовалась система лазерной абляции NWR213. Основные параметры масс-спектрометра и лазерной системы приведены в таблице.

Ионная оптика (рис. 1) фокусирует ионы из плазменного интерфейса на входную щель анализатора с двойной фокусировкой. Ионная

оптика обеспечивает низкий уровень фона, высочайшую чувствительность и минимальную дискриминацию по массам при максимальной стабильности. Магнитное поле распределяет ионы в соответствии с их массами и энергией. После прохождения магнитного поля ионы входят в электростатический анализатор для их энергетической селекции. Комбинация магнитного и электростатического полей обеспечивает двойную фокусировку и высокую разрешающую способность масс-спектрометра ELEMENT2.

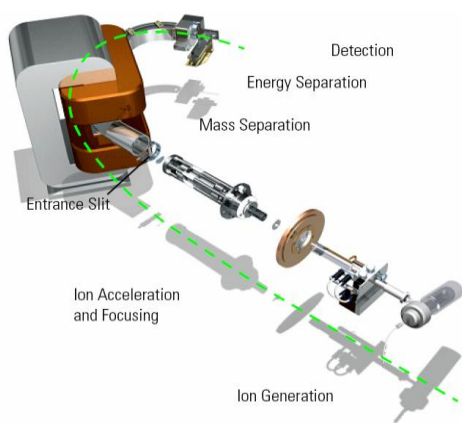


Рис. 1. Принципиальная схема ионной оптики масс-спектрометра ELEMENT2

Масс-спектрометр ELEMENT2 снабжен дискретной диодной системой детектирования. Вторично-электронный умножитель, используемый в масс-спектрометре ELEMENT2, снабжен конвертирующим диодом под потенциалом -8 кВ, обеспечивающим равномерное распределение коэффициента усиления по диапазону масс. Детектор обладает линейным откликом для концентраций, отличающихся по величине на более чем 9 порядков. Следовательно, количественный анализ следовых элементов и матрицы может быть сделан за одно измерение.

Образцы сплавов Э110 и Э125 во всех исследуемых состояниях помещали в камеру абляции без предварительной обработки поверхности. Глубина анализа в настоящей работе составила 2,5 мкм. В качестве пробоподающего газа при абляции использовали гелий, который перед попаданием в плазму смешивался с аргоном в соотношении 1He+2Ar. При анализе образцов проводились измерения интенсивности пика изотопа ниобия-93, поскольку природная распространенность данного изотопа составляет 100%. Перед началом каждого измерения определялось фоновое значение содержания ниобия-93 в системе ввода масс-спектрометра ELEMENT2; фоновая интенсивность сигнала на три порядка ниже интенсивности сигнала образца. Во всех измерениях параметры лазерной системы оставались постоянными. Время измерения в каждой точке составляло 90 с. После измерения каждого образца система ввода масс-спектрометра ELEMENT2 продувалась гелием в течение 300 с для уменьшения концентрации ниобия в ней.

Параметры масс-спектрометра ELEMENT2	
Мощность генератора	1100 Вт
Отраженная мощность	10 Вт
Рабочий газ ИСП	Ar
Охлаждающий поток аргона	16 л/мин
Плазмообразующий поток аргона	0,9 л/мин
Пробоподающий поток газа (смесь Ar + He)	0,9 + 0,45 л/мин
Разрешение (M/ΔM)	2500
Режим детектирования	Аналоговое и цифровое
Параметры лазерной системы	
Длина волны лазера	213 нм
Пробоподающий газ	He
Поток пробоподающего газа	450 мл/мин
Плотность мощности лазера	$7 \cdot 10^7$ Вт/см ²
Частота импульсов	10 Гц
Длительность импульса	3...5 нс
Диаметр лазерного пучка	80 мкм

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Широкое применение металлов и сплавов со сверхмелким зерном в новых технологиях обусловлено рядом необходимых эксплуатационных свойств. Поэтому актуальным представляется исследование процессов структурных перестроек в наномасштабных (с размером зерна 10...100 нм) системах. Масс-спектрометр ELEMENT2 даёт возможность провести подобные исследования без выполнения трудоёмкой и продолжительной процедуры пробоподготовки.

В работах [5-7] показано влияние облучения электронами на наноструктурное состояние Zr и циркониевых сплавов Э110 и Э125, а также на изменение их механических характеристик. В продолжение указанных исследований в данной работе проведен анализ механизмов формирования наноструктуры в условиях холодной прокатки, а также эволюции такой структуры в процессе облучения.

Способ интенсивного пластического деформирования на большие степени позволяет создать нанозернистую структуру. По данным структурных исследований, после прокатки на степень $\epsilon = 3,9$ средний размер нанозерен d и ОКР для сплава Э110 составляет 61 и 55 нм, а для сплава Э125 – 92 и 41 нм. После облучения эти значения уменьшились до 58 и 47 нм для сплава Э110 и 78 и 40 нм для сплава Э125. Исходя из представленных данных, степень однородности наноструктуры сплава Э110 выше, чем сплава Э125.

Применение масс-спектрометра высокого разрешения с ионизацией в индуктивно-связанной плазме ELEMENT2 позволило определить концентрацию ниобия на различных расстояниях от поверхности образца при послойном испарении лазером материала.

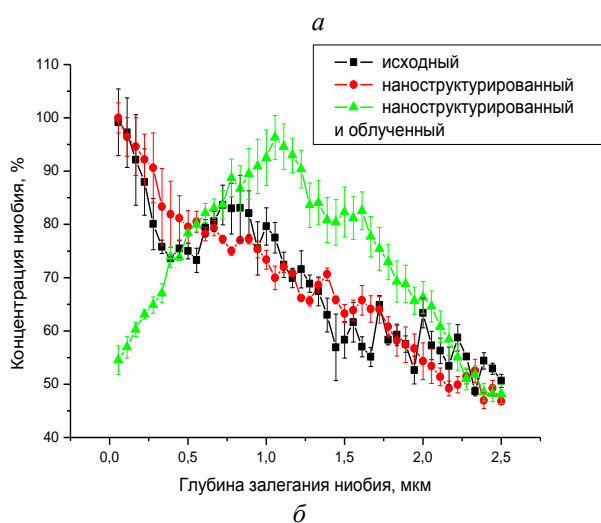
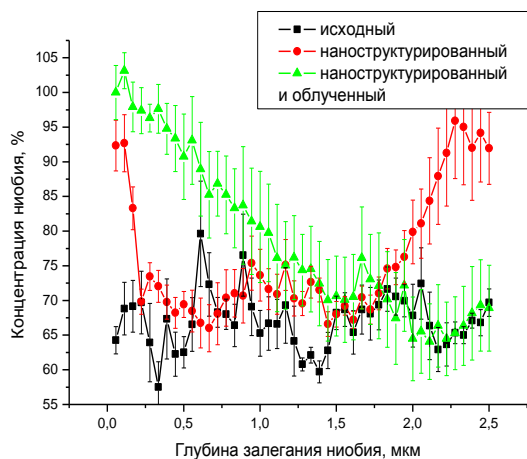


Рис. 2. Относительные значения концентраций ниобия в зависимости от глубины залегания в циркониевых сплавах в исходном (■) и наноструктурированном (●) состояниях и после облучения электронами наноструктурированного циркония (▲): а – сплав Э110; б – сплав Э125

На рис. 2 показаны зависимости относительных концентраций ниобия по глубине залегания от поверхности образцов исследуемых сплавов в различных состояниях. Значение, обозначенное как максимальная концентрация ниобия (100%), соответствует максимальному отклику детектора масс-спектрометра ELEMENT2 на входящий поток ионов ниобия. Таким образом, кривые отражают качественный характер распределения. Отметим, что абляция осуществляется дискретно со средним шагом сканирования 60 нм, сопоставимым со средним размером нанозерен. Размытие по концентрациям при каждом измерении, вероятно, связано с неоднородностью потока в течение достаточно продолжительной экспозиции абляции.

Исходя из характера представленных на рис. 2 кривых, можно заключить, что распределение ниобия обусловлено состоянием кристаллической решетки твердых растворов при деформировании и облучении. Для циркониевого сплава Э110 (см. рис. 2,а) исходное (литое) состояние отличается относительно равномерным распределением ниобия по глубине залегания. Прокатка на большую степень

приводит к скоплению ниобия в приповерхностных слоях и на глубинах 2...2,5 мкм. Можно предположить, что скопление ниобия в приповерхностных слоях объясняется высоким уровнем напряжений I рода – решетка в поверхностных слоях проката находится в растянутом состоянии, и в эту область диффузионным путем устремляются примесные атомы.

По характеру кривых распределения Nb для сплава Э125 (см. рис. 2,б) также можно сделать вывод о перераспределении примесных атомов у поверхностных слоёв сплава при деформированном облученном состоянии. Вероятно, интенсификация диффузионных процессов при облучении вызывает активное перераспределение атомов ниобия.

На рис. 2 наблюдаются максимальные значения концентрации ниобия, близкие к 100% в облученных наноструктурированных образцах: в сплаве Э110 у поверхности и на глубине 2,25 мкм (см. рис. 2,а), в сплаве Э125 – на глубине 1,0 мкм. Указанные максимумы, возможно, обусловлены кластеризацией атомов ниобия. Местами обогащения ниобием, скорее всего, служат тройные стыки нанозерен.

ВЫВОДЫ

С помощью метода ICP-MS и использованием масс-спектрометра высокого разрешения ELEMENT2 обнаружено различие распределения атомов ниобия относительно поверхности в образцах циркониевых сплавов Э110 и Э125 в литом, nano-структурированном и наноструктурированном облученном электронами состояниях.

Метод ICP-MS позволил констатировать, что при облучении пучком электронов происходит активное перераспределение примесных атомов, вызванное, вероятно, интенсификацией диффузионных процессов при облучении. Обнаруженные особенности распределения примесных атомов в сплавах планируется подробнее исследовать в дальнейших работах.

Необходимо отметить, что использование метода масс-спектрометрии с пробоотбором в режиме лазерной абляции позволяет проводить диагностику распределения примесей в сплавах, применяемых в реакторостроении, максимально достоверно и экспрессно. Данная диагностика является актуальным и необходимым инструментом для решения проблемы радиационной стабильности реакторных сплавов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. С. Лапшин, О. Прошенкина. Современные масс-спектрометры высокого разрешения для прецизионного элементного анализа в индуктивно-связанной аргоновой плазме и источнике тлеющего разряда // *Аналитика*. 2012, в. 3, с. 28-36.
2. А.С. Займовский, А.В. Никулина, Н.Г. Решетников. *Циркониевые сплавы в атомной энергетике*. М.: «Энергоиздат», 1981, 233 с.

3. В.Н. Воеводин, И.М. Неклюдов. *Эволюция структурно-фазового состояния и радиационная стойкость конструкционных материалов*. Киев: «Наукова думка», 2006, 376 с.

4. Н.А. Демин, Ю.В. Конобеев // *Атомная энергия*. 1980, №48, в. 1, с. 20-24.

5. А.В. Мац, В.А. Мац, В.М. Нетесов, В.И. Соколенко. Влияние электронного облучения на механические характеристики наноструктурированных цирконий-ниобиевых сплавов // *Вестник ХНУ. Серия «Физика»*. 2012, №16(61), с. 1019.

6. А.Н. Довбня, В.А. Мац, В.И. Соколенко. Влияние электронного облучения на наноструктурное состояние деформированного циркония // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»*. 2012, №5(81), с. 36.

7. А.В. Мац, В.А. Мац, В.И. Соколенко. Механические характеристики наноструктурированных циркония и цирконий-ниобиевых сплавов // *Физика и техника высоких давлений*. 2013, №23(2), с. 9.

Статья поступила в редакцию 01.07.2014 г.

ЗАСТОСУВАННЯ МЕТОДУ ICP-MS З ЛАЗЕРНОЮ АБЛЯЦІЄЮ ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРНИХ ЗМІН У ЦИРКОНІЙ-НІОБІЄВИХ СПЛАВАХ ПРИ ДЕФОРМАЦІЇ ТА ОПРОМІНЮВАННІ

С.О. Ванжа, Г.В. Зима, В.О. Мац

Показано можливості методу ICP-MS для проведення структурних досліджень на атомарному рівні на прикладі цирконій-ніобієвих сплавів E110 та E125 за допомогою мас-спектрометра високого розділення з іонізацією в індуктивно-зв'язаній плазмі ELEMENT2, який дозволяє оперативно проводити діагностику домішкових атомів та їх міграцію з великою точністю. Застосування ICP-MS методу дозволило встановити перерозподіл ніобію в наноструктурованих цирконієвих сплавах E110 та E125 під впливом опромінення електронами.

USING ICP-MS METHOD WITH LASER ABLATION FOR RESEARCH THE STRUCTURAL CHANGES IN ZIRCONIUM-NIOBIUM ALLOYS BY DEFORMATION AND IRRADIATION

S.A. Vanzha, G.V. Zyma, V.O. Mats

The possibilities of ICP-MS method for conducting structural studies at atomic level are shown using as the example zirconium- niobium alloys E110 and E125 and with the help of higher resolution mass-spectrometer with ionization in induction-connected plasma ELEMENT2, which allows diagnose of impurity atoms and their migrations operatively and accurately. Using of ICP-MS method gives possibility to state redistribution of niobium in nanostructured zirconium alloys E110 and E125 under influence of electron irradiation.