

УДК 621.039.6

Визуализация распределения трития методом радиоломинографии

**И. Г. Лесина¹, А. А. Семенов¹, А. С. Аникин¹,
Н. Е. Забирова¹, А. В. Лизунов¹, Р. М. Дроздов¹,
А. С. Крюкова¹, А. Н. Букин^{1,2}, Н. П. Бобырь^{1,3}**

¹АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А. А. Бочвара»

²Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева

³Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», г. Москва, Россия, IGLesina@bochvar.ru

В докладе говорится об уникальных возможностях метода радиоломинографии при исследовании материалов, содержащих тритий.

Большинство методов анализа изотопов водорода в конструкционных и функциональных материалах позволяют судить только об интегральных величинах их концентраций, не давая информации о распределении водорода в образце. Однако существует такой высокоинформативный метод анализа как радиоломинография, позволяющий с высокой точностью определять содержание и распределение трития в различных материалах. Это открывает новые перспективы в исследованиях взаимодействия водорода с конструкционными и функциональными материалами.

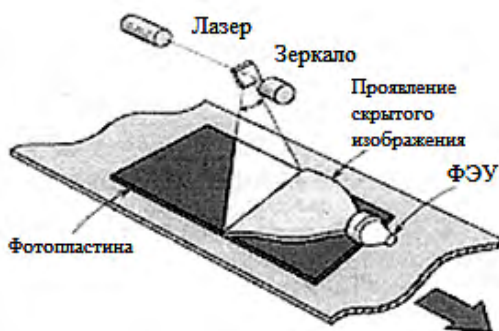
Метод радиоломинографии по существу является усовершенствованным методом давно используемой автордиографии. В радиоломинографии вместо чувствительной мелкозернистой фотопленки используют специальные пластины для визуализации. Определение интенсивности излучения с использованием пластин для визуализации основано на явлении люминесценции из пластин, подвергнутых облучению. Фотостимулированная люминесценция имеет ряд принципиальных отличий от катодолуминесценции. Катодолуминесценция возникает как немедленный результат взаимодействия электрона с люминисцирующей матрицей (катодом), а при фотостимулированной люминесценции в матрице бета-частицы только формируют скрытое изображение, которое может сохраняться на пластине достаточно долго, а для снятия этого изображения требуется специальная процедура сканирования лазерным лучом

которая по сути и является же фотостимулированной люминесценцией. К тому же при фотостимулированной люминесценции изображение может формироваться не только электронами (бета-частицами), но и другими видами излучения, например альфа-частицами. При этом сам термин «катодолуминесценция» противоречит наблюдаемому явлению, так как заряд альфа-частиц положительный.

Улавливание поверхностью пластины бета-частиц, образующихся при распаде трития, приводит при ее контакте с радиоактивным образцом к формированию на ней скрытого изображения, благодаря чему становится возможным определять с высокой точностью как распределение трития по поверхности образцов из различных материалов, так и его общее содержание в образце. В этом заключается уникальность метода радиолуминографии. На рис. 1 представлен прибор для считывания скрытого изображения, образованного тритием, и схематичное изображение этого процесса.



а



б

Рис. 1. Прибор для снятия скрытого изображения распределения трития с пластиной для визуализации Fuji BAS 1800II (а) и схема этого процесса (б)

Скрытое изображение представляет собой распределенные на фотостимулируемом материале электронные и дырочные центры. Обычно используют пластины, состоящие из подложки с нанесенной на нее смесью из кристаллов фотостимулируемых материалов и связывающего кристаллы полимера. При сканировании под действием света из спектральной области поглощения одного из центров происходит проявление скрытого изображения, заключающееся в испускании квантов света определенной длины волны, которые регистрируются различными методами одновременно со сканированием [1–3]. Принцип работы пластины для визуализации представлен на рис. 2.

Специалисты АО «ВНИИНМ» в своей работе для регистрации излучения трития традиционно используют специальные фотопластины BAS-TR2025 размером 200×250 мм фирмы «Фуджи» (Япония). Пластины для визуализации класса TR оптимизированы для работы с тритием, поскольку бета-излучение этого изотопа обладает очень низкой энергией. В пластинах для работы с тритием нет изолирующего полимерного покрытия на чувствительном слое, что позволяет испускаемым электронам беспрепятственно с ним контактировать. Пластина состоит из люминесцентного слоя толщиной 50 мкм и подложки

толщиной 410 мкм. Люминесцентный слой изготовлен из смеси люминофора $BaFBr_{0,85}IO_{15}:Eu^{2+}$ и связывающего кристаллы люминофора полимера (C/H/N/O = 8/12/2/1) состава 20:1 по массе. Подложка состоит из слоя полиэтилентерефталата толщиной 250 мкм, покрывающего основу из феррита толщиной 160 мкм.

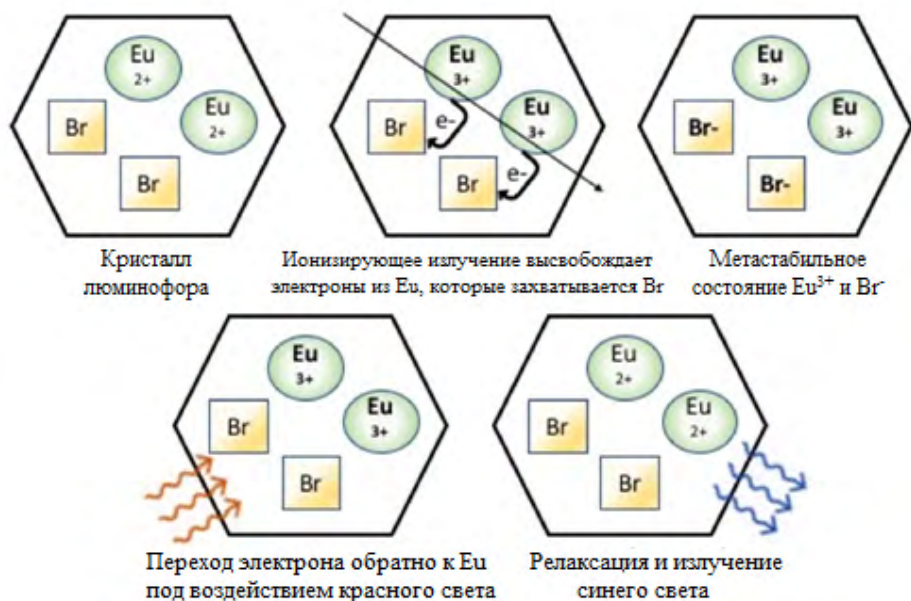


Рис. 2. Принцип работы пластины для визуализации

Под действием бета-частиц, испускаемых тритием, в люминофоре пропорционально дозе облучения накапливаются электронные F-центры и дырочные центры ($Eu^{2+} \rightarrow Eu^{3+}$), создающие скрытое изображение распределения трития на поверхности образца, находящегося на пластине для визуализации.

После контакта с исследуемым радиоактивным образцом пластину помещают в считыватель, где под действием сфокусированного луча лазера последовательно в каждой точке возникает фотостимулированная люминесценция. Под действием излучения He-Ne лазера красного диапазона видимого спектра (633 нм) электроны освобождаются из F-центров и аннигилируют с дырочными центрами Eu^{3+} , образуя при этом ионы Eu^{2+} в возбужденном состоянии, которые менее чем за одну миллисекунду переходят в основное состояние. При этом выделяются кванты излучения с длиной волны, принадлежащей сине-фиолетовому диапазону видимого спектра (390 нм). Эти кванты через световод попадают на фотоумножитель и регистрируются в виде аналогового электрического сигнала, конвертируемого затем в цифровой сигнал. С помощью программы «Science Lab Software – Image Gauge v4.0» фирмы «Фуджи фильм» распределение интенсивности фотостимулированной люминесценции выводится на экран монитора, что позволяет установить распределение трития по поверхности исследуемого образца. Внешний вид радиоломинограмм различных образцов приведен на рис. 3.

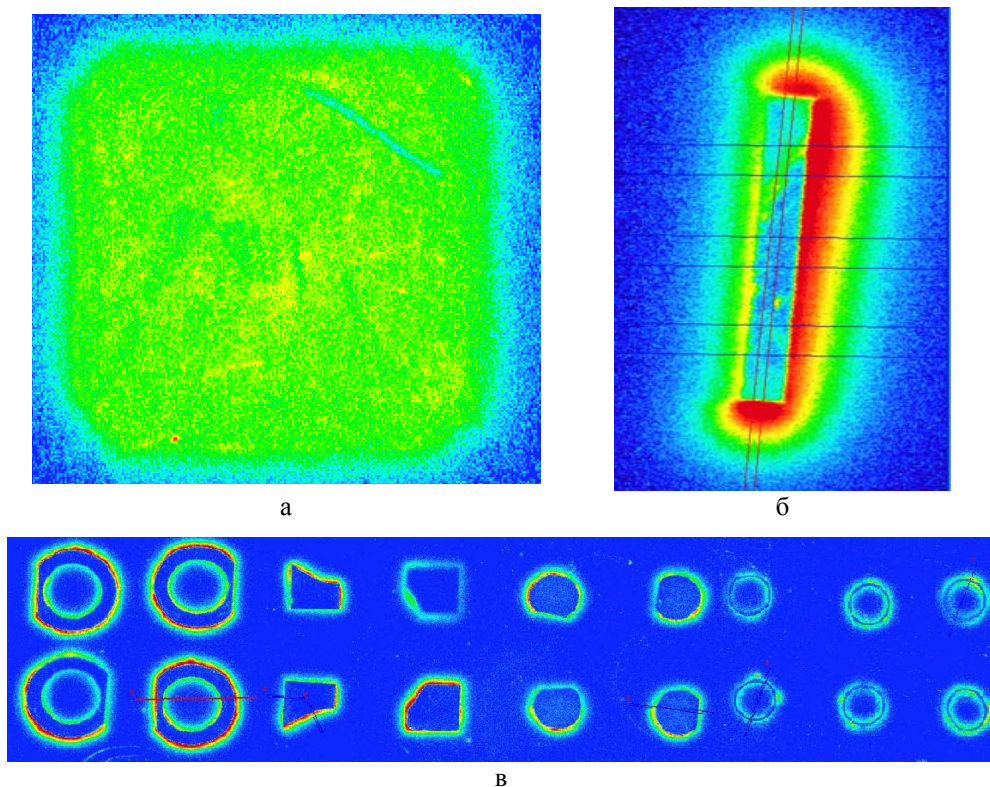


Рис. 3. Типовые радиолюминограммы поверхности образцов, насыщенных тритием: а – образец вольфрама; б – срез образца вольфрама; в – срезы образцов различных форм и размеров

Перед каждым считыванием для сохранения постоянной чувствительности в приборе автоматически проводится новая калибровка. Перед считыванием оператор может выбрать чувствительность, динамический диапазон, размер области считывания и пространственное разрешение. Для повторного использования пластины скрытое изображение уничтожается путем облучения пластины равномерным потоком света в устройстве стирания IPE-2 в течение заданного времени. Кассета BAS 2025 используется для обеспечения равномерного контакта между образцом и пластиной для лучшей чувствительности, однородности и пространственного разрешения.

Поверхности пластины могут достигать бета-частицы только с тех глубин образца, которые не превышают длины свободного пробега электрона с максимальной энергией излучения. Для получения лучшего пространственного разрешения необходимо обеспечить плотный и равномерный контакт образца с поверхностью пластины. Однако при этом пластина загрязняется тритием, что препятствует ее повторному использованию. Предельное пространственное разрешение пластины определяется размером кристаллитов люминофора и равно ~ 5 мкм. Действующее разрешение пластины и считывателя BAS-1800II составляет 50 мкм и связано со свойствами оптической системы считывателя.

Для определения соотношения поверхностной активности образцов и интенсивности фотостимулированной люминесценции в АО «ВНИИНМ» использовали микрошкалу RPA 510 фирмы «Амершам» (США) с 16 значениями активности трития (рис. 4). Микрошкала состоит из двух полимерных полосок толщиной 50 мкм и размером 21×3,5 мм. Концентрация трития в полоске RPA 506 составляет ~ 2960 Бк трития, в полоске RPA 507—296 Бк. Обе полоски содержат по восемь секций известной активности, разделенных слоями неактивного материала шириной 1 мм. Время экспозиции тритиевой шкалы для получения достаточной статистической точности в экспериментах АО «ВНИИНМ» составляло 20 ч. При длительном хранении микрошкал «Амершам» требуется учитывать радиоактивный распад трития, приводящий к снижению их активности.

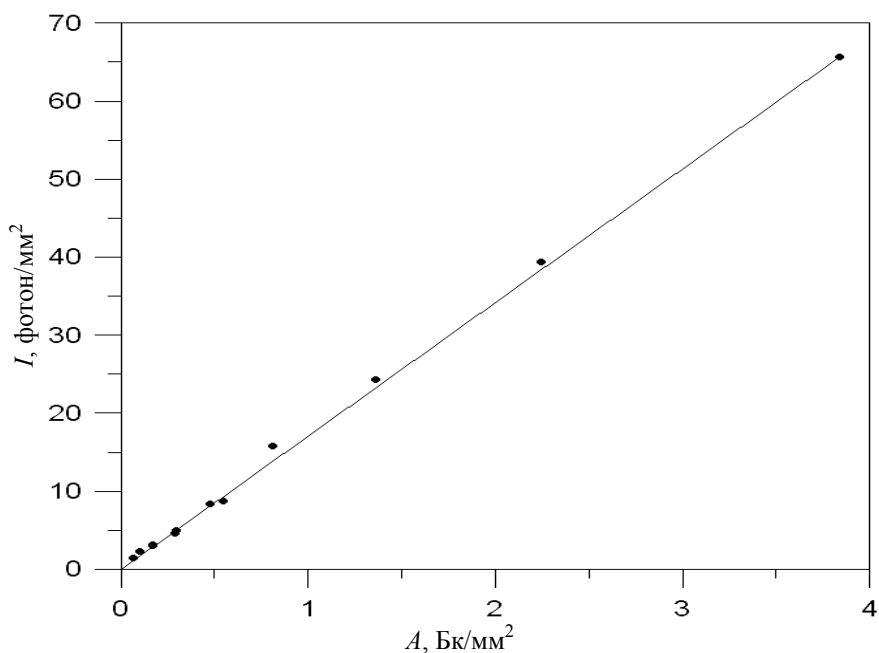


Рис. 4. Зависимость интенсивности люминесценции от активности трития

При измерениях распределения трития в исследуемых образцах время экспозиции (т. е. контакта пластины для визуализации с исследуемым радиоактивным образцом) определяется активностью исследуемых образцов и может составлять величину от десятков секунд до нескольких суток. Время считывания изображения всей пластины, как правило, составляет 3 мин. Для коррекции интенсивности фотостимулированной люминесценции в зависимости от времени выдержки были проведены измерения нескольких тритийсодержащих стальных образцов с продолжительностью от 1 мин до 20 ч. Так было установлено, что интенсивность фотостимулированной люминесценции ослабляется за 20 ч экспозиции в среднем на 37,7 %, или в 1,6 раза.

Для определения содержания трития в массивных образцах из различных металлов и сплавов их подвергают резке с охлаждающей жидкостью на высокоточном отрезном станке Brillant 221 (рис. 5), что исключает нагревание образца, а следовательно и десорбцию трития с поверхности среза, после чего на срезе исследуют профиль распределения трития (рис. 6). Интегрирование профиля распределения по площади среза, а затем и по всему образцу позволяет определить в нем общее содержание трития, которое хорошо согласуется с другими методами определения, например, с определением общей активности трития в растворенном образце методом жидкостной сцинтилляции.

Следует обратить внимание на то, что если не принимать специальных мер, то на пластинах для визуализации по периметру экспонируемых образцов на радиолюминограммах присутствует область засветки, вызванной бета-излучением с боковой поверхности образцов (левое и правое плечи, отходящие от максимумов на графике распределения на рис. 6,б). Засветки можно избежать, если перед резкой образца залить его специальным компаундом. Но в большинстве случаев этими участками радиолюминограммы просто пренебрегают, так как они никак не искажают изображение той области, которая соответствует непосредственному контакту поверхности исследуемого образца с пластиной для визуализации и собственно несет информацию о распределении трития.

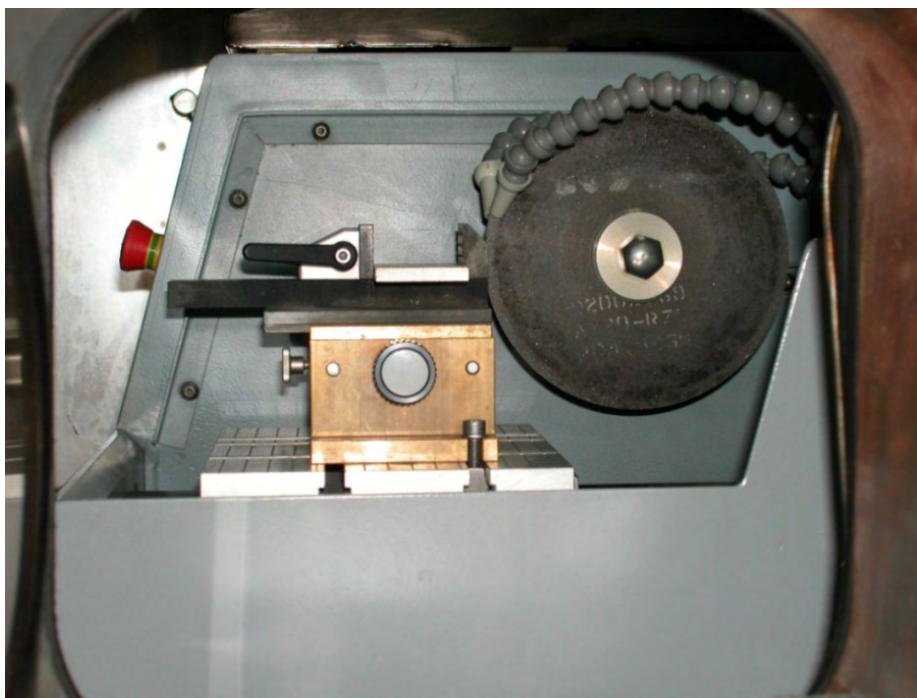
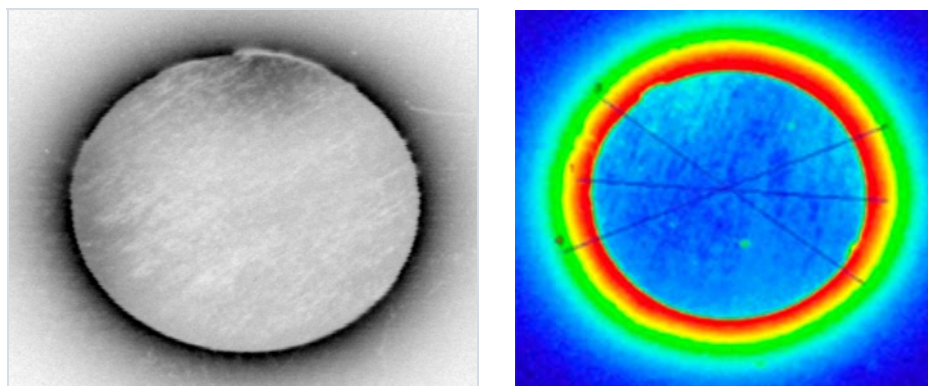
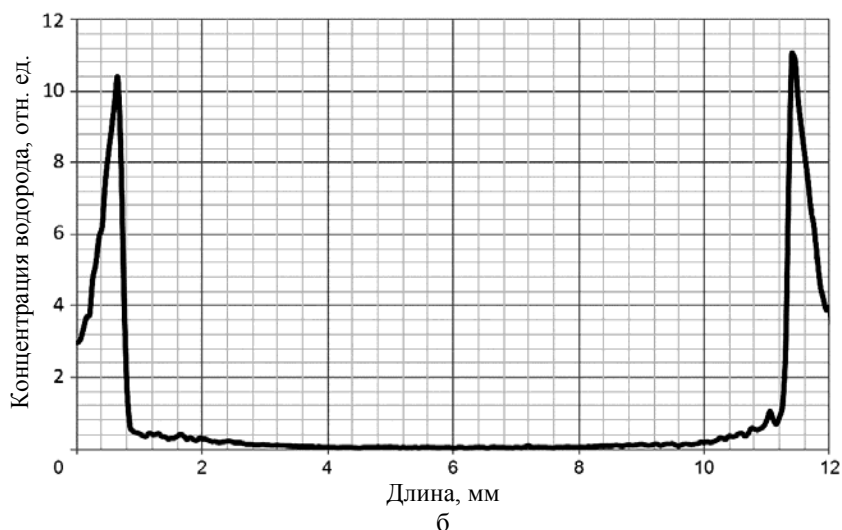


Рис. 5. Высокоточный отрезной станок Brillant 221



а



б

Рис. 6. Радиолуминограммы среза стержня, насыщенного тритием (а), и измеренный профиль распределения трития по толщине образца на этом срезе (б)

Метод радиолуминографии оказался очень удобен при определении закономерностей диффузии трития в конструкционных материалах. В частности, он позволяет определять коэффициенты диффузии трития в широком диапазоне температур, даже в тех случаях, когда применение мембранных методов затруднено. Если обеспечить постоянство давления трития и концентрация у поверхности при насыщении образцов, а продолжительность выдержки образцов в тритии выбрать таким, чтобы сохранить в центре образца область с нулевой концентрацией трития, то его распределение в образце будет соответствовать модели с постоянным источником и бесконечным стоком [4]. Аналитическое решение уравнения диффузии в этом случае имеет следующий вид:

$$c_z = c_0 \operatorname{erfc} \left(\frac{z}{2\sqrt{Dt}} \right), \quad (1)$$

где c_z – концентрация трития на глубине z , c_0 – концентрация трития на поверхности, D – коэффициент диффузии, t – время выдержки.

$\text{Erfc}(x)$ – дополнительная функция ошибок (ДФОШ), определяемая выражением:

$$\text{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^{\infty} e^{-t^2} dt. \quad (2)$$

Как оказалось, уравнение (1) в большинстве случаев очень хорошо описывает распределение трития в металлах и сплавах, получаемое методом радиолюминесценции. На рис. 7 в качестве примера приведен пример аппроксимации экспериментальных данных по распределению трития в стали марки 316L формулой (1), соответствующей диффузионной модели с постоянным источником и бесконечным стоком. Активность представлена в количестве задетектированных фотонов синего света. Результат определения коэффициента диффузии трития согласуется с литературными данными по диффузии трития в исследуемой стали ($2,31 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$) [5]. Незначительные расхождения в результатах, могут быть, связаны с изотопными эффектами.

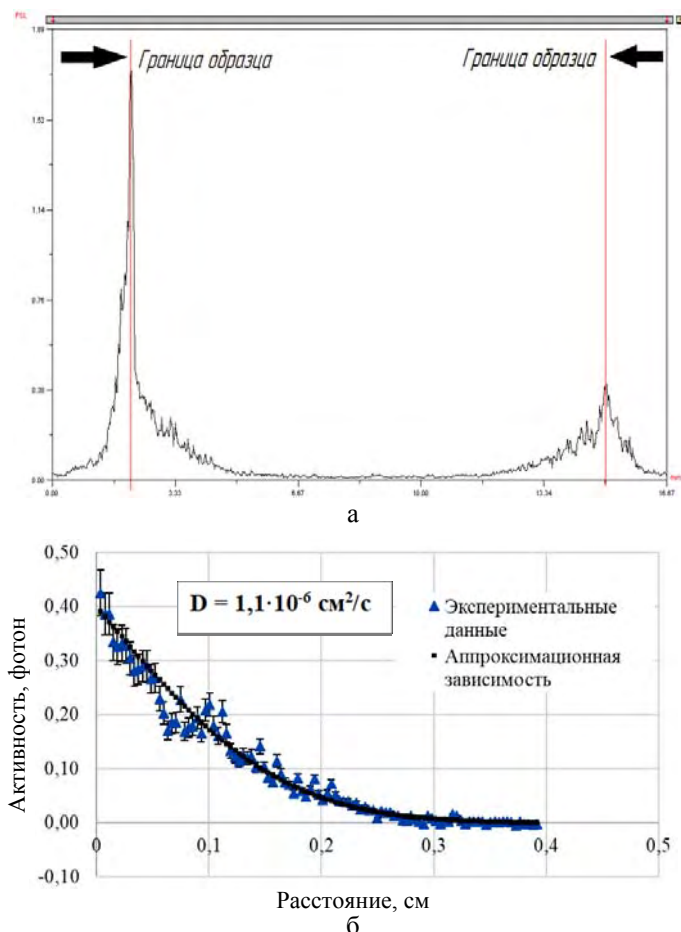


Рис. 7. Пример аппроксимации (б) экспериментальных данных по распределению трития в стали марки 316L (а) диффузионной моделью с постоянным источником и бесконечным стоком

Если тритий распределен в каком-либо материале, то взаимодействие бета-частиц трития со средой приводит к возникновению тормозного рентгеновского излучения. Выход и энергетические характеристики этого излучения зависят от состава среды и распределения трития. Максимальная энергия тормозного излучения при этом равна максимальной энергии бета-частиц (для трития $\sim 18,6$ кэВ). Таким образом, пластина для визуализации при контакте с тритийсодержащими материалами будет регистрировать не только электроны (бета-частицы), но и сопутствующее рентгеновское излучение. Измерение интенсивности люминесценции при экранировании пластины для визуализации тонкой полиэтиленовой пленкой, поглощающей бета-излучение, показало, что вклад рентгеновского излучения составляет менее 0,25 %. Минимально измеряемая активность бета-излучения по нашим оценкам составляет $A_{\min} = 1,9 \cdot 10^2$ Бк/мм³ [3].

Тормозное рентгеновское излучение, несмотря на существенно меньший вклад в формирование скрытого изображения, оказывается очень удобным при сопоставлении общего содержания трития в тех случаях, когда значительная часть бета-излучения поглощается толщей материала образца и не доходит до поверхности, контактирующей с пластиной для визуализации. Легко видеть, что у источников бета-излучения на основе тритида титана интенсивность детектируемого бета-излучения не пропорциональна содержанию трития в источнике в связи с ростом самопоглощения по мере увеличения толщины слоя титанового геттера (рис. 4,а), тогда как интенсивность тормозного рентгеновского излучения, определяемого методом радиолуминографии, практически линейно зависит от содержания трития в образце даже для образцов с толщиной титанового геттера 3 мкм, когда до поверхности доходит менее 5 % всего бета-излучения трития (рис. 4,б). В этом случае оказались удобны в применении пластины другого типа – BAS IP SR. Кроме того, с помощью метода радиолуминографии возможно исследовать распределение трития на поверхности источников бета-излучения (рис. 4,в,г).

Пластины для визуализации класса SR предназначены для работы не с тритием, а с сильными бета- и гамма-эмиттерами (¹⁴C, ¹²⁵I, ¹³¹I, ³²P, ³³P, ³⁵S и ^{99m}Tc) в высоком разрешении, когда необходима визуализация образцов с разрешением точек размером 10 мкм. Они имеют специальное полимерное покрытие, защищающее поверхность от непосредственного контакта с радиоактивным образцом. Этот слой практически полностью поглощает бета-излучение трития, но прозрачен для его тормозного рентгеновского излучения. Это позволило использовать эти пластины для сопоставления активности образцов с тритийсодержащими слоями различной толщины, когда обычные пластины класса TR недостаточно информативны (рис. 4).

В настоящее время в распоряжение АО «ВНИИИМ» поступил второй, более совершенный прибор для исследования поверхностной активности трития методом радиолуминографии Amersham Typhoon, производства GE Healthcare. Основным преимуществом данного прибора является более высокое разрешение сканирования – до 10 мкм, что является наивысшим достижением в мировой практике.

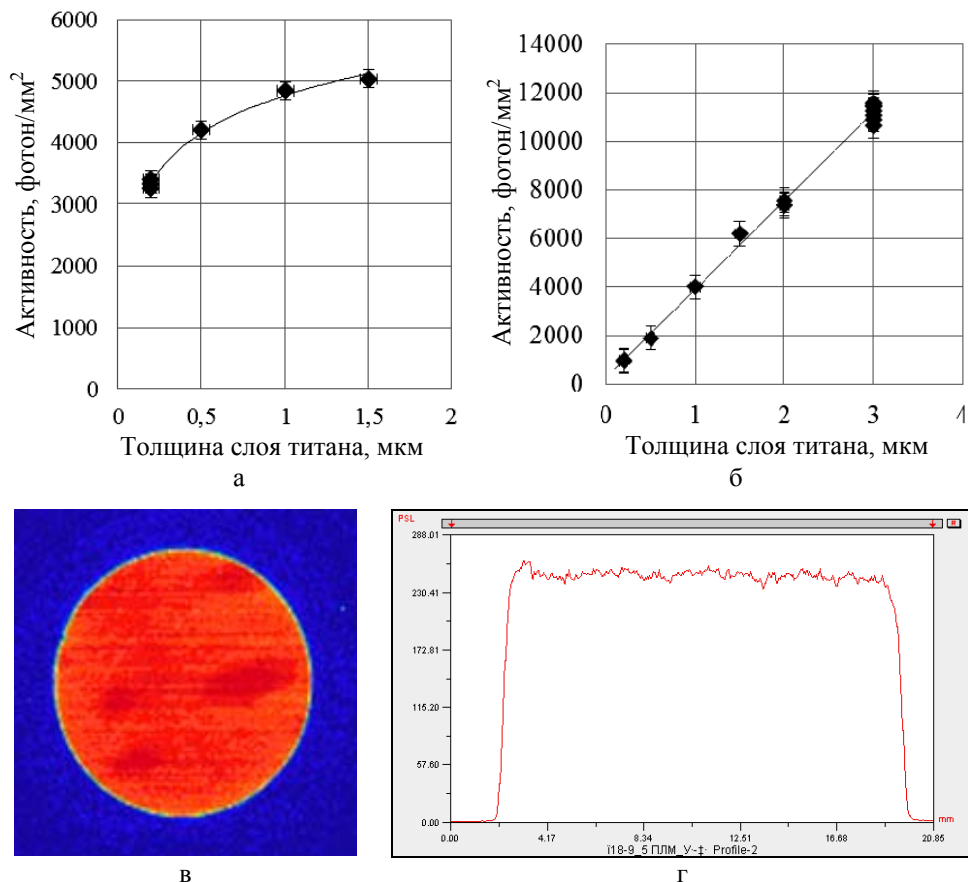


Рис. 4. Измерение активности бета-источников с различной толщиной слоя титана методом радиолуминографии с использованием пластин для визуализации различного типа: BAS IP TR, детектирующих бета-излучение (а), и BAS IP SR, регистрирующих только тормозное рентгеновское излучение (б). Тритий равномерно распределен в слое титанового геттера, его содержание в образцах пропорционально толщине титанового слоя. Типичное распределение трития (г) на поверхности бета-источника (в)

Выводы

1. В АО «ВНИИНМ» впервые в России применен уникальный метод радиолуминографического анализа трития в материалах, позволяющий определять не только содержание, но и его распределение по поверхности.

2. Использование двух типов пластин позволяет проводить измерение трития не только по бета-излучению, но и по тормозному рентгеновскому излучению, что существенно повышает информативность метода.

3. Метод радиолуминографии позволяет исследовать взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами, определять активности в источниках бета-излучения, а также рассчитывать диффузионные характеристики.

Список литературы

1. Иванов Б. В. Радиолуминография как метод изучения взаимодействия изотопов водорода с конструкционными материалами: область применения, достоинства и недостатки // Сборник докладов Девятого конгресса молодых ученых по химии и химической технологии секция Инженерная физическая химия, наноматериалы и нанотехнологии. – М., 2013.
2. Плявинь И. К., Тале А. К. Пространственное распределение дефектов в фотостимулируемых щелочно-галогидных кристаллах // Автометрия, 2001, № 6, с. 3–19.
3. Ривкис Л. А., Прыкина И. Г., Филин В. М., Булкин В. И., Андреев Б. М. Измерение распределения трития методом радиолуминографии // Атомная энергия, 2008, т. 104, вып. 3, с. 164–169.
4. Зайт В. Диффузия в металлах. М.: Иностранная литература, 1958.
5. Grant D. M., Cummings D. L., Blackburn D. A. Hydrogen in 316 steel – diffusion, permeation and surface reaction / Journal of Nuclear Materials 152 (1988) 139–145 North-Holland, Amsterdam.

Visualization of tritium distribution by radioluminography

I. G. Lesina¹, A. A. Semenov¹, A. S. Anikin¹, N. E. Zabirowa¹,
A. V. Lizunov¹, R. M. Drozdov¹, A. S. Kryukova¹, A. N. Bukin^{1,2},
N. P. Bobyr^{1,3}

¹Stock Company «A. A. Bochvar High-technology Research Institute
of Inorganic Materials»

²D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia

³National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia,
IGLesina@bochvar.ru

The paper describes the unique features of the radioluminography method for tritium containing materials investigations.