

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА РЕГИСТРАЦИИ ВТОРИЧНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ТРИТИЯ ПРИ ИССЛЕДОВАНИЯХ НАСЫЩАЕМОСТИ И ИСТЕЧЕНИЯ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА ДЛЯ НЕКОТОРЫХ СТАЛЕЙ

В. М. Изгородин, А. П. Пенелеев

РФЯЦ – Всероссийский научно-исследовательский институт
экспериментальной физики, г. Саров, Россия
izgorodin@otd13.vniief.ru

Проведено исследование содержания тяжелого изотопа водорода – трития – в предварительно насыщенных стальных образцах. Содержание изотопа определялось путем регистрации рентгеновского излучения, возбуждаемого в образцах β -электронами трития. В эксперименте использовались стали Ст. 30 и 12Х18Н10Т, а также сплав ЭП543У-ИД. Кроме того, использовались эти же материалы, покрытые слоем золота. Для исследования изменения концентрации изотопа со временем использовался мониторинг интенсивности интегрального рентгеновского излучения образца. Регистрация спектров характеристического излучения и последующая их обработка позволила получить абсолютное значение концентрации трития в приповерхностном слое.

Введение

В последние годы интенсивно развивается и используется для различных целей метод регистрации вторичного излучения (флуоресценции), вызванного β -электронами трития [1–3]. Особенность данного метода состоит в том, что регистрируется рентгеновское излучение, генерируемое в тонком приповерхностном слое образца (5–100 мкм). Действительно, коэффициент ослабления рентгеновского излучения с энергией, заключенной в диапазоне энергий β -электронов трития, составляет величину 3000–300 см⁻¹ [4]. Поэтому флуоресцентный анализ является эффективным методом для изучения абсорбции и десорбции трития и его распределения по толщине образца в различных материалах. Результаты исследований можно распространить на все другие изотопы водорода и применять во многих водородных технологиях (водородная энергетика, водородные двигатели, термоядерный синтез и др.), а также при исследовании загрязненности окружающей среды.

Проведение экспериментов

Эксперименты по насыщаемости вещества тритием и кинетики его истечения проводились на трех металлических образцах – сталь 30, нержавеющая сталь 12Х18Н10Т и сплав ЭП543У-ИД. Из этих металлов были изготовлены

3 набора образцов цилиндрической формы. Образцы одного из наборов были покрыты слоем золота толщиной 1 мкм.

Наводораживание образцов проводилось при температуре 250 °С в течении 5 суток в камере, заполненной смесью D-T (0,5 : 0,5) до давления 4 атм (1-й набор образцов) и 40 атм (2-й и 3-й наборы, последний покрыт золотом). В образцах 1-го набора вдоль оси цилиндра было просверлено отверстие длиной 8 мм.

После насыщения проводился мониторинг относительной активности образцов с помощью пропорционального газового счетчика, который регистрировал интегральную по энергии квантов интенсивность рентгеновского излучения, возбуждаемого β-электронами трития. Кроме того, были сняты спектры рентгеновского излучения образцов с помощью Si(Li)-детектора [7]. Для оценки абсолютного значения концентрации трития в приповерхностном слое образцов были наполнены смесью D-T полые стеклянные микросферы и зарегистрированы спектры их рентгеновского излучения. Схема регистрации спектров приведена на рис. 1.

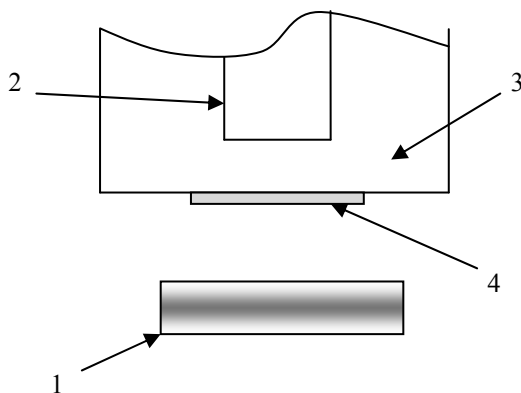


Рис. 1. Схема регистрации спектров: 1 – образец; 2 – кристалл детектора; 3 – вакуумный промежуток детектора; 4 – бериллиевое окно

Результаты

На рис. 2–4 представлены скорости счета интегрального газового счетчика от времени выдержки при комнатной температуре для 1, 2 и 3 набора образцов соответственно. Видно, что активность образцов монотонно уменьшается со временем t . Это уменьшение можно описать формулами

$$N = a_1 + b_1 \exp(-t/\tau)_1, \quad (1)$$

или

$$N = a - bt + c \exp(-t/\tau), \quad (2)$$

Первая формула позволяет оценить постоянную времени τ_1 истечения трития для экспоненциального участка зависимости $N(t)$. Вторая формула

лучше описывает экспериментальные точки, особенно при больших значениях t . Коэффициенты a , b , c , и τ , а также τ_1 , даны в табл. 1.

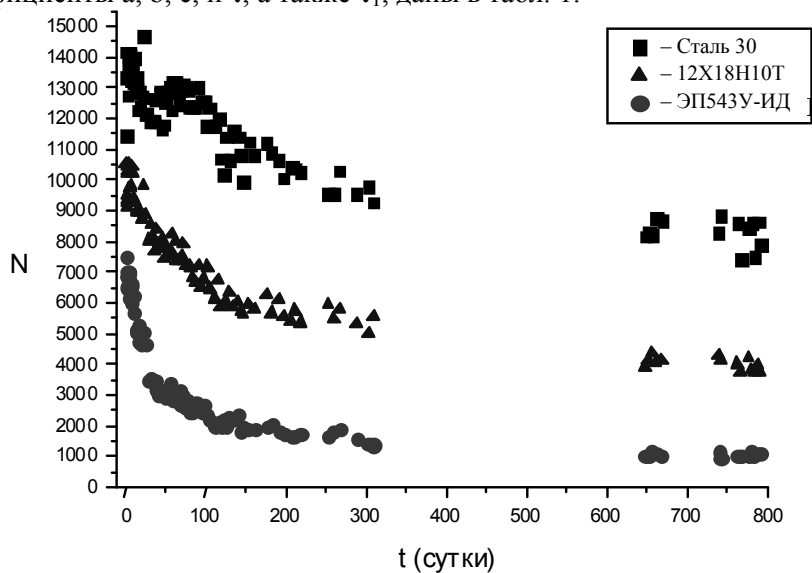


Рис. 2. Зависимость от времени числа импульсов, зарегистрированных счетчиком, для образцов набора № 1

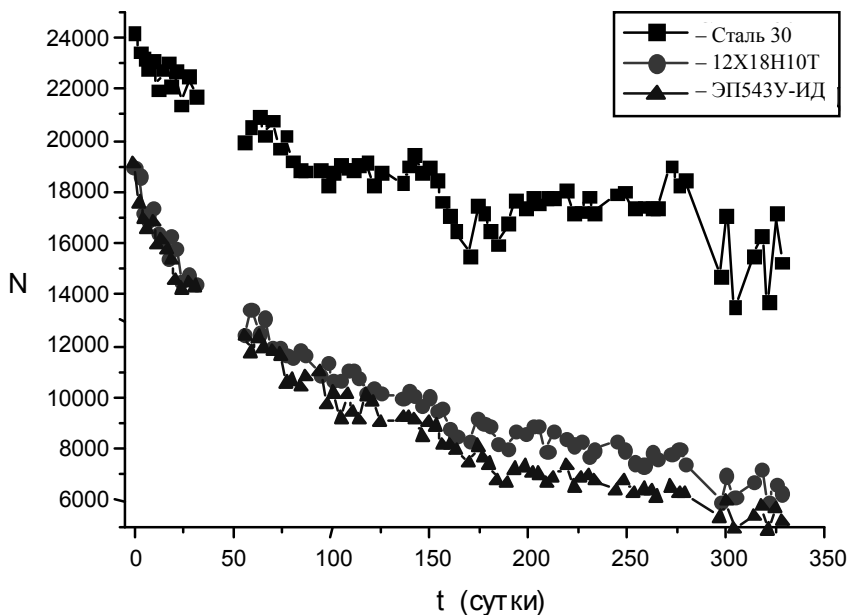


Рис. 3. Зависимость от времени числа импульсов, зарегистрированных счетчиком, для образцов набора № 2

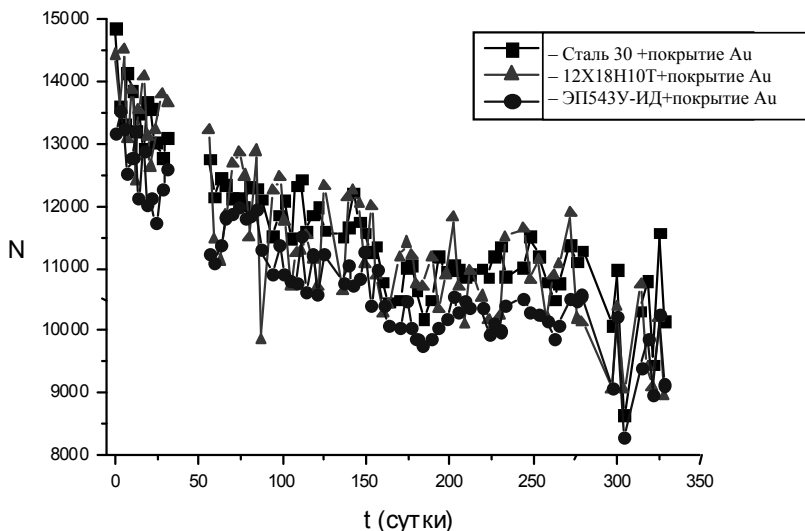


Рис. 4. Зависимость от времени числа импульсов, зарегистрированных счетчиком, для образцов набора № 3 (покрыты золотом)

Таблица 1

Значения коэффициентов в формуле (2) и постоянных времени τ и τ_1

Коэффициенты и постоянные времени	Набор образцов № 1			Набор образцов № 2			Набор образцов № 3 (с Au)		
	Сталь 30	12X18Н10Т	ЭП543У-ИД	Сталь 30	12X18Н10Т	ЭП543У-ИД	Сталь 30	12X18Н10Т	ЭП543У-ИД
a	-1775	6039	2250	19327	11948	9981	10284	9587	9297
b	-8,035	2,77	1,656	9,78	17,01	14,72	0	0	
c	15302	4126	5093	4521	6446	7917	3648	4217	3694
τ (сутки)	562	66	29	54	45	60	122	155	148
τ_1 (сутки)	267	126	43	111	115	114	122	155	148

Большой разброс экспериментальных точек вызван тем, что при измерениях трудно контролировать повторяемость положения образца относительно детектора. В случае с золотым покрытием разброс увеличивается из-за неоднородности толщины слоя золота по поверхности и постоянного повреждения его при переключении образцов.

Из таблицы видно, что постоянная времени спада активности τ_1 для образцов, насыщенных тритием при давлении 4 атм., сильно отличаются для разных сталей – она наибольшая для стали 30 и наименьшая для сплава ЭП543. Для образцов, насыщенных при 40 атм., покрытых и непокрытых золотом, постоянная времени примерно одинакова. Кроме того, видно, что число импульсов счета для всех сталей, покрытых слоем золота, имеет близкую величину.

На рис. 5 и 6 приведены энергетические спектры излучения образцов наборов 2 и 3 (без покрытия и с золотым покрытием). Регистрация спектров проводилась для образцов 2 набора на 191 день, а 3 набора на 117 день после насыщения.

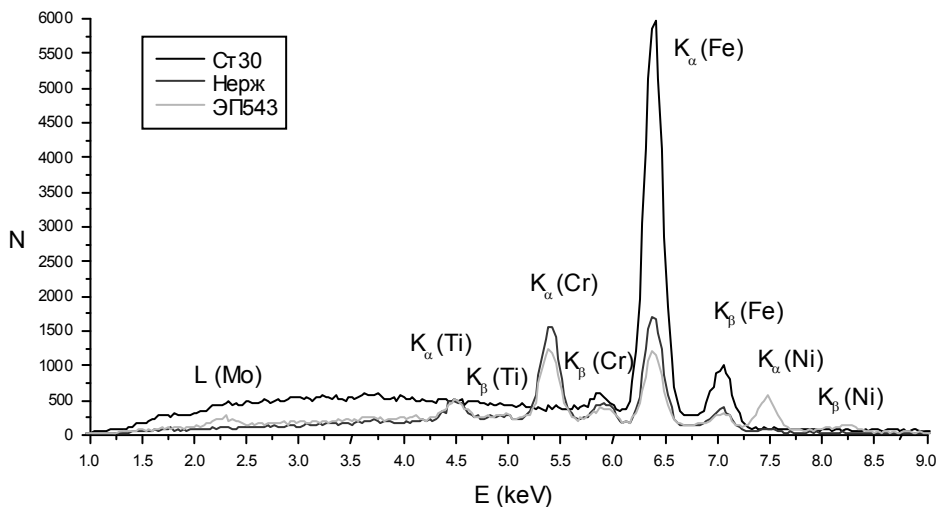


Рис. 5. Энергетический спектр излучения образцов набор 2 (без покрытия)

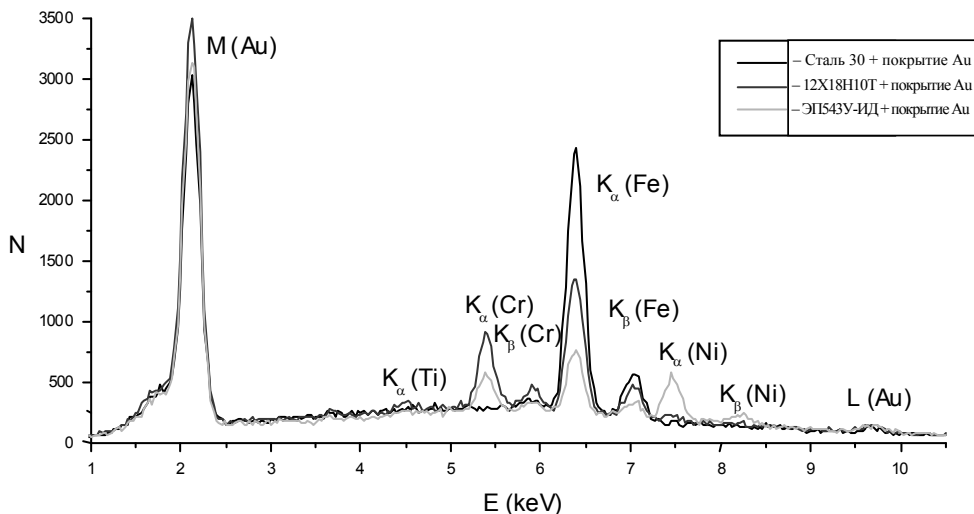


Рис. 6. Энергетический спектр излучения образцов набора 3 (с золотым покрытием)

Из рисунков видно, что по спектрам можно идентифицировать целый ряд элементов, входящих в состав сталей:

- для стали 30 – Fe, Mn;
- для стали 12X18H10T – Fe, Cr, Ni, Ti;
- для сплава ЭП543У-ИД – Fe, Cr, Ni, Ti, Mo.

В спектрах образцов 3-й группы виден мощный пик М-полосы золота и ослабленное слоем золота излучение элементов сталей. Все спектры сопровождаются сплошным фоном тормозного излучения.

На рис. 7 приведен спектр излучения стеклянной микросферы, наполненной газообразной смесью D-T. В спектре присутствуют К-линии кремния и калия, входящих в состав стекла микросфер, а также тормозной фон.

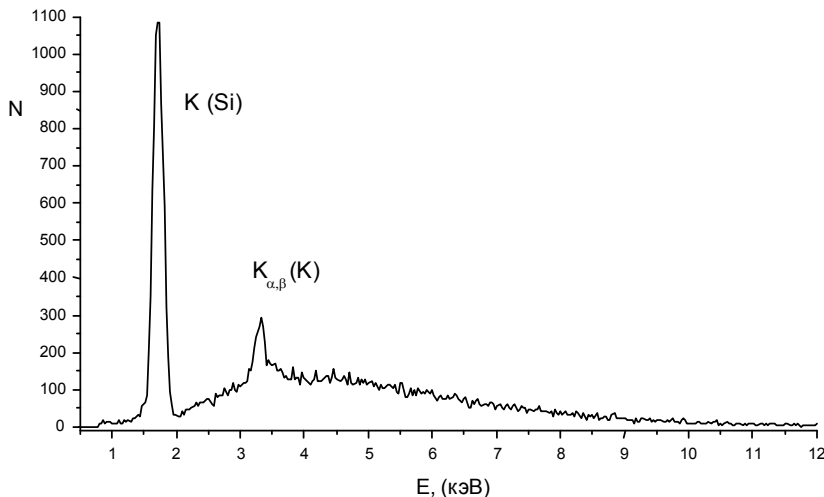


Рис. 7. Спектр излучения стеклянной микросферы, наполненной газообразной смесью D-T

Обсуждение результатов

По интенсивности спектральных линий и известному составу сталей можно оценить плотность трития в излучающей области образца, используя способ фундаментальных параметров при флуоресцентном анализе [5]. Интенсивность пика анализируемого элемента цилиндрического образца, боковая поверхность которого параллельна приемной площадке детектора, можно записать в виде

$$\dot{N} = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\Phi \int_0^X x dx \int_{l_0/2}^{l_0/2} dy \int_{\alpha_1}^{\alpha_2} d\alpha \int_0^{r_0} w \frac{L - r \cos \alpha}{l^3} \exp(-\sum \mu_i l_i) r dr, \quad (3)$$

где X – радиус приемной площадки детектора; x, Φ – полярные координаты площадки детектора; r_0, l_0 – радиус и длина цилиндра; r, y, α – цилиндрические координаты для образца; α_1 и α_2 – предельные углы видимости детектором поверхности образца; L и l – расстояния от центра образца до центра приемной площадки детектора и от каких либо точек образца и до детектора; l_i, μ_i – длина i -го отрезка пути и коэффициент поглощения в образце, воздухе и материале окна детектора.

Интенсивность генерируемого в образце излучения равна

$$w = -A_T n_T \gamma n \int_{E_c}^{E_m} f(E) dE \int_{E_c}^E \frac{dR}{d\varepsilon} \sigma(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (4)$$

где A_T и n_T – постоянная распада и плотность частиц трития в образце; γ – эффективность флуоресценции; n – плотность атомов анализируемого элемента; $f(E)$ – функция распределения β -электронов по энергии; $\sigma(\varepsilon)$ – сечение ионизации с соответствующей оболочки (например, K -оболочки) при столкновении атома с β -электроном с энергией ε ; E_c и E_m – граничная энергия ионизации и максимальная энергия β -электронов; $d\varepsilon/dR$ – скорость потери энергии электроном при прохождении в образце.

Для проверки правильности расчетов для образцов сталей были проведены подобные расчеты для 21 микросферы, заполненных смесью D-T. При этом использовались соотношения для интенсивностей пиков кремния и калия в виде

$$\dot{N} = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\Phi \int_0^X x dx \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin \vartheta d\vartheta \int_{r_0}^{r_0+d} w \frac{L-r \sin \vartheta \sin \varphi}{l^3} \exp(-\sum \mu_i l_i) r^2 dr, \quad (5)$$

где X – радиус приемной площадки детектора; x , Φ – полярные координаты площадки детектора; r_0 и d – внутренний радиус и толщина стенки микросферы; r , θ , φ – сферические координаты для объема микросферы; L и l – расстояния от центра микросферы до центра приемной площадки детектора и от каких либо точек микросферы и детектора; l_i , μ_i – длина i -го отрезка пути и коэффициент поглощения в газе, стенке микросферы, воздухе и материале окна детектора.

Интенсивность генерируемого в стенке микросферы излучения равна

$$w = \frac{A_T n_T}{4\pi} \gamma n \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \cos \vartheta d\vartheta \int_0^{r_0} r^2 dr \int_{E_c}^{E_m} f(E) \int_0^{\text{Re}} \phi(E, x) \sigma(\varepsilon) dx, \quad (6)$$

где A_T и n_T – постоянная распада и плотность частиц трития в микросфере; γ – эффективность флуоресценции; n – плотность ионизируемых атомов элемента; $f(E)$ – функция распределения β -электронов по энергии; $\phi(E, x)$ – функция, учитывающая упругое рассеяние электронов; $\sigma(\varepsilon)$ – сечение ионизации с соответствующей оболочки (например, K -оболочки) при столкновении атома с β -электроном с энергией ε ; E_c и E_m – граничная энергия ионизации и максимальная энергия β -электронов; R_e – расстояние, на котором энергия электрона уменьшается до E_c .

Давление газа в микросферах определялось методом оптической интерферометрии [6] и использовалось для определения плотности частиц трития. Точность измерения давления составляет ± 3 атм.

В случае расчета для микросфер выражения для интенсивности более сложные из-за необходимости учитывать влияние упругого рассеяния электронов и тот факт, что газ расположен внутри микросферы, а флуоресцирующий элемент в стенке микросферы. Поэтому ожидается, что расчет плотности трития в микросфере будет менее точным, чем в случае стальных образцов.

В табл. 2 приведены экспериментальные значения и результаты расчета давления смеси D-T (0,5 : 0,5) в микросферах по интенсивности K -пиков кремния и калия. В табл. 3 даны расчетные значения концентрации трития в образцах, полученные из интенсивностей пиков присутствующих в спектрах элементов, а также толщина приповерхностного слоя, из которого излучение было зарегистрировано. Под толщиной этого слоя понимается расстояние, при прохождении которого излучение с данной энергией ослабляется в 10 раз. Таким образом, представленная в таблице концентрация трития является средним значением по приповерхностной области измерения. При расчетах использовались литературные данные для распределения β -электронов по энергии, пробегах и фактора учета упругого рассеяния электронов, сечения ионизации и эффективности флуоресценции, а также спектральных коэффициентов ослабления рентгеновского излучения в [4,7–10].

Таблица 2

Определение давления газа в микросферах по рентгеновским спектрам

Опт. измерения	P , атм		P_{Si}/P_{Opt}	P_K/P_{Opt}
	К-серия Si	К-серия K		
40	48	73	1,2	1,825
23	31	36	1,348	1,565
19	37	9,5	1,947	0,5
16	45	16	2,812	1,0
20	22	12,5	1,1	0,626
18	18	6	1,0	0,333
17	49	9	2,8	0,514
21	13	6,5	0,619	0,31
21	19	5,5	0,905	0,262
20	32	7	1,6	0,35
22	17	9	0,773	0,409
20	22	7	1,1	0,35
15	21	7	1,4	0,467
17	30	24	1,765	1,412
17	23	14	1,353	0,524
16	25	8	1,562	0,5
18	24	16	1,333	0,689
17	18	13	1,029	0,743
16	24	14	1,5	0,875
18	21	16	1,167	0,889
19	20	15	1,053	0,816

Таблица 3

Расчетные значения концентрации трития в образцах (10^{18} см^{-3})

Тип стали	Элемент	Набор образцов 1	Набор образцов 2	Область измерения концентрации, мкм
Сталь 30	Fe	3,1	3,9	49
12X18H10T	Fe	5,9	9	21
	Cr	10	25	24
	Ni	8,0	14	10
	Ti	4,9	16	17
Сплав ЭП543У-ИД	Fe	2,3	28	20
	Cr	2,7	26	21
	Ni	1,8	24	15
	Ti	4,1	27	13

Из таблицы 2 видно, что имеется значительное отличие рассчитанного значения давления от значения, определенного оптическим методом. Поэтому расчетные данные для концентрации трития можно принять как оценку, то есть с точностью до множителя 2.

Таблица 3 показывает, что разброс значений плотности трития, вычисленных с использованием характеристических пиков различных элементов, входящих в состав образцов не очень велик. Средние значения плотности трития для разных образцов и средний разброс приведены в таблице 4.

Таблица 4

Средние значения плотности трития для разных образцов (10^{18} см^{-3})

Тип стали	Набор образцов 1	Набор образцов 2
Сталь 30	3,1	3,9
Сталь 12X18H10T	$7,2 \pm 1,8$ (25 %)	$16 \pm 4,5$ (28 %)
Сплав ЭП543У-ИД	$2,7 \pm 0,7$ (25 %)	$26 \pm 2,8$ (11 %)

Из табл. 4 видно, что для стали 30 плотность трития в приповерхностном слое увеличивается лишь на 30 % при увеличении давления насыщения от 4 до 40 атм. В то же время плотность трития в нержавеющей стали увеличивается в 2,2 раза, а в сплаве ЭП543 – в 9,6 раз при таком же увеличении давления насыщения.

Поскольку газоразрядный счетчик является интегральным по энергии, в количество сосчитанных им импульсов входит большая доля тормозного излучения. На рис. 8 даны расчетный и экспериментальный спектры тормозного излучения одной из микросфер. Для расчета интенсивность тормозного излучения, генерируемого в микросфере, использовалось выражение (5), где величина w определялась выражением

$$w = \frac{A_{\Gamma} n_{\Gamma}}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \cos \vartheta d\vartheta \int_0^{r_0} \frac{r^2 dr}{R^2} \int_{E_c}^{E_m} f(E) \int_0^{\text{Re}} \phi(E, x) \sum_i n_i \left(k \frac{d\sigma_i(k, \varepsilon)}{dk} \right) dx, \quad (7)$$

где k – энергия рентгеновского кванта; n_i и $d\sigma_i(k, \varepsilon)/dk$ – плотность атомов и сечение излучения рентгеновского кванта с энергией k при торможении электрона с энергией ε [11] для элемента i -го сорта вещества.

Здесь согласие расчетного спектра с зарегистрированным достаточно хорошее. Таким образом, ход зависимости активности образцов от времени, регистрируемый газоразрядным счетчиком можно распространить на количественные оценки абсолютного значения концентрации трития и оценить это значение для момента времени, последующего непосредственно после насыщения.

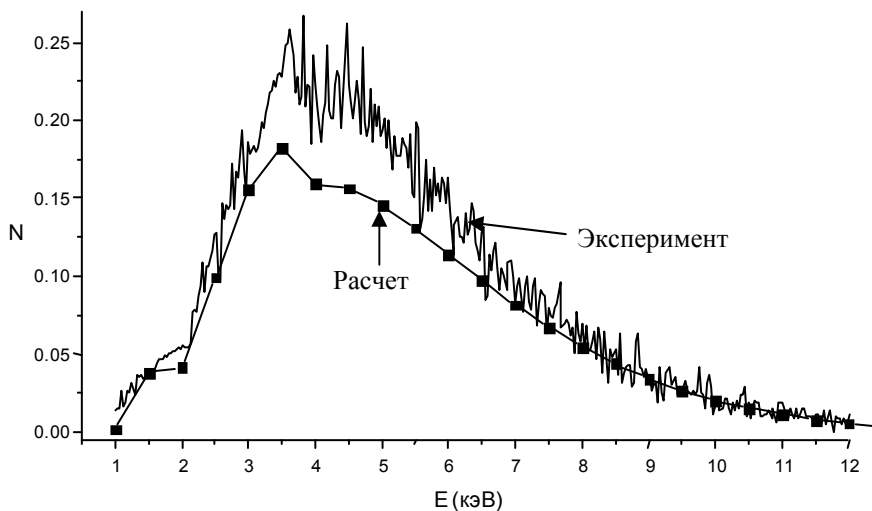


Рис. 8. Экспериментальный и расчетный спектры тормозного излучения β -электронов в микросфере

Результаты оценки концентрации трития в приповерхностном слое в период времени, близкий к нулю приведены в табл. 5. Здесь использованы значения плотностей трития из табл. 4 в качестве исходных значений и зависимости активности от времени, приведенные на рис. 2 и 3. Из рис. 2 и 3 и табл. 4 видно, что за промежутки времени от насыщения до регистрации рентгеновских спектров скорость счета импульсов уменьшилась для стали 30 в 1,3 раза, для нержавеющей стали в 1,75 раза и для сплава ЭП543 в 4 и 2 раза в наборах 1 и 2 соответственно.

Таблица 5

Оценка концентрации трития сразу после насыщения (10^{18} см^{-3})

Тип стали	Набор образцов 1	Набор образцов 2
Сталь 30	4	5
Сталь 12X18H10T	13	28
Сплав ЭП543У-ИД	11	51

Заключение

Экспериментально исследована кинетика истечения трития из образцов трех типов сталей – сталь 30, нержавеющая сталь 12Х18Н10Т и сплав ЭП543У-ИД. Истечение имеет почти экспоненциальный характер. В случае, когда давление газа при насыщении составляло 4 атм., постоянная времени истечения трития была различной для разных сталей – 267 суток для стали 30, 126 сут. для нержавеющей стали и 43 сут. для сплава ЭП543У-ИД. С повышением давления насыщения до 40 атм. постоянная времени истечения становилась одинаковой для всех сталей и составляла ~ 113 сут. для непокрытых и 130–150 сут. для покрытых слоем золота образцов.

Показано, что использование способа фундаментальных параметров при флуоресцентном анализе позволяет проводить полуколичественные измерения концентрации трития и изучение ее изменения со временем в приповерхностном слое различных насыщенных образцов. Уточнение значений фундаментальных параметров, тщательная фиксация геометрии измерений и развитие учета неупругого рассеяния электронов в расчетной методике позволит значительно улучшить точность измерений. Расчетные оценки абсолютного значения плотности трития в приповерхностном слое образцов с использованием экспериментальных интенсивностей пиков характеристического излучения дали величины $4 \cdot 10^{18}$, $13 \cdot 10^{18}$ и $11 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ в момент времени сразу после насыщения при давлении 4 атм. и $5 \cdot 10^{18}$, $28 \cdot 10^{18}$ и $51 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ при давлении 40 атм. для стали 30, нержавеющей стали и сплава ЭП543 соответственно.

Список литературы

1. Masao Matsuyama, Tadayuki Murai, Kuniaki Watanabe. Quantitative measurement of surface tritium by β -ray-induced x -ray spectrometry. Fusion science and technology. Vol. 41. May 2002. P. 505.
2. Shmayda C. R., Shmayda W. T., Kherani N. P. Monitoring tritium activity on surfaces: recent development. Fusion science and technology. Vol. 41. May 2002. P. 500.
3. Izgorodin V. M., Pepelyaev A. P., Ignat'ev Yu. V., Solomatina E. Yu. Research of Steel Saturability and Desorption of Heavy Hydrogen Isotope. In «Target technology development for the research of high energy density physics and inertial fusion at the RFNC-VNIIEF». Laser and Particle Beams. Vol. 27. Issue 04. Dec. 2009. P. 657–680.
4. Немец О. Ф., Гофман Ю. В. Справочник по ядерной физике. Киев: Наукова думка, 1975.

5. Mantler M. «Advances in Fundamental Parameter Methods for Quantitative XRFA.» *Advances in X-Ray Analysis*. 1987. Vol. 30. P. 97–104.
6. Веселов А. В., Дудин А. В., Комлева Г. В., Пухов Ю. Д. «Интерференционный метод контроля количества газов в мишенях для ЛТС.» *Квант. электроника*. 1981. Т. 8, № 5. С. 1111.
7. Рид С. *Электронно-зондовый микроанализ*. М.: Мир, 1979.
8. Павлова Л. А., Белозерова О. Ю., Парадина Л. Ф., Суворова Л. Ф. *Рентгено-спектральный электронно-зондовый анализ микрообъектов*. Новосибирск: Наука, 2000.
9. Мухин К. Н. *Экспериментальная ядерная физика*. Т. 1. М.: Атомиздат, 1974.
10. Krause M. O. «Atomic Radiative and Radiationless Yields for K and L Shells.» *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1979. Vol. 8, N 2. P. 307.
11. Pratt R. H., Tseng H. K., Lee C. M., Lynn Kissel. «Bremsstrahlung Energy Spectra from Electrons Kinetic Energy $1 \text{ keV} \leq T_1 \leq 2000 \text{ keV}$ Incident on Neutral Atoms $2 \leq Z \leq 92$.» *Atomic Data and Nuclear Data Tables*. 1977. Vol. 20, N 2. P. 175.