

УДК 537.533.35

ПОВЫШЕНИЕ ТОЧНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕТОДАМИ РЭМ–РСМА ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА УРАНСОДЕРЖАЩИХ МИКРОЧАСТИЦ

© 2021 г. А. В. Жуков^{a, b, *}, А. В. Кучкин^{a, **}, А. С. Бабенко^a,
М. В. Ломакин^a, В. А. Стебельков^a

^aНП “Лаборатория анализа микрочастиц”, Москва, 117218 Россия

^bРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, 125047 Россия

*e-mail: a.zhukov@lma.su

**e-mail: a.kuchkin@lma.su

Поступила в редакцию 11.01.2020 г.

После доработки 07.02.2020 г.

Принята к публикации 10.02.2020 г.

Представлены результаты применения методов растровой электронной микроскопии и рентгено-спектрального микроанализа (РЭМ–РСМА) для исследования состава и внутренней структуры микрочастиц тетрафторида урана после травления поверхности образцов ионным пучком. Показано, что точностные показатели анализа рельефных образцов могут быть существенно улучшены, если их рельеф предварительно сгладить ионным пучком. Стандартное отклонение измеренного массового содержания урана в микрочастицах тетрафторида урана после сглаживания их поверхности ионным пучком уменьшается с (6.1–8.7) до (1.3–2.7)%.

Ключевые слова: тетрафторид урана, уранилфторид, сферические микрочастицы, морфология, элементный анализ, рельеф поверхности, ионный пучок, повышение точности.

DOI: 10.31857/S1028096021010180

ВВЕДЕНИЕ

При расследовании инцидентов, связанных с незаконным оборотом ядерных и других радиоактивных материалов (ЯРМ) [1–3], а также при осуществлении других видов контроля ядерной деятельности для ответа на вопросы об области применения ЯРМ и об источнике их происхождения часто требуется определить элементный состав этих материалов [4–8]. Важным, а в случае, если на месте инцидента обнаруживаются только следы материалов, то и единственным источником информации о них являются микрочастицы микронных и субмикронных размеров [6, 7, 9–11]. При этом точность определения элементного состава материала микрочастиц может иметь решающее значение.

При безэталонном анализе методами РЭМ–РСМА массивных образцов с гладкой поверхностью стандартная программа, предназначенная для расчета содержания составляющих вещество элементов, обеспечивает приемлемую (2–3%) погрешность измерений для микрочастиц с размерами, большими 10 мкм [12].

В работе [13] для частиц оксида урана неправильной формы с размерами 2–5 мкм, имеющих

неровную поверхность, добились повышения точности анализа элементного состава методами РЭМ–РСМА за счет снижения энергии зонда и сглаживания рельефа частиц ионным пучком. Погрешность определения концентрации урана в микрочастицах оксида урана была снижена с 10 до 2%.

Как отмечалось в работе [14] для частиц правильной формы, например, сферы с гладкой поверхностью, при накоплении спектра используется неподвижный зонд с сечением, меньшим, чем ее диаметр, направленный в центр сферы. Если частица такой формы однородна по составу, а глубина пробега электронов меньше ее диаметра, то рентгеновские спектры, получаемые при повторных анализах, практически одинаковы.

На практике же большое значение имеет получение корректных результатов анализа для частиц любой формы и структуры поверхности, в том числе, для частиц неоднородных как по глубине, так и по поверхности. Если поверхность микрочастицы неоднородна по составу и имеет заметные неровности, регистрируемый спектр существенно варьируется при любом изменении поло-

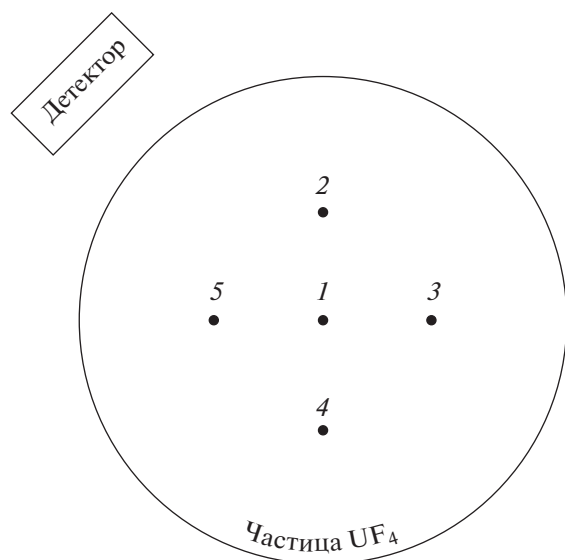


Рис. 1. Схема измерения элементного состава материала частицы, где 1–5 – области фокусировки электронного зонда.

жения зонда на ее поверхности, что заметно влияет на результаты анализа.

Кроме того, поскольку элементный состав поверхности урансодержащих микрочастиц может быть отличен от элементного состава внутри микрочастиц, удаление поверхностного слоя также может повысить точность микроанализа [8, 15].

Целью настоящей работы являлось установление влияния ионного травления поверхности и ускоряющего напряжения на повышение точности микроанализа сферических микрочастиц уран- и фторсодержащих материалов (на примере тетрафторида урана, полученного восстановлением гексафторида урана во фтороводородном пламени).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектом исследования являлись микрочастицы продукта восстановления гексафторида урана во фтороводородном пламени сферической формы с размерами около 5 мкм. Согласно данным рентгеновского фазового анализа, выполненного на дифрактометре D2 Phaser (Bruker), материал, основу которого составлял тетрафторид урана (UF_4), содержал также около 3% фазы уранилфторида ($UO_2F_2 \cdot 1.5H_2O$) [16].

Исследуемые микрочастицы наносили на подложку из монокристаллического кремния и фиксировали при помощи полиизобутилена, растворенного в гептане, после чего подложку сушили при $350^\circ C$.

Морфологию и элементный состав частиц определяли при помощи растрового электронного микроскопа Tescan “LYRA 3”, оснащенного системой микроанализа X-MAX 80 Oxford Instruments

Измерения элементного состава проводили в пяти областях частицы, указанных на схеме (рис. 1). После первого измерения в пяти областях частицу поворачивали на 90° и повторно проводили измерения в областях согласно схеме, цикл измерений повторяли четыре раза для каждой частицы. Предварительно ось вращения предметного столика совмещали с центром частицы (область № 1). Таким образом, для одной частицы проводили 20 измерений элементного состава.

Предложенная схема измерений позволяла (помимо учета неоднородности состава частиц) изучить влияние на результаты анализа положения электронного зонда относительно детектора.

Измерения элементного состава с поверхности микрочастиц проводили при двух значениях ускоряющего напряжения электронного зонда 5 и 15 кВ, после чего поверхности выбранных микрочастиц сглаживали ионным пучком и еще раз определяли их элементный состав по приведенной выше схеме.

Ионное травление поверхности микрочастиц осуществляли при помощи ионной колонны с жидкометаллическим источником ионов галлия.

Ток эмиссии был равен 2 мкА, ускоряющее напряжение составляло 30 кэВ, угол между плоскостью подложки и ионным пучком составлял приблизительно 3 градуса.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты элементного анализа во многом зависят от качества сглаженной поверхности, поэтому важно выбрать правильный режим при ионном травлении. В связи с этим предварительно был проведен подбор оптимальной апертуры для ионного травления микрочастиц. В данной работе силу тока ионного пучка изменяли при использовании апертур 50 и 200 мкм.

Результаты сопоставления поверхности частиц при разных апертурах приведены на рис. 2.

Использование ионного тока большей величины (апертура 200 мкм) сокращало время, затрачиваемое на сглаживание поверхности. Однако при этом полученная поверхность среза оказалась шероховатой и недостаточно ровной. Более гладкая и ровная поверхность частиц получалась при меньшем токе (апертура 50 мкм) ионного пучка (рис. 2д, 2е). Поэтому в дальнейших экспе-

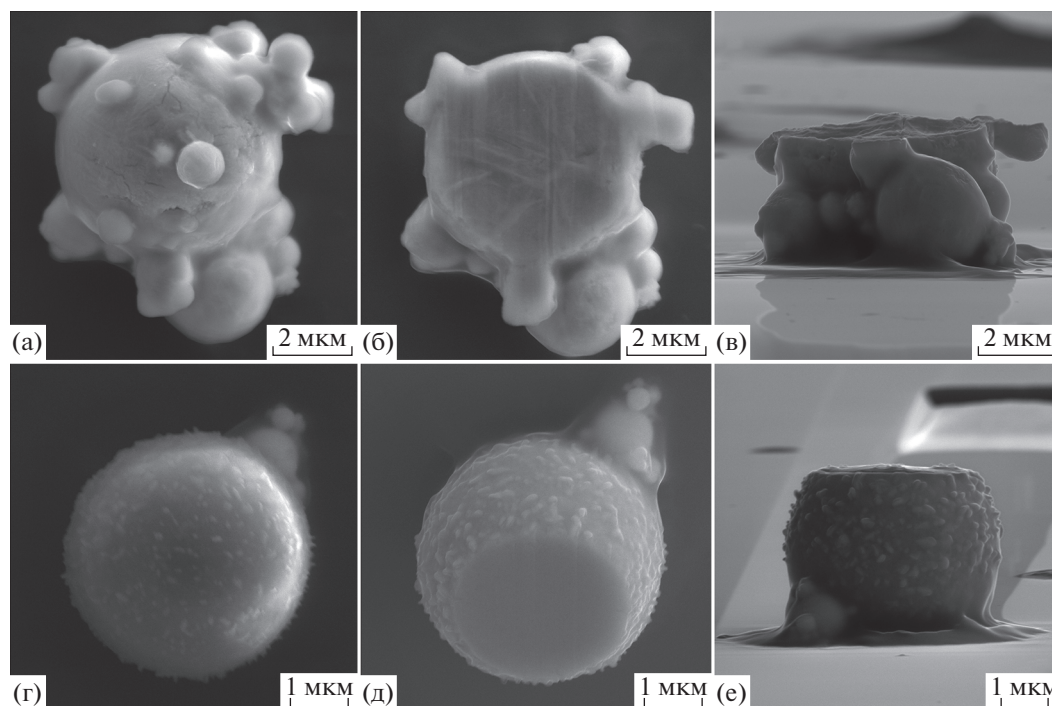


Рис. 2. Фотографии частиц UF_4 до (а, г) и после (б, в, д, е) ионного травления с апертурой 200 (а–в) и 50 мкм (г–е).

риментах для сглаживания поверхности микро-частиц мы использовали апертуру 50 мкм.

На рис. 3 представлены выбранные для исследований шесть микрочастиц материала размера-ми 4.2–5.2 мкм до и после их ионного травления. Продукт восстановления гексафторида урана представлен сферическими микрочастицами, отличающиеся между собой поверхностью: некото-рые частицы гладкие, другие имеют выпуклости и трещины. После ионного травления на микроча-стицах наблюдается достаточно плоский срез с гладкой поверхностью, параллельной подложке. На рис. 4 представлен снимок микрочастицы U2 под малым углом от оси электронного пучка, де-монстрирующий качество поверхности после ионного травления.

В материале частиц определяли содержание трех элементов: урана, фтора и кислорода. Коли-чественные результаты по урану при ускоряющем напряжении 5 и 15 кВ представлены в виде круго-вых диаграмм (рис. 5 и 6 до (а) и после (б) травле-ния). Для каждой частицы на круговой диаграмме выделен сектор, образованный четырьмя лучами, соответствующими повороту частицы на 90 гра-дусов. На каждом луче отложены области содер-жания урана, соответствующие пяти положениям электронного зонда на поверхности частиц (схе-ма на рис. 1).

Анализ результатов измерения элементного состава микрочастиц до травления показал, что разброс значений содержания урана велик как при ускоряющем напряжении 5 кВ, так и при 15 кВ. При изменении положения зонда и враще-нии частиц относительно детектора разброс в значениях содержания урана в частицах достигает 26.4 масс. %. Необходимо отметить, что даже в центральной точке сферической частицы (об-ласть 1, рис. 1) разброс измеренных значений со-ставлял более 10 масс. %. Расчетное номинальное значение содержания урана в материале частиц составляет 75.7 масс. %. Наиболее значительное отклонение в содержании урана от расчетного значения в большую сторону наблюдается для об-ластей 3 и 4 (рис. 1), находящихся в “тени” по от-ношению к детектору.

Результаты измерения количества урана, по-лученные с гладкой плоскости среза тех же частиц при ускоряющем напряжении 5 и 15 кВ, показы-вают, что разброс значений значительно снизил-ся и не превышает 8.1 и 3.7 масс. % в области № 1 (рис. 5 и рис. 6 (б)). Разброс значений содержания урана при обоих ускоряющих напряжениях при-мерно одинаков, однако систематическое откло-нение от номинального значения содержания урана значительно ниже при ускоряющем напря-жении 15 кВ.

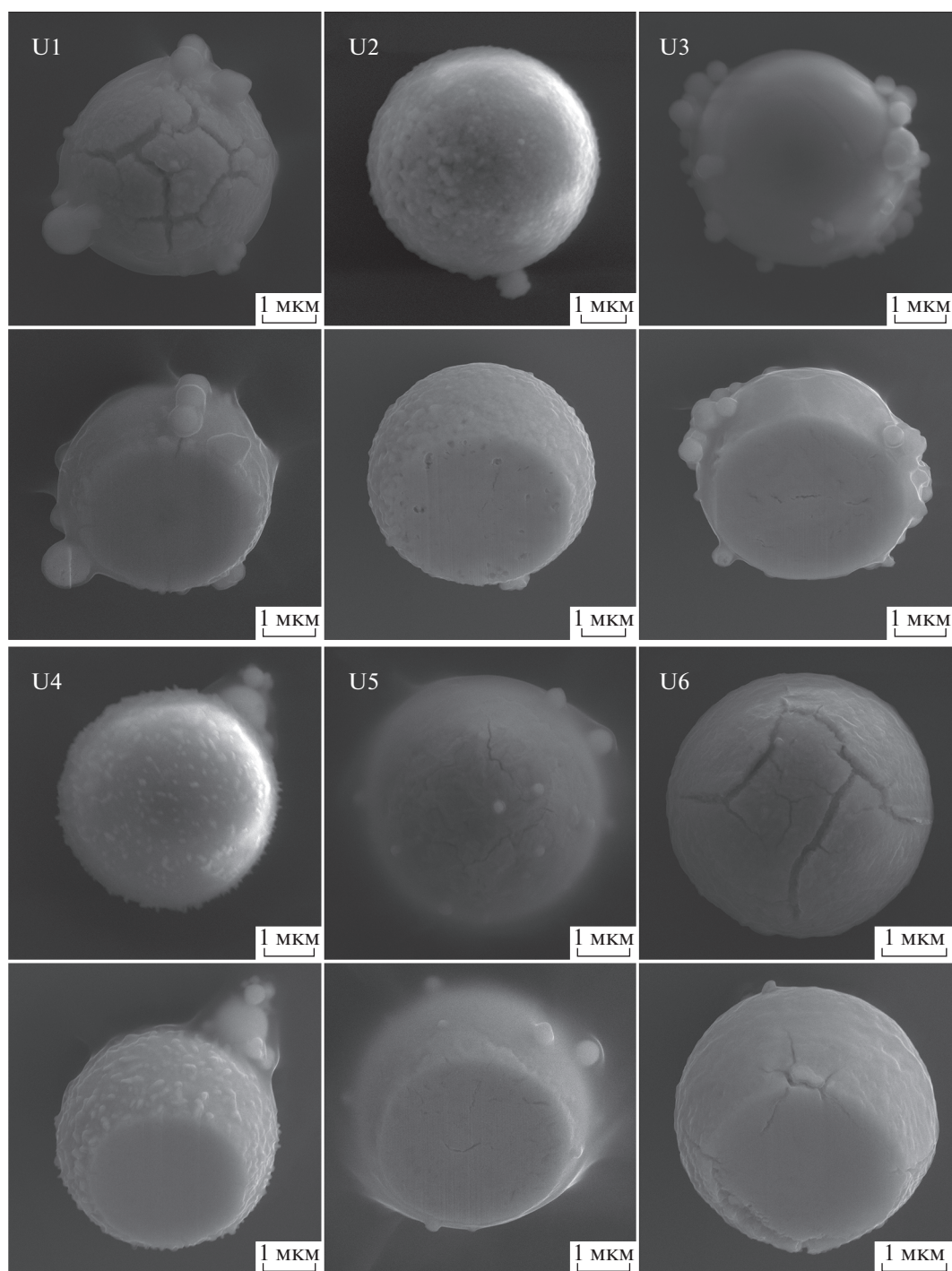


Рис. 3. Микрофотографии частиц тетрафторида урана до и после ионного травления.

В табл. 1 приведена информация о среднем содержании \bar{x} и стандартном отклонении s элементов в микрочастицах тетрафторида урана до и после ионного травления поверхности при разном ускоряющем напряжении. Среднее содержание и стандартное отклонение вычисляли для каждой частицы по всем 20 измерениям элементного состава. Можно видеть, что после ионного травления

при 15 кВ среднее содержание урана снижается с 82.7 до 77.8 масс. %, а фтора и кислорода возрастает с 16.5 и 0.7 до 19.7 и 2.4 масс. % соответственно. Ионное травление позволяет уменьшить стандартное отклонение содержания урана и фтора в среднем в 4 раза.

В то же время после ионного травления при 5 кВ не наблюдается приближения среднего зна-

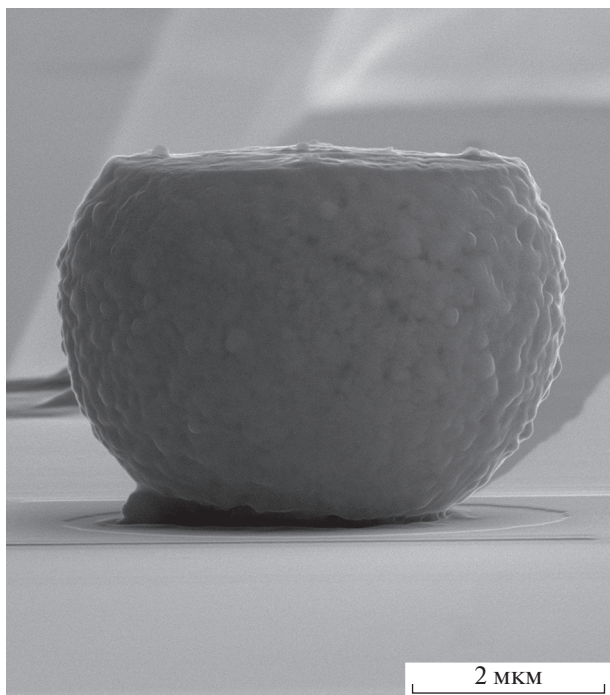


Рис. 4. Микрофотография частицы U2 после сглаживания ее рельефа ионным пучком с ориентацией первичного пучка под углом 3°.

чения содержания урана к номинальному значению, систематическое отклонение продолжает быть значительным.

Таким образом, статистическая обработка данных показывает, что для частиц тетрафторида урана до и после ионного травления поверхности наиболее близкие к номинальному составу значения были получены в серии измерений при ускоряющем напряжении зонда 15 кВ (рис. 7).

Необходимо отметить, применение ионного травления позволило обнаружить повышенное (в 1.7–5.2 раза) внутри микрочастиц (по сравнению с поверхностью) содержание кислорода что, по видимому, связано образованием примеси уранилфторида вследствие особенностей технологического процесса при получении тетрафторида урана из гексафторида урана во фтороводородном пламени.

Полученные данные свидетельствуют о том, что из-за наличия рельефа поверхности сферических частиц происходит искажение формы накапливаемых спектров, и как следствие не обеспечивается приемлемая точность анализа (даже в центральной точке микрочастицы). Сглаживание поверхности ионным пучком позволяет увеличить точность анализа и определить состав внутри микрочастиц тетрафторида урана.

Наиболее близкий к номинальному состав микрочастиц тетрафторида урана удалось получить на гладкой поверхности среза при ускоряющем напряжении 15 кВ.

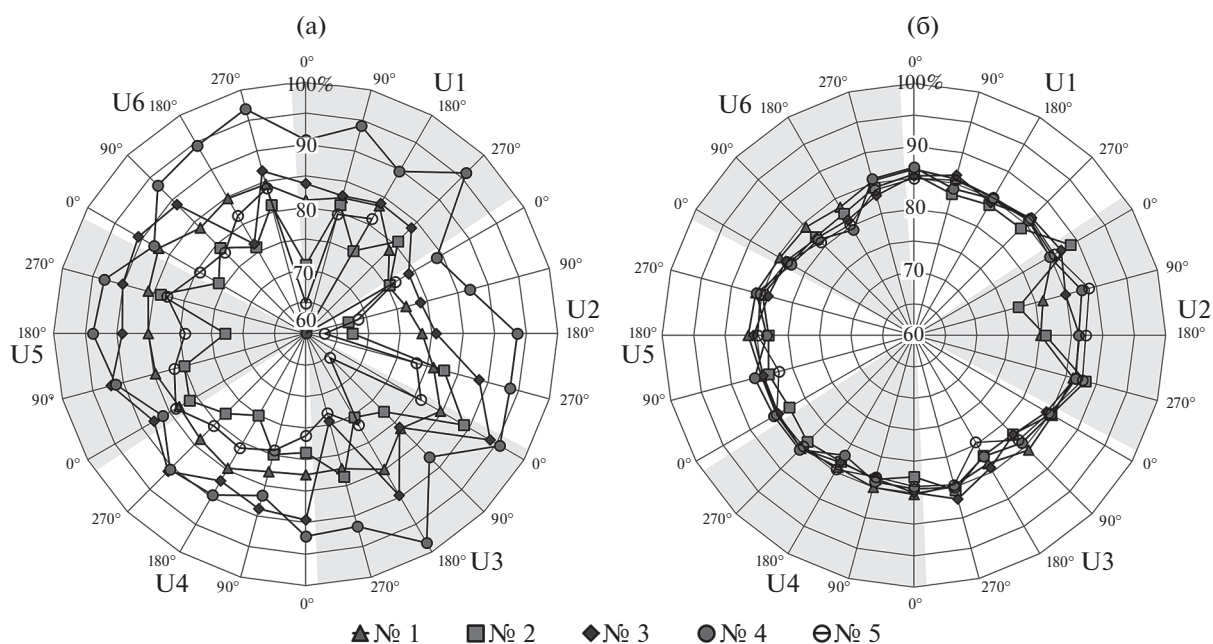


Рис. 5. Содержание урана в микрочастицах тетрафторида урана при ускоряющем напряжении 5 кВ, определенное до (а) и после (б) ионного травления.

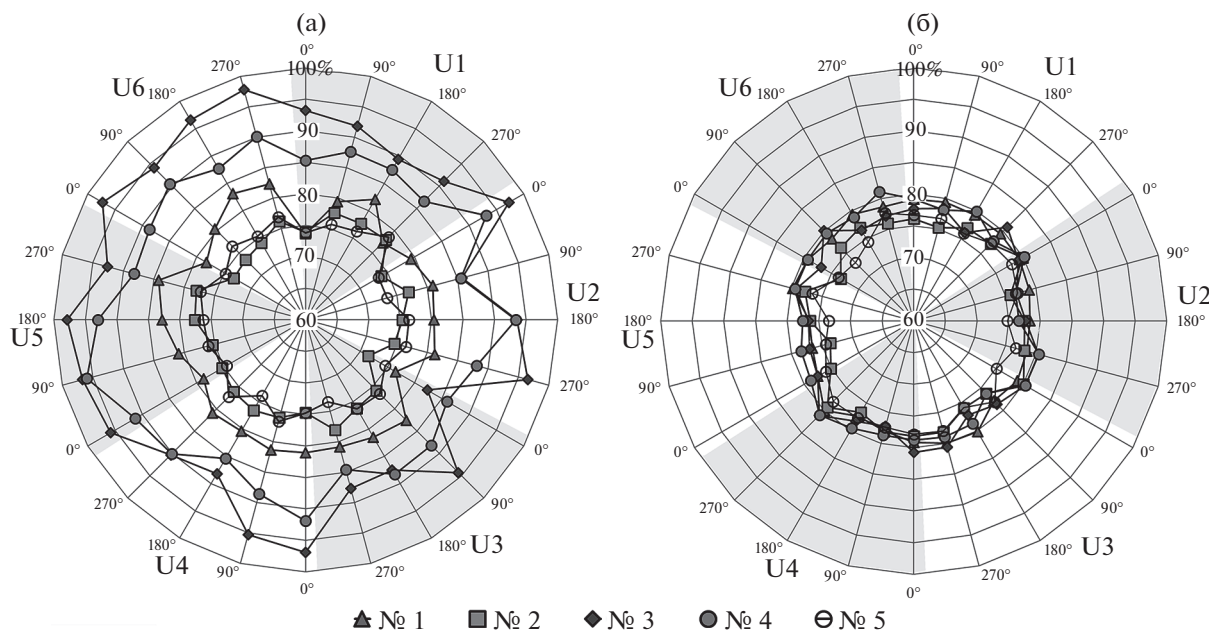


Рис. 6. Содержание урана в микрочастицах тетрафторида урана при ускоряющем напряжении 15 кВ, определенное до (а) и после (б) ионного травления.

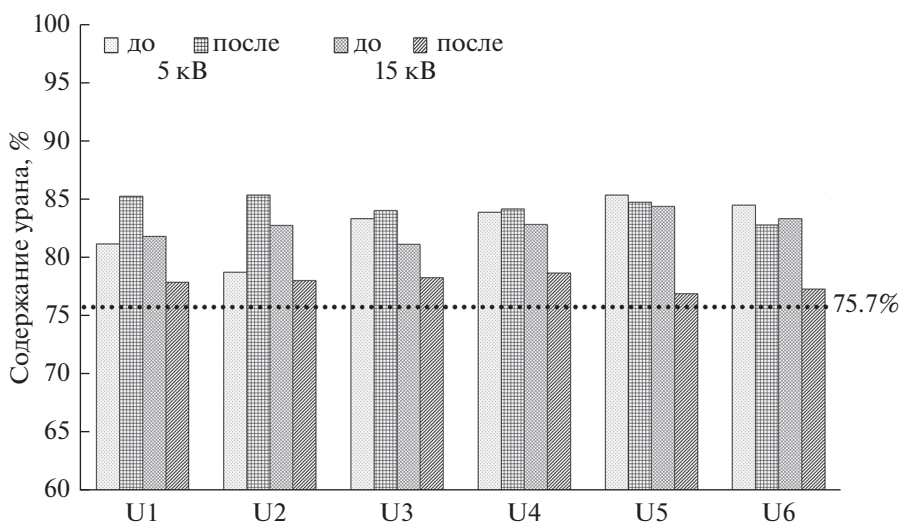


Рис. 7. Сравнение среднего содержания урана в микрочастицах тетрафторида урана, определенного при ускоряющих напряжениях 5 и 15 кВ, до и после ионного травления, с номинальным расчетным значением.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, результаты количественного анализа сферических микрочастиц тетрафторида урана размером около 5 мкм, выполненного при ускоряющем напряжении 5 и 15 кВ с помощью комплекса методов РЭМ–РСМА при использовании программы для расчета концентраций в массивных объектах, имеют достаточно большую погрешность. Стандартное отклонение измеренных значений весового содержания урана и фтора

при незначительном изменении положения неподвижного зонда и при изменении ориентации частиц составляет до 8.7% (в среднем 7.5%).

Анализ тех же частиц при тех же условиях возбуждения, но после сглаживания рельефа анализируемой поверхности пучком ионов галлия позволяет получить результаты со стандартным отклонением не более 3.3% (в среднем 1.9%). При этом результаты, наиболее близкие к номиналь-

Таблица 1. Элементный состав частиц тетрафторида урана до и после ионного травления (масс. %)

№	Ионное травление	U		F		O	
		\bar{x}	<i>s</i>	\bar{x}	<i>s</i>	\bar{x}	<i>s</i>
5 кВ							
U1	До	81.2	8.7	13.3	8.5	5.5	2.6
	После	85.3	1.0	11.5	1.4	3.2	0.7
U2	До	78.8	8.3	19.0	7.7	2.2	1.3
	После	85.4	3.1	11.8	4.1	2.8	1.6
U3	До	83.4	8.3	15.3	7.9	1.3	0.5
	После	84.0	1.7	14.9	1.7	1.1	0.3
U4	До	83.9	5.3	13.9	5.1	2.2	0.7
	После	84.2	1.0	12.6	2.9	2.7	0.6
U5	До	85.4	5.3	13.0	5.1	1.6	0.5
	После	84.8	1.2	12.8	1.9	2.5	0.8
U6	До	84.5	6.2	13.8	5.9	1.7	0.9
	После	82.8	1.7	15.8	1.6	1.4	0.4
15 кВ							
U1	До	81.8	6.6	17.2	6.0	1.0	0.6
	После	77.9	1.6	18.9	1.3	3.2	1.3
U2	До	82.8	8.3	15.9	7.4	1.3	0.9
	После	78.5	2.7	17.8	3.3	3.7	2.3
U3	до	81.2	6.1	18.3	6.0	0.5	0.2
	После	78.3	1.7	20.7	1.6	1.0	0.2
U4	До	82.8	7.4	16.6	7.1	0.6	0.4
	После	78.7	1.3	18.3	1.4	3.0	0.4
U5	До	84.4	8.5	15.2	8.4	0.4	0.2
	После	76.9	1.8	21.1	1.9	2.0	0.6
U6	До	83.3	8.7	15.9	8.5	0.8	0.3
	После	77.3	2.3	21.4	2.2	1.3	0.3

ному расчетному содержанию урана, получены при ускоряющем напряжении 15 кВ.

Применение ионного травления также позволило выявить различие элементного состава внутри и на поверхности микрочастицы, обусловленное особенностями технологического процесса. Более высокое содержание кислорода внутри микрочастиц связано с образованием примеси уранилфторида в процессе его синтеза из гексафторида урана во фтороводородном пламени.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Уголовный кодекс Российской Федерации от 13 июня 1996 г. N 63-ФЗ (УК РФ) (ред. от 04.11.2019), статья 220.
2. Nuclear Security Recommendations on Nuclear and Other Radioactive Materials out of Regulatory Control. Vienna: IAEA, 2011. 38 p. https://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/Pub1488_web.pdf.
3. Nuclear Forensics in Support of Investigations. Vienna: IAEA, 2015. 67 p. <https://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/Pub1687web-74206224.pdf>.
4. *Buck B.J., Brock A.L., Johnson W.H. et al.* // Soil Sediment. Cont. 2004. V. 13. P. 545. <https://doi.org/10.1080/10588330490519437>
5. *Murakami T., Sato T., Ohnuki T.* // Chem. Geol. 2005. V. 221. P. 117. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2005.04.004>
6. *Kaltofen M.* // Environ. Eng. Sci. 2019. V. 36. P. 1. <https://doi.org/10.1089/ees.2018.0036>
7. *Kaltofen M., Alvarez R., Hixson L.W.* // Appl. Radiat. Isot. 2018. V. 136. P. 143. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2018.02.020>
8. *Martin P.J.* The 2011 Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant Accident. Springer, 2019. 326 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-17191-9>
9. *Abe Y., Iizawa Y., Terada Y. et al.* // Anal. Chem. 2014. V. 86. P. 8521. <https://doi.org/10.1021/ac501998d>
10. *Vlasova I.E., Kalmykov S.N., Sapozhnikov Y.A. et al.* // Radiochemistry. 2006. V. 48. P. 613. <https://doi.org/10.1134/S1066362206060154>
11. *Kaltofen M., Gundersen A.* // Sci. Total Environ. 2017. V. 607. P. 1065. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.07.091>
12. ГОСТРИСО 22309–2015.
13. *Дюков В.Г., Митюхляев В.Б., Стебельков В.А., Хорошилов В.В.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2015. № 9. С. 58.
14. *Small J.A.* // J. Res. National Instit. Stand. Technol. 2002. V. 107. P. 555.
15. *Friedman H., Reich S., Popovitz-Biro R. et al.* // Ultrasonics Sonochemistry. 2013. V. 20. P. 432. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2012.08.009>
16. *Zhukov A.V., Chizhevskaya S.V., Magomedbekov E.P., Polenov G.D., Klimenko O.M.* // Atomic Energy. 2015. V. 118. P. 196.

Improving the Accuracy of Determination of the Elemental Composition of Uranium-Containing Microparticles by the SEM–EDS Method

A. V. Zhukov^{1,2,*}, A. V. Kuchkin^{1,**}, A. S. Babenko¹, M. V. Lomakin¹, V. A. Stebelkov¹

¹Laboratory for Microparticle Analysis, Moscow, 117218 Russia

²Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, 125047 Russia

*e-mail: a.zhukov@lma.su

**e-mail: a.kuchkin@lma.su

The results of applying the method of scanning electron microscopy with an X-ray microanalyzer with energy dispersion (SEM–EDS) in combination with etching the surface of the microparticles with an ion beam to study the composition and internal structure of single microparticles of uranium tetrafluoride. It is shown that the accuracy of the analysis of relief samples can be significantly improved if their relief is pre-smoothed by an ion beam. The standard deviation in the determination of the uranium weight content in microparticles of uranium tetrafluoride after smoothing their surface with an ion beam decreases from (6.1–8.7) to (1.3–2.7) wt %

Keywords: uranium tetrafluoride, uranyl fluoride, spherical microparticles, morphology, elemental analysis, surface topography, ion beam, improved accuracy, SEM–EDS.