

УДК 539.219.3: 621.039.8

## ДИФфуЗИОННО-СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ ОБЛУЧЕННОЙ КАБЕЛЬНОЙ ИЗОЛЯЦИИ

И. Н. Бекман, И. М. Бунцева

*(кафедра радиохимии)*

**Разработаны способы использования радиоактивных газовых зондов для целей локальной дозиметрии кабельных материалов и изучения радиационно-стимулированных дефектов в полиэтилене. Исследования проводили на образцах полиэтилена низкой плотности, облученных до высоких доз ускоренными электронами. В качестве зондов использовали радон и пары гидрофобных или гидрофильных веществ, меченные радионуклидами с различными типами распада. Обнаружено, что диффузионно-структурный анализ позволяет осуществить измерение характера распределения поглощенной дозы по поверхности изоляции облученного кабеля, а в случае тонких образцов и умеренных доз облучения – по глубине полимера. Метод выявляет и локализует различного рода дефекты, возникающие в полиэтилене в радиационном или электрическом полях. Одновременно определяются транспортные и сорбционные характеристики дефектов кабельной изоляции. По данным диагностики выдается прогноз эксплуатационных свойств кабельных изделий.**

В настоящее время теплостойкость кабельной изоляции из полиэтилена увеличивают путем ее облучения ускоренными до энергий 0.8–1.0 Мэв электронами. Облучение движущегося и вращающегося кабеля проводят сканирующим пучком электронов на растровом ускорителе. Радиационное модифицирование развернутым пучком ускоренных электронов хорошо соответствует специфике кабельной технологии, но обостряет проблемы дозиметрического контроля из-за увеличения пространственной неравномерности поля поглощенных доз. Вовлечение в практику кабельной технологии процесса облучения слоев изоляции большой толщины (сравнимой или даже большей, чем величина пробега ускоренных электронов в полимере) привело к необходимости учета функции распределения дозы по толщине изоляции. Таким образом, перед радиационной кабельной технологией возникла проблема измерения трехмерного пространственного поля поглощенной в изоляции дозы ионизирующего излучения. Подобная задача не может быть решена ни одним из известных методов традиционной дозиметрии и необходимо привлечение новых подходов.

Как известно, облучение полиэтилена  $\gamma$ -радиацией или ускоренными электронами приводит к возрастанию растворимости в них благородных газов и паров гидрофильных веществ (для воды – на несколько порядков) и к уменьшению константы растворимости гидрофобных паров. Коэффициенты диффузии паров любых низкомолекулярных веществ в облученном полиэтилене всегда меньше, чем в необлученном [1–4]. Явление изменения параметров массопереноса под действием излучения можно применить для целей дозиметрии [5], если вос-

пользоваться так называемым диффузионно-структурным анализом (DCA), точнее его вариантом – методом радиоактивного диффузионного газового зонда, ДиГЗ [6].

Метод ДиГЗ основан на использовании процессов растворения и диффузии специальным образом подобранного вещества или группы веществ для изучения неоднородностей структуры объекта исследования и их изменений в пространстве и времени. Для целей диффузионно-структурного анализа используются различные вещества, но наибольшее распространение получили радиоактивные газы и пары. Частный случай ДиГЗ – метод радионуклидной газосорбционной дефектоскопии (РГД) [7] основан на способности радиоактивного газа или пара избирательно сорбироваться на поверхности твердого тела. Наличие радиоактивного газового зонда в неоднородностях структуры объекта исследования может быть обнаружено в результате регистрации его излучения. Картину распределения радиоактивности по поверхности изделия измеряют методом автордиографии. Глубину залегания зонда и, следовательно, глубину анализа изменяют путем варьирования температуры и времени диффузии, а так же температуры и времени десорбции перед автордиографированием. Поскольку интенсивность потемнения автордиограммы в некоторой точке зависит от величины локального коэффициента и локальной константы растворимости газа, то метод РГД может оказаться достаточно эффективным с точки зрения диагностики облученных материалов.

В данной работе исследованы перспективы использования радиоактивных газовых зондов для целей локальной дозиметрии кабельных материалов и изучения радиацион-

но-стимулированных дефектов в полиэтилене. Исследования проводили на различных образцах полиэтилена низкой плотности, облученных до высоких доз ускоренными электронами. В качестве зондов использовали тяжелый благородный газ и пары гидрофобных или гидрофильных веществ, меченные радионуклидами с различными типами распада.

В работе использовали полиэтилен высокого давления (низкой плотности, ПЭНП) марки 102-03003 со степенью кристалличности 48–50%, а также образцы промышленной кабельной изоляции на основе ПЭНП. Пластины толщиной 1 см облучали в атмосфере обычного воздуха на ускорителе электронов с энергией до 1.5 МэВ в интервале доз 0.1–2.0 МГр. Обычно облучали лишь одну поверхность пластины, толщина которой заведомо превышала пробег ускоренных электронов в полиэтилене. Для диффузионных экспериментов из пластин вырезали бруски квадратного сечения, длина которых в несколько раз превышала другие размеры.

В качестве газовых зондов применяли пары гидрофобных (бензол, циклогексан) и гидрофильных (уксусная кислота, вода) и благородный газ (радон). Пары были мечены изотопами  $^{14}\text{C}$  или  $^3\text{H}$  (мягкие  $\beta$ -излучатели). Радон –  $\alpha$ -излучатель. Выбор диффузантов диктовался стремлением получить широкий набор гидрофобных, гидрофильных и инертных газовых зондов с различными размерами молекул.

### Метод РГД в локальной дозиметрии

*Измерение характера распределения дозового поля по поверхности облученного изделия.* Отработку методики дозиметрии начинали с облучения пластин из ПЭНП до различных доз с последующей выдержкой их при комнатной температуре в атмосфере радиоактивного газа в течение времени, достаточного для равновесного насыщения слоя толщиной, равной максимальному пробегу излучения радионуклида зонда в полиэтилене (порядка 200 мк). Образцы замораживали до температуры  $-20^\circ$  и помещали на фотопленку со специальной ядерной эмульсией. После экспонирования авторадиограмму (АРГ) фотометрировали. Из полученных результатов строили калибровочный график плотности потемнения АРГ – экспозиционная доза облучения, измеренная стандартным ферро-сульфатным дозиметром. Типичный калибровочный график для радона приведен на рис. 1. Видно, что облучение полиэтилена начинает влиять на растворимость в нем радона начиная с 0.1 МГр. На участке 0.2–1.0 МГр зависимость является практически линейной, что позволяет использовать метод для решения обратной задачи – определения дозы по плотности потемнения АРГ. При более высоких дозах, увеличение интенсивности облучения слабо влияет на константу растворимости радона в ПЭНП. При практическом применении способа, отдельные участки облученного кабеля насыщали радио-

активным газом и заворачивали в фотопленку. Результаты фотометрирования подвергали статистическому анализу и, в соответствии со стандартными критериями, принимали или отвергали гипотезу о равномерном характере распределения плотности потемнения и, следовательно, поглощенной дозы. Опыт использования метода РГД показал его эффективность с точки зрения обнаружения и пространственной локализации неравномерно облученных участков. При этом, в случае использования инертного газа или пара гидрофильного вещества, переоблученные участки выглядят темнее на АРГ по сравнению с основным материалом, тогда как недостаточно облученные выглядят светлее. Наоборот, при адсорбции радиоактивного гидрофобного пара, переоблученные участки выглядят светлее, а недооблученные – темнее, чем основной материал. Поэтому, если требуется выделение облученных участков полимера на фоне необлученных, следует использовать воду, пары гидрофильных веществ или тяжелый благородный газ. Наоборот, если нужно выделить необлученный участок на фоне облученного лучше использовать радиоактивные пары органических растворителей. Пользуясь калибровочным графиком (типа приведенного на рис. 1) удается пересчитать плотность потемнения АРГ в дозу и тем самым построить функцию распределения поглощенной дозы по поверхности полимерного изделия. Разрешающая способность при использовании изотопа  $^{14}\text{C}$  – 120 мк,  $^{222}\text{Rn}$  – 40 мк, трития – несколько микрон. Метод диагностики является неразрушающим: после окончания исследований, образцы легко дегазируются и могут быть использованы по прямому назначению.

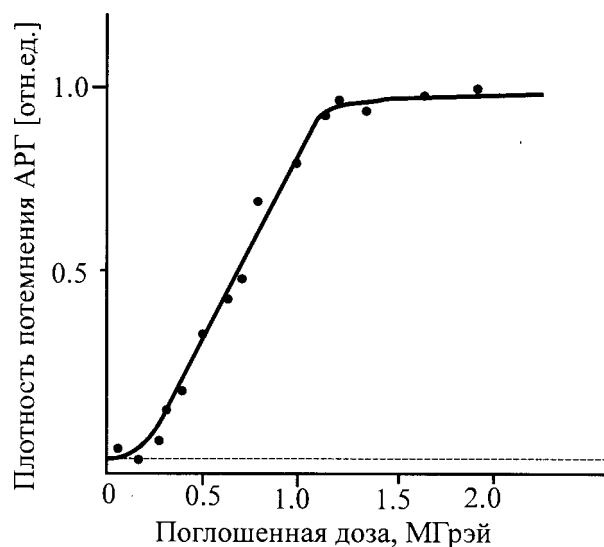


Рис. 1. Зависимость плотности потемнения авторадиограммы (радон в полиэтилене) от величины поглощенной дозы излучения (гамма-источник  $^{60}\text{Co}$ )

*Измерение распределения дозы по объему облученного полимера.* Для определения характера распределения дозы по объему материала, образец облучали на ускорителе и делали срез в направлении, перпендикулярном к облученной поверхности. Срез помещали в атмосферу радиоактивного молекулярного зонда и выдерживали при комнатной температуре в течение двух часов [8]. Последующие операции соответствовали описанным выше.

При анализе тонких пленок, толщина которых много меньше пробегов ускоренных электронов в полиэтилене, доза равномерно распределена по объему изоляции и ее величина легко находится по калибровочному графику типа плотность потемнения АРГ/поглощенная доза. При анализе более толстых слоев и невысоких дозах (0.2–1.0 МГр) регистрируются кривые распределения дозы по глубине облученного материала.

Изучение АРГ, измеренных на образцах по толщине сравнимых или больше пробега электронов и при поглощенных дозах выше 1 МГр, продемонстрировало сложный характер адсорбции, растворения, диффузии и десорбции радиоактивных газовых зондов. Необходимость изучения влияния на эти процессы радиационных дефектов стимулировало проведение детального диффузионно-структурного анализа срезов толстых образцов полимера облученного до высоких доз.

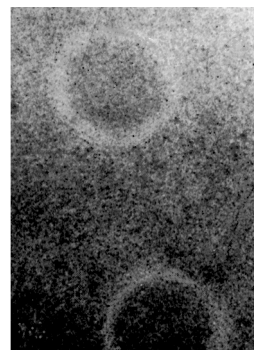
#### **Декорирование радиационно-стимулированных дефектов на поверхности и в объеме облученного полиэтилена**

*Исследование процессов на границе раздела облученный/необлученный полимер.* Пластику из ПЭНП облучали через коллиматор с круглым отверстием до дозы примерно 200 МГр. Образец выдерживали в течение суток в атмосфере радона, хранили на воздухе в течение трех часов до установления радиоактивного равновесия между радонем и продуктами его распада (при этом возможно проходила частичная дегазация образца) и помещали на фотопластинку. Типичная автордиограмма приведена на рис. 2, а. Видно, что на облученном участке проходила интенсивная адсорбция радона и плотность потемнения АРГ облученного участка намного выше по сравнению с необлученной областью. Неожиданным является возникновение по периферии облученной области светлого кольца (содержание радиоактивного зонда не только меньше, чем в необлученной области, но и меньше, чем в исходном полиэтилене). Фотография образца под микроскопом (рис. 2, б) выявляет наличие в этой области большого количества трещин.

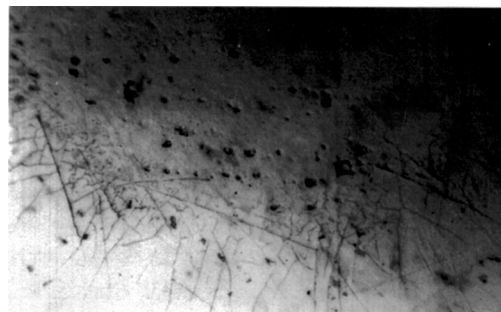
Появление особой области на границе раздела облученный – необлученный полимер можно объяснить следующим образом. Как известно, под действием излучения полиэтилен сшивается, плотность его увеличивается и он несколько сжимается. В результате на границе раздела исходной и необлученной областей возникают значительные

напряжения, вызывающие растрескивание образца. Наличие открытой пористости приводит к дегазации пограничной области в ходе выдержки перед экспонированием на фотоматериале. В результате практически весь радон из зоны раздела удаляется.

*Декорирование точечных дефектов на поверхности облученного полимера.* Использование радона для целей зондовой диагностики основано на большой склонности последнего к образованию скоплений в дефектах структуры полиолефина типа границ сферолитов, пор, трещин и т. п. [9]. Декорирование подобных неоднородностей структуры представляет практический интерес, так как дефекты, сорбирующие радон, одновременно служат центрами конденсации паров воды и других коррозионно активных веществ при эксплуатации кабельных изделий в агрессивных средах. Конденсация жидкой фазы внутри полиэтилена приводит к изменению его эксплуатационных свойств, например, к снижению напряжения пробоя кабельной изоляции. Поэтому обнаружение микроскопических агрессивных веществ позволяет прогнозировать срок службы кабеля и определить условия его эксплуатации. Места повышенной сорбции газового зонда (коррозионно активные центры) одновременно являются центрами скоп-



а



б

Рис. 2. Анализ локально облученного полиэтилена: а – автордиограмма распределения радона по поверхности полиэтилена, облученного гамма-квантами через коллиматор с круглыми отверстиями; б – фотография под микроскопом участка облученный/необлученный полиэтилен

ления продуктов радиолитиза, образовавшихся при облучении полиэтилена ионизирующим излучением.

Скопления радона обычно регистрируют методом трековой автордиографии требующей использования толсто-слойной ядерной эмульсии. Толщина эмульсии должна быть равна или несколько больше длины пробега  $\alpha$ -частиц радона в эмульсии. Плотность скоплений радона и, следовательно, плотность дефектов облученного полимера определяется по количеству скоплений треков, выходящих из одного центра («звезд»), приходящихся на единицу площади поверхности образца. Емкость дефекта рассчитывается по числу треков в «звезде». Измерение параметров треков позволяет определить область локализации дефектов с точностью до нескольких десятков микрон, а также измерить глубину залегания дефекта.

Для пространственной локализации дефектов, образцы выдерживали в атмосфере радона, методом трековой автордиографии получали изображение треков  $\alpha$ -частиц и с помощью окуляра микроскопа измеряли координаты начала и конца каждого трека в горизонтальной плоскости ( $x, y$ ), а в вертикальной плоскости ( $z$ ) – по шкале микрометрического винта наводки на резкость, фокусируя объектив последовательно на верхний и нижний конец трека. Зная длины пробега  $\alpha$ -частиц радона в полиэтилене и в фотоэмульсии рассчитывали координаты точки распада радионуклида.

В качестве примера на рис. 3 приведена автордиограмма распределения треков  $\alpha$ -частиц радона по поверхности пластины из ПЭНП, облученной ускоренными электронами до дозы 2 МГр. Видно, что в равномерно облученной области полиэтилена на фоне хаотически ориентированных треков встречаются отдельные скопления, декорирующие радиационные дефекты, характеризующиеся аномально высокой сорбционной способностью по отношению к радону. Подобные радиационные дефекты расположены в тонком приповерхностном слое поли-

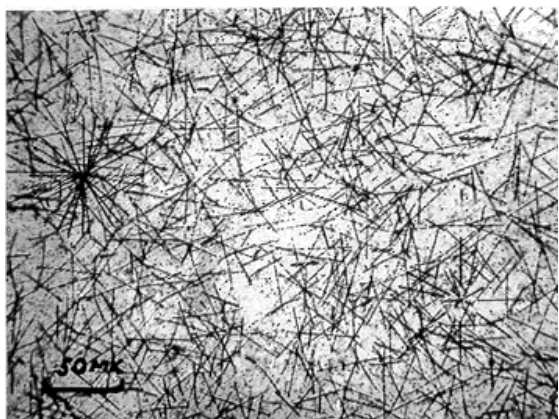


Рис. 3. Трековая автордиограмма распределения радона-222 по поверхности полиэтилена, равномерно облученного гамма-квантами до дозы 2 МГр

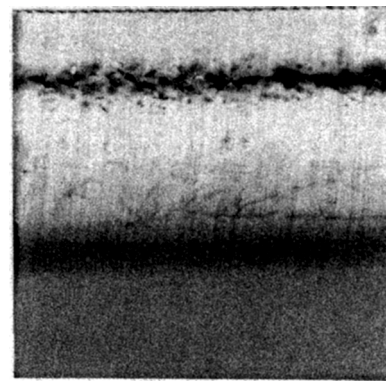


Рис. 4. Автордиограмма распределения паров уксусной кислоты, меченной  $^{14}\text{C}$ , по поверхности продольного среза бруска полиэтилена, облученного с одной стороны ускоренными до 1.5 МэВ электронами до дозы 2 МГр

мера толщиной менее 100 мкм и представляют собой по-видимому микропузырьки, созданные скоплениями газообразных продуктов радиолитиза.

Сравнение диагностических возможностей двух зондов: пара тритиевой воды и радона показало, что они декорируют различные типы неоднородности структуры полимера. Сорбция воды выявляет в первую очередь химически активные группы и места с повышенной гидрофильностью. Далеко не всегда эти места одновременно характеризуются высоким коэффициентом диффузии пара. Наоборот, подобные центры действуют как ловушки, уменьшающие величину эффективного коэффициента диффузии. Поэтому такие центры опаснее скорее из-за возможной коррозии полимера, чем с точки зрения прямого проникновения в объем изоляции агрессивной среды.

Места скопления плохо растворимого в полимере тяжелого благородного газа являются местами пониженной плотности полимера, поэтому они характеризуются высокими значениями коэффициента диффузии. Места, где одновременно сорбируются и вода и радон, обладают как повышенной сорбционной емкостью, так и повышенной скоростью диффузии. Именно по этим местам и будет идти основной поток жидкости и осуществляться пробы кабеля. Поэтому можно ожидать, что совпадение на автордиограмме координат звезд  $\alpha$ -частиц с участком повышенной концентрации тритиевой воды, обеспечит локализацию местоположений опасных дефектов, способных вызвать разрушение кабельной изоляции при взаимодействии с агрессивными средами в электрическом поле. Каждый из двух типов дефектов (электретные состояния и микропузырьки) в отдельности меньше повышают вероятность разрушения полимера. Синергизм взаимодействия дефектов при воздействии разрушающих внешних факто-

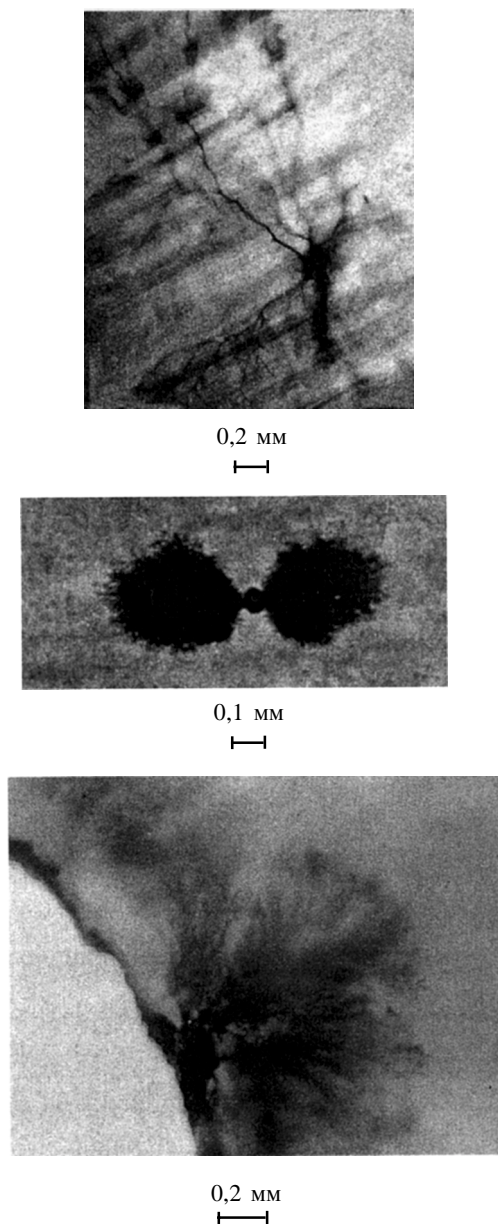


Рис. 5. Декорирование радоном трингов в изоляции морских кабелей

ров значительно уменьшает устойчивость материала по сравнению с аддитивной суммой вкладов отдельных дефектов. Поэтому выявление мест совпадения двух типов дефектов существенно для прогнозирования долговечности кабельных изделий.

Одновременное определение двух типов дефектов с помощью двух различных по физико-химическим свойствам и типу радиоактивного излучения газовых зондов позволяет с помощью одной автордиограммы определить места скопления дефектов различных типов. При раздельном применении зондов увеличивается время измерений и возникает сложная проблема совмещения разных автордиограмм.

*Декорирование структурных изменений полимера по длине пробега ускоренных электронов.* На рис. 4 приве-

дена автордиограмма распределения паров уксусной кислоты, меченной  $^{14}\text{C}$ , по поверхности продольного среза бруска ПЭНП, облученного с одной стороны ускоренными до 1.5 Мэв электронами до дозы порядка 2 МГр. Видно: что на расстоянии от облучаемой поверхности равном примерно одной трети от пробега электрона в полиэтилене образуется слой наиболее активно сорбирующий зонд. Этот слой весьма дефектен и состоит из большого числа замкнутых пор (микропузырьков), заполненных газообразными продуктами радиационно стимулированной деструкции полиэтилена. При больших дозах, этот слой представляет собой практически полностью разрушенный полиэтилен.

На расстояниях от поверхности образца, равных 0.8–1.0 от длины пробега электронов ( $R_e$ ) также имеется довольно протяженная зона повышенной сорбции гидрофильного зонда. Возникновение этого слоя связано с известным эффектом роста поглощенной дозы в конце пробега электронов. При анализе среза под микроскопом в проходящем свете в этой области обнаруживается большое количество дендритных образований (трингов, каверн, микротрещин, микропробоев), хорошо сорбирующих радиоактивные газы и пары. Тринги и микропробоев возникают из-за накопления зарядов статического электричества в объеме диэлектрика, при внедрении в него больших количеств электронов. Накопление высокого заряда приводит к возникновению в полимере структурных нарушений характерной формы (например, имеющих вид «замороженных молний»). На АРГ дефекты подобного типа хорошо заметны на расстояниях 0.7–0.8  $R_e$ . Тринги ранее наблюдали при анализе срезов изоляции кабеля в оптическом микроскопе, однако, они становились видимыми только после дополнительной трудоемкой обработки образцов.

*Декорирование трингов.* Обнаруженный эффект выявления трингов при заполнении их радиоактивным газом позволяет использовать методы ДиГЗ для декорирования дефектов, связанных с накоплением и перемещением электрических зарядов и вызванных ими процессов микроустройств материала.

В рамках настоящей работы метод ДиГЗ был использован для решения таких задач, как декорирование структурных нарушений в ПЭНП, вызванных статическим электричеством, определение сорбционных и диффузионных характеристик трингов, а также выявление микропробоев, связанных с внешней поверхностью изоляции или жилой кабеля. В качестве объектов исследования использовали полиэтиленовую изоляцию свежеприготовленного кабеля; кабеля, эксплуатировавшегося при высоком постоянном напряжении; подводного кабеля, эксплуатировавшегося в морской среде в течение 10 лет; кабеля, облученного ускоренными до 1 Мэв электронами.

В ходе диагностики отрезки кабеля выдерживали в атмосфере радона и затем изготавливали его поперечный срез. Для повышения контраста изображения образцы

подвергали частичной дегазации. При этом зонд из основного материала удалялся, тогда как в трингах радон продолжал оставаться в равновесии с «активным налетом». Поверхность изготовленных таким образом образцов экспонировали на фотоматериале.

В ходе экспериментов было обнаружено, что тринги обладают повышенными по сравнению с основным материалом коэффициентами диффузии и коэффициентами адсорбции низкомолекулярных веществ. В результате тринги на автордиограммах выглядят более темными по сравнению с областями ПЭНП. Некоторые примеры АРГ трингов, возникших как в объеме, так и в области, прилегающей к жиле кабеля, приведены на рис. 5. Видно, что радон достаточно надежно декорирует дефекты, возникающие при разряде статического электричества.

Форма и местоположение неоднородностей структуры, возникающих под действием статического электричества, существенно зависят от способов наведения зарядов в кабельной изоляции. При облучении ускоренными электронами, микропробой возникают на глубине порядка  $0.7R_e$  и имеют вид «замороженных молний» или дендритов. Тринги, образующиеся в морских кабелях, имеют вид кустов, «корень» которых всегда находится на границе раздела полиэтилен/жила кабеля. При возникновении в кабе-

ле больших напряжений статического электричества, тринги образуются в объеме изоляции на макродефектах, имеют вид облаков, вытянутых вдоль электрического поля по направлению к внешним электродам конденсатора.

Таким образом, метод радиоактивного диффузионного газового зонда позволяет надежно обнаруживать наличие в полиэтилене трингов и микропробоев, ухудшающих характеристики кабельной изоляции и даже способных привести к ее пробоев.

Опыт использования метода радиоактивного газового зонда в области радиационной кабельной технологии показал, что диффузионно-структурный анализ позволяет осуществить измерение характера распределения поглощенной дозы по поверхности изоляции облученного кабеля, а в случае тонких образцов и умеренных доз облучения – по глубине полимера. Метод также выявляет и локализует различного рода дефекты, возникающие в радиационном или электрическом полях. Одновременно ДСА обеспечивает возможность определения транспортных и сорбционных характеристик дефектов кабельной изоляции. В результате проведенной диагностики выдается прогноз эксплуатационных свойств кабельных изделий и рекомендации по мерам, необходимым для повышения сроков их применения.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чмутов К.В., Финкель Э.Э. // ЖФХ. **33**. 1959. С. 1648.
2. Финкель Э.Э., Леценко С.С., Брагинский Р.П. // Радиационная химия и кабельная техника. М., 1968.
3. Бекман И.Н., Бунцева И.М., Коробков В.И., Финкель Э.Э. // Сб. Тез. Докл. на 3-й Всесоюз. конф. по диффузионным явлениям в полимерах. Рига, 1977. С. 140.
4. Бунцева И.М., Бекман И.Н., В.И.Коробков, Финкель Э.Э. // Сб. Тез. Докл. на 5-й Всесоюз. конф. «Применение радионуклидов и ионизирующих излучений в научных исследованиях». Свердловск, 1979. С. 5.
5. Бекман И.Н., И.М.Бунцева, Финкель Э.Э. // Сб.Тез. Докл. на 7-м Всесоюз. совещ. по дозиметрии интенсивных потоков ионизирующих излучений. Обнинск, 1983. С. 153.
6. Бекман И.Н. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. **35**. 1994. С. 547.
7. Румянцев С.В., Штань А.С., Гольцев В.А. // Справочник по радиоизотопным методам неразрушающего контроля. М., 1982. С. 143.
8. Бекман И.Н., Бунцева И.М., Швыряев А.А. // Радиохимия. **25**. 1983. С. 261.
9. Beckman I.N., Buntseva I.M. // J. Radional. Chem. Letters. **153**. 1991. P. 345.

Поступила в редакцию 24.03.98