

4. ДИАГНОСТИКА ОБЛУЧЁННЫХ ОБРАЗЦОВ

Диагностика облучённых образцов, проведённая различными методами, позволила выделить следующие процессы, происходящие в керамике на основе метатитаната лития, обогащённого по изотопу литий-6, в ходе реакторного облучения:

1. Генерация трития и α -частиц в ходе ядерной реакции нейтронов (в основном – тепловых) с ${}^6\text{Li}$.
2. Выгорание лития, приводящие к сдвигу стехиометрического состава титаната лития в сторону титана и возрастанию дефектности кристаллической решётки.
3. Выделение тепловой энергии, за счёт ядерной реакции синтеза трития, приводящее к локальному нагреву исследуемого материала.
4. Генерация радиационных дефектов за счёт эффектов отдачи трития и гелия.
5. Генерация радиационных дефектов при бомбардировке образца быстрыми нейтронами с энергией более 2.8 МэВ.
6. Генерация радиационных дефектов под действием интенсивных полей гамма-излучения.
7. Накопление трития в объёме керамики с ухудшением механических свойств керамики (рост газовой пористости и набухание материала при термоциклировании).

Практически все упомянутые выше процессы приводят к изменению химического состава исследованного материала, его структуры, к возникновению целого спектра дефектов (от точечных до многомерных: дислокаций, трещин, газовых пузырьков и т.п.), а также к таким процессам, как блистеринг, флекинг (отшелушивание) и др. В результате кинетика газовыделения существенно изменяется, что может привести к ухудшению эксплуатационных характеристик бриддерного материала, как устойчивого поставщика трития для установок управляемого термоядерного синтеза. Поэтому диагностике облучённых пэбблов уделяли существенное внимание.

После длительного облучения образцы сохранили форму, хотя несколько увеличились в размере и почернели (результат совместного воздействия нейтронов, гамма-излучения, ультрафиолетового излучения и атомов отдачи трития и гелия – продуктов ядерной реакции) (см. рисунок 45) [96].

Почернение поверхности гранулы носит неравномерный характер, что наглядно демонстрирует рисунок 46 [91]. Облученный образец весь покрыт темно-серой пленкой, некоторые - с коричневым бочком. При обезжиривании образца в спирте серая пленка не удаляется. Цвет внутренней области гранулы не изменился. Петрографическое исследование структуры белых и черных участков керамических шариков, облученных нейтронами, показало, что структура как светлых, так и темных участков в обеих гранулах одинакова. Однако в зоне светлого участка облученной гранулы количество темных включений на светлом поле основы намного меньше, чем в необлученной грануле. При этом в тёмной зоне черная структурная составляющая занимает до 90% исследуемой поверхности.

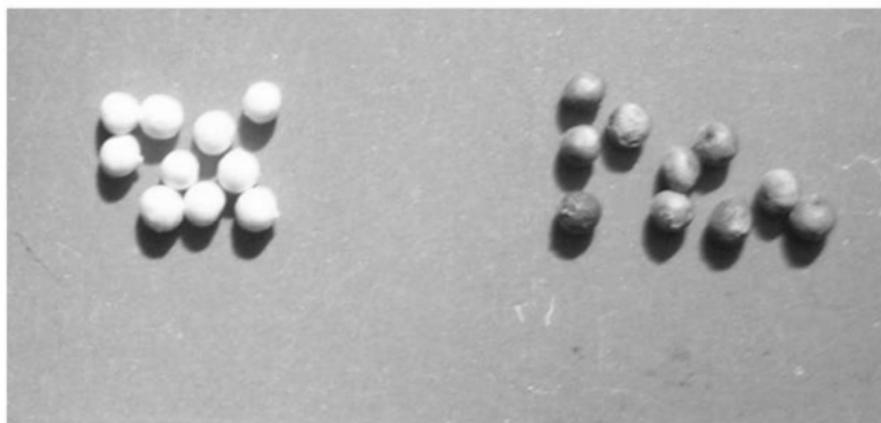


Рисунок 45 - Вид образцов литиевой керамики до и после реакторного облучения в течение 5000 часов

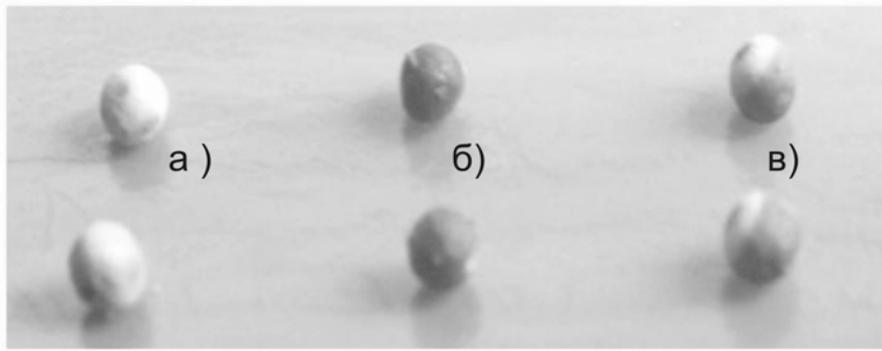


Рисунок 46 - Внешний вид облученных гранул:
а) белые; б) черные; в) черно-белые

Изменение химического состава керамики $\text{Li}_2\text{TiO}_3 + 5\%$ мол. TiO_2 и соотношения изотопов лития исследовали с помощью масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой ELAN 9000. Определяли массовое и изотопное отношение ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$. Для этого была разработана следующая процедура. Предварительно проводили измерения с использованием так называемой холостой пробы. Затем измеряли стандарт сравнения, который представляет собой раствор (100 ppb по Li), содержащий природное соотношение изотопов лития (${}^6\text{Li} — 7,59\%$, ${}^7\text{Li} — 92,41\%$). В заключение исследовали облученный керамический образец.

По окончании измерений с помощью программы метода изотопных соотношений рассчитывали фактор коррекции на дискриминацию масс. По результатам, полученным для стандарта сравнения, программа рассчитывает также фактор коррекции изотопного отношения по формуле $RSF = S_{\text{изм.}}/S_{\text{изв.}}$, где $S_{\text{изм.}}$ — измеренное изотопное отношение в стандарте за вычетом холостой пробы, $S_{\text{изв.}}$ — известное изотопное отношение в стандарте.

Результаты анализа литиевой керамики и расчетные данные по выгоранию изотопа ${}^6\text{Li}$ представлены в таблице 11.

Степень выгорания лития, [96] рассчитывали по формуле:

$$\text{Степень выгорания} = \frac{\left(\frac{{}^6\text{Li}}{{}^7\text{Li}}\right)_{\text{исход.}} - \left(\frac{{}^6\text{Li}}{{}^7\text{Li}}\right)_{\text{после обл.}}}{\left(\frac{{}^6\text{Li}}{{}^7\text{Li}}\right)_{\text{исход.}}} \cdot 100\%, \quad (28)$$

где, $\left(\frac{{}^6\text{Li}}{{}^7\text{Li}}\right)_{\text{исх}}$ — изотопное отношение до облучения литиевой керамики,
 $\left(\frac{{}^6\text{Li}}{{}^7\text{Li}}\right)_{\text{после обл}}$ — изотопное отношение после облучения литиевой керамики.

Степень выгорания, определенная таким образом, составила 20-22%, что хорошо совпадает с предварительно проведенными теоретическими расчетами.

Таблица 11 - Содержание изотопов лития в керамике $\text{Li}_2\text{TiO}_3 + 5\%$ мол. TiO_2 до и после облучения

Определяемый параметр	До облучения	После облучения	
		$T_{\text{обл}} = 490 \text{ }^\circ\text{C}$	$T_{\text{обл}} = 657 \text{ }^\circ\text{C}$
${}^6\text{Li}$ (масс.%)	95,4	94,3	94,0
${}^7\text{Li}$ (масс.%)	4,6	5,7	6,0
${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$ (масс.)	20,7	16,5	15,6
Степень выгорания ${}^6\text{Li}$ (масс.%)	—	19,6	24,5

Из таблицы 2 видно, что керамические образцы, облучавшиеся при меньшей (490 °C) температуре, характеризуются существенно меньшей степенью выгорания изотопа ${}^6\text{Li}$.

Методом рентгенофазовой дифрактометрии установлено, что облученный в реакторе материал также однофазен, как и необлученный, но основной фазой является не Li_2O , а LiTi_2O_4 . В облученном грануле обнаружено сразу несколько фаз: гранецентрированная кубическая LiTi_2O_4 (основная), объёмно-центрированная моноклинная Li_2TiO_3 (остаточная), а также неразличимые с точки зрения дифрактометрии гранецентрированные кубические фазы LiTiO_2 и/или $(\text{Li}_2\text{TiO}_3)_{10,667}$.

Исследования показали, что после реакторного облучения гранулы становятся темными, соответственно в них возрастает количество темной составляющей структуры, обладающей меньшей плотностью и микротвердостью.

Результаты измерений микротвердости подтверждают данные механических испытаний «на сжатие», что реакторное облучение приводит к разупрочнению керамики, причем этот эффект больше для температуры облучения $490\text{ }^\circ\text{C}$, чем для $650\text{ }^\circ\text{C}$. Одной из возможных причин снижения прочности является наличие в керамике остаточного гелия и трития

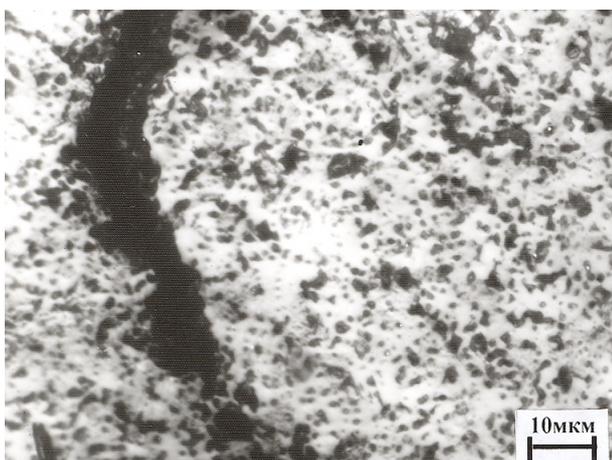


Рисунок 47 - Образование трещины в облученном грануле литиевой керамики

В некоторых гранулах обнаружены следы процессов блистеринга, образования полостей, трещин и отшелушивания (Рисунок 47) [99]. Можно предположить, что при схлопывании блистеров, происходит выброс трития в окружающее пространство.

Структуру керамики контролировали с помощью оптического микроскопа “Neophot-2” с увеличением до 1500 крат. В результате исследования нетравленных шлифов литиевых гранул обнаружено, что структура керамики неодинакова у различных образцов и неоднородна в пределах одного образца: имеются серые и черные включения. Если в одних образцах серые и черные включения занимают до ~20% поверхности исследуемого шлифа, как это показано на рисунке 3а, то в других – до ~40% площади литиевых шариков (рис.47 а) Наряду с тем при исследовании поверхностей шлифов в керамике обнаружены поры со средним диаметром ~1 мкм, занимающие площадь ~1% шлифа.

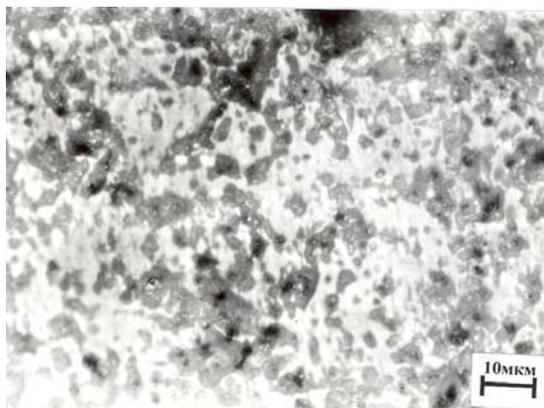


Рисунок 47а – Структура гранул из литиевой керамики в различных областях шлифа

Измерение остаточного содержания трития проводилось с использованием метода жидкостной сцинтилляции на бета-спектрометре TRICARB-3100TR. Остаточное содержание трития в облучённых образцах варьируется от $1,7 \cdot 10^{11}$ до $6,6 \cdot 10^{11}$ Бк/кг.

Установлено, что в результате облучения литиевая керамика разупрочняется, причем этот эффект больше для температуры облучения 490°C , чем для 650°C . Величина предельно допустимой нагрузки (по достижению которой гранула разупрочняется) невелика и составляет $\sim 40\text{H}$. При этом керамика, в которой превалирует светлая составляющая, прочнее, чем керамика с темной структурой. Наиболее вероятной причиной этого является остаточный тритий ^3H , количество которого больше в образцах, облученных при 490°C , чем при 657°C . Об этом свидетельствуют найденные экспериментально значения отношений изотопов лития, которые оказались равными 19.6 и 24.5 для температур облучения 490 и 657°C , соответственно. С другой стороны измерения содержания остаточного трития в исследуемых образцах показали, что содержание (активность) трития больше в керамике, облученной в ампуле P1 при температуре 490°C , и равна $(6.6 \pm 0,6) \cdot 10^{11}$ Бк/кг, чем в образцах, облученных в ампуле A3 при температуре 657°C , равная $(1,7 \pm 0,3) \cdot 10^{11}$ Бк/кг.

Эти результаты согласуются с данными по обмеру гранулов, которые показали, что средний диаметр гранулы в результате облучения несколько увеличивается, причем больше при $T_{\text{обл}} = 490^\circ\text{C}$, чем при $T_{\text{обл}} = 657^\circ\text{C}$, когда, по-видимому, часть трития уходит из керамики во время высокотемпературного облучения.