

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

«УЛЬЯНОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

Чакин Владимир Павлович

**ЭВОЛЮЦИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ
СВОЙСТВ БЕРИЛЛИЯ ПРИ ВЫСОКОДОЗНОМ НЕЙТРОННОМ
ОБЛУЧЕНИИ**

Специальность

01-04-07 - физика конденсированного состояния

Диссертация

на соискание ученой степени

доктора физико-математических наук

Научный консультант:

доктор физико-математических наук

профессор

Голованов Виктор Николаевич

Уфа – 2017

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА 1. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИССЛЕДОВАНИЙ.....	22
1.1. Материалы и образцы.....	22
1.2. Методика и параметры нейтронного облучения.....	27
1.3. Методы исследований облученного бериллия.....	32
1.3.1. Методы исследований микроструктуры.....	32
1.3.2. Методика исследований термической десорбции третия и гелия.....	35
1.3.3. Методика определения распухания.....	37
1.3.4. Методика измерений теплопроводности.....	39
1.3.5. Методики механических испытаний.....	41
ГЛАВА 2. ЭВОЛЮЦИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ БЕРИЛЛИЯ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ.....	44
2.1. Радиационное изменение элементного состава.....	45
2.1.1. Радиационное накопление газов гелия и трития.....	45
2.1.2. Образование изотопов в бериллии в процессе трансмутации примесных элементов при облучении.....	48
2.2. Радиационные дефекты при низкотемпературном облучении.....	52
2.2.1. Микроструктура после низкотемпературного облучения.....	52
2.2.2. Микроструктура после низкотемпературного облучения с последующим высокотемпературным отжигом.....	59

2.3. Радиационные дефекты при высокотемпературном облучении.....	71
2.4. Эволюция пористости.....	81
2.5. Обсуждение и заключение по главе 2.....	84
ГЛАВА 3. ОСОБЕННОСТИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСОРБЦИИ ТРИТИЯ И ГЕЛИЯ ИЗ ОБЛУЧЕННОГО БЕРИЛЛИЯ.....	89
3.1. Влияние предварительной деформации бериллиевых минисфер на термическую десорбцию трития и гелия.....	90
3.1.1. Термическая десорбция трития и гелия.....	90
3.1.2. Структура облученных бериллиевых минисфер.....	100
3.2. Определение энергии активации термической десорбции трития.....	110
3.3. Определение коэффициента диффузии трития в бериллии.....	125
3.4. Влияние размера зерна и пористости на параметры термической десорбции трития.....	135
3.5. Заключение по главе 3.....	151
ГЛАВА 4. ОСОБЕННОСТИ РАСПУХАНИЯ БЕРИЛЛИЯ.....	154
4.1. Распухание после низкотемпературного облучения.....	154
4.2. Влияние высокотемпературного отжига на распухание после низкотемпературного облучения.....	164
4.3. Анизотропия распухания и радиационный рост бериллия.....	172
4.4. Распухание после высокотемпературного облучения.....	177

4.5. Заключение по главе 4.....	179
ГЛАВА 5. ИЗМЕНЕНИЕ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ БЕРИЛЛИЯ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ.....	182
5.1. Зависимость теплопроводности от температуры измерений и флюенса нейтронов.....	186
5.1.1. Температура облучения 343 К.....	186
5.1.2. Температура облучения 473 К.....	190
5.1.3. Температура облучения 673 К.....	193
5.2. Зависимость теплопроводности от температуры облучения.....	194
5.3. Влияние послерадиационного отжига на теплопроводность облученного бериллия.....	195
5.4. Модель радиационно-индуцированного изменения теплопроводности.....	196
5.5. Заключение по главе 5.....	205
ГЛАВА 6. ИЗМЕНЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БЕРИЛЛИЯ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ.....	206
6.1. Зависимость микротвердости от температуры облучения и флюенса нейтронов.....	206
6.2. Зависимость предела прочности от температуры облучения и флюенса нейтронов при кратковременных механических испытаниях на растяжение.....	211
6.3. Зависимость предела прочности от температуры облучения и флюенса нейтронов при кратковременных механических испытаниях на сжатие.....	221

6.4. Зависимость скорости деформации от напряжения и температуры облучения при длительных испытаниях облученных бериллиевых минисфер на сжатие.....	223
6.5. Заключение по главе 6.....	235
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	238
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	245
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	270

ВВЕДЕНИЕ

Современное состояние проблемы и актуальность работы.

Бериллий, обладая уникальными ядерно-физическими свойствами, в настоящее время широко используется в качестве материала блоков отражателя и замедлителя нейтронов исследовательских ядерных реакторов [1]. Прекрасную перспективу имеет бериллий также в термоядерной энергетике, где в первом Международном термоядерном реакторе ITER бериллий будет использован как материал первой стенки (компонент реактора, обращенный непосредственно к плазме) и нейтронный размножитель (компонент бриддерного blankets, позволяющий увеличить количество нейтронов для ядерных реакций с изотопом литий-6 для наработки трития, который используется в качестве топлива ТЯР) [2, 3]. В термоядерном реакторе второго поколения DEMO (рисунок 0.1) бериллий также планируется использовать в качестве нейтронного размножителя [4, 5].

Мировой опыт эксплуатации бериллиевых блоков замедлителя и отражателя нейтронов в исследовательских реакторах, а также выполненные исследования ведущих российских ученых по радиационному повреждению бериллия (Г.А. Серняев [6], З.И. Четкина [7]) показывают, что нейтронное облучение приводит к значительным изменениям микроструктуры и физико-механических свойств бериллия. В исследовательских реакторах, где используется бериллий (например, реактор СМ, см. рисунок 0.2), температуры облучения достаточно низки и составляют область 323-473 К. Поскольку в качестве теплоносителя здесь используется вода, температура на поверхности блока не превышает 323-343 К. В массиве бериллиевого блока вследствие радиационного разогрева температура может подниматься до 473 К.

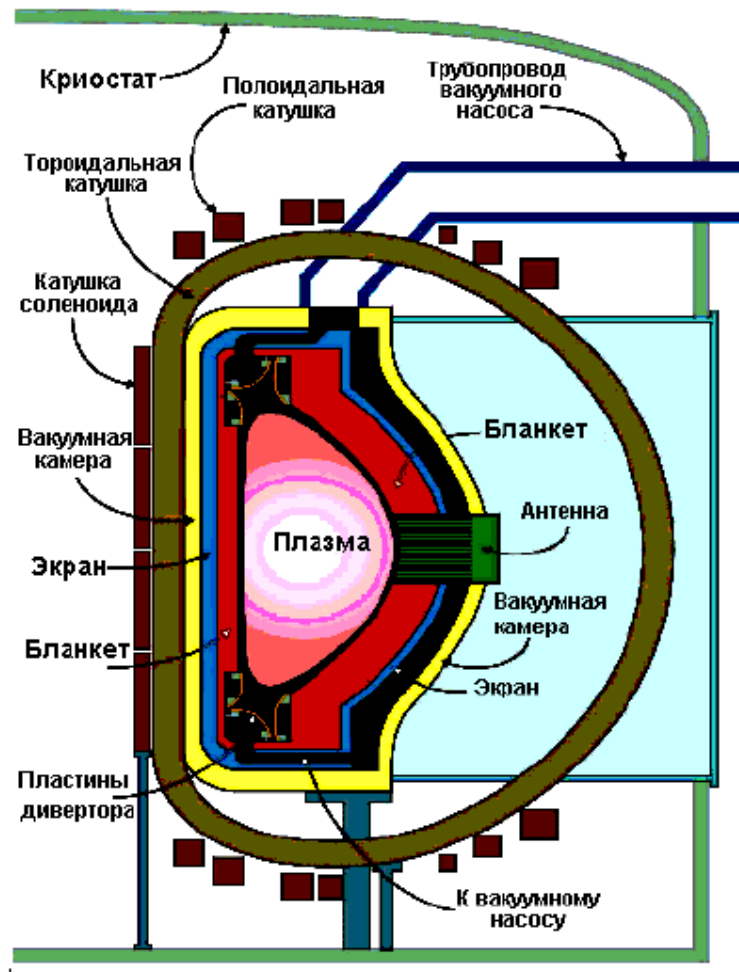


Рисунок 0.1 - Основные компоненты реактора управляемого термоядерного синтеза DEMO

При облучении бериллия в области температур 323-473 К обнаружены такие эффекты и явления как распухание, радиационное упрочнение или разупрочнение, радиационное охрупчивание и т.д. Эти негативные факторы сокращают ресурс бериллиевых блоков при их эксплуатации в ядерном реакторе. Поиск закономерностей радиационного повреждения бериллия позволит выработать пути модернизации его микроструктуры для улучшения физико-механических свойств и, соответственно, увеличения ресурса эксплуатации бериллиевых блоков в ядерном реакторе.



Рисунок 0.2 - Активная зона исследовательского ядерного реактора
CM

Термоядерные реакторы ITER и DEMO будут включать бериллий как материал, размножающий нейтроны в бридерном blankets. Это предполагает высокую стойкость бериллия к радиационному повреждению при облучении термоядерными нейтронами высоких энергий (14 МэВ). Одна из Европейских концепций бридерного blankets включает использование в качестве нейтронного размножителя засыпки бериллиевых минисфер диаметром 1 мм [8]. В условиях, когда отсутствуют достаточно мощные источники нейтронов с энергией 14 МэВ, бериллиевые минисферы, предполагаемые к использованию в ТЯР, проходят испытания в исследовательских ядерных реакторах, где их облучение проводят при параметрах близких к параметрам эксплуатации в термоядерном реакторе. При этом возможно воспроизвести многие

условия ТЯР, за исключением энергии нейтронов 14 МэВ, которыми проводится облучение. В частности, в исследовательском ядерном реакторе энергия нейтронов достаточной интенсивности для накопления значительной дозы облучения не превышает 1 МэВ. Температуры облучения бериллия должны находиться в области 573-923 К, что является предполагаемым интервалом рабочих температур бериллиевого нейтронного размножителя в ТЯР. Таким образом, можно заметить, что облучение бериллия в термоядерном реакторе синтеза происходит при сравнительно более высоких температурах, чем в ядерном реакторе деления.

В основе негативных изменений (деградации) физико-механических свойств бериллия лежат радиационные повреждения микроструктуры такие, как смещение собственных атомов с образованием каскадов атом-атомных соударений и последующей эволюцией скоплений вакансий и междоузельных атомов в дислокационные петли и поры, а также образование газовых атомов, таких как тритий и гелий, посредством ядерных реакций бериллия с нейтронами [9]. Образующиеся тритий и гелий в процессе облучения постепенно эволюционируют в газовые пузырьки [6]. В связи с этим, важнейшей задачей является установление закономерностей эволюции микроструктуры бериллия при нейтронном облучении. Следующий шаг – установление закономерностей вызванных облучением изменений основных физико-механических свойств бериллия и зависимости этих изменений от характеристик формирующейся под облучением микроструктуры.

Необходимо отметить, что к началу выполнения данной работы экспериментальных данных по радиационной повреждаемости бериллия было недостаточно. Опыт эксплуатации бериллиевых блоков в исследовательских реакторах, накопленный в 60-90-х годах двадцатого века, показал наличие серьезных проблем, связанных с деградацией механических характеристик бериллия под облучением, в частности, его

интенсивного радиационного охрупчивания, приводящего к образованию трещин в облученных бериллиевых блоках и, соответственно, сокращению ресурса эксплуатации блоков в реакторе. Имеющиеся на тот момент экспериментальные результаты по влиянию нейтронного облучения на микроструктуру и свойства бериллия были обобщены в монографиях [6, 7]. Однако рассмотрение этих работ показывает их явную ограниченность и недостаточность в свете современных вызовов и требований. В частности, можно выделить следующие **актуальные проблемные задачи**, которые не нашли отражения в работах по радиационному материаловедению бериллия, опубликованных к началу третьего тысячелетия:

- исследование состояния бериллия после облучения до максимально высоких нейтронных доз, поскольку это имеет принципиальное значение для обоснования ресурса эксплуатации бериллиевых компонентов как в ядерных, так и термоядерных реакторах;
- исследование радиационной эволюции микроструктуры и свойств современных марок бериллия, которые значительно превосходят старые марки по качеству изготовления и степени оптимизации химического состава;
- исследование микроструктуры и свойств бериллия на современном уровне, что требует значительного расширения и углубления исследовательского поля за счет привлечения дополнительных или усовершенствованных экспериментальных методов, таких как трансмиссионная электронная микроскопия (ТЭМ) высокого разрешения, термодесорбционная масс-спектрометрия, измерение теплопроводности импульсным методом и других.

Построение и содержание диссертации основаны на принципах всестороннего учета фактора упомянутых выше проблемных задач и включения их разрешения в объем настоящей работы, что свидетельствует о значительной актуальности выполненных исследований радиационного повреждения бериллия. Различные аспекты исследований

облученного бериллия, наблюдаемых в нем радиационных эффектов и явлений отнесены к числу принципиальных задач и актуальных фундаментальных и прикладных исследований, которые включены в российские и европейские программы.

Основой, которая предопределила успешное выполнение работы, послужили труды отечественных и зарубежных ученых в области радиационного материаловедения бериллия и радиационной физики конденсированных сред: Г.А. Серняева, В.П. Гольцева, З.И. Чечеткиной, В.А. Цыканова, А.В. Клинова, З.Е. Островского, И.Б. Куприянова, E. Rabaglino, M. Dalle Donne, F. Scaffidi-Argentina, H. Kawamura, G.R. Longhurst и других российских и зарубежных ученых.

Целью диссертационной работы является выявление физических закономерностей эволюции микроструктуры и изменений физико-механических свойств бериллия в результате воздействия нейтронного облучения при температурах 323-1006 К до флюенсов нейтронов $(0,3-17) \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$ ($E > 0,1 \text{ МэВ}$) для прогнозирования состояния и ресурса бериллиевых конструкций и увеличения его радиационной стойкости.

Для достижения данной цели решались следующие **задачи**:

1. Уточнение и систематизация закономерностей радиационного изменения микроструктуры бериллия при нейтронном облучении в области низких и высоких температур.
2. Установление закономерностей термической десорбции трития и гелия из облученного нейтронами бериллия в зависимости от температуры облучения, флюенса нейтронов и микроструктуры исходного материала.
3. Уточнение температурно-дозных зависимостей набухания бериллия, разработка модели анизотропного набухания и радиационного роста бериллия в низкотемпературной области.
4. Установление закономерностей радиационного изменения теплопроводности бериллия в зависимости от температуры облучения и

флюенса нейтронов, разработка модели радиационного изменения теплопроводности бериллия.

5. Установление закономерностей радиационного изменения механических свойств бериллия в зависимости от температуры облучения и флюенса нейтронов, разработка модели деградации механических свойств бериллия при высокодозном нейтронном облучении.

6. Проведение анализа характера радиационного повреждения бериллия и предложение путей увеличения его радиационной стойкости.

Научная новизна. В диссертации впервые проведены подробные и систематические исследования микроструктуры и ряда физико-механических свойств бериллия после нейтронного облучения в широких интервалах температур и флюенсов нейтронов. В частности, впервые получены следующие результаты:

1. Получены закономерности изменения микроструктуры бериллия в зависимости от параметров облучения и послерадиационного отжига. Впервые обнаружено отклонение от линейной зависимости содержания трансмутированного гелия в бериллии, облученном при температуре 343 К, при флюенсах нейтронов, превышающих $6 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$ ($E > 0,1 \text{ МэВ}$). Впервые установлена вакансионная природа дислокационных петель, образующихся в базисной плоскости (0001), и междоузельная природа петель в призматических плоскостях кристаллической решетки бериллия при облучении в температурной области 343-473 К. Обнаружены плоские шестигранные газовые поры после нейтронного облучения при температурах 673-968 К и впервые определены кристаллографические плоскости залегания дислокационных петель и газовых пор, образующихся в бериллии при нейтронном облучении.

2. Установлены закономерности термической десорбции трития и гелия и построена модель газовыделения из облученного бериллия. Впервые установлено, что тритий из облученного бериллия выходит при более низких температурах испытания, чем гелий. Впервые обнаружено, что в

процессе облучения в реакторе при повышенных температурах происходит самопроизвольный выход трития из бериллия, достигающий нескольких десятков процентов. Впервые установлено положительное влияние деформации бериллия до облучения на ускорение выхода трития из бериллия. Впервые показано, что снижение размера зерна и присутствие исходной пористости облегчает выход трития из бериллия.

3. Получены новые экспериментальные данные по набуханию бериллия в зависимости от температуры облучения и флюенса нейтронов и после высокотемпературного послерадиационного отжига. Впервые обнаружена трехзональная неравномерность скорости набухания в зависимости от флюенса нейтронов. Впервые обнаружена неравномерность набухания по сечению облученного образца бериллия: набухание в центре значительно выше, чем на поверхности, при этом впервые зафиксировано набухание порядка 190 % в центре образца после послерадиационного отжига, это рекордное набухание для бериллия.

4. Впервые обнаружено явление радиационного роста бериллия, ранее известное только для циркония. Радиационный рост наряду с анизотропным набуханием вносит свой вклад в изменение геометрических размеров бериллиевых образцов при низкотемпературном нейтронном облучении.

5. Впервые получены зависимости изменения теплопроводности бериллия от температуры облучения и флюенса нейтронов. Показано, что уже до флюенсов $(2-3) \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$ происходит резкое падение теплопроводности с последующей стабилизацией значений при максимальных флюенсах нейтронов $(10-11,4) \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$.

6. Впервые получен комплекс результатов по изменению микротвердости, механических свойств на растяжение и сжатие в зависимости от флюенса нейтронов в широкой области температур облучения. Показано, что в исследованной области температур и флюенсов нейтронов по результатам измерений микротвердости наблюдается радиационное

урочнение бериллия, по результатам механических испытаний на растяжение и сжатие – его разупрочнение при абсолютно хрупком разрушении. Показано, что с увеличением температуры облучения величина радиационного упрочнения снижается. Впервые обнаружена трехзональность радиационного разупрочнения бериллия в зависимости от флюенса нейтронов, при которой на первой стадии происходит резкое падение прочности с последующей стабилизацией при максимальных флюенсах нейтронов. Впервые установлено влияние текстурных особенностей бериллия на механические свойства до и после облучения, в частности, показано, что предел прочности при испытаниях на растяжение сравнительно выше для образцов, вырезанных вдоль оси выдавливания, при испытаниях на сжатие – выше для образцов, вырезанных поперек оси.

7. Впервые проведены длительные механические испытания на сжатие облученных бериллиевых минисфер диаметром 1 и 2 мм, по результатам которых установлено, что для температур испытания 698 К и 798 К наблюдается радиационное упрочнение, для температур 923 К и 1023 К – разупрочнение. Показано, что скорость деформации всегда превышает скорость набухания облученных минисфер из бериллия.

8. Впервые предложены способы увеличения ресурса бериллиевых изделий в ядерном реакторе, которые заключаются в разделении массивного бериллиевого изделия на несколько частей (составное изделие) или размещении бериллиевого компонента в чехол из конструкционного материала, обладающего сравнительно более высокой радиационной стойкостью, или периодической термообработке блока в области промежуточных температур (~773 К) в процессе эксплуатации в реакторе. Новизна предложенных технических решений подтверждена тремя патентами на изобретение Российской Федерации.

Практическая значимость. Обнаруженные в работе закономерности радиационного повреждения бериллия имеют значительную практическую ценность, в частности, имеется ввиду следующее:

1. Предложены пути увеличения ресурса бериллиевых изделий исследовательских реакторов: термическая обработка облученного бериллия в области промежуточных температур, использование составного блока или блока в чехле из конструкционного материала. Внедрение этих разработок позволит получить высокий экономический эффект за счет снижения затрат на закупку новых бериллиевых изделий для эксплуатации в ядерном реакторе.
2. Проведено всестороннее обоснование Европейской концепции охлаждаемого гелием бериллиевого размножителя нейтронов бридерного blankets термоядерного реактора путем облучения бериллиевых минисфер диаметром 1 мм в ядерном реакторе и последующих послерадиационных материаловедческих исследований облученных минисфер.
3. Полученные уникальные экспериментальные результаты по влиянию нейтронного облучения на микроструктуру и физико-механические свойства бериллия в области высоких нейтронных флюенсов вошли в научные базы данных радиационного материаловедения и физики радиационного повреждения бериллия и могут быть востребованы при разработке новых экспериментальных аппаратов, где бериллий будет использован в качестве материала компонента, находящегося в поле нейтронного облучения. Примером такого аппарата может служить разрабатываемый в настоящее время Европой и Японией высокопоточный источник нейтронов с энергией 14 МэВ нейтронов.

Достоверность результатов диссертации обусловлена использованием нескольких независимых методов исследования микроструктуры облученного бериллия таких как оптическая металлография, сканирующая растровая и трансмиссионная электронная

микроскопия, проведением исследования каждым из этих методов не менее трех образцов каждой марки бериллия, облученной в ядерном реакторе при одних и тех же температурах и флюенсах нейтронов. Каждое термодесорбционное испытание включало навеску из не менее десяти бериллиевых минисфер диаметром 1 мм и не менее сотни минисфер диаметром 0,5 мм, что обеспечивало полную воспроизводимость каждого испытания, подтвержденная несколькими проверочными тестами. Исследования набухания включали измерения геометрических размеров и плотности не менее десяти бериллиевых образцов на каждый этаж облучательных ампул с определенной температурой облучения и флюенсом нейтронов, что обеспечило возможность получения тенденции поведения набухания бериллия в зависимости от параметров нейтронного облучения. Измерения температуропроводности проводили на одном образце на каждое состояние после облучения, но с периодическим включением измерений дополнительных образцов для проверки полученных результатов. Микротвердость рассчитывали по результатам не менее пятнадцати наколов алмазной пирамидкой каждого исследуемого образца с последующим расчетом среднего значения. Кратковременные и длительные механические испытания на растяжение и сжатие проводили из расчета не менее двух-трех образцов на каждое состояние после облучения исследуемой марки бериллия. Все использованное экспериментальное оборудование было аттестовано соответствующими российскими и германскими метрологическими организациями. Анализ полученных экспериментальных результатов выполнен на основе современных представлений в области радиационного материаловедения и физики радиационных повреждений твердого тела.

Основные положения, выносимые на защиту.

1. Закономерности влияния температуры облучения и флюенса нейтронов характерных для условий эксплуатации бериллиевых изделий в ядерном и

термоядерном реакторах на параметры микроструктуры бериллия при нейтронном облучении в реакторах CM, BOR-60, HFR, BR2 при температурах 323-1006 К до флюенсов нейтронов $(0,3-16) \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$ ($E > 0,1 \text{ МэВ}$), в частности, температурно-дозовые области существования дислокационных петель и газовых пор и пузырьков, тип и параметры образующихся дислокационных петель (вакансионные и междоузельные), параметры и морфология газовых пор и пузырьков, кристаллографические плоскости их залегания.

2. Комплекс исследований термодесорбции трития и гелия из бериллия после нейтронного облучения либо после насыщения водородно-тритиевой газовой смесью и закономерности влияния параметров исходной микроструктуры, параметров облучения или газового насыщения, параметров термодесорбционных испытаний на скорость выхода, накопление и удержание трития и гелия в облученном или насыщенном водородом/тритием бериллии.

3. Результаты исследований и закономерности влияния на распухание бериллия температуры облучения в области температур 323-973 К, флюенса нейтронов в области флюенсов $(0,3-16) \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$ ($E > 0,1 \text{ МэВ}$) и параметров послерадиационного отжига в течение 1 часа в области температур 473-1273 К.

4. Результаты исследований и закономерности нового явления радиационного роста бериллия и анизотропного распухания зерен, их влияния на удержание гелия в облученном бериллии, изменение геометрических размеров бериллиевых образцов, дозные зависимости распухания и механических свойств на растяжение и сжатие при низкотемпературном нейтронном облучении.

5. Результаты исследований и закономерности влияния температуры облучения, флюенса нейтронов, температуры испытания, параметров кристаллической структуры и радиационных дефектов на теплопроводность бериллия при нейтронном облучении в области

температур 343-673 К и флюенсов нейтронов $(0,3-16) \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$ ($E > 0,1 \text{ МэВ}$), модель снижения теплопроводности бериллия при воздействии нейтронного облучения.

6. Результаты исследований и закономерности влияния температуры облучения и флюенса нейтронов на изменение микротвердости, кратковременных механических свойств на растяжение и сжатие бериллия и длительных механических свойств на сжатие (ползучести) бериллиевых минисфер, модель радиационного охрупчивания и разупрочнения бериллия и самопроизвольного растрескивания бериллиевых изделий при облучении.

7. Результаты исследований закономерностей и взаимосвязей радиационных явлений термодесорбции трития и гелия, набухания, снижения теплопроводности, охрупчивания и разупрочнения бериллия с эволюцией микроструктуры при нейтронном облучении бериллия, легшими в основу технических предложений по увеличению ресурса бериллиевых изделий в ядерном реакторе и безопасной эксплуатации засыпки бериллиевых минисфер в бланкете термоядерного реактора.

Премия памяти профессора Марио Далле Донне (Prof. Mario Dalle Donne Memorial Award (MDDMA)) основана в 2013 на Международной конференции по бериллиевой технологии № 11 в Барселоне, Испания для награждения научных специалистов за крупные достижения в работах по бериллиевой тематике. Премия памяти профессора Марио Далле Донне была вручена Чакину В.П. в 2015 во время Международной конференции по бериллиевой технологии № 12 в Дежу, Республика Корея. Таким образом, автор диссертации стал вторым лауреатом престижной премии (первым был Dr. Masaru Nakamichi, Япония, 2013).

Совокупность полученных в работе результатов, а также сформулированное на их основе заключение можно квалифицировать как решение научной проблемы, имеющей важное народнохозяйственное значение (увеличение ресурса бериллиевых блоков в ядерном реакторе).

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены автором в виде устных или стендовых докладов на следующих научных конференциях:

4-12-ой Международных рабочих группах по бериллиевой технологии (BeWS) (1999, Карлсруэ, Германия; 2001, Москва, Россия; 2003, Миядзаки, Япония; 2005, Санта Барбара, США; 2007, Лиссабон, Португалия; 2009, Алмата, Казахстан; 2012, Карлсруэ, Германия; 2013, Барселона, Испания; 2015, Чеджу, Республика Корея);

8-17-ой Международных конференциях по материалам ТЯР (ICFRM) (1997, Сендай, Япония; 1999, Колорадо Спрингс, США; 2001, Баден-Баден, Германия; 2003, Киото, Япония; 2005, Санта Барбара, США; 2007, Ницца, Франция; 2009, Саппоро, Япония; 2011, Чарльстон, США; 2013, Пекин, Китай; 2015, Аахен, Германия);

21, 22, 25-28-м Симпозиумах по термоядерной технологии (SOFT) (2000, Мадрид, Испания; 2002, Хельсинки, Финляндия; 2008, Росток, Германия; 2010, Порту, Португалия; 2012, Льеж, Бельгия; 2014, Сан Себастьян, Испания);

12-м Международном симпозиуме по термоядерной технологии (ISFNT), 2015, Чеджу, Республика Корея;

12, 13-ой Международных рабочих группах по материалам и компонентам ТЯР, обращенным к плазме (PFMC) (2010, Аахен, Германия; 2011, Розенхайм, Германия);

6-8-ой Российских конференциях по реакторному материаловедению (2000, 2003, 2007, Димитровград, Россия); 12-ой Конференции Ядерного Общества России «Исследовательские реакторы: наука и высокие технологии», 2001, Димитровград, Россия; 6, 7, 10-м Международном Уральском Семинаре по Радиационной физике металлов и сплавов (2005, 2007, 2013, Снежинск, Россия); Научной конференции по новым материалам для инновационного развития ядерной энергетики (2014, Димитровград, Россия); Открытой школе-конференции стран СНГ

«Ультрамелкозернистые и наноструктурные материалы» (УМЗН-2014, УМЗН-2016) (2014, 2016, Уфа, Россия).

Вклад автора. В период с 1997 по 2016 г.г. автор являлся ответственным исполнителем и руководителем нескольких российских и европейских научных тем по исследованию радиационного повреждения бериллии после нейтронного облучения в исследовательских ядерных реакторах CM, БОР-60, BR2, HFR. Непосредственно автором осуществлялась постановка задач на осуществление экспериментов по облучению бериллиевых образцов, послерадиационные материаловедческие исследования облученных бериллиевых образцов, обработка, анализ и обобщение полученных результатов, предложение и развитие моделей и концепций, положенных в основу обоснования путей увеличения ресурса бериллиевых изделий в исследовательских ядерных и термоядерных реакторах.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения и списка литературы из 207 наименований. Работа изложена на 271 страницах машинописного текста, содержит 12 таблиц и 112 рисунков.

Публикации. Всего по теме диссертации опубликовано 46 статей, в которых изложено основное содержание диссертации, в том числе, получено 4 патента Российской Федерации. Список опубликованных работ приведен в автореферате.

Благодарности. Автор выражает глубокую признательность и безграничную благодарность научному консультанту диссертации В.Н. Голованову за плодотворные обсуждения полученных научных результатов и всестороннюю помощь на всех этапах выполнения и подготовки работы к защите, а также ведущим научным специалистам в области радиационного материаловедения и организации реакторных экспериментов В.А. Цыканову, В.А. Казакову, Р.Р. Мельдеру, И.Б. Куприянову, П.В. Владимирову, М. Клименкову, A. Moeslang, C. Dorn за

интересные научные дискуссии, способствующие углубленному пониманию проблем бериллиевой тематики и поиску путей их разрешения.

ГЛАВА 1. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИССЛЕДОВАНИЙ

1.1. Материалы и образцы

В таблице 1.1 представлен перечень и основные характеристики бериллиевых материалов, исследованных в работе. Большую часть из них составляют современные марки, разработанные или принципиально усовершенствованные в последние 10-20 лет (I-220-H, O-30-H, S-65-H, фрагменты неправильной формы, минисферы). Здесь же для сравнения приведены базовые марки бериллия (ТВ-56, S-200-E), которые широко использовались с середины 80-х годов и продолжают использоваться в настоящее время в реакторной технике. Марка ТВ-400 является устаревшей маркой бериллия, которая использовалась в качестве материала реакторных блоков в 60-70-е годы. Эта марка вовлечена в работу, поскольку только на ней оказалось возможным получить результаты по эволюции микроструктуры, микротвердости и набуханию бериллия после облучения при температуре 673 К до максимальных флюенсов нейтронов $16 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$.

Значительная часть экспериментальных результатов получена с использованием промышленной марки ТВ-56, изготовленной методом горячего выдавливания (ГВ). Из этой марки и в настоящее время продолжается изготовление бериллиевых блоков отражателя и замедлителя исследовательских реакторов СМ и МИР. Цилиндрические заготовки (прутки) бериллия были получены горячим выдавливанием из слитков, изготовленных горячим прессованием из бериллиевого порошка с размером частиц не более 56 мкм. Металлический бериллий марки ТВ-56 содержит следующие основные элементы (% масс.): Be – баланс; BeO –

1,48; С – 0,08; Fe – 0,17; Al – 0,026; Cr – 0,041; Si – 0,016 [10]. Образцы из бериллия ТВ-56 (рисунок 1.1) изготавливались механической обработкой прутков на токарном станке с последующим удалением поврежденного поверхностного слоя электрохимической полировкой. Выбор типоразмеров образцов обусловлен перечнем методов исследований, использованных для достижения цели работы и решения поставленных задач.

Таблица 1.1 – Перечень исследуемых бериллиевых материалов

Марка	Метод производства	Габариты образцов, мм	Размер зерна, мкм
ТВ-56	ГВ	Ø (3; 6) × (0,3; 3; 7-9; 30)	<56
ТВ-400	ГП	Ø 10×100	<400
S-200-E	ГП	~3	10-13
I-220-H	ГИП	Ø 4×2	5,5
O-30-H			7,8
S-65-H			8,8
Фрагменты неправильной формы	Метод дробления	1-2	10-30
			30-60
			>100
Минисферы	REM	Ø 0,5	200-500
		Ø 1/ Ø 1 (поры)	
		Ø 2	
	FRM	Ø 1	200-500
		Ø 2	
Монокристалл	Зонная плавка	5×5×5	нет зерен

Марка S-200-E производства корпорации Materion, США, изготовленная методом горячего прессования (ГП), используется в качестве материала блоков отражателя и замедлителя исследовательского реактора BR2, Mol, Бельгия. Бериллий марки S-200-E содержит следующие основные элементы (% масс.): Be – баланс; BeO – 1,39; C – 0,07; Fe – 0,1; Al – 0,02; Mg – 0,004; Si – 0,03, другие элементы – 0,04 [10].

В таблице 1.2 приведен элементный состав современных марок бериллия производства корпорации Materion, США, изготовленных методом горячего изостатического прессования (ГИП). Эти марки рассматриваются в качестве наиболее перспективных функциональных материалов ТЯР.

Таблица 1.2 – Элементный состав перспективных марок бериллия

Марка	Содержание элемента, % масс/wppm (Fe-U)								
	Be	BeO	C	Fe	Al	Si	Cu	Ti	U
I-220-H	98,5	1,81	0,032	600	140	265	65	180	<30
O-30-H	99,48	0,35	0,053	1075	460	330	80	145	<30
S-65-H	99,4	0,65	0,005	835	395	225	80	65	<30

Минисферы диаметром 0,5, 1 и 2 мм изготовлены методом вращающегося электрода (REM) в фирме NGK, Япония [11-13]. Электродом является бериллиевый пруток диаметром 8-12 мм, который вращается вокруг собственной оси с высокой скоростью. Электрическая дуга приводит к плавлению бериллия в окружающей инертной среде, чтоб избежать окисления бериллия. Как правило, в качестве газовой среды используется аргон как среда для заполнения рабочей камеры. В процессе изготовления при вращении электрода вокруг своей оси с высокой

скоростью капельки расплавленного бериллия разлетаются в направлении центробежной силы и, застывая в полете до момента контакта с корпусом рабочей камеры, образуют правильные минисферы требуемого диаметра. Подборкой параметров процесса можно получить заданный диаметр минисфер. Материал бериллиевых минисфер содержит следующие основные химические элементы (% масс.): Be – баланс; BeO – 0,36; Fe – 0,094; Al – 0,048; Mg – 0,024; Si – 0,029 [14].

Минисферы диаметром 1 и 2 мм, изготовленные методом снижения флюоридов (FRM) в корпорации Materion, США, рассматриваются в качестве альтернативы минисферам, изготовленным методом REM. Данный метод производства минисфер заключается в вычленении этапа фрагментации и очистки бериллиевого полуфабриката в многостадийном процессе производства слитков бериллия из бериллиевой руды и доведение его до уровня, позволяющего получать качественные минисферы заданного размера.

Кроме специально изготовленных образцов и минисфер, для некоторых видов послерадиационных исследований использовались также фрагменты облученных бериллиевых изделий из ядерных реакторов CM, БОР-60, BR2, изготовленных, соответственно, из марок ТВ-56, ТВ-400, S-200-Е.

Как уже отмечалось выше, в процессе решения поставленных задач, помимо минисфер и небольших фрагментов облученных бериллиевых изделий, исследования, в основном, проводили на бериллиевых образцах различных типов и размеров (рисунок 1.1). В частности, механические испытания образцов на растяжение (рисунок 1.1 а) проводили в полном соответствии с ГОСТ 1497-84 «Методы испытаний на растяжение». Механические испытания образцов на сжатие (рисунок 1.1 б) проводили в соответствии с ГОСТ 25.503-97 «Метод испытаний на сжатие».

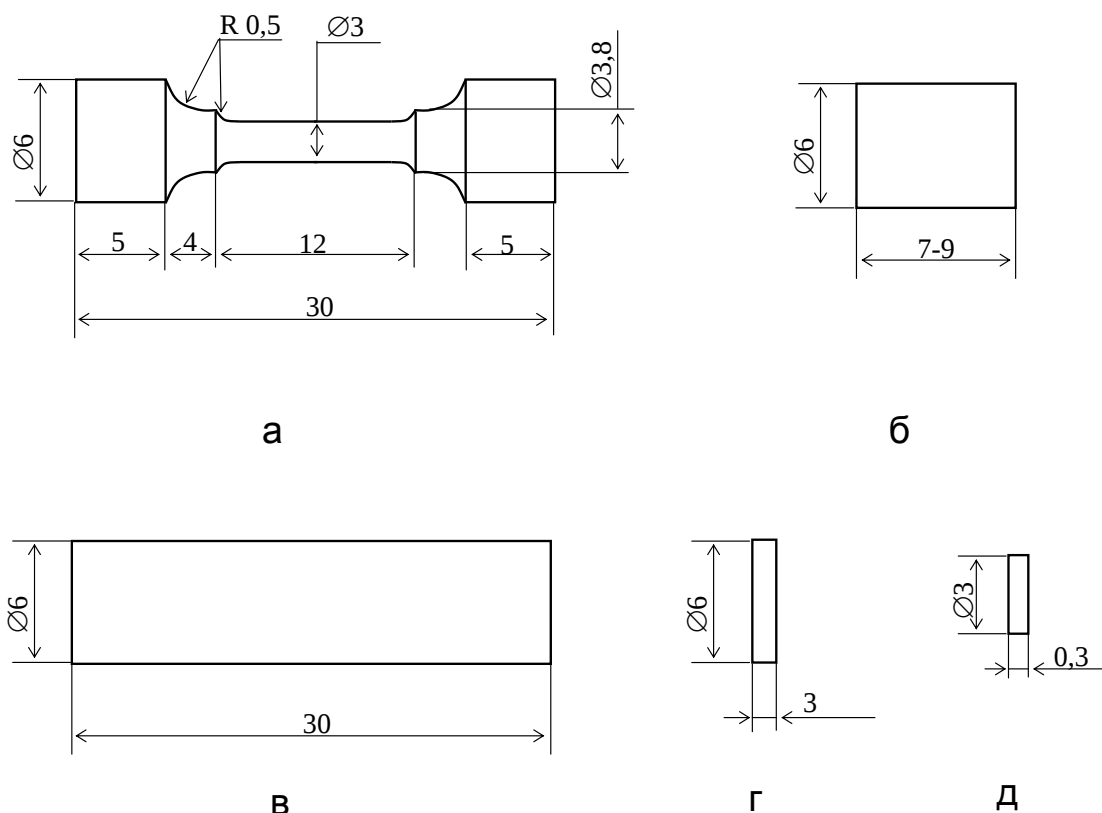


Рисунок 1.1 - Образцы из бериллия:

а) для механических испытаний на растяжение; б) для механических испытаний на сжатие; в) для измерений плотности гидростатическим методом; г) для измерений температуропроводности импульсным методом; д) для микроструктурных исследований методом ТЭМ

Выбор формы и размеров остальных типов образцов обусловлен требованиями соответствующего экспериментального метода и возможностями облучательного устройства для облучения образца в реакторе. Например, для измерений плотности бериллия гидростатическим методом был выбран цилиндрический образец (рисунок 1.1 в) достаточной длины и массы, что обеспечило высокую точность измерений плотности. Аналогичный подход использован при выборе геометрии образцов для измерений температуропроводности (рисунок 1.1 г) и ТЭМ-исследований (рисунок 1.1 д). Толщина образца (до 3 мм)

образца-диска для измерений температуропроводности оптимальна с точки зрения получения температурного отклика с обратной стороны от стороны, где происходит вспышка лампы (см. раздел 1.3). Диск $\varnothing 3 \times 3$ мм является стандартным в методике приготовления прозрачных мест для просмотра на электронном микроскопе путем электролитического утонения (см. раздел 1.3).

Для исследований бериллиевых образцов производства корпорации Materion, США использовали цилиндрические образцы $\varnothing 4 \times 2$ мм, что было обусловлено специальными требованиями методики их насыщения водородно-тритиевой газовой смесью и последующими термодесорбционными испытаниями (см. раздел 3.4).

1.2. Методика и параметры нейтронного облучения

Для облучения бериллиевых образцов использовались исследовательские каналы в российском ядерном реакторе СМ, Димитровград и голландском реакторе HFR, Петтен. В эти каналы размещались ампулы с исследуемыми образцами. В частности, бериллиевые образцы марки ТВ-56 облучались в экспериментальных каналах активной зоны реактора СМ (рисунок 1.2 а) в составе облучательных устройств двух типов: перфорированной ампулы (рисунок 1.2 б), где образцы в процессе облучения омывались водой первого контура реактора, и герметичной ампулы (рисунок 1.2 в), где образцы облучались в среде гелия [15, 16]. В каждой ампуле находилось несколько этажей образцов. Каждый этаж в процессе облучения накапливает свой флюенс нейтронов, поскольку существует косинусоидальная зависимость потока нейтронов по высоте ампулы относительно центральной плоскости активной зоны (АЗ) [17]. Соответственно, за одно и то же время облучения

максимальный флюенс нейтронов получается на этаже с образцами в районе центральной плоскости АЗ, минимальный – вверху и внизу облучаемой ампулы, то есть на краях АЗ. Температура облучения образцов из перфорированных ампул близка к температуре водяного теплоносителя и составляла 343 К. Температура облучения образцов из герметичных ампул определялась расчетным путем и составляла 473 К. На исследованных бериллиевых образцах в реакторе СМ накоплен флюенс нейтронов $(0,3-14,3) \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$ с энергией нейтронов более 0,1 МэВ, при этом общий флюенс нейтронов составил $(0,5-28,3) \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$, повреждающая доза находилась в области 1,4-67 дра. Параметры облучения бериллиевых образцов, облученных в составе конкретных ампул в реакторе СМ, сведены в таблицу 1.3.

Таблица 1.3 - Параметры облучения бериллиевых образцов в перфорированных и герметичных ампулах в каналах активной зоны реактора СМ

Ампула	Среда облучения	Т _{обл} , К	Флюенс нейтронов, $\times 10^{22}, \text{ см}^{-2}$		Повреждающая доза, дра
			>0	>0,1 МэВ	
Б-1	вода	343	0,5-1,2	0,3-0,6	1,4-3
Б-2			11,5-28,3	5,8-14,3	27-67
Б-3			5,4-12,3	2,7-6,3	13-30
Б-4			3,5-7,4	1,8-3,8	9-18
Б-5			1,9-4,7	1,0-2,4	5-11
Б-6			0,9-1,9	0,5-1,0	2,4-5
Б-7			7,6-18,7	3,8-9,5	18-45
БТ-1	гелий	473	1,4-2,8	0,7-1,4	3,3-7
БТ-5			10,5-25,8	5,3-13,1	25-62

Облучение бериллиевых минисфер диаметром 0,5 и 1 мм проводилось в исследовательском ядерном реакторе HFR в составе облучательного устройства HIDOBE-1. Температуры облучения находились в области 686-1006 К, флюенс нейтронов с энергией более 1 МэВ в области $(5,7-9,2) \cdot 10^{21} \text{ см}^{-2}$, что соответствует повреждающей дозе 11-19 сна [21] (таблица 1.4). В ампуле HIDOBE-01 бериллиевые минисферы облучались в двух состояниях: в виде свободной засыпки в трубки-контейнеры из нержавеющей стали Ø 3,2 мм, высотой 45,5 мм и в виде предварительно деформированной засыпки в цилиндрических контейнерах из стали Ø 14,9 мм, высотой 32 и 45,5 мм. Деформация засыпки бериллиевых минисфер в цилиндрических контейнерах осуществлялась таким образом, что после засыпки минисфер в контейнеры, крышка контейнера по резьбе закручивалась отверткой до положения, соответствующего в среднем 7 % уменьшения высоты контейнера. Таким путем обеспечивалась предварительная деформация минисфер, и они облучались уже в напряженном деформированном состоянии. Этот подход был использован для того, чтобы смоделировать эффект значительного роста распухания бериллиевых минисфер, когда минисферы при высоких нейтронных дозах существенно увеличивают свой объем. Соответственно, в результате распухания минисферы давят друг на друга, создавая высокие внутренние напряжения в себе самих. Деформируя минисферы до облучения и создавая тем самым изначально внутренние напряжения, моделируется ситуация, которая возникнет при длительном облучении бериллиевых минисфер свободной засыпки, то есть при достижении на них высоких флюенсов нейтронов. Таким образом, предварительная деформация минисфер с последующим облучением – это своего рода способ ускоренных реакторных испытаний бериллиевых минисфер с целью моделирования достижения флюенсов нейтронов близких к максимальным в ТЯР [22].

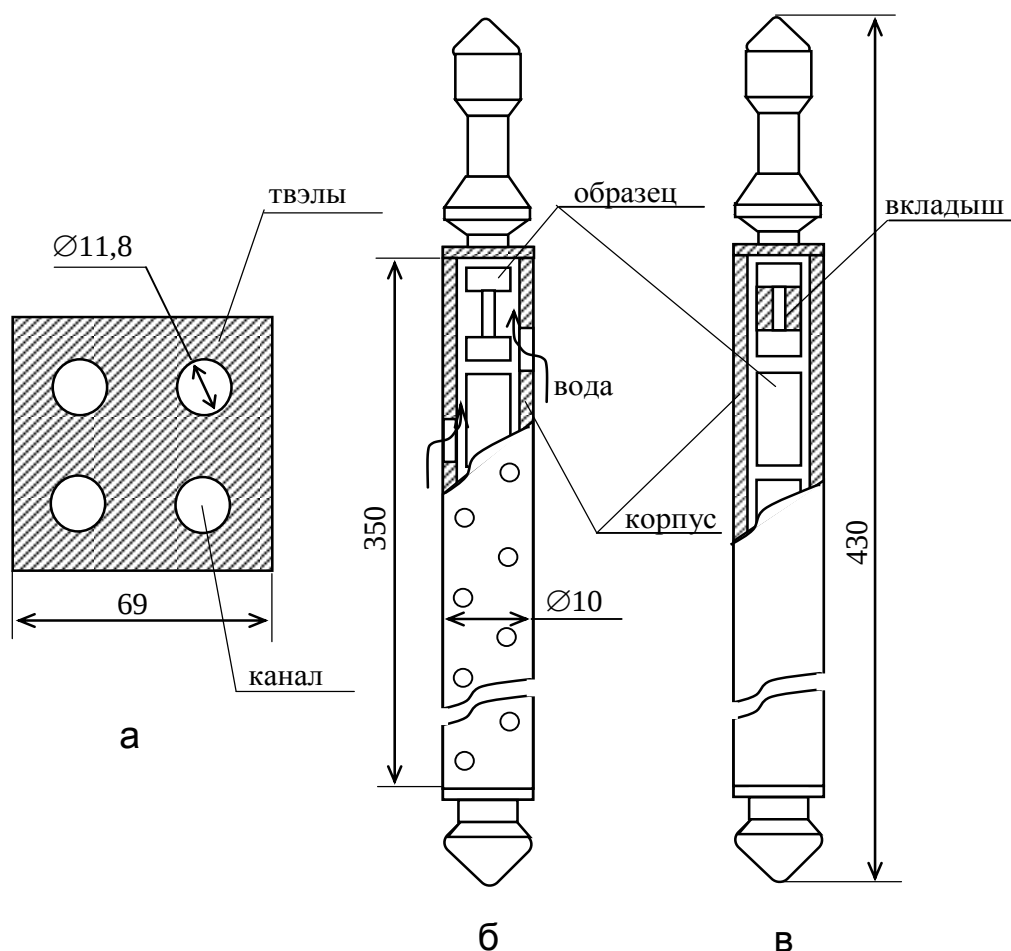


Рисунок 1.2 - Ампулы для облучения бериллиевых образцов в каналах активной зоны реактора СМ: а) сечение тепловыделяющей сборки (ТВС) с экспериментальными каналами для облучения ампул; б) перфорированная ампула; в) герметичная ампула

Исследовались также фрагменты бериллиевых блоков, облученных в процессе их эксплуатации в реакторе СМ. Температура облучения блоков составляла 343 К, флюенс нейтронов с энергией более 0,1 МэВ находился в области $(1,4-6,2) \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$, общий флюенс нейтронов - $(3,7-16,3) \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$, что соответствует повреждающей дозе 6,7-30 дпа [18]. Исследовались также бериллиевые вкладыши фотонейтронного источника, облученного в реакторе БОР-60. Температура облучения здесь составляла 673 К, флюенс быстрых нейтронов с энергией более 0,1 МэВ $(6,2-16) \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$,

общий флюенс нейтронов $(8,9-23) \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$, что соответствует повреждающей дозе 36-93 dpa [19]. Проводились также исследования фрагментов бериллиевой кладки ядерного реактора BR2. Температура облучения составляла 323 К, флюенс нейтронов с энергией более 1 МэВ $4,7 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$, что соответствует повреждающей дозе 9,7 сна [20].

Таблица 1.4 - Параметры облучения бериллиевых минисфер в ампуле HIDOBE-1 в реакторе HFR

Засыпка минисфер	D, мм	T _{обл-ср} , К	T _{обл-макс} , К	F, 10^{21} см^{-2} , E>1 МэВ	Доза, dpa	⁴ He, appm	³ H, appm (2007)	³ H, appm (2012)
C*	0.5	641	686	5.69	11.3	1890	176	142
		702	753	6.94	13.9	2300	213	172
		802	861	8.07	16.3	2680	252	203
		909	968	8.92	18.1	2950	285	230
C*	1	641	686	5.69	11.3	1890	176	142
		702	753	6.94	13.9	2300	213	172
		802	861	8.07	16.3	2680	252	203
		909	968	8.92	18.1	2950	285	230
Д**	0.5	641	686	5.69	11.3	1890	176	141
	0.5	948	1006	8.92	18.1	2950	285	229
	1	740	753	8.29	17.0	2700	258	208
	1	873	927	9.21	18.9	3020	298	240

C* - свободная засыпка бериллиевых минисфер

Д** - засыпка минисфер после деформации до облучения.

Таким образом, выбранная методика облучения бериллиевых образцов в реакторах CM и HFR позволила обеспечить рекордные значения флюенсов нейтронов и повреждающих доз, в значительной степени соответствующих расчетным параметрам ТЯР.

1.3. Методы исследований облученного бериллия

1.3.1. Методы исследований микроструктуры

Металлографические исследования образцов бериллия и фрагментов бериллиевых изделий, облученных в реакторах СМ и БОР-60, проводили в защитной камере НИИ атомных реакторов, Димитровград на оптическом микроскопе МИМ-15Д с дистанционным управлением. Образец для исследований, который представлял собой фрагмент образца для механических испытаний или бериллиевого изделия, помещали в цилиндрическую обойму из эбонита, заливали расплавом сплава Вуда для фиксации, после чего торец обоймы с образцом механически шлифовали на шлифовальной бумаге с различным диаметром частиц абразива с постепенным уменьшением их диаметра. Затем образец полировали на алмазной пасте, после чего проводили его химическое травление в реактиве состава: 95 % C_2H_5OH и 5 % HF в течение 3-5 мин [23, 24].

Металлографические исследования образцов, облученных в реакторах BR2 и HFR, проводили в Институте технологии Карлсруэ (KIT), Германия на оптическом микроскопе Olympus GX51, размещенном в перчаточном боксе. Подготовку образцов для просмотра на микроскопе осуществляли аналогичным образом, но с некоторыми отличиями: фиксацию образцов в обойме осуществляли с помощью специальной смолы, а химическое травление не проводили. Просмотр образцов проводили сразу после полировки в обычном и поляризованном свете. Последнее позволяет выявить особенности микроструктуры, такие как границы зерен и вторых фаз, аналогично использованию травления, но без повреждения поверхностного слоя подготовленного шлифа.

Исследование поверхности разрушения бериллиевых образцов, облученных в реакторах СМ и БОР-60, проводили на сканирующем (растровом) электронном микроскопе РЭМ-101 при ускоряющем напряжении 100 кВ. Образцы, облученные в реакторах BR2 и HFR, исследовали на сканирующем электронном микроскопе Cam Scan 44 (Olympus) при ускоряющем напряжении 40 кВ [25].

Для исследований микроструктуры бериллия, облученного в реакторах СМ и БОР-60, методом ТЭМ использовали образцы-диски диаметром 3 и толщиной 0,3 мм. В работе также использовали образцы-диски, изготовленные из материала облученных бериллиевых изделий электроэрозионным методом. В дальнейшем облученные диски механически утоняли до толщины 0,1 мм. Полученные таким образом объекты далее подвергали электролитической полировке в установке Тепирол-3 до образования отверстия с использованием электролита состава: этиленгликоль – 350 мл, H_2SO_4 - 1.5 мл, HNO_3 – 4 мл, HClO_4 - 4÷5 мл, NaOH - 3 г (предварительно растворенного в небольшом объеме воды) [26]. Вследствие высокой хрупкости облученных бериллиевых образцов, значительное количество образцов разрушалось на мелкие фрагменты, причем это могло произойти на любом этапе подготовки образцов, иногда даже при незначительном механическом воздействии на образец. Соответственно, выход годных образцов для ТЭМ-исследований, составлял примерно один из трех. Просмотр и фотографирование микроструктуры проводили на электронном микроскопе JEM-2000 FX II при ускоряющем напряжении 120 кВ, как правило, при двулучевых условиях дифракции в светлопольном и темнопольном изображениях [27-30].

Для подготовки к ТЭМ-исследованиям бериллиевых минисфер диаметром 1 мм, облученных в реакторе HFR, использовали специально разработанный метод [31], который заключается в дроблении минисфер на очень мелкие фрагменты (размером 3-10 мкм) в среде жидкого азота.

После дробления полученные частицы дополнительно измельчались в керамической ступке. Затем эти мелкие частицы бериллия мазком снимались с поверхности ступки и помещались на углеродную пленку на медном держателе диаметром 3 мм. Бериллиевые частицы фиксируются на углеродной пленке за счет адгезии к ее поверхности. Затем держатель вставляется для просмотра в микроскоп. Для того, чтобы избежать путаницы бериллиевых частиц с частицами загрязненности (которые всегда присутствуют в большом количестве), до начала исследования конкретной частицы все имеющиеся на пленке частицы ранжируются по элементному составу, используя приставку EELS к трансмиссионному электронному микроскопу FEI Tecnai 20 FEG (ускоряющее напряжение 200 КэВ), на котором проводились исследования облученных бериллиевых минисфер.

Метод ТЭМ-исследований использовали для получения в микроструктуре бериллия количественных характеристик радиационных дефектов, таких как дислокационных, газовых пор и пузырьков. Диаметр дислокационной петли определяли по линии наименьшего контраста, за диаметр поры или газового пузырька принимали диаметр круга, площадь которого равнялась площади проекции поры на плоскость изображения. Средний размер дефектов d_{cp} рассчитывали по формуле:

$$d_{cp} = (\sum n_i d_i) / \sum n_i \quad (1.1),$$

где n_i - число дефектов, размер которых попадает в интервал $d_i \pm \Delta d_i$. Суммарная ошибка в определении размера дефектов составляет $\pm 10\%$. Определение плотности дислокационных петель $N_{пет}$ и пор $N_{пор}$ (или пузырьков) проводили по формулам:

$$N_{пет} = n / (S(h + 0,7d_{cp})) \quad (1.2),$$

$$N_{пор} = n / (S(h + d_{cp})) \quad (1.3),$$

где n – число дефектов в фольге площадью S и толщиной h . Для расчетов выбиралась толщина фольги $h = 160$ нм. Относительная ошибка в определении плотности составляла ± 30 %.

Съемку рентгенограмм проводили в защитной камере на дифрактометре ДАРД-А с дистанционным управлением с использованием Си-характеристического излучения [32]. В качестве объекта исследования, как правило, использовали торец головки бериллиевого образца для механических испытаний на растяжение.

1.3.2. Методика исследований термической десорбции трития и гелия

Испытания на термодесорбцию облученного бериллия позволяют получить кривые выхода газовых трансмутантов трития и гелия в зависимости от температуры и времени нагрева. Эти характеристики имеют принципиальное значение с точки зрения безопасности и эффективности работы бридерного blankets, поскольку их знание позволяет предсказать остаточное содержание радиоактивного трития в blankets, отработавшем до ресурсного флюенса нейтронов. Выход гелия в данном случае играет вспомогательную роль, поскольку трансмутированный гелий способствует образованию газовый пор и пузырьков, которые играют роль эффективных структурных ловушек для трития.

Исследование термической десорбции трития и гелия из облученного бериллия проводили на специальном проточном стенде (рисунок 1.3), находящемся в KIT. Стенд [33-35] размещается в трех соединенных между собой перчаточных боксах, заполненных азотом высокой чистоты. В первом боксе находится оборудование, позволяющее насыщать образцы

газовой смесью водорода и трития ($\text{H}_2 + 0,05 \text{ ат.}\% \text{ T}_2$) при температурах до 1373 К в течение времени до нескольких суток. Во втором, основном боксе проводятся термодесорбционные эксперименты. Для этих экспериментов использовались как облученные образцы бериллия, так и необлученные, но насыщенные водородно-тритиевой смесью.

Для одного термодесорбционного эксперимента использовали навеску 0,008-0,015 г, которая представляла собой 10-15 минисфер диаметром 1 мм или до сотни минисфер диаметром 0,5 мм. В боксе размещена печь, которая позволяет нагревать образцы до 1373 К со скоростью нагрева до 10 К/с. Выходящие при нагреве образца газовые фракции попадают по параллельным трубопроводам в QMS (квадрупольный масс-спектрометр) производства фирмы MKS и ионизационную камеру (или пропорциональный счетчик для малых активностей). QMS позволяет измерять содержание изотопов водорода и гелия, а также других газов, вышедших из облученного бериллиевого образца, в проточном газе $\text{Ar} + 0,1 \% \text{ H}_2$ (или в $\text{He} + 0,1 \% \text{ H}_2$ для образцов, насыщаемых в газовой смеси $\text{H}_2 + 0,05 \text{ ат.}\% \text{ T}_2$), который обдувает образец во время нагревания. Скорость проточного газа составляет, как правило, 10 мл/мин. Ионизационная камера или пропорциональный счетчик используется для измерения радиоактивных газовых фракций в проточном газе. В нашем случае радиоактивным газом является тритий. Погрешность измерений на QMS парциального давления выделившегося из бериллия гелия составляет $\pm 15 \%$, активности выделившегося трития на ионизационной камере или пропорциональном счетчике $\pm 20 \%$. Как правило, для термодесорбционных испытаний бериллиевых образцов использовали две скорости нагрева: 0,017 и 0,117 К/сек. Образец нагревали равномерно с одной из этих скоростей нагрева до 1373 К, выдерживали при максимальной температуре в течение 3 часов, затем выключали нагрев, и образец остывал вместе с печью до комнатной

температуры в течение нескольких часов. Для предотвращения конденсации трития на стенках и образования тритиевой воды трубопроводы, по которому двигался радиоактивный газ, нагревался в процессе испытания до 433-473 К.

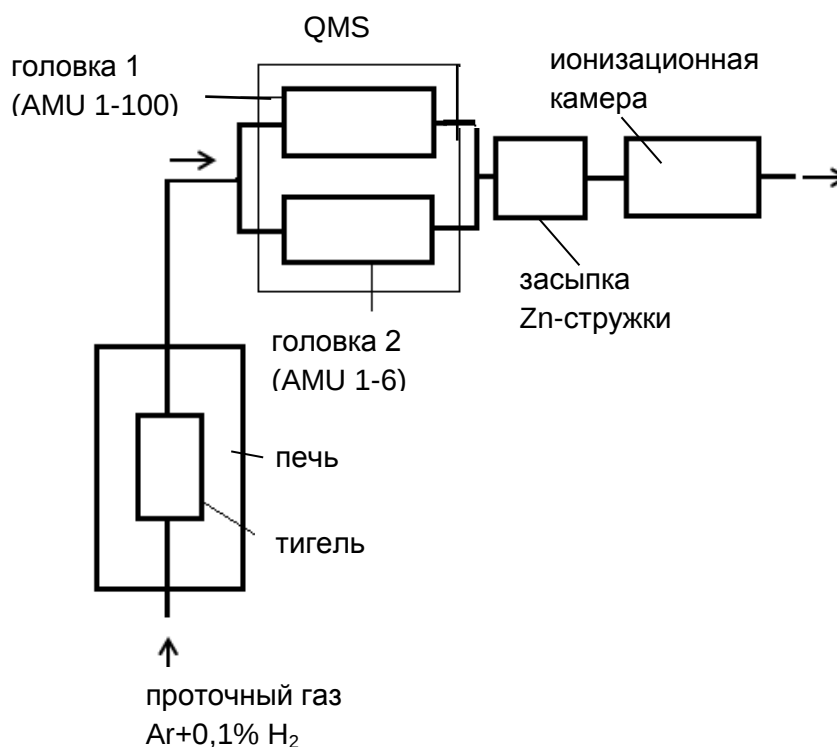


Рисунок 1.3 - Схема стенда для испытаний образцов на термодесорбцию

1.3.3. Методика определения распухания

Определение распухания облученных образцов бериллия проводили методами гидростатического взвешивания и измерением геометрических размеров образцов. Распухание получают сравнением геометрических размеров или плотности образцов до и после облучения. Измерение диаметра и высоты образцов проводили с помощью приспособления, включавшего в свой состав микрометр. Данное приспособление позволяло

проводить измерения размеров облученных образцов в дистанционных условиях. Каждый образец измеряли на двух-пяти уровнях по высоте (в зависимости от типа образца) и в двух ориентациях на каждом уровне, различающихся на 90° , затем полученные значения усреднялись. Сравнение результатов измерений до и после облучения проводили на одном и том же образце, что обеспечивалось существенным различием (до 0,5 мм) высоты каждого из образцов между собой в пределах одной облучательной ампулы. Это давало возможность надежно идентифицировать каждый образец после облучения, поскольку величина эффекта увеличения размеров вследствие распухания значительно меньше исходного различия в длинах образцов.

Объем цилиндрического образца V до и после облучения рассчитывали по формуле:

$$V = (\pi d^2 / 4) \cdot h \quad (1.4),$$

где d , h – диаметр и высота образца, соответственно. Распухание $\Delta V/V$ определяли по формуле:

$$\Delta V/V = (V_{\text{обл}} - V_{\text{исх}}) / V_{\text{исх}} \times 100 \% = (d_{\text{обл}}^2 h_{\text{обл}} / d_{\text{исх}}^2 h_{\text{исх}} - 1) \times 100 \% \quad (1.5),$$

где $V_{\text{исх}}$, $d_{\text{исх}}$, $h_{\text{исх}}$ – объем, диаметр, высота необлученного образца; $V_{\text{обл}}$, $d_{\text{обл}}$, $h_{\text{обл}}$ – объем, диаметр, высота облученного образца, соответственно. Погрешность данного метода не превышает $\pm 0,1 \%$.

Гидростатический метод основан на разнице в весе образца на воздухе и в жидкости известной плотности, где на образец действует выталкивающая сила. Плотность d образца до и после облучения рассчитывают по формуле:

$$d = (P_{\text{в}} / P_{\text{в}} - P_{\text{ж}}) \cdot \gamma_{\text{ж}} \quad (1.6),$$

где P_v , $P_{ж}$ - вес образца на воздухе и в жидкости, соответственно; $\gamma_{ж}$ – плотность рабочей жидкости. Взвешивание образцов до и после облучения проводилось на весах В100-01ДУ-ПЛ-М с дистанционным управлением. Каждый образец взвешивался не менее пяти раз, затем полученные значения усреднялись. В качестве рабочей жидкости в гидростатическом методе использовали четыреххлористый углерод CCl_4 . Распухание $\Delta V/V$ в этом методе рассчитывали по формуле [36]:

$$\Delta V/V = ((V_{обл} - V_{исх}) / V_{исх}) \times 100 \% = ((d_{исх} - d_{обл}) / d_{обл}) \times 100 \% \quad (1.7),$$

где $d_{исх}$, $d_{обл}$ – плотность образца до и после облучения, соответственно. Исследования методом гидростатического взвешивания проводили в соответствии со стандартами предприятия. Погрешность гидростатического метода составляет $\pm 0,3 \%$.

1.3.4. Методика измерений теплопроводности

Знание теплофизических свойств бериллия в облученном состоянии позволяет проводить расчеты температурных полей, формирующихся в бериллиевых блоках отражателя и замедлителя ядерных реакторов и в засыпке бериллиевых минисфер в бридерном бланкете ТЯР, что принципиально важно как с точки зрения оценки уровня внутренних термических напряжений и недопущения перегрева отдельных узлов конструкции, так и в аспекте ожидаемой диффузионной подвижности трития и его возможного выхода из бериллиевых минисфер.

Для определения теплопроводности использовался импульсный метод, который подробно описан в работах [37-39]. Сущность импульсного метода, которым измеряется температуропроводность, заключается в том, что короткий, длительностью порядка 1,3 мс высокоинтенсивный световой

импульс направляется на фронтальную поверхность плоского образца, а температурный отклик на обратной поверхности образца регистрируется термоэлектрическим преобразователем (ТЭП). Далее температурный отклик усиливается и передается на экран цифрового запоминающего осциллографа и в персональный компьютер, в котором зарегистрированный сигнал численно обрабатывается для получения времени нагрева образца до половины максимальной температуры. Коэффициент температуропроводности образца определялся по форме кривой температурного отклика методом Паркера [37, 38]. Расчет температуропроводности образца проводился по формуле

$$a = (1,38 \cdot h^2) / (\pi^2 \cdot t_{0,5}) \quad (1.8),$$

где a – коэффициент температуропроводности, $\text{м}^2/\text{с}$; h – толщина образца, м ; $t_{0,5}$ – время необходимое для нагрева обратной стороны образца до половины максимальной температуры, с .

Теплопроводность бериллия рассчитывали по формуле [38, 39]:

$$\lambda = a \cdot d \cdot c \quad (1.9),$$

где λ – удельный коэффициент теплопроводности, $\text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$; a – коэффициент температуропроводности, $\text{м}^2/\text{с}$; d – плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$; c – теплоемкость, $\text{Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$. Усредненное значение плотности каждого конкретного образца бралось по результатам измерений гидростатическим методом. Поскольку в доступной литературе отсутствуют сведения о влиянии нейтронного облучения на теплоемкость бериллия, для расчетов были взяты значения теплоемкости металлического бериллия в исходном состоянии из работы [40], которые для температурного интервала 293-473 К составляют величину 1766-2380 $\text{Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$.

Температуропроводность бериллия в исходном и облученном состояниях измеряли как на специальных образцах $\varnothing$ 6 мм и толщиной 3

мм в состоянии поставки, так и на образцах, приготовленных из головок образцов для механических испытаний на растяжение путем шлифования одной из сторон до требуемой толщины [39]. В конечном итоге изготовленные образцы представляли собой диски $\varnothing$ 6 мм и толщиной 1,5-3,5 мм. Для исследований, в основном, использовали образцы бериллия марки ТВ-56, изготовленные по технологии горячего выдавливания, вырезанные как вдоль, так и поперек оси выдавливания. Отдельные измерения проведены также на образцах из бериллия марки ТВ-400, облученных при температуре 673 К и вырезанных из бериллиевых вкладышей фотонейтронного источника реактора БОР-60. Измерения проводили импульсным методом при температурах 293-473 К на воздухе. Установка для измерений температуропроводности была аттестована в соответствие со стандартами предприятия, разработана инструкция по эксплуатации. Погрешность измерения температуропроводности импульсным методом составляла ± 5 %. Расчетное определение теплопроводности проводилось с точностью ± 10 %.

1.3.5. Методики механических испытаний

Микротвердость бериллиевых образцов, облученных в реакторах СМ и БОР-60, измеряли при комнатной температуре на микротвердомере ПМТ-4Д с дистанционным управлением, размещенном в защитной камере при нагрузке на алмазной четырехгранной пирамидке 100 Г. Среднеарифметическое значение микротвердости исследуемого участка образца определяли не менее чем по десяти отпечаткам. Микротвердость минисфер, облученных в реакторе HFR, измеряли на приборе, совмещенном с оптическим микроскопом Olympus GX51, расположенном в

перчаточном боксе. Относительная ошибка измерений микротвердости составляет $\pm 5\%$ [41].

Кратковременные механические испытания на растяжение проводили на разрывной машине 1236Р с дистанционным управлением. Эти испытания проводились в соответствии со стандартами предприятия, составленных на основе ГОСТ 1497-84 «Методы испытаний на растяжение». Максимальное разрываемое усилие 1000 кГ. Нагрузка измерялась с помощью тензометрического датчика, деформация – с помощью датчика перемещений и пары сельсинов. В работе использовали скорость перемещения активного захвата 1 мм/мин, что соответствует скорости деформации $8,3 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Температура испытаний была комнатной, испытания проводились в вакууме не хуже $1 \cdot 10^{-4}$ Тор [42]. Кратковременные механические испытания на сжатие образцов бериллия проводили на разрывной машине 1794У с использованием реверса, преобразующего растягивающее усилие в сжимающее, в соответствии со стандартами предприятия, основанными на материалах ГОСТ 25.503-97 «Метод испытаний на сжатие». Скорость перемещения активного захвата в работе составляла также 1 мм/мин, что соответствует скорости деформации $8,3 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Температура испытаний - комнатная, среда испытаний - воздух. Ошибка в определении прочностных характеристик до облучения составляет $\pm 5\%$, относительного удлинения $\pm 10\%$ [43]. В облученном состоянии все бериллиевые образцы разрушались абсолютно хрупко, поэтому при анализе результатов использовали предел прочности, который является разрушающим напряжением.

Длительные испытания бериллиевых минисфер диаметром 1 мм на сжатие проводили на установке ползучести, размещенной в перчаточном боксе, заполненном азотом высокой чистоты. Схема нагружения образца представлена на рисунке 1.4 [44, 45]. Данная установка для испытаний миниатюрных образцов на ползучесть является экспериментальной и не

использовалась на практике до исследований бериллиевых минисфер. До начала систематических исследований на ней, установка ползучести была аттестована, подготовлен немецкий аналог российского стандарта предприятия в соответствии с требованиями и правилами ASTM.

Порядок испытаний минисфер заключался в первоначальном нагреве минисферы до температуры испытания близкой к температуре облучения, затем происходит нагружение испытываемого образца (минисферы). Максимальная температура испытаний на этой машине не может превышать 1273 К, максимальная нагрузка – не выше 1000 Н. Деформация минисферы измеряется датчиком перемещений с погрешностью не хуже ± 1 мкм. Длительность испытаний каждого образца при постоянной нагрузке не превышала 80 часов, поэтому испытательные нагрузки для образцов подбирались опытным путем. Необходимо было, чтобы на диаграмме „деформация-время“ получился ясно выраженный участок с установившейся линейно возрастающей скоростью деформации. Получение скорости ползучести на установившейся стадии является основной целью этих испытаний.

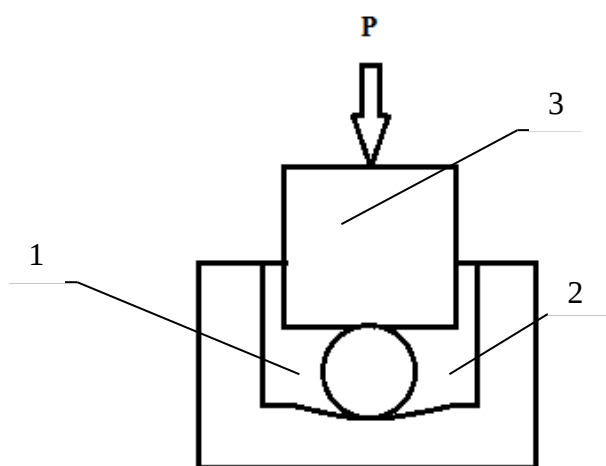


Рисунок 1.4 - Схема нагружения минисферы диаметром 1 или 2 мм в установке ползучести: 1 - минисфера; 2 - основание; 3 - шток нагружения

Глава 2. Эволюция микроструктуры бериллия при облучении

Как и любой металл при воздействии нейтронного облучения, бериллий подвержен радиационному повреждению, начальной стадией которого является взаимодействие нейтрона с атомом бериллия. Это взаимодействие может быть упругим, что приводит к образованию первично выбитого атома и последующего формирования каскадов атом-атомных соударений. Области разветвленных каскадов в свою очередь в зависимости от температуры облучения эволюционируют в те или иные конфигурации вакансий и междоузельных атомов, что в конечном счете приводит к образованию стабильных радиационных дефектов (субмикроскопические кластеры, дислокационные петли, поры) [6, 7].

Взаимодействие нейтрона с атомом бериллия может быть также неупругим, когда в результате протекания ядерных реакций нейтрона с бериллием образуются газовые продукты тритий и гелий. Бериллий относится к металлам, у которых пороговые ядерные реакции на быстрых нейтронах приводят к образованию значительных количеств газовых трансмутантов, которые определяют серьезные изменения физико-механических свойств бериллия при нейтронном облучении. В частности, интенсивное накопление гелия ведет к формированию в микроструктуре бериллия газовых пузырьков и пор, дающих основной вклад в эти изменения.

Кроме упругих и неупругих взаимодействий нейтронов с собственно бериллием, необходимо учитывать тот факт, что в любой марке бериллия всегда присутствуют примесные элементы (см. таблицу 1.2), содержание которых даже в современных марках может достигать 1,5 % масс. Так вот, некоторые из этих примесей при облучении также вступают в ядерные реакции с нейтронами с образованием радиоактивных изотопов, дающих серьезный вклад в общую активность бериллия дополнительно к вкладу

трансмутированного трития. Этот аспект очень важен с точки зрения обращения с радиоактивными отходами бериллия после окончания эксплуатации бериллиевых изделий в ядерном и термоядерном реакторах. Далее рассмотрим последовательно упомянутые этапы эволюции микроструктуры бериллия при воздействии нейтронного облучения, включая изменения элементного состава и образование различных радиационных дефектов.

2.1. Радиационное изменение элементного состава

2.1.1. Радиационное накопление газов гелия и трития

При нейтронном облучении бериллия вследствие прохождения ядерных реакций на нейтронах происходит накопление гелия и трития [6, 7]. Реакция $(n, 2n)$ на быстрых нейтронах с пороговой энергией $E_n \geq 2,7$ МэВ имеет следующий вид:



Изотоп ^8Be нестабилен ($T_{1/2} = 10^{-16}$ сек) и претерпевает β -распад на два атома гелия:



Другая реакция (n, α) протекает на быстрых нейтронах с пороговой энергией $E_n \geq 0,71$ МэВ:



Изотоп ^6He нестабилен ($T_{1/2} = 0,85$ сек) и, претерпевая β -распад, превращается в ^6Li , который, поглощая тепловой нейтрон, распадается на гелий и тритий:



Тритий ^3H является радиоактивным газом, имея значительный период полураспада $T_{1/2} = 12,3$ лет. Претерпевая β -распад, тритий

превращается в ^3He , который, взаимодействуя с тепловым нейтроном, снова превращается в тритий.

Реакция (n, γ) на тепловых нейтронах имеет следующий вид:



Изотоп ^{10}Be имеет очень большой период полураспада $T_{1/2} = 2,7 \cdot 10^6$ лет. Претерпевая β -распад, ^{10}Be превращается в ^{10}B , который, взаимодействуя с тепловым нейтроном, распадается на ^7Li и ^4He .

Основной вклад в накопление гелия при нейтронном облучении бериллия вносят цепочка реакций (2.1, 2.2) и реакция (2.3), протекающие на быстрых нейтронах. Тритий, в основном, нарабатывается по реакции (2.4), в которой участвуют тепловые нейтроны.

Методика расчета наработки гелия и трития в берилии при нейтронном облучении разработана Г.А. Шиманским и представлена в [46]. Расчет газонакопления проведен на основе констант из библиотеки сечений реакций нейтронов с ядрами атомов ADL-3 в формате ENDF/B6-INT (диалект INPE) и из библиотеки данных по распадам радионуклидов FENDL-2.

Расчетная и экспериментальная зависимости содержания изотопа гелия ^4He в берилии от флюенса быстрых нейтронов представлена на рисунке 2.1 [20, 35]. Накопление гелия при нейтронном облучении возрастает линейно с увеличением флюенса нейтронов до величины $6 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$, причем в этой области экспериментальные значения хорошо коррелируют с расчетом. Зависимость накопления гелия N от флюенса нейтронов F можно выразить линейной зависимостью:

$$N = A \times F \quad (2.6),$$

где N , аррт – накопление гелия в берилии; $F, \text{ см}^{-2}$ – флюенс нейтронов с энергией более 0,1 МэВ; $A, \text{ аррт} \cdot \text{ см}^{-2}$ – константа, причем $A = 2167 \cdot 10^{-22}$ для температуры облучения 343 К и $1833 \cdot 10^{-22}$ для температуры облучения 473 К.

В области флюенсов, превышающих $6 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$, наблюдается отклонение экспериментальных значений от расчетных в сторону снижения содержания гелия. При этом количество гелия в бериллии, облученном при температуре 473 К до флюенса нейтронов $\sim 13 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$, существенно ниже, чем после облучения при 343 К до близкого по величине флюенса. Расчеты с использованием зависимости (2.6) показывают, что содержание изотопа гелия ^4He при этих максимальном нейтронном флюенсе $\sim 13 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$ для температуры облучения 343 К должно составлять примерно 28170 аррм, для 473 К – 23830 аррм. Таким образом, отклонение от пропорциональности в сторону снижения для температуры облучения 343 К достигает 38 %, для облучения при 473 К – 45 %.

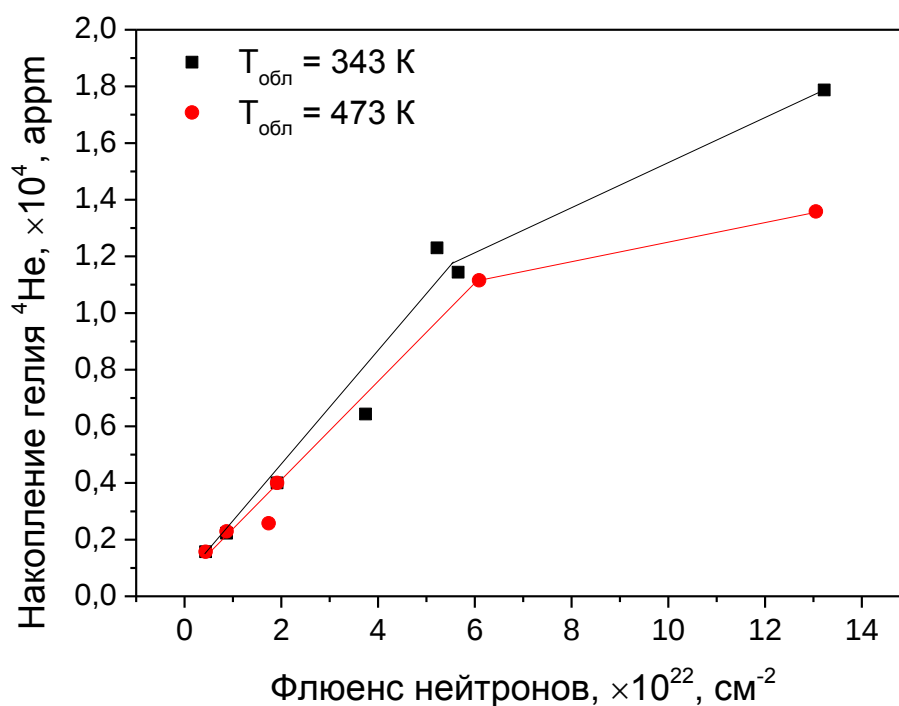


Рисунок 2.1 - Зависимость содержания изотопа гелия ^4He в бериллии от флюенса быстрых нейтронов. Расчетная зависимость показана сплошной линией, отклонение экспериментальных значений от расчетных - пунктирной прерывистой линией

Подобное расхождение расчетных и экспериментальных значений содержания трансмутированного гелия в облученном бериллии при высоких нейтронных флюенсах обнаружено впервые и может быть связано с уходом атомов гелия из образца вследствие диффузии в поле внутренних напряжений, значительно возрастающих с увеличением флюенса нейтронов вследствие анизотропного набухания отдельных зерен. Вследствие давления зерен друг на друга происходит образование трещин в местах контакта, поскольку бериллий под облучением приобретает значительную хрупкость. Формирующаяся объемно-связанная сеть трещин облегчает уход гелия из бериллия. Различие в величине отклонения от пропорциональности для двух температур облучения может быть объяснено присутствием в структуре бериллия после облучения при 473 К гелиевых пузырьков малого размера, которые, по-видимому, способствуют сравнительно более легкому образованию объемно-связанных структурных каналов, выходящих на поверхность образца.

2.1.2. Образование изотопов в бериллии в процессе трансмутации примесных элементов при облучении

В состоянии до облучения бериллий всегда содержит примесные элементы, такие как кислород (в связанном состоянии, в виде окиси бериллия BeO), железо, алюминий, углерод, кремний и некоторые другие. Присутствие этих примесей обусловлено технологией изготовления металла (см. раздел 1.1). В устаревших марках бериллия (например, марка ТВ-400) содержание примесей достигало 2 % масс., в современных марках, - как правило, не превышает 1,5 % масс. Исследованная марка бериллия О-30-Н (см. таблицу 1.2) содержит всего 0,52 % масс. посторонних примесей. Ультрачистый сорт бериллия UHP 9999 производства корпорации Materion имеет чистоту 99,99 % масс., то есть

общее содержание примесей здесь менее 0,01 % масс. С точки зрения минимального образования на примесях радиоактивных изотопов этот сорт идеален, однако стоимость его производства чрезвычайно высока, поэтому представляется разумным использование в реакторной технике марок бериллия с содержанием примесей от десятых долей до полутора процентов.

На примере промышленной марки бериллия ТВ-56 было проведено теоретическое и экспериментальное исследование состояния в ней примесных элементов до и после облучения в реакторе СМ. В начале, с помощью атомно-эмиссионного спектрометрического метода с индуктивно связанной плазмой на спектрометре Spectroflame Modula S был уточнен исходный элементный состав. Как оказалось, основными примесными элементами в марке ТВ-56 являются: Fe, C, Cr, Al, Ni, Ti, Zr, Si, Mn, Ca, Cu, В в количествах, варьирующихся от 0,004 до 0,15 % масс. для каждого элемента [46].

Далее проведены расчёты ядерной трансмутации примесей в бериллии этой марки. Для этого был использован программный комплекс Auto_tm, как наиболее эффективное средство математического моделирования кинетики нуклидных превращений при нейтронном облучении с использованием методов оптимизации схем нуклидных превращений и комплексным контролем вычислительной и методической погрешностей [46]. Расчёт трансмутации проводился на основе констант из библиотеки сечений реакций нейтронов с ядрами атомов ADL-3 в формате ENDF/B6-INT (диалект INPE) и из библиотеки данных по распадам радионуклидов FENDL-2. Для расчетов трансмутаций использовалась математическая модель изонуклидной трансмутации и программа TRANS_MU . При проведении расчетов использовались данные по распадам радионуклидов и естественным изотопным композициям химических элементов из файла ENDF/B-V, а сечения ядерных реакций - из библиотеки ADL-3 [47]. При включении изотопа в

схему нуклидных превращений для него рассматривались все ядерные реакции, сечения которых присутствуют в библиотеке ADL-3.

Согласно проведенным расчетам наибольший вклад в общую активность облученного бериллия вносят следующие исходные элементы: Be, Cr, Sc, Fe, Hf, Co, W, Ni, Zr, Ru, Dy, P, Ca, Ta, Bi, Nb. Конкретно же наибольший вклад в общую активность облученного бериллия, складывающуюся из активности α -, β - и γ -активных изотопов, вносят следующие образовавшиеся нуклиды: ^3H , ^{51}Cr , ^{46}Sc , ^{55}Fe , ^{181}Hf , ^{183}Ta , ^{58}Co , ^{47}Sc , ^{59}Fe , ^{60}Co , ^{54}Mn , ^{185}W , ^{95}Nb , ^{186}Re , ^{103}Ru , ^{95}Zr , ^{169}Er , ^{32}P , ^{45}Ca , ^{37}Ar , ^{86}Rb , ^{161}Tb , ^{63}Ni , ^{160}Tb , ^{170}Tm , ^{182}Ta , ^{204}Tl .

Суммирование активности всех образовавшихся изотопов показывает, что в результате облучения бериллиевого изделия до флюенса нейтронов $6 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$ ($E > 0,1 \text{ МэВ}$) происходит увеличение его удельной активности до $1,6 \cdot 10^{11} \text{ Бк/г}$. Согласно «Нормам радиационной безопасности», такой материал можно классифицировать как высокоактивные отходы. С использованием методов α -, β - и γ -спектроскопии содержание этих радиоактивных изотопов было подтверждено экспериментально [48].

Современные экологические требования диктуют необходимость снижения количества радиоактивных отходов до минимальных уровней либо их максимально возможное компактование для уменьшения объема, занимаемого ими в специализированных хранилищах (могильниках), предназначенных для захоронения радиоактивных отходов. Рассматривая в этом плане радиоактивные отходы бериллия, можно заключить, что для снижения общей активности облученного бериллия необходимо либо уменьшить содержание в исходном бериллии основных примесных элементов (Cr, Sc, Fe, Hf, Co, W, Ni, Zr, Ru, Dy, P, Ca, Ta, Bi, Nb), на которых при облучении образуются радиоактивные нуклиды, либо с помощью очистки каким-либо химическим способом удалить образовавшиеся радиоактивные изотопы из уже облученного бериллия.

Как отмечалось выше, глубокая очистка бериллия на стадии производства является весьма дорогостоящей процедурой и не может в полной мере быть реализованной в аспекте использования высокочистого бериллия в реакторной технике по экономическим соображениям. Поэтому более разумным представляется проведение переработки облученного бериллия с целью максимально глубокой его очистки от радиоактивных нуклидов, образовавшихся при облучении. Эта возможность была реализована в рамках технологического процесса, описанного в патенте [49]. Запатентованный процесс переработки облученного бериллия включает несколько этапов. Поскольку бериллиевое изделие в процессе эксплуатации в ядерном реакторе находилось в контакте с радиоактивным водяным теплоносителем, первый этап процесса заключается в удалении поверхностного слоя облученного изделия, загрязненного радионуклидами, путем его стравливания в 10%-ной соляной кислоте на глубину 50-60 мкм. Практика показывает, что этой глубины достаточно, чтобы полностью удалить поверхностную загрязненность. Далее проводится химическая переработка бериллия в смеси 70%-ной соляной кислоты, азотно-кислого лантана и водного раствора аммиака. Этот процесс необходимо проводить в два-три цикла для того, чтобы добиться максимального снижения остаточной радиоактивности в бериллиевом продукте. Конечным продуктом переработки облученного бериллия в данном технологическом процессе является порошок окиси бериллия BeO . В конечном итоге, был получен порошок BeO с остаточной активностью не более 5 % от первоначальной [48]. Материал с такой активностью согласно «Нормам радиационной безопасности» уже относится к категории низкоактивных отходов и может быть захоронен в хранилище для низкоактивных отходов, что более целесообразно как с экологической, так и экономической точек зрения. В дальнейшем, данный способ, описанный в патенте, был успешно развит и усовершенствован в работах [50, 51].

2.2. Радиационные дефекты при низкотемпературном облучении

2.2.1. Микроструктура после низкотемпературного облучения

При низкотемпературном нейтронном облучении (323-473 K) в бериллии происходит образование дислокационных петель, расположенных в базисных (0001) и призматических ($(10\bar{1}0)$ и $(11\bar{2}0)$) плоскостях, причем дислокационные петли, лежащие в базисных плоскостях, относятся к вакансионному типу, а петли, лежащие в призматических плоскостях – междоузельному (рисунок 2.2) [26, 52]. Внешний вид и концентрация указанных типов петель существенно различаются, что вызвано различием их природы, в частности, разными плоскостями залегания (на рисунке 2.2 сравнить (а, в, д) и (б, г)). Базисные петли вакансионного типа имеют контраст характерный для дефектов упаковки. Петли распределены по структуре крайне неравномерно, часто организуются в скопления. Параметры дислокационных петель приведены в таблице 2.1. Из таблицы видно, что с возрастанием флюенса нейтронов происходит увеличение концентрации обоих типов петель. Рост температуры облучения с 343 K до 473 K приводит к увеличению размера петель и уменьшению их концентрации.

Петли вакансионного типа достаточно редко встречаются в природе, например, наблюдались вакансионные петли в облученном нейтронами цирконии [53, 54]. Поскольку факт присутствия вакансионных петель в бериллии важен для интерпретации размерных изменений облученных бериллиевых образцов, ниже приводится описание последовательности операций по определению типа петель по методу, изложенному в [55].

В принципе изображение петли на плоскости зависит от трёх факторов:

1. Тип петли (вакансионная или междоузельная).
2. Знак S.

3. Наклон петли относительно электронного пучка.

В связи с этим, анализ проводился по трём фотографиям скопления петель одного и того же места, в частности, делается два снимка при одном угле наклона, но при разных знаках S , затем один снимок при другом угле наклона при любом знаке S . Далее для примера проанализирована петля (рядом с частицами или границами для ориентира) и определен угол ее наклона. При определении угла наклона петли возможны два случая:

1. Если при повороте гониометра по часовой (против часовой) стрелке изображение петли (диаметр эллипса) становится шире (уже), то наклон петли: $\nearrow$.
2. Если при повороте гониометра по часовой (против часовой) стрелке изображение петли (диаметр эллипса) становится уже (шире), то наклон петли: $\searrow$.

При анализе направления вектора g по светлопольным снимкам, направление вектора g совпадает с направлением действующего вектора. Если анализ производится по темнопольным снимкам, то направление вектора g противоположно направлению рефлекса, в котором получены фотографии.

При определении знака S важным является также наличие Кикучи линий на снимке. Если на фотографии присутствуют Кикучи линии, то определить знак S просто: если Кикучи линия, соответствующая экстинкционному контуру, лежит между центральным пучком и действующим рефлексом, то $S > 0$, если снаружи, то $S < 0$. При изменении знака S меняется не только ширина петли (эллипса), но и длина. Изображение петли с меньшей длиной соответствует случаю, когда действительное изображение петли находится снаружи изображения на снимке и наоборот.

Возможные комбинации параметров для дислокационных петель различного типа в бериллии сведены в таблицу 2.2.

Далее рассмотрим детально процесс определения типа дислокационной петли в бериллии на одном примере (рисунок 2.3):

1. При повороте гониометра изображение петли становится шире, значит расположение петли: \.
2. Согласно микродифракции вектор g направлен налево.
3. При угле наклона -13° и при $S < 0$ изображение петли уже, чем при $S > 0$ значит, в первом случае изображение петли находится внутри её истинного положения, а во втором случае снаружи.
4. По таблице 2.2 получается, что данная петля является дислокационной петлей вакансионного типа.

Аналогичным образом устанавливается тип других петель, которые являются междоузельными (см. рисунок 2.2 а, в, д).

Таблица 2.1 - Параметры дислокационных петель облученного бериллия

Тип дислокационных петель		$T_{\text{обл}}=343 \text{ К}$ $F=6 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$	$T_{\text{обл}}=343 \text{ К}$ $F=13,3 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$	$T_{\text{обл}}=343 \text{ К}$ $F=13 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$
Призматические петли (междоузельные)	Средний размер, нм	20	20	80
	Концентрация, м^{-3}	10^{22}	10^{22}	$6 \cdot 10^{20}$
Базисные петли (вакансионные)	Размер, нм	40-500	40-500	40-1000
	Концентрация, м^{-2}	$3 \cdot 10^{14}$	$7,2 \cdot 10^{14}$	$0,5 \cdot 10^{14}$

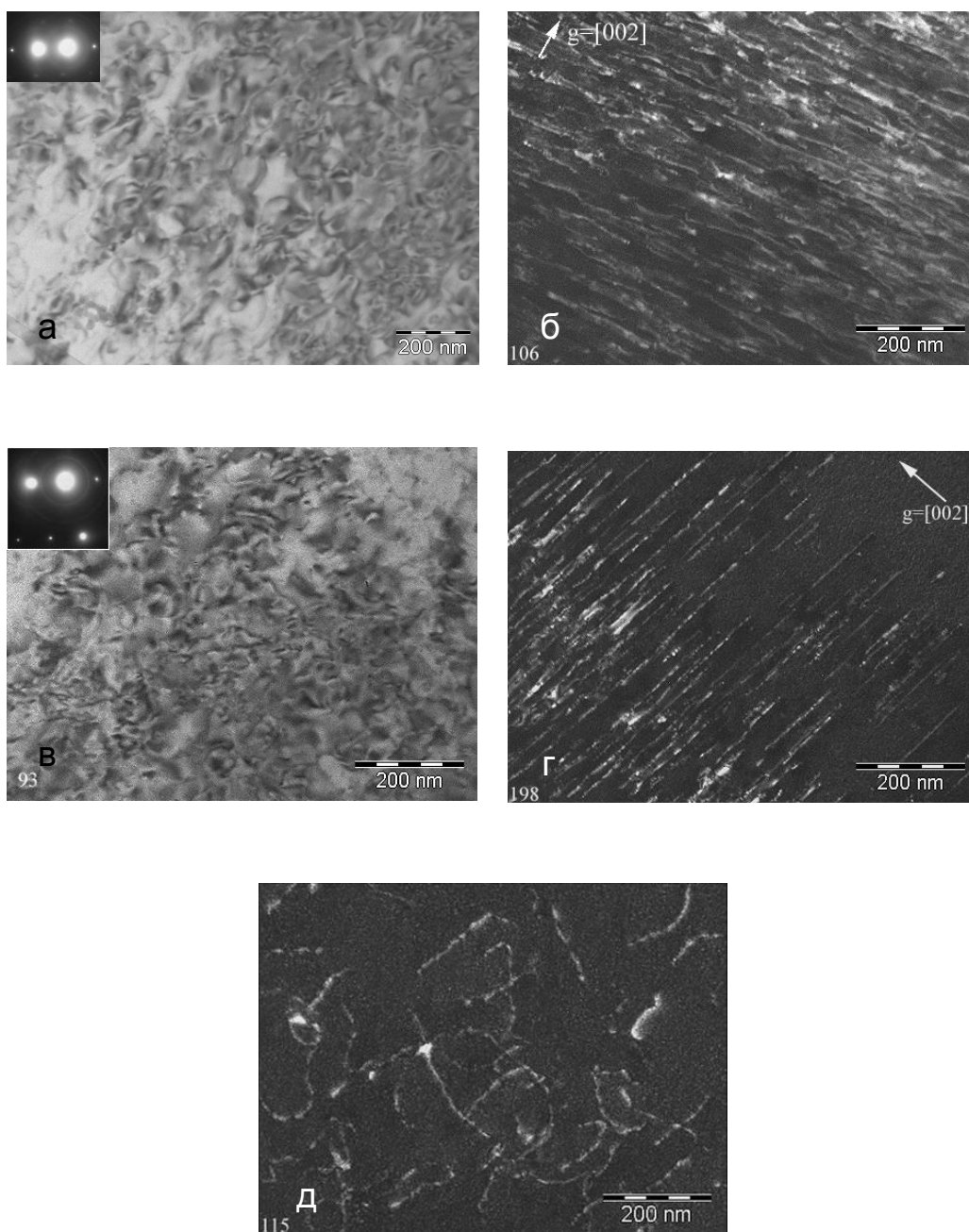


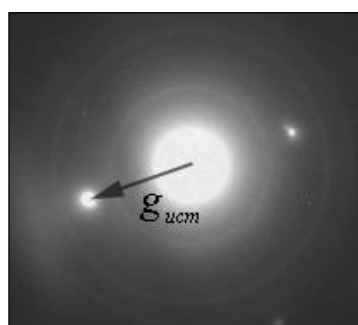
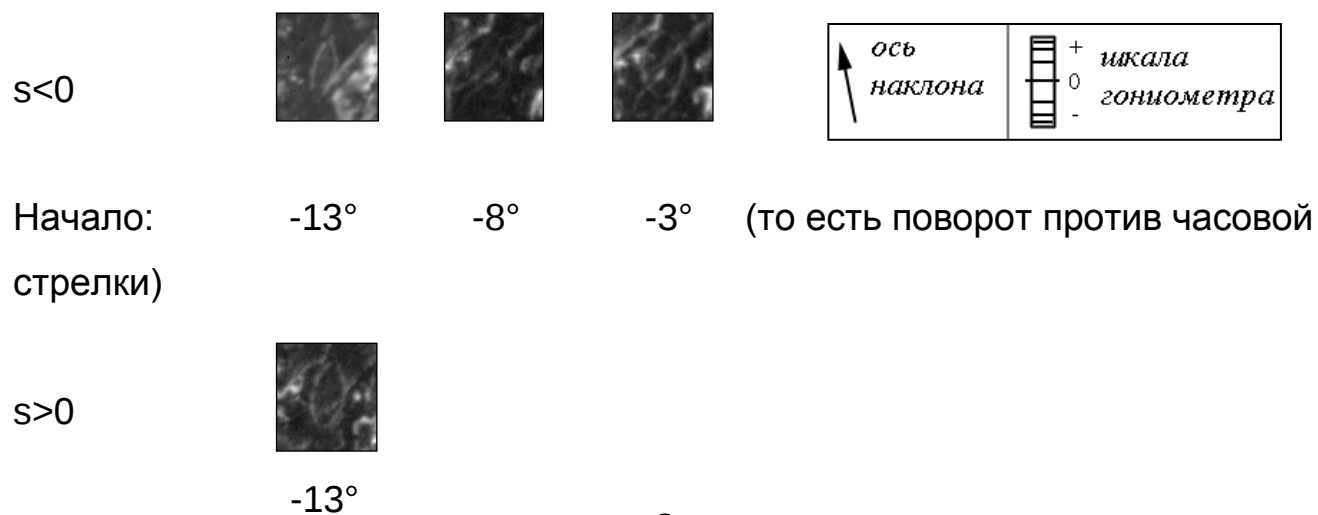
Рисунок 2.2 - Дислокационные петли в облученном бериллии:

- а) призматические петли; $T_{\text{обл}} = 343 \text{ K}$, $F = 6 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$;
- б) базисные петли; $T_{\text{обл}} = 343 \text{ K}$, $F = 13,3 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$;
- в) призматические петли; $T_{\text{обл}} = 343 \text{ K}$, $F = 13,3 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$;
- г) базисные петли; $T_{\text{обл}} = 473 \text{ K}$, $F = 13 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$;
- д) призматические петли; $T_{\text{обл}} = 473 \text{ K}$, $F = 13,3 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$

Таблица 2.2 - Определение типа дислокационных петель в облученном бериллии

Наклон петли	Направление вектора g	Знак s	Положение изображения относительно истинного положения петли	Тип петли
\	→	>0	внутри	вакансионная
			снаружи	междоузельная
		<0	внутри	междоузельная
			снаружи	вакансионная
\	←	>0	внутри	междоузельная
			снаружи	вакансионная
		<0	внутри	вакансионная
			снаружи	междоузельная
/	→	>0	внутри	междоузельная
			снаружи	вакансионная
		<0	внутри	вакансионная
			снаружи	междоузельная
/	←	>0	внутри	вакансионная
			снаружи	междоузельная
		<0	внутри	междоузельная
			снаружи	вакансионная

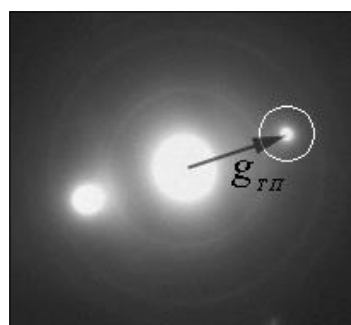
Общий вид микроструктуры бериллия, облученного при 343 К до нейтронного флюенса $14 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$, приведен на рисунке 2.4 а. На общем виде присутствуют частицы фазы окиси бериллия BeO . Анализ микроструктуры при более высоком увеличении показывает, что основным видом радиационных дефектов являются дислокационные петли (см. рисунок 2.2) [26]. Большое количество газовых атомов (в основном, гелия), образовавшихся при облучении по ядерным реакциям, видимо находятся в микроструктуре в виде мельчайших субатомных комплексов и скоплений, поэтому не разрешимы методом ТЭМ. Лишь в отдельных случаях можно видеть мелкие (2-4 нм) газовые пузырьки как в теле зерна (рисунок 2.4 б), так и по границам (рисунок 2.4 в).



б



в



г

Рисунок 2.3 - Порядок определения типа дислокационной петли в облученном бериллии:

- а) изменение угла наклона образца;
- б) микродифракция в светлом поле;
- в, г) микродифракция в темном поле

Облучение бериллия при температуре 473 К также ведет к образованию дислокационных петель (рисунок 2.2 г,д), а также газовых пузырьков (рисунок 2.5), однако принципиальное отличие от облучения при 343 К – в значительно более высокой интенсивности процесса образования гелиевых пузырьков [56]. Размер пузырьков в теле зерна не превышает 2 нм при объемной плотности $>10^{23} \text{ м}^{-3}$ (рисунок 2.5 а). По границам зерен пузырьки имеют большие размеры (до 4 нм), и расположены они в виде протяженных цепочек вдоль границ (рисунок 2.5 б) . Имеются также обедненные зоны вдоль границ. Ширина обедненных зон достигает 30 нм.

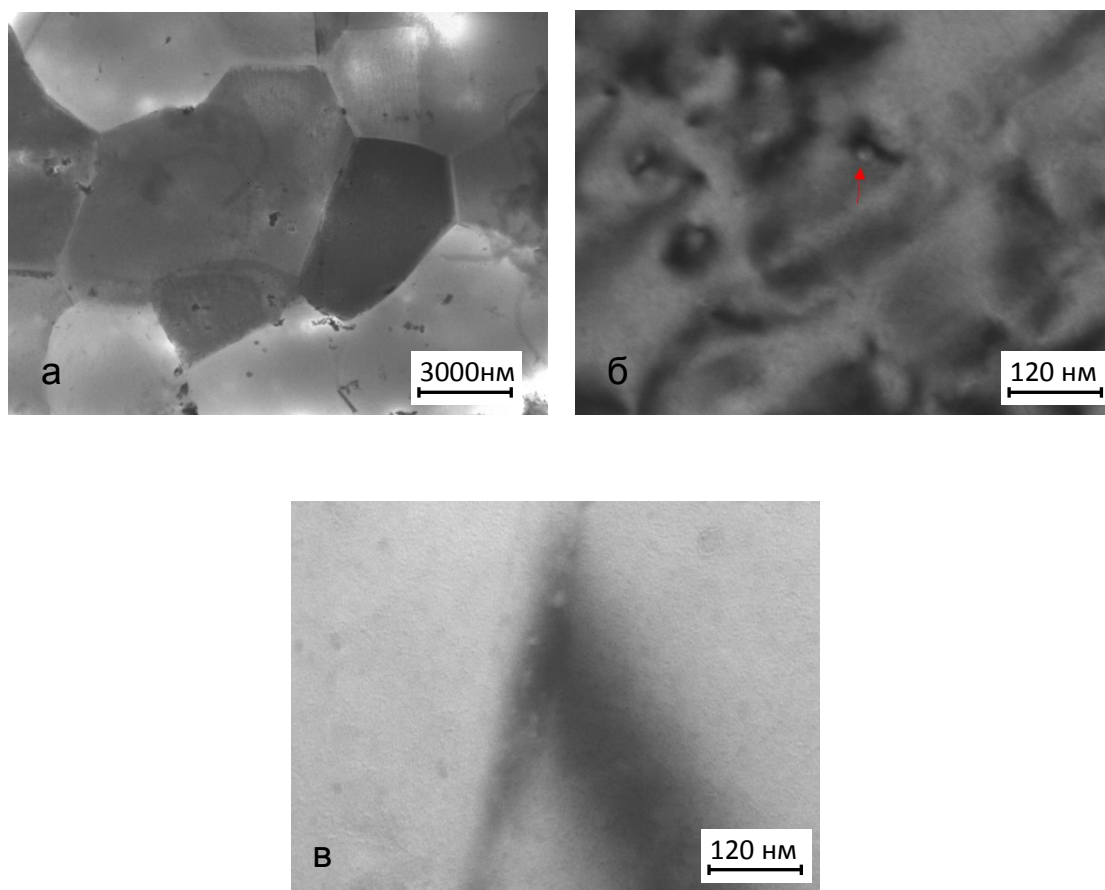


Рисунок 2.4 - Микроструктура бериллия после облучения при температуре 343 К до флюенса нейтронов $14 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$: а) общий вид; б) гелиевые пузырьки в теле зерна; в) пузырьки по границам зерен

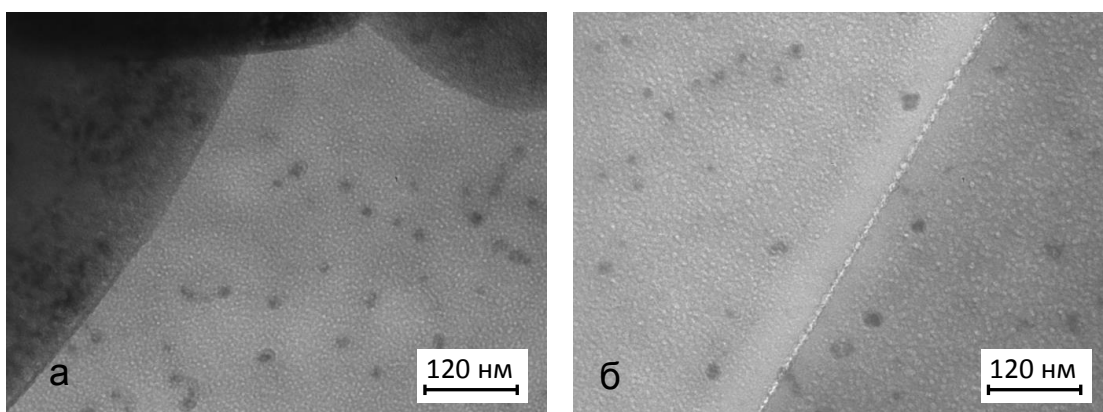


Рисунок 2.5. Микроструктура бериллия после облучения при температуре 473 К до флюенса нейтронов $13 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$:

а) гелиевые пузырьки в теле зерна; б) пузырьки по границам зерен

2.2.2. Микроструктура после низкотемпературного облучения с последующим высокотемпературным отжигом

Высокотемпературные отжиги бериллия, облученного при низкой температуре, представляют интерес как с точки зрения моделирования микроструктуры бериллия, образующейся при высокотемпературном облучения, так и с точки зрения поиска оптимальной температуры отжига для снятия внутренних напряжений, возникающих в бериллии при низкотемпературном облучении вследствие накопления значительного количества трансмутированного гелия, имеющего низкую диффузионную подвижность и вследствие этого искажающего кристаллическую решетку в местах скоплений.

В состоянии после облучения (рисунок 2.6 а) газовые пузырьки или другие радиационные дефекты в сравнении с исходным состоянием отсутствуют или, по крайней мере, не разрешимы на данном уровне увеличения [26]. Одночасовой отжиг при 873 К (рисунок 2.6 б) приводит к изменению контраста (потемнению) отдельных зерен, что, в совокупности с ниже представленными результатами РЭМ и ТЭМ исследований,

позволяет высказать предположение о начале протекания процесса перераспределения трансмутированного гелия с образованием мелких гелиевых пузырьков, что ведет к изменению контраста зерен, где эти процессы протекают сравнительно более интенсивно. Вероятно, это зерна, где внутренние напряжения сравнительно более высокие вследствие соответствующей кристаллографической ориентации. Повышенные внутренние напряжения ведут к интенсификации диффузии атомов гелия. После отжига при 1073 К (рисунок 2.6 в) уже видны крупные газовые пузырьки (размером до 10 мкм).

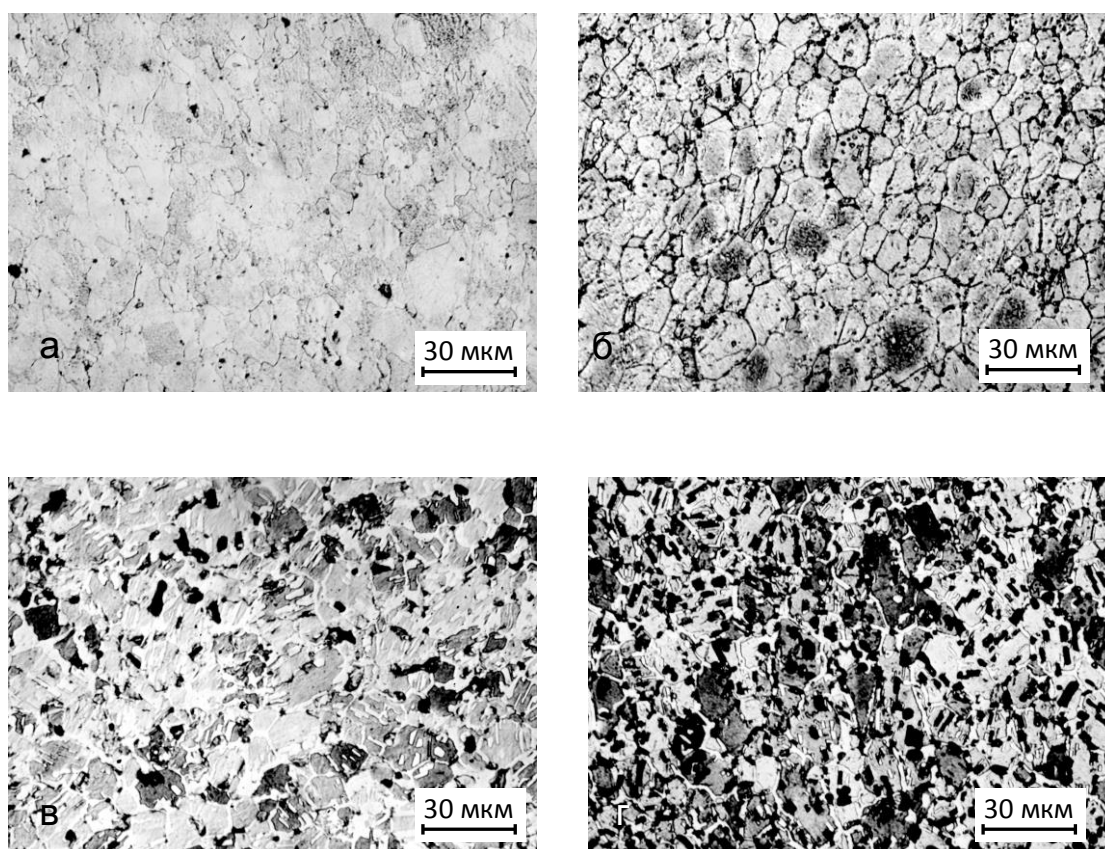


Рисунок 2.6 - Металлографические исследования бериллия после облучения при температуре 343 К до флюенса нейтронов $5,7 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$ и последующих высокотемпературных отжигов: а) состояние после облучения; б) облучение и отжиг при 873 К, 1 ч; в) облучение и отжиг при 1073 К, 1 ч; г) облучение и отжиг при 1273 К, 1 ч

Увеличение температуры отжига до 1273 К (рисунок 2.6 г) ведет как к дальнейшему росту размера пузырьков (иногда до 15 мкм), так и их количества.

Исследования поверхности разрушения облученных бериллиевых образцов, испытанных на растяжение при комнатной температуре, проведенные на сканирующем электронном микроскопе, дают аналогичные результаты (рисунок 2.7) [26]. До температуры отжига 973 К не происходит каких-либо заметных изменений структуры поверхности разрушения (рисунок 2.7 а,б). Сохраняется преимущественно зернограничное хрупкое разрушение. Лишь после отжига при 1273 К (рисунок 2.7 в) поверхность разрушения значительно изменяется. Она принимает характерный „губчатый“ вид, причиной чего является появление крупных газовых пузырьков, по которым проходит магистральная трещина в процессе разрушении образца. Дальнейшее увеличение температуры отжига до 1273 К (рисунок 2.7 г) уже не изменяет поверхность разрушения принципиальным образом, лишь приводя к дальнейшему увеличению размера и количества газовых пузырьков.

Наиболее детальную информацию о характере изменения микроструктуры бериллия после облучения при низкой температуре и последующих высокотемпературных отжигах дают ТЭМ исследования (рисунки 2.8, 2.9) [26]. Как уже показано выше (см. раздел 2.2.1), основными радиационными дефектами в облученном при низкой температуре бериллии являются дислокационные петли, размер которых составляет от единиц до десятков нанометров (рисунок 2.8 а). Одночасовой отжиг при 573 К (рисунок 2.8 б) приводит к значительному увеличению размера петель – до сотен нанометров и значительному снижению их объемной плотности. При температуре отжига 773 К (рисунок 2.8 в) большинство дислокационных петель эволюционирует в дислокационную сетку или распадается на отдельные дислокации.

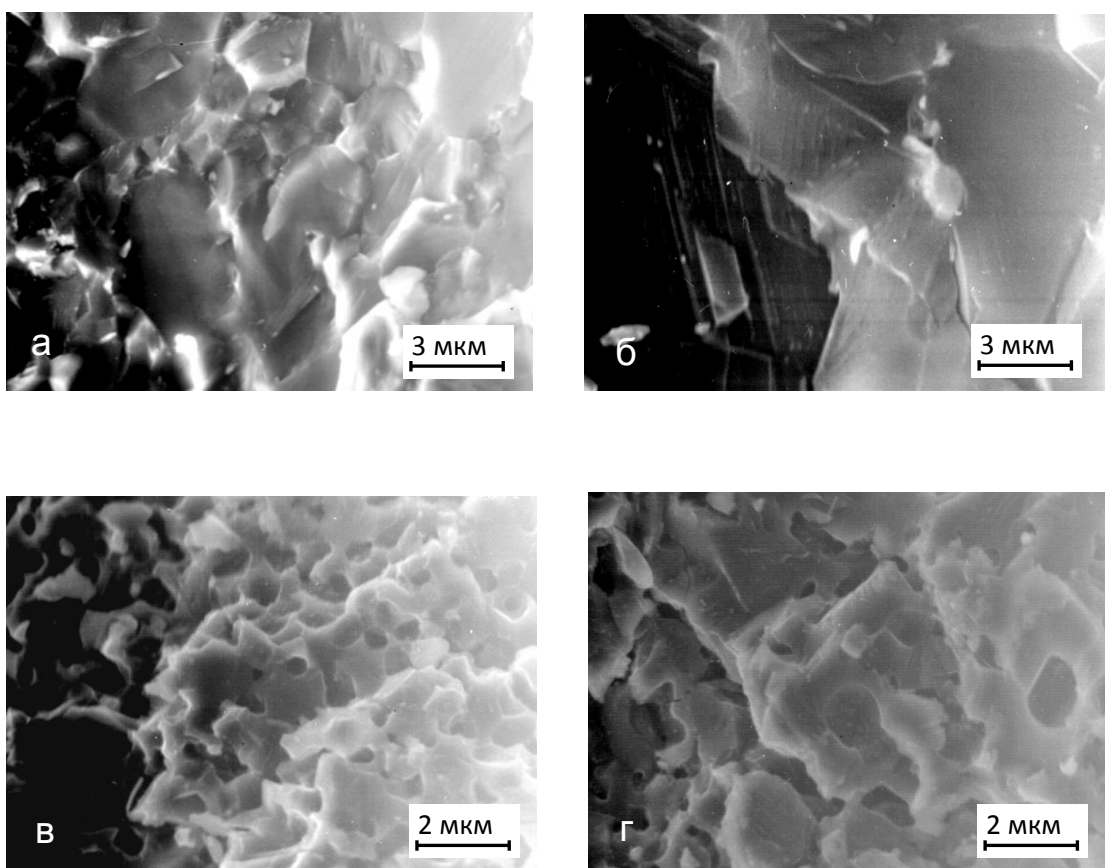


Рисунок 2.7 - Поверхность разрушения образцов бериллия, облученного при температуре 343 К до флюенса нейтронов $5,7 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$: а) облучение и отжиг при 773 К, 1 ч; б) облучение и отжиг при 973 К, 1 ч; в) облучение и отжиг при 1073 К, 1 ч; г) облучение и отжиг при 1273 К, 1 ч

Особый интерес представляет состояние мелких гелиевых пузырьков, разрешимых методом ТЭМ, в бериллии, облученном при низкой температуре. Первые пузырьки видны только после одночасового отжига при 773 К (рис. 2.9 а) [26]. Размер этих мельчайших объектов не превышает 1-2 нм, причем они достаточно равномерно распределены по объему с очень высокой плотностью ($\sim 2 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$). Иногда пузырьки выстраиваются в цепочки по границам зерен. Вдоль границ видны слабо выраженные обедненные зоны. С дальнейшим увеличением температуры размер пузырьков значительно возрастает (до сотен нанометров при

максимальных температурах отжига), плотность их распределения существенно снижается (рисунок 2.9 б-г).

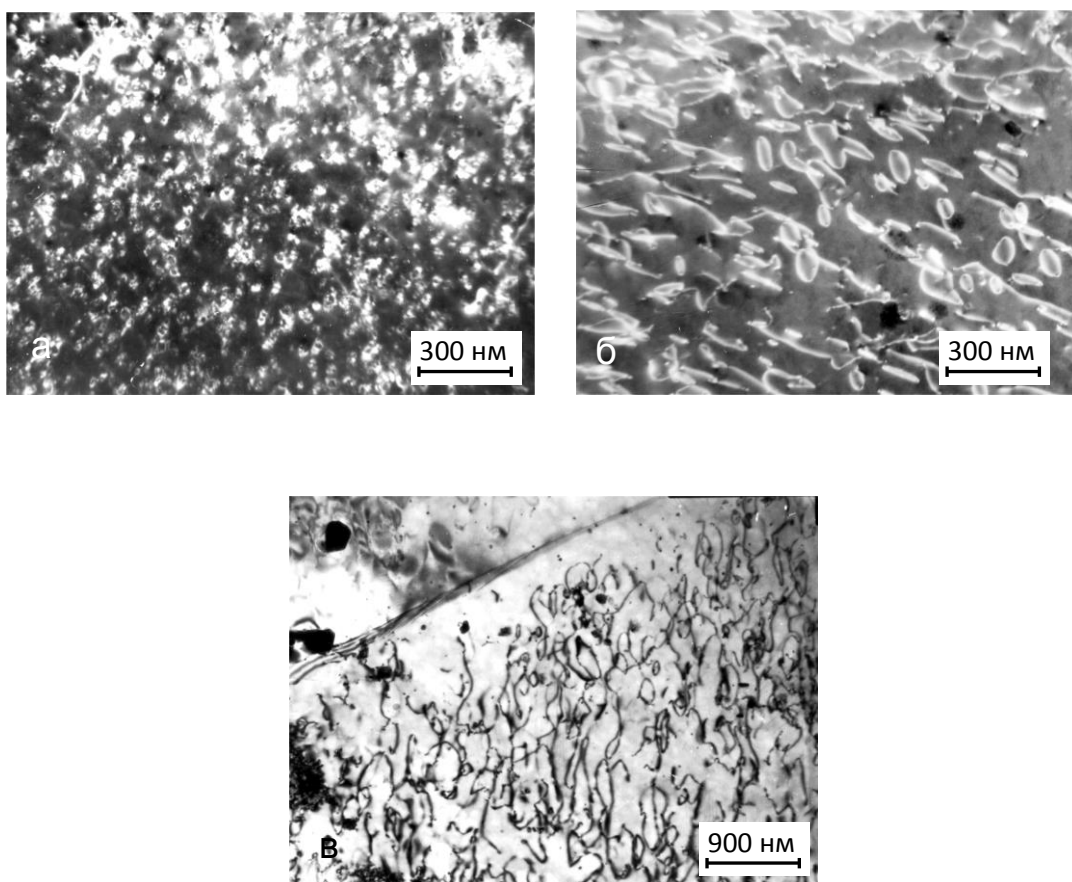


Рисунок 2.8 - Эволюция дислокационной структуры бериллия, облученного при температуре 343 К до флюенса нейтронов $2,5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$: а) состояние после облучения; б) облучение и отжиг при 573 К, 1 ч; в) облучение и отжиг при 773 К, 1 ч

Анализ эволюции микроструктуры облученного при 343 К бериллия, вызванной высокотемпературными отжигами, показывает, что трансмутированные атомы гелия, находящиеся первоначально в свободных узлах либо несовершенствах кристаллической решетки близко к местам образования при облучении, при повышении температуры отжига начинают перераспределяться и образовывать субмикроскопические скопления. Эти мелкие комплексы или кластеры, включающие несколько

сотен или тысяч атомов гелия, вероятно, присутствуют в микроструктуре, но не видны на ТЭМ до температур отжига 673 К вследствие малых размеров. Лишь после отжига при 773 К происходит формирование уже разрешимых на электронном микроскопе гелиевых пузырьков.

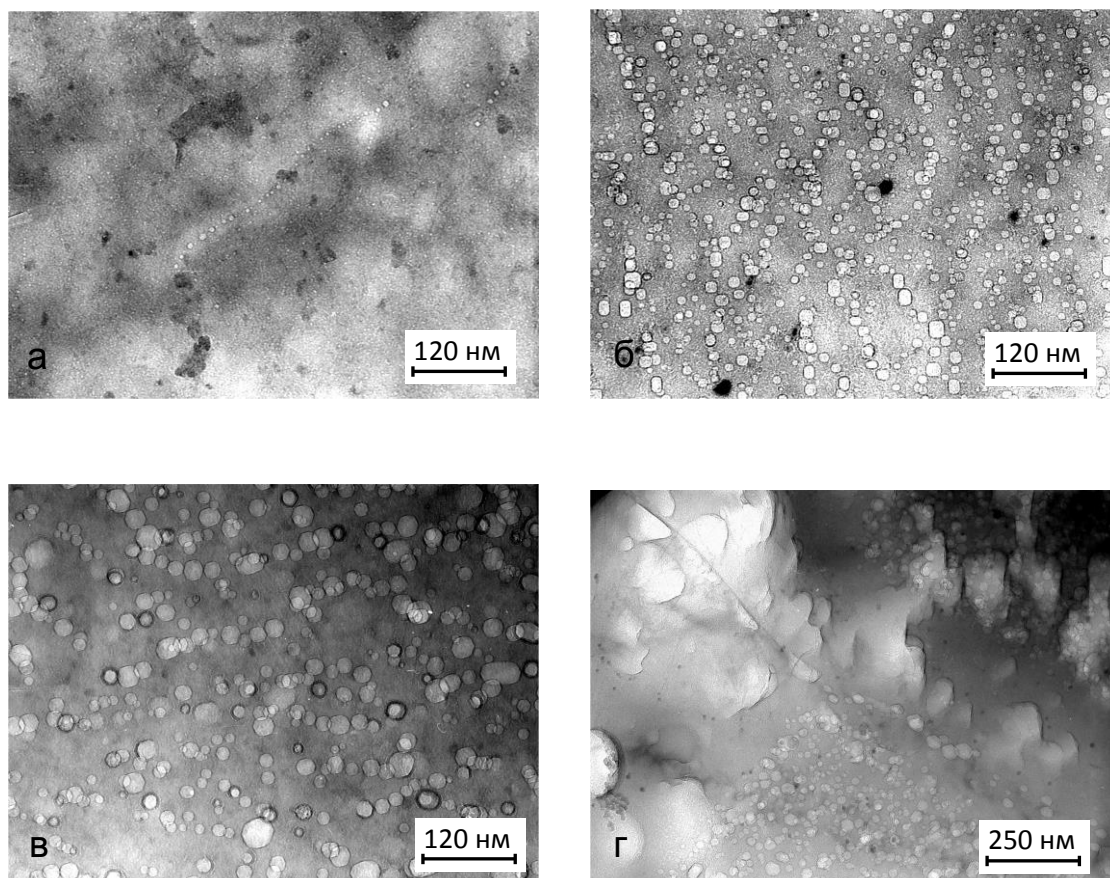


Рис. 2.9. Эволюция гелиевых пузырьков в бериллии, облученном при температуре 343 К до флюенса нейтронов $2,5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$, в зависимости от температуры отжига в течение 1 часа:

а) $T_{\text{отж}} = 773 \text{ К}$; б) $T_{\text{отж}} = 973 \text{ К}$; в) $T_{\text{отж}} = 1273 \text{ К}$; г) $T_{\text{отж}} = 1473 \text{ К}$

На рисунке 2.10 представлены результаты рентгенографических исследований влияния одночасовых отжигов при температурах до 873 К на параметры кристаллической решетки бериллия, облученного при 343 К [52]. При температурах отжига 473-673 К интегральная полуширина рентгеновских максимумов несколько возрастает по сравнению с

состоянием после облучения (рисунок 2.10 а). Это интересный и довольно неожиданный результат, поскольку считается, что увеличение температуры в подобных случаях должно приводить к снижению микронапряжений в структуре вследствие роста диффузионной подвижности атомов и протекающей релаксации кристаллической решетки. Однако, по-видимому, перераспределение атомов гелия и образование их скоплений происходит не столь быстро, и напряженное состояние кристаллической решетки бериллия при отжигах до 673 К практически не изменяется. Лишь начиная с температуры 773 К, когда образуются разрешаемые на ТЭМ гелиевые пузырьки, происходит существенное снижение полуширины рентгеновских максимумов. Это свидетельствует о значительном снижении микронапряжений в кристаллической решетке. Поведение параметров кристаллической решетки бериллия a (рисунок 2.10 б) и c (рисунок 2.10 в) и объема ячейки (рисунок 2.10 г) дает аналогичные результаты: при температуре отжига 773 К происходит самый значительный спад их величин.

Таким образом, по результатам рентгенографических исследований область температур отжига 673-773 К является важной в практическом плане, поскольку в ней происходит резкий спад внутренних напряжений в кристаллической решетке, что, вероятно, является следствием снижения параметров a и c , а также объема кристаллической ячейки V . Нужно заметить, что параметр a при температуре отжига 773 К возвращается к состоянию после облучения, а величины c и V – вообще опускаются ниже своих значений до послерадиационного отжига. Такое анизотропное поведение параметров кристаллической решетки бериллия свидетельствует об анизотропии диффузии трансмутированного гелия в облученном бериллии. Очевидно, диффузия (перераспределение) гелия интенсивнее всего происходит в направлениях вдоль призматических плоскостей с конденсацией газовых атомов в базисной плоскости (0001).

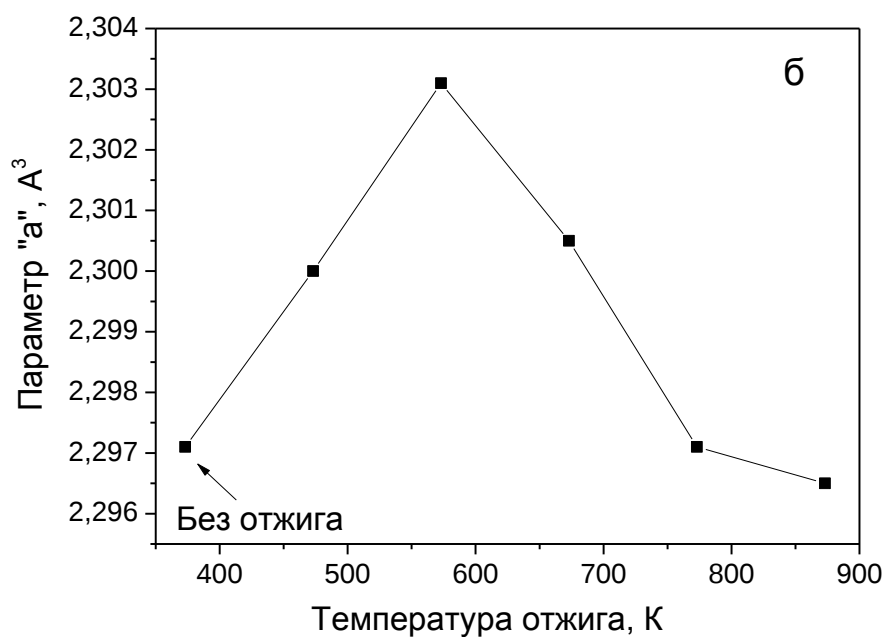
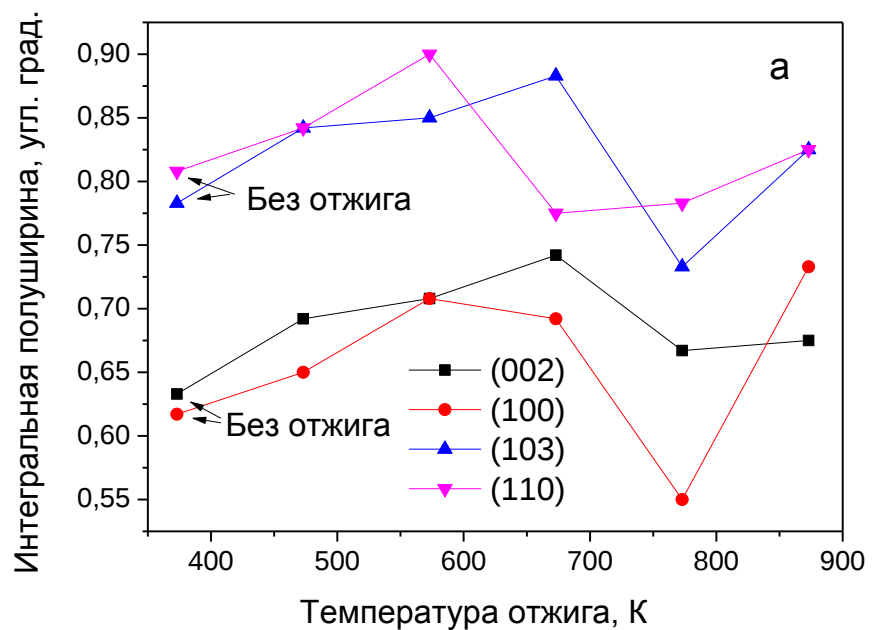


Рисунок 2.10 - Влияние отжига в течение 1 часа на рентгенографические параметры бериллия, облученного при температуре 343 К до флюенса нейтронов $2,5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$: интегральная полуширина рентгеновских максимумов (а) и параметр „а“ (б) кристаллической решетки бериллия

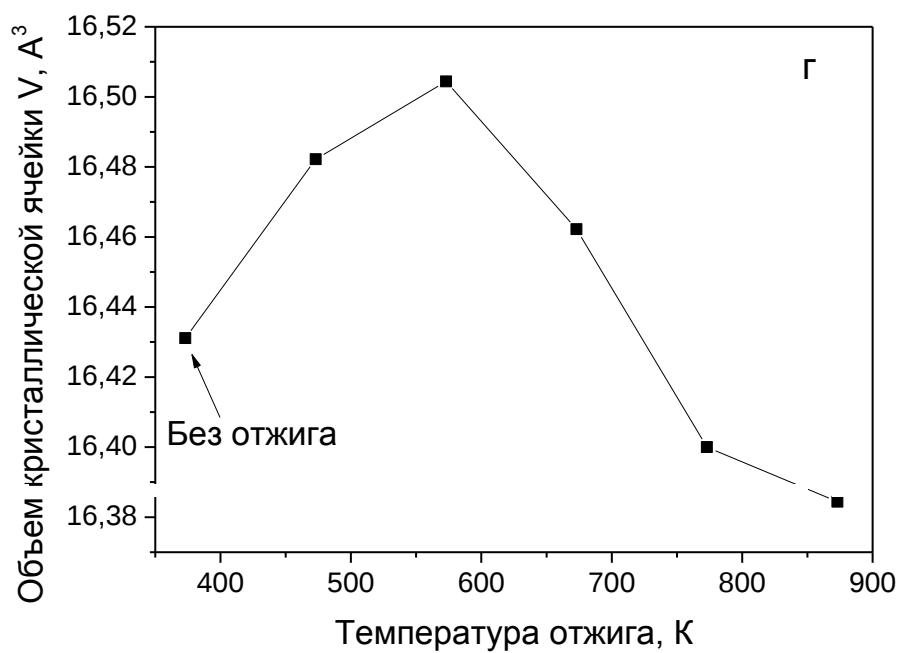
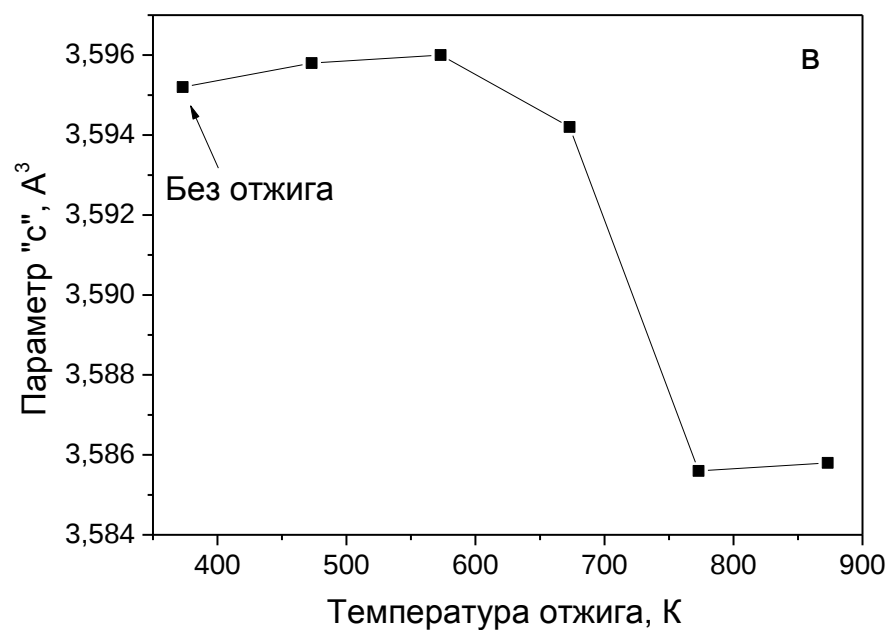


Рисунок 2.10 (продолжение) - Влияние отжига в течение 1 часа на рентгенографические параметры бериллия, облученного при температуре 343 К до флюенса нейтронов $2,5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$: параметр „с“ (в) и объем кристаллической решетки V (г) бериллия

В это случае становится понятным анизотропия изменения кристаллографических параметров при отжигах облученного бериллия: уход гелия из призматических плоскостей ведет к аномально большому уменьшению параметра c и лишь возврату параметра a к значению до отжига (поскольку гелий попадает в вакансионные петли, располагающиеся в базисных плоскостях, то есть заполняет имеющиеся там пустые места, см. таблицу 2.1, рисунки 2.2 б,г).

Полученные результаты позволяют построить модель эволюции микроструктуры бериллия при его низкотемпературном облучении с последующим высокотемпературным отжигом. Интенсивный поток быстрых нейтронов приводит к смещению атомов бериллия из узлов кристаллической решетки, образованию каскадов смещенных атомов, сепарации вакансий и междоузлий и, в конечном итоге, формированию дислокационных петель вакансионного и междоузельного типа. Параллельно этому процессу значительная часть атомов бериллия вступает в ядерные реакции с быстрыми нейтронами с образованием газовых трансмутантов трития и гелия. Несмотря на высокую скорость образования гелия в бериллии (410-420 appm/dpa в активной зоне реактора СМ) и, соответственно, значительное абсолютное количество наработанного гелия (11300 appm при флюенсе нейтронов $5,8 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$), температура облучения 343 К является недостаточно высокой, чтобы привести к существенному перераспределению образовавшихся гелиевых атомов в кристаллической решетке бериллия. Оценки показывают, что диффузионный пробег гелия в бериллии не превышает нескольких межатомных расстояния [7, 8, 35], что, вероятно, недостаточно для образования газовых пузырьков с размерами разрешимыми на ТЭМ. В результате образовавшийся гелий остается в решетке практически в местах своего образования, приводя к увеличению внутренних напряжений и анизотропному распуханию зерен. Возможно, часть гелия может собираться в мельчайшие субмикроскопические газовакансионные

комплексы вида $V_n\text{He}_m$, что, видимо, не меняет общей картины принципиальным образом. Далее, в процессе нагрева при проведении отжига при температурах, превышающих температуру облучения, сформировавшаяся под облучением микроструктура претерпевает изменения, связанные с тем, что все компоненты структуры должны прийти в термодинамическое равновесие при новой, более высокой температуре. Поскольку диффузионная подвижность бериллия, гелия и вакансий увеличивается с ростом температуры отжига, структурные компоненты (дислокационные петли, субмикроскопические газовакансионные комплексы и отдельные межузельные атомы гелия и вакансии) приобретают возможность перестроиться в новое равновесное состояние. В настоящей работе экспериментально показано, что эволюция микроструктуры облученного бериллия при послерадиационном отжиге протекает таким образом, что с увеличением температуры отжига размер дислокационных междоузельных петель постепенно увеличивается до полной их трансформации в дислокационную сетку при температуре одночасового отжига 773 К. При этом формирование дислокационной сетки сопровождается исчезновением вакансионных петель, которые, возможно, участвуют в процессах роста газовакансионных комплексов и их эволюции в уже разрешимые на ТЭМ газовые пузырьки. На рисунке 2.11 представлена схема эволюции микроструктуры бериллия, облученного при низкой температуре бериллия с последующим высокотемпературным отжигом. Безусловно, температурные границы областей существования дислокационных петель и газовых пузырьков не столь четко определены, как представлено на рисунке, поскольку количество проведенных структурных исследований при различных температурах отжига ограничено. Тем не менее, граничная температура отжига 773 К не вызывает сомнения, но опять же только для использованного конкретного флюенса нейтронов $2,5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$. Для других флюенсов возможны сдвиги границы существования междоузельной дислокационной структуры и

газовых пузырьков. Например, увеличение нейтронного флюенса, скорее всего, должно приводить к снижению граничной температуры. Если считать облучение при температуре 473 К в какой-то степени аналогом облучения при 343 К с последующим отжигом при 473-573 К, то облучение при 473 К уже приводит к образованию мельчайших газовых пузырьков (см. рисунок 2.5 а), в отличие от отжига при 573 К после облучения при 343 К (см. рисунок 2.8 б). Здесь безусловно главную роль играет величина флюенса и, соответственно, общая длительность эксперимента (облучения и отжига): флюенс нейтронов $13 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$ при 473 К против $2,5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$ при 343 К плюс отжиг при 573 К в течение 1 часа, то есть облучение при 473 К гораздо более длительное, чем облучение при 343 К с последующим отжигом при 573 К.

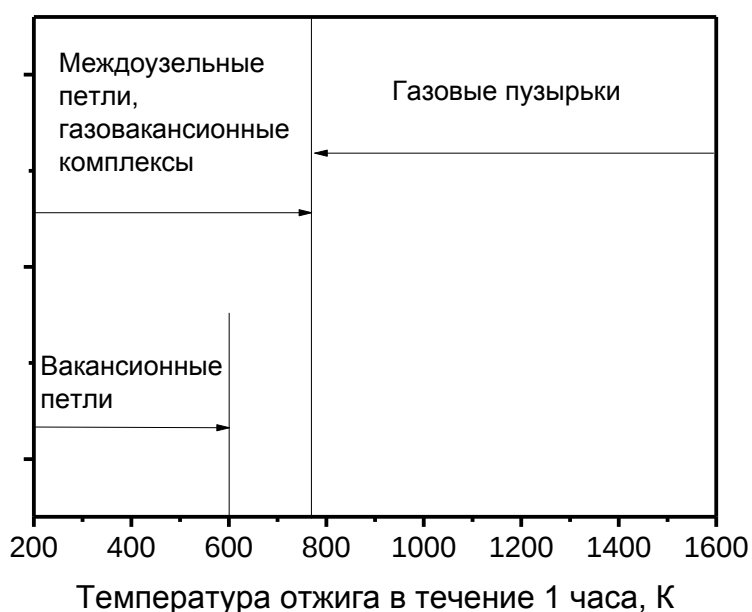


Рисунок 2.11 – Схема эволюции микроструктуры бериллия, облученного при температуре 343 К до флюенса нейтронов $2,5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$ с последующими одночасовыми отжигами в области температур 473-1473 К

Исходя из вышеизложенного, температура отжига 773 К является оптимальной с точки зрения проведения возможной промежуточной

термообработки облученного при низкой температуре бериллия с целью снятия накопившихся внутренних микронапряжений, то есть привести структуру к более равновесному состоянию. Такая термообработка будет способствовать продлению ресурса бериллиевого изделия в исследовательском ядерном реакторе, поскольку в структуре с более низким уровнем внутренних напряжений образование и распространение трещин происходит со сравнительно меньшей эффективностью. По сути, речь идет о том, что в результате термообработки происходит оптимизация расположения атомов трансмутированного гелия, которые после облучения по большей части оказались „замороженными“ в неравновесном состоянии в различных „случайных“ местах кристаллической решетки либо в близлежащих субмикроскопических газовакансионных комплексах. Увеличение температуры отжига способствует коагуляции субмикроскопических комплексов с образованием первых видимых пузырьков при 773 К. Поэтому именно температурный интервал 773-873 К является оптимальным с точки зрения снятия внутренних напряжений, вызванных образованием большого количества гелия под облучением, поскольку дальнейшее увеличение температуры отжига приводит к существенному возрастанию распухания бериллия (см. ниже раздел 4.2) и другим негативным эффектам. На способ проведения термообработки бериллия после низкотемпературного облучения путем кратковременного отжига при 773-873 К с целью увеличения его радиационной стойкости получен Патент на изобретение РФ [57].

2.3. Радиационные дефекты при высокотемпературном облучении

Теперь рассмотрим область более высоких температур характерных для условий эксплуатации ТЯР. На рисунке 2.12 представлены результаты ТЭМ исследований бериллия, облученного в реакторе БОР-60 при

температуре 673 К до флюенса нейтронов $16 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$ [19, 26]. На общем микроструктуры (рисунок 2.12 а) видны выделения второй фазы, предположительно окиси бериллия ВеО. Основным эффектом облучения является образование плоских газовых пор (дисков), имеющих шестигональную форму в базисной плоскости (0001) (рисунок 2.12 б-е). Диаметр пор внутри зерна достигает 50 нм при высоте 5-10 нм и объемной плотности $8,5 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$. На границах присутствуют крупные газовые пузырьки (рисунок 2.12 б-г), размер которых иногда достигает 400 нм.

Отличие пузырьков от пор не только в их сравнительно больших размерах, но и в морфологии. Пузырьки в сравнении с шестигональными плоскими порами имеют более округлую форму, хотя остатки огранки сохраняются. Сглаженная форма пузырьков вероятно свидетельствует о наличии внутри пузырьков значительного газового давления (несколько гигапаскалей).

Фактически пузырьки уже не являются плоским образованиями, это трехмерные объекты, а именно - зернограничные газонаполненные пузырьки. Эти пузырьки часто организованы в протяженные цепочки вдоль границ. Около границ находятся обедненные зоны, ширина которых достигает 100 нм.

На рисунках 2.13-2.16 представлены результаты ТЭМ исследований бериллия, облученного в виде минисфер диаметром 1 мм при температурах 686, 753, 861 и 968 К до флюенсов нейтронов с энергией более 1 МэВ $6,5 \cdot 10^{21}$, $8,3 \cdot 10^{21}$, $9,2 \cdot 10^{21}$, $9,4 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-2}$, соответственно [31, 58]. Эти исследования микроструктуры бериллиевых минисфер, облученных при высоких температурах, проведены М. Клименковым на трансмиссионном электронном микроскопе при участии автора в Институте технологии Карлсруэ. Таким образом, при всех четырех температурах облучения из интервала 686-968 К в бериллии образуются дискообразные плоские газовые поры, имеющие шестигранную форму в базисной плоскости (0001). Это хорошо прослеживается на рисунках 2.13-

2.16, на которых слева показан вид на поры перпендикулярно к базисной плоскости (шестигранная форма пор), справа – вид вдоль базисной плоскости (плоская форма пор). Представляет интерес распределение пор по размерам в зависимости от температуры облучения (рисунок 2.17). С увеличением температуры размер пор возрастает. При минимальной температуре 686 К примерно 60 % пор имеет диаметр 7-8 нм. Только небольшие фракции пор имеют меньший или больший размер. Поры распределены в основном равномерно по объему материала, некоторая неравномерность наблюдается вследствие присутствия границ, субграниц или дислокаций (рисунок 2.13). Слева и справа от границы видны расположенные близко друг от друга цепочки пор. Подобные цепочки пор могут образовываться также на местах субграниц в предположении, что субграницы существовали в бериллии до облучения.

Средний размер субграниц можно оценить как 50-80 нм. Диаметр пор при температуре 753 К находится в области 14-19 нм (рисунок 2.14). 80 % пор имеет размер от 14 до 19 нм. Для температуры облучения 861 К диаметр пор изменяется от 40 до 100 нм с максимумом примерно 75 нм (рисунок 2.15). Поры в бериллии, облученном при 968 К, имеют размер в области 40-140 нм с максимумом 75 нм (рисунок 2.16). Доля пор с размером более 100 нм составляет 20 %.

Таким образом, гелиевые поры в бериллии, облученном при двух наименьших температурах (686 и 753 К), имеют сравнительно малые диаметры (5-20 нм), которые изменяются в узком интервале (рисунок 2.17 а). Для двух наибольших температур (861 и 968 К) размер пор имеет в несколько раз большую величину (40-140 нм) с широкой областью распределения по размерам (рисунок 2.17 б,в). В работах [59-61] отмечается, что при температурах выше 860 К наблюдается резкое увеличение диффузионной подвижности гелия в бериллии.

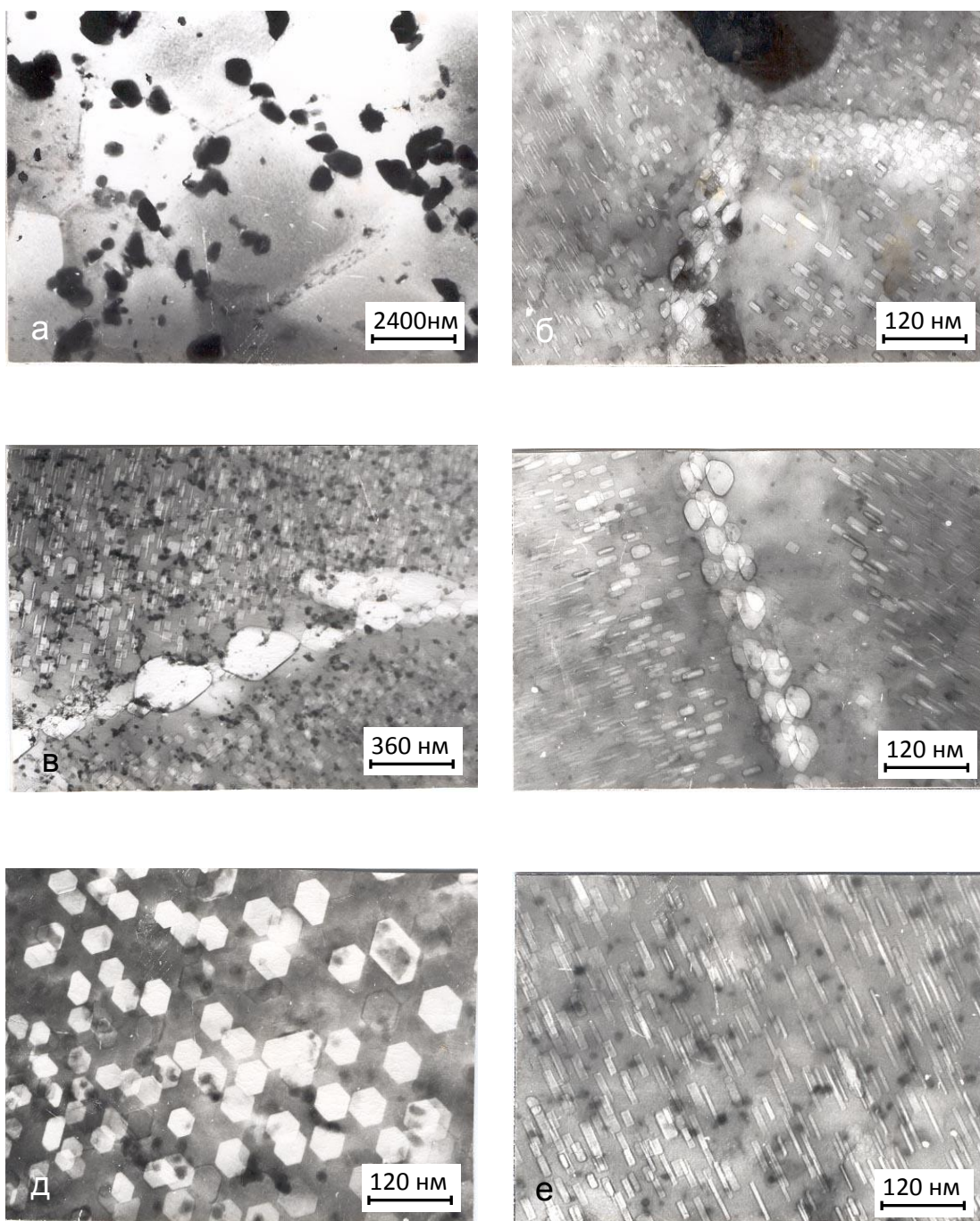


Рисунок 2.12 - Микроструктура бериллия после облучения при температуре 673 К до флюенса нейтронов $16 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$:

- а) общий вид; б) окрестности окисной частицы BeO; в) газовые пузырьки по границам; г) граница зерен и обедненная зона вблизи границы; д) шестигранные плоские поры в теле зерна, вид в направлении [0001]; е) шестигранные плоские поры, вид в плоскости базиса

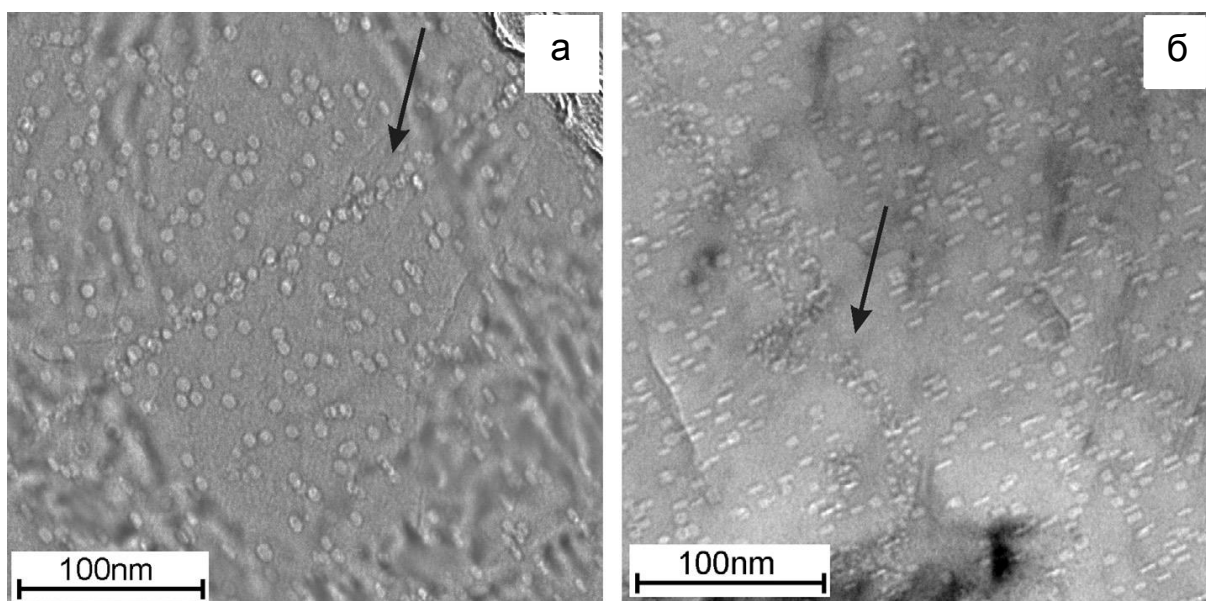


Рисунок 2.13 - Микроструктура бериллия после облучения при $T_{\text{обл}} = 686 \text{ K}$ до флюенса нейтронов $F = 6,5 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-2}$: а) вид вдоль направления $[0001]$; б) вид вдоль базисной плоскости (0001) . Границы зерен указаны стрелками

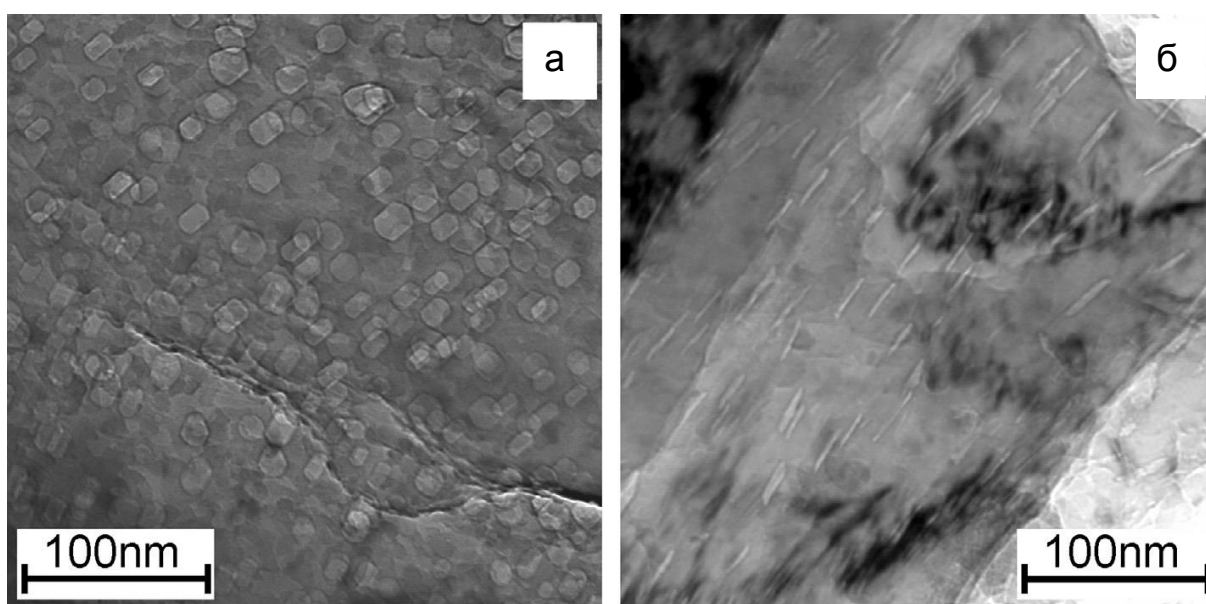


Рисунок 2.14 - Микроструктура бериллия после облучения при $T_{\text{обл}} = 753 \text{ K}$ до флюенса нейтронов $F = 8,3 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-2}$: а) вид вдоль направления $[0001]$; б) вид вдоль базисной плоскости (0001)

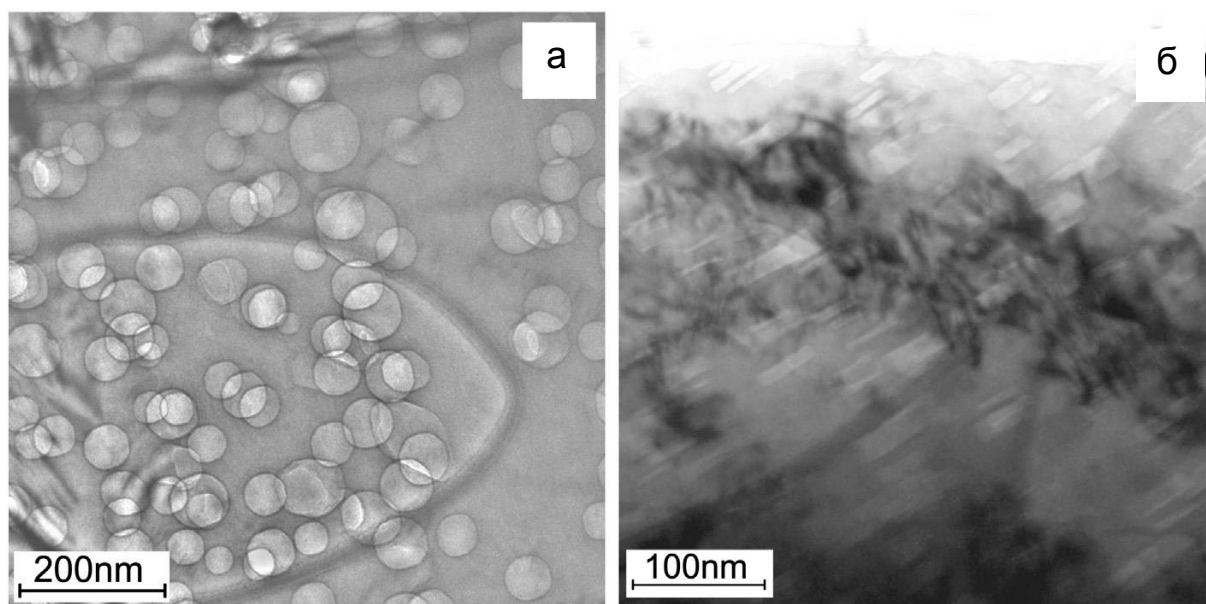


Рисунок 2.15 - Микроструктура бериллия после облучения при $T_{\text{обл}} = 861 \text{ K}$ до флюенса нейтронов $F = 9,2 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-2}$: а) вид вдоль направления $[0001]$; б) вид вдоль базисной плоскости (0001)

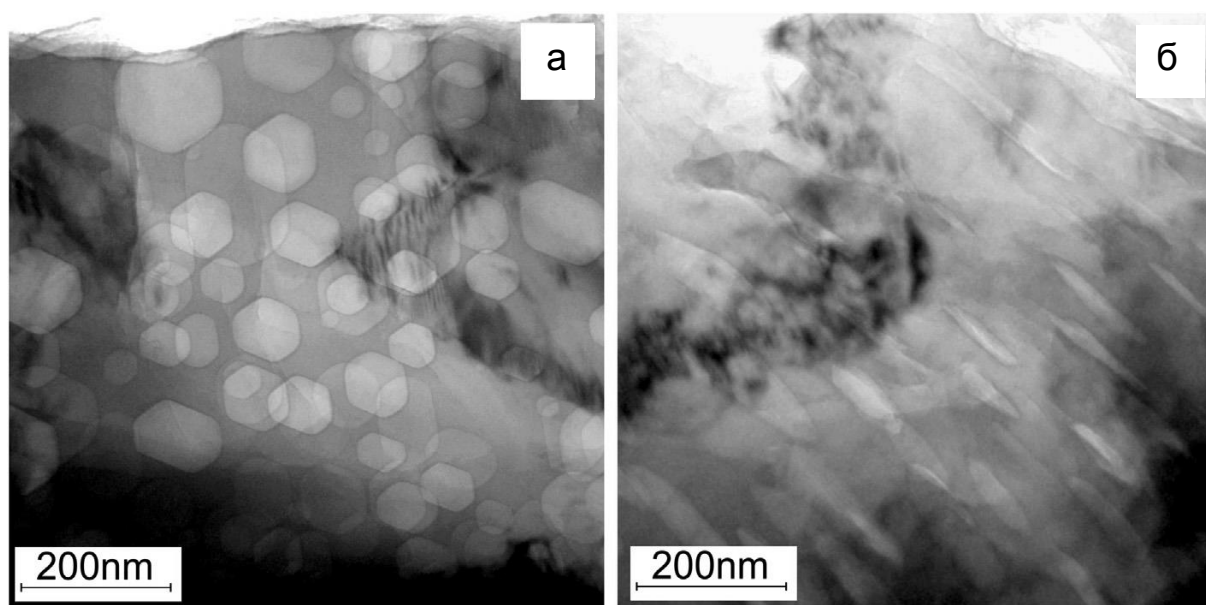


Рисунок 2.16 - Микроструктура бериллия после облучения при $T_{\text{обл}} = 968 \text{ K}$ до флюенса нейтронов $F = 9,4 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-2}$: а) вид вдоль направления $[0001]$; б) вид вдоль базисной плоскости (0001)

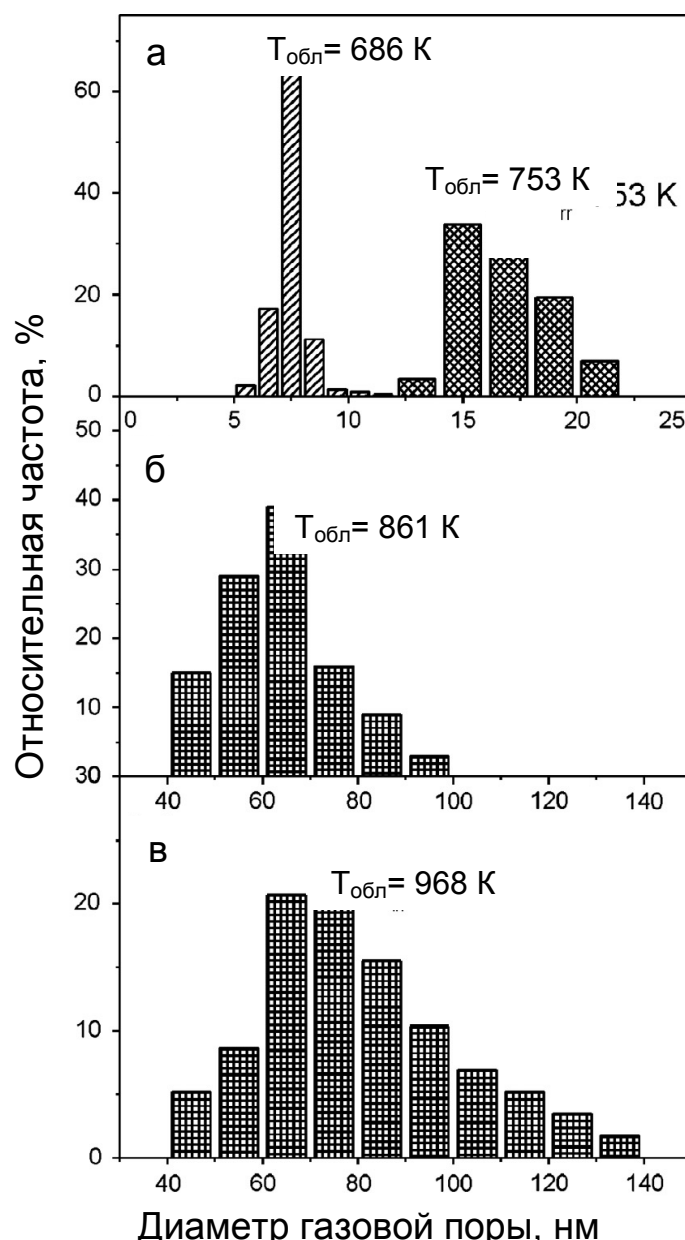


Рисунок 2.17 - Распределение диаметров шестигранных газовых пор, измеренных в базисной плоскости (0001), для температур облучения 686-968 K

Основываясь на результатах данной работы, можно предположить, что ускоренная диффузия гелия в бериллии начинается уже с температур, из области от 753 до 860 K, то есть примерно при 770-830 K. В пользу этого предположения свидетельствует также факт появления первых разрешимых методом ТЭМ мельчайших гелиевых пузырьков при отжиге

при 773 К бериллия, облученной при низкой температуре (см. раздел 2.2.2).

Для определения кристаллографической ориентации шестигранных пор была выбрана одна пора диаметром 8 нм и проведено ТЭМ исследование этой поры в высоком разрешении (рисунок 2.18 а,б). Изображение соответствующего Фурье преобразования представлено на рисунок 2.18 в. Гексагональные рефлексy находятся в хорошем соответствии с атомными плоскостями (-12-10), (11-20), (2-1-10) бериллия, имеющего ГПУ решетку ($a_1=a_2=a_3= 0,227$ нм, $a_4= 0,357$ нм [62]). Это означает, что данные атомные плоскости образуют грани газовой поры в бериллии.

Параметры газовых пор в бериллии, облученном при 753-968 К, представлены в таблице 2.3. Средний диаметр для каждой из температур облучения посчитан по формуле:

$$D_{cp} = \sum_{n=1}^N (D_n) / N \quad (2.7),$$

где D_n – диаметр поры из n-интервала размеров, N – полное количество пор. Средняя высота пор H_{cp} получена прямыми измерениями, без деления на интервалы размеров.

Как следует из таблицы 2.3, D_{cp} и H_{cp} возрастают с увеличением температуры облучения, однако отношение диаметра к высоте не остается постоянным, а несколько изменяется. В частности, для температур 686, 753, 968 К это отношение находится в области от 2 до 3, для $T_{обл} = 861$ К оно резко возрастает до 4,7. Это означает, что при температуре 861 К размер пор вдоль базисной плоскости (0001) возрастает значительно быстрее, чем в перпендикулярном направлении [0001]. Соответственно, можно предположить, что ускоренная диффузия гелия в бериллии при температурах 770-830 К стартует в первую очередь

вдоль базисной плоскости, что отражается в сравнительно большем росте диаметра пор, чем их высоты.

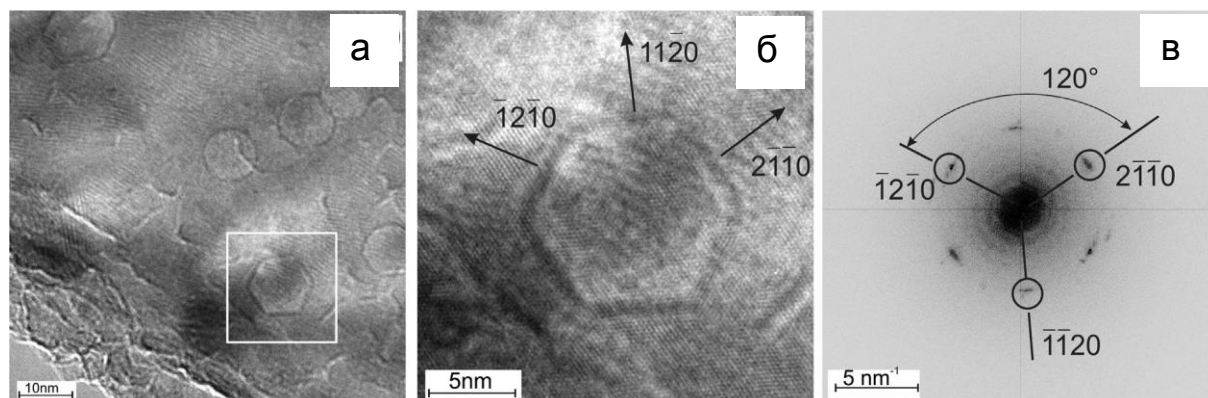


Рисунок 2.18 - Изображение высокого разрешения шестигранной поры диаметром 8 нм в базисной плоскости (0001) в бериллии, облученном при 686 К: а) общий вид выбранной поры; б) кристаллографическая ориентация граней поры; в) изображение Фурье преобразования данной кристаллографической ориентации

Таблица 2.3 - Параметры шестигранных газовых пор в бериллии, облученном при 753-968 К

Т _{обл} , К	D _{ср} , нм	H _{ср} , нм	N, м ⁻³	R, нм	D _{ср} /H _{ср}	D/H для ГПУ Be
686	7,5	3	$4,4 \cdot 10^{22}$	18	2,5	1,3
753	18	9	$2,7 \cdot 10^{21}$	45	2	
861	70	15	$1,2 \cdot 10^{21}$	58	4,7	
968	80	28	$3,8 \cdot 10^{20}$	86	2,9	

Дальнейшее увеличение температуры облучения (>861 К) ведет к снижению отношения D_{ср} к H_{ср} до значения 2,9, что свидетельствует об ускорении диффузии гелия вдоль направления [0001], то есть о выравнивании диффузионной подвижности гелия в бериллии в различных

кристаллографических направлениях, что, видимо, логично для повышенных температур.

Сравнение полученного в работе отношения диаметра к высоте пор с теоретическим отношением D/H для ГПУ решетки бериллия (последняя колонка таблицы 2.3) показывает, что для пор это отношение значительно выше. Это может означать, что базисная плоскость в бериллии является более предпочтительной для конденсации трансмутированных атомов гелия в процессе облучения, в результате чего геометрия поры отклоняется от теоретической геометрии ГПУ решетки бериллия.

Предполагая, что гелиевые поры равномерно распределены в объеме образца, можно оценить расстояние между порами R (пятая колонка в таблице 2.3), используя следующее соотношение:

$$R = 0,62 \cdot N^{-1/3} \quad (2.8),$$

где N – объемная плотность пор (четвертая колонка в табл. 2.3).

Для двух наименьших температур облучения расстояние R намного больше, чем средний диаметр пор. Для температур 861 К и 968 К значения R и $D_{\text{ср}}$ уже сопоставимы по величине, для 861 К средний диаметр пор даже превышает расстояние между порами. Это означает, что для температур порядка 861 К и выше возможно начало процесса слияния (объединения) пор между собой, конечно, в случае, если поры расположены в базисной плоскости или плоскостях близких к ней. Такое слияние гелиевых пор может рассматриваться как первый шаг к образованию системы связанной между собой открытой пористости [59, 60, 63], которая имеет большое значение для ускорения десорбции трития из облученного бериллия (см. ниже раздел 3).

Таким образом, нейтронное облучение бериллия при температурах 673-968 К (высокотемпературное облучение) приводит к образованию в

микроструктуре только одного вида радиационных дефектов, гелиевых пор в виде шестигранных призм, фактически плоских дисков. С увеличением температуры облучения в пределах указанного интервала размер пор увеличивается, плотность - падает. Присутствие гелиевых пор является основным структурным фактором, определяющим радиационные изменения физико-механических свойств облученного бериллия, что рассматривается в нижеследующих главах.

2.4. Эволюция пористости

На практике металлический бериллий в большинстве случаев изготавливается методами порошковой металлургии (горячее прессование или выдавливание) из бериллиевого порошка, поэтому в отличие от литого материала в структуре такого бериллия на границах всегда присутствуют несплошности или поры, которые условно назовем технологическими порами или просто порами, в отличие от газовых пор или пузырьков, образующихся при облучении бериллия [20, 64]. На рисунке 2.18 представлена структура бериллия, изготовленного по технологии горячего выдавливания, которая характеризуется значительной кристаллической анизотропией относительно оси выдавливания [65]. Сравнение рисунков 2.18 а и 2.18 б показывает, что характер распределения пор зависит от ориентации исследованного образца относительно оси выдавливания. Если образец вырезан перпендикулярно оси, то в представленном сечении поры располагаются по границам достаточно равномерно (рисунок 2.18 а). В случае, когда образец вырезан параллельно оси, поры преимущественно выстраиваются в цепочки по границам зерен, вытянутых вдоль оси выдавливания (рисунок 2.18 б). Размер пор составляет примерно 1-2 мкм при размере зерна до 56 мкм.

Высокодозное нейтронное облучение бериллия при температуре 343 К приводит к увеличению размера пор и их количества на границах (рисунок 2.19). Эволюция пористости значительна, в частности, размер пор возрос до 3-5 мкм. Характер распределения пор для образцов, вырезанных поперек и вдоль оси выдавливания, остался прежним, анизотропным.

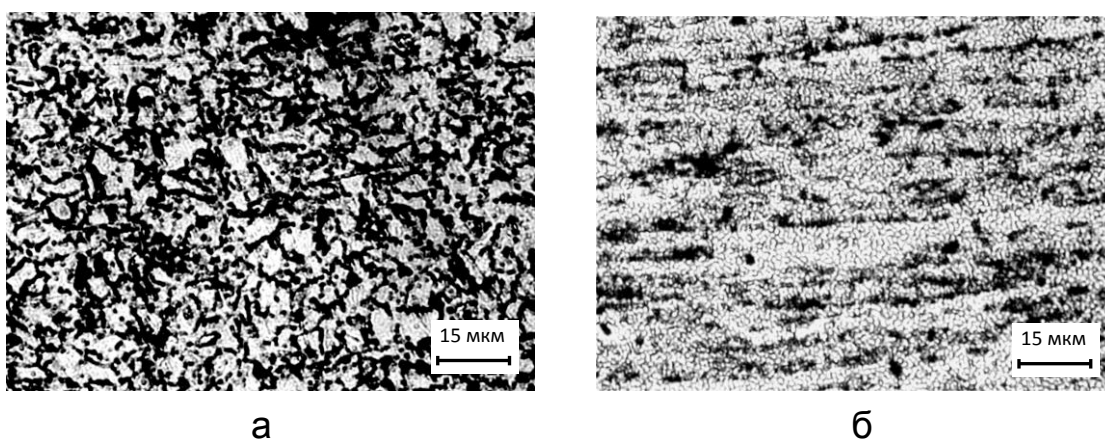


Рисунок 2.19 - Структура бериллия марки ТВ-56, изготовленного методом горячего выдавливания: а) вид перпендикулярно оси выдавливания; б) вид вдоль оси выдавливания

К значительно большему увеличению размера пор (до 10-15 мкм) приводит облучение бериллия при более высокой температуре 473 К (рисунок 2.20). При этом характер распределения пор в структуре по сравнению с облучением при 343 К принципиально не изменяется. Поры располагаются по границам, где формируются их протяженные цепочки. Увеличение размеров и количества пор в облученном бериллии по сравнению с исходным состоянием происходит вследствие анизотропного распухания и радиационного роста отдельных кристаллитов. По этой причине возникают зернограницные напряжения, стремящиеся сместить зерна друг относительно друга.

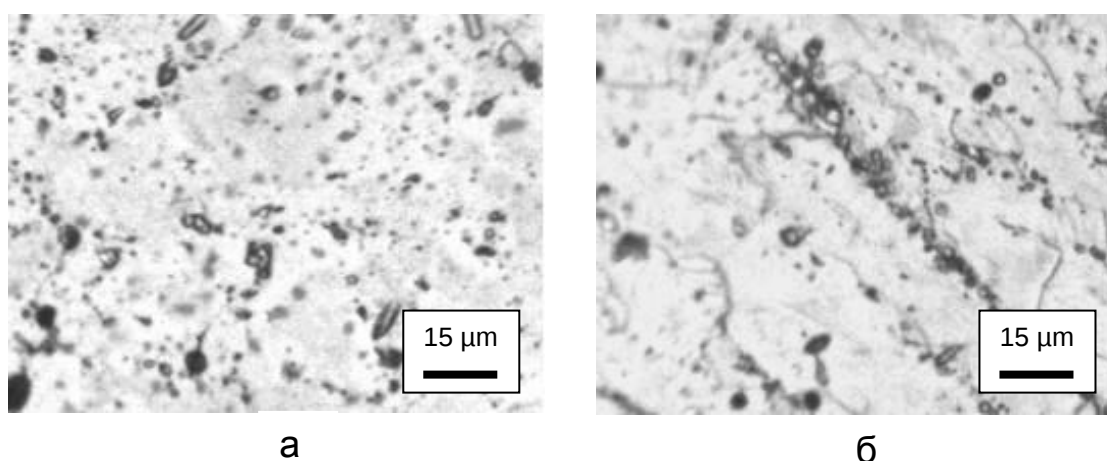


Рисунок 2.20 - Структура горячевыдавленного бериллия после облучения при температуре 343 К: а) вид поперек оси, $F = 7,5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$; б) вид вдоль оси, $F = 13,9 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$

Большое количество трансмутированного гелия не является определяющим для эволюции технологической пористости, поскольку диффузионная подвижность атомов гелия при низкотемпературном облучении недостаточна для их массового перемещения на расстояния, сопоставимые с размером зерна. Накопление гелия лишь вызывает анизотропное набухание и радиационный рост зерен. Вызванная этими процессами раздвижка зерен приводит к увеличению размера и количества зернограницных пор. Модель анизотропного набухания и радиационного роста бериллия описана ниже в главе 4. Рост размера и числа пор по границам способствует образованию зернограницных трещин. Трещины зарождаются, увеличиваются и распространяются по границам, образуя сеть зернограницных каналов открытых к наружной поверхности образца. При максимальных флюенсах нейтронов по этим каналам начинает уходить из материала трансмутированный гелий, что приводит к отклонению от линейной зависимости его количества в бериллии, облученном до флюенсов, превышающих величину $6 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$ (см. рисунок 2.1).

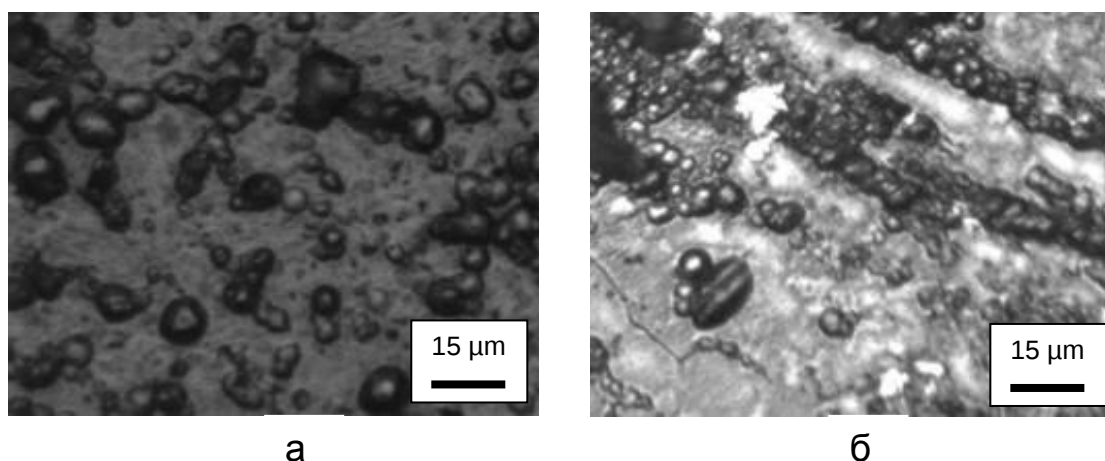


Рисунок 2.21 - Структура горячевыдавленного бериллия после облучения при температуре 473 К: а) вид поперек оси, $F = 9,8 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$; б) вид вдоль оси, $F = 11,0 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$

2.5. Обсуждение и заключение по главе 2

Количество публикаций, посвященных исследованиям микроструктуры бериллия после нейтронного облучения, весьма ограничено, поэтому целесообразно провести анализ и сравнение представленных в работе результатов с ранее полученными другими исследователями.

В целом, представленные результаты находятся в хорошем соответствии с опубликованными ранее результатами исследований микроструктуры облученного нейтронами бериллия. Van Renterghem исследовал методом ТЭМ бериллий, облученный в реакторе BR2 при температуре 323 К до флюенса нейтронов $4,67 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$ ($E > 1 \text{ МэВ}$) [66]. Он наблюдал в облученном бериллии дислокационные петли диаметром 15 нм и плотностью $4 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$, что примерно соответствует результатам нашей работы, где близкие к этим параметры имели призматические петли междоузельного типа, обнаруженные в бериллии, облученном при температуре 343 К до нейтронного флюенса $6 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$ ($E > 0,1 \text{ МэВ}$). Бельгийский исследователь не обнаружил в структуре гелиевых

пузырьков, однако им был зафиксирован специфический контраст, который указывает на присутствие в материале значительных внутренних напряжений. Эти напряжения [67] вызываются многочисленными мельчайшими скоплениями или кластерами гелия не видимыми методом ТЭМ. Внутренние напряжения высоки, поскольку количество гелия, накопленное под облучением, очень велико и составляет 2,2 ат.%. Отжиг при 773 К в течение 50 часов приводит к образованию гелиевых пузырьков, имеющих форму гексагональных призм средним диаметром 8,6 нм, высотой 12,3 нм, объемной плотностью $2,2 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$. Сравнение с нашими данными показывает, что размеры гексагональных призм значительно превышают размеры обнаруженных нами пузырьков (1-2 нм), имеющих к тому же объемную плотность на порядок выше ($2 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$). Поскольку температура и флюенс нейтронов в этих двух исследованиях близки по величине, данное различие может быть объяснено различной длительностью отжига (1 час у нас, 50 часов у Van Renterghem). Значительный рост длительности отжига, по-видимому, приводит к более существенному перераспределению атомов гелия, выразившемуся в увеличении размеров пузырьков, эволюционировавших в гексагональные призмы, и снижению их объемной плотности. Дальнейшее увеличение температуры отжига до 1023, 1098, 1173 К длительностью 50 часов приводит к постепенному увеличению размеров пузырьков, достигающих при максимальной температуре диаметра 105 нм. Поэтому значительно более высокая длительность отжига ведет к снижению плотности пузырьков до такой степени, что не представляется возможным реально оценить эту плотность, поскольку на ТЭМ-изображениях видны только отдельные очень крупные пузыри. Стоит здесь отметить, что работа [66] опубликована в 2008 г., тогда как наше исследование об эволюции микроструктуры бериллия после высокодозного низкотемпературного облучения с последующими высокотемпературными отжигами [26]

обубликовано раньше, в 2002 г. Van Renterghem ссылается на нашу публикацию при постановке задачи своего исследования.

В работе [67] Gelles и Heinisch исследовали методом ТЭМ микроструктуру бериллия, облученного в реакторе FFTF/MOTA, США при температуре 673 К до 8 сна (80 аррт ^4He) и при 773 К до 1,25 сна (10 аррт ^4He). После облучения при 673 К присутствовали мелкие дислокационные петли высокой объемной плотности в теле зерна и гелиевые пузырьки размером 1,5-10 нм по границам и субграницам. При 773 К петли уже отсутствовали, на дислокациях и границах находились пузырьки диаметром 10-20 нм. Эти данные коррелируют с нашими результатами с той поправкой, что Gelles и Heinisch исследовали бериллий при тех же температурах, что и мы, но при значительно более низких нейтронных дозах и накоплениях гелия, что привело к образованию существенно меньшего количества гелиевых пузырьков.

Coheur [68] наблюдал образование гелиевых пузырьков на границах зерен в бериллии, облученном в реакторе BR2 при температурах 746 и 880 К до 2,12-2,55 сна (560-690 аррт ^4He). При температурах 489, 746, 880 К и тех же дозах в структуре видны дефекты упаковки и дислокационные петли высокой объемной плотности. Мы не наблюдали в структуре бериллия, облученного при высоких температурах, дефектов упаковки и дислокационных петель. Тем не менее, данные Coheur не противоречит нашим результатам, полученным при значительно более высоких нейтронных дозах. По-видимому, увеличение нейтронной дозы приводит к отжигу и исчезновению дефектов упаковки и дислокационных петель при высоких температурах облучения.

Куприянов [69, 70] исследовал методом ТЭМ бериллий, облученный в реакторе СМ при температурах 923-973 К до повреждающих доз 1,8-3 сна (640-1140 аррт ^4He). Им обнаружено образование гелиевых пор как в теле зерна, так и по границам. Поры в виде гексагональных дисков

располагаются в базисной плоскости (0001). Средний диаметр дисков 15-20 нм, толщина 2-2,5 нм. Эти данные наиболее близки к результатам, полученным в настоящей работе, однако Куприяновым не проведены детальные исследования морфологии и объемного распределения гексагональных гелиевых пор. Кроме того, его параметры нейтронного облучения бериллия были существенно ниже наших, что менее интересно с точки зрения соответствия этих параметров условиям эксплуатации будущего термоядерного реактора.

На основе анализа полученных экспериментальных результатов и сравнения их с имеющимися литературными данными можно сделать следующее заключение:

Расчет по ядерным реакциям бериллия с нейтронами показывает, что радиационное накопление гелия в бериллии при облучении при 343 К происходит по линейной зависимости вплоть до флюенса нейтронов $6 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$ ($E > 0,1 \text{ МэВ}$), что подтверждено прямыми измерениями количества наработанного гелия в облученном бериллии. При нейтронных флюенсах, превышающих $6 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$ ($E > 0,1 \text{ МэВ}$), наблюдается отклонение от линейности в сторону уменьшения количества гелия, накопленного при облучении бериллия. Предположительно гелий покидает бериллий по зернограничным трещинам, которые образуются в значительных количествах только при высоких дозах облучения вследствие анизотропии набухания зерен, приводящего к ослаблению границ.

Нейтронное облучение бериллия при температурах 323-473 К приводит к образованию дислокационных петель двух типов: вакансионных – в базисной плоскости (0001) и междоузельных – в призматических плоскостях. При температуре облучения 323 К гелиевые пузырьки в ограниченном количестве образуются на границах зерен только при высоких нейтронных дозах $\geq 10^{23} \text{ см}^{-2}$ ($E > 0,1 \text{ МэВ}$). При

температуре облучения 473 К мелкие гелиевые пузырьки (1-2 нм) высокой плотности образуются как по границам, так и в теле зерна.

Предложена модель эволюции дислокационной структуры бериллия, облученного при температуре 343 К, происходящей в процессе послерадиационных одночасовых отжига при температурах 473-1473 К. С увеличением температуры отжига диаметр образовавшихся при облучении дислокационных петель возрастает, плотность – снижается. К температуре отжига 773 К междоузельные петли эволюционируют в дислокационную сетку, вакансионные петли – полностью отжигаются. Одновременно с исчезновением дислокационных петель, после отжига при 773 К появляются первые разрешимые на ТЭМ газовые пузырьки размером 1-2 нм. Дальнейшее увеличение температуры отжига приводит к постепенному росту газовых пузырьков до нескольких десятков нанометров и значительному снижению их плотности. Эволюция микроструктуры облученного бериллия при отжигах вызвана увеличением диффузионной подвижности атомов бериллия и гелия с ростом температуры отжига. В результате при температурах 773-873 К происходит полный отжиг дислокационной структуры, который сопровождается снижением внутренних напряжений.

После нейтронного облучения бериллия при температурах 673-968 К образуются плоские дискообразные гелиевые поры, имеющие шестигранную форму в базисной плоскости (0001). С увеличением температуры облучения диаметр пор возрастает, объемная плотность снижается. Оценка расстояния между порами показывает, что для температур облучения порядка 850-900 К и выше может происходить объединение пор между собой, приводя к образованию объемно-связанной системы структурных каналов, выходящих на поверхность образца.

Глава 3. Особенности термической десорбции трития и гелия из облученного бериллия

Нейтронное облучение бериллия приводит к образованию в его микроструктуре трития, который обладает радиоактивностью (см. раздел 2.1.1). Тритий является (наряду с дейтерием) топливом для термоядерного реактора. В существующих проектах ТЯР наработка трития происходит в бридере в процессе эксплуатации термоядерного реактора [71]. Для этого используется литиевая керамика (с высоким содержанием изотопа ^6Li , служащего исходным материалом для реакции с нейтронами с последующим накоплением трития [72]) или другие материалы, способные к образованию трития при взаимодействии с быстрыми нейтронами. Бериллий также относится к их числу, однако скорость наработки трития под облучением не столь велика, как в литиевой керамике, поэтому основной ролью бериллия в бридере является размножение нейтронов, что повышает скорость наработки трития в литиевой керамике. Поэтому задача удаления образовавшегося трития из облученного бериллия заключается не столько в использовании этого трития в качестве дополнительного горючего для ТЯР (хотя и это не сбрасывается со счета), сколько в необходимости очистки бериллиевых отходов к концу эксплуатации ТЯР от радиоактивного трития с точки зрения безопасного обращения при перегрузке, выгрузке, длительном хранении и других операциях с компонентами бридера, содержащими бериллий [73-75]. Термодесорбционные эксперименты, проводимые с бериллием, облученном в ядерном реакторе при параметрах, соотносимых с эксплуатационными параметрами будущего термоядерного реактора, позволяют выявить основные черты и закономерности поведения трития в бериллии, в частности, параметры ухода из материала или удержания в нем.

3.1. Влияние предварительной деформации бериллиевых минисфер на термическую десорбцию трития и гелия

3.1.1. Термическая десорбция трития и гелия

Термодесорбционные эксперименты проведены на бериллиевых минисферах диаметром 0.5 и 1 мм, изготовленных методом вращающегося электрода (REM) и облученных в реакторе HFR при температурах 686-968 К до флюенсов нейтронов $(5,7-9,2) \cdot 10^{21} \text{ см}^{-2}$ ($E > 1 \text{ МэВ}$), что соответствует повреждающей дозе 11-19 сна и накоплению гелия и трития 1890-2950 аррт и 142-230 аррт, соответственно [31, 76-78]. Бериллиевые минисферы облучались в двух состояниях: свободная засыпка и после предварительной деформации 0,4-1,2 % по высоте (13 мм) цилиндрического контейнера внутренним диаметром 13 мм.

На рисунке 3.1 представлена зависимость скорости выхода трития $Q_{\text{ЗН}}$ от времени и температуры испытаний (время и температура синхронизированы между собой) для минисфер диаметром 0,5 мм при скорости нагрева 0,117 К/сек [79]. На графике виден один пик выхода трития с острой вершиной. Аналогичный вид имеет зависимость выхода гелия из того же образца при тех же параметрах термодесорбции (рисунок 3.2). На рисунке 3.3 объединены графики 3.1 и 3.2; для удобства анализа они представлены только в двух координатах „скорость выхода газа - температура“ (ось времени удалена, что возможно, поскольку температура и время испытания синхронизированы между собой).

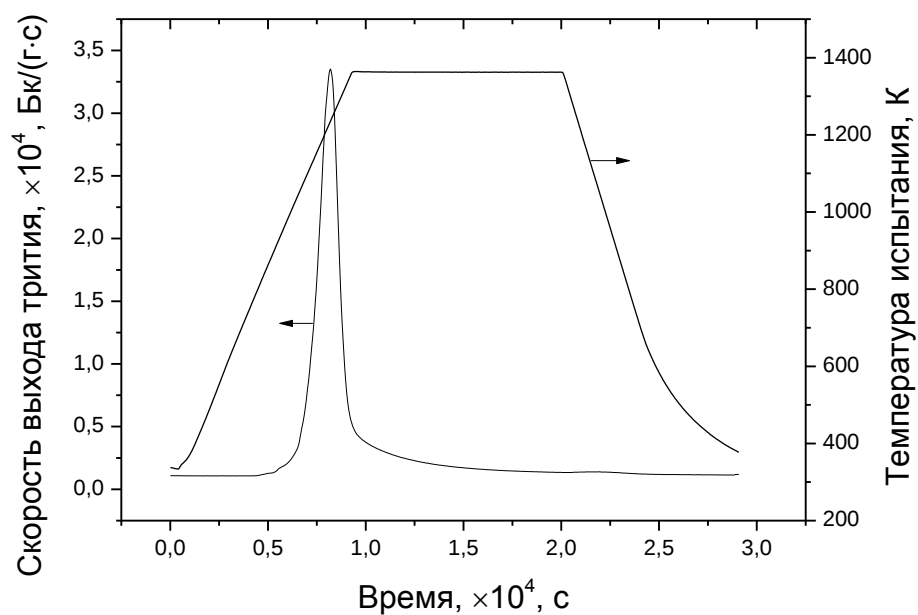


Рисунок 3.1 - Скорость выхода трития из бериллиевых минисфер диаметром 0,5 мм, облученных при температуре 753 К до нейтронного флюенса $7,3 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-2}$ (2300 аррт ^4He , 172 аррт ^3H)

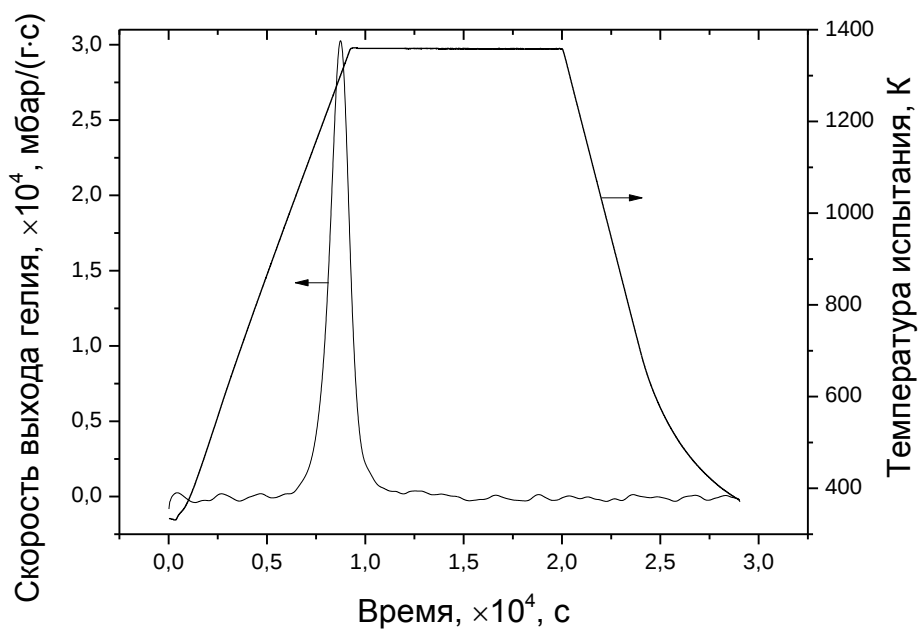


Рисунок 3.2 - Скорость выхода гелия из бериллиевых минисфер диаметром 0,5 мм, облученных при температуре 753 К до нейтронного флюенса $7,3 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-2}$ (2300 аррт ^4He , 172 аррт ^3H)

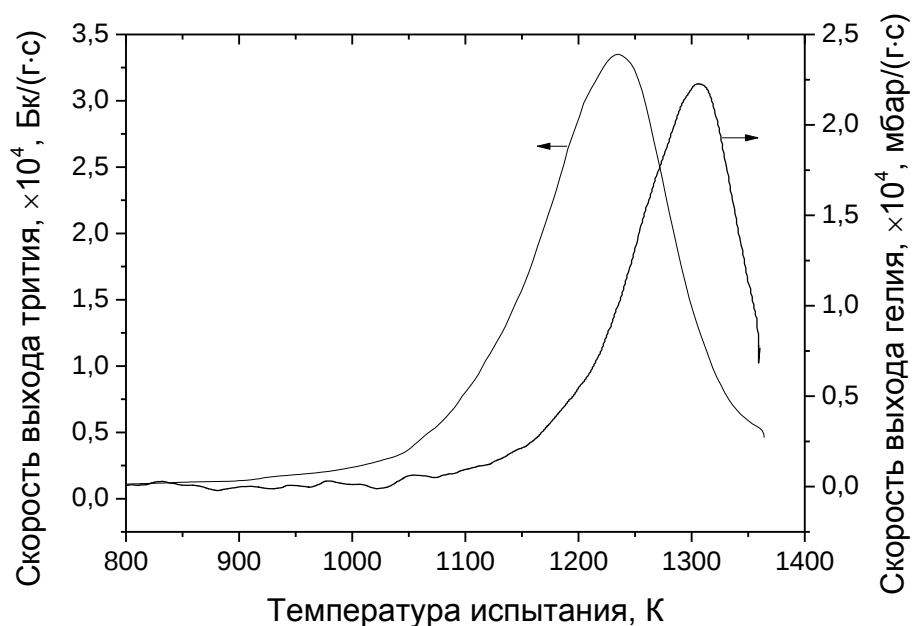


Рисунок 3.3 - Скорость выхода трития и гелия из бериллиевых минисфер диаметром 0,5 мм, облученных при температуре 753 К до нейтронного флюенса $7,3 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-2}$ (2300 арум ^4He , 172 арум ^3H), в координатах „скорость десорбции-температура“

Гелиевый пик расположен при более высокой температуре, чем тритиевый [33]. Разница в температурах пиков составляет приблизительно 70 К. Взаимное расположение пиков трития и гелия аналогично и для остальных термодесорбционных испытаний облученных бериллиевых минисфер. При каждом испытании проявляется только один пик выхода трития, и один – гелия. Всегда гелиевый пик расположен при сравнительно более высокой температуре относительно пика выхода трития. Оба пика имеют острую вершину, что свидетельствует о резком (скачкообразном) выходе обоих газов из бериллия. Совместный выход трития и гелия из облученного бериллия наблюдался и раньше, что представлено в работах [80-82]. Авторы этих работ объясняют эффект интенсивного выхода трития и гелия из бериллия образованием при повышенных температурах

объемно-связанных между собой структурных каналов, выходящих на поверхность образца. При температуре, когда заканчивается формирование таких открытых каналов, и происходит скачкообразный выход трития и гелия, что фиксируется ионизационной камерой и масс-спектрометром, соответственно. Однако в ранних работах говорится об одновременном выходе трития и гелия, что вроде бы логично, если принять концепцию образования объемно-связанных каналов. Действительно, если в структуре образовалась развитая система открытых каналов, то, на первый взгляд, оба газа могут свободно уходить из материала, что при одновременном их выходе должно приводить к наложению пиков трития и гелия. Однако газы даже при максимальной температуре облучения 968 К, когда определенно завершилось формирование открытых каналов, выходят из бериллия в указанном выше порядке: сначала тритий, затем гелий. Это может происходить, если проявляется какой-то дополнительный фактор, роль которого, в данном случае, играет различная диффузионная подвижность трития и гелия (третий диффундирует в бериллии значительно быстрее гелия). Таким образом, чтобы достичь ближайшего открытого канала (или границы зерна), атомам этих газов нужно преодолеть расстояние до канала от газового пузырька, в котором они находятся. Тритий преодолевает это расстояние быстрее, поэтому его пик расположен при более низких температурах сравнительно с гелиевым пиком. Более подробно механизм выхода трития и гелия из бериллия рассмотрен ниже, в разделах 3.2 и 3.4.

Аналогичное поведение тритиевого и гелиевого пиков показали бериллиевые минисферы, облученные в деформированном состоянии, то есть при наличии внутренних напряжений. Однако предварительно деформированные минисферы по сравнению с их свободной засыпкой показывают сравнительно более высокую скорость выхода трития, что

выражается в более низких температурах тритиевых пиков (рисунок 3.4) [33].

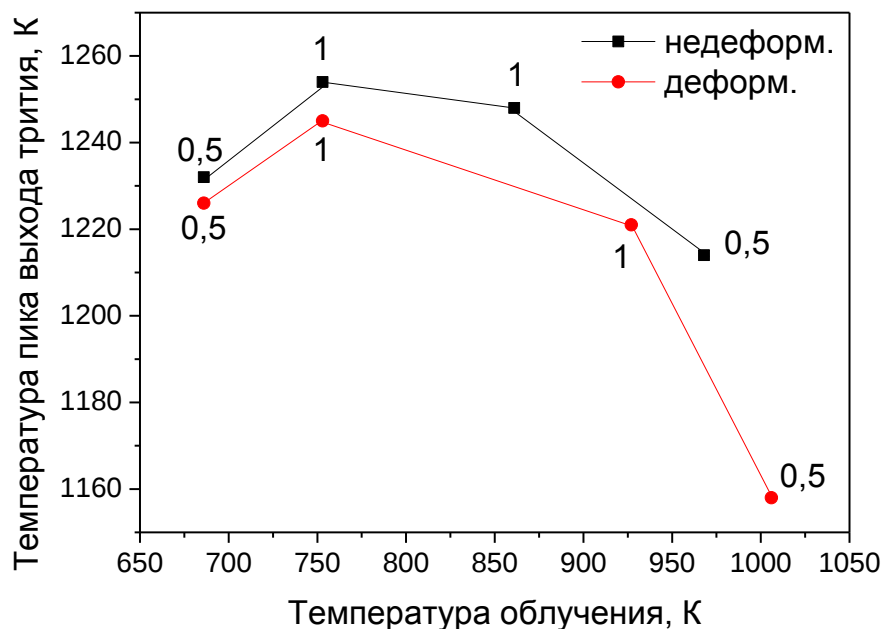


Рисунок 3.4 - Температура пика выхода трития из облученных бериллиевых минисфер в зависимости от температуры облучения.

Диаметры минисфер показаны цифрами 0,5 и 1, что означает, соответственно, диаметры 0,5 мм и 1 мм

Анализируя рисунок 3.4, можно выделить несколько эффектов влияния облучения на температуру выхода трития из бериллиевых минисфер. Как для недеформированных, так и для деформированных минисфер наблюдается постепенное снижение температуры пика с увеличением температуры облучения. Это означает, что для сравнительно более высоких температур облучения тритий при термодесорбционных испытаниях выходит из материала легче, то есть при меньших энергетических затратах. Выпадение из этой тенденции точки при минимальной температуре облучения объясняется сравнительно

меньшим нейтронным флюенсом и, соответственно, меньшим накоплением трансмутированного трития (вследствие косинусоидальной зависимости нейтронного потока относительно центральной плоскости активной зоны реактора). По-видимому, существует некая пропорциональность температуры тритиевого пика от флюенса нейтронов, поэтому при нормировке данной зависимости к одному флюенсу температура пика подрастет и зависимость эволюционирует к логичному виду. Кроме температуры пика, с практической точки зрения (безопасность эксплуатации blankets ТЯР) важна температура начала выхода трития из бериллиевых минисфер в процессе термодесорбционных испытаний. Сравнение кривых выхода трития и гелия на рисунке 3.3 (как собственно и для других испытаний в данной работе) показывает, что тритий начинает выходить при значительно более низких температурах (в области 800-900 K) по сравнению с началом выхода гелия (1000-1100 K). Этот факт подтверждает результаты ранее опубликованных работ [59, 60]. Вторым важным эффектом облучения является тот факт, что для всех четырех исследованных температур облучения (686, 753, 861, 968 K) температура пика десорбции трития из деформированных минисфер ниже, чем из недеформированных, независимо от диаметра минисфер (0,5 или 1 мм).

На рисунке 3.5 показана зависимость температуры пика выхода гелия от температуры облучения, из которой следует, что, по сравнению с аналогичной зависимостью для пика трития, здесь, наряду с одинаковой тенденцией снижения температуры пика гелия с ростом температуры облучения (правда, при отсутствии ярко выраженной зависимости от флюенса для минимальной температуры облучения), наблюдается обратная ситуация для температур пиков выхода из недеформированных и деформированных минисфер. В частности, температура пиков выхода гелия из недеформированных минисфер почти всегда (кроме температуры 753 K) выше, чем из деформированных. Это означает, что деформация

окружающей матрицы повышает энергию связи гелия со структурной ловушкой (газовый пузырек), в которой он находится. В случае трития такое влияние отсутствует, наоборот, дорадиационная деформация способствует появлению новых открытых каналов, что выражается в ускоренном выходе трития из бериллиевых минисфер.

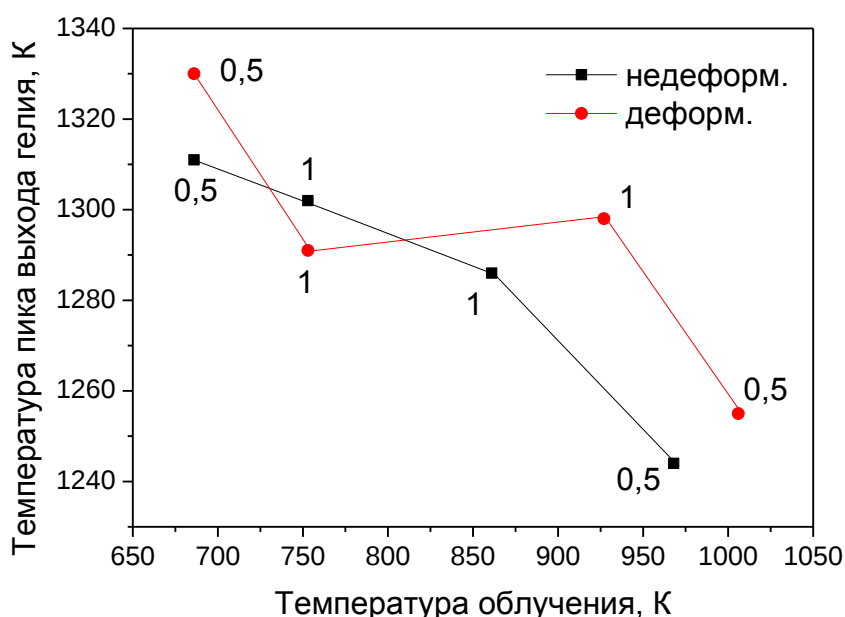


Рисунок 3.5 - Температура пика выхода гелия из облученных бериллиевых минисфер в зависимости от температуры облучения. Диаметры минисфер показаны цифрами 0,5 и 1, что означает, соответственно, диаметры 0,5 мм и 1 мм

На рисунках 3.6 (диаметр минисфер 0,5 мм) и 3.7 (диаметр минисфер 1 мм) представлены зависимости полного выхода трития при термодесорбционных испытаниях бериллиевых минисфер от температуры облучения. Данные зависимости представлены в относительных единицах, то есть полученные в эксперименте значения, во-первых, нормированы к максимальной величине полного выхода трития для данного диаметра минисфер, во-вторых, нормированы также к

максимальному нейтронному флюенсу (который, согласно дизайну облучательной капсулы, максимален для максимальной температуры облучения). В этом случае мы можем сравнивать между собой измеренные величины полного выхода трития в сопоставимых условиях. Как следует из рисунков, экспериментально измеренный полный выход трития из минисфер существенным образом снижается с увеличением температуры облучения независимо от диаметра минисфер (как для предварительно деформированных минисфер, так и без деформации). Это означает, что уже в процессе облучения, начиная с температур 800-850 К, примерно половина образующегося трития уходит из минисфер, не задерживаясь в них. При максимальных температурах облучения (920-1010 К) в бериллиевых минисферах содержится только 5-35 % от расчетного количества образующегося в них трития при данных параметрах облучения. Причем в предварительно деформированных минисферах остаточное содержание трития значительно ниже, чем в недеформированных. Это означает, что внесенные при деформировании структурные особенности играют положительную роль, облегчая самопроизвольный выход трансмутированного трития из бериллиевых минисфер в процессе облучения.

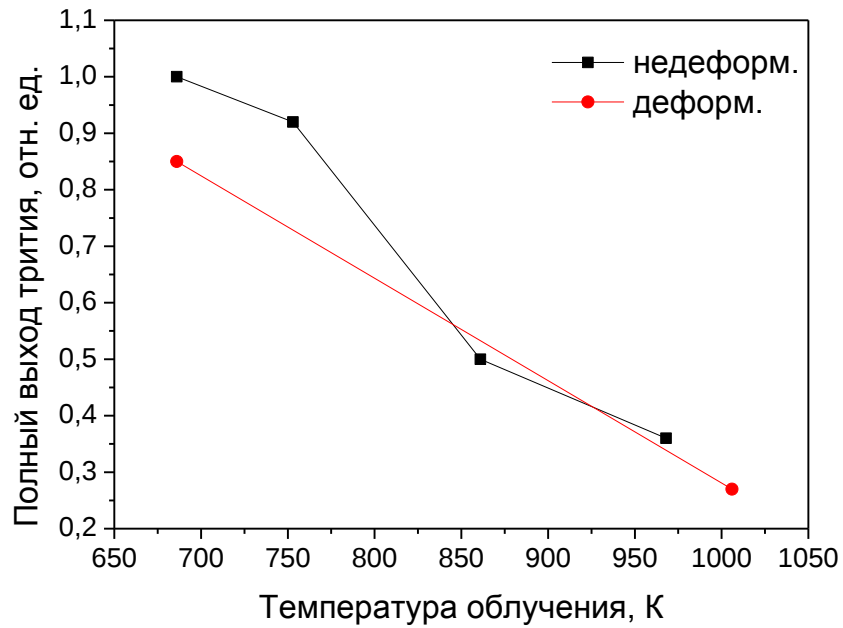


Рисунок 3.6 - Полный выход трития из облученных бериллиевых минисфер диаметром 0,5 мм в зависимости от температуры облучения

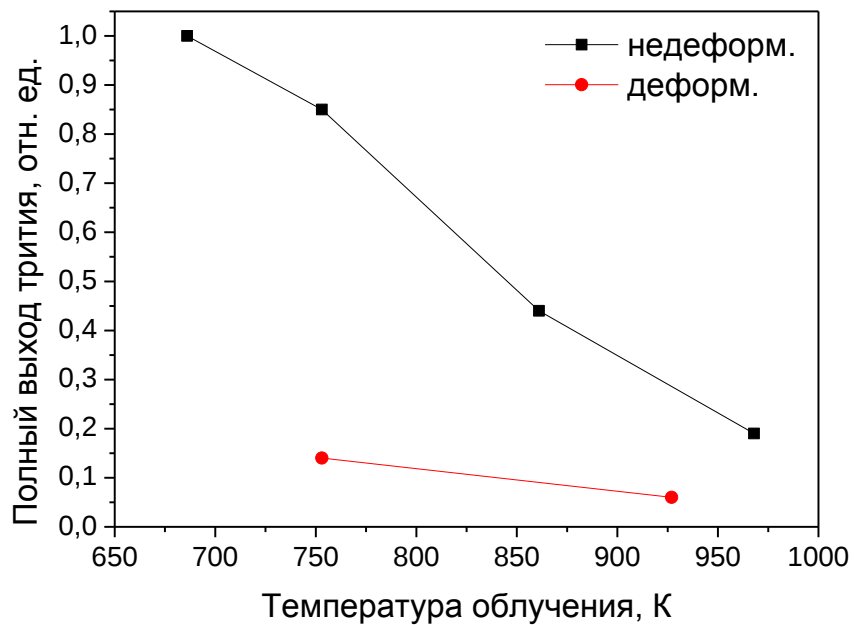


Рисунок 3.7 - Полный выход трития из облученных бериллиевых минисфер диаметром 1 мм в зависимости от температуры облучения

Зависимости общего выхода гелия из минисфер диаметром 0,5 мм и 1 мм представлены на рисунках 3.8 и 3.9, соответственно. Поведение гелия не столь однозначно, как трития. В частности, отсутствует тенденция к снижению количества гелия в минисферах с ростом температуры облучения для минисфер диаметром 0,5 мм. Для минисфер диаметром 1 мм эта тенденция выражена неявным образом (выпадает экспериментальная точка при температуре 753 К для недеформированных минисфер). Кроме того, ускоренный выход гелия из деформированных минисфер в сравнении с недеформированными происходит только для 0,5 мм минисфер. Для минисфер диаметром 1 мм – обратная ситуация, то есть из деформированных минисфер выход гелия замедлен по сравнению с недеформированными.

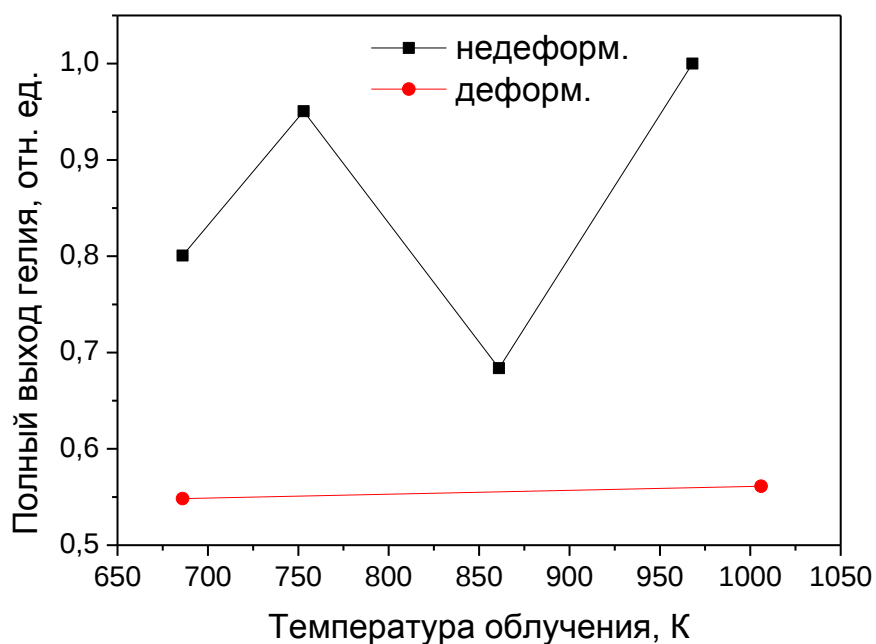


Рисунок 3.8 - Полный выход гелия из облученных бериллиевых минисфер диаметром 0,5 мм в зависимости от температуры облучения

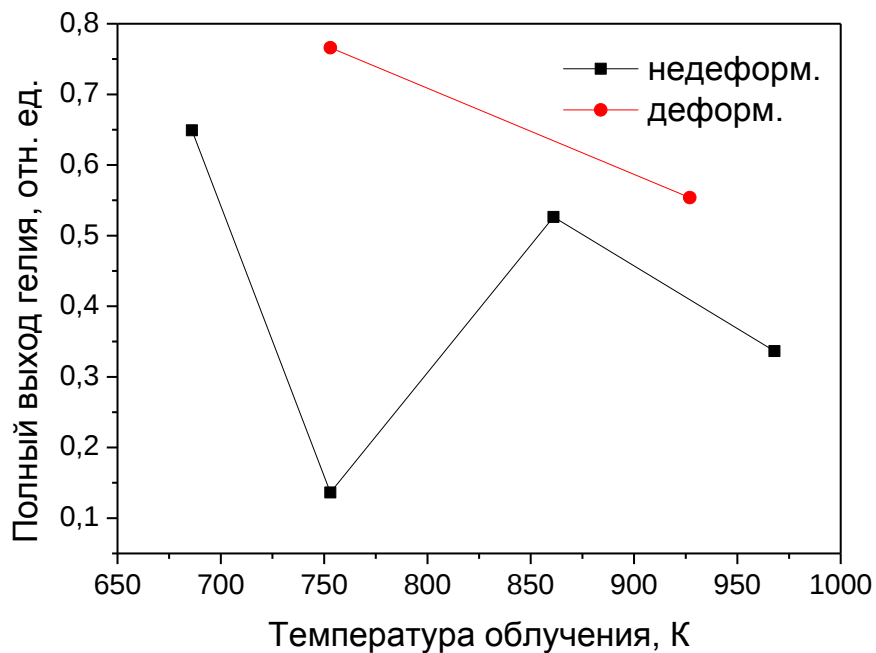


Рисунок 3.9 - Полный выход гелия из облученных бериллиевых минисфер диаметром 1 мм в зависимости от температуры облучения

3.1.2. Структура облученных бериллиевых минисфер

Для объяснения наблюдаемых эффектов выхода трития и гелия из бериллиевых минисфер полезно рассмотреть структуру минисфер, облученных как в недеформированном, так и в предварительно деформированном состояниях. На рисунке 3.10 представлена структура минисфер диаметром 0,5 мм, облученных при температуре 686 К. Структура бериллиевых минисфер, изготовленных методом вращающегося электрода, всегда состоит из крупных зерна, размер которых от 30 до 300 мкм. Сами зерна и большеугловые границы, разделяющие их, ясно видны в поляризованном свете (рисунок 3.10 а-в). В недеформированных минисферах в облученном состоянии отсутствуют какие-либо структурные особенности внутри зерен (рисунок 3.10 а, б) [14].

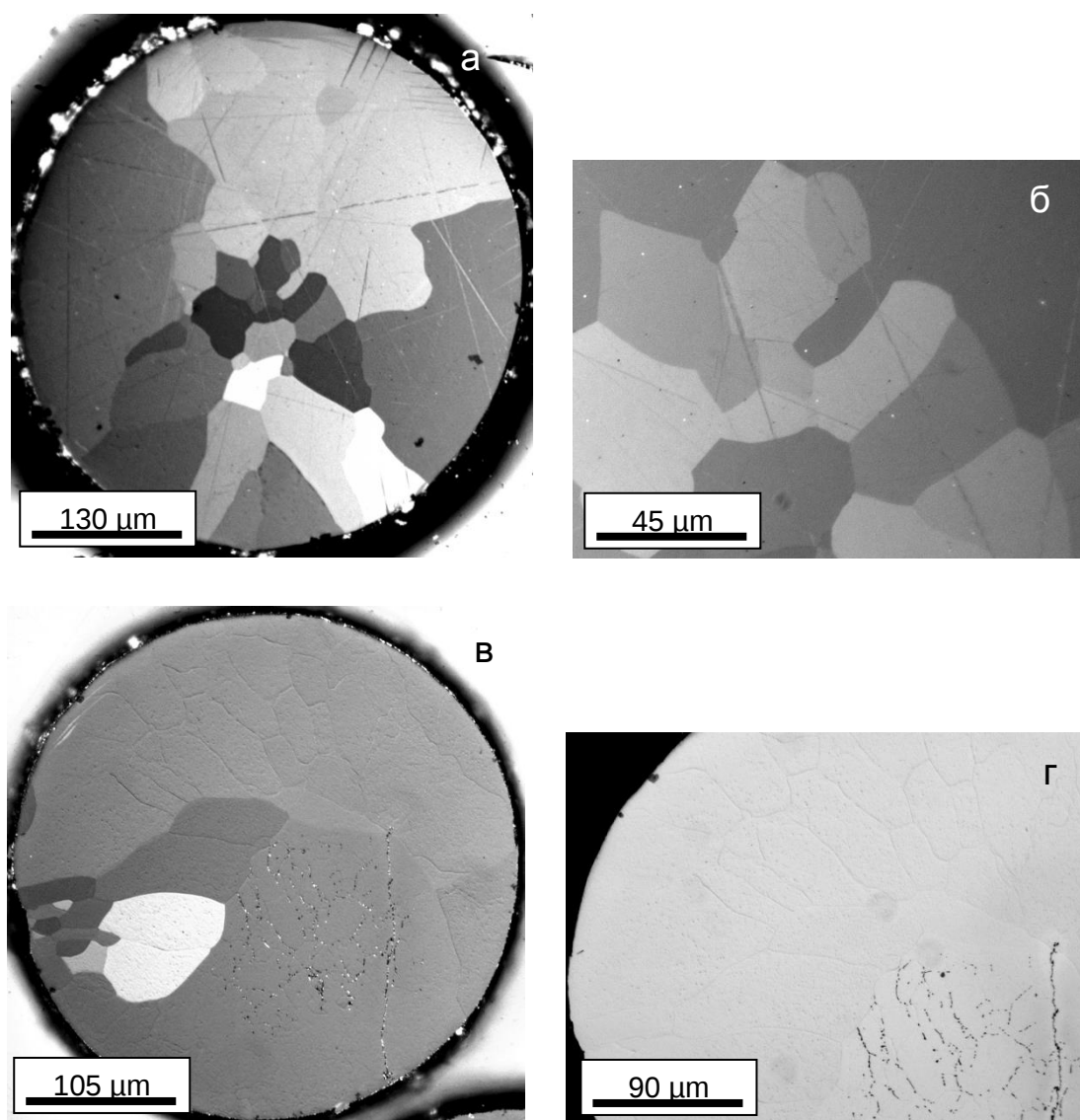


Рисунок 3.10 - Структура бериллиевых минисфер диаметром 0,5 мм, облученных при температуре 686 К, в недеформированном (а, б) и деформированном (в, г) состояниях

В структуре же предварительно деформированных минисфер имеющиеся крупные зерна содержат вытянутые субзерна средним размером 8×60 мкм (рисунок 3.10 в). В отличие от крупных зерен, субзерна имеют субграницы трудно различимые даже в поляризованном свете. Можно предположить, что субграницы имеют дислокационную структуру и сравнительно малую степень разориентировки ($5-10^\circ$) [83, 84]. Кроме того, в самих субзернах

наблюдаются еще более мелкие структурные образования (с характерным размером менее 1 мкм) (рисунок 3.10 г). Вероятно, эти образования являются дислокационными стенками в виде скоплений дислокаций, образующихся при пластической деформации бериллия при повышенных температурах [85]. В предварительно деформированных до облучения минисферах дальнейшая дислокационная перестройка происходит уже в процессе облучения. Вследствие термического расширения минисфер при нагреве до температуры облучения и последующего распухания в минисферах возникают сильные внутренние напряжения. Они возникают вследствие обратной реакции внутренних стенок облучательного контейнера на попытку бериллиевых минисфер увеличить свой объем. Возникшие внутренние напряжения ведут, соответственно, к перестройке дислокационной структуры, выражающейся в образовании субзерен. Некоторые субграницы декорированы порами или пузырьками очень малого размера (рисунок 3.10 г). Иногда цепочка пузырьков на дислокационной линии выходит на поверхность минисферы (рисунок 3.10 в), формируя открытые каналы для выхода трития. Однако для минимальной температуры облучения массовое формирование открытых каналов затруднено вследствие низкой диффузионной подвижности гелия. Однако конденсация гелия на границах и субграницах приводит к негативному эффекту, который заключается в облегченном зарождении и распространении трещин, поскольку происходит снижение энергии сцепления зерен и субзерен.

На рисунке 3.11 представлена структура бериллиевых минисфер диаметром 1 мм после облучения при 753 К. В недеформированных минисферах (рисунок 3.11 а, б) не должно было наблюдаться субзерен, однако в приповерхностных областях они иногда все-таки наблюдались (рисунок 3.11 б). Вероятно, это области контакта минисфер между собой. В

местах контакта возникают напряжения, которые приводят к формированию дислокационной субструктуры.

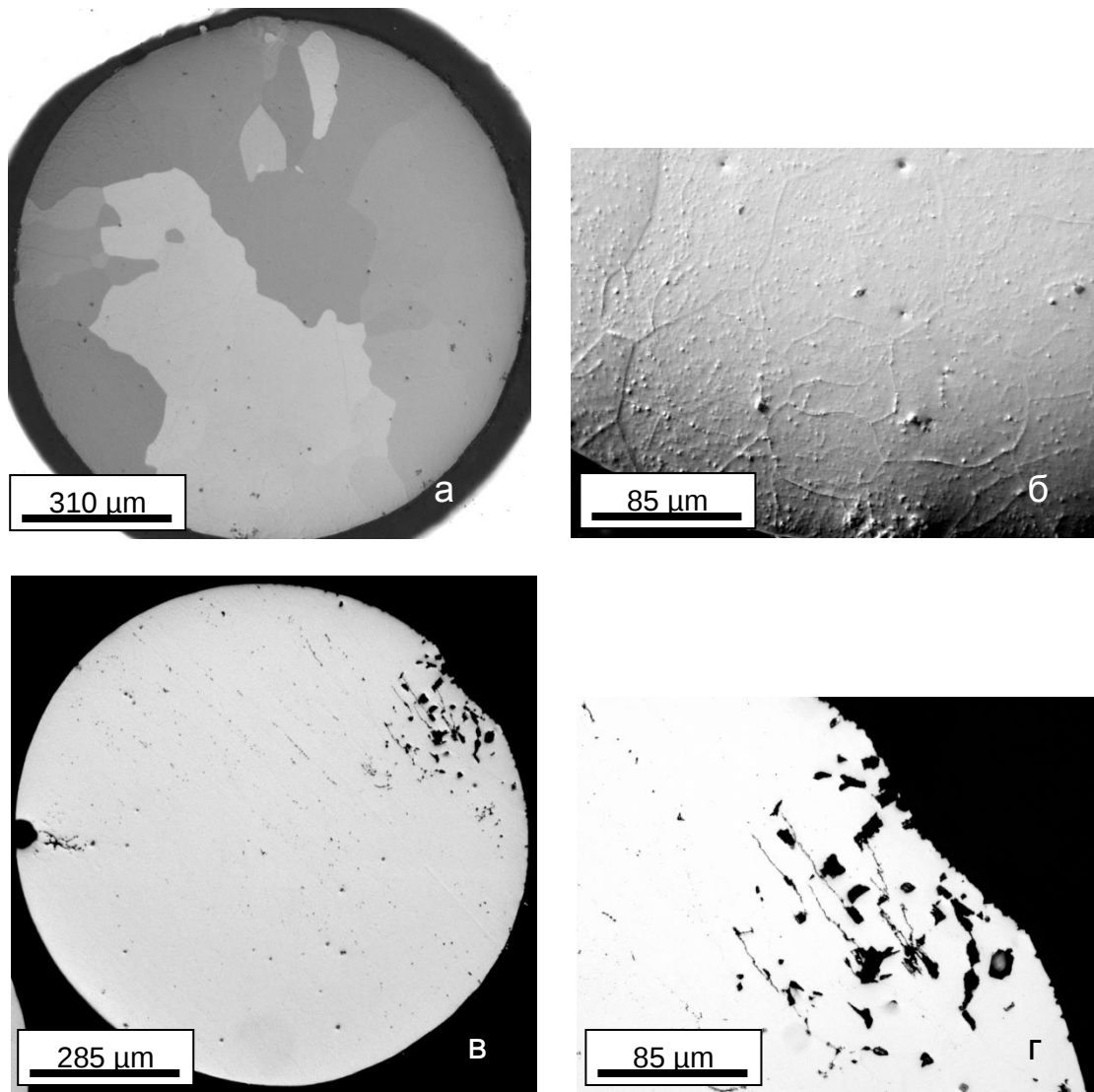


Рисунок 3.11 - Структура бериллиевых минисфер диаметром 1 мм, облученных при температуре 753 К, в недеформированном (а, б) и деформированном (в, г) состояниях

Поры практически отсутствуют в недеформированных минисферах. В деформированных минисферах интенсивное образование пор

наблюдается в зонах контакта минисфер между собой (рисунок 3.11 в, г) [14]. Локальные напряжения в контактных зонах могут провоцировать интенсивное порообразование там за счет ускоренной диффузии вакансий в сжатые области. Этот эффект известен под названием восходящая диффузия вакансий и газов [86]. При температуре 753 К образование субзерен в деформированных минисферах происходит практически во всем объеме минисфер. Вытянутые субзерна в основном вытянуты в перпендикулярном направлении к приложенному внешнему напряжению в контактной зоне (рисунок 3.11 в). Иногда поры связаны между собой трещинами, которые параллельны ориентации субзерен (рисунок 3.11 г). С практической точки зрения образование пор и трещин в зонах контакта между минисферами является негативным фактором, поскольку способствует возможности дефрагментации (нарушению целостности) минисфер в процессе эксплуатации в брідерном blankets ТЯР при высоких величинах нейтронных флюенсов и накопления гелия.

Интенсивное, практически гомогенное образование пор происходит в минисферах диаметром 1 мм в недеформированном состоянии после облучения при 861 К (рисунок 3.12 а, б). Пores средним размером 25 мкм равномерно распределены по телу зерен, но иногда располагаются и по границам. Совершенно иная картина наблюдается в структуре минисфер диаметром 1 мм в деформированном состоянии после облучения при несколько более высокой температуре, чем для недеформированных минисфер, - 927 К (рисунок 3.12 в, г). Тем не менее, температуры облучения близки, поэтому сравнение двух состояний, недеформированное и деформированное, по-видимому, корректно. Крупные поры в деформированных минисферах практически отсутствуют, а крупные зерна фрагментированы на многочисленные субзерна. Субграницы при этом эволюционировали в каналы, открытые к

поверхности минисферы, по которым происходит ускоренный уход трития из бериллия (см. рисунки 3.6, 3.7).

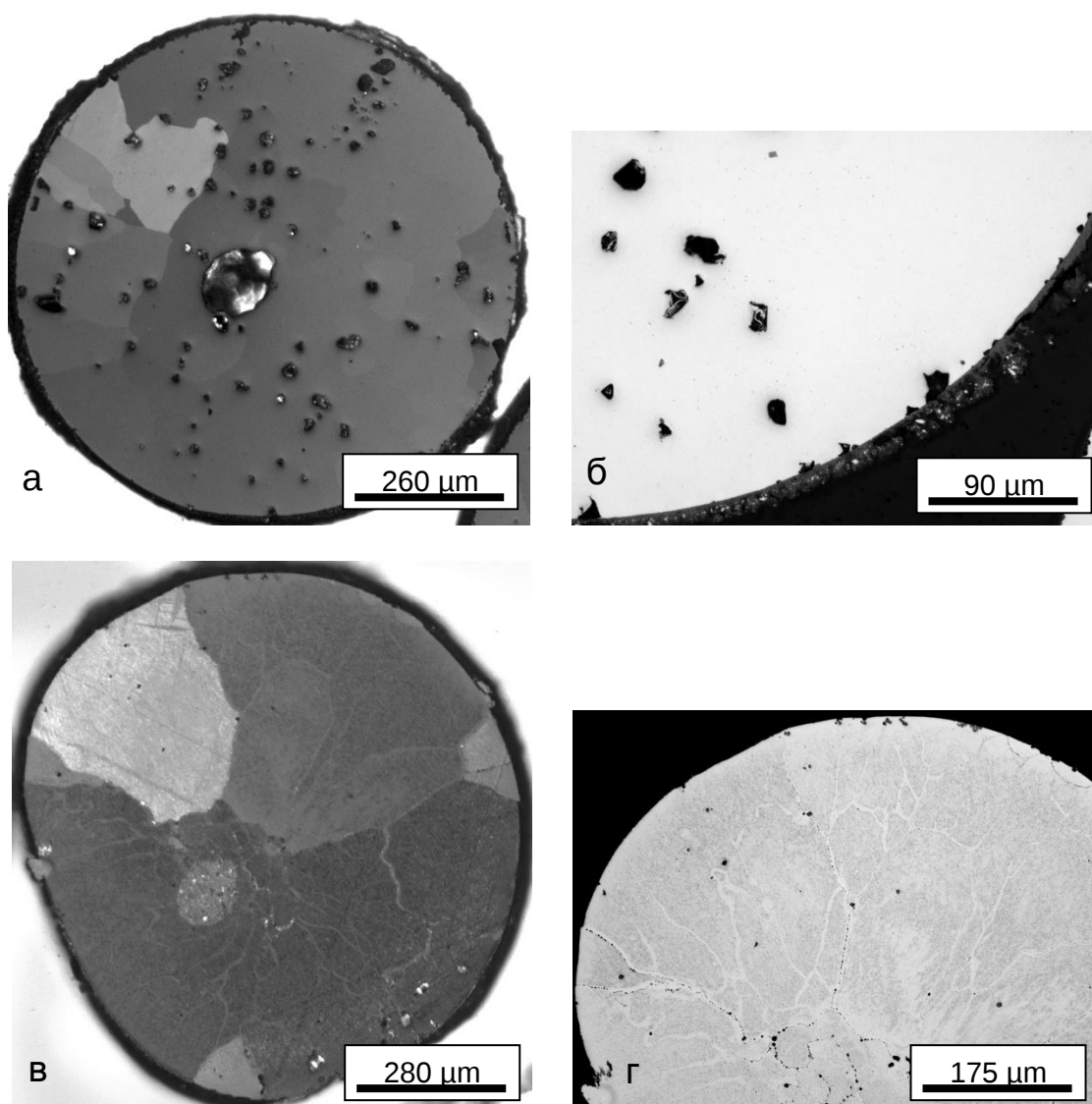


Рисунок 3.12 - Структура бериллиевых минисфер диаметром 1 мм, облученных при температуре 861 К в недеформированном (а, б) и при 927 К в деформированном (в, г) состояниях, соответственно

Таким образом, предварительное, до облучения деформирование минисфер очевидным образом способствует созданию субзерен и, соответственно, разветвленной сети субграниц, которые, в свою очередь, приводят к облегченному, по сравнению с недеформированным

состоянием, формированию объемно-связанной системы каналов открытых к поверхности. По этим каналам тритий легко уходит из материала. Открытыми каналами здесь фактически являются обедненные зоны вдоль границ и субграниц. Эти каналы при более низких температурах облучения видны благодаря их декорированию мельчайшими газовыми пузырьками. При более высоких температурах сеть открытых каналов значительно более разветвленная, и они видны на снимках благодаря окаймляющим их обедненным зонам, в которых отсутствуют любые дефекты, в том числе и пузырьки [33]. Мельчайшие пузырьки, которые разрешаются лишь в виде серого контраста, присутствуют в большом количестве внутри зерен и субзерен (рисунок 3.12 в, г). Из этого, можно предположить, что, начиная с температур 850-900 К, гелий диффундирует в облученном бериллии в виде очень мелких пузырьков (размером в несколько нанометров). Достигая района границ, эти пузырьки могут скатываться на границу (или субграницу), в дальнейшем двигаясь вдоль нее в направлении наружной поверхности минисферы. Таким образом, развитая сеть объемно-связанных открытых каналов является „сетью открытой пористости“ по терминологии работ [33, 87]. Образование подобной структуры всегда является признаком возможности облегченной дегазации материала.

На рисунке 3.13 представлена структура бериллиевых минисфер диаметром 0,5 мм после облучения при 968 К в недеформированном состоянии (рисунок 3.13 а, б) и при 1006 К – в деформированном (рисунок 3.13 в, г). В недеформированных минисферах видны крупные поры (~40 мкм), которые образуются, в основном, по границам зерен. В то же время в деформированных минисферах поры расположены более равномерно и имеют значительно меньшие размеры (<10 мкм).

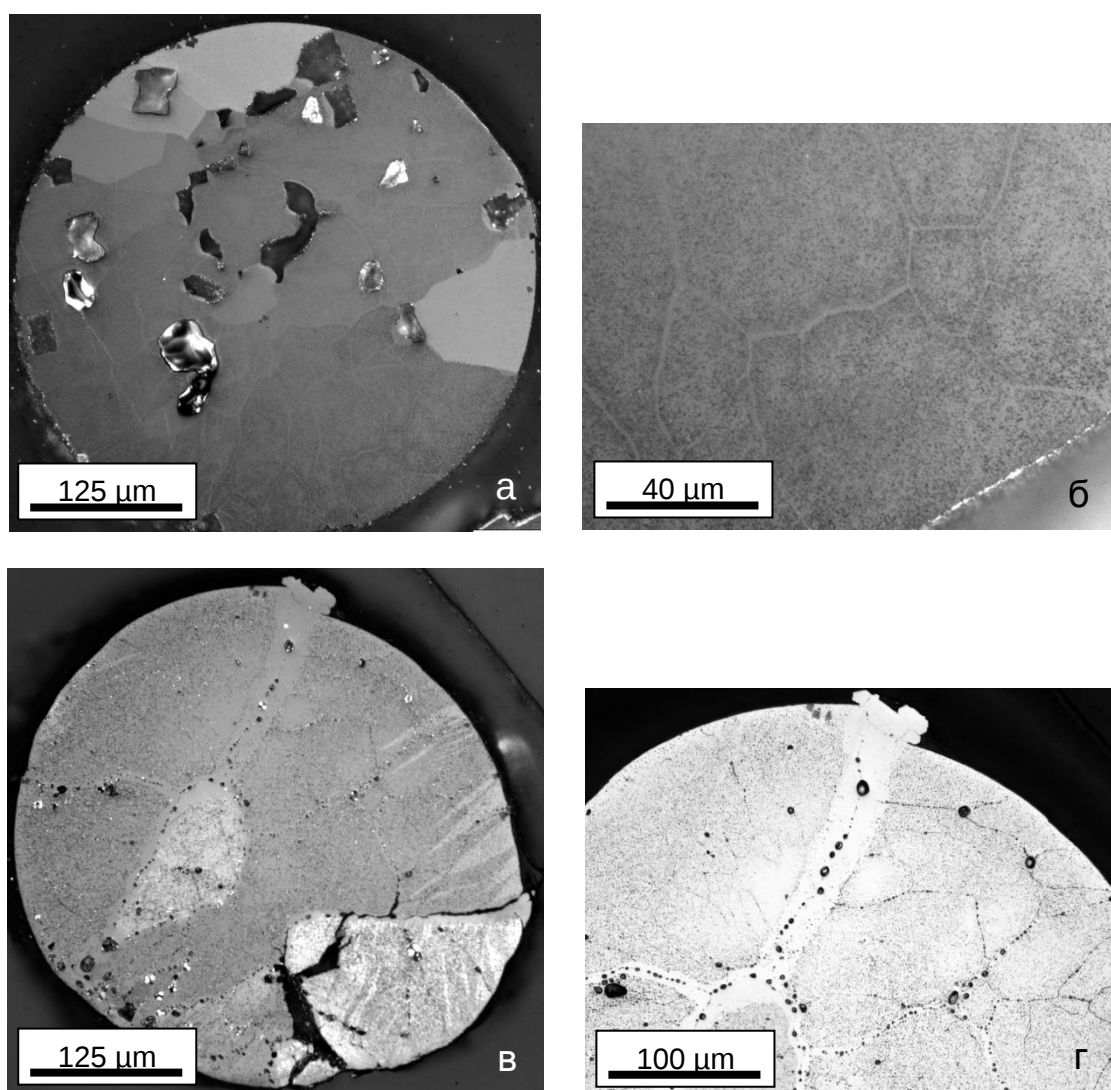


Рисунок 3.13 - Структура бериллиевых минисфер диаметром 0,5 мм, облученных при температуре 968 К в недеформированном (а, б) и при 1006 К в деформированном (в, г) состояниях, соответственно

При таких высоких температурах облучения даже в недеформированных минисферах уже видны объемно-связанные каналы, правда, лишь в приповерхностных областях (рисунок 3.13 б). В структуре деформированных минисфер (рисунок 3.13 в, г) присутствуют многочисленные объемно-связанные каналы. Таким образом, заключаем, что формирование „сети открытой пористости“ полностью завершается

при температурах облучения 960-1010 К, что подтверждается сильным распуханием бериллия (~12%) при этих температурах (вследствие образования крупных газовых пузырьков и пор) [21], также прямыми наблюдениями открытых каналов другими методами, такими как, например, методом рентгеновской абсорбционной микротомографии [87-90]. Значительная открытая пористость объясняет низкое итоговое содержание трития (см. рисунки 3.6 и 3.7).

Другая интересная особенность структуры бериллиевых минисфер, облученных при максимальных температурах, это присутствие характерных выступов материала в местах окончания некоторых открытых каналов у наружной поверхности минисфер (см. верх минисферы на рисунке 3.13 в, г). Учитывая значительную ширину канала (~30 мкм), можно предположить, что, наряду с выходом газов, в минисферах при облучении происходит также массоперенос самого бериллия из внутренних слоев минисфер к наружной поверхности. Увеличение ширины обедненных зон вдоль границ происходит за счет эмиссии вакансий от границы в тело зерна. Поэтому, за счет обратного эффекта Киркендалла, возможен перенос собственных атомов бериллия в сторону границы. В случае значительно переноса бериллиевых атомов на границы возможно и дальнейшее течение материала вдоль границ к наружной поверхности минисферы.

Наиболее интересным фактом здесь является существенное различие структур недеформированных и деформированных облученных бериллиевых минисфер. Деформированное состояние минисфер было создано предварительно, до облучения. Однако значительные внутренние напряжения, возникающие в недеформированных минисферах при облучении могут приводить к структурному состоянию аналогичному предварительно деформированному при накоплении высокого нейтронного флюенса и, соответственно, трансмутированного гелия. Это

окажет влияние на эволюцию микроструктуры, аналогичное как было в предварительно деформированном состоянии бериллиевых минисфер. То есть предварительная деформация является здесь способом ускорить достижение структурных состояний в засыпке бериллиевых минисфер характерных для высоких нейтронных флюенсов.

Образование многочисленных обедненных зон, открытых каналов, конденсация на них гелиевых пузырьков, уход материала минисфер по каналам к наружной поверхности – это факторы, приводящие к ослаблению сцепления частей минисферы между собой и могущих привести к нарушению ее целостности. На рисунке 3.13 в показана ситуация, когда значительный по величине фрагмент минисферы отделился от основной ее части. Ясно видно, что разрушение произошло вдоль границ с присутствующими на них пузырьками, причем границы были окаймлены широкими обедненными зонами. Налицо все признаки явления высокотемпературного радиационного охрупчивания (ВТРО), которое хорошо известно для других материалов, таких как, например, аустенитные нержавеющие стали и сплавов на основе ванадия и ниобия, где вследствие образования зернограничных гелиевых пузырьков происходит хрупкое разрушение по границам [91-93]. Таким образом, кроме положительного эффекта ускоренного выхода из материала радиоактивного трития, образование „сети открытой пористости“ приводит также к негативному последствию: ослаблению сцепления зерен между собой и, как следствие, к ВТРО и дефрагментации облученных минисфер.

Сравнительно более ранний выход трития, чем гелия, при термодесорбционных испытаниях облученных бериллиевых минисфер происходит вследствие более высокой его диффузионной подвижности (см. рисунок 3.3). Ускоренный выход трития из предварительно деформированных минисфер по сравнению с недеформированными (см. рисунки 3.6 и 3.7) объясняется присутствием в деформированных

минисферах сравнительно большего количества открытых каналов для стока газа к наружной поверхности. Однако для облученных минисфер диаметром 0,5 мм поведение гелия при термодесорбции (см. рисунок 3.8) носит иной характер: гелий из деформированных минисфер выходит более затрудненно, чем из недеформированных. Присутствие дополнительных дислокаций при деформированном состоянии бериллия может приводить к удержанию гелия за счет его захвата в ядре дислокаций. В минисферах диаметром 1 мм (см. рисунок 3.9), вероятно, дополнительное влияние оказывает размерный фактор, в результате чего из деформированных минисфер гелий выходит сравнительно легче, чем из недеформированных. Можно предположить, что в бериллиевых минисферах большего диаметра захват гелия ядрами дислокаций играет меньшую роль, вследствие меньшего относительного количества дислокаций, образующихся в объеме большей по размерам минисферы.

3.2. Определение энергии активации термической десорбции трития

Redhead [94] предложил новый подход к описанию процесса термической десорбции газов. Этот метод в [95-97] был развит в приложении к различным материалам. В рамках предложенного подхода скорость десорбции $N(t)$ может быть записана в виде:

$$N(t) = -d\sigma/dt = v_n \cdot \sigma^n \cdot \exp(-E_{des}/kT) \quad (3.1),$$

где v_n – постоянная скорости десорбции или частотный фактор, сек^{-1} ; σ – полный выход газа-десорбента, отн. ед.; n – порядок реакции десорбции; E_{des} – энергия активации десорбции, эВ; $k = 8,617 \cdot 10^{-5}$ эВ/К – постоянная Больцмана; t – время, сек; T – температура, К.

Рассмотрим линейный режим увеличения температуры T при термодесорбционных испытаниях:

$$T = T_0 + \beta t \quad (3.2),$$

где T_0 – начальная температура испытаний, К; t – время, сек; β – скорость нагрева, К/сек.

Если предположить, что E_{des} не зависит от σ (что чаще всего встречается на практике), то уравнение 3.1 можно продифференцировать относительно T , чтобы выделить T_m , температуру, при которой скорость десорбции максимальна, то есть температуру пика термодесорбции. Предполагая также, что для изотопов водорода (включая тритий) $n = 1$, то есть это реакция первого порядка [98], мы получаем:

$$E_{des}/kT_m^2 = (v/\beta) \cdot \exp(-E_{des}/kT_m) \quad (3.3).$$

Взяв натуральный логарифм от 3.3, получаем:

$$\ln(\beta/T_m^2) = \ln(v/\beta) - E_{des}/kT_m \quad (3.4).$$

Используя уравнение (3.4), можно определить E_{des} по рассчитанному тангенсу угла наклона прямой к оси X , варьируя β и построив зависимость $\ln(\beta/T_m^2)$ от $1/T_m$. Этот метод впервые был применен для расчета энергии активации десорбции трития из облученного бериллия в работе [99].

Для термодесорбционных экспериментов были использованы бериллиевые минисферы диаметром 0,5 и 1 мм, облученные в реакторе HFR при температурах 686, 753, 861, 968 К до накопления 1890, 2300, 2680, 2950 аррм гелия и 142, 172, 203, 230 аррм трития, соответственно. В работе использовались две скорости нагрева, 0,017 и 0,117 К/сек. Детальное описание экспериментов и остальные параметры испытаний изложены выше, в разделе 1.3.

На рисунке 3.14 представлена зависимость скорости выхода трития из бериллиевых минисфер диаметром 0,5 мм, облученных при температуре 753 К, от температуры испытания. Тритиевый пик образца, испытанного при более высокой скорости нагрева 0,117 К/сек, лежит правее пика образца с меньшей скоростью нагрева. Разница между температурами этих пиков составляет примерно 100 К. Температурная зависимость скорости выхода гелия из тех же минисфер имеет схожий вид (рисунок 3.15). Собственно говоря, аналогичный вид имеют подобные зависимости скорости выхода трития и гелия для всех испытанных бериллиевых минисфер диаметром 0,5 и 1 мм, облученных при указанных выше параметрах.

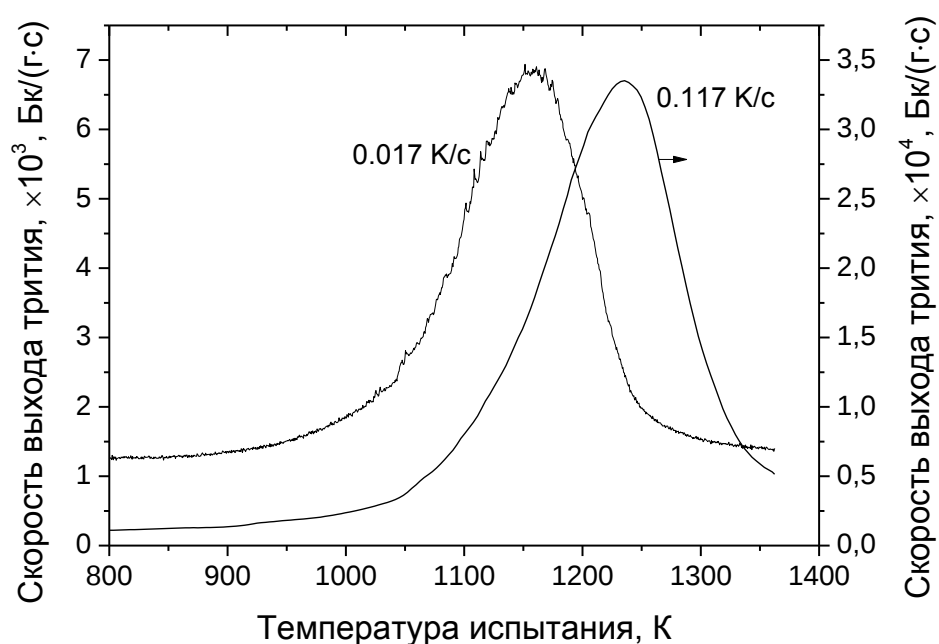


Рисунок 3.14 - Скорость выхода трития из бериллиевых минисфер диаметром 0,5 мм, облученных при температуре $T_{\text{обл}} = 753$ К (2300 аррм ^4He , 172 аррм ^3H) в зависимости от температуры испытания

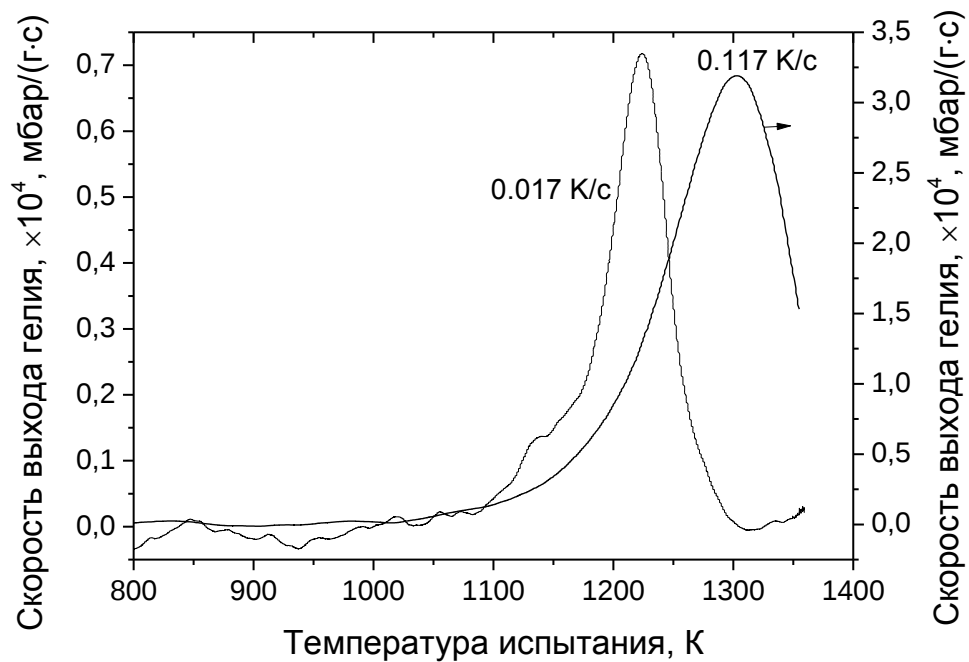


Рисунок 3.15 - Скорость выхода гелия из бериллиевых минисфер диаметром 0,5 мм, облученных при температуре $T_{\text{обл}} = 753 \text{ K}$ (2300 аррт ^4He , 172 аррт ^3H) в зависимости от температуры испытания

Всегда на температурных зависимостях скорости десорбции наблюдается только один пик как для трития, так и для гелия, и всегда пик для более высокой скорости нагрева находится правее (то есть при более высокой температуре), чем при меньшей скорости.

Некоторые особенности имеет температурная зависимость скорости десорбции трития (рисунок 3.16) и гелия (рисунок 3.17) из минисфер, облученных при максимальной температуре 968 К. В частности, для минисфер диаметром 0,5 мм высота пиков десорбции трития значительно ниже, чем для меньших температур, и ширина пиков здесь также меньше, что особенно заметно при скорости нагрева 0,017 К/сек. Это свидетельствует о сравнительно меньшем содержании трития в бериллии, облученном при максимальной температуре. Что касается гелия, то пики

его выхода практически совпадают между собой для обеих скоростей нагрева, то есть гелий выходит из минисфер одинаковым образом независимо от скорости нагрева в области от 0,017 до 0,117 К/сек. Для минисфер диаметром 1 мм поведение пиков трития аналогично минисферам с диаметром 0,5 мм, но вот пики выхода гелия ведут себя обычно, то есть аналогично более низким температурам облучения, когда выход гелия для более высокой скорости нагрева происходит при более высоких температурах, чем для меньшей скорости. Эти особенности выхода трития и гелия из бериллиевых минисфер, облученных при максимальной температуре 968 К, вероятно, свидетельствует о некотором видоизменении механизма выхода газов в условиях повышения диффузионной подвижности при таких высоких температурах облучения.

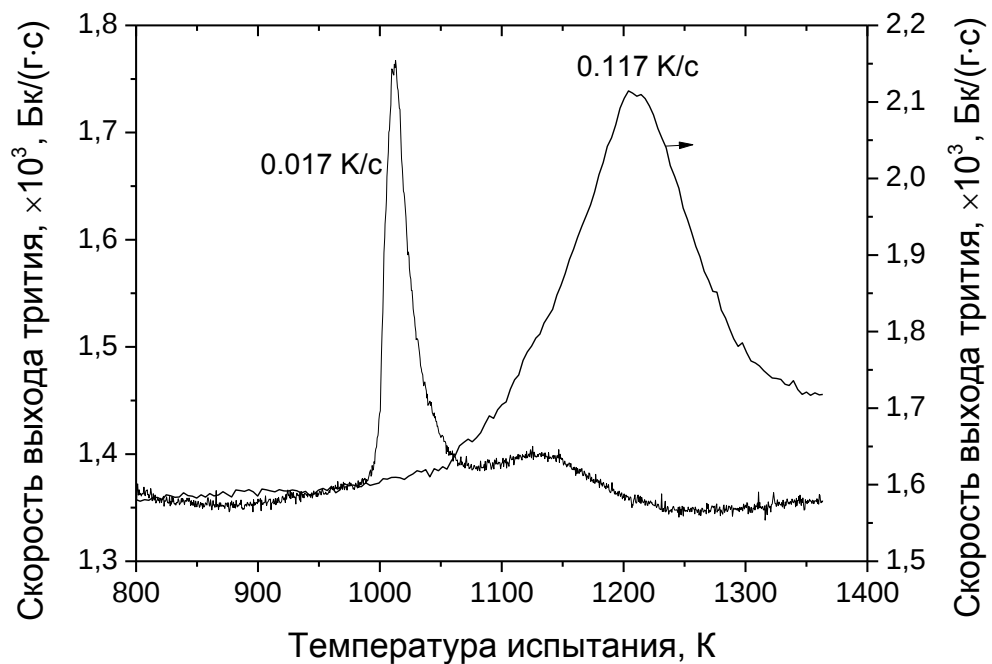


Рисунок 3.16 - Скорость выхода трития из бериллиевых минисфер диаметром 0,5 мм, облученных при температуре $T_{\text{обл}} = 968$ К (2950 аррм ^4He , 230 аррм ^3H) в зависимости от температуры испытания

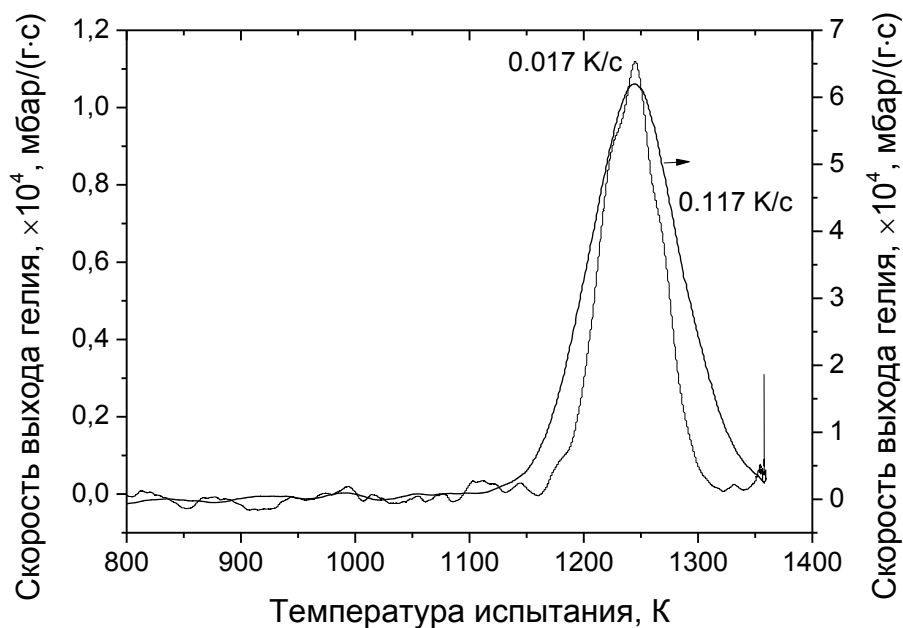


Рисунок 3.17 - Скорость выхода гелия из бериллиевых минисфер диаметром 0,5 мм, облученных при температуре $T_{\text{обл}} = 968 \text{ K}$ (2950 аррт ^4He , 230 аррт ^3H) в зависимости от температуры испытания

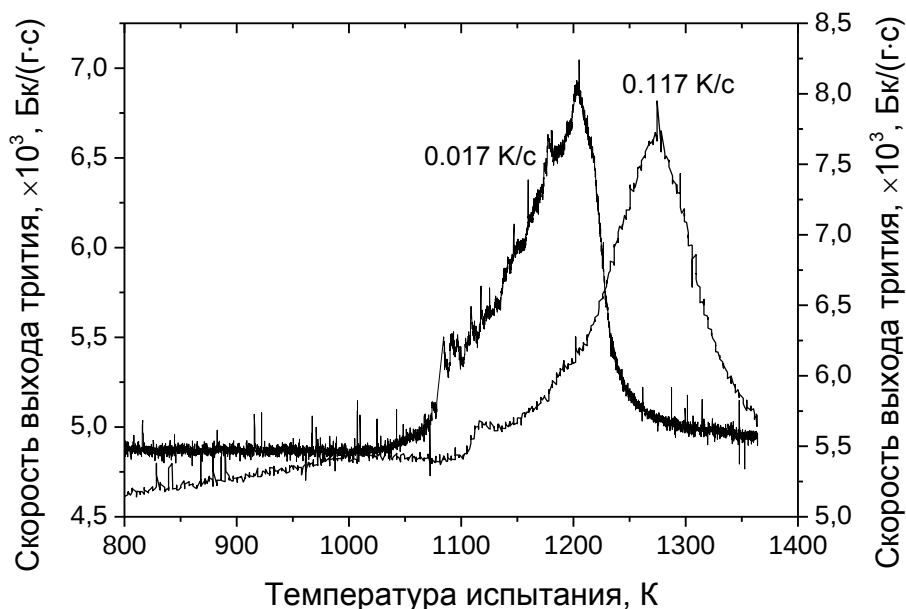


Рисунок 3.18 - Скорость выхода трития из бериллиевых минисфер диаметром 1 мм, облученных при температуре $T_{\text{обл}} = 968 \text{ K}$ (2950 аррт ^4He , 230 аррт ^3H) в зависимости от температуры испытания.

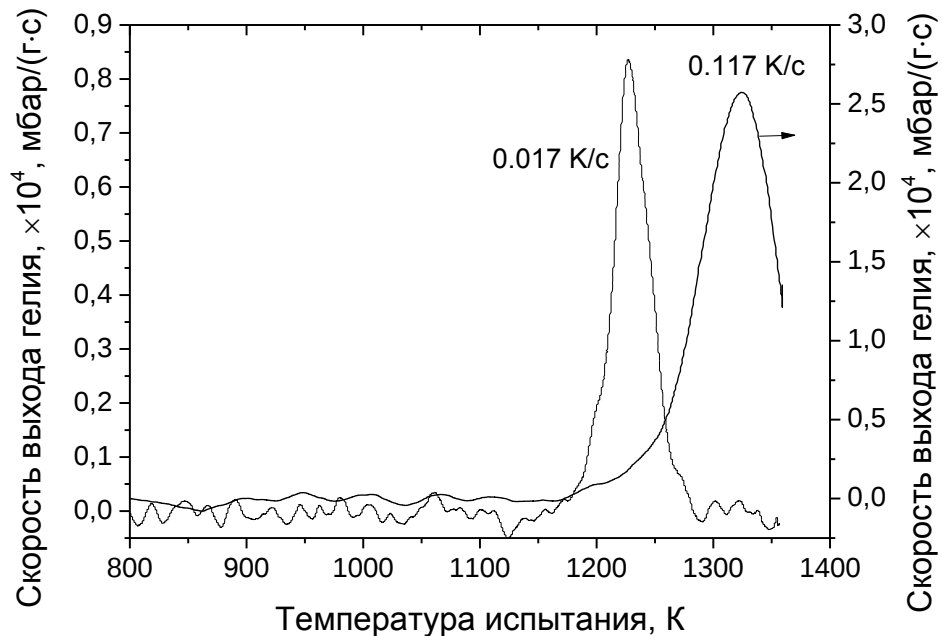


Рисунок 3.19 - Скорость выхода гелия из бериллиевых минисфер диаметром 1 мм, облученных при температуре $T_{\text{обл}} = 968$ К (2950 аррт ^4He , 230 аррт ^3H) в зависимости от температуры испытания

На рисунке 3.20 представлена зависимость температуры пика выхода трития от температуры облучения для всех исследованных бериллиевых минисфер. Для каждой группы, различающейся диаметром минисфер и скоростью нагрева, температура пика сохраняет примерно постоянную величину вплоть до максимальной температуры облучения 968 К, при которой температура пика изменяется нерегулярным образом. В отличие от трития температура пика выхода гелия (рисунок 3.21) снижается с ростом температуры облучения вплоть до максимальной температуры, где она начинает возрастать (за исключением минисфер диаметром 0,5 мм при скорости нагрева 0,117 К/сек, где продолжается снижение температуры пика). Снижение температуры пика свидетельствует об облегченном выходе гелия с ростом температуры облучения. Неожиданное увеличение температуры гелиевого пика при

максимальной температуре облучения показывает, что в области температур 850-900 К происходит смена действующего механизма диффузии гелия на более затрудненный. В частности, механизм диффузии одиночных атомов гелия может эволюционировать в диффузию гелиевых кластеров и даже мельчайших пузырьков [100, 101].

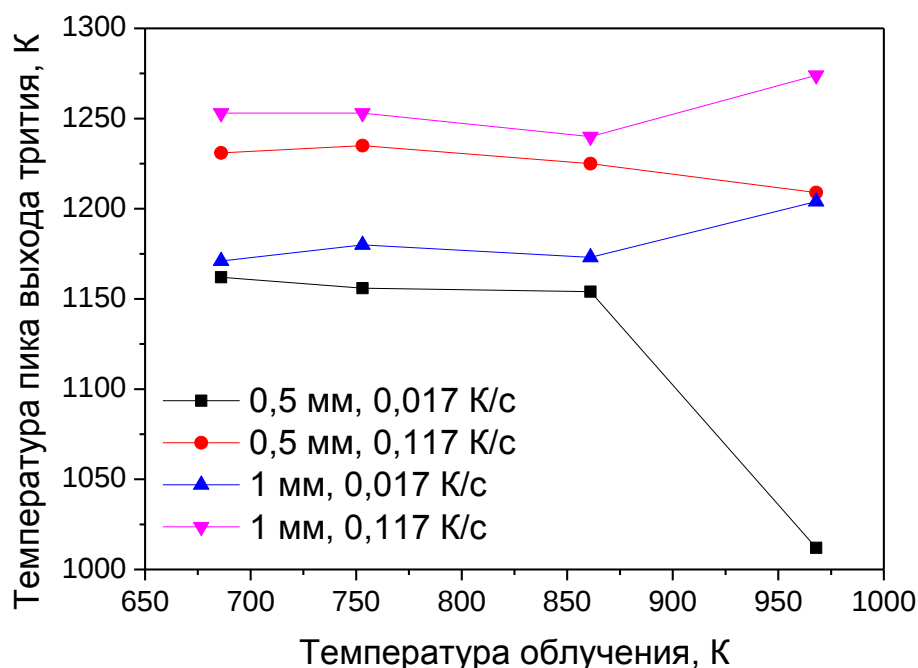


Рисунок 3.20 - Температура пика выхода трития из облученных бериллиевых минисфер в зависимости от температуры облучения

Зависимость полного выхода трития от температуры облучения представлена на рис. 3.22. Для минисфер диаметром 1 мм происходит снижение содержания трития с ростом температуры облучения. Это означает, что значительная часть образующегося трития покидает бериллиевые минисферы уже в процессе облучения в реакторе.

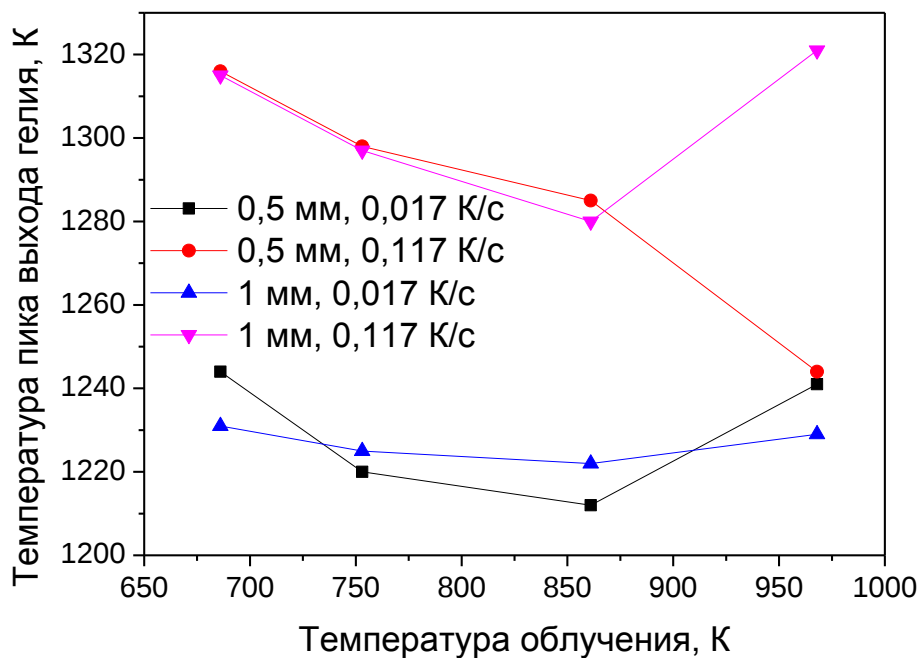


Рисунок 3.21 - Температура пика выхода гелия из облученных бериллиевых минисфер в зависимости от температуры облучения

Для минисфер диаметром 0,5 мм полный выход трития практически не зависит от температуры облучения, что свидетельствует о влиянии размерного фактора: из минисфер малого диаметра тритий успевает уйти в значительной степени уже в процессе облучения (даже при минимальной температуре 686 К). На первый взгляд гелий ведет себя противоположным образом (рисунок 3.23): полный выход гелия увеличивается с увеличением температуры облучения (за исключением 1 мм минисфер, испытанных при скорости нагрева 0,117 К/сек). Однако это обманчивое впечатление, поскольку данная зависимость не была нормирована к максимальному радиационному накоплению гелия (по техническим причинам, поскольку отсутствовал эталон по натеканию гелия для масс-спектрометра). Вследствие существования косинусоидальной зависимости содержания гелия в зависимости от положения по высоте

облучательной ампулы относительно центральной плоскости активной зоны реактора (где была максимальная температура облучения) [76, 77], при нормировке содержание гелия для облучения при более низких температурах значительно возрастет. В итоге полное содержание гелия для всех четырех исследованных температур облучения должно оказаться близким по величине в каждой из групп, различающихся диаметром минисфер и скоростью нагрева.

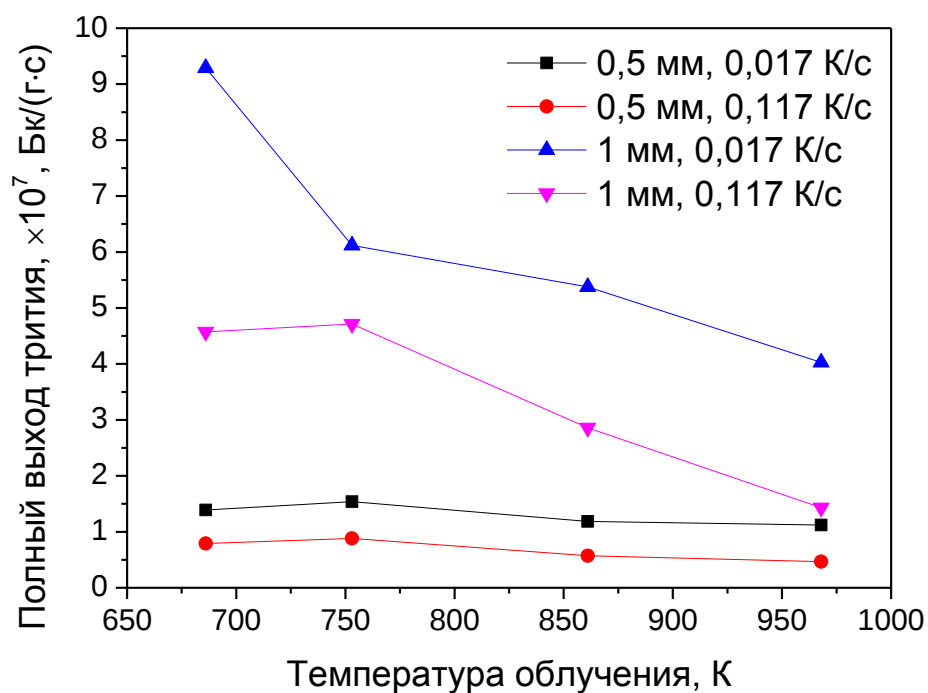


Рисунок 3.22 - Полный выход трития из облученных бериллиевых минисфер в зависимости от температуры облучения

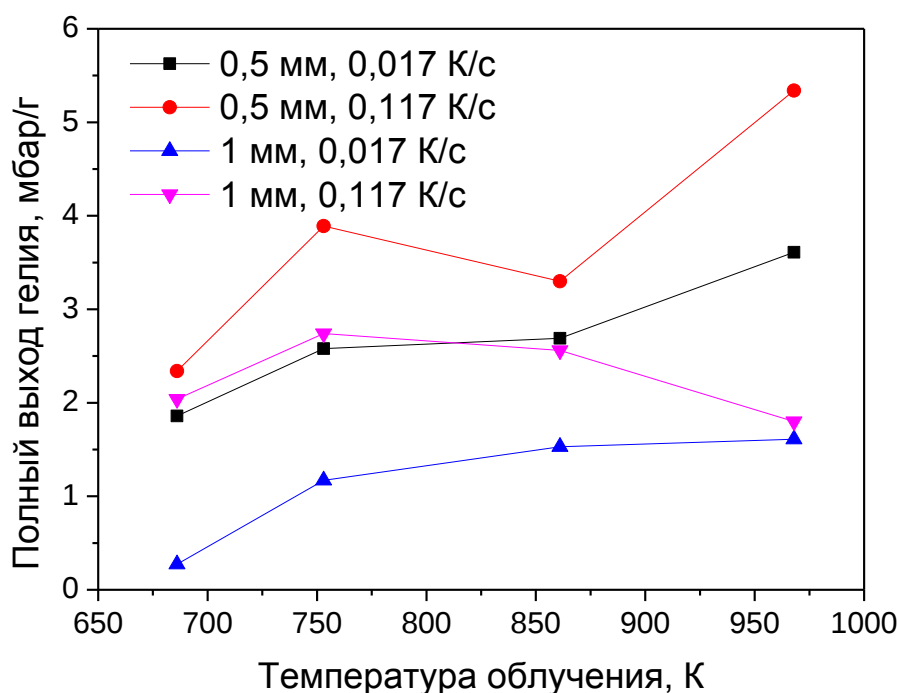


Рис. 3.23. Полный выход гелия из облученных бериллиевых минисфер в зависимости от температуры облучения

Результаты расчета энергии активации десорбции трития из облученных бериллиевых минисфер по изложенному выше методу с использованием экспериментально полученных температур пиков выхода трития представлены на рисунке 3.24. Усредняя E_{des} отдельно для 0,5 мм и 1 мм минисфер, мы получаем величины энергии активации десорбции 2,5 эВ и 2,9 эВ, соответственно, независимо от температуры облучения. Принимая во внимание разброс значений в определении температуры пиков, недостаточную статистику проведенных термодесорбционных испытаний (вследствие ограниченного количества облученных бериллиевых минисфер), а также предположив, что структурные ловушки для трития в минисферах обоих диаметров одни и те же, получаем, что энергия активации десорбции трития из облученных бериллиевых минисфер $E_{\text{des}} = 2,7$ эВ. Очевидно, что E_{des} дает консервативную оценку

сверху энергии отрыва атома трития от структурной ловушки в облученных бериллиевых минисферах.

Микроструктура бериллиевых минисфер, облученных при температурах 686-968 К содержит многочисленные поры и пузырьки малого размера гексагональной формы [31]. Эти мелкие пузырьки заполнены трансмутированными гелием и тритием. Крупные технологические поры, имеющиеся в минисферах еще до облучения, также заполнены этими газами-трансмутантами. Очевидно, что пузырьки и поры являются структурными ловушками, захватывающими, в частности, тритий, который впоследствии высвобождается из них в процессе нагрева при проведении термодесорбционных испытаний.

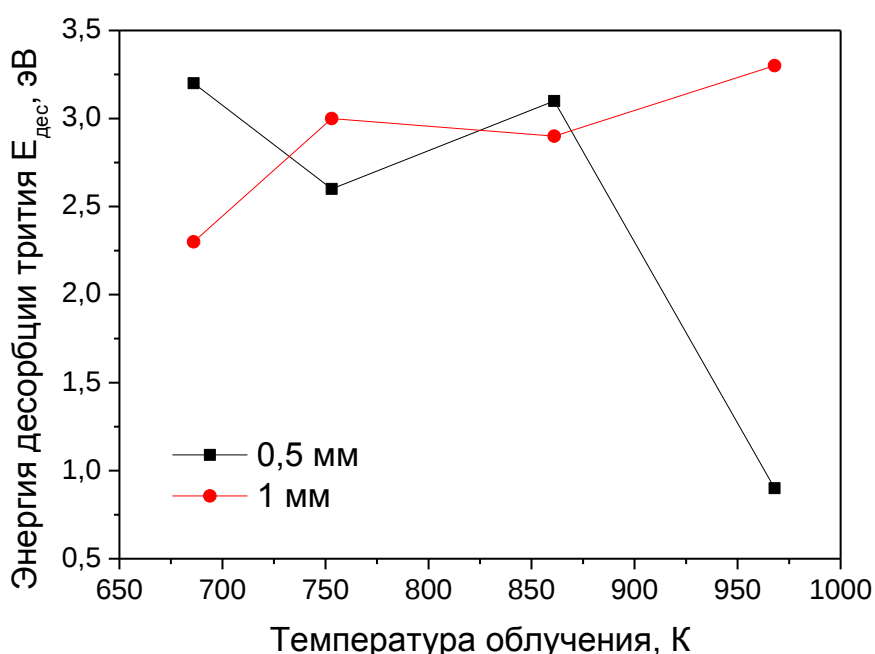


Рисунок 3.24 - Энергия активации десорбции трития из облученных бериллиевых минисфер в зависимости от температуры облучения

Как следует из [102], основной химической формой состояния трития в облученном бериллии является молекула $^3\text{H}_2$. Это означает, что тритий в

молекулярной форме заполняет газовые пузырьки и исходные крупные поры. На рисунке 3.25 представлена энергетическая диаграмма трития в облученном бериллии, из которой следует, что для того, чтобы покинуть пузырек или пору, молекула трития должна диссоциировать на два атома, поскольку тритий в молекулярной форме не может диффундировать в материале.

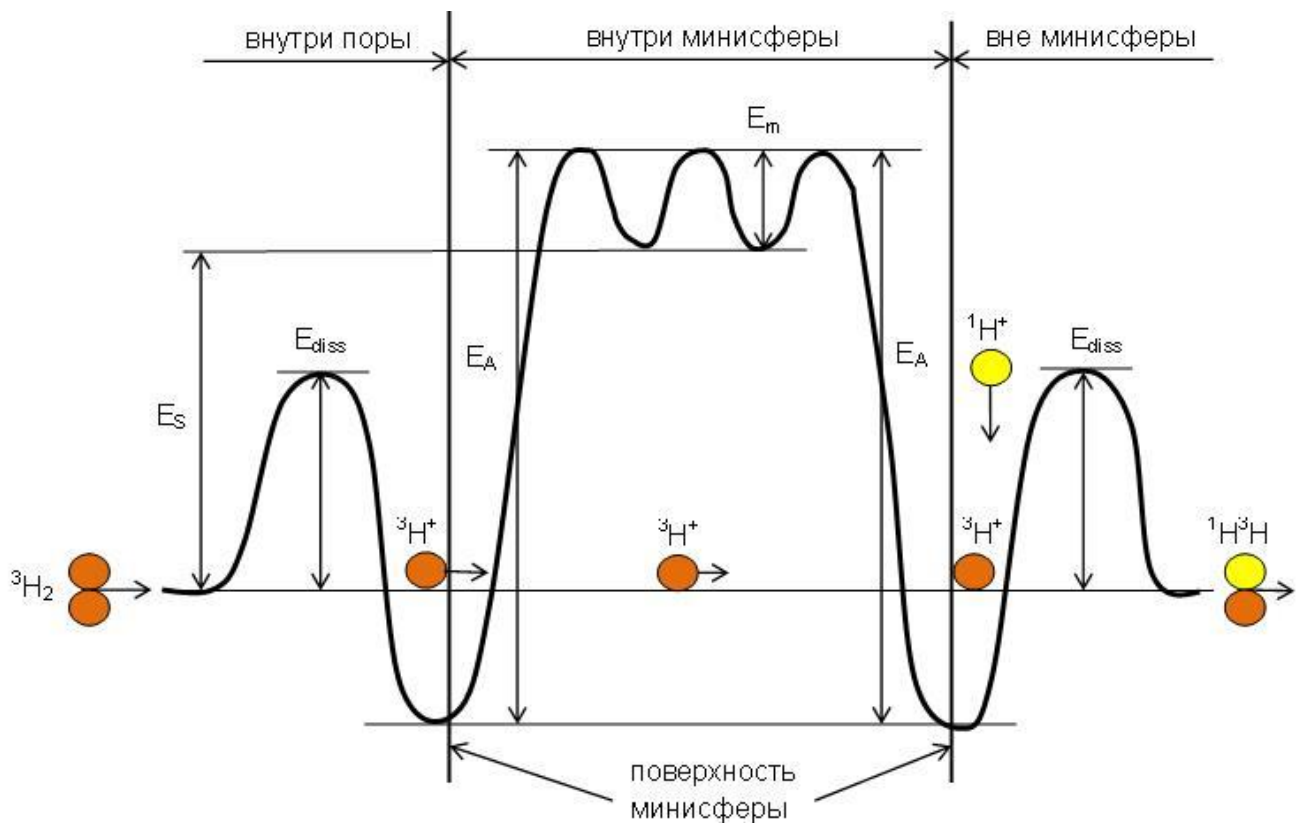


Рисунок 3.25 - Энергетическая диаграмма трития в облученном бериллии

Энергия диссоциации молекулы водорода, приходящаяся на один атом, в объеме материала составляет 2.25 эВ [103]. Однако диссоциация молекулы $^1\text{H}_2$ (или $^3\text{H}_2$, если не учитывать изотопный эффект) на поверхности бериллия может происходить с меньшей активационной энергией $E_{diss} = 0,8$ эВ [99, 104]. После диссоциации, для того чтобы

покинуть пузырек или пору, атом трития должен преодолеть энергетический барьер E_A равный примерно 2,3 эВ. Это значение должно превышать энергию растворения трития в бериллии E_S , которая оценивается как 1 эВ, а также энергию миграции трития в бериллии ($E_m = 0,2-0,4$ эВ). Наконец, для того чтобы покинуть минисферу, тритий должен преодолеть барьер $E_D = 0,8$ эВ (тот же самый барьер, что и для диссоциации молекулы трития при адсорбции, но на этот раз в обратную сторону). В дальнейшем тритий на поверхности минисферы, взаимодействуя с водородом, входящим в состав проточного газа, покидает поверхность в форме молекулы $^1\text{H}^3\text{H}$.

Сравнивая значение E_A , взятое из энергетической диаграммы (2,3 эВ), со значением, полученным по результатам термодесорбционных испытаний (2,7 эВ), мы видим, что эти значения достаточно близки, что подтверждает правильность сделанных допущений при построении энергетической диаграммы трития в бериллии.

Температура пиков десорбции трития T_m для минисфер диаметром 0,5 и 1 мм, облученных при температурах 686-861 К, находятся в области 1150-1180 К для скорости нагрева 0,017 К/сек и в области 1230-1250 К - для 0,117 К/сек, то есть очень близки между собой для каждой из двух скоростей нагрева (см. рисунок 3.20). При максимальной температуре облучения 968 К, температура тритиевого пика T_m изменяется нерегулярным образом. Возможным объяснением этого является тот факт, что температура 968 К довольно высока и составляет уже 0,63 $T_{пл}$ ($T_{пл}$ – температура плавления бериллия). При таких высоких температурах количество гелиевых пузырьков в структуре становится настолько высоким, что они начинают самопроизвольно объединяться между собой с образованием объемно-связанной системы пор или „сети открытой пористости“. В результате, через открытые к поверхности каналы тритий легко покидает минисферу [59-61, 63, 81, 87-89] (см. рисунок 3.13 в, г).

Вероятно, близкие температуры пиков трития из бериллиевых минисфер, облученных при 686-861 К свидетельствуют о том, что структурные ловушки для трития здесь одного типа (пузырьки или поры) и имеют, соответственно, схожую морфологию независимо от температуры облучения. В любом случае, чтобы покинуть пузырек, образовавшийся при облучении в температурном интервале 686-861 К, тритий должен преодолеть энергетический барьер примерно 2.7 eV (эта величина получена экспериментально в данной работе).

Итак, тритий может покинуть бериллиевую минисферу по открытым каналам, которые образуются в структуре при высокой температуре (облучения или испытания). Однако, сравнивая положение пиков трития и гелия (см. рисунок 3.3), мы видим, что пик трития всегда левее, то есть тритий выходит при сравнительно меньшей температуре. Это может быть объяснено сравнительно более высокой диффузионной подвижностью трития, который в конечном итоге опережает гелий при одновременном выходе обоих газов из пузырька (или при слиянии пузырьков с образованием открытого канала) и последующем движении к поверхности минисферы. Однако слишком большая разница в температурах тритиевого и гелиевого пиков позволяет предположить, что тритий, вероятно, может покидать газовый пузырек и до образования открытого канала. Это произойдет в том случае, если тритий преодолеет энергетический барьер $E_A = 2,7$ эВ, то есть будет в состоянии покинуть пузырек, затем двигаться диффузионным путем по матрице и, наконец, покинуть наружную поверхность минисферы. Это предположение подтверждается наличием некоего “плеча” слева от максимума пика трития на зависимости скорости десорбции от температуры испытания (см. рисунок 3.14), в отличие от симметричности пика гелия (рисунок 3.15). Несимметричная форма пика трития подтверждает тот факт, что кинетика десорбции трития из бериллия является реакцией первого порядка [105].

Таким образом, преодолев энергетический барьер 2,7 эВ, тритий может выходить из пузырька быстрее гелия, то есть более низких температурах. Этот процесс отражается существенным сдвигом тритиевого пика в область пониженных температур по сравнению с гелиевым пиком. „Плечо“ слева на пике трития может быть объяснено присутствием в структуре, наряду с газовыми пузырьками, других дефектов, например, газовакансионных субмикроскопических комплексов, таких как „вакансия-тритий“, которые имеют значительно более низкий энергетический барьер. Поэтому тритий, входящий в состав подобных комплексов, может при термодесорбционных испытаниях формировать „плечо“ к основному пику вследствие своего более раннего выхода.

3.3. Определение коэффициента диффузии трития в бериллии

Знание коэффициента диффузии трития в бериллии имеет большое практическое значение, поскольку позволяет оценить время пробега трития в металле до выхода на поверхность и последующего ухода из материала. В литературе имеется информация о величине этого коэффициента диффузии [59, 60, 106-113], однако данные значительно разнятся по величине. Для определения коэффициента диффузии в нашем случае был использован метод, предложенный в [114, 115], но с некоторой модернизацией. Температурная зависимость коэффициента диффузии записывается в следующем виде:

$$D = D_0 \cdot \exp (-E_D/kT) \quad (3.5),$$

где D_0 – предэкспоненциальный множитель, E_D – энергия активации диффузии, k – постоянная Больцмана, T – температура.

Решение диффузионного уравнения для сферы выглядит следующим образом:

$$f = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} e^{-n^2 \pi^2 D t / r^2} \quad (3.6),$$

где f – доля трития, ушедшая из образца, D – коэффициент диффузии, t – время испытания, r – радиус сферы.

Для $n = 1$ и после логарифмирования соотношение (3.6) принимает вид:

$$\ln(1 - f) = \frac{\pi^2 D t}{r^2} - \ln \frac{\pi^2}{6} \quad (3.7).$$

Мы рассматриваем минисферы, в которых $r = 0,5$ мм. Подставляя все численные значения в (3.7), получаем:

$$D = \frac{\ln_1(1-f) - \ln_2(1-f)}{3,9438 \cdot 10^7 (t_2 - t_1)} \quad (3.8),$$

где точки (1) и (2) на зависимости скорости ухода трития от времени испытания выбираются таким образом, чтобы на этом отрезке был установившийся поток атомов трития при постоянной температуре. Такая ситуация при традиционном способе испытаний (при одной скорости нагрева в течение всего испытания) реализуется только при максимальной температуре 1373 К, когда происходит выдержка в течение 3-х часов (рисунок 3.26). После перестроения этого графика в координатах $(1 - f)$ (это доля трития, оставшаяся в образце) от времени испытания получаем график на рисунке 3.27, где также выделен участок с линейной аппроксимацией между точками (1) и (2).

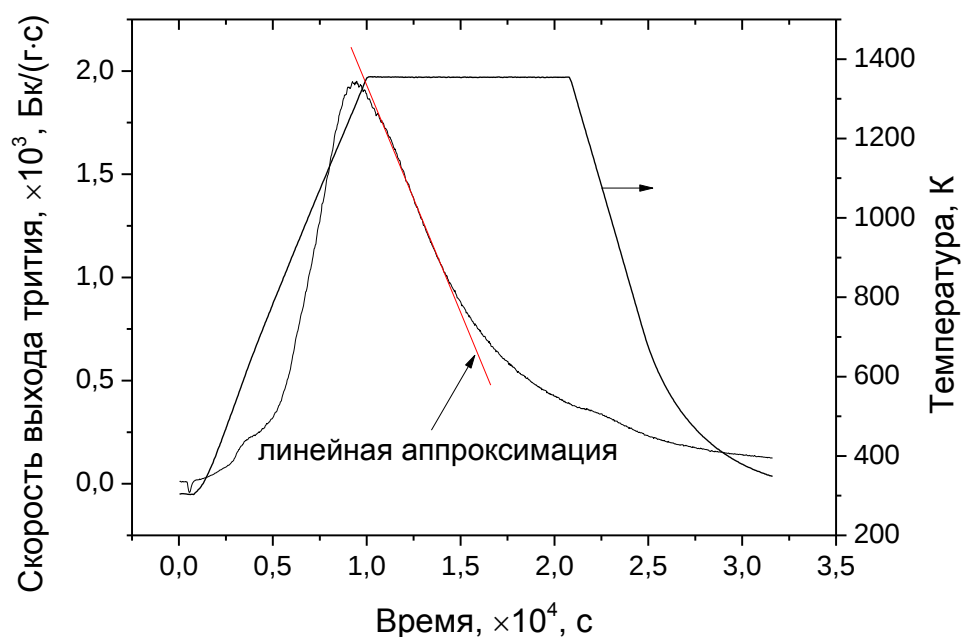


Рисунок 3.26 - Пример зависимости выхода трития из бериллиевой минисферы диаметром 1 мм от времени испытания. Линейная аппроксимация с граничными точками на ней (1) и (2) (то есть там, где имеется постоянный поток трития из образца) возможна только при постоянной температуре (в данном случае это максимальная температура 1373 К)

Далее, используя соотношение (3.8), можно рассчитать коэффициент диффузии трития в бериллии при температуре 1373 К. Проведенные расчеты дали величину коэффициента диффузии трития в бериллиевых минисферах Ø 1 мм при температуре 1373 К $D = 2 \cdot 10^{-12}$ м²/сек, что соответствует имеющимся в литературе данным [106-108]. Чтобы получить для коэффициента диффузии зависимость вида (3.5), необходимо использовать другой метод термодесорбционных испытаний, а именно метод ступенчатого нагрева, который впервые был предложен автором в работе [114].

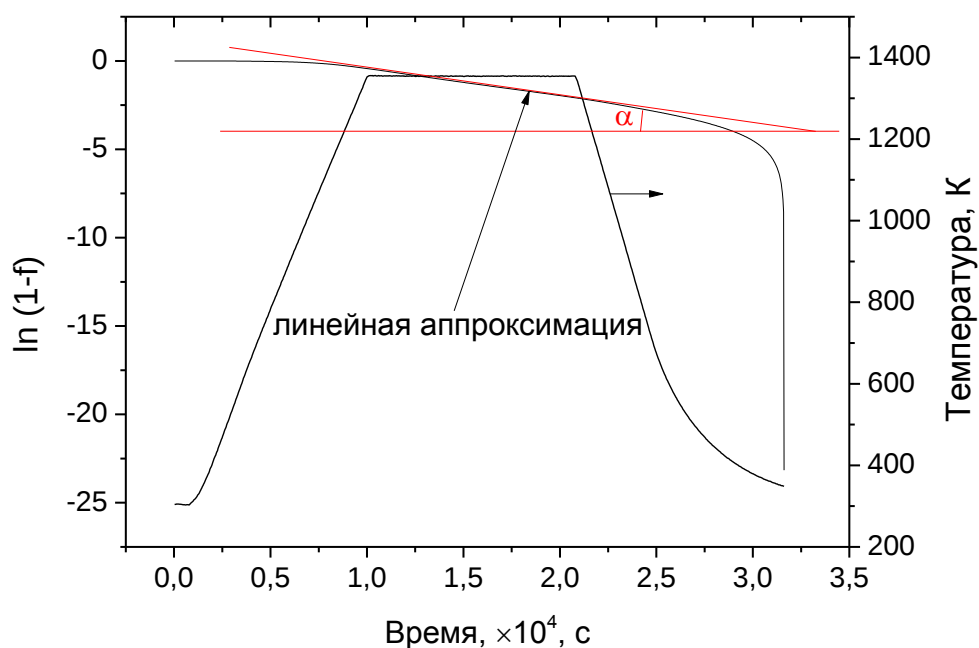


Рисунок 3.27 - Зависимость логарифма доли оставшегося трития $\ln(1-f)$ в образце от времени испытания, полученная после перестроения зависимости на рисунке 3.26

Этот метод заключается в следующем: нагрев на 50 K со скоростью нагрева 0,117 K/сек, затем выдержка при достигнутой температуре в течение 1 часа, затем опять нагрев на 50 K, затем выдержка 1 час и т.д. до максимальной температуры 1373 K. При таком режиме нагрева на каждом уровне температур в области от 373 K до 1373 K на участке выдержки в течение 1 часа реализуется условие равномерности потока трития из образца, то есть возможна аппроксимация линейной зависимостью. На рисунках 3.28 и 3.29 приведены зависимости скорости выхода трития из минисфер $\varnothing$ 1 мм, изготовленных методом REM, и минисфер $\varnothing$ 2 мм, изготовленных методом FRM, соответственно, с использования режима ступенчатого нагрева. Обработка каждой из девятнадцати ступенек позволила получить зависимости коэффициента диффузии трития в бериллиевых минисферах от температуры в области 373-1373 K.

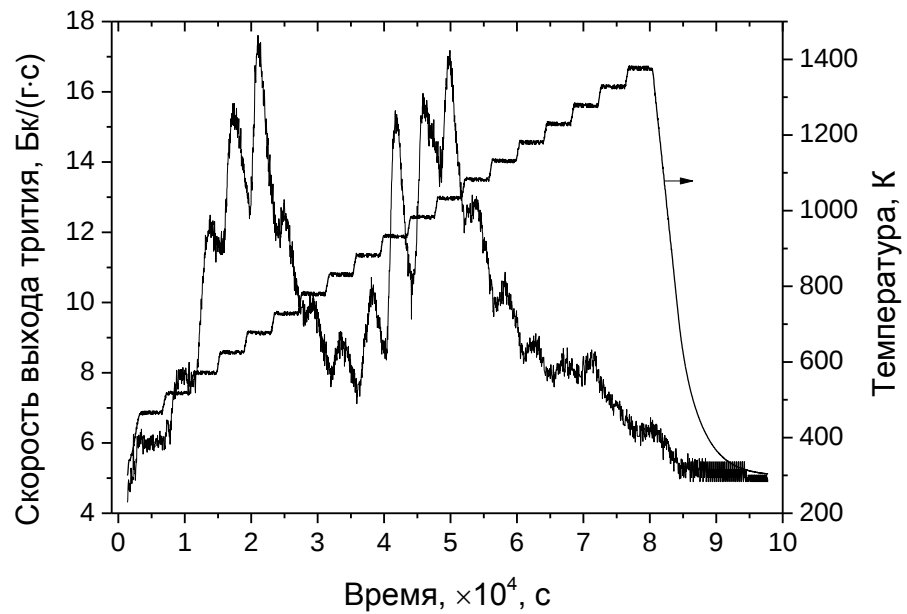


Рисунок 3.28 - Зависимость скорости выхода трития из бериллиевых минисфер Ø 1 мм, изготовленных методом REM, от времени и температуры испытания

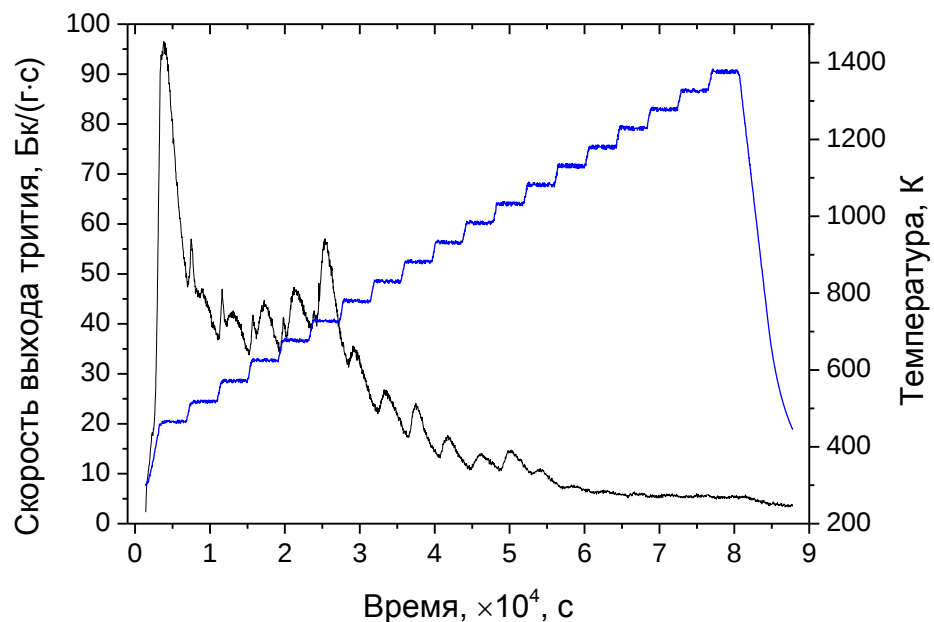


Рисунок 3.29 - Зависимость скорости выхода трития из бериллиевых минисфер Ø 2 мм, изготовленных методом FRM, от времени и температуры испытания

В частности, на рисунке 3.30 представлена зависимость логарифма доли оставшегося трития $\ln(1-f)$ в бериллиевых минисферах $\varnothing 1$ мм, изготовленных методом REM, от времени испытания при ступенчатом нагреве на ступеньке равной 780 К. Видно, что в пределах одной температурной ступеньки данная зависимость является линейной, что позволяет провести расчет коэффициента диффузии для данной температуры ступеньки.

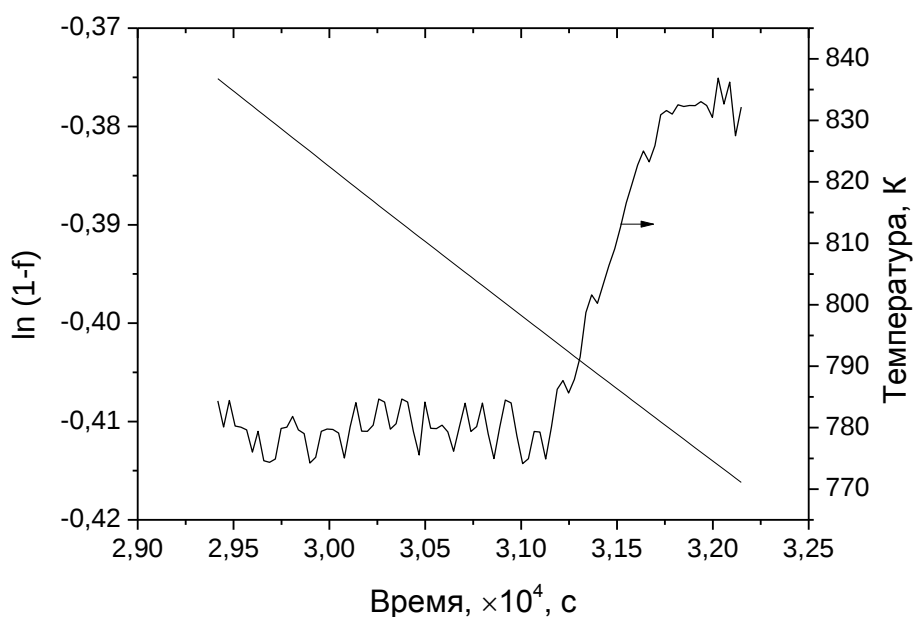


Рисунок 3.30 - Зависимость логарифма доли оставшегося трития $\ln(1-f)$ в бериллиевых минисферах $\varnothing 1$ мм, изготовленных методом REM, от времени испытания при ступенчатом нагреве на одной из температурных ступенек 780 К

На рисунках 3.31 и 3.32 представлены результаты обработки всех температурных ступенек в области от 373 К до 1373 К для бериллиевых минисфер $\varnothing 1$ мм, изготовленных методом REM, и минисфер $\varnothing 2$ мм, изготовленных методом FRM, соответственно.

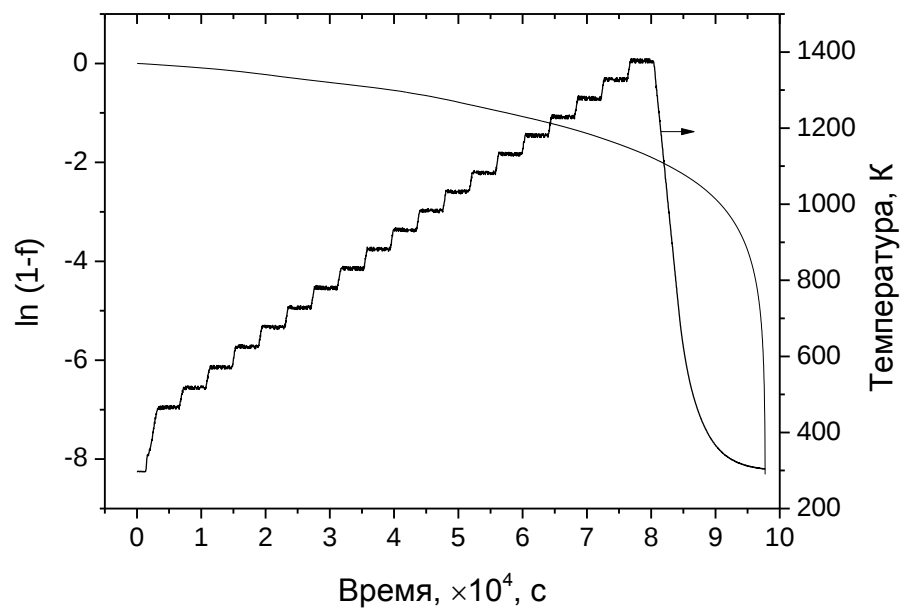


Рисунок 3.31 - Зависимость логарифма доли оставшегося трития $\ln(1-f)$ в бериллиевых минисферах $\varnothing 1$ мм, изготовленных методом REM, от времени испытания при ступенчатом нагреве

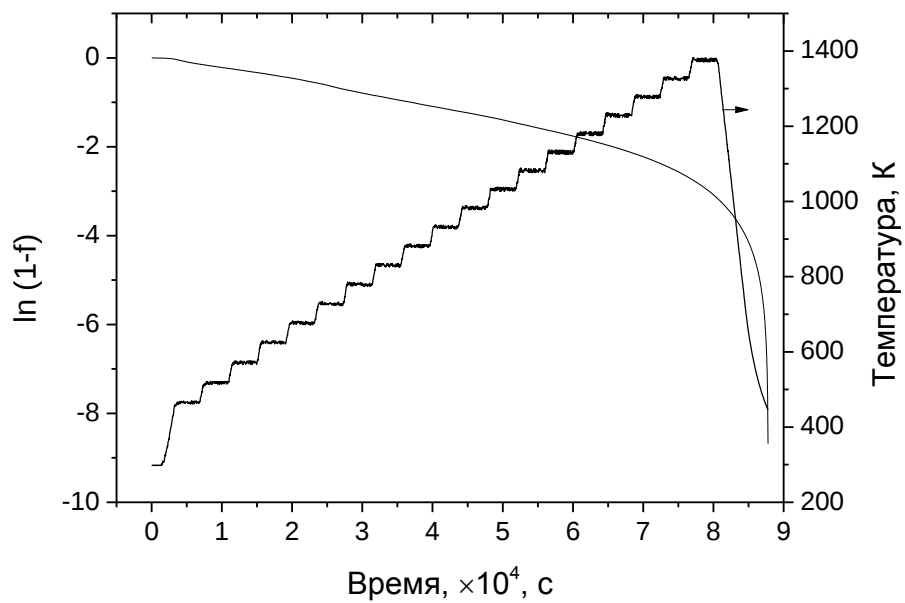


Рисунок 3.32 - Зависимость логарифма доли оставшегося трития $\ln(1-f)$ в бериллиевых минисферах $\varnothing 2$ мм, изготовленных методом FRM, от времени испытания при ступенчатом нагреве

На рисунке 3.33 представлены результаты расчета коэффициента диффузии трития в бериллии в зависимости от обратной температуры для обоих типов минисфер и двух режимов нагрева, непрерывного и ступенчатого. Из этих зависимостей следует, что линейной аппроксимации поддаются лишь три температурных интервала для ступенчатого нагрева REM-минисфер и два интервала – для FRM-минисфер. Это означает, что только для этих температурных интервалов возможно представление температурной зависимости коэффициента диффузии трития в бериллии в виде (3.5). При других температурах из рассматриваемой области коэффициент диффузии либо постоянен для какого-то интервала температур, либо даже увеличивается с понижением температуры. Подобное нарушение классической температурной зависимости коэффициента диффузии возможно лишь в случае влияния на диффузию трития какого-то дополнительного фактора, например, так называемого перезахвата трития какими-то структурными ловушками, препятствующими свободной диффузии газа сквозь кристаллическую решетку бериллия. Детальное рассмотрение структурных механизмов диффузии трития в бериллии находится за рамками настоящей работы. Здесь мы лишь представим результаты расчета коэффициента диффузии для температур, где соотношение (3.5) выполняется, то есть тритий, отцепившись от ловушек, диффундирует свободно. В частности, в области температур 373-1373 К для бериллиевых минисфер Ø 1 мм, изготовленных методом REM, температурные зависимости коэффициента диффузии трития в бериллии выглядят следующим образом:

$$T = 466-572 \text{ К}, \quad D = 1,67 \cdot 10^{-12} \exp(-0,08 \text{ эВ/кТ}) \quad (3.9),$$

$$T = 881-984 \text{ К}, \quad D = 1,41 \cdot 10^{-11} \exp(-0,26 \text{ эВ/кТ}) \quad (3.10),$$

$$T = 1183-1329 \text{ К}, \quad D = 2,13 \cdot 10^{-11} \exp(-0,33 \text{ эВ/кТ}) \quad (3.11).$$

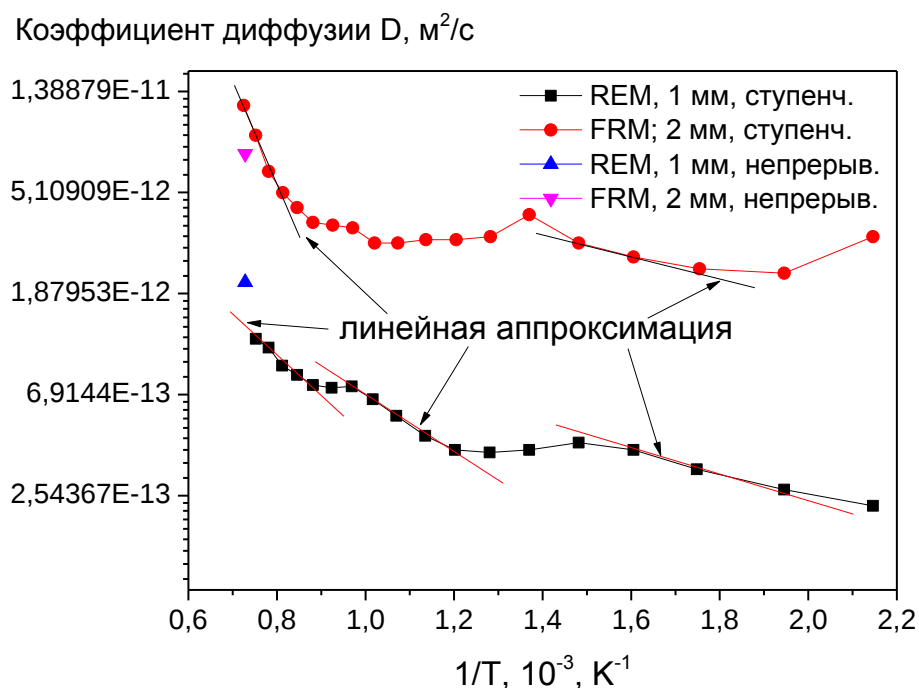


Рисунок 3.33 - Зависимость расчетного коэффициента диффузии D трития в бериллии от обратной температуры $1/T$ для ступенчатого и непрерывного нагрева

Для бериллиевых минисфер $\varnothing$ 2 мм, изготовленных методом FRM, температурные зависимости коэффициента диффузии трития в бериллии выглядят так:

$$T = 570-675 \text{ K}, \quad D = 1,22 \cdot 10^{-11} \exp(-0,08 \text{ эВ}/kT) \quad (3.12).$$

$$T = 1280-1380 \text{ K}, \quad D = 5,02 \cdot 10^{-8} \exp(-0,99 \text{ эВ}/kT) \quad (3.13).$$

Обращает на себя внимание низкое значение энергии активации диффузии ($E_D = 0,08$ эВ) для обоих видов минисфер в низкотемпературной области (466-675 К). Это может свидетельствовать о влиянии поверхностных эффектов на ускорение диффузии трития при низких температурах, что значимо для газа, растворенного вблизи поверхности испытываемого образца (в нашем случае, минисферы) [114, 120].

На рис. 3.34 представлено сравнение полученного коэффициента диффузии трития в бериллии с литературными данными. По большей части, наши результаты соответствуют данным, полученным Macaulay-Newcombe и Tazhibaeva [108, 111, 112] (при высоких температурах). Для низких температур полученные результаты ближе к данным, полученным Jones and Gibson [106].

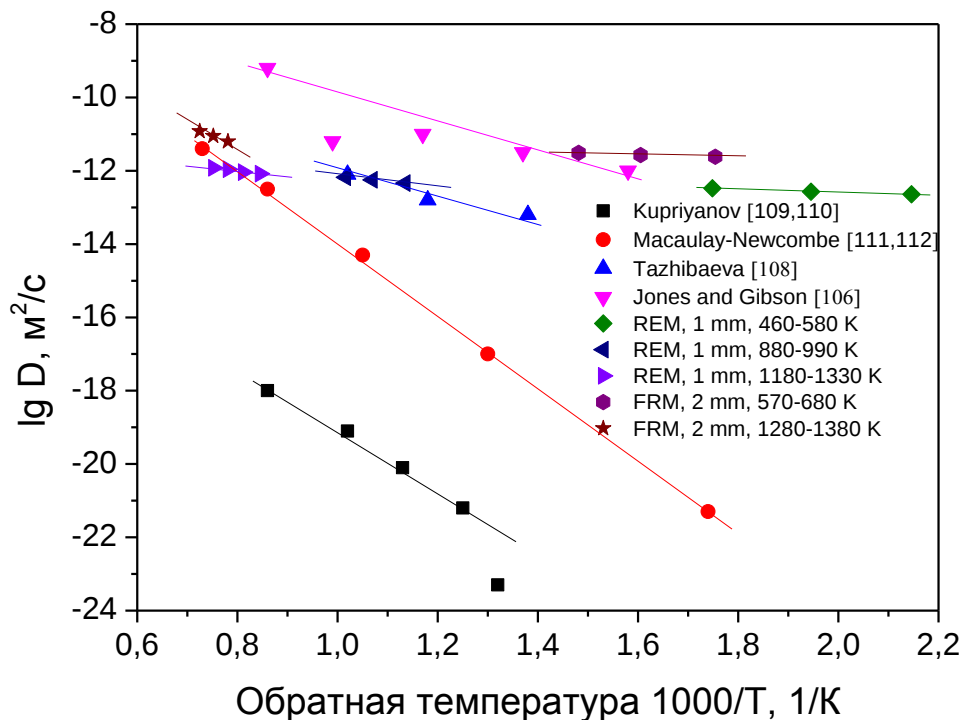


Рисунок 3.34 - Сравнение полученной в данной работе температурной зависимости ($1000/T$) коэффициента диффузии ($\lg D$) трития в бериллии с литературными данными

3.4. Влияние размера зерна и пористости на параметры термической десорбции трития

В настоящее время бериллиевые минисферы $\varnothing$ 1 мм являются основным кандидатом для использования в качестве нейтронного умножителя в бридерном blanketе термоядерных реакторов ITER и DEMO. Однако существуют серьезные проблемы с эффективностью производства этих минисфер в промышленном масштабе. Дело в том, что только для первого в мире термоядерного реактора ITER необходимо произвести несколько сотен килограммов таких минисфер, что невозможно на существующих установках (фирма NGK, Япония). Поэтому идет поиск других возможностей выхода из сложившегося положения, то есть необходимо найти метод производства, позволяющий легко перейти от лабораторного к промышленному масштабу производства бериллиевых минисфер или вообще вернуться от конфигурации минисферы к макропластинам при условии соответствия их основным техническим требованиям blanketа, в частности, облегченному уходу трития из бериллия при температурах эксплуатации. На этом пути были исследованы минисферы диаметром 0,5, 1, 2 мм, изготовленные старым методом REM, минисферы диаметром 1 и 2 мм, изготовленные методом FRM (метод отбора минисфер нужного диаметра из минисфер различного размера, являющихся полуфабрикатом на этапе производства бериллия, метод разработан фирмой Materion, США), фрагменты неправильной вытянутой формы размером 1-2 мм с различным размером зерна, изготовленные методом дробления из бериллиевых слитков (предложен ВНИИНМ), цилиндрические образцы $\varnothing$ 4×2 мм, изготовленные методом горячего изостатического прессования из марок бериллия с различным размером зерна производства Materion, таких как I-220-H, O-30-H, S-65-H, а также для сравнения монокристалл бериллия (из Materion) (см. таблицу

3.1) [116]. Проведены исследования выхода трития из этих материалов и образцов с использованием предварительного их насыщения тритиево-водородной смеси $\text{H}_2 + 500 \text{ атм } \text{T}_2$ при температуре 873 К в течение 15 часов при давлении 4 бар. После насыщения проводили термодесорбцию при скорости нагрева 0,117 К/сек до температуры 1373 К с последующей выдержкой при максимальной температуре в течение 3-х часов [117-119]. В процессе нагрева бериллиевый образец обдувался высокочистым гелием с добавкой 0,1 % H_2 (водород добавлялся для облегчения десорбции трития с поверхности образца). После выхода из бериллиевого образца тритий соединяется в молекулу HT и по трубам вместе с потоком обдувающего газа достигает пропорционального счетчика, которая измеряет активность выделившегося трития, что легко пересчитывается на его количество в единицах атм. Чтобы избежать абсорбции трития на трубах в виде тритиевой воды, все коммуникации в процессе испытаний непрерывно нагреты до температуры 573 К. Кроме того, для избежания загрязнения пропорционального счетчика тритиевой водой, перед ним расположена засыпка гранул из цинка, нагретая до 663 К, в которой тритиевая вода разлагается до газообразного трития. Все эти технические особенности метода термодесорбции обеспечивают корректность и высокую точность проводимых испытаний с бериллиевыми образцами в условиях перчаточного бокса, заполненного высокочистым азотом.

На рисунке 3.35 представлена микроструктура марок бериллия, изготовленных методом горячего изостатического прессования [64, 65]. На снимках, выполненных в поляризованном свете, лучше видны зерна и границы (рисунок 3.35 а, в, г), вследствие значительной разориентировки зерен. На снимке в обычном свете (рисунок 3.35 б) хорошо заметны частицы окиси бериллия BeO , расположенные на границах зерен.

Таблица 3.1 - Характеристики исследованных материалов и образцов и результаты термодесорбционных испытаний

Материал и вид образца	Метод производства	Размер образца, мм	Размер зерна, мкм	Пик трития, К	Полное содержание трития, Бк/г
I-220-Н	ГИП	Ø 4×2	5,5	1285	$8,6 \cdot 10^5$
O-30-Н			7,8	1275	$6,2 \cdot 10^5$
S-65-Н			8,8	1319	$5,3 \cdot 10^5$
Фрагменты неправильной формы	Метод дробления	1-2	10-30	1267	$5,8 \cdot 10^6$
			30-60	1300	$2,9 \cdot 10^6$
			>100	1280	$2,3 \cdot 10^6$
Минисферы	REM	Ø 0,5	200-500	1302	$5,7 \cdot 10^5$
		Ø 1/Ø 1 (поры)		1317/1308	$4,5 \cdot 10^5 / 7,4 \cdot 10^5$
		Ø 2		1342	$3,4 \cdot 10^5$
	FRM	Ø 1	200-500	1228	$8,0 \cdot 10^5$
		Ø 2		1232	$8,1 \cdot 10^5$
Монокристалл	Зонная плавка	5×5×5	нет зерен	1260	$1,4 \cdot 10^5$

Видно, что структура всех марок изотропная, отсутствует преимущественное направление анизотропии зерен, как это наблюдается в марке, изготовленной методом горячего выдавливания (см. рисунок 2.18). Существует некоторый разброс размера зерен в пределах одной марки, соответственно, в таблице 3.1 приведен средний размер зерен для этих марок. Форма зерен марки O-30-Н округлая, поскольку для ее изготовления использован порошок бериллия, приготовленный методом газовой атомизации GAM [65].

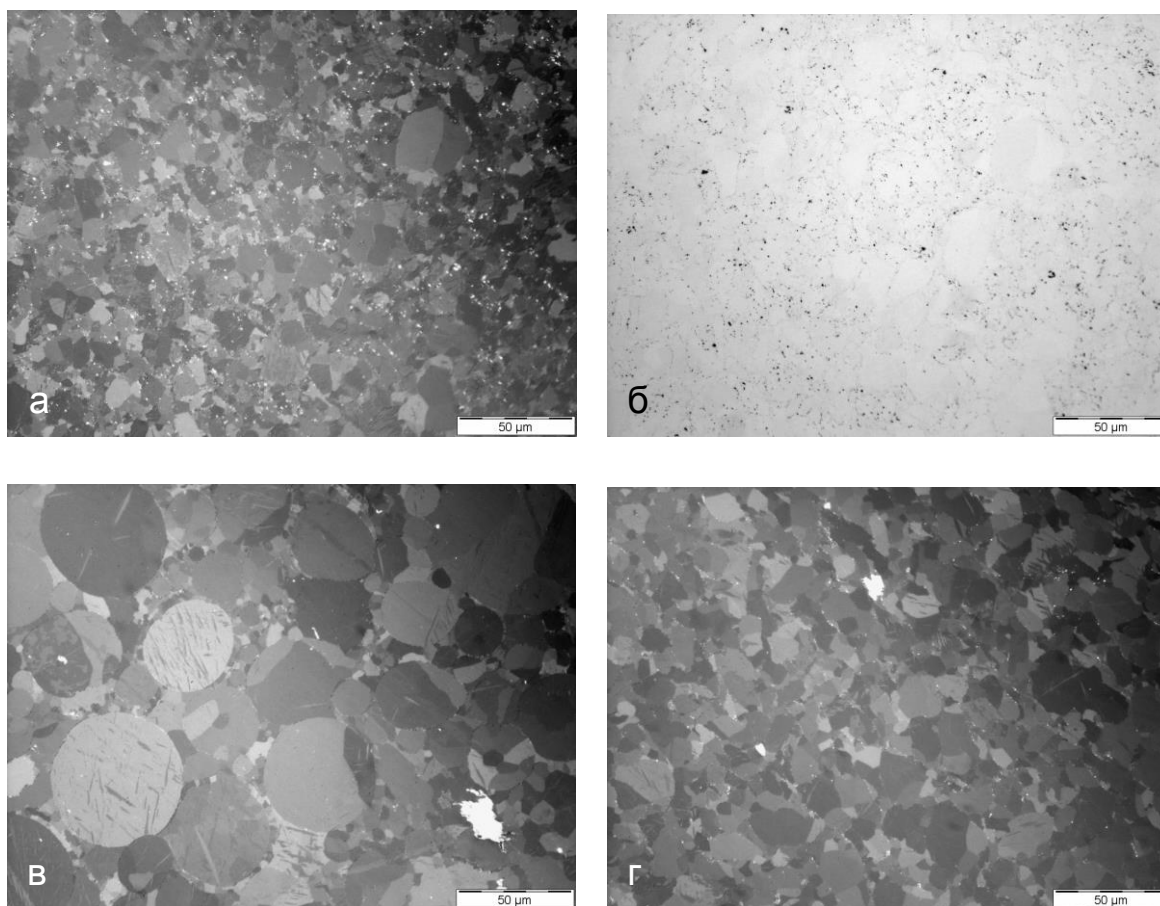


Рисунок 3.35 - Микроструктура марок бериллия, изготовленных методом ГИП: а) I-220-H, в поляризованном свете; б) I-220-H, та же область, в обычном свете; в) O-30-H, в поляризованном свете; г) S-65-H, в поляризованном свете

На рис. 3.36 представлена температурная зависимость скорости выхода трития из марок бериллия с различным размером зерна, тут же для сравнения приведена кривая десорбции для монокристалла бериллия. Как следует из этого рисунка, все испытанные образцы имеют лишь один пик выхода трития, расположенный при температурах 1260-1319 К (см. таблицу 3.1). Слева от пиков видно пологое плечо, которое свидетельствует о начале выхода трития из образцов уже при температурах 500-600 К. На рисунке 3.37 представлен полный выход трития из исследуемых марок бериллия и монокристалла.

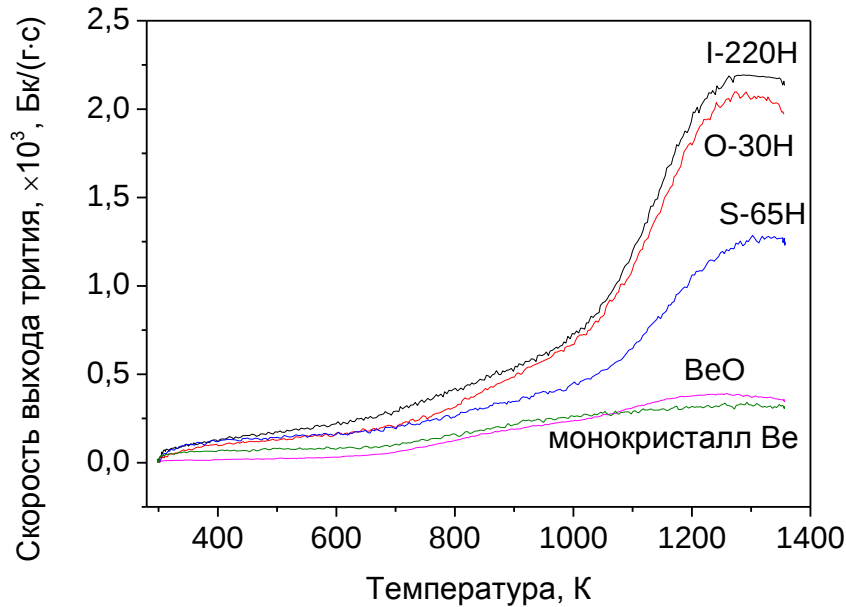


Рисунок 3.36 - Скорость выхода трития из марок бериллия, изготовленных методом ГИП, окиси бериллия BeO и монокристалла бериллия в зависимости от температуры испытания

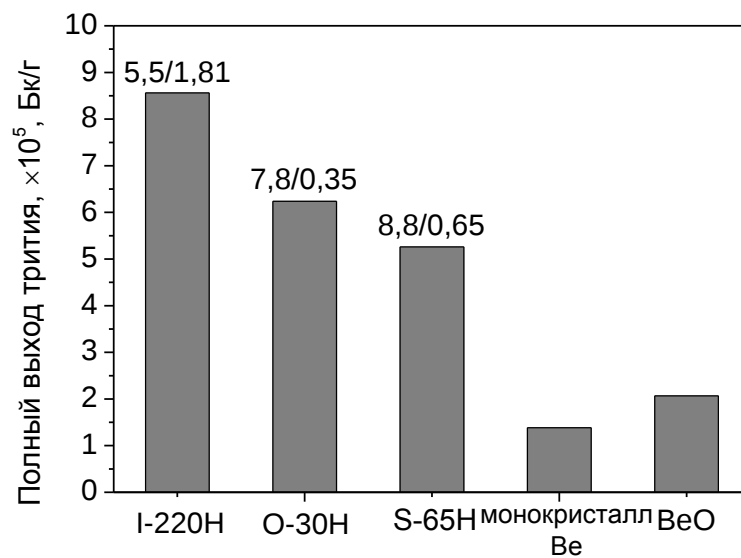


Рисунок 3.37 - Полный выход трития из марок бериллия, изготовленных методом ГИП, окиси бериллия BeO и монокристалла бериллия. Рядом с названием марки бериллия указан средний размер зерна и содержание окиси бериллия BeO в % масс

Наибольший выход происходит из марки I-220-H, обладающей наименьшим размером зерна и наибольшим содержанием окиси бериллия BeO. Далее с увеличением размера зерна в бериллиевых марках полный выход трития снижается. Наименьший выход трития – из монокристалла бериллия, в котором границы зерен отсутствуют. Таким образом, наблюдается четкая обратная зависимость полного выхода трития из бериллия: чем больше размер зерна, тем ниже полный выход трития. Понятно также, что роль границ зерен здесь более значима, чем содержание оксида бериллия BeO. Известно [81, 120-122], что оксид бериллия может взаимодействовать с изотопами водорода с образованием гидроксида бериллия, то есть химическим путем захватывать свободный тритий, находящийся в материале. Однако, несмотря на сравнительно большее содержание BeO в марке S-65-H, в то же время обладающей меньшим размером зерна, полный выход трития из нее ниже, чем из марки O-30-H.

Внешний вид засыпки фрагментов неправильной формы показан на рисунке 3.38 а. Эти фрагменты получены путем дробления слитков из бериллия различных марок, имеющих различный размер зерен [123]. После дробления фрагменты помещаются в атритор, где они путем механической обработки в результате контакта друг о друга и с рабочими телами из материала с повышенной твердостью приобретают сглаженную, округлую форму, что необходимо для использования в качестве засыпки в бридерном blankets (для увеличения плотности засыпки) [124, 125]. Микроструктура фрагментов, изготовленных из марки бериллия с размером зерна 10-30 мкм (рисунок 3.38 б) свидетельствует о значительном повреждении поверхности фрагментов, которое возникло вследствие дробления исходных слитков. Наблюдаются трещины, исходящие из поверхностных слоев и распространяющиеся вглубь материала. Глубинные слои фрагментов находятся в лучшем состоянии,

однако и там иногда наблюдаются трещины. Насколько критично для рабочего процесса эксплуатации засыпки фрагментов, изготовленных методом дробления, в бридерном blankets с точки зрения сохранения их целостности – вопрос, требующий дополнительного исследования.

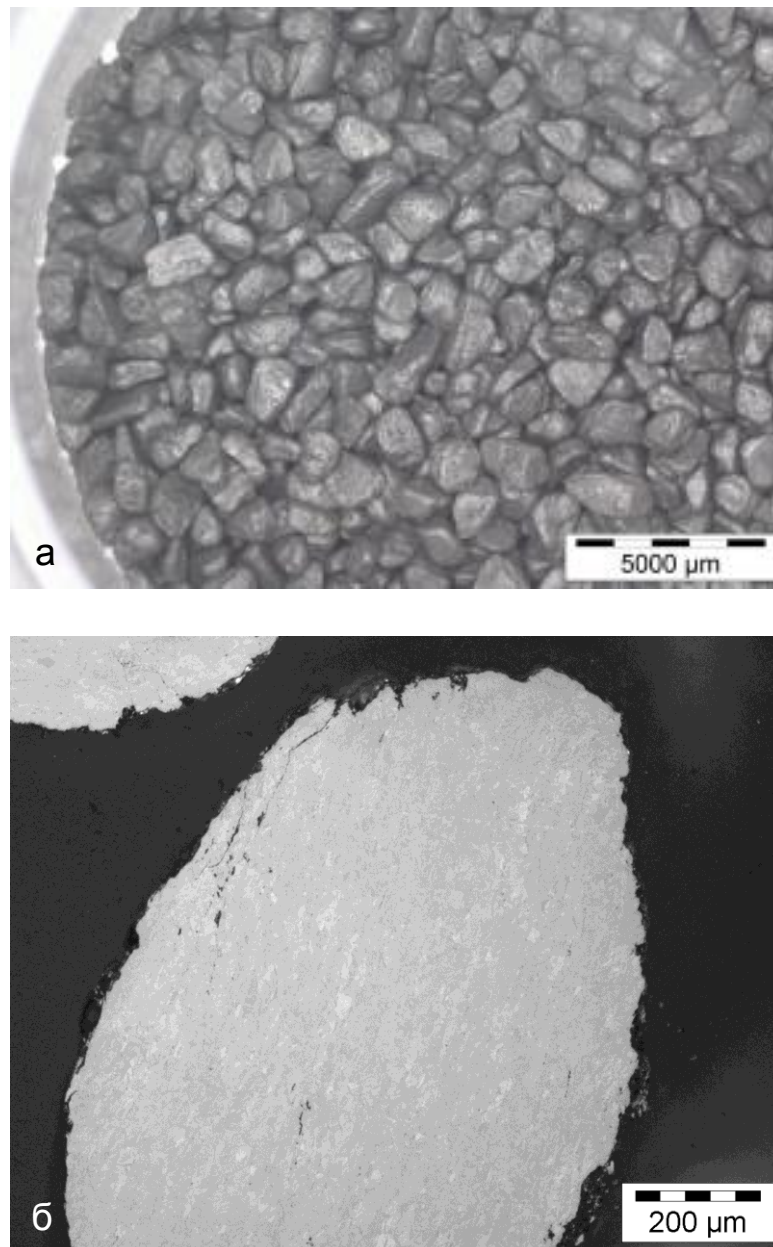


Рисунок 3.38 - Внешний вид (а) и микроструктура (б) фрагментов неправильной формы, изготовленных методом дробления из марки бериллия с размером зерна от 10 до 30 мкм

На рисунке 3.39 представлена температурная зависимость скорости выхода трития для бериллиевых фрагментов неправильной формы, изготовленных методом дробления.

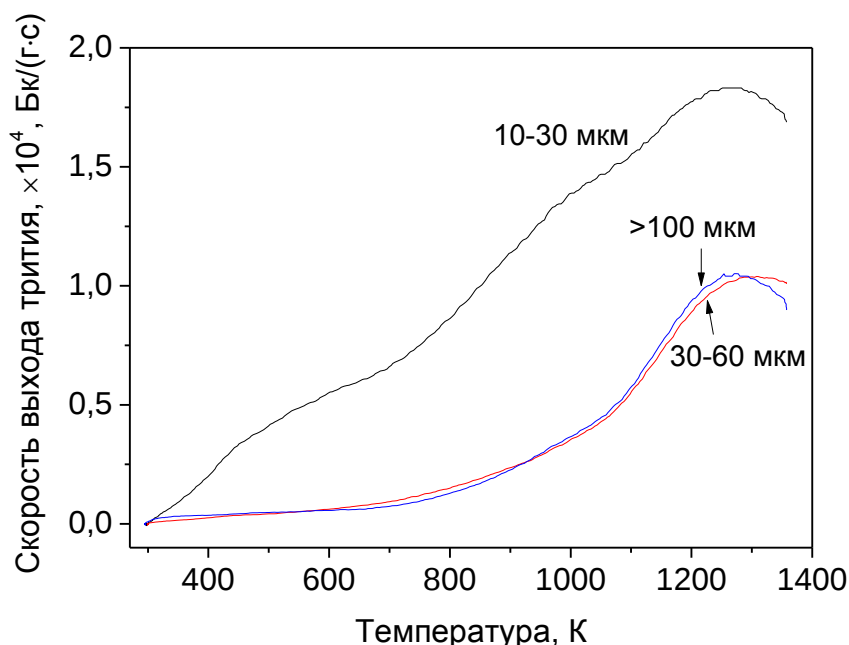


Рисунок 3.39 - Скорость выхода трития из фрагментов неправильной формы, изготовленных методом дробления, после насыщения газовой смесью трития и водорода в зависимости от температуры испытания.

Рядом с кривыми десорбции представлен размер зерна

Ясно видно, что выход трития со значительно более высокой скоростью происходит из фрагментов с наименьшим из трех исследованных марок размером зерна 10-30 мкм. Также для этой марки пик выхода трития расположен при сравнительно более низкой температуре (1267 К против 1280-1300 К, см. таблицу 3.1). Понятно также, что отсутствует различие в результатах для двух видов фрагментов с большим размером зерна. Из этого можно заключить, что для изготовления подобного рода фрагментов необходимо использовать в качестве исходного материала марку бериллия с размером зерна, не

превышающим 30 мкм. Этот вывод подтверждают результаты измерений полного выхода трития при термодесорбционных испытаниях (рисунок 3.40). Из диаграммы следует, что с увеличением размера зерна в фрагментах от 10 до 100 мкм и выше полный выход трития значительно снижается.

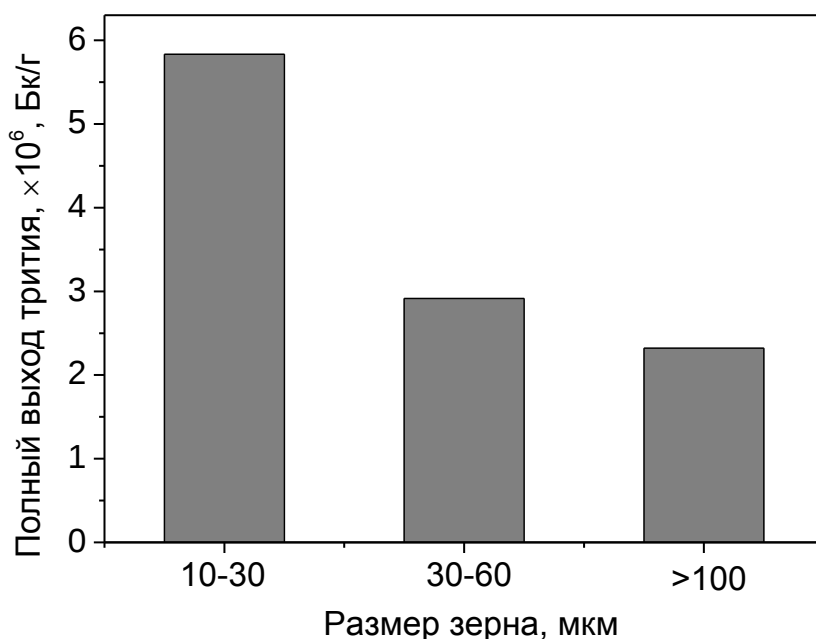


Рисунок 3.40 - Полный выход трития из фрагментов неправильной формы, изготовленных методом дробления, после насыщения газовой смесью трития и водорода

На рисунках 3.41 и 3.42 представлены, соответственно, скорость выхода и полный выход трития из минисфер диаметром 0,5, 1 и 2 мм. Из рисунков видно, что предпочтительнее выглядят минисферы с наименьшим диаметром 0,5 мм, из которых тритий выходит с наибольшей скоростью. Это, по-видимому, означает, что в минисферах Ø 0,5 мм тритий быстрее достигает наружной поверхности из-за сравнительно меньшего диаметра.

Варьируя рабочие параметры в процессе изготовления минисфер методом REM (скорость вращения электрода и длительность полета расплавленных капель бериллия в процессе солидификации) можно добиться формирования более пористой структуры, например, такой, как представлена на рисунке 3.43. В центре минисферы Ø 1 мм находится усадочная раковина, которая иногда образуется в процессе застывания капли расплавленного бериллия. По сечению минисфер расположены многочисленные поры, замер которых достигает величины 1-3 мкм.

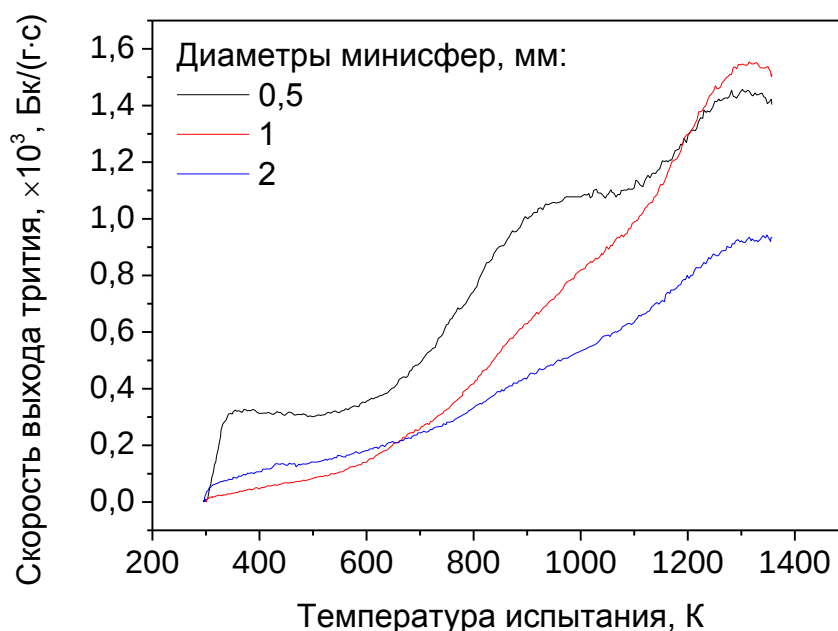


Рисунок 3.41 - Скорость выхода трития из бериллиевых минисфер диаметром 0,5, 1, 2 мм, изготовленных методом REM, в зависимости от температуры испытания

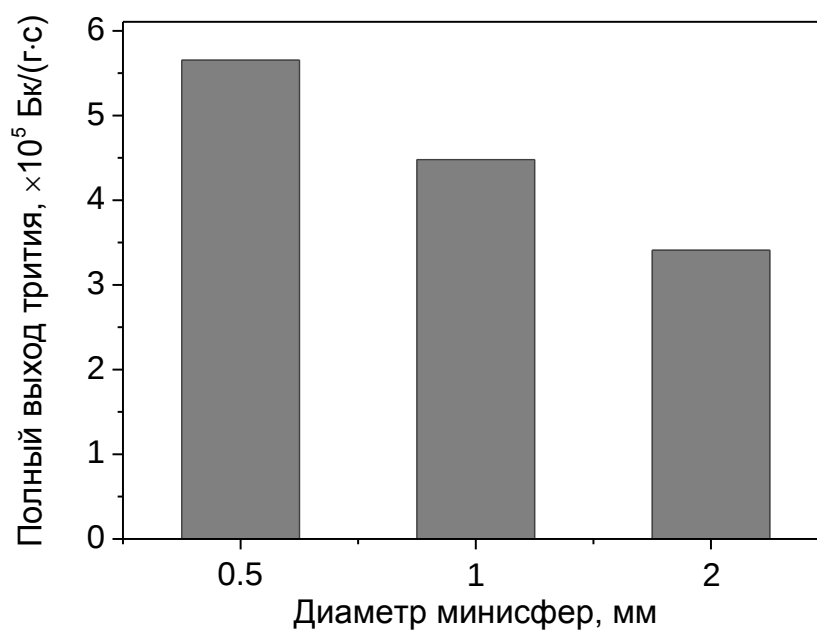


Рисунок 3.42 - Полный выход трития из бериллиевых минисфер диаметром 0,5, 1, 2 мм, изготовленных методом REM, после насыщения газовой смесью трития и водорода.

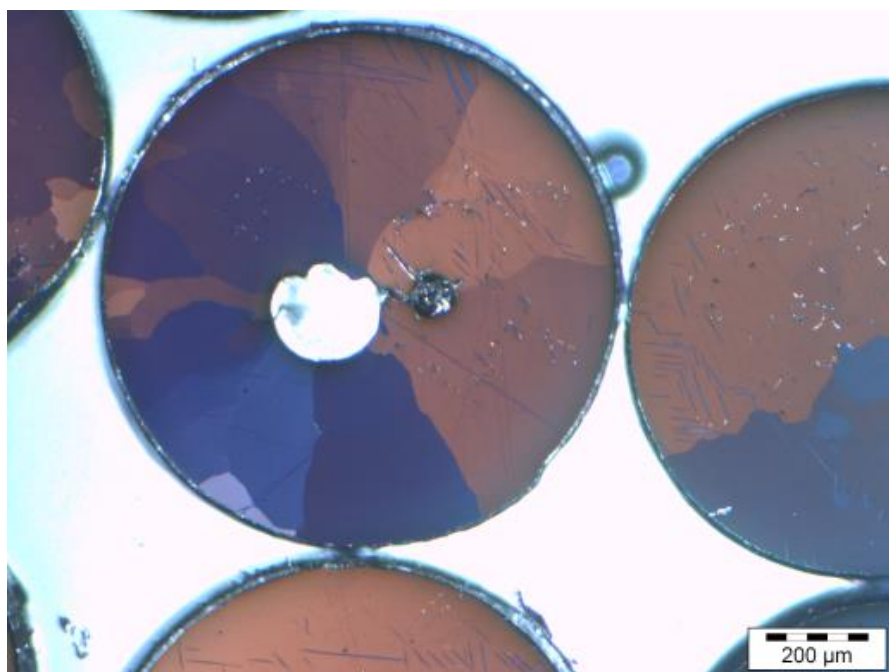


Рисунок 3.43 - Микроструктура бериллиевых минисфер Ø 1 мм с повышенной пористостью, изготовленных методом вращающегося электрода

Аналогичной структурой с высокой пористостью обладают бериллиевые минисферы, изготовленные методом FRM [65] (рисунок 3.44).

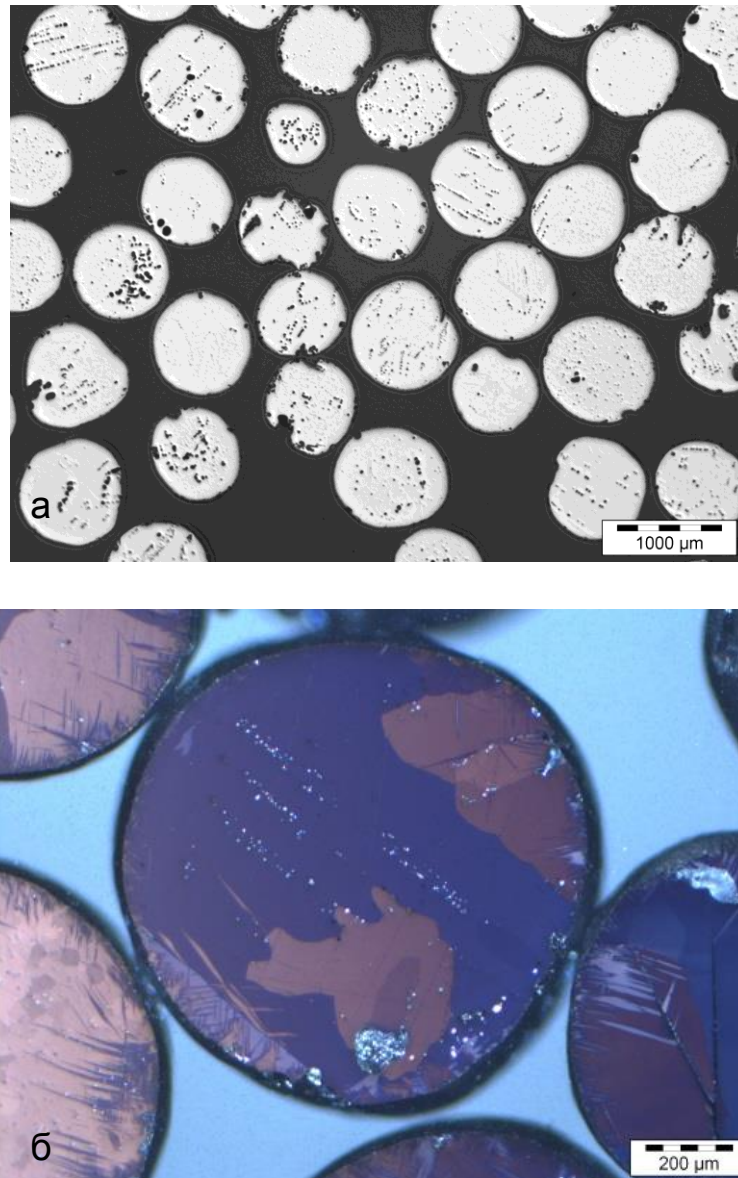


Рисунок 3.44 - Микроструктура минисфер $\varnothing$ 1 мм, изготовленных методом FRM, в обычном (а) и поляризованном (б) свете

Размер зерна в минисферах, изготовленных методом FRM, очень велик и сравним с размером зерна в минисферах, изготовленных методом REM (200-500 мкм). Поры в минисферах FRM часто организованы в

протяженные цепочки. Видны многочисленные двойники в приповерхностных слоях.

На рисунке 3.45 представлена температурная зависимость скорости выхода трития из бериллиевых минисфер $\varnothing$ 1 мм, изготовленных методами REM (с повышенной пористостью и без нее) и FRM. Как видно, минисферы с присутствием развитой пористости в структуре показывают более высокую скорость выхода трития.

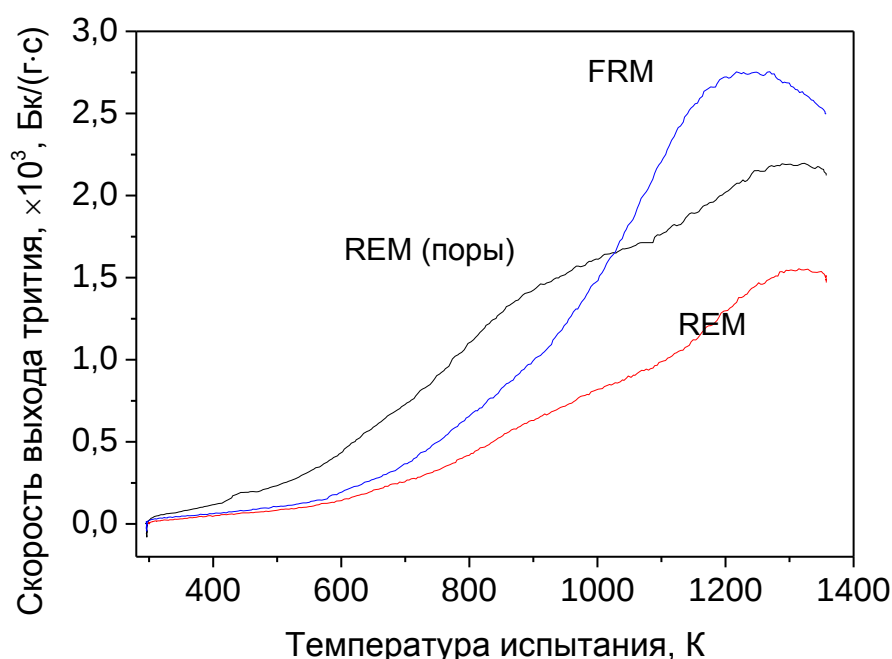


Рисунок 3.45 - Скорость выхода трития из бериллиевых минисфер $\varnothing$ 1 мм, изготовленных методами REM и FRM, в зависимости от температуры испытания

Данное заключение подтверждается результатами измерения полного выхода трития, представленными на рисунке 3.46. Видно, что наибольшим полным выходом трития обладают минисферы $\varnothing$ 1 мм, изготовленные методом FRM. Немного уступают им минисферы с развитой пористостью, изготовленные методом REM, которые, в свою

очередь, значительно превосходят минисферы REM без развитой пористости в структуре.

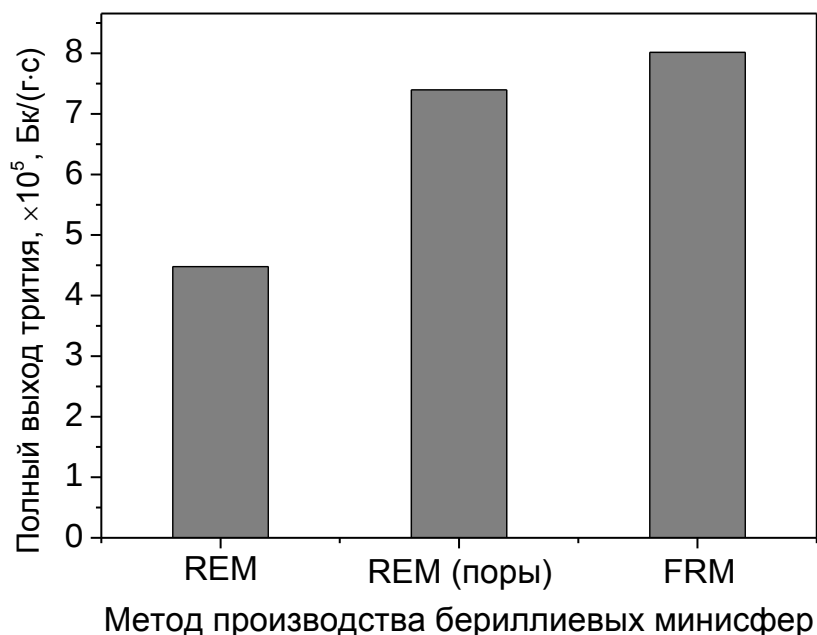


Рисунок 3.46 - Полный выход трития из бериллиевых минисфер диаметром 1 мм, изготовленных методами REM и FRM, после насыщения газовой смесью трития и водорода

Рассмотрим модель насыщения бериллиевых образцов тритием и последующего его ухода при термодесорбции (рисунок 3.47). Насыщение бериллиевого образца, например, минисферы происходит через ее наружную поверхность (рисунок 3.47 а). Очевидно, что подвижность трития на пути внутрь минисферы вдоль границ зерен, выходящих на поверхность, существенно выше, чем по телу прилегающих к поверхности зерен. Понятно, что тритий попадает в материал в ионизированном состоянии уже после диссоциации молекулы трития на поверхности. Таким образом, в первые минуты процесса насыщения образца тритий проникает вдоль границ через весь объем минисферы (или образца другой

геометрии) и потом начинает диффундировать от границ внутрь зерен. Внутри зерен происходит захват трития структурными ловушками, такими как газовакансионные субмикроскопические комплексы или мелкие газовые пузырьки. Предполагая, что внутри зерна бериллий имеет приблизительно одинаковую способность к образованию структурных ловушек для захвата трития, общее количество поглощенного трития будет напрямую зависеть от размера зерна: чем мельче зерно, тем большая длина границ зерен, соответственно, задействована большая площадь границ для начала диффузии вглубь зерен. В этом случае, то есть в образце с минимальным размером зерна итоговое содержание трития в минисфере будет наибольшим.

Обратная ситуация реализуется при термодесорбционном испытании. Здесь тритию, захваченному структурной ловушкой, предстоит обратный путь из глубины образца к поверхности. На этом пути рассмотрим две возможности (рисунок 3.47 б). Первая возможность – это путь напрямую к поверхности, игнорируя попадающиеся на пути границы (r_2 на рисунке 3.47 б). В этом случае ключевым параметром является $r_2 \sim D_{\text{образец}}/2$, где $D_{\text{образец}}$ – диаметр минисферы или другой характерный размер бериллиевого образца. Вторая возможность – достичь ближайшей границы, преодолев расстояние $r_1 \sim D_{\text{зерно}}/2$ ($D_{\text{зерно}}$ – средний размер зерна), а затем, двигаясь вдоль границ, выйти из образца. Таким образом, параметры r_1 и r_2 определяют способность образца к удержанию трития. Поэтому необходимо выяснить, какой из этих параметров (размер образца или размер зерна) более значим с точки зрения способности удержания трития конкретным образцом и маркой бериллия.

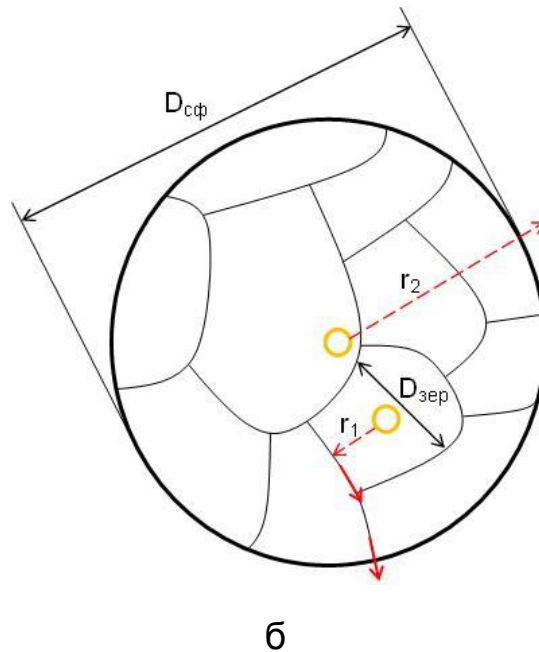
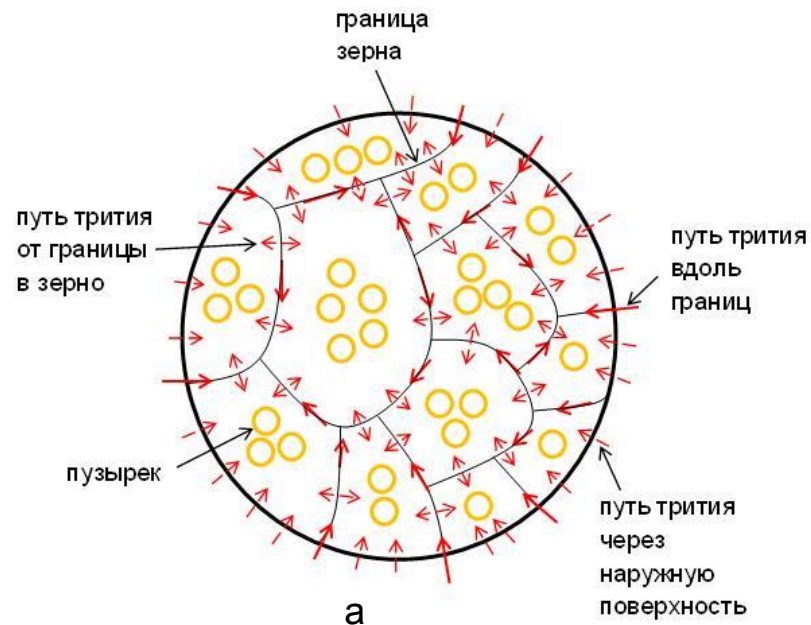


Рисунок 3.47 - Возможные пути трития в бериллиевую минисферу при насыщении газовой смесью трития и водорода (а) и из минисферы при термодесорбции (б)

Рассматривая представленные выше экспериментальные результаты по насыщению тритием различных образцов и марок бериллия, можно в целом заключить, что более важным является размер

зерна, хотя в случае минисфер различного диаметра, изготовленных методом REM, размер минисфер также важен. Положительная роль повышенной пористости в удержании трития заключается в том, что поры – это отсутствие материала, поэтому проникновение трития сквозь пористый материал очевидно происходит легче, чем сквозь сплошной, поскольку расстояние от поры до поры меньше, чем то же самое расстояние в материале без пор.

3.5. Заключение по главе 3

Проведенные экспериментальные исследования скорости выхода и полного выхода трития и гелия из облученного нейтронами бериллия выявили основные особенности и эффекты термодесорбции, что позволило развить модель газовыделения из облученных марок бериллия с различной технологией изготовления.

Испытания на термическую десорбцию при скорости нагрева 0,117 К/сек трития и гелия из бериллиевых минисфер диаметром 0,5 и 1 мм после нейтронного облучения при температурах 686-1006 К до флюенсов нейтронов $(5,7-9,2) \cdot 10^{21} \text{ см}^{-2}$ ($E > 1 \text{ МэВ}$) показывают, что в каждом испытании наблюдается только по одному пику выхода трития и гелия в температурной области 1210-1310 К, причем пик выхода трития всегда расположен при сравнительно более низких температурах относительно пика выхода гелия, то есть сдвинут на 30-70 К влево на температурной зависимости скорости выхода газов. Это вызвано сравнительно более высокой диффузионной подвижностью трития, который при одновременном выходе обоих газов из структурных ловушек быстрее достигает наружной поверхности испытываемого образца.

В бериллиевых минисферах, облученных при температурах 686-968 К, в процессе термодесорбционных испытаний до 1373 К в микроструктуре образуются объемно-связанные каналы открытые к наружной поверхности, вдоль которых происходит резкий выход трития и гелия. При температурах облучения 861 К и 968 К частичный выход трития из минисфер происходит уже в процессе облучения. Остаточное содержание трития в минисферах диаметром 1 мм составляет 44 % и 19 %, соответственно, от первоначального количества, накопленного при облучении.

Предварительное (до облучения) деформирование бериллиевых минисфер приводит к ускорению термической десорбции трития уже в процессе облучения. Это происходит за счет формирования дополнительных открытых каналов вдоль границ субзерен, формирующихся в процессе деформирования. В результате остаточное содержание трития в деформированных минисферах диаметром 1 мм, облученных при температуре 927 К, не превышает 6 %.

Построена модель термической десорбции трития и гелия из облученного бериллия. Путем специальной обработки кривых выхода трития из облученных бериллиевых минисфер, испытанных на термодесорбцию при двух скоростях нагрева 0,017 К/сек и 0,117 К/сек, рассчитана энергия активации десорбции трития из бериллия. Экспериментально полученное значение 2,7 эВ является энергетическим барьером, который необходимо преодолеть тритию в облученном бериллии, чтобы выйти из структурной ловушки (газо-вакансионный комплекс, пузырек или пора), преодолеть расстояние от ловушки до наружной поверхности и выйти из образца. Экспериментально полученная энергия активации десорбции трития примерно соответствует величине энергии (2,3 эВ), полученной из потенциальной диаграммы состояния трития в бериллии, построенной на основе литературных данных.

Предложен и испытан ступенчатый метод нагрева при проведении термодесорбционных испытаний бериллия, предварительно насыщенного газовой смесью водорода и трития. Данный метод позволяет рассчитать коэффициент диффузии трития в бериллии в температурной области 343-1373 К. В частности, для интервала 1173-1323 К температурная зависимость коэффициента диффузии трития в бериллиевых минисферах Ø 1 мм, изготовленных методом REM, выглядит следующим образом:

$$D = 2,13 \cdot 10^{-11} \exp (-0,33 \text{ эВ/кТ}).$$

На бериллиевых образцах различных марок и типов в процессе термодесорбционных испытаний после предварительного насыщения газовой смесью водорода и трития показана положительная роль границ зерен и исходной пористости в ускорении выхода трития из материала. Это связано с облегченной диффузией трития вдоль границ зерен и по полостям, каковыми являются поры.

Глава 4. Особенности распухания бериллия

4.1. Распухание после низкотемпературного облучения

Радиационное распухание – это явление, заключающееся в увеличении объема материала в процессе нейтронного облучения. Понятно, что распухание приводит к проблемам в работе реакторных установок, поскольку изменение размеров компонентов активной зоны может стать критичным и нарушить технологический процесс эксплуатации облучаемых изделий. Например, распухание бериллиевых блоков отражателя или замедлителя может привести к заклиниванию блока в реакторе из-за исчерпания компенсирующих зазоров между блоками и дистанционирующими деталями. Явление распухания различных металлов и сплавов известно достаточно давно (вероятно, с середины 50-х годов 20 века), в том числе на облученном бериллии [6, 7, 20, 126-129], однако до сегодняшнего дня точное понимание структурных механизмов, лежащих в основе этого явления отсутствует.

На рисунке 4.1 представлена зависимость распухания бериллия от флюенса нейтронов для температуры 343 К [20]. Распухание возрастает с увеличением флюенса нейтронов, но с различной скоростью в зависимости от величины флюенса. В области 1, до флюенса примерно $4 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$ распухание возрастает с максимальной скоростью и достигает максимальной величины 1,5 %. В области 2, до флюенса $10 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$ скорость увеличения распухания значительно ниже; здесь максимальное распухание составляет 1,8 %. В области 3, примерно до флюенса нейтронов $15 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$ скорость распухания опять возрастает до максимальной величины, максимальное распухание здесь 2,8 %. Впервые обнаруженная неравномерность скорости увеличения распухания с ростом

флюенса нейтронов для различных интервалов флюенсов нейтронов требует специального обсуждения.

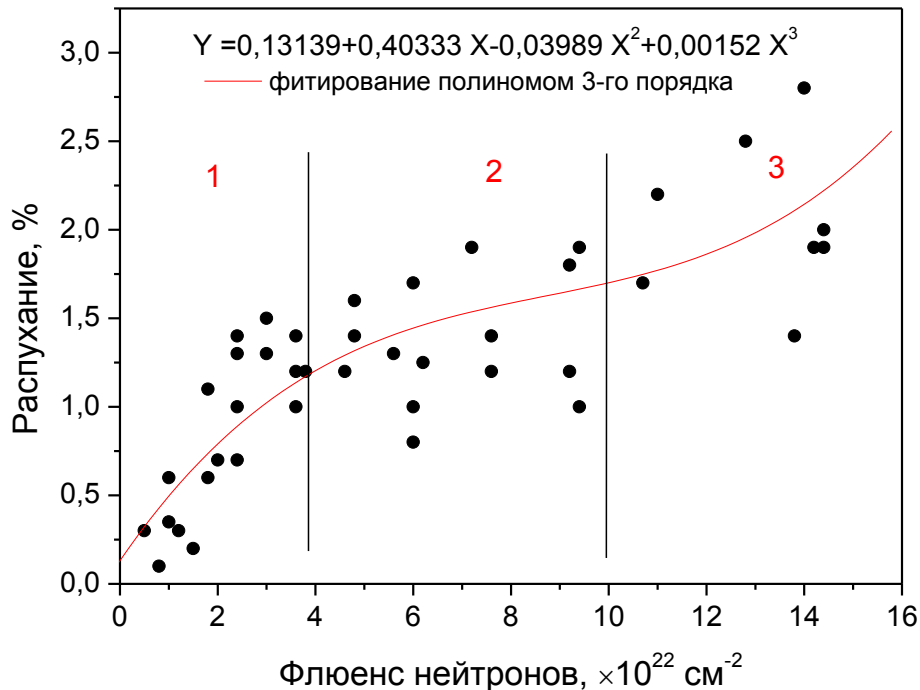


Рисунок 4.1 - Зависимость распухания бериллия, облученного при температуре 343 К, от флюенса нейтронов

Г.А. Серняев [6], температуры 333-343 К относит к низкотемпературному облучению, для которого он экспериментальным путем получил следующую зависимость распухания $\Delta V/V$ от флюенса нейтронов Φ :

$$\Delta V/V = 8,2 \cdot 10^{-25} \Phi \quad (4.1),$$

которая носит линейный характер. В таблице 4.1 представлены величины распухания, рассчитанные по соотношению (4.1) [6] и полученные в диссертации [20]. Из этой таблицы следует, что для высоких флюенсов нейтронов от $10 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$ ($E > 0,1 \text{ МэВ}$) и выше расчетное распухание

значительно превышает полученное в нашей работе. Кроме того, следует обратить внимание, что зависимость распухания от флюенса нейтронов с энергией $E \geq 0,85$ МэВ, приведенное на рисунке 33 в [6] (см. рисунок 4.2), фитирована линейной зависимостью. Однако можно заметить, что для флюенсов от $1,5 \cdot 10^{22}$ до $3 \cdot 10^{22}$ см⁻² ($E \geq 0,85$ МэВ) (что примерно соответствует области флюенсов $(3-6) \cdot 10^{22}$ см⁻² ($E > 0,1$ МэВ), поскольку последние превышают первые примерно в два раза) линейное фитирование некорректно, поскольку наблюдается явное отклонение от линейности, свидетельствующее о замедлении скорости увеличения распухания. После флюенса $6 \cdot 10^{22}$ см⁻² ($E > 0,1$ МэВ) опять возобновляется высокая скорость роста распухания. Качественно это наблюдение совпадает с полученной в настоящей работе дозой зависимостью распухания с ее разбиением на три области флюенсов нейтронов, различающихся различной скоростью роста распухания. Различие в граничных флюенсах объясняется большим разбросом результатов измерения распухания, приведенных в диссертации (что собственно всегда бывает при измерениях методом гидростатического взвешивания), а также некоторым недостатком экспериментальных точек в работе Г.А. Серняева.

Таблица 4.1 - Сравнение распухания при низкотемпературном облучении бериллия в диссертации [20] и монографии Г.А. Серняева [6]

Флюенс нейтронов Φ^* , $\times 10^{22}$ см ⁻² ($E > 0,1$ МэВ)	Флюенс нейтронов Φ , $\times 10^{22}$ см ⁻² ($E \geq 0,85$ МэВ)	Распухание $\Delta V/V$, % [20]	Распухание $\Delta V/V^\#$, % [6]
4	2	1,5	1,64
10	5	1,8	4,1
15	7,5	2,8	6,15

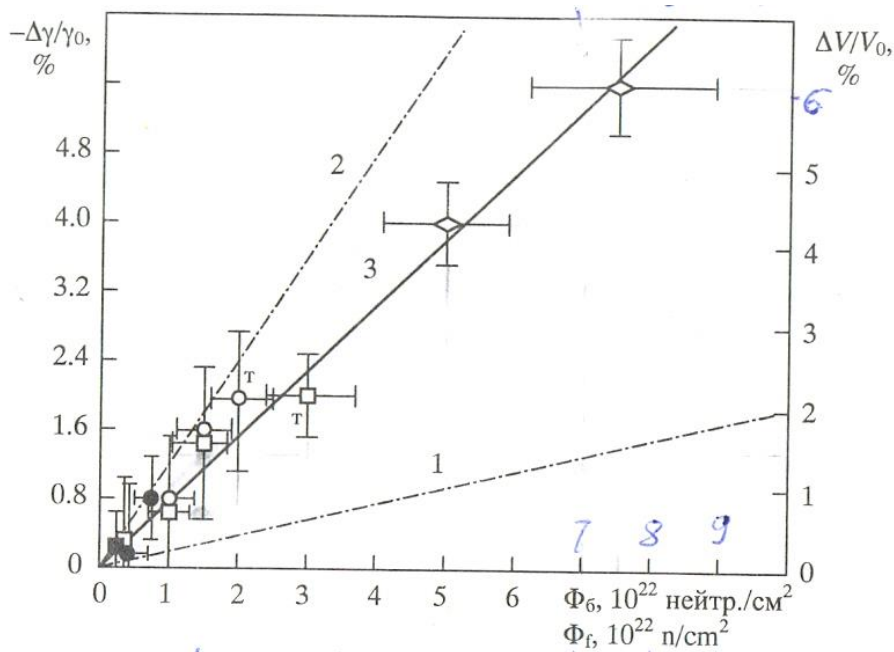


Рисунок 4.2 - Зависимость распухания бериллия, облученного при температуре 333 К, от флюенса нейтронов с энергией $E \geq 0,85$ МэВ. Рисунок является копией рис. 33 из монографии Г.А.Серняева [6]

В работе [6] распухание бериллия при низкотемпературном облучении связывается с накоплением трансмутированного из бериллия гелия (см. раздел 2.1.1), который может занимать освободившиеся узлы кристаллической решетки. Поскольку из одного атома бериллия образуется примерно 2,2 атома гелия, происходит соответствующее пропорциональное увеличение объема за счет появления в решетке дополнительного атома гелия. Это так называемое «твердое» распухание бериллия. Однако в настоящей работе экспериментально обнаружено отклонение от пропорциональности накопления гелия в облучаемом бериллии (см. рисунок 2.1), начинающееся примерно с флюенса нейтронов $6 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$. Этому отклонению и соответствует замедление роста распухания бериллия, начинающееся при достижении флюенсов $(4-6) \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$ (см. рисунок 4.1). В чем же причина сначала замедления, а

затем вновь возрастания роста распухания на шкале нейтронных флюенсов?

Г.А. Серняев в [6, 130, 131] сообщает об обнаружении микротрещин в бериллии, облученном до флюенсов $(4-6) \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$ ($E > 0,1 \text{ МэВ}$). Эти трещины образуются самопроизвольно, то есть безо всякого внешнего нагружения. Налицо как бы удивительное совпадение: при достижении близкого уровня флюенсов из области $(4-6) \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$ для нейтронов с энергией $E > 0,1 \text{ МэВ}$, во первых, замедляется рост распухания, во-вторых, начинается отклонение от пропорциональности увеличения содержания гелия в бериллии, в-третьих, начинают образовываться в структуре многочисленные межзеренные и внутризеренные (по базисным плоскостям) микротрещины. Логичным представляется увязать между собой эти три эффекта, в частности, гелий может начать уходить из материала через развивающуюся сеть микротрещин, в результате чего начинает замедляться рост распухания. С дальнейшим увеличением флюенса нейтронов, начиная примерно с флюенса $10 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$, значительный рост распухания возобновляется за счет начала лавинообразного распространения зернограницных трещин (причиной чего служит радиационный рост и анизотропное распухание отдельных зерен, приводящее к ослаблению границ, см. ниже раздел 4.3). То есть при максимальных флюенсах нейтронов влияние продолжающегося накапливаться гелия на увеличении распухания бериллия проявляется опосредованно: через увеличение анизотропного распухания зерен, которое инициирует образование, раскрытие и распространение трещин по границам зерен, что и приводит к увеличению объема материала. Необходимо также отметить, что наблюдающееся значительное различие абсолютных величин распухания бериллия при высоких флюенсах нейтронов в [6] и настоящей работе объясняется значительным прогрессом в развитии технологии производства бериллия в 60-х и 90-х

годах двадцатого столетия. Несмотря на то, что технология производства и в прошлом, и даже в настоящее время основана на методах порошковой металлургии, качество самого бериллиевого порошка и методика его компактования существенно улучшились. Это отражается в более высокой чистоте конечного продукта, в частности, меньшем содержании хрупких частиц окиси бериллия BeO , и, соответственно, большей прочности границ зерен. Поэтому, несмотря на то, что эффекты облучения те же (накопление гелия, анизотропное распухания зерен, зернограничное растрескивание), итоговое распухание старых марок за счет лавинообразного распространения по объему материала сети зернограничных трещин значительно выше, чем новых марок, поскольку границы в них существенно слабее и поэтому менее способны сопротивляться распространению трещин.

Увеличение температуры облучения до 473 К не изменяет качественно характера зависимости распухания бериллия от флюенса нейтронов (рисунок 4.3). Явным образом выделяются три области флюенсов, где увеличение распухания происходит с различной скоростью, что наблюдалось при более низкой температуре облучения 343 К (см. рисунок 4.1). Отличие между температурами облучения лишь в несколько более высоком распухании бериллия, облученном при сравнительно более высокой температуре (для областей 2 и 3). В частности, в области 2 максимальное распухание здесь 2,2 % (против 1,8 % при 343 К), в области 3 - 3,2 % (против 2,8 % при 343 К). Различие не столь велико, если принять во внимание существенное различие в характере микроструктуры, формирующейся в бериллии, при этих двух температурах облучения. Напомним, что в бериллии, облученном при более низкой температуре 343 К, практически отсутствуют газовые пузырьки (см. рисунок 2.4), а при 473 К мельчайшие газовые пузырьки уже заполняют весь объем зерна (см. рисунок 2.5).

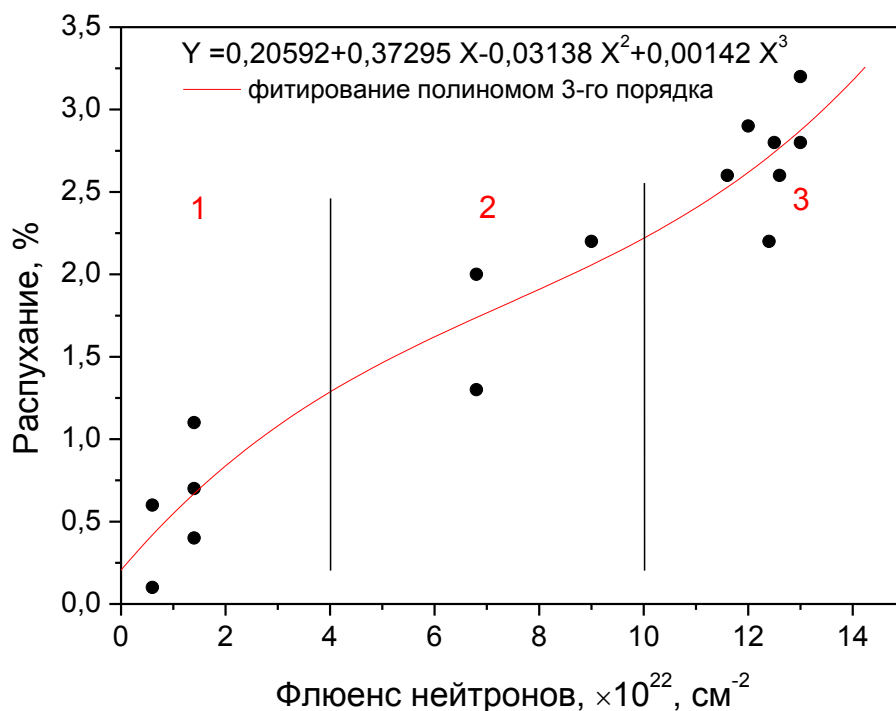


Рисунок 4.3 - Зависимость распухания бериллия, облученного при температуре 473 К, от флюенса нейтронов

Это означает, что увеличение температуры облучения с 343 до 473 К приводит к существенному перераспределению гелия в структуре за счет увеличения его диффузионной подвижности. Тем не менее, массовое образование гелиевых пузырьков при температуре 473 К не снимает анизотропию распухания отдельных зерен и сохраняет трехзональность дозной зависимости распухания бериллия, а именно присутствие области возобновления ускоренного роста распухания при высоких флюенсах нейтронов. Это может быть связано с анизотропной конденсацией гелиевых атомов на различных кристаллографических плоскостях (базисной и призматических) [132, 133] по аналогии с обнаруженной различной природой дислокационных петель в бериллии, облученном при температуре 343 К (см. рисунок 2.2). Гелий при температуре 473 К предпочтительнее конденсируется в призматических плоскостях, где после

облучения при 343 К образовывались междоузельные дислокационные петли. Таким путем может сохраняться анизотропия набухания отдельных зерен, но теперь уже не за счет образования различных типов дислокационных петель на различных кристаллографических плоскостях, а за счет анизотропии конденсации гелия на этих плоскостях.

Набухание бериллия, облученного при температуре 673 К, представлено на рисунке 4.4. Особенность и отличие этой дозовой зависимости набухания от представленных выше (для сравнительно более низких температур облучения) в том, что здесь получены результаты только для очень высоких флюенсов нейтронов $(10-16) \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$, и здесь соблюдается линейный закон роста набухания с увеличением флюенса нейтронов. Максимальное набухание здесь составляет 5 %, что значительно превышает величины набухания бериллия при сравнительно более низких температурах облучения (343 К и 473 К). Это связано с образованием в структуре бериллия гелиевых пузырьков и пор значительно больших размеров и плотности (см. рисунок 2.11).

Представляется полезным сравнить набухание бериллия для различных температур облучения, рассмотренных выше. На рисунке 4.5 представлена такая зависимость набухания, однако лишь для максимальных нейтронных флюенсов, накопленных на образцах в рамках данной работы, поскольку результаты по малым флюенсам для максимальной температуры облучения отсутствуют.

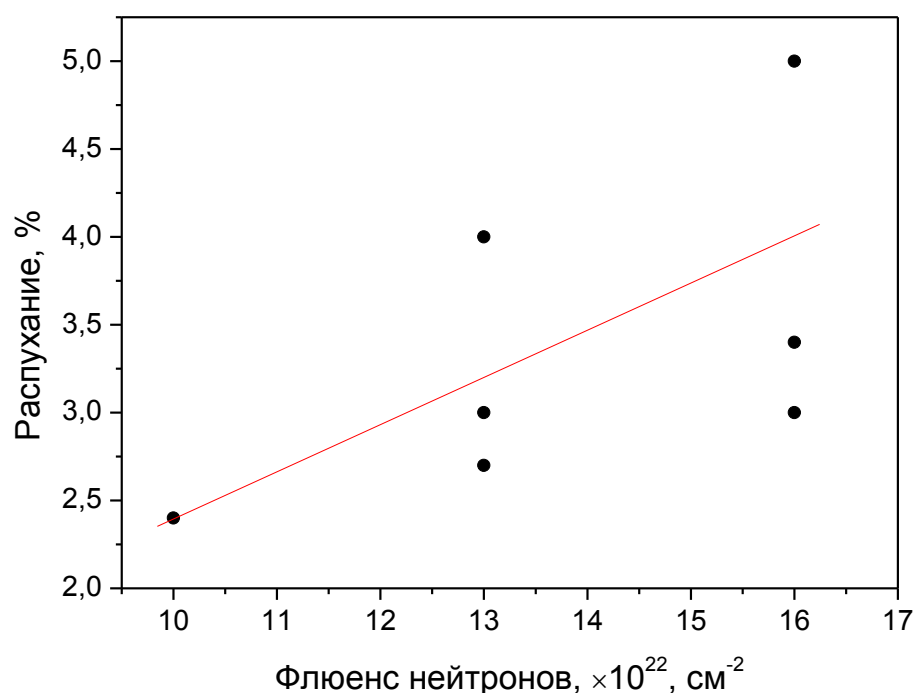


Рисунок 4.4 - Зависимость распухания бериллия, облученного при температуре 673 К, от флюенса нейтронов

Из графика видно, что распухание бериллия возрастает примерно по линейной зависимости с увеличением температуры облучения от 343 до 673 К. Необходимо отметить, что структурные механизмы, приводящие к распуханию бериллия при минимальной и максимальной температурах облучения здесь различны: при 343 К за распухание, в основном, отвечает раскрытие трещин по границам, при 673 К – объемное образование газовых пузырьков и пор [134-136]. Промежуточная температура 473 К, вероятно, как раз и занимает промежуточное положение, когда раскрытие зернограницных трещин соседствует с массовым образованием газовых пузырьков в теле зерна.

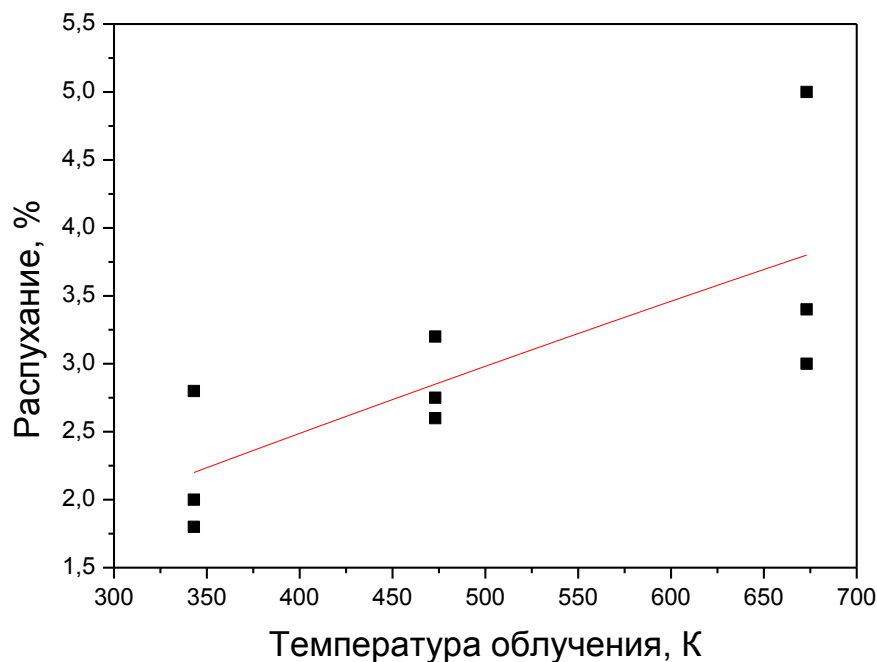


Рисунок 4.5 - Зависимость распухания бериллия от температуры облучения в области 343-673 К для флюенсов нейтронов $(10-16) \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$

На рисунке 4.6 представлена зависимость распухания от температуры облучения бериллия, облученного до низких флюенсов нейтронов, не превышающих $2 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$, по результатам работ [6, 137]. До температур 800-850 К распухание бериллия не превышает 2 %. Дальнейшее увеличение температуры облучения приводит к резкому росту распухания, которое в области 900-1000 К достигает 18 %. Здесь же нанесены точки величин распухания, полученные в диссертации [20, 56]. Как видно, данные точки удовлетворительно ложатся на кривую распухания, построенную по литературным данным. Более подробно представленная температурная зависимость будет рассмотрена ниже в разделе 4.4.

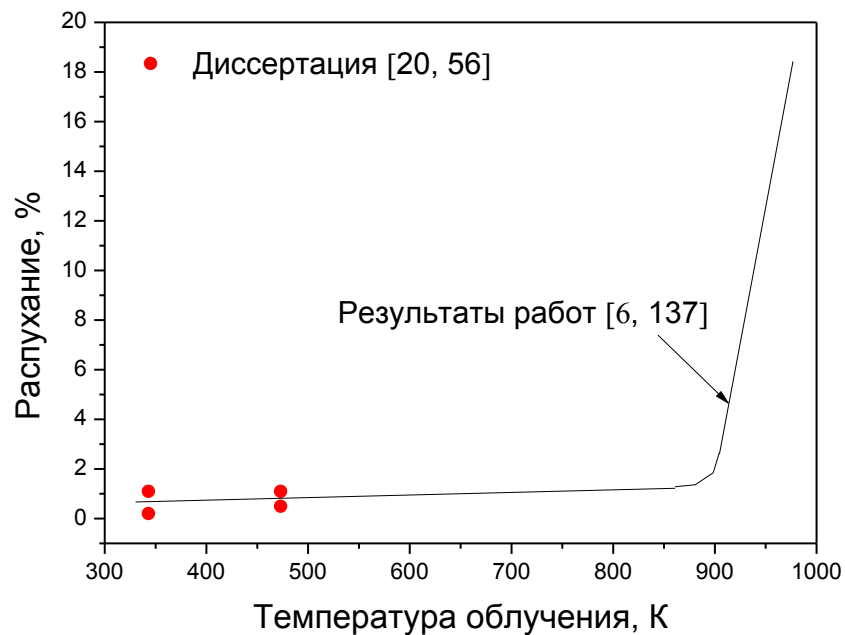


Рисунок 4.6 - Зависимость распухания бериллия от температуры облучения в области температур 343-1073 К и флюенсов нейтронов до $2 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$

4.2. Влияние высокотемпературного отжига на распухание после низкотемпературного облучения

Одним из способов исследования и моделирования распухания и изменения других свойств бериллия при высоких температурах является использование высокотемпературных отжигов бериллия, облученного при низкой температуре (поскольку низкотемпературное облучение образцов бериллия и других металлов сравнительно проще организовать технически). Влияние высокотемпературного отжига на распухание бериллия, облученного при температуре 343 К в реакторе СМ, представлено на рисунке 4.7 [18].

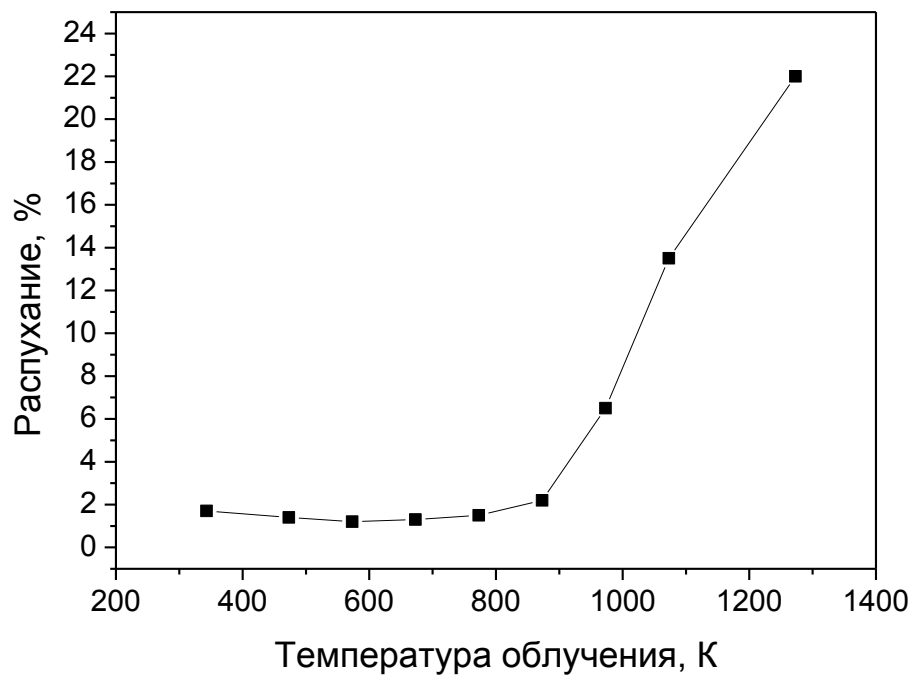


Рисунок 4.7 - Зависимость распухания от температуры одночасового отжига бериллия, облученного при температуре 343 К до флюенса нейтронов $5,7 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$

Как следует из рисунка, до температур отжига 800-900 К распухание бериллия находится в районе 2 %. Дальнейшее увеличение температуры отжига ведет к резкому возрастанию распухания 800-900 К, достигающего 22 % при максимальной температуре отжига 1273 К. Полученные результаты вполне соответствуют литературным данным по распуханию облученного при низкой температуре бериллия и потом отожденного при высокой температуре [138, 139].

Очевидно, что эта зависимость очень похожа на зависимость распухания от температуры облучения, представленная на рисунке 4.6. В частности, практически при одних температурах (800-900 К) начинается резкое увеличение распухания. Несколько более высокое распухание при низких температурах облучения и низких и высоких температурах отжига

объясняется сравнительно более высоким нейтронным флюенсом и, соответственно, большим накоплением гелия в отожженных после низкотемпературного облучения образцах бериллия (по сравнению с высокотемпературным облучением). При этом необходимо отметить, что эти две ситуации достаточно схожи, несмотря на принципиальное различие в длительности высокотемпературных отжига и облучения: если отжиг проводился в течение одного часа, то длительность облучения, например, до флюенса $2 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$ составляла примерно один год. Из этого можно заключить, что температура как облучения, так и отжига является гораздо более значимым фактором, влияющим на распухание бериллия, чем длительность этих видов испытаний. С точки зрения эволюции микроструктуры, начиная с температуры отжига 750 К, в бериллии существенно возрастает диффузионная подвижность точечных дефектов, в том числе, гелиевых атомов. В результате атомы гелия получают возможность перемещаться в решетке на значительные расстояния, сопоставимые с размером зерна. В результате происходит коалесценция и значительный рост газовых пузырьков (см. рисунок 2.9) за счет потока вакансий от внешней поверхности образца и границ зерен. Итоговый высокий уровень распухания после отжига при температурах выше 800-900 К обеспечивается как зернограничными пузырьками, так и внутризеренными, имеющими размеры, часто превышающие десятки и даже сотни нанометров.

На рисунке 4.8 представлена микроструктура бериллия, облученного в реакторе BR2 при температуре 323 К в течение 15 лет до флюенса нейтронов $4,67 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$ ($E > 1 \text{ МэВ}$) и накопления гелия 2,2 ат.% с последующими высокотемпературными отжигами [90].

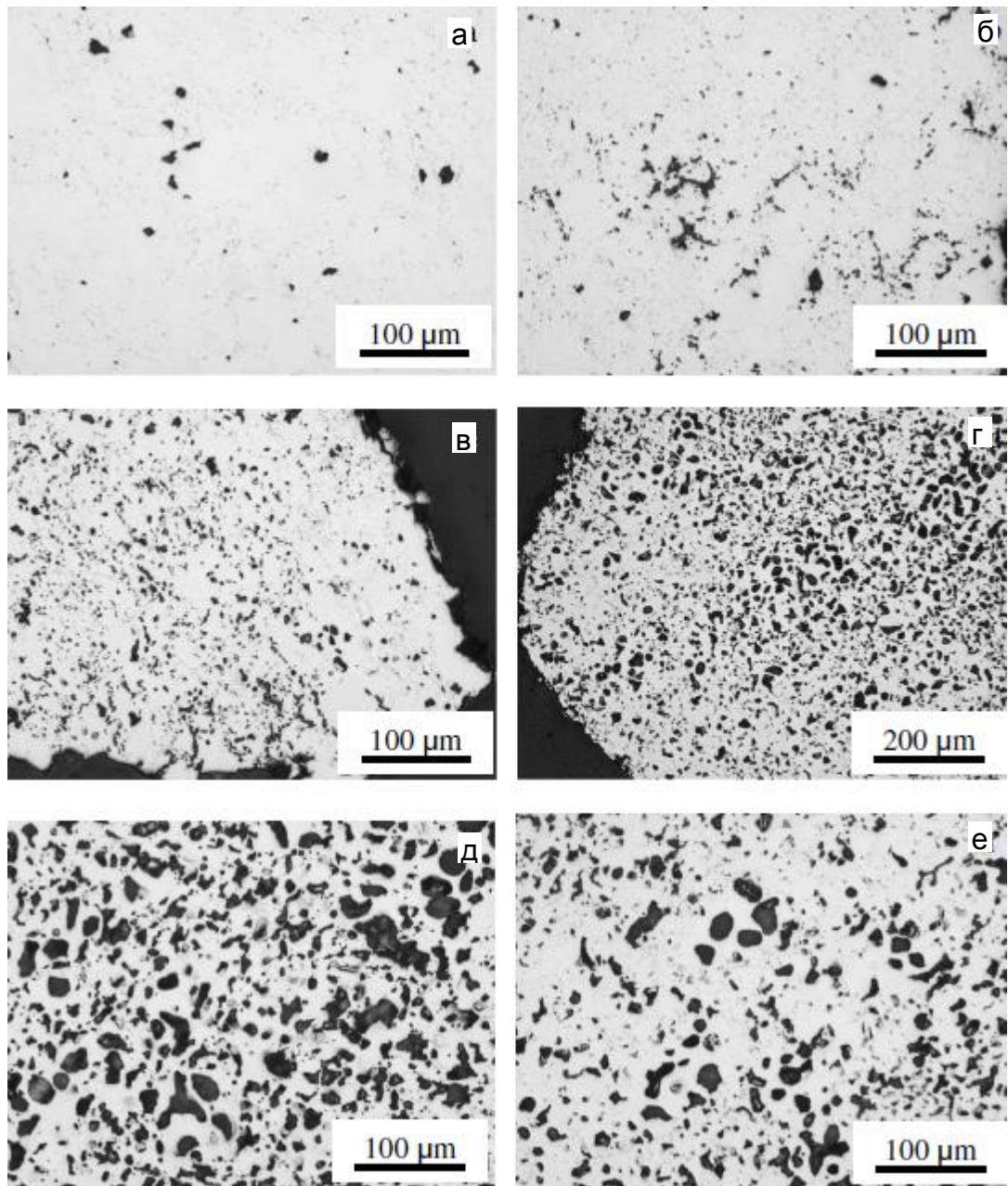


Рисунок 4.8 - Металлография бериллия, облученного в реакторе BR2 при температуре 323 К до флюенса нейтронов $4,67 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$ ($E > 1 \text{ МэВ}$):

а) после облучения; б) облучение с последующим отжигом при 1123 К в течение 0,5 ч, у поверхности образца; в) облучение+отжиг 1123 К, 10 ч, в глубине образца и у поверхности; г) облучение+отжиг 1273 К, 10 ч, в глубине образца и у поверхности; д) облучение+отжиг 1273 К, 10 ч, в глубине образца; е) облучение+отжиг 1273 К, 10 ч, у поверхности образца

В процессе исследований бериллия, облученного в реакторе BR2, был обнаружен эффект различной скорости образования гелиевых пор или пузырьков в областях у поверхности отжигаемых образцов и в их глубине (например, в центре образца). Например, в состоянии после облучения (рисунок 4,8 а) пор в структуре мало, но последующий отжиг при температуре 1123 К в течение 0,5 часа (рисунок 4.8 б) приводит к значительному увеличению их количества, но лишь у поверхности образца. Увеличение длительности отжига до 10 часов при той же температуре 1123 К (рисунок 4.8 в) ведет к еще более значительному увеличению количества пор, но теперь уже ясно видно, что в глубине образца пор значительно больше, чем вблизи поверхности. То есть увеличение длительности отжига при той же температуре 1123 К приводит к смене тенденции ускоренного накопления пор близ поверхности на ускоренное накопление в глубине образца. Этот эффект может быть объяснен влиянием поверхности образца, заключающемся в ускоренной диффузии гелия к поверхности в потоке встречных вакансий (обратный эффект Киркендалла [139]). То есть поток вакансий с внешней поверхности достигает центральных областей образца лишь после длительности отжига 10 часов при температуре 1123 К. Увеличение температуры отжига до 1273 К приводит к общему значительному повышению размера и плотности газонаполненных пор в глубине образца (рисунок 4.8 г). На снимке видна ясная разница в количестве пор в глубине образца (рисунок 4.8 д) и вблизи поверхности (рисунок 4.8 е).

Теория распухания для реакторных материалов была предложена в работе [140], для бериллия развита в [141, 142]. Из теории следует, что параметры гелиевых пор определяют распухание бериллия. Как правило, для измерения распухания облученных материалов используют методы измерения геометрических размеров образцов до- и после облучения для последующего расчета увеличения их объема или гидростатического

взвешивания для измерения уменьшения плотности, что затем легко пересчитывается на увеличение объема. Однако эти измерения дают усредненную величину распухания на весь объем исследуемого образца.

Как следует из рисунка 4.8, количество и плотность газовых пор, а следовательно и распухание различных областей бериллиевого образца, в частности, у поверхности и в глубине может существенно различаться. Для обработки металлографических снимков был использован метод, изложенный в [143], который использует понятие диаметр Ферета. Метод позволяет восстановить истинный диаметр пор, используя диаметр пор видимый на сечении. Кроме того, метод позволяет перейти от плоскостного распределения пор (2D) к объемному (3D), то есть рассчитать объемную плотность пор. В таблице 4.2 представлено расчетное распухание бериллия, облученного в реакторе BR2, и затем отожженного при высоких температурах. Из таблицы следует, что распухание отожженного бериллия может достигать значительных величин порядка десятков процентов как вблизи поверхности образца (~20 % после отжига при 1123 К в течение 1 ч), так и в его глубине (при более высоких температурах и длительностях отжига). В частности, максимальное распухание 193,9 % зафиксировано при максимальных параметрах отжига (1273 К, 10 ч), достигнутых в работе. При этом распухание в поверхностных слоях составляет только 23,3 %. Необходимо отметить, что в литературе информация о таком высоком распухании бериллия и других металлов отсутствует. Различное распухание приповерхностных и глубинных областей бериллиевых образцов объясняется влиянием на распухание потока вакансий от наружной поверхности вглубь образца. В целом, можно сказать, что с увеличением температуры и длительности отжига вакансии проникают глубже в образец, где стабилизируются гелием с образованием газовых пор. При этом при максимальных температурах и длительностях отжига из

приповерхностных слоев гелий уходит из материала по встречному потоку вакансий (обратный эффект Киркендалла). Поэтому при максимальных параметрах отжига в глубине набухание значительно выше, чем близ поверхности, откуда весь гелий уже ушел наружу.

Таблица 4.2 - Расчетное набухание бериллия, облученного в реакторе BR2 при температуре 323 К до флюенса нейтронов $4,67 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$ ($E > 1$ МэВ), и послерадиационных отжигов

Характеристика образца	Распухание, %	
	в глубине	у поверхности
после облучения	2,2	2,2
обл. + отж. 1123 К, 0,5 ч	2,8	8,9
обл. + отж. 1123 К, 1 ч	2,1	20,0
обл. + отж. 1123 К, 5 ч	8,8	11,0
обл. + отж. 1123 К, 10 ч	52,0	12,2
обл. + отж. 1273 К, 0,5 ч	36,3	4,6
обл. + отж. 1273 К, 1 ч	71,2	6,6
обл. + отж. 1273 К, 5 ч	77,3	21,2
обл. + отж. 1273 К, 10 ч	193,9	23,3

Используя границы областей отожденных образцов, сделана попытка оценить величину коэффициента гелия в бериллии при температурах отжига 1123 К и 1273 К. Для этого использовали известное соотношение [144]:

$$D_{\text{He}} = L^2/t \quad (4.2),$$

где L – длина диффузионного пути от внешней поверхности к линии границы, t – время отжига.

Результаты расчета со значениями коэффициента самодиффузии бериллия [7, 145] сведены в таблицу 4.3. Необходимо отметить, что выполненные расчеты весьма приблизительны, они лишь дают возможность сравнения коэффициентов диффузии гелия и вакансий (поскольку коэффициент самодиффузии является коэффициентом диффузии вакансий). Видно, что с увеличением температуры и длительности отжига (для температуры 1123 К, начиная с 5 часов) коэффициент самодиффузии систематически выше коэффициента диффузии гелия в бериллии. Это логично и коррелирует с результатами металлографических исследований, где переход к сравнительно большому порообразованию в глубине образца происходит, как раз начиная с отжига при 1123 К в течение 10 ч (см. рисунок 4.8 в). Полученные значения коэффициента диффузии гелия в бериллии хорошо коррелируют с имеющимися литературными данными [146-149].

Таблица 4.3 - Расчетные значения коэффициента диффузии гелия в бериллии в зависимости от параметров послерадиационного отжига

Параметры отжига	$D_{\text{He}}, \times 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$	Коэффициент самодиффузии бериллия, $\times 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$
1123 К, 0,5 ч	15	1,3
1123 К, 1 ч	5,3	
1123 К, 5 ч	1,1	
1123 К, 10 ч	0,18	
1273 К, 0,5 ч	4,7	9,9
1273 К, 1 ч	4,2	
1273 К, 5 ч	2,6	
1273 К, 10 ч	3,6	

4.3. Анизотропия распухания и радиационный рост бериллия

Для исследования возможной анизотропии распухания бериллия исследовали цилиндрические образцы (см. рис. 1.1 б), вырезанные вдоль и поперек оси из бериллия, изготовленного методом горячего выдавливания [19, 20, 150]. В процессе горячего выдавливания формируется анизотропная кристаллическая текстура в виде вытянутых вдоль оси выдавливания зерен (см. рис. 2.18 а, б). При этом в деформированном зерне кристаллографические ячейки переориентируются таким образом, что базисные плоскости (0001) выстраиваются преимущественно параллельно оси выдавливания, а ось «с» и призматические плоскости, соответственно, - перпендикулярно ей. Априори это может приводить к анизотропному изменению размеров образцов, вырезанных вдоль и поперек оси после облучения, причиной чего может быть различное распухание бериллия в разных кристаллографических направлениях. Для выяснения этого возможного эффекта был организован и проведен так называемый «сквозной эксперимент», который заключался в измерении диаметра и высоты одних и тех же цилиндрических образцов до и после облучения и последующем сравнении результатов измерений между собой [52]. «Сквозной эксперимент» существенно повышает точность измерений, поскольку исключает обычно используемое в послерадиационных исследованиях облученных образцов усреднение результатов по всем образцам одного вида, облученных при одних параметрах (для повышения статистической значимости измерений). Для реализации «сквозного эксперимента» необходимо было промаркировать каждый образец собственной маркировкой, чтобы не перепутать образцы при дистанционных манипуляциях с ними в условиях защитных камер.

Результаты измерений геометрических размеров облученных бериллиевых образцов представлены на рисунке 4.9. Из рисунка следует, что, как для температуры облучения 343 К (рисунок 4.9 а, б), так и 473 К (рисунок 4.9 в, г), относительное изменение диаметра (рис. 4.9 а, в) сравнительно выше для образцов, вырезанных вдоль оси, а относительное изменение высоты (рисунок 4.9 б, г) – сравнительно выше для образцов поперек оси, то есть наблюдается обратная ситуация. Это результат означает, что изменения диаметра и высоты облученных бериллиевых образцов, вырезанных в различных ориентациях, относительно оси выдавливания, взаимосвязаны. В частности, относительное изменение диаметра образцов вдоль оси и высоты образцов поперек оси синхронно выше, из чего следует, что элементарная ячейка ГПУ бериллия увеличивается в направлении параметра «с» в большей степени, чем – в базисной плоскости (0001). Проведя аналогии с поведением циркония под облучением [53, 54, 151-153] и принимая во внимание, что цирконий также имеет анизотропную решетку ГПУ, можно предположить, что в бериллии так же, как и в цирконии, в данном случае наблюдается явление радиационного роста. В пользу этого предположения свидетельствует факт образования в бериллии (см. таблицу 2.1, рисунок 2.2) дислокационных петель вакансионного типа в базисной плоскости, междоузельных петель – в призматических плоскостях, что наблюдалось и в цирконии [53, 54, 152]. Собственно, формирование в цирконии под облучением дислокационных петель различного типа в базисной (вакансионные петли) и призматических (междоузельные петли) плоскостях признано сегодня основной причиной явления радиационного роста циркония.

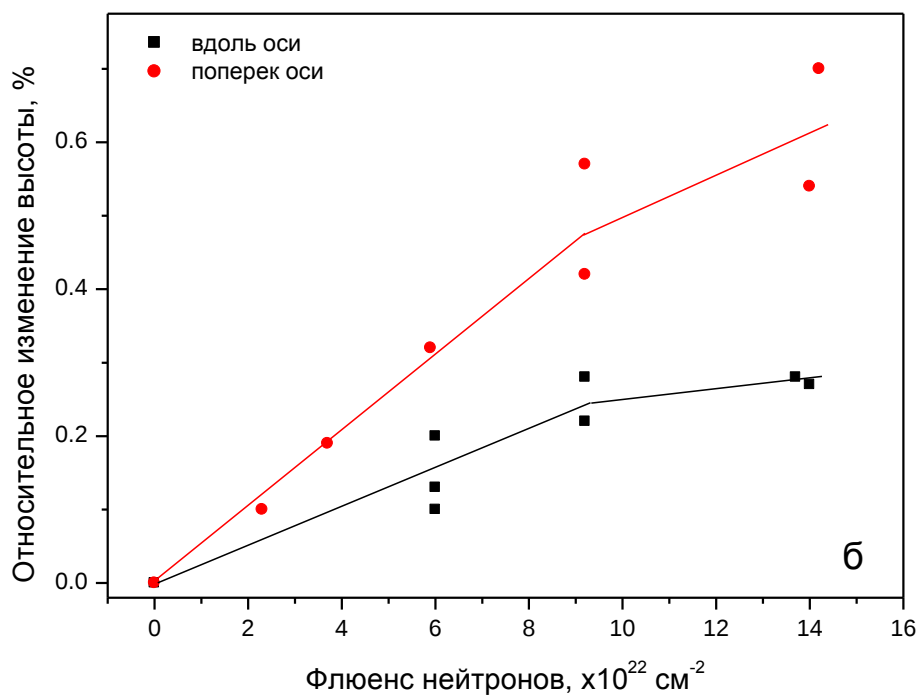
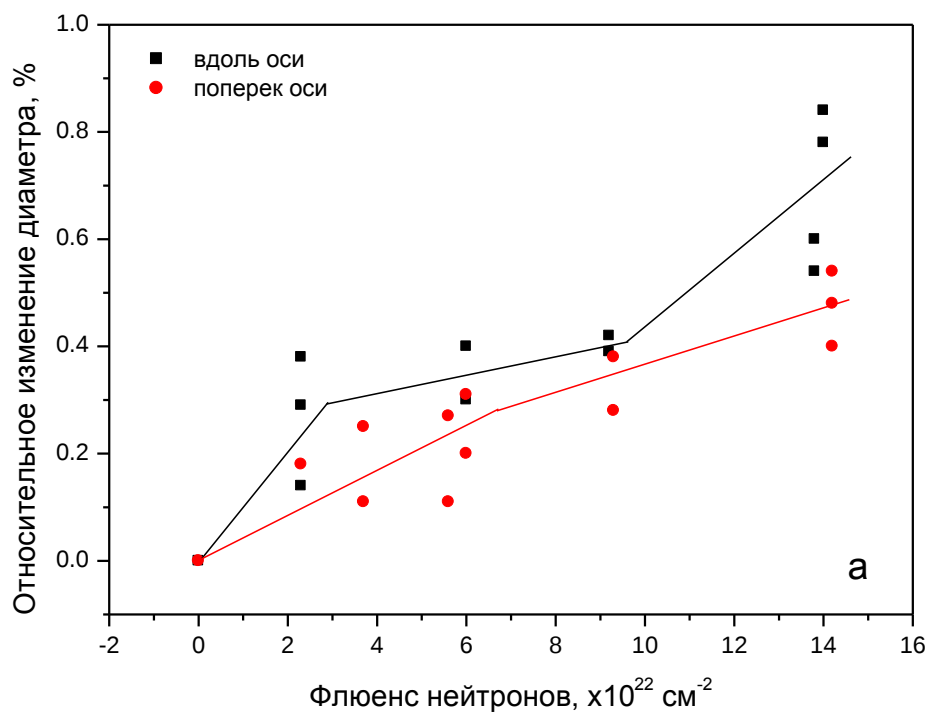


Рисунок 4.9 - Зависимость относительного увеличения диаметра (а) и высоты (б) цилиндрических образцов горячевыдавленного бериллия от флюенса нейтронов (температура облучения 343 К)

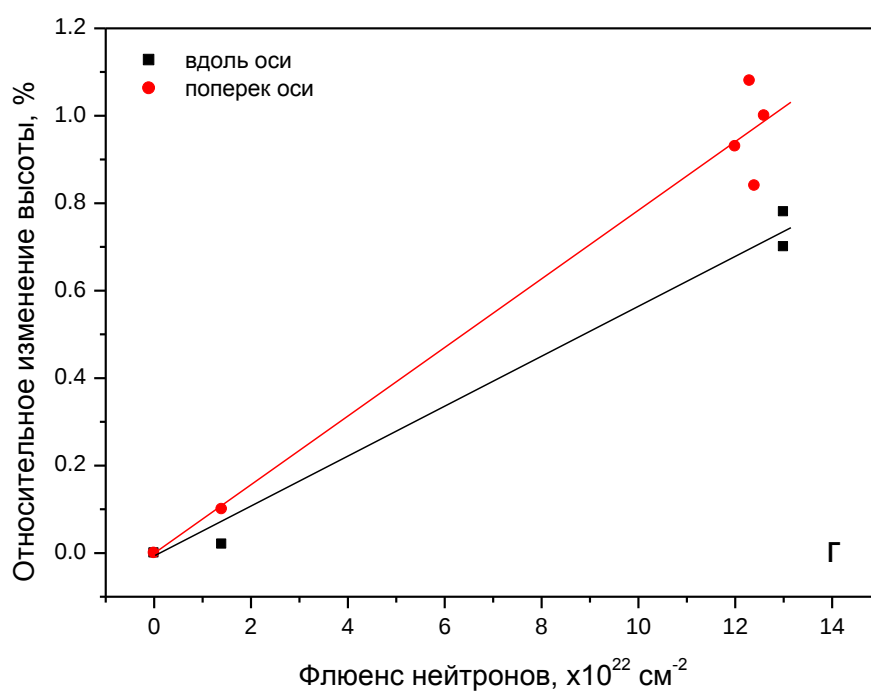
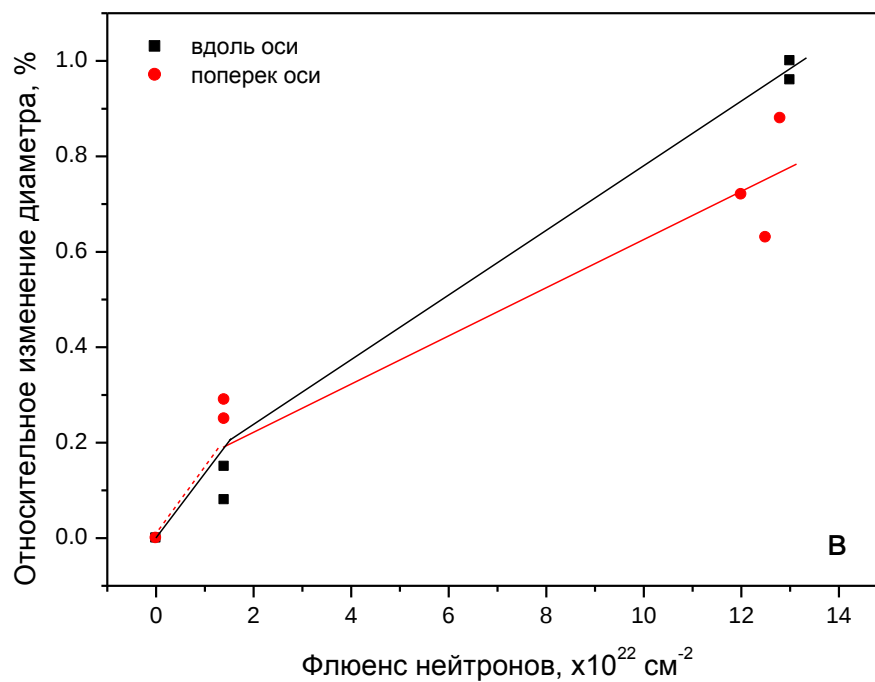


Рисунок 4.9 (продолжение) - Зависимость относительного увеличения диаметра (в) и высоты (г) цилиндрических образцов горячевыдавленного бериллия от флюенса нейтронов (температура облучения 473 К)

Принципиальное различие циркония и бериллия в том, что в бериллии, в отличие от циркония, под облучением образуется большое количество газовых атомов (гелия и трития), поэтому в бериллии радиационный рост не может проявиться в чистом виде (когда изменяются только размеры образца без увеличения его объема). Здесь наблюдается суперпозиция двух явлений – радиационного распухания и роста, причем и распухание может быть анизотропным в случае анизотропной конденсации газовых атомов на различных кристаллографических плоскостях. В частности, описанное выше преимущественное увеличение параметра «с» в бериллии может быть вызвано не только разной природой дислокационных петель, залегающих в разных плоскостях, но и предпочтительной конденсацией газовых атомов в базисной плоскости. Необходимо отметить также, что различие эффекта анизотропии изменения диаметра и высоты образцов, вырезанных вдоль и поперек оси выдавливания, несколько больше проявляется для образцов, облученных при сравнительно меньшей температуре 343 К. Это является дополнительным подтверждением вклада радиационного роста в увеличение размеров бериллиевых образцов, поскольку увеличение размеров и снижение плотности дислокационных петель с ростом температуры облучения происходит с более высокой скоростью, чем эволюция кластеров гелия в пузырьки. В частности, после высокотемпературных отжигов бериллия, облученного при 343 К, заметное увеличение распухания начинается лишь с температур 800-900 К (см. рисунок 4.7), в то время как при этих температурах отжига дислокационные петли уже эволюционируют в дислокационную сетку (см. рисунок 2.8 в).

4.4. Распухание после высокотемпературного облучения

Представленный выше рисунок 4.6 показывает, что существенный рост распухания бериллия начинается с температур 800-900 К. При температурах выше 900 К распухание может достигать 18 % для флюенсов нейтронов, не превышающих $2 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$ ($E > 0,1 \text{ МэВ}$). В работе [31] было рассчитано распухание бериллия после облучения при температурах 686-968 К до флюенсов $(6,5-9,4) \cdot 10^{21} \text{ см}^{-2}$ ($E > 1 \text{ МэВ}$). с использованием результатов исследований микроструктуры методом ТЭМ. Как оказалось, газовые пузырьки имеют форму плоских шестигранных дисков, которые характеризуются диаметром D_i в каждом i -интервале размеров и средней высотой $\langle H \rangle$. Распухание $\Delta V/V$ рассчитывалось по этим измеренным параметрам по формуле

$$\Delta V/V = \pi \langle H \rangle \sum_{i=1}^N D_i^2 / 4V_0 \quad (4.3),$$

где V_0 – объем правильного параллелепипеда, в котором измерялись размеры и количество пузырьков, высотой 200 нм. Температурная зависимость распухания, определенная методом ТЭМ, представлена на рисунке 4.10. Из рисунка следует, что распухание бериллия, измеренное методом ТЭМ, составляет величину более 6 % для максимальной температуры облучения 968 К. Заметный рост распухания (более 2 %) начинается при температурах облучения, превышающих 850 К. Здесь же приведены значения распухания, рассчитанные с использованием соотношения (4.4) [154, 155]:

$$\Delta V/V = M \cdot T \cdot \exp [- Q/(4kT)] \cdot F^{3/2} \quad (4.4),$$

где T – температура облучения, F – флюенс нейтронов с энергией более 1 МэВ, $Q = 2,1 \text{ эВ/ат}$ – энергия активации, $k = 8.617 \cdot 10^{-5} \text{ эВ/К}$ – постоянная

Больцмана, $M = 0,8 \cdot 10^{-34} \text{ см}^3 \cdot \text{К}^{-1}$ – структурно-чувствительный множитель, полученный фитированием из интервала $(0,31-1,65) \cdot 10^{-34} \text{ см}^3 \cdot \text{К}^{-1}$.

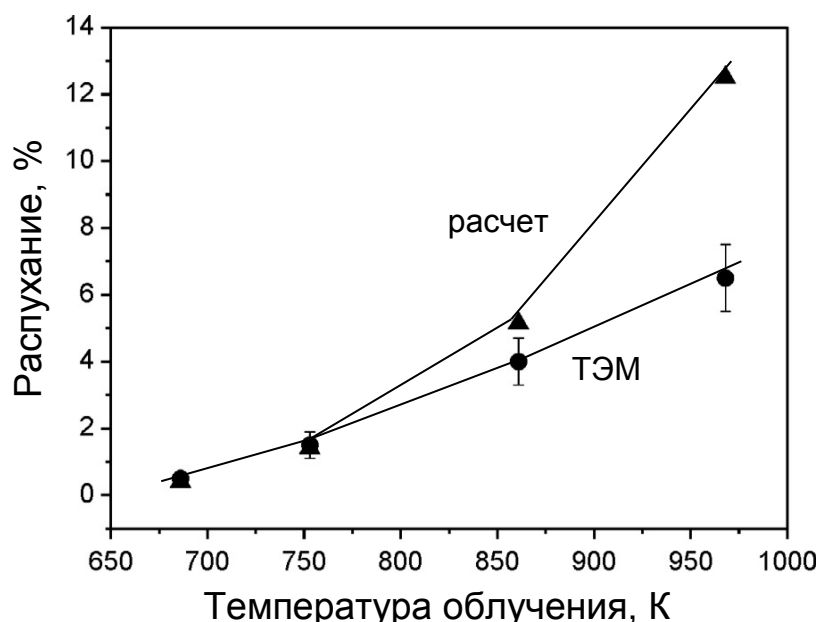


Рисунок 4.10 - Зависимость распухания от температуры облучения, измеренное методом ТЭМ и полученное расчетом по соотношению (4.4) для бериллия, облученного при температурах 686-968 К

Начиная с температуры облучения 861 К, распухание, рассчитанное по соотношению (4.4), начинает превышать полученное методом ТЭМ, и расхождение усиливается с дальнейшим увеличением температуры. Это различие объясняется тем, что максимальный размер газового пузырька, который можно зафиксировать методом ТЭМ не может превышать 200 нм, поскольку эта величина является высотой выбранного объема V_0 . Поэтому при расчете распухания по методу соотношения (4.4) не учитываются крупные поры и пузырьки, образующиеся в бериллии и видимые уже на разрешении на оптического микроскопа (см. рисунок 3.12 а). В результате максимальное распухание по расчетам достигает здесь величины около 13 %. В работе [21] приводится величина распухания бериллиевых

минисфер того же типа, облученных при тех же температурах. В них уменьшение плотности после облучения, измеренное методом гидростатического взвешивания, составляет 5-9 %, что примерно соответствует величине распухания этих минисфер. Таким образом, распухание рассчитанное по соотношению (4.4) примерно соответствует распуханию, измеренному методом гидростатического взвешивания, которое, в свою очередь, незначительно превышает распухание, полученное методом ТЭМ.

4.5. Заключение по главе 4

В результате проведенных исследований установлены основные закономерности распухания бериллия, облученного в ядерных реакторах СМ, БОР-60, ВР2, НФР при параметрах характерных для условий эксплуатации ядерных и термоядерных реакторов.

Разработана обобщенная модель распухания бериллия при нейтронном облучении в области температур 323-968 К и флюенсов нейтронов $(0,3-16) \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$ ($E > 0,1 \text{ МэВ}$), из которой следует, что при температурах облучения 323-473 К распухание бериллия возрастает с увеличением флюенса нейтронов с различной скоростью в зависимости от величины флюенса, при этом наблюдается трехзональная дозная зависимость распухания. В частности, после облучения при температуре 343 К наблюдается при флюенсах до $4 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$ распухание возрастает до 1,5 %, затем в области флюенсов от $4 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$ до $10 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$ распухание достигает 1,8 %, при этом скорость увеличения распухания с дозой замедляется. Дальнейшее увеличение флюенса до $15 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$ приводит к распуханию 2,8 % при вновь возросшей скорости распухания.

Показано, что при высокотемпературных одночасовых отжигах бериллия, облученного при температуре 343 К, распухание возрастает с различной скоростью в зависимости от температуры отжига. В частности, до температур 800-900 К распухание бериллия возрастает с минимальной скоростью и не превышает 2 %. Дальнейшее увеличение температуры отжига приводит к резкому росту распухания, достигающему 22 % при температуре отжига 1273 К. Установлено, что эта зависимость схожа с зависимостью распухания от температуры облучения, где резкое увеличение распухания происходит в той же области температур 800-900 К.

Установлено, что природа распухания бериллия связана с радиационным накоплением трансмутированного гелия и последующим образованием газовых пузырьков и пор. При обработке изображений пор, полученных оптической металлографией, обнаружен эффект неравномерного порообразования и, соответственно, распухания по сечению бериллиевого образца, облученного при температуре 323 К до флюенса нейтронов $4,67 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$ ($E > 1 \text{ МэВ}$). Распухание облученного бериллия после отжигов при температурах 1123 К и 1273 К в течение 0,5-10 часов может достигать десятков процентов как вблизи поверхности образца, так и в его глубине. Например, при отжиге бериллия при температуре 1273 К в течение 10 часов зафиксировано распухание 193,9 % в центре образца и 23,3 % - у его поверхности. Эта измеренная величина распухания (190-195 %) является рекордной для облученного бериллия.

Впервые в облученном бериллии обнаружено явление радиационного роста, ранее известное только для циркония. В частности, установлено, что при нейтронном облучении при температуре 343 К бериллия, изготовленного методом горячего выдавливания, происходит наложение явлений радиационного роста и анизотропного распухания,

определяющих итоговое изменение размеров и объема образца. Показано, что элементарная ячейка бериллия при облучении увеличивается вдоль кристаллического параметра «с» в большей степени, чем вдоль базисной плоскости (0001) .

Глава 5. Изменение теплопроводности бериллия при облучении

К началу наших исследований в литературе отсутствовали данные по влиянию облучения на теплопроводность металлического бериллия. Это достаточно странно, поскольку к концу девяностых годов двадцатого века бериллий уже не менее тридцати лет использовался в исследовательских ядерных реакторах в качестве материала отражателя или замедлителя нейтронов. Возможно, отсутствие таких данных по бериллию связано с тем, что поначалу в исследовательских реакторах в этом качестве вместо металлического бериллия использовалась окись бериллия BeO , к тому же имеющая в необлученном состоянии аномально высокую для неметаллов теплопроводность (при 343 К 170-220 Вт/(м·К) [156], что примерно равно теплопроводности металлического бериллия). Вероятно, при подобных входных данных представлялось нецелесообразным проводить дорогостоящие исследования теплопроводности облученных окиси бериллия и металлического бериллия, поскольку запас величины теплопроводности до облучения велик и казалось маловероятным его значительное снижение под облучением. Поэтому известно лишь несколько работ [157, 158], где сделана попытка оценить влияние нейтронного облучения на теплопроводность окиси бериллия. В работе [157] измеряли теплопроводность окиси бериллия в широком интервале температур после облучения при температуре 348 К до общего флюенса нейтронов $1,1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$. При температуре измерений 300 К теплопроводность окиси бериллия снизилась со 170 Вт/(м·К) в исходном состоянии до 80 Вт/(м·К) после облучения, то есть примерно в два раза. В работе [158] (флюенс быстрых нейтронов $2,5 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-2}$, температура облучения на максимальной мощности реактора 170 МВт достигала 1173 К) теплопроводность окиси бериллия напрямую не определялась, однако разность температур по сечению в центре и на боковой поверхности

облучаемого цилиндра из BeO снизилась к концу периода облучения на величину 50-100 %. Это свидетельствует о примерно таком же по величине снижении теплопроводности. Таким образом, разрозненные экспериментальные данные, полученные в шестидесятых годах, показывали значительный эффект облучения, приводящий к существенному снижению теплопроводности окиси бериллия. Тем не менее, последующая скорая замена в действующих исследовательских реакторах материала блоков отражателя и замедлителя с окиси бериллия на металлический бериллий не привела к инициированию изучения поведения теплопроводности последнего под облучением.

Необходимо отметить, что теплопроводность является важным физическим свойством бериллия, которое может влиять на работоспособность бериллиевого блока при эксплуатации в ядерном реакторе. В частности, от величины теплопроводности зависит температура во внутренних областях блока, отдаленных от наружной поверхности, омываемой водяным теплоносителем. Вследствие радиационного энерговыделения при затрудненном теплоотводе (что произойдет при снижении теплопроводности) температура внутренних областей возрастет. Это приведет как к изменению характера радиационного повреждения микроструктуры бериллия из-за общего повышения диффузионной подвижности компонентов микроструктуры, так и к появлению дополнительных внутренних термических напряжений из-за разности температур между поверхностью и внутренними областями блока [159, 160]. Очевидно, что высокие внутренние напряжения способствуют облегченному зарождению и распространению трещин, которые в конечном итоге могут привести к разрушению бериллиевого блока [161-163]. Собственно говоря, именно обнаруженное самопроизвольное растрескивание бериллиевых блоков отражателя и замедлителя исследовательских реакторов СМ и МИР привело к началу

реализации в конце девяностых годов обширной российской программы исследований облученного бериллия. В качестве примера на рисунке 5.1 представлен внешний вид массивного бериллиевого блока замедлителя длиной 0,5 м, выгруженного из реактора СМ после обнаружения при визуальном телеметрическом контроле трещин на его поверхности [164-165].

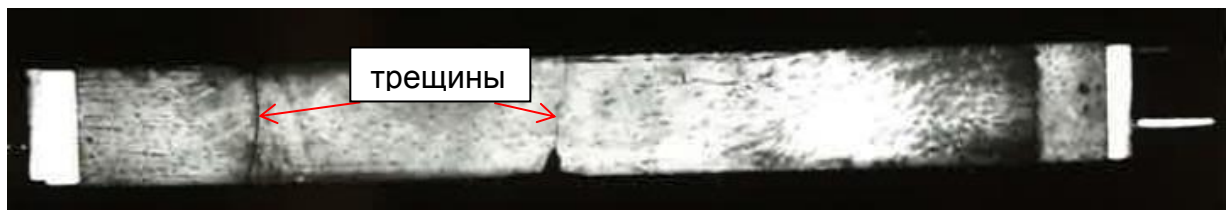


Рисунок 5.1 - Внешний вид бериллиевого блока замедлителя ядерного реактора СМ после облучения до флюенса нейтронов $4,4 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$

В исследовательском реакторе СМ температура водяного теплоносителя составляет 343 К. Согласно проведенным оценкам, вследствие радиационного разогрева температура внутри бериллиевых блоков отражателя и замедлителя достигает 443-473 К. Для изучения влияния нейтронного облучения на изменение теплопроводности бериллия в состав облучательных экспериментов при температурах 343 К и 473 К были включены образцы для измерений теплопроводности. Для измерений теплопроводности бериллия, облученного при 673 К, использовался материал фотонейтронного источника опытного быстрого реактора БОР-60, эксплуатировавшегося в реакторе более пятнадцати лет и накопившего флюенс нейтронов $16 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$.

Необходимо отметить, что металлический бериллий обладает очень высокой теплопроводностью, уступая среди металлов по этому показателю только алюминию, меди и золоту [7, 121, 166]. К тому же,

бериллий имеет аномально высокую для металла температуру Дебая ($Q_D = 1160$ K) [34, 40, 167, 168], которая является фундаментальным понятием и характеризует многие свойства твердых тел, такие как теплоемкость, электропроводность, упругие свойства, а также теплопроводность. При температурах $T < Q_D$ (эта область температур включает интервал рабочих температур бериллиевых блоков в ядерных реакторах, а также засыпки бериллиевых минисфер в бланкете ТЯР) для бериллия выполняется закон Дебая (теплоёмкость пропорциональна $(T/Q_D)^3$) и начинают сказываться квантовые эффекты [168, 169].

В общем виде в металлах теплопроводность можно представить в виде [7]:

$$\lambda = \lambda_e + \lambda_g + \lambda_m + \lambda_b \quad (5.1),$$

где λ_e , λ_g , λ_m , λ_b - электронная, фононная, магнитная и биполярная составляющая, соответственно. В немагнитных металлах последними двумя вкладами можно пренебречь. Таким образом, основной проблемой для немагнитных металлов, к которым относится и бериллий, является разделение вклада фононной и электронной составляющей теплопроводности. Если рассматривать каждую составляющую в отдельности, то фононное теплосоппротивление складывается из следующих слагаемых:

$$1/\lambda_g = W_g = W_{ph-i} + W_{ph-ph} + W_{ph-e} \quad (5.2),$$

где W_{ph-i} , W_{ph-ph} , W_{ph-e} - теплосоппротивления, обусловленные фонон-примесным, фонон-фононным и фонон-электронным рассеянием, соответственно. Для электронного теплосоппротивления имеем следующее соотношение:

$$1/\lambda_e = W_e = W_{e-i} + W_{e-ph} + W_{e-e} \quad (5.3),$$

где W_{e-i} , W_{e-ph} , W_{e-e} - теплосопротивления, обусловленные рассеянием электронов на примесях, фононах и электронах, соответственно. Уже из этих простейших соотношений следует, что механизмы рассеяния и проводимости в теплопроводности тесно взаимосвязаны и при изменении вклада одного из них может происходить изменение вклада других. Что касается бериллия, то этот металл имеет при температуре Дебая максимальную из непереходных металлов долю вклада решеточной проводимости (43 %) в общую проводимость [40, 168, 169]. При $T > Q_D$ доля λ_g падает и при сверхвысоких температурах $\lambda \rightarrow \lambda_e$. При очень низких, криогенных температурах также преобладающей становится электронная проводимость. В области рабочих температур бериллиевых блоков и бланкета ТЯР (то есть примерно при $T = 300-950$ К, что ниже Q_D) доля вклада решеточной проводимости для бериллия имеет значительную величину, сопоставимую со вкладом электронной составляющей.

5.1. Зависимость теплопроводности от температуры измерений и флюенса нейтронов

5.1.1. Температура облучения 343 К

Рассмотрим влияние нейтронного облучения на теплопроводность бериллия при температуре водяного теплоносителя реактора СМ, то есть при 343 К. На рисунке 5.2 представлены зависимости удельного коэффициента теплопроводности λ образцов горячевыдавленного бериллия марки ТВ-56, вырезанных вдоль оси выдавливания, в исходном состоянии и после облучения при 343 К от температуры измерений (293-473 К) и флюенса нейтронов [39, 170-172]. До облучения наблюдается

снижение теплопроводности с 220 до 170 Вт/(м·К) с ростом температуры измерений. В облученном состоянии эта тенденция постепенно нивелируется и уже при флюенсе нейтронов $0,8 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$ исчезает. Теперь для каждого флюенса нейтронов величина теплопроводности имеет свою практически одинаковую величину для всего интервала температур измерений (от комнатной до 473 К). Аналогичное поведение демонстрируют образцы, вырезанные поперек прокатки (рисунок 5.3), где зависимость теплопроводности от температуры измерений пропадает уже при флюенсе нейтронов $0,5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$. Но безусловно, основным эффектом облучения как для образцов, вырезанных вдоль, так и поперек оси выдавливания, является значительное снижение теплопроводности во всем интервале температур измерений. Особенно велик эффект падения теплопроводности для образцов вдоль оси (рисунок 5.2), где уже после облучения до минимального флюенса нейтронов $0,5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$ теплопроводность снижается в среднем в 1,5-1,7 раз. Рост флюенса нейтронов приводит к дальнейшему снижению теплопроводности бериллия. Аналогичные тенденции прослеживаются для образцов поперек оси (рисунок 5.3), для которых, однако, снижение теплопроводности с ростом флюенса нейтронов происходит сравнительно медленнее до флюенсов примерно $(3-6) \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$, настигая образцы вдоль оси к флюенсу $8 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$ (рисунок 5.4). Таким образом, кристаллически анизотропный бериллий демонстрирует аномальное поведение величины теплопроводности для образцов, вырезанных вдоль и поперек оси выдавливания. В исходном состоянии образцы поперек оси имеют сравнительно более низкую теплопроводность, причем разница достигает 35 % для температуры измерений 353 К. Облучение до минимальных флюенсов $(0,5-1) \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$ ведет к исчезновению этой разницы, а для более высоких флюенсов вплоть до $8 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$ образцы поперек оси имеют более высокую остаточную теплопроводность. Лишь при максимальных флюенсах теплопроводность обоих типов образцов опять становится

близкой по величине. Таким образом, с увеличением флюенса нейтронов до максимальных в данной работе значений $(10-11,4) \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$ наблюдается значительное снижение теплопроводности до величин 35-50 Вт/(м·К), то есть практически в 4-5 раз в зависимости от направления вырезки образцов [173]. Однако положительным аспектом здесь все-таки является некоторая стабилизация величины остаточной теплопроводности при максимальных флюенсах нейтронов. При этом необходимо отметить, что наиболее существенное, резкое снижение теплопроводности бериллия происходит на начальном этапе облучения, то есть в интервале флюенсов от нуля до $(2-3) \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$. При дальнейшем увеличении флюенса нейтронов происходит замедление накопления гелия (см. рисунок 2.1), а также стабилизация плотности дислокационных петель, что приводит к стабилизации теплопроводности при высоких флюенсах нейтронов.

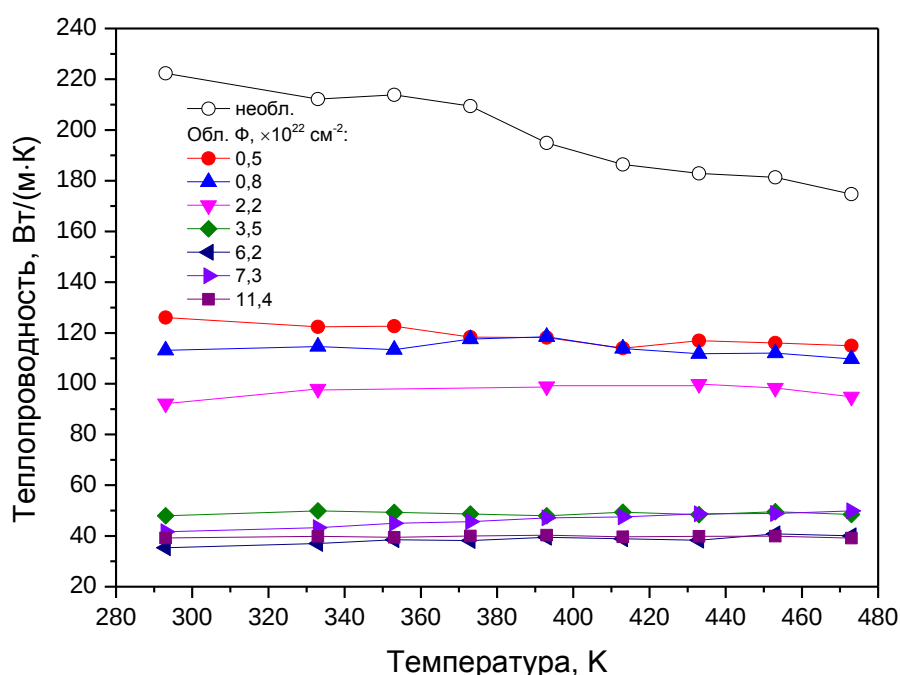


Рисунок 5.2 - Зависимость теплопроводности образцов бериллия, вырезанных вдоль оси выдавливания, от температуры измерений для различных флюенсов нейтронов при температуре облучения 343 К

Итак, нейтронное облучение горячевыдавленного бериллия при температуре 343 К привело к неожиданному результату: резкому падению теплопроводности уже при минимальных с практической точки зрения флюенсах нейтронов. Существенная разница в значениях теплопроводности для образцов, вырезанных вдоль и поперек оси выдавливания, показывает безусловное влияние на данный эффект кристаллической структуры, а именно – границ зерен. Эти соображения будут учтены в разделе 5.3 в процессе общего анализа и построения модели поведения теплопроводности бериллия при облучении. Сейчас же можно отметить, что в облученном бериллии на величину остаточной теплопроводности влияют оба фактора: исходная микроструктура (границы зерен и текстура) и радиационные дефекты (трансмутированный гелий в виде субмикроскопических скоплений и дислокационные петли).

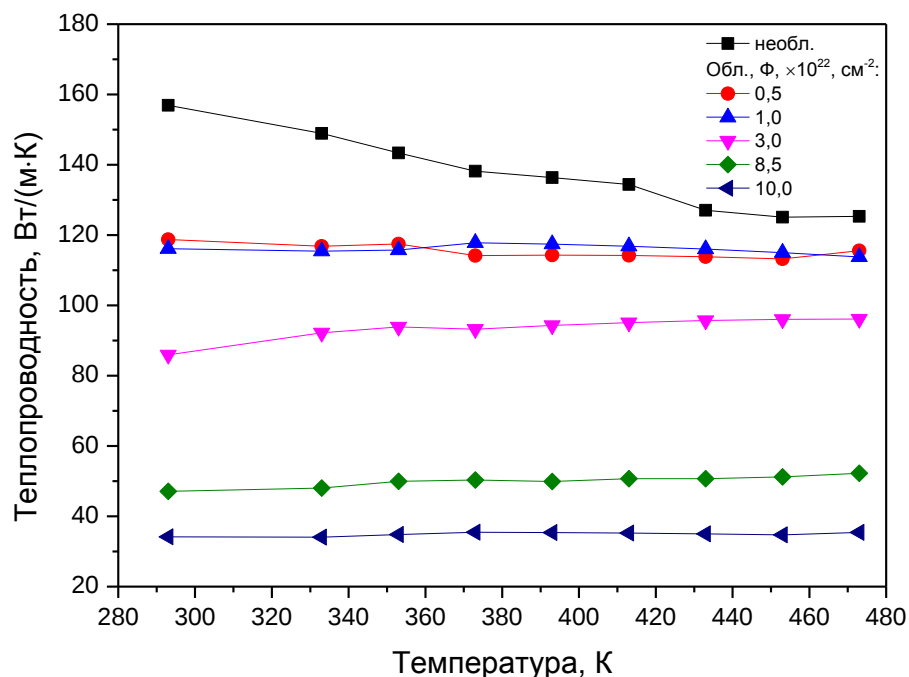


Рисунок 5.3 - Зависимость теплопроводности образцов бериллия, вырезанных поперек оси выдавливания, от температуры измерений для различных флюенсов нейтронов при температуре облучения 343 К

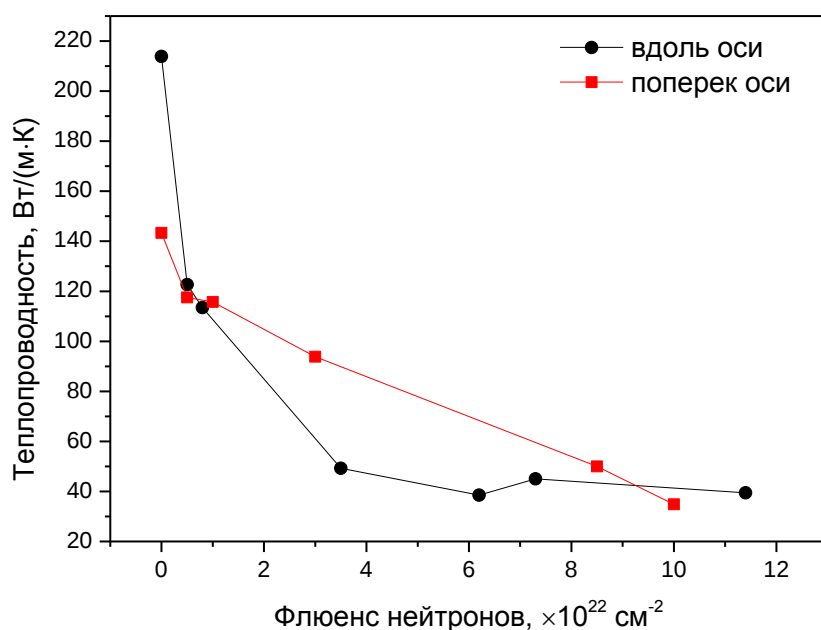


Рисунок 5.4 - Зависимость теплопроводности образцов бериллия, вырезанных вдоль и поперек оси выдавливания, от флюенса нейтронов для температуры измерений 353 К (близкой температуре облучения 343 К)

5.1.2. Температура облучения 473 К

Облучение горячевыдавленного бериллия ТВ-56 при более высокой температуре 473 К (это максимальная температура, достигаемая внутри бериллиевого блока в процессе облучения в реакторе СМ) ведет к аналогичному, но несколько меньшему по величине эффекту снижения теплопроводности с ростом флюенса нейтронов (рисунки 5.5, 5.6) [173]. Ограниченное количество экспериментальных результатов при температуре облучения 473 К для различных флюенсов нейтронов не позволяет построить подробную дозную зависимость теплопроводности бериллия, как это было сделано для температуры облучения 343 К. Тем не менее, подобная зависимость была построена (рисунок 5.7), из которой

можно вывести следующие заключения. Нейтронное облучение снижает теплопроводность, но в меньшей степени, в частности, остаточная теплопроводность при максимальных флюенсах $(10-11) \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$ составляет величину 75-85 Вт/(м·К), то есть почти в два раза выше, чем для температуры облучения 343 К. Для образцов поперек оси величина теплопроводности остается несколько ниже вырезанных вдоль оси во всем исследованном интервале флюенсов. Наиболее резкое падение теплопроводности происходит в области флюенсов нейтронов от нуля до $2 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$. Увеличение температуры облучения на 130 К привело к снижению эффекта влияния облучения на теплопроводность бериллия в сравнении с более низкой температурой облучения. Другим отличием является факт, что теплопроводность образцов, вырезанных поперек оси выдавливания, во всем исследованном интервале флюенсов нейтронов остается более низкой, чем для образцов, вырезанных вдоль оси.

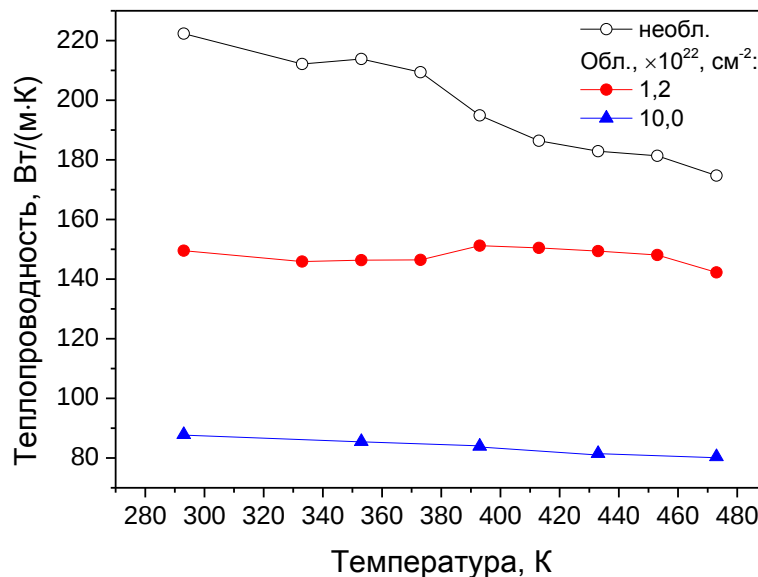


Рисунок 5.5 - Зависимость теплопроводности образцов бериллия, вырезанных вдоль оси выдавливания, от температуры измерений для различных флюенсов нейтронов при температуре облучения 473 К

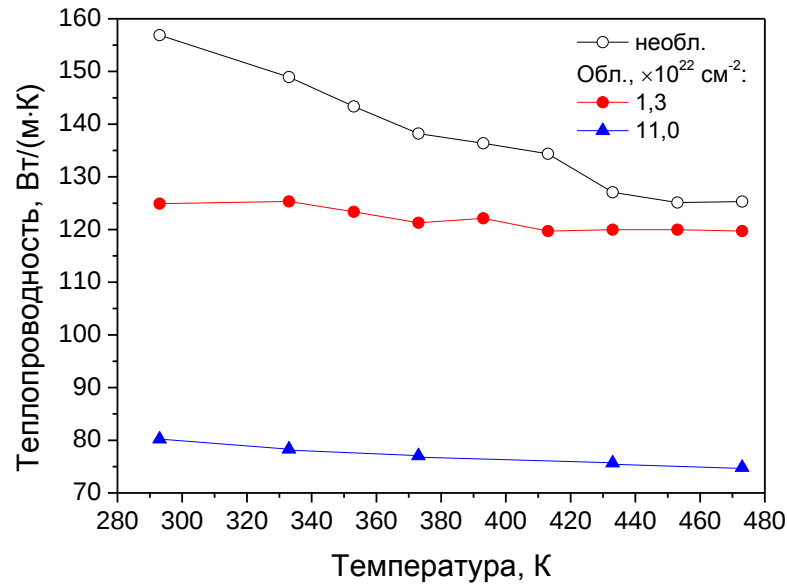


Рисунок 5.6 - Зависимость теплопроводности образцов бериллия, вырезанных поперек оси выдавливания, от температуры измерений для различных флюенсов нейтронов при температуре облучения 473 К

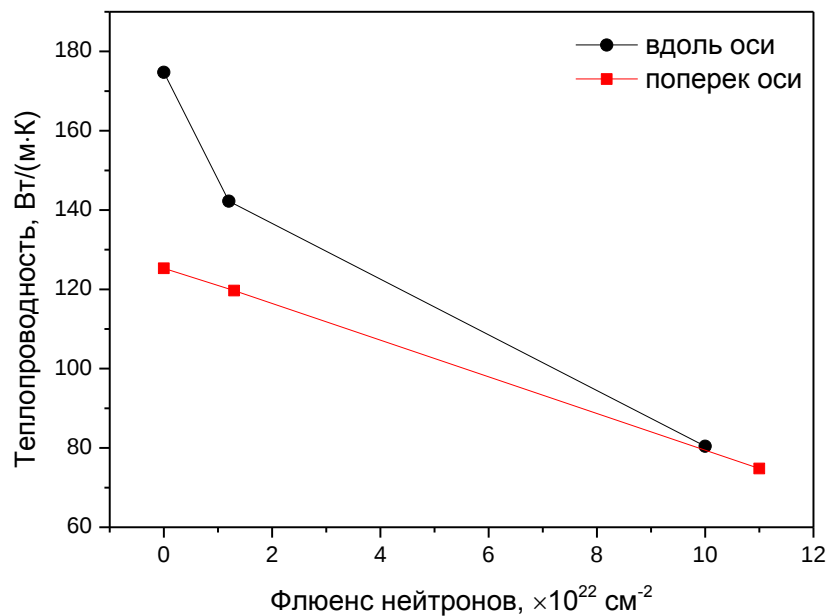


Рисунок 5.7 - Зависимость теплопроводности образцов бериллия, вырезанных вдоль и поперек оси выдавливания, от флюенса нейтронов для температуры измерений 473 К равной температуре облучения

5.1.3. Температура облучения 673 К

На рисунке 5.8 представлена температурная зависимость теплопроводности бериллия марки ТВ-400, облученного при более высокой температуре 673 К до флюенса нейтронов $16 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$. Несмотря на значительно более высокий флюенс нейтронов, снижение теплопроводности облученного бериллия здесь не столь велико, чем после облучения при более низких температурах 343 К и 473 К [173]. При этом в облученном состоянии сохраняется тенденция снижения теплопроводности с ростом температуры измерений, присутствующая до облучения. Интересным является также эффект значительного спада теплопроводности облученного бериллия в интервале температур 623-673 К, после чего происходит стабилизация величины теплопроводности вплоть до практически 773 К.

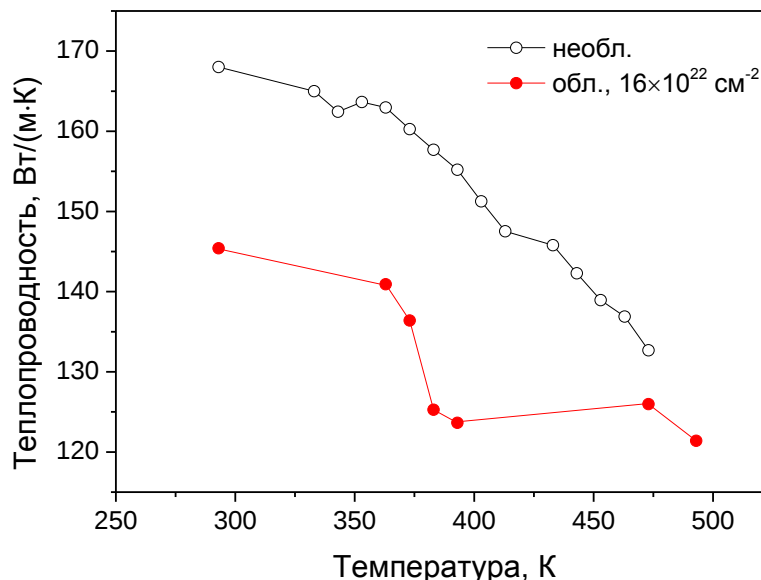


Рисунок 5.8 - Зависимость теплопроводности бериллия от температуры измерений для флюенса нейтронов $16 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$ при температуре облучения 673 К

5.2. Зависимость теплопроводности от температуры облучения

На рисунке 5.9 представлена зависимость теплопроводности бериллия от температуры облучения, из которой следует, что максимальную теплопроводность бериллий имеет при максимальной температуре облучения 673 К. В исходном же состоянии, наоборот, при максимальной температуре измерений бериллий имеет минимальную теплопроводность. Таким образом, с увеличением температуры облучения с 343 К до 673 К наблюдается снижение эффекта влияния облучения на теплопроводность бериллия [173].

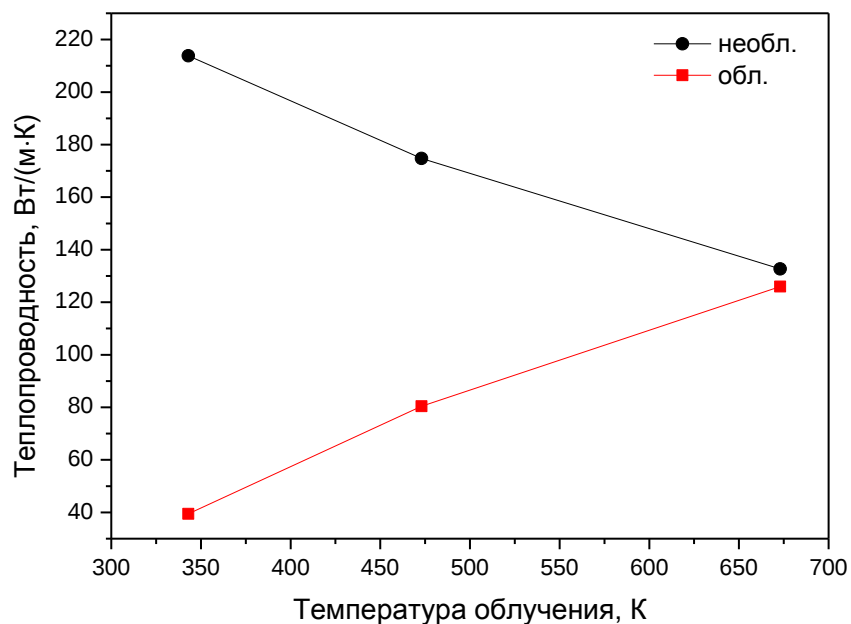


Рисунок 5.9 - Зависимость теплопроводности необлученного бериллия для температур измерений равных соответствующим температурам облучения и облученного бериллия от температуры облучения для флюенсов нейтронов $(10-16) \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$ (измерения образцов бериллия, облученных при 673 К, проведены при температуре 473 К)

Необходимо принять во внимание, что при 673 К облучалась марка бериллия ТВ-400 [174, 175], которая обладает сравнительно более крупным зерном и более загрязнена по примесям, чем марка ТВ-56. Однако, с другой стороны, накопленный флюенс нейтронов на марке ТВ-400 был значительно более высоким, чем на марке ТВ-56 при сравнительно более низкой температуре. Поэтому, по нашему мнению, эффект влияния температуры на величину теплопроводности в данном случае более значим, чем различия в исходной микроструктуре двух марок бериллия.

5.3. Влияние послерадиационного отжига на теплопроводность облученного бериллия

Результаты исследования влияния кратковременного послерадиационного вакуумного отжига на изменение теплопроводности бериллия представлены на рисунке 5.10. Отжиг приводит к значительному по величине восстановлению теплопроводности во всем исследованном интервале температур измерений от комнатной до 473 К [172]. Если вспомнить характер эволюции микроструктуры бериллия, облученного при температуре 343 К и впоследствии отожженного при 773 К в течение 1 часа, то из нее следует, что после отжига дислокационные петли трансформируются в дислокационную сетку (см. рисунок 2.8 в), субмикроскопические скопления гелия преобразуются в мельчайшие гелиевые пузырьки, разрешимые методом ТЭМ (см. рисунок 2.9 а). Вероятно, подобная эволюция центров рассеяния, каковыми являются дислокационные петли и скопления гелия, и приводит к увеличению теплопроводности после отжига, поскольку среднее расстояние между

этим дефектами (длина свободного пробега фононов и электронов) после данного отжига увеличивается (см. ниже раздел 5.4).

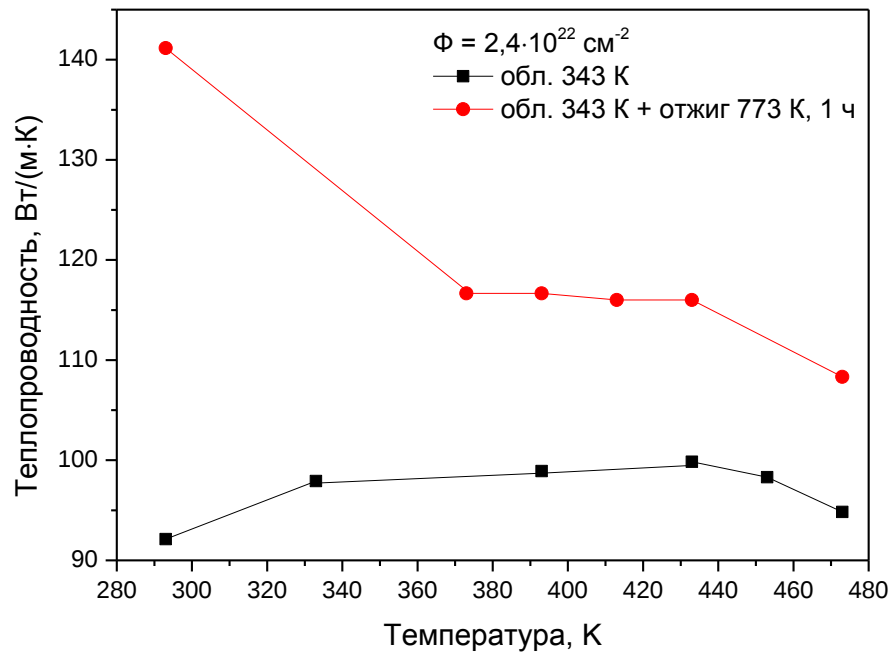


Рисунок 5.10 - Зависимость теплопроводности образцов бериллия, вырезанных вдоль оси выдавливания, от температуры измерений в состоянии после облучения до флюенса нейтронов $2,4 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$ и после последующего вакуумного отжига при температуре 773 К в течение 1 часа

5.4. Модель радиационно-индуцированного изменения теплопроводности

Согласно соотношению 5.4, вытекающему из соотношения 5.1, теплопроводность бериллия для температур $T < Q_D$ определяется суммой вкладов фононной и электронной составляющей:

$$\lambda = \lambda_e + \lambda_g \quad (5.4),$$

где λ_e , λ_g – электронная и фононная составляющая теплопроводности, соответственно. Поэтому необходимо проанализировать относительный вклад эффекта облучения на эти две составляющие.

Несмотря на то, что бериллий является типичным металлом, из-за аномально высокой температуры Дебая вклад фононной (решеточной) составляющей в теплопроводность также аномально высок. Перенос тепла с позиций фононной теории можно представить как распространение энергии посредством движения фронта упругой тепловой волны смещения, который распространяется в твердом теле со скоростью звука. То есть в твердом теле существует газ фононов, представляющих собой некие квазиупругие частицы, которые движутся в виде упругих волн или колебаний кристаллической решетки. Из кинетической теории газов (к газу можно условно отнести и газ фононов) известно соотношение для λ_g [167, 168]:

$$\lambda_g = 1/3 \cdot d_{ph} \cdot c_{ph} \cdot v_{зс} \cdot l_{ph} \quad (5.5),$$

где d_{ph} – плотность фононного газа, c_{ph} – теплоемкость фононного газа, $v_{зс}$ – скорость звука в веществе, l_{ph} – средняя длина свободного пробега фононов. Из соотношения (5.5) следует, что величина фононной теплопроводности прямо зависит от длины свободного пробега фононов l_{ph} , то есть от расстояния между центрами рассеяния в кристаллической решетке бериллия.

Если же рассмотреть электронную теплопроводность λ_e , типичную для металлов, то выражение (5.5) принимает несколько иной вид [167, 168]:

$$\lambda_e = 1/3 \cdot d_e \cdot c_e \cdot l_e \cdot VT \quad (5.6),$$

где d_e – плотность электронного газа, c_e – теплоемкость электронного газа, l_e – средняя длина свободного пробега электрона, $VT = (3kT/m_e)^{1/2}$ –

тепловая скорость, включающая постоянную Больцмана k , температуру T , массу электрона m_e . Как следует из (5.6), и здесь ключевой является величина свободного пробега l_e , на этот раз электрона.

Из главы 2 следует, что нейтронное облучение сильно повреждает структуру бериллия, то есть вносит в нее радиационные дефекты. В рассматриваемой области температур облучения от 343 К до 673 К это междоузельные и вакансионные кластеры, дислокационные петли, комплексы газовых атомов гелия и трития, газовые поры, пузырьки и т.д. Эти дефекты являются радиационно-индуцированными центрами рассеяния, появляющимися в структуре бериллия при облучении. Среднее расстояние между этими дефектами (или объемная плотность дефектов) может быть условно принято за длину свободного пробега как фонона, так и электрона. При этом необходимо понимать, что подобные рассуждения являются лишь качественными, достаточно утрированными соображениями, которые могут помочь только в принципиальном понимании роли радиационных дефектов в изменении теплопроводности бериллия под облучением. Принципиальное понимание же заключается в том, что объемная плотность образующихся радиационных дефектов в бериллии (как собственно и в других металлах) обратно пропорциональна температуре, то есть с увеличением температуры облучения объемная плотность снижается. В частности, для бериллия с увеличением температуры облучения от 343 К до 673 К резко падает объемная плотность дислокационных петель (которые видны методом ТЭМ) и снижается плотность мельчайших газовакансионных кластеров, которые эволюционируют в газовые пузырьки, увеличивая с ростом температуры свой размер до уровня разрешения методом ТЭМ (~ 1 нм). Поэтому увеличение температуры с 343 К до 673 К приводит к снижению эффекта влияния облучения на теплопроводность бериллия. Предположительно данное заключение верно для температур облучения $T_{обл} < Q_D$, хотя

безусловно это требует прямой экспериментальной проверки. При этом необходимо понимать, что в реальном кристалле механизмы рассеяния для фононной и электронной теплопроводности в соответствии с соотношениями (5.5, 5.6) взаимосвязаны, и четкое разделение влияния различных факторов на каждую составляющую теплопроводности, а в конечном итоге на интегральную величину теплопроводности бериллия в рамках сложившихся в настоящее время теоретических воззрений затруднительно.

В работе [176, 177] приводится соотношение для фононной теплопроводности металлов и сплавов при температурах выше комнатной, которое в первом приближении носит универсальный характер:

$$\lambda_g = 572 \cdot 10^{-8} \cdot M Q_D^8 \cdot V^{1/2} / (\gamma^2 T) \quad (5.7),$$

где $M = 9,012$ г/моль – атомная масса бериллия, $Q_D = 1160$ К – температура Дебая для бериллия, $V = 4,89 \cdot 10^{-6}$ м³/моль – атомный объем бериллия, $\gamma \approx 2$ – параметр несоответствия, который для большинства металлов имеет эту величину, T – температура измерений. После подстановки имеющихся значений параметров для бериллия в (5.7) получаем соотношение

$$\lambda_g = 285/T [\text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})] \quad (5.8),$$

которое позволяет сделать некоторые количественные оценки величины фононной теплопроводности бериллия. В частности, для комнатной температуры $\lambda_g = 97$ Вт/(м·К), что составляет 44 % от полной теплопроводности бериллия при этой температуре (220 Вт/(м·К)). Для температуры $T = 473$ К $\lambda_g = 60$ Вт/(м·К), что составляет 34 % от полной теплопроводности бериллия (175 Вт/(м·К)). Эти оценки подтверждают высказанные выше соображения о значительности относительного вклада фононов в величину теплопроводности бериллия. Такой значительный

вклад фононной теплопроводности (30-50 %) в общую теплопроводность бериллия не типичен для металлов и является следствием аномально высокой температуры Дебая. К слову сказать, для большинства металлов электронная часть теплопроводности близка к 100 % общей теплопроводности.

В работах [178-180] приводятся результаты теоретических и экспериментальных исследований теплопроводности корпусных сталей (легированных небольшими добавками Mn, Mo, Ni) в исходном состоянии и после нейтронного облучения. Применим этот подход для анализа влияния облучения на изменение теплопроводности бериллия. В общем виде полная теплопроводность металла или сплава [179] может быть записана в виде

$$\lambda = \lambda_e + \lambda_g = \frac{1}{A+BT} + \frac{\left(\frac{\pi^2}{3}\right)((k/e)^2)T}{p+\alpha T} \quad (5.9),$$

где k , e – постоянная Больцмана и заряд электрона, соответственно, ρ – электрическое сопротивление при 0 К, α – коэффициент пропорциональности в температурной зависимости электрического сопротивления, A – сопротивление фононной проводимости, которое вызвано примесями, вакансиями и другими несовершенствами решетки, BT – сопротивление фононной проводимости, вызванное фонон-фононным рассеянием, T – температура.

Как полагают авторы работ [178-180], облучение при криогенных температурах должно увеличивать A и ρ в выражении (5.9) за счет появления точечных дефектов вакансий и междоузлий в каскадах радиационных повреждений. Однако с повышением температуры облучения происходит отжиг первичных дефектов имеющих высокую объемную плотность, с формированием структуры более крупных дефектов меньшей объемной плотности, термодинамически более

выгодной и, соответственно, стабильной для данной температуры облучения (например, дислокационные петли в бериллии при 343 К). Из этого следует понимание факта, почему сравнительно более высокие значения теплопроводности бериллия, облученного при более высоких температурах, чем при низких (см. зависимость λ от температуры облучения на рис. 5.8, нижняя кривая). Можно отметить также, что увеличение температуры в формуле (5.9) снижает относительный вклад фононной части теплопроводности, при этом электронная часть теплопроводности стремится к постоянной величине. Суперпозиция этих тенденций и определяет итоговый эффект воздействия нейтронного облучения на теплопроводность бериллия. В частности, резкое падение теплопроводности на начальной стадии облучения (до флюенсов нейтронов от нуля до $(2-3) \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$ вероятнее всего связано с появлением в структуре большого числа радиационно-индуцированных центров рассеяния (радиационных дефектов), что приводит к росту знаменателя в обоих слагаемых выражения (5.9) и, соответственно, снижению λ . Здесь центрами рассеяния являются, видимо, мельчайшие, не разрешимые методом ТЭМ скопления радиационно-индуцированных атомов гелия и трития, а также дислокационные петли (см. главу 2). Постепенная стабилизация величины теплопроводности при дальнейшем увеличении флюенса выше $(2-3) \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$ связана с замедлением появления в структуре новых центров рассеяния. Поскольку накопление гелия при облучении бериллия прямо пропорционально флюенсу нейтронов вплоть до примерно $6 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$ (см. рисунок 2.1), то наиболее вероятно, что значимыми центрами рассеяния в облученном бериллии являются дислокационные петли. Из [181] следует, что в теории и практике физики радиационных повреждений кристаллов общеизвестна схема эволюции скоплений междоузельных атомов (или вакансий) в дислокационные петли, которая происходит по истечении некоего инкубационного периода.

По истечении инкубационного периода вновь возникающие смещенные атомы в основном расходуются на образование новых дислокационных петель и только часть – на их рост. При дальнейшем увеличении флюенса нейтронов образование новых петель практически прекращается (выходит на насыщение) и основная часть смещенных атомов идет уже на рост ранее образовавшихся петель. Дозовые границы инкубационного периода, интервала роста количества петель и дальнейшего их роста со стабилизацией количества могут варьироваться от материала к материалу, но схема является универсальной, вероятно применимой и к бериллию. Из этого следует понимание эффекта стабилизации уровня теплопроводности в области высоких флюенсов нейтронов, который заключается в допущении, что основными центрами рассеяния в бериллии, облученном при низких температурах ~ 343 К являются дислокационные петли, рост количества которых постепенно выходит на насыщение с ростом флюенса. Зависимость теплопроводности от флюенса нейтронов коррелирует с этой тенденцией (см. рисунок 5.4) При более высоких температурах облучения 473 К роль аналогичную дислокационным петлям играют уже газовые пузырьки, замедление увеличения объемной плотности которых вероятно происходит по схожей схеме. Однако тенденция замедления спада теплопроводности бериллия здесь в большей степени связана с отклонением от линейности (замедлению) накопления гелия с ростом нейтронного флюенса (см. рисунок 2.1).

Бериллий марки ТВ-56 изготовлен по технологии горячего выдавливания, что априори предполагает кристаллическую анизотропию относительно оси выдавливания, и действительно, зерна в нем значительно вытянуты вдоль оси (см. рисунок 2.18). Как следует из рисунков 5.4 и 5.7, образцы, вырезанные вдоль и поперек оси выдавливания, имеют не только различную величину теплопроводности в

исходном состоянии (поперек оси – теплопроводность значительно ниже), но и после облучения. В частности, после облучения при температуре 473 К теплопроводность поперек оси во всем исследованном интервале флюенсов нейтронов остается ниже теплопроводности образцов вдоль оси. Более сложная картина наблюдается после облучения при 343 К, когда в значительной области нейтронных флюенсов (примерно от $2 \cdot 10^{22}$ см⁻² до $8 \cdot 10^{22}$ см⁻²) теплопроводность поперек оси превышает теплопроводность вдоль оси. Безусловно, в поликристаллическом бериллии границы зерен с находящимися на них частицами окиси бериллия BeO (которые всегда присутствуют в бериллии, изготовленном одним из методов порошковой металлургии, каковым является горячее выдавливание) могут являться дополнительными центрами рассеяния для фононов. Исходя из этой логики, теплопроводность поперек оси должна быть всегда ниже теплопроводности вдоль оси. Однако нельзя сбрасывать со счетов и электронную составляющую теплопроводности, на которую также могут влиять границы зерен, поскольку, являясь источником вакансий, границы могут способствовать образованию в окружающих зернах газо-вакансионных субмикроскопических комплексов, которые также являются центрами рассеяния как для электронного газа, так и для фононов. Дополнительную лепту в эту сложную картину формирования центров рассеяния в бериллии вносит нейтронное облучение, поскольку помимо внесения дополнительных центров рассеяния в виде радиационных дефектов, оно увеличивает диффузионную подвижность всех компонентов структуры и способствует установлению термодинамического равновесия в новых условиях. По-видимому, после облучения при 343 К в интервале флюенсов $(2-8) \cdot 10^{22}$ см⁻² общая эффективность центров рассеяния фононов и электронов в образцах поперек оси выдавливания ниже, чем в образцах вдоль оси. Это может быть связано со сравнительно более низкой эффективностью как центров рассеяния субмикроскопических газовакансионных комплексов,

образующихся при этой температуре. Повышение температуры облучения до 473 К приводит к росту этих комплексов до уровня газовых пузырьков, разрешимых методом ТЭМ (~ 1 нм), что увеличивает их эффективность как центров рассеяния. Поэтому при этой сравнительно более высокой температуре теплопроводность поперек оси становится ниже теплопроводности вдоль оси.

Интересен и практически значим эффект частичного восстановления теплопроводности при использовании послерадиационного отжига при температуре, превышающей температуру облучения (см. рисунок 5.9) [172]. Послерадиационный отжиг приводит к увеличению размера и снижению объемной плотности дислокационных петель и газовакансионных комплексов, то есть к снижению количества центров рассеяния для фононов и электронов. Обнаруженный эффект влияния отжига на восстановление теплопроводности облученного бериллия был использован при обосновании Патента РФ [57], реализация которого позволит повысить ресурс бериллиевых блоков замедлителя или отражателя при их эксплуатации в ядерном реакторе за счет проведения периодических отжигов для восстановления теплопроводности и механических свойств бериллия. Иной путь увеличения ресурса бериллиевого блока отражателя или замедлителя ядерного реактора был предложен в другом Патенте РФ [182]. Эта возможность заключается в изменении конструкции бериллиевого блока путем разбиения его бериллиевого компонента на несколько частей с целью снижения перепада температур по сечению блока, что снизит, соответственно, внутренние термические напряжения, величина которых прямо зависит как от теплопроводности материала, так и разницы температур между мониторируемыми точками. Дополнительный вклад в увеличение ресурса блока вносит также возможность периодической замены наиболее повреждаемой при облучении центральной части блока на свежую.

5.5. Заключение по главе 5

Нейтронное облучение при температуре 343 К приводит к резкому снижению теплопроводности бериллия уже на начальном этапе облучения в интервале флюенсов нейтронов от нуля до $(2-3) \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$. Увеличение нейтронного флюенса до $(10-11,4) \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$ ведет к дальнейшему снижению теплопроводности. При максимальных флюенсах наблюдается замедление и некоторая стабилизация величины теплопроводности на уровне 35-50 Вт/(м·К). Причина снижения теплопроводности облученного бериллия заключается в появлении радиационных дефектов субмикроскопических газовакансионных комплексов и дислокационных петель как центров рассеяния фононов и электронов.

После сравнительно более высоких температур облучения 473 К и 673 К теплопроводность бериллия снижается в меньшей степени. Это связано со снижением эффективности дислокационных петель и газовакансионных комплексов как центров рассеяния вследствие увеличения их размера и эволюции в дислокационную сетку и газовые пузырьки, соответственно.

В исходном состоянии теплопроводность бериллия марки ТВ-56, изготовленного методом горячего выдавливания, снижается с увеличением температуры измерений от комнатной до 473 К. Нейтронное облучение при 343 К и 473 К ведет к нивелированию температурной зависимости теплопроводности.

Послерadiационный отжиг при температурах, превышающих температуру облучения, ведет к частичному восстановлению теплопроводности бериллия, что может иметь практическое значение для увеличения ресурса бериллевого блока при проведении периодических отжигов в процессе эксплуатации в ядерном реакторе.

Глава 6. Изменение механических свойств облученного бериллия

6.1. Зависимость микротвердости от температуры облучения и флюенса нейтронов

На рисунке 6.1 представлена зависимость микротвердости бериллия от флюенса нейтронов для трех температур облучения 343, 473 и 673 К [18, 19, 170, 172, 183].

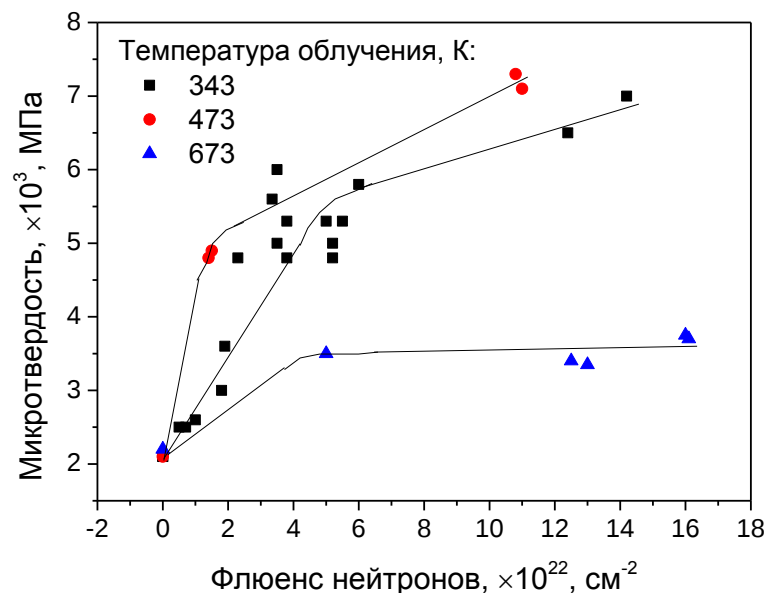


Рисунок 6.1 - Зависимость микротвердости бериллия от флюенса нейтронов для различных температур облучения из области 343-673 К

С увеличением флюенса микротвердость возрастает, однако скорость возрастания зависит от температуры облучения. В частности, на начальном этапе облучения, до флюенсов нейтронов из области $(1,5-6) \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$ микротвердость растет сравнительно с более высокой скоростью, чем при больших флюенсах. При этом даже здесь, на начальном этапе скорость увеличения микротвердости для температур облучения 343 и 473 К значительно выше, чем для температуры 673 К. При флюенсах же превышающих $6 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$ это различие усиливается.

Для температур 343 и 473 К микротвердость продолжает увеличиваться с ростом флюенса нейтронов, пусть и с меньшей скоростью, для температуры же 673 К – значение микротвердости вообще выходит на насыщение и сохраняет примерно одну величину вплоть до флюенса нейтронов $16 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$.

Увеличение прочностных свойств материала в результате воздействия облучения называется радиационным упрочнением. Соответственно, бериллий, судя по результатам на рис. 6.1, радиационно упрочняется. В целом, это соответствует данным Г.А. Серняева, представленным в [6], где говорится о радиационном упрочнении бериллия марки ДШГ-200, облученном при температуре 323 К до сравнительно небольших флюенсов нейтронов $(0,8-1,2) \cdot 10^{21} \text{ см}^{-2}$ ($E \geq 1,15 \text{ МэВ}$) и девяти экспериментальных марок бериллия, облученных при температурах 603-623 К до флюенса $7 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-2}$ ($E \geq 0,1 \text{ МэВ}$). Правда, прочностные свойства в этой работе определялись по результатам кратковременных механических испытаний на растяжение, что, однако, не отменяет факта присутствия радиационного упрочнения в этих данных, полученных на бериллии. Г.А. Серняев не приводит дозой зависимости радиационного упрочнения бериллия, но систематические исследования радиационного упрочнения на никеле и меди, облученных высокоэнергетическими протонами и α -частицами при комнатной температуре 293 К [184] показали, что также наблюдается ускоренный рост микротвердости на начальном этапе облучения примерно до $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, после чего происходит замедление роста, однако насыщение не достигается вплоть до максимальных флюенсов $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$. В этой же работе приводится аналогичная зависимость предела текучести тех же материалов, которая качественно повторяет поведение микротвердости никеля и меди при имитационном облучении. Стоит отметить, что до настоящей работы данные о дозой зависимости микротвердости бериллия при нейтронном облучении в литературе отсутствовали.

Радиационное упрочнение после нейтронного облучения происходит у многих материалов, таких как нержавеющие стали [36, 185], тугоплавкие металлы и сплавы [186-188], циркониевые сплавы [189-191]. Механизмы радиационного упрочнения в значительной степени зависят от рассматриваемого металла и его кристаллической решетки. Однако в самом общем плане сегодня уже ясно, что радиационное упрочнение является следствием образования под облучением радиационных дефектов, которые являются структурными барьерами для движущихся дислокаций [36]. Также в некоторых материалах иногда реализуются ситуации, когда облучение приводит к сдерживанию (снижению эффективности) дислокационных источников. Можно предположить, что для облученного бериллия структурными барьерами для дислокаций, движущихся при деформации по его основным плоскостям скольжения (0001), (11-22), (10-11), (10-10) [192, 193] являются газовакансионные кластеры, дислокационные петли, газовые пузырьки (см. главу 2). При испытаниях на микротвердость по Виккерсу происходит накол материала четырехгранной алмазной пирамидкой. В процессе накола происходит деформация материала (которая сопровождается движением дислокаций), в результате чего в нем образуется квадратный отпечаток, размер которого с помощью табличных коэффициентов пересчитывается на величину микротвердости. Таким образом, измерение микротвердости – это определение прочности в конкретной локальной области материала, в отличие от механических испытаний на растяжение или сжатие, когда испытывают нагрузку и деформируются макрообласти образца, включающие много зерен. Это обстоятельство важно для понимания приведенных ниже результатов кратковременных механических испытаний на растяжение и сжатие облученного бериллия.

В работах [194, 195] приводится универсальное соотношение для зависимости предела текучести σ_T для ГЦК, ОЦК, ГПУ – металлов от флюенса нейтронов Φt :

$$\sigma_T = A(1 - B \cdot e^{-\Phi t})^{1/2} \quad (6.1),$$

где A , B константы. Очевидно, что аналогичная зависимость должна существовать и для микротвердости H_μ , поскольку как для σ_T , так и для H_μ структурные механизмы радиационного упрочнения одни и те же. Вопрос лишь в значениях констант A , B , которые имеют разные значения как для различных видов механических испытаний, так и для разных металлов и сплавов.

Анализируя рисунок 6.1, можно заметить, что на асимптоту в соответствие с соотношением (6.1) дозная зависимость выходит только для максимальной температуры облучения 673 К. Это может означать, что радиационное упрочнение бериллия, во-первых, снижается при увеличении температуры облучения, во-вторых, быстрее достигает насыщения с увеличением флюенса нейтронов при сравнительно более высокой температуре облучения. Последнее обстоятельство может быть связано с тем фактом, что размер газовых пузырьков возрастает с увеличением температуры облучения, объемная же плотность – падает. Это в соответствие с соотношением (6.2) [196] снижает эффективность пузырьков как барьеров для движущихся дислокаций в случае, если объемная плотность радиационных дефектов снижается быстрее, чем возрастает их размер:

$$\Delta\sigma_T = M\alpha\mu b(Nd)^{1/2} \quad (6.2),$$

где M – коэффициент Тейлора (для ОЦК и ГЦК металлов равен 3,06, для ГПУ - неизвестен), α – прочность структурного барьера, вызывающего упрочнение (дислокационные петли и газовые пузырьки или поры относятся к наиболее сильным барьерам [181, 184]), μ - модуль сдвига, b –

вектор Бюргерса, N – плотность радиационных дефектов, d – диаметр дефектов.

На рисунке 6.2 представлена зависимость микротвердости бериллиевых минисфер, облученных при высоких температурах, которая подтверждает высказанное выше предположение о снижении радиационного упрочнения бериллия с увеличением температуры облучения [14]. В частности, при максимальной температуре 968 К происходит полное восстановление свойств, то есть микротвердость возвращается к исходному значению. Этот факт вытекает из таблицы 2.3, где приведены параметры газовых пор в облученных бериллиевых минисферах. В частности, с увеличением температуры облучения с 686 К до 968 К диаметр пор возрастает с 7,5 нм до 80 нм, плотность пор снижается с $4,4 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$ до $3,8 \cdot 10^{20} \text{ м}^{-3}$, что в соответствии с соотношением (6.2) приводит к значительному снижению радиационного упрочнения (вплоть до возврата к исходному значению микротвердости).

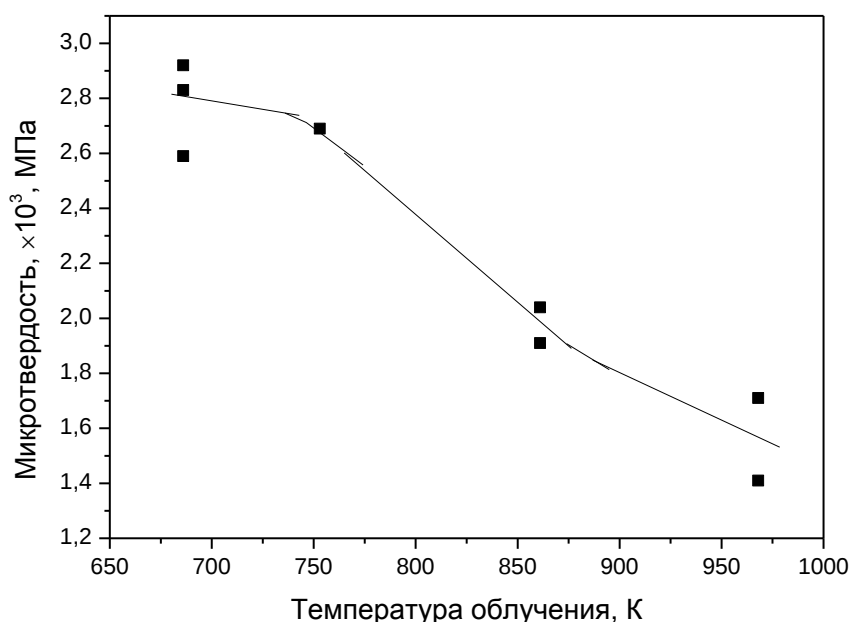


Рисунок 6.2 - Зависимость микротвердости бериллиевых минисфер $\varnothing 0,5-2$ мм от температуры облучения для флюенсов нейтронов из области $(6,5-9,4) \cdot 10^{21} \text{ см}^{-2}$ ($E > 1 \text{ МэВ}$)

6.2. Зависимость предела прочности от температуры облучения и флюенса нейтронов при кратковременных механических испытаниях на растяжение

До рассмотрения результатов кратковременных механических испытаний бериллиевых образцов необходимо отметить, что до облучения образцы демонстрировали от 2 до 5 % общего относительного удлинения до разрушения по результатам испытаний на растяжение и 10-20 % - при испытаниях на сжатие. После облучения же все испытанные образцы разрушались абсолютно хрупко, то есть в упругой области диаграммы деформирования. Поэтому представленные ниже на графиках величины предела прочности фактически являются значениями разрушающего напряжения или, как еще утрированно называют в литературе, хрупкой прочности облученных бериллиевых образцов. Понятно, что хрупкое разрушение, в отличие от пластичного, не стабильно, то есть может происходить при напряжениях, имеющих иногда значительный разброс по величине. Однако при соблюдении специальных требований к конструкции образца для испытаний на растяжение (для снижения роли концентраторов напряжений в месте перехода рабочей части к головке, см. рис. 1 а) и особенно к конструкции разрывной машины (максимальная жесткость и соосность захватов) полученные результаты по кратковременным механическим свойствам облученного бериллия являются достоверными и воспроизводимыми.

На рисунке 6.3 представлена зависимость предела прочности от флюенса нейтронов по результатам испытаний на растяжение бериллиевых образцов, облученных при температуре 343 К [20, 197, 198].

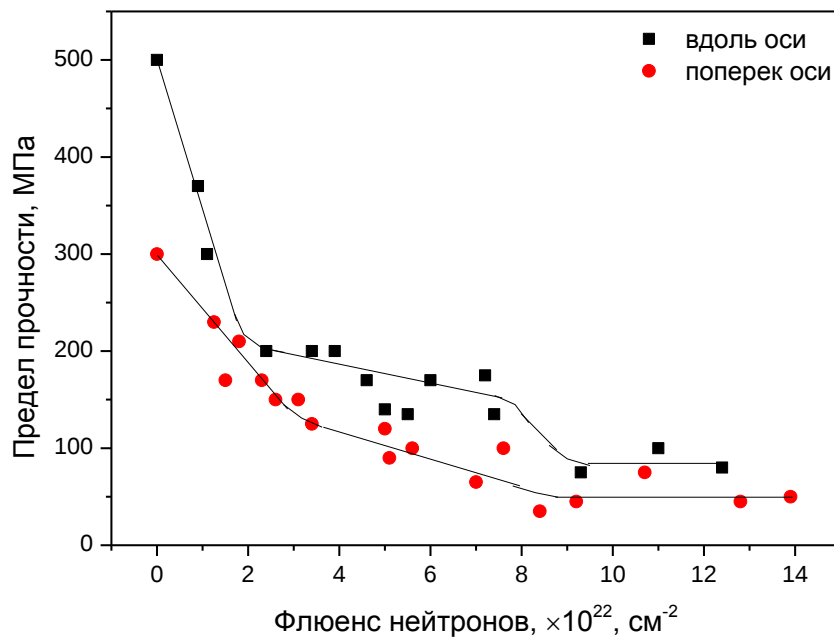


Рисунок 6.3 - Зависимость предела прочности бериллия от флюенса нейтронов для температуры облучения 343 К при испытаниях на растяжение при комнатной температуре

Можно выделить три области, в которых предел прочности облученного бериллия ведет себя различным образом. Эти области существуют как для образцов, вырезанных вдоль оси, так и поперек оси выдавливания, причем для всех исследованных флюенсов нейтронов прочность образцов вдоль оси выше, чем образцов – поперек оси. Первая область – от нуля до флюенса $(2-3) \cdot 10^{22}$ см $^{-2}$, в которой прочность облученного бериллия резко снижается (в 2-2,5 раза); вторая область – до флюенсов $(8-9) \cdot 10^{22}$ см $^{-2}$, где снижение прочности замедляется; третья область – до $(12-14) \cdot 10^{22}$ см $^{-2}$, то есть до максимальных нейтронных флюенсов, достигнутых в работе, - где дальнейшего снижения прочности уже не происходит, то есть наблюдается стабилизация значений предела прочности на уровне 50-100 МПа. Эти результаты достаточно необычны и требуют специального обсуждения, поскольку они расходятся с известными данными по влиянию нейтронного облучения на механические

свойства различных металлов и сплавов. Как правило, облучение приводит к радиационному упрочнению, что, в частности, наблюдалось и при исследованиях микротвердости облученного бериллия (см. рисунок 6.1). Здесь же происходит снижение прочности, то есть разупрочнение. И это несмотря на то, что в бериллии под облучением образуются дислокационные петли, газовые пузырьки и другие радиационные дефекты, которые являются эффективными барьерами для движущихся дислокаций. В чем же тут дело?

Г.А.Серняев в монографии [6] после проведения исследований широкого круга марок бериллия, облученных нейтронами при криогенных (80 К и 323 К) и низких (333 К) температурах, разделяет полученную дозную зависимость предела прочности бериллия на две принципиально различающиеся области в зависимости от величины накопленного флюенса нейтронов. В частности, после облучения при температуре 333 К в области флюенсов до $6,9 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$ ($E \geq 0,85 \text{ МэВ}$) происходит радиационное упрочнение бериллия, которое традиционно связано с торможением и закреплением дислокаций генерируемыми под облучением радиационными дефектами. Нейтронно-физический перерасчет показывает, что этот пороговый флюенс для нейтронов с энергией $E \geq 0,85 \text{ МэВ}$ примерно соответствует флюенсу $1,3 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-2}$ для энергий нейтронов $E > 0,1 \text{ МэВ}$ (каковые рассматриваются в настоящей работе). При превышении этого нейтронного флюенса уже наблюдается разупрочнение бериллия. Это разупрочнение Г.А.Серняев связывает с явлением так называемой «радиационно-свеллинговой» анизотропии [6, 163], которое заключается в анизотропном распухании отдельных зерен поликристаллического бериллия, приводящем к ослаблению границ и, соответственно, образованию и распространению зернограницных трещин. Это явление более подробно уже рассмотрено в главе 4, здесь же отметим, что минимальный флюенс нейтронов, при котором получены

значения предела прочности бериллия на рисунке 6.3, составляет $(4-5) \cdot 10^{21} \text{ см}^{-2}$. Понятно, что этот флюенс в три-четыре раза превышает величину порогового флюенса $1,3 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-2}$, до которого может происходить радиационное упрочнение. Поэтому мы наблюдаем здесь разупрочнение бериллия, которое постепенно нарастает с увеличением флюенса нейтронов, выходя на стабилизацию при максимальных флюенсах. Отличие с результатами, полученными Г.А. Серняевым, лишь в том, что он прогнозировал полное разупрочнение бериллия уже при достижении некоего предельного флюенса нейтронов $1,56 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$ ($E \geq 0,85 \text{ МэВ}$) или примерно $3,1 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$ для нейтронов с энергией $E > 0,1 \text{ МэВ}$. Как видим, его оценки оказались чересчур пессимистичными, и предел прочности бериллия после низкотемпературного облучения бериллия даже по достижении сверхвысоких флюенсов нейтронов порядка $(12-14) \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$ ($E > 0,1 \text{ МэВ}$) не снижается до нуля, а даже стабилизируется на уровне 50-100 МПа. Полученный результат имеет важное практическое значение с точки зрения обоснования предельного ресурса эксплуатации бериллиевых блоков в ядерном реакторе. В настоящее время ресурс по технологическому регламенту составляет $6 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$ ($E > 0,1 \text{ МэВ}$). Как следует из представленных результатов, механические свойства на растяжение облученного бериллия в принципиальном плане не ограничивают дальнейшее увеличение ресурса бериллиевых блоков по флюенсу нейтронов. Тем не менее, стоит принять во внимание некоторые практические соображения, которые заключаются в том, что остаточная прочность бериллия при максимальных флюенсах нейтронов все-таки достаточно мала, к тому же бериллий в этом состоянии обладает абсолютной хрупкостью. Принимая во внимание эти обстоятельства, была запатентована новая конструкция бериллиевого отражателя [199], которая помимо собственно бериллиевой части включает также защитный герметичный чехол из конструкционного материала (сталь или цирконий), обладающий сравнительно более

высоким сопротивлением радиационному повреждению, чем бериллий. В этом случае, значительно повышается безопасность эксплуатации бериллиевого блока в ядерном реакторе, при этом, естественно, ресурс блока в целом увеличивается до ресурса опорного конструкционного материала в поле нейтронного излучения.

Что касается различий в пределе прочности бериллиевых образцов, вырезанных вдоль и поперек оси выдавливания, сохраняющемся и после облучения, здесь необходимо вспомнить результаты, представленные в разделе 4.3. В процессе изготовления бериллия методом горячего выдавливания базисные (0001) плоскости зерен преимущественно ориентируются параллельно оси выдавливания. Это означает, что образцы, вырезанные вдоль оси, при испытаниях на растяжение склонны к деформации в основном по механизму облегченного базисного скольжения дислокаций, поскольку как раз базисная плоскость является в бериллии основной плоскостью скольжения, в которой напряжения Пайерлса-Набарро минимальны. Для образцов, вырезанных поперек оси, деформация происходит вдоль оси «с», то есть параллельно базисной плоскости. В этом случае базисное скольжение подавляется, а начинает активироваться скольжение по призматическим плоскостям $\{10\text{-}10\}$. Согласно [6, 192] эта система плоскостей скольжения является для бериллия вторичной и термически активируемой. В частности, в области комнатной температуры критическое напряжение сдвига по призматическим плоскостям ($\tau_{(10\text{-}10)}=90 \text{ МН/м}^2$) почти на порядок превышает напряжение сдвига по базисной плоскости ($\tau_{(0001)}=1,38 \text{ МН/м}^2$) [193]. Появление в структуре радиационных дефектов приводит к снижению разницы между напряжением разрушения для образцов вдоль и поперек оси (см. рисунок 6.3), однако вплоть до максимальных нейтронных флюенсов напряжения разрушения остаются выше для образцов, вырезанных вдоль оси выдавливания.

Теперь рассмотрим более подробно механизм образования и распространения трещин в облученном бериллии вследствие анизотропного распухания отдельных зерен с увеличением флюенса нейтронов. На рисунке 6.4 представлена поверхность разрушения фрагмента бериллиевого блока реактора BR2, облученного при температуре 323 К [20].

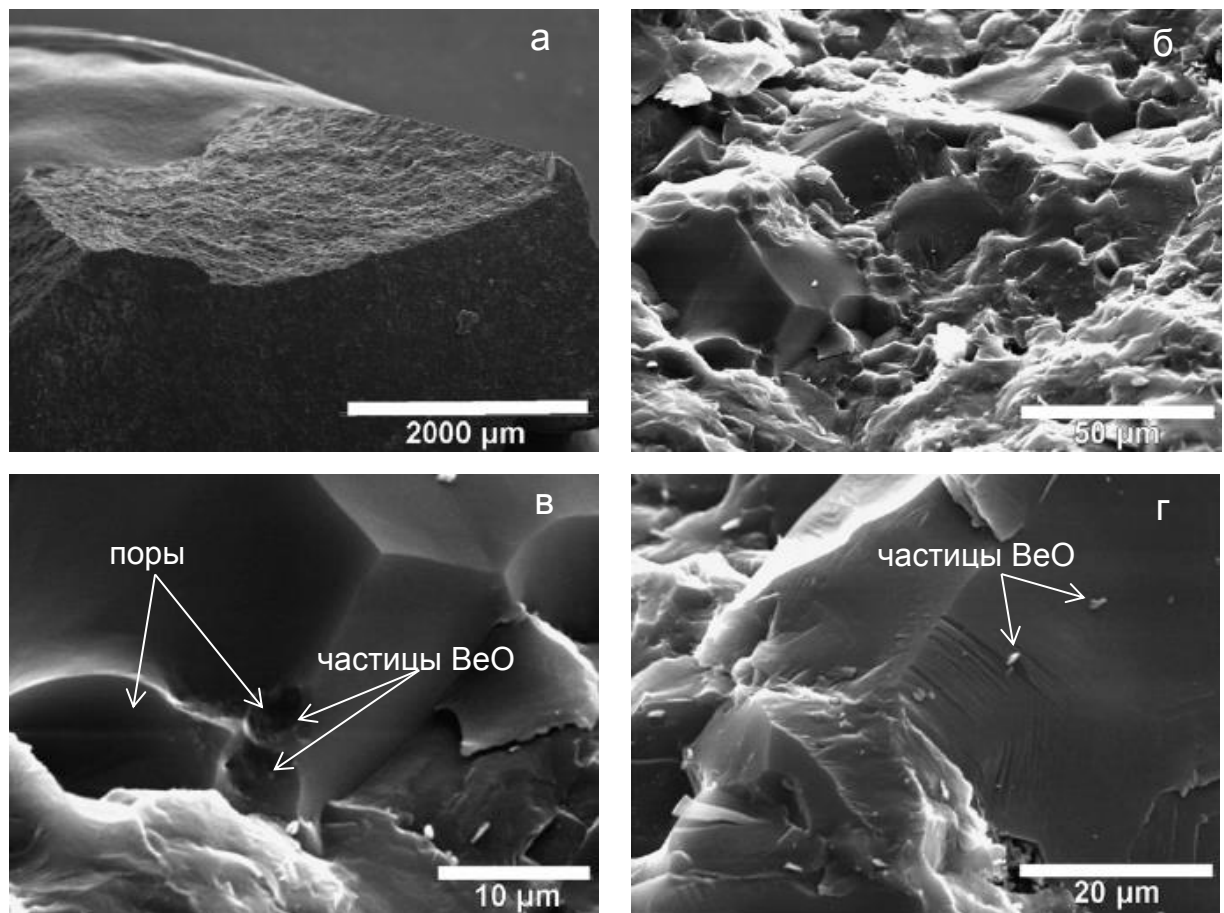


Рисунок 6.4 - Поверхность разрушения образца бериллия, облученного при температуре 323 К: а) общий вид поверхности разрушения; б) смешанный характер разрушения, то есть разрушение происходит как по границам, так и по телу зерен; в) крупные поры на границе; г) частицы окиси бериллия BeO на границе

Поверхность разрушения (рисунок 6.4 а) носит смешанный характер. Видны как открытые границы зерен, что свидетельствует о хрупком

зернограничном разрушении, так и сколы по телу зерен, то есть присутствует и хрупкое транскристаллитное или внутризеренное разрушение (рисунок 6.4 б). На границах видны поры (рисунок 6.4 в), в которых находятся частицы окиси бериллия BeO . Более крупные частицы BeO можно увидеть на рисунке 6.4 г. Таким образом, разрушение облученного бериллия может происходить по телу зерна, а именно по базисной плоскости [6, 200], а также по границам, где вследствие анизотропного распухания или радиационного роста зерен друг относительно друга образуются поры, служащие зародышем зернограничных трещин. Усугубляют ситуацию частицы окиси бериллия BeO , всегда присутствующие по границам зерен в бериллии, изготовленном методом порошковой металлургии. Эти частицы обладают высокой хрупкостью и способствуют ослаблению границ и распространению по ним трещин.

На рисунке 6.5 схематически представлена граница между двумя зернами, разориентированных на угол α . Эта схема отражает типичную структуры границ поликристаллического бериллия, изготовленного каким-либо методом порошковой металлургии (например, горячим выдавливанием). На границе располагается частица BeO , а вокруг нее пора. Начало трещины может располагаться в точке А. Необходимым условием для распространения трещины является наличие напряжений σ , приложенных в точке А с двух сторон перпендикулярно границе. В общем виде напряжение σ можно записать в виде:

$$\sigma = \sigma_{\text{рост}} + \sigma_{\text{газ}} \quad (6.3),$$

где $\sigma_{\text{рост}}$ – напряжение, вызванное растяжением зерен вдоль базисной плоскости и сжатием вдоль оси «с» вследствие радиационного роста или анизотропного распухания зерен (см. раздел 4.3), $\sigma_{\text{газ}}$ – напряжение, вызванное внутренним газовым давлением в поре.

Проведенные исследования методом ТЭМ (см. раздел 2.2.1) показывают, что после низкотемпературного облучения бериллия газовые поры по границам не образуются (вследствие низкой диффузионной подвижности атомов гелия при этих температурах). Из этого вытекает, что поры (несплошности) по границам в данном случае образуются еще в процессе изготовления бериллия. Следовательно распространение трещин по границе происходит только вследствие вклада напряжения $\sigma_{рост}$. Из [6] следует, что уменьшение параметра «с» вследствие радиационного роста может достигать 0,0025 нм. Применяя закон Гука для оценки напряжения, вызванного этой деформацией, и используя известный модуль Юнга для бериллия ($E = 3 \cdot 10^4$ кг/см²) [7], получаем $\sigma = \sigma_{рост} = 42$ МПа. Далее, используя уравнение Гриффитса [201]

$$\sigma = (2E\gamma/\pi L)^{1/2} \quad (6.4),$$

где $\gamma = 1,4$ Дж/см² – коэффициент поверхностного натяжения для бериллия [7], L – критический размер трещины, получаем $L = 15$ мм. Из литературы [64] известно, для бериллия $L = 0,2-1$ мм, что значительно ниже рассчитанного значения L . Однако из рисунка 6.7 следует, что на границах зерен в бериллии частицы ВеО располагаются на расстоянии 1-10 мкм, то есть на значительно меньшем, чем критический размер трещины. Это означает, что распространение трещины вдоль границы может происходить от одной частицы ВеО к другой без достижения критического размера трещины. Кроме того, поскольку трещина всегда распространяется в направлении наименьшего сопротивления, зародившись на границе, она может покинуть ее и уйти вглубь зерна по базисной плоскости при соответствующей ориентации прилежащего зерна. Таким путем формируется смешанный характер разрушения облученного бериллия (см. рисунки 6.4 б и 6.6) [20].

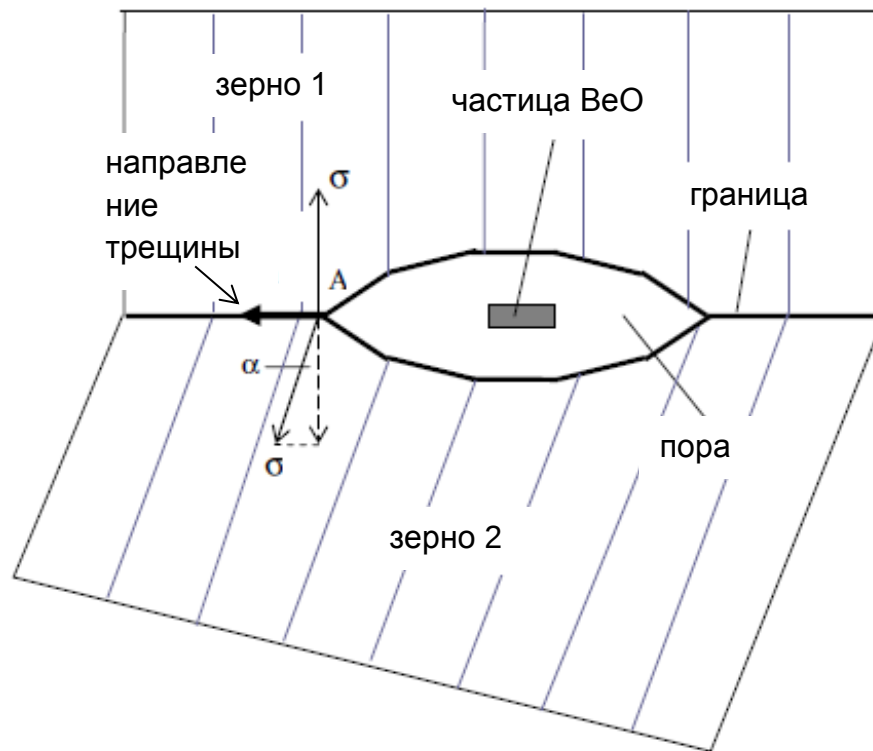


Рисунок 6.5 - Схема строения границы между двумя зернами в бериллии, разориентированными на угол α

Увеличение температуры облучения до 473 К не изменяет принципиальным образом характер поведения предела прочности горячевыдавленного бериллия (рисунок 6.7). Однако отсутствие экспериментальных точек в области флюенсов нейтронов $(2-6) \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$ не позволяет четко выделить вторую стадию разупрочнения (снижение прочности с медленной скоростью), предшествующую стабилизации разрушающего напряжения при максимальных флюенсах. Необходимо отметить, что стабилизация разрушающего напряжения происходит здесь примерно при тех же уровнях напряжений, что при температуре облучения 343 К (см. рисунок 6.3).



Рисунок 6.6 - Микроструктура облученного бериллия с магистральной трещиной, распространяющаяся как по границам, так и по телу зерен

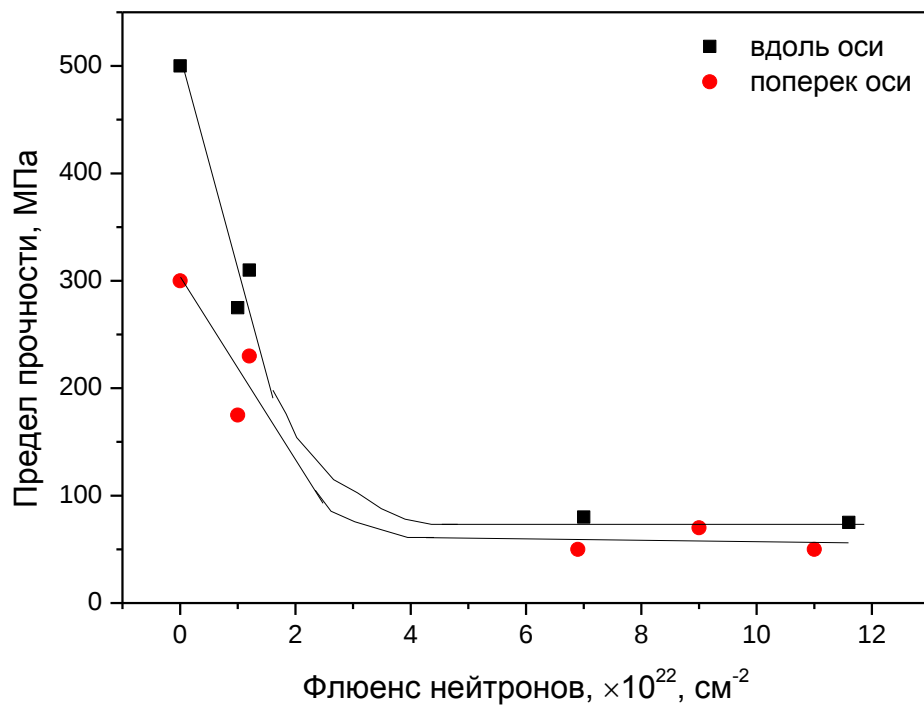


Рисунок 6.7 - Зависимость предела прочности бериллия от флюенса нейтронов для температуры облучения 473 К при испытаниях на растяжение

6.3. Зависимость предела прочности от температуры облучения и флюенса нейтронов при кратковременных механических испытаниях на сжатие

Кратковременные механические испытания на сжатие бериллия, облученного при температуре 343 К, также демонстрируют его разупрочнение с увеличением флюенса нейтронов, правда на уровне значительно более высокой прочности (рисунок 6.8) по сравнению с испытаниями на растяжение [202]. Сложно выделить три стадии разупрочнения, скорее здесь после резкого падения на начальном этапе наблюдается последующее монотонное снижение остаточной прочности с ростом флюенса нейтронов от $1 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$ до $14 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$. Обращает на себя внимание обратная в сравнении с испытаниями на растяжение ситуация со значениями предела прочности для образцов, вырезанных вдоль и поперек оси выдавливания. При испытаниях на сжатие при комнатной температуре образцы поперек оси после облучения всегда имеют прочность выше образцов, вырезанных вдоль оси (за исключением состояния до облучения), но также всегда разрушаются абсолютно хрупко (в необлученном состоянии имеют порядка 20 % общего относительного удлинения).

В работе [6, 192, 193, 202] поясняется, что при испытаниях на сжатие при ориентации испытываемого образца вдоль оси «с» (случай образца, вырезанного поперек оси выдавливания) базисное и призматическое скольжение затруднено, но инициируется скольжение дислокаций вдоль пирамидальных плоскостей (то есть промежуточных между базисной и призматическими плоскостями по углу наклона между осью «с» и базисной плоскостью) и двойникование в системе $\{10\bar{1}2\} \langle 10\bar{1}1 \rangle$. Это в совокупности дает значительно более высокое критическое напряжение сдвига.

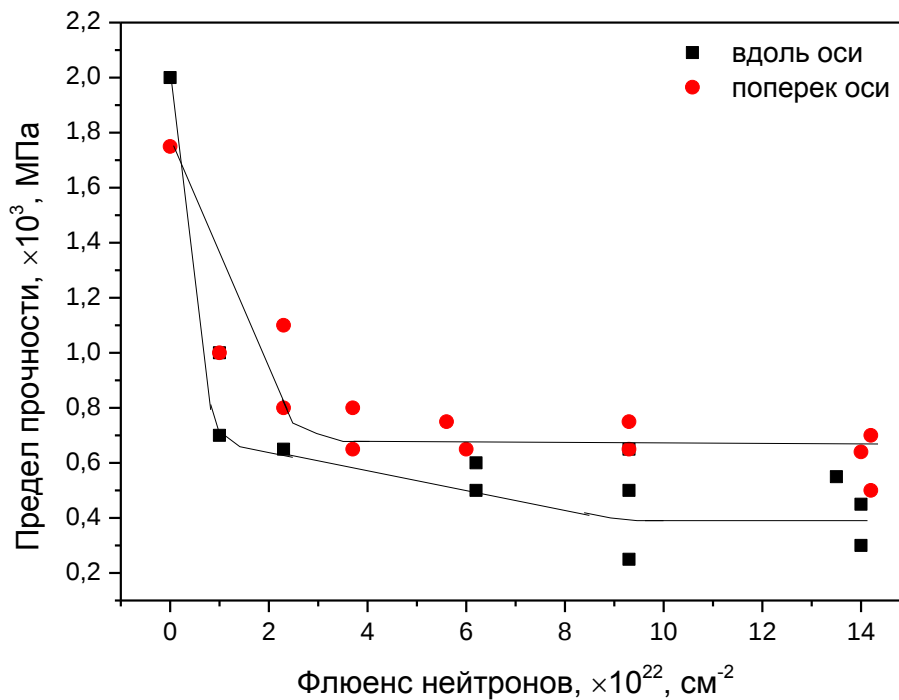


Рисунок 6.8 - Зависимость предела прочности бериллия от флюенса нейтронов для температуры облучения 343 К при испытаниях на сжатие

При комнатной температуре τ составляет примерно 1500 МН/м^2 , что на два порядка превышает напряжение сдвига по призматическим плоскостям при испытаниях на растяжение. Вероятно, при ориентации образца вдоль оси выдавливания остается вклад в скольжение базисной и призматических плоскостей, что дает в итоге сравнительно более низкое напряжение разрушения.

При сравнительно более высокой температуре облучения 473 К (рисунок 6.9) испытания на сжатие кажется приводят к аналогичным результатам, однако отсутствие экспериментальных точек в области нейтронных флюенсов от $2 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$ до $11 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$ не позволяет описать поведение предела прочности облученного бериллия в этой области доз. Тем не менее ясно, что облучение также приводит к резкому падению прочности уже при облучении до флюенсов порядка $1,5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$ с монотонным снижением при последующем увеличении флюенса нейтронов.

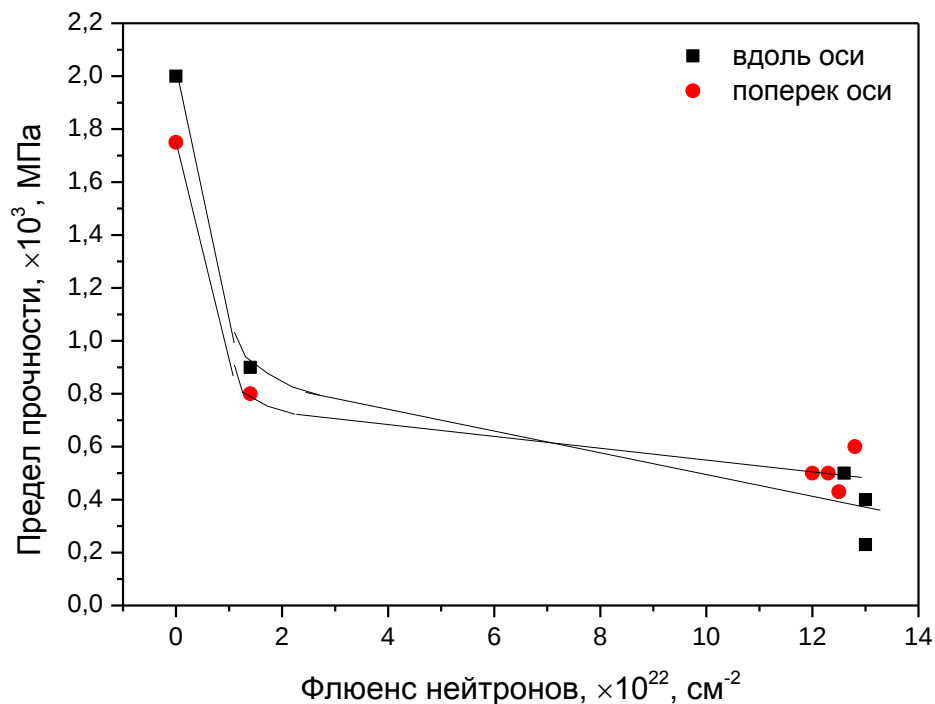


Рисунок 6.9 - Зависимость предела прочности бериллия от флюенса нейтронов для температуры облучения 473 К при испытаниях на сжатие

6.4. Зависимость скорости деформации от напряжения и температуры облучения при длительных испытаниях облученных бериллиевых минисфер на сжатие

Бериллиевые минисферы диаметром 1 мм предполагается использовать в виде засыпки в бланкете термоядерных реакторов ITER и DEMO. В этих условиях минисферы, ограниченные со всех сторон стальными стенками нейтронного умножителя будут испытывать напряжения на сжатие вследствие термического расширения и радиационного распухания с увеличением нейтронного флюенса. Поэтому целесообразным является проведение длительных испытаний минисфер на сжатие, моделирующих условия эксплуатации в бланкете.

В таблице 6.1 [44] представлены параметры облучения и последующих механических испытаний на сжатие при постоянной нагрузке

бериллиевых минисфер диаметром 1 и 2 мм. Температуры испытаний выбирались близкими температурам облучения, величины нагрузок – опытным путем, исходя из фиксированной длительности испытаний не более 80 часов таким образом, чтобы на диаграмме испытаний проявилась ясно выраженная скорость деформации. На каждую температуру испытания приходилось по три различных нагрузки. Если судить по приведенному описанию процедуры испытаний, данные испытания как будто являются испытаниями на термическую ползучесть. Однако термическая ползучесть бериллия в чистом виде проявляется при температурах, начиная с половины температуры плавления, что не всегда соответствует приведенным параметрам испытаний. Поэтому, чтобы соблюсти терминологическую точность, данные испытания были названы длительными испытаниями на сжатие.

На рисунке 6.10 показан внешний вид облученной бериллиевой минисферы диаметром 1 мм в двух ориентациях (рисунок 6.10 а и б) после проведенного испытания на сжатие. В процессе испытания происходит смятие минисферы с образованием в месте ее контакта с подвижным нагружающим штоком круглого отпечатка. На рисунке 6.11 представлено схематически сечение минисферы, из которого следует, что диаметр минисферы D и отпечатка d , а также высота h связаны между собой теоремой Пифагора. Нужно пояснить, что диаметр отпечатка нужен для расчета напряжения, приложенного к минисфере в процессе испытания.

На рисунке 6.12 представлен пример испытания на сжатие необлученных и облученных минисфер при температуре 923 К. В зависимости от состояния (необлученное или облученное) и величины приложенной нагрузки кривые, изображенные в координатах «деформация - время», имеют различный вид. Кривые деформации различаются наклоном к оси времени, что свидетельствует о различной скорости деформирования испытываемой минисферы с течением времени, а также положением относительно оси деформации.

Таблица 6.1 - Параметры облучения и испытания бериллиевых минисфер

Диаметр, мм	Флюенс нейтронов, $\times 10^{21} \text{ см}^{-2}$	Накопление ^4He , аррм	Температура облучения, К	Температура испытания, К	Нагрузка, Н
1	5.69	1890	686	698	60
					100
					150
	6.94	2300	753	798	48
					70
					90
	8.07	2680	861	923	40
					55
					70
	8.92	2950	968	1023	10
					15
					20
2	5.69	1890	686	698	240
					400
					600
	6.94	2300	753	798	210
					280
					360
	8.07	2680	861	923	80
					100
					160
	8.92	2950	968	1023	20
					30
					40

Кривая деформации состоит из двух частей. Первая часть ограничивается первыми тремя часами испытаний. В начале образец нагревается до температуры испытаний, затем к минисфере прикладывается требуемая нагрузка.

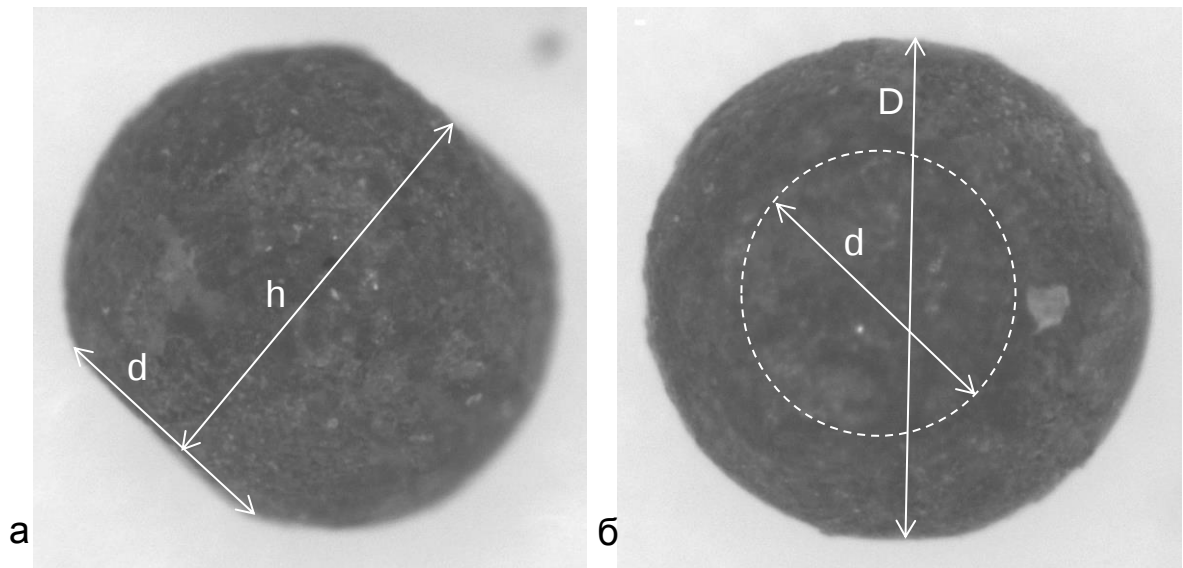


Рисунок 6.10 - Внешний вид в различных ориентациях (а – вид перпендикулярно отпечатку, б – вид на отпечаток) облученной бериллиевой минисферы диаметром 1 мм после испытания на сжатие при температуре 1023 К и нагрузке 15 Н. Стрелками показаны диаметр минисферы D, диаметр отпечатка d, высота h

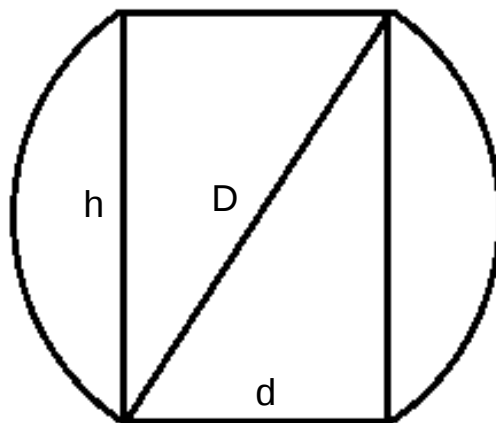


Рисунок 6.11 - Схема внешнего вида бериллиевой минисферы после окончания испытания на сжатие. Высота h связана с диаметром отпечатка d и диаметром минисферы D соотношением Пифагора: $h = \sqrt{D^2 - d^2}$

Минисфера начинает деформироваться с высокой скоростью, в результате чего с противоположных сторон минисферы в местах контакта с подвижным штоком и основанием испытательной машины на минисфере

образуются отпечатки. Далее, во второй части до достижения общей длительности испытаний 80 часов последующая деформация происходит уже с гораздо меньшей скоростью. Измеряемым параметром здесь является установившаяся скорость деформации минисферы на второй стадии длительных испытаний.

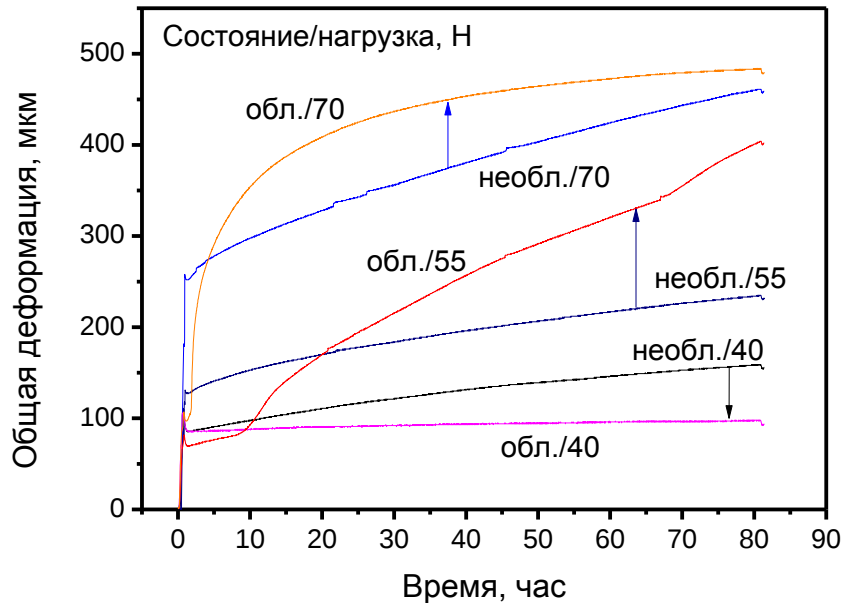


Рисунок 6.12 - Зависимость полной деформации бериллиевых минисфер диаметром 1 мм в исходном состоянии и после облучения от длительности испытаний при температуре 923 К и различной приложенной нагрузке по испытаниям на сжатие

Результаты длительных испытаний на сжатие минисфер диаметром 1 мм в зависимости от температуры испытаний и приложенного напряжения (полученного расчетным путем путем измерения диаметра отпечатка на испытанной минисфере) приведены на рисунке 6.13. Как следует из приведенного рисунка, результаты существенно различаются для сравнительно более низких (698 и 798 К) и более высоких (923 и 1023 К) температур испытаний. В частности, для низких температур в целом, деформация происходит при значительно более высоких напряжениях, чем для высоких температур. При этом облучение приводит к ярко

выраженному радиационному упрочнению, что выражается в значительном увеличении напряжений и соответствующем снижении скорости деформации облученных минисфер по сравнению с необлученными. Для высоких температур напряжения деформации ниже и, соответственно, облучение не снижает скорость деформации, а, наоборот, облученные минисферы деформируются с несколько более высокой скоростью. Похожий эффект наблюдается при испытаниях на сжатие минисфер диаметром 2 мм (рисунок 6.14). Опять для двух наименьших температур испытаний деформация происходит при сравнительно более высоких приложенных напряжениях и, в основном, с несколько меньшей (практически близкой) скоростью после облучения, чем в исходном состоянии. Для двух максимальных температур испытания (и облучения, соответственно) скорость деформации значительно выше, приложенные напряжения – ниже. Что касается эффекта облучения, то он проявляется не столь ярко. В частности, для температуры 923 К облучение приводит даже к некоторому снижению скорости деформации, что может быть идентифицировано как радиационное упрочнение. Для максимальной температуры испытаний 1023 К воздействие облучения нивелировано, то есть скорость деформации облученной минисферы практически не отличается от необлученной.

Теперь рассмотрим более подробно эволюцию минисфер в процессе длительных механических испытаний на сжатие. На рисунке 6.15 представлен в двух ориентациях внешний вид минисферы диаметром 1 мм, испытанной при температуре 798 К и нагрузке 90 Н. Как видим, деформация минисферы сопровождалась образованием и распространением трещин.

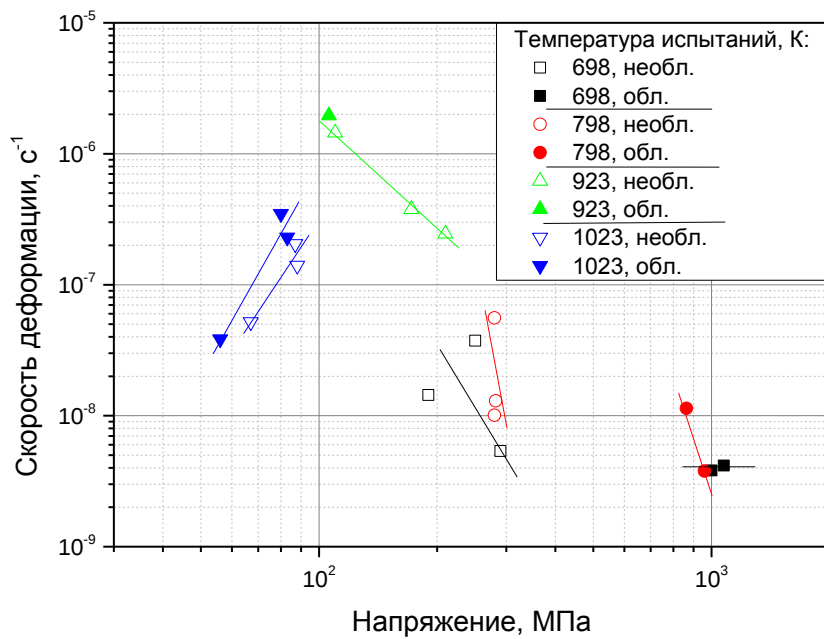


Рисунок 6.13 - Зависимость скорости деформации необлученных и облученных бериллиевых минисфер диаметром 1 мм от приложенного напряжения при длительных испытаниях на сжатие

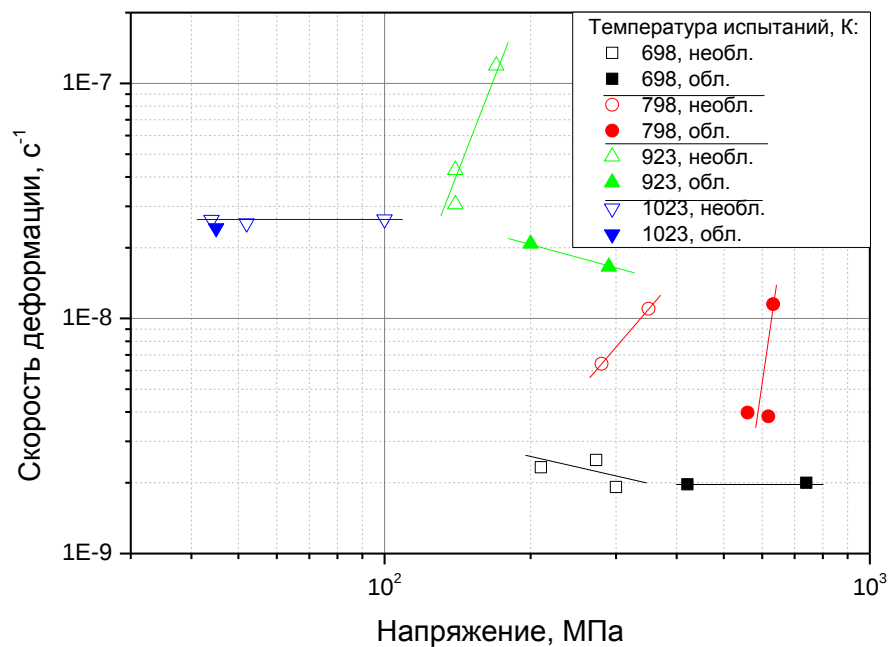


Рисунок 6.14 - Зависимость скорости деформации необлученных и облученных бериллиевых минисфер диаметром 2 мм от приложенного напряжения при длительных испытаниях на сжатие

Зарождение и распространение трещин здесь происходит на первой стадии деформации минисферы в течение первых трех часов испытаний. Значительные по величине изгибные моменты и рост концентрации напряжений в месте контакта подвижного штока (по его периметру) и с обратной стороны (там же, по периметру основания, в месте окончания контакта с материалом минисферы) приводят к появлению трещин. Далее образовавшиеся трещины быстро распространяются и раскрываются в направлениях под небольшим углом к оси нагружения. При этом необходимо отметить, что во многих случаях в процессе испытаний образования трещин не происходило, как, например, это видно на рисунке 6.10. Безусловно, образующиеся трещины вносят свою погрешность в определение скорости деформации минисферы, поскольку при наличии трещины происходит измерение не скорости деформации (или ползучести при высоких температурах испытаний), а фактически - скорости раскрытия трещин, что менее интересно и важно с практической точки зрения. Нужно понимать, что, поскольку из организационных соображений длительность испытаний минисфер не могла превышать 80 часов, нагрузка подбиралась таким образом, чтобы на кривой деформации присутствовал наклон, то есть была некоторая скорость деформации. Поэтому иногда, по-видимому, нагрузка превышала критическую, и трещины в местах контактов со штоком и основанием испытательной машины образовывались. Тем не менее, на рисунках 6.13 и 6.14 представлены результаты, полученные при испытаниях минисфер практически без трещин, то есть результаты отражают реальную зависимость скорости деформации испытываемого материала от приложенного напряжения, а не скорость раскрытия трещин.

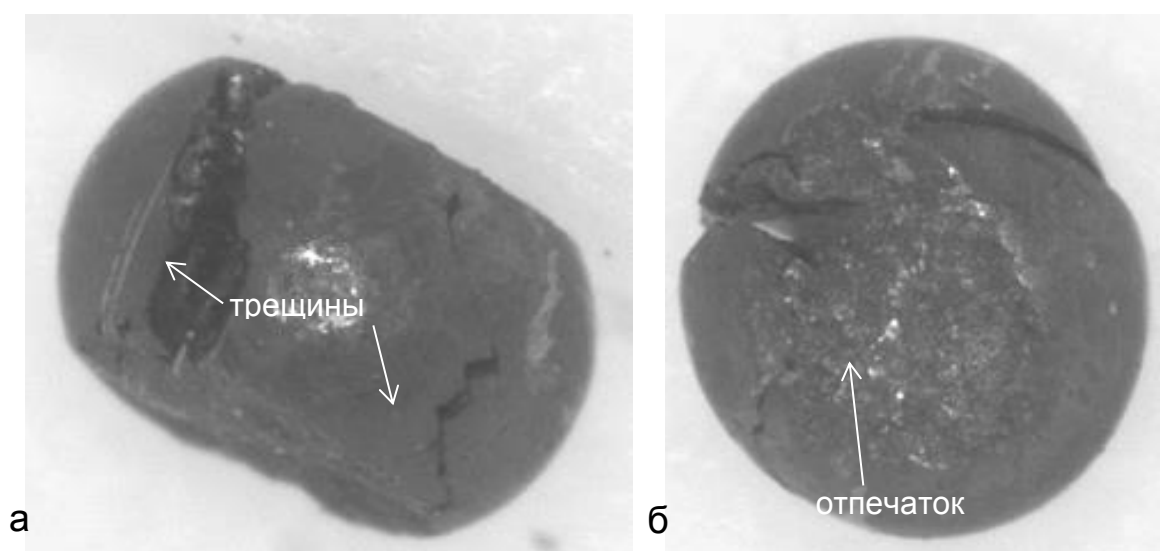


Рисунок 6.15 - Внешний вид в различных ориентациях (а – вид перпендикулярно отпечатку, б – вид на отпечаток) облученной бериллиевой минисферы диаметром 1 мм после испытания на сжатие при температуре 798 К и нагрузке 90 Н

Была предпринята попытка исследования эволюции микроструктуры бериллиевой минисферы в процессе длительных испытаний на сжатие, для чего необходимо было приготовить сечение испытанной минисферы в плоскости параллельной оси приложенной нагрузки. Из-за технических сложностей не удалось приготовить качественное сечение на облученных минисферах обоих диаметров (1 и 2 мм) и необлученных – диаметром 1 мм. На рисунке 6.16 представлены результаты исследований, полученные на необлученной минисфере диаметром 2 мм после испытания при температуре 798 К и нагрузке 360 Н. На рисунке 6.16 а, б представлен внешний вид испытанной минисферы в двух ориентациях. Из рисунка следует, что после испытаний на поверхности минисферы образовалось несколько трещин сравнительно небольшого размера, причем явно не в месте контакта со штоком и основанием испытательной машины. Сечение, которое исследовалось на оптическом микроскопе, представлено на рис. 6.16 в. В центре минисферы находится усадочная раковина, которая часто присутствует в структуре минисфер, изготовленных методом

вращающегося электрода (МВЭ), и является следствием быстрого застывания капли расплавленного бериллия в процессе полета от электрода (после его расплавления) до материала барабана рабочей камеры [203]. Вверху и внизу сечения видны отпечатки, а сам материал минисферы представляет собой деформированные крупные (0,2-1 мм) зерна, в которых иногда присутствуют двойники и трещины. Вероятно, деформация зерен, образование двойников и трещин произошло в процессе испытания минисферы на сжатие. Хотя иногда подобные эффекты (но в меньшем количестве) наблюдались уже в исходном состоянии, сразу после изготовления минисфер. Такая ситуация возможна, поскольку изготовление минисферы методом REM – неравновесный, быстропротекающий процесс.

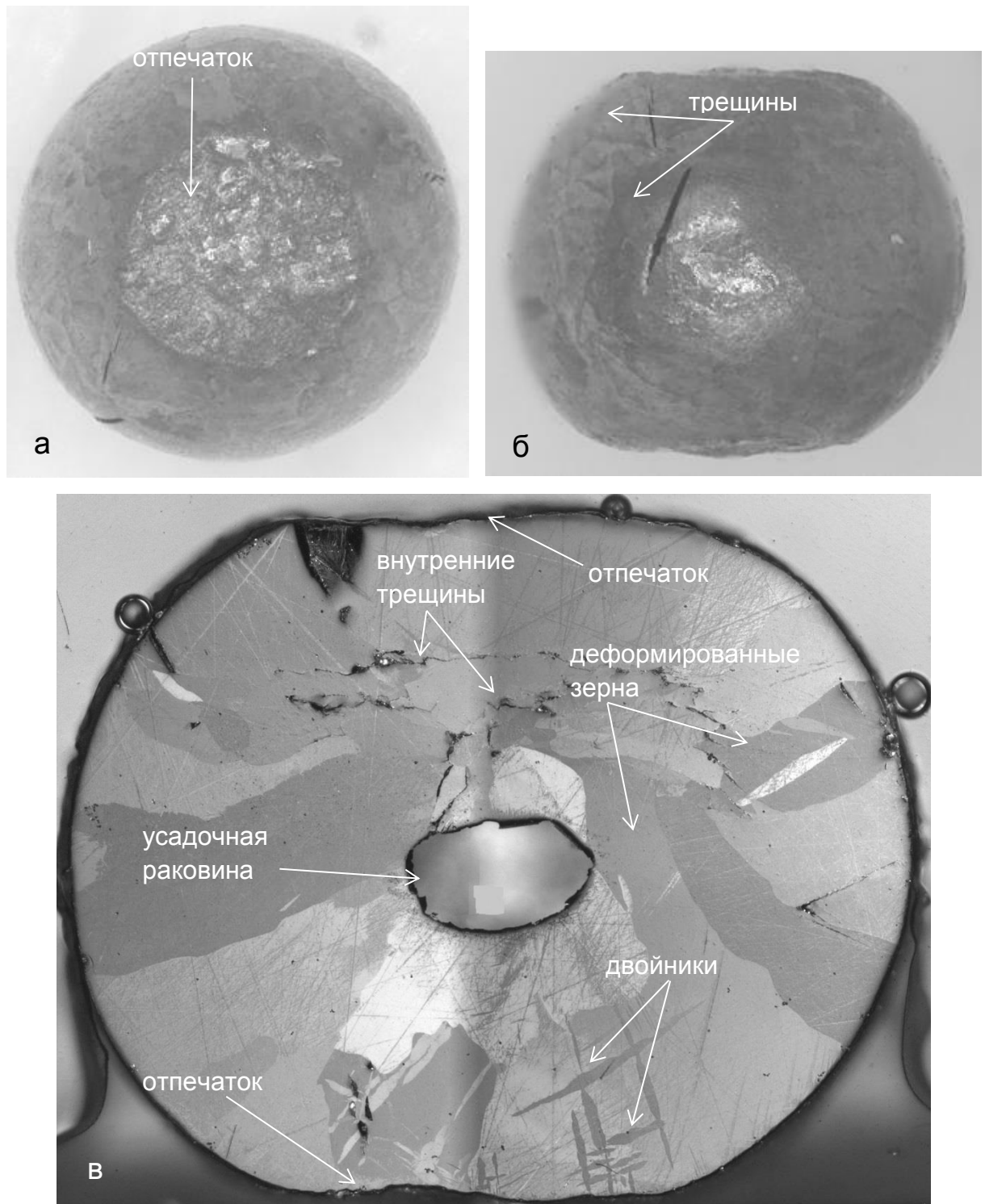


Рисунок 6.16 - Внешний вид в различных ориентациях (а – вид на отпечаток, б – вид перпендикулярно отпечатку) и сечение (в) перпендикулярно отпечатку необлученной бериллиевой минисферы диаметром 2 мм после испытания на сжатие при температуре 798 К и нагрузке 360 Н

Безусловно, наиболее важным в длительных испытаниях на сжатие является получение скорости деформации (ползучести) на установившейся стадии [204]. Проведение подобных длительных испытаний на одиночных минисферах позволяет в какой-то степени моделировать механическое поведение засыпки бериллиевых минисфер в нейтронный умножитель blankets в процессе его эксплуатации. Судя по всему, при таком подходе основным структурным механизмом, объясняющим появление равномерной скорости деформации с течением времени, является закрепление дислокаций имеющимися в бериллии радиационными дефектами (в данном случае, газовыми пузырьками) с последующим переползанием дислокаций. Это собственно и является основным признанным механизмом послереакторной термической ползучести [84, 205], когда барьерами служат радиационные дефекты. Однако переползание дислокаций возможно только при температурах, превышающих половину температуры плавления металла (для Be $T_{пл} = 1551$ К [145], то есть для $T_{исп} > 775,5$ К). Поэтому для температуры испытания 698 К возможна лишь пластическая деформация посредством скольжения дислокаций. Понятно, что деформирование зерен, образование и раскрытие трещин могут вносить в отдельных случаях дополнительный вклад в общую деформацию минисферы при длительных испытаниях на сжатие.

Как следует из раздела 4.4 [21], распухание бериллиевых минисфер для первых трех температур облучения в ампуле NIDOBЕ-01 составляет 2 %, для максимальной температуры – 9 %. Принимая во внимание длительность этого облучательного эксперимента в реакторе HFR (649 дней), можно оценить линейную скорость распухания в тех же единицах, что и скорость деформации. Получается, что для первых трех температур облучения скорость распухания составляет $1,3 \cdot 10^{-10}$ сек⁻¹, для максимальной температуры - $5,4 \cdot 10^{-10}$ сек⁻¹. Очевидно, что для компенсации этого увеличения объема облучаемых минисфер необходима

соответствующая их деформация, поскольку засыпка минисфер ограничена стальными стенками нейтронного умножителя. Из рисунков 6.14 и 6.15 следует, что независимо от температуры облучения и испытания скорость равномерной деформации находится в области от $2 \cdot 10^{-6}$ до $2 \cdot 10^{-9}$ сек⁻¹, что значительно выше, чем скорость распухания. Это означает, что в первом приближении облучаемые минисферы способны компенсировать свое распухание собственной деформацией. Безусловно, правильнее было бы рассматривать здесь не послерадиационную деформацию или ползучесть, а внутриреакторную ползучесть минисфер, чтобы корректно сравнивать со скоростью распухания. Однако исследовать внутриреакторную ползучесть материалов на порядки сложнее и, соответственно, дороже [206, 207], поэтому мы и используем для анализа поведения бериллиевых минисфер в рабочих условиях бланкета результаты послерадиационной деформации (ползучести) при постоянной нагрузке.

6.5. Заключение по главе 6

Проведен комплекс экспериментальных исследований микротвердости и кратковременных механических свойств на растяжение и сжатие бериллия, облученного в реакторе СМ при температурах 343 К и 473 К в области флюенсов нейтронов $(0,3-16) \cdot 10^{22}$ см⁻² ($E > 0,1$ МэВ), и длительных механических свойств на сжатие или ползучести бериллиевых минисфер диаметром 1 мм и 2 мм, облученных в реакторе HFR при температурах 686-968 К до флюенсов нейтронов $(5,69-8,92) \cdot 10^{21}$ см⁻² ($E > 1$ МэВ).

По результатам измерений микротвердости обнаружено радиационное упрочнение бериллия. В процессе радиационного упрочнения увеличение микротвердости облученного бериллия происходит с различной скоростью в зависимости от величины флюенса

нейтронов. Установлена зависимость увеличения микротвердости бериллия после облучения при температурах 343, 473 и 673 К от флюенса нейтронов в области флюенсов $(0,3-16) \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$. В частности, до флюенсов нейтронов $(1,5-6) \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$ микротвердость возрастает с более высокой скоростью, чем при более высоких флюенсах, когда происходит замедление роста микротвердости. С увеличением температуры облучения с 343 К до 673 К скорость увеличения микротвердости снижается вплоть до выхода на насыщение при максимальной температуре 673 К при флюенсах, превышающих $6 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$.

Установлены важные для практических расчетных задач прогнозирования ресурса бериллиевых изделий при облучении в ядерном реакторе особенности изменения механических свойств облученного бериллия, заключающиеся в следующем:

- При кратковременных испытаниях на растяжение и сжатие после облучения при температурах 343 К и 473 К до флюенсов нейтронов $(0,3-14) \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$ происходит снижение предела прочности (разупрочнение) бериллия при абсолютно хрупком разрушении.
- При испытаниях на растяжение наблюдается три стадии разупрочнения бериллия: на первой стадии до флюенса $(2-3) \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$ прочность бериллия резко снижается (в 2-2,5 раза), затем до флюенсов $(8-9) \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$ снижение прочности значительно замедляется, при дальнейшем увеличении флюенса до $(12-14) \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$ происходит стабилизация предела прочности на уровне 50-100 МПа.
- При испытаниях на сжатие после аналогичного резкого падения прочности на начальном этапе облучения наблюдается последующее монотонное снижение предела прочности с ростом флюенса нейтронов от $1 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$ до $14 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$.

Установлено влияние текстурных особенностей бериллия, задаваемых технологией его производства, на механические свойства до и после нейтронного облучения. Сравнение прочности облученных образцов

горячевыдавленного бериллия, вырезанных вдоль и поперек оси выдавливания, показывает, что при испытаниях на растяжение предел прочности образцов, вырезанных вдоль оси, во всем исследованном интервале флюенсов нейтронов выше, чем образцов, вырезанных поперек оси. Обратная ситуация при кратковременных испытаниях на сжатие, где предел прочности образцов, вырезанных поперек оси выдавливания, всегда выше, чем образцов, вырезанных вдоль оси.

Установлены закономерности влияния нейтронного облучения на изменение микротвердости и длительных механических свойств на сжатие бериллиевых минисфер диаметром 0,5, 1, 2 мм, имеющие важное практическое значение для определения ресурса эксплуатации бридерного blankets термодерного реактора. В частности, показано следующее:

- Максимальное увеличение микротвердости в области флюенсов нейтронов $(6,5-9,4) \cdot 10^{21} \text{ см}^{-2}$ происходит при минимальной температуре облучения 686 К. С увеличением температуры облучения наблюдается монотонное снижение радиационного упрочнения до полного возврата микротвердости к значениям в необлученном состоянии при максимальной температуре облучения 968 К.
- Для температур испытаний 698 К и 798 К деформация облученных бериллиевых минисфер происходит при более высоких напряжениях, чем для температур 923 К и 1023 К. Здесь наблюдаемое радиационное упрочнение выражается в увеличении напряжений и соответствующем снижении скорости деформации облученных минисфер по сравнению с необлученными. Для более высоких температур 923 К и 1023 К напряжения деформации облученных минисфер сравнительно ниже и, соответственно, облучение не снижает, а в отдельных случаях даже увеличивает скорость деформации в процессе длительных испытаний на сжатие.

Заключение

1. Установлены закономерности влияния температуры облучения и флюенса нейтронов характерных для условий эксплуатации бериллиевых изделий в ядерном и термоядерном реакторах на параметры микроструктуры бериллия при нейтронном облучении в реакторах СМ, БОР-60, НФР, ВР2 при температурах 323-1006 К до флюенсов нейтронов $(0,3-16) \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$ ($E > 0,1 \text{ МэВ}$). Вызванная облучением эволюция микроструктуры бериллия включает радиационное накопление трития и гелия и образование дислокационных петель и газовых пор или пузырьков. Установлены температурные границы существования дислокационных петель и газовых пор в облученном бериллии. В частности, облучение бериллия при температурах 323-473 К приводит к образованию дислокационных петель двух типов: вакансионных - в базисной плоскости (0001) и междоузельных - в призматических плоскостях. Начиная с температуры облучения 473 К, в микроструктуре бериллия также происходит образование мельчайших (1-2 нм) газовых пузырьков. При более высоких температурах облучения происходит образование только газовых пор в виде шестигранных дисков, имеющих форму правильного шестиугольника в базисной плоскости (0001). Начиная с температуры 673 К и выше размеры газовых пор возрастают, плотность - снижается.

2. Впервые установлены закономерности влияния параметров исходной микроструктуры, параметров облучения или газового насыщения, параметров термодесорбционных испытаний на скорость выхода, накопление и удержание трития и гелия в облученном или насыщенном водородом/тритием бериллии. В частности, впервые обнаружены следующие закономерности:

- пики выхода трития и гелия из облученных бериллиевых минисфер взаимосвязаны; для температур облучения 686-968 К эти пики расположены в узкой температурной области 1210-1310 К, причем пик трития – всегда при более низкой температуре, чем пик гелия; тритий и гелий покидают облученный бериллий по образовавшимся объемно-связанным каналам, которые открыты к наружной поверхности;
- самопроизвольный выход трития из бериллиевых минисфер происходит уже в процессе облучения при температурах, превышающих 860 К; в результате остаточное содержание трития в минисферах к концу облучения составляет 20-40 % от расчетного, что имеет большое практическое значение с точки зрения последующего обращения с радиоактивными отходами бериллия после окончания эксплуатации ТЯР;
- деформирование бериллиевых минисфер до облучения приводит к ускорению термической десорбции трития в процессе облучения за счет формирования дополнительных открытых каналов вдоль формирующихся субграниц.

Построена модель термической десорбции газов из облученного бериллия и рассчитана энергия активации десорбции трития из бериллия. Предложен ступенчатый метод нагрева при проведении термодесорбционных испытаний, который позволяет рассчитать коэффициент диффузии трития в бериллии. Полученные значения энергии активации десорбции и коэффициенты диффузии трития в бериллии соответствуют литературным данным. Показана положительная роль границ зерен и исходной пористости в ускорении выхода водорода и трития из бериллия, насыщенного их газовой смесью, что связано с облегченной диффузией изотопов водорода по границам и порам.

3. Получены новые результаты и уточнены закономерности влияния на распухание бериллия температуры облучения в области температур 323-973 К и флюенса нейтронов в области флюенсов $(0,3-16) \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$

($E > 0,1$ МэВ). Установлено, что распухание бериллия вызывается радиационным накоплением гелия, способствующим образованию в микроструктуре газовых пор. Впервые показано, что распухание бериллия при температурах облучения 343 К и 473 К и флюенсах нейтронов до $15 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$ происходит с различной скоростью в зависимости от флюенса нейтронов: для температуры облучения 343 К и флюенсах нейтронов до $4 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$ распухание возрастает до 1,5 %; в области от $4 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$ до $10 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$ распухание возрастает до 1,8 % со значительно меньшей скоростью; в области от $10 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$ до $15 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$ скорость распухания опять возрастает и абсолютное значение достигает 2,8 %. Установлено, что с увеличением температуры облучения до 673 К в области флюенсов нейтронов $(10-16) \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$ распухание достигает 5 %.

Установлено влияние температуры послерадиационного отжига в течение 1 часа в области температур 473-1273 К на распухание бериллия, облученного при температуре 343 К. Показано, что до температур отжига 800-900 К распухание не превышает 2 %. Резкое увеличение распухания происходит лишь, начиная с этих температур. При температуре отжига 1273 К распухание достигает 22 %. Полученная зависимость схожа с зависимостью распухания бериллия от температуры облучения, где резкий рост распухания начинается при температурах 800-900 К.

Впервые обнаружена неравномерность распухания бериллия после облучения при температуре 323 К до флюенса нейтронов $4,67 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$ ($E > 1$ МэВ) и последующих высокотемпературных отжигов, по глубине образца. В частности, при отжиге бериллия при температуре 1273 К в течение 10 часов распухание в центре образца составило 194 %, при этом распухание вблизи поверхности не превышало 23 %.

4. Впервые обнаружено и исследовано явление радиационного роста бериллия, ранее известное только для циркония. При радиационном росте, в отличие от распухания, объем образца не увеличивается. Однако

в облученном бериллии наряду с радиационным ростом происходит и распухание, которое носит анизотропный характер в зависимости от кристаллографического направления. Экспериментально подтверждено анизотропное распухания зерен в бериллии, изготовленном методом горячего выдавливания. Кристаллическая решетка бериллия при облучении искажается таким образом, что увеличение параметра «с» происходит в большей степени, чем параметра «а» – в базисной плоскости (0001). Таким образом, итоговое изменение размеров облученного образца бериллия определяет суперпозиция двух явлений – радиационного роста и анизотропного распухания. Анизотропное распухание зерен, наблюдаемое только при низкотемпературном облучении бериллия, вызывает ослабление границ, зарождение и распространение зернограничных трещин, что приводит к ускорению общего распухания (псевдораспухание за счет сети трещин), деградации механических свойств, самопроизвольному растрескиванию бериллиевого изделия с увеличением нейтронной дозы.

5. Впервые установлены закономерности влияния температуры облучения, флюенса нейтронов, температуры испытания, параметров кристаллической структуры и радиационных дефектов на теплопроводность бериллия при нейтронном облучении в области температур 343-673 К и флюенсов нейтронов $(0,3-16) \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$ ($E > 0,1 \text{ МэВ}$) и разработана модель снижения теплопроводности бериллия при воздействии нейтронного облучения. Радиационная эволюция микроструктуры вызывает снижение теплопроводности бериллия, в частности, нейтронное облучение при температуре 343 К ведет к резкому падению теплопроводности бериллия на начальном этапе облучения до флюенсов нейтронов $(2-3) \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$; рост флюенса до $(10-11,4) \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$ ведет к дальнейшему снижению теплопроводности. При максимальных флюенсах происходит стабилизация величин теплопроводности на уровне

35-50 Вт/(м·К). Снижение теплопроводности бериллия при облучении обусловлено образованием радиационных дефектов, являющихся центрами рассеяния фононов и электронов. Увеличение температуры облучения до 473 К и 673 К приводит к относительно меньшему снижению теплопроводности, что связано со снижением эффективности дислокационных петель, газовакансионных комплексов и газовых пузырьков как центров рассеяния вследствие увеличения их размеров. Послерадационный высокотемпературный отжиг бериллия, облученного при низких температурах, приводит к частичному восстановлению теплопроводности бериллия.

6. Установлены закономерности радиационного упрочнения бериллия по результатам измерений микротвердости, охрупчивания и разупрочнения по результатам кратковременных механических испытаний на растяжение и сжатие и длительных испытаний на сжатие (ползучести) в зависимости от температуры облучения и флюенса нейтронов и построена модель радиационного охрупчивания и разупрочнения бериллия и самопроизвольного растрескивания бериллиевых изделий при облучении. В частности, радиационное упрочнение (увеличение микротвердости) происходит после нейтронного облучения при температурах 343, 473 и 673 К в области флюенсов нейтронов $(0,4-16) \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$. С увеличением температуры облучения от 343 К до 673 К происходит снижение роста микротвердости. При максимальных флюенсах нейтронов рост микротвердости замедляется, а при максимальной температуре облучения 673 К значения микротвердости выходят на насыщение. С увеличением температуры облучения от 686 К до 968 К в области флюенсов нейтронов $(6,5-9,4) \cdot 10^{21} \text{ см}^{-2}$ происходит снижение микротвердости от максимальной величины при минимальной температуре до значения в необлученном состоянии при максимальной температуре облучения.

Радиационное охрупчивание и разупрочнение бериллия наблюдаются после облучения при температурах 343 К и 473 К в области флюенсов нейтронов $(0,4-14) \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$ при кратковременных механических испытаниях на растяжение и сжатие. Резкое падение прочности происходит на начальном этапе облучения до флюенсов нейтронов $(2-3) \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$. При максимальных флюенсах нейтронов от $(8-9) \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$ до $(12-14) \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$ наблюдается стабилизация значений предела прочности на растяжение на уровне 50-100 МПа, предела прочности на сжатие – в области 300-800 МПа. Снижение хрупкой прочности бериллия вызвано анизотропным набуханием зерен, что ослабляет границы, провоцируя зернограничное разрушение как при внешней механической нагрузке, так и без нагрузки (самопроизвольное растрескивание).

По результатам длительных испытаний на сжатие при постоянной нагрузке облученных бериллиевых минисфер диаметром 1 мм и 2 мм радиационное упрочнение наблюдается при температурах испытания 698 К и 798 К близких соответствующим температурам облучения. Это выражается в снижении скорости деформации облученных минисфер по сравнению с исходными при одинаковых приложенных напряжениях. При температурах испытания 923 К и 1023 К (и соответствующих температурах облучения) наблюдается разупрочнение, что выражается в более высокой скорости деформации облученных минисфер по сравнению с исходными при одинаковых напряжениях. Высокая деформационная способность бериллиевых минисфер при высоких температурах будет способствовать релаксации внутренних напряжений, возникающих в засыпке минисфер при их набухании в процессе эксплуатации blankets ТЯР.

7. На основе установленных закономерностей и взаимосвязей радиационных явлений термодесорбции трития и гелия, набухания, снижения теплопроводности, охрупчивания и разупрочнения бериллия с эволюцией микроструктуры при нейтронном облучении бериллия

предложены технические решения по увеличению ресурса бериллиевых изделий в ядерном реакторе и безопасной эксплуатации засыпки бериллиевых минисфер в бланкете термоядерного реактора.

Список использованной литературы

1. Исследовательские ядерные установки государств – участников Содружества Независимых Государств. Димитровград: ГНЦ НИИАР. 2016. 470 с.
2. Ferrari, M. ITER reference breeding blanket design / M. Ferrari, A. Bianchi, G. Celentano, W. Danner, M. Enoeda, A. Gerber, Y. Gohar, W. Gulden, K. Ioki, T. Kuroda, A. Lopatkin, F. Lucca, X. Masson, R. Mattas, G. Mazzone, J. Mustoe, R. Parker, L. Petrizzi, A. Pizzuto, R. Plenteda, Y. Poitevin, R. Raffray, M. Roccella, N. Roux, F. Scaffidi-Argentina, J.-P. Simoneau, Y. Strebkov, F. Zacchia // Fusion Eng. Des. – 1999. – V. 46. - Issues 2–4. – P. 177-183.
3. Giancarli, L.M. Overview of the ITER TBM Program / L.M. Giancarli, M. Abdou, D.J. Campbell, V.A. Chuyanov, M.Y. Ahn, M. Enoeda, C. Pan, Y. Poitevin, E. Rajendra Kumar, I. Ricipito, Y. Strebkov, S. Suzuki, P.C. Wong, M. Zmitko // Fusion Eng. Des. – 2012. – V. 87. P. 395-402.
4. Gasparotto, M. Demo blanket technology R&D results in EU / M. Gasparotto, L.V. Boccaccini, L. Giancarli, S. Malang, Y. Poitevin // Fusion Eng. Des. – 2002. - V. 61–62. P. 263-271.
5. Poitevin, Y. Tritium breeder blankets design and technologies in Europe: development status of ITER Test Blanket Modules test & qualification strategy and roadmap towards DEMO / Y. Poitevin, L.V. Boccaccini, M. Zmitko, I. Ricipito, J.-F. Salavy, E. Diegele, F. Gabriel, E. Magnani, H. Neuberger, R. Lässer, L. Guerrini // Fusion Eng. Des. - 2010. – V. 85. P. 2340–2347.
6. Серняев Г.А. Радиационная повреждаемость бериллия. Екатеринбург: Изд. Екатеринбург. 2001. 395 с.

7. Гольцев В.П., Серняев Г.А., Чечеткина З.И. Радиационное материаловедение бериллия. Минск: Наука и технология. 1977. 96 с.
8. Zmitko, M. Development and qualification of functional materials for the EU Test Blanket Modules: Strategy and R&D activities / M. Zmitko, Y. Poitevin, L. Boccaccini, J.-F. Salavy, R. Knitter, A. Möslang, A.J. Magielsen, J.B.J. Hegeman, R. Lässer // J. Nucl. Mater. – 2011. - V. 417. - Issues 1–3. P. 678-683.
9. Baldwin, D.L. Diffusion/desorption of tritium from irradiated beryllium / J. Nucl. Mater. – 1994. – V. 212-215. – P. 948-953.
10. Chakin, V.P. Effects of neutron irradiation at 70–200°C in beryllium / V.P. Chakin, V.A. Kazakov, R.R. Melder, Yu.D. Goncharenko, I.B. Kupriyanov // J. Nucl. Mater. – 2002. - V. 307-311. - P. 647-652.
11. Ishitsuka, E. Process for preparing metallic beryllium pebbles / E. Ishitsuka, H. Kawamura, N. Sakamoto, K. Nishida // US Patent No. 5958105. - 1999. – 8 p.
12. Uchida, M. Elementary development for beryllide pebble fabrication by rotating electrode method / M. Uchida, H. Kawamura, M. Uda, Y. Ito // Fusion Eng. Des. – 2003. – V. 69. - Issues 1–4. - P. 491-498.
13. Ishitsuka, Etsuo. Thermal and mechanical properties of beryllium pebbles // Etsuo Ishitsuka, Hiroshi Kawamura // Fusion Eng. Des. – 1995. – V. 27 (1). - P. 263-268.
14. Chakin, V. Characterization of constrained beryllium pebble beds after neutron irradiation at HFR at high temperatures up to helium production of 3000 appm / V. Chakin, R. Rolli, A. Moeslang, P. Vladimirov, P. Kurinskiy, S. van Til, A.J. Magielsen, M. Zmitko // Fusion Eng. Des. – 2013. – V. 88. – P. 2309-2313.
15. Chakin, V.P. The SSC RIAR high-flux research reactors: experience and possibilities of testing materials and mock-ups for fusion / R.R. Melder, V.P.

Chakin, A.S. Pokrovsky, A.N. Shchuchkin // Fusion Eng. Des. - 2003. – V. 69. – P. 409-417.

16. Цыканов, В.А., Самсонов, Б.В. Техника облучения материалов в реакторах с высоким нейтронным потоком. Москва: Атомиздат. 1973. 264 с.

17. Дементьев, Б. А. Ядерные энергетические реакторы. Москва: Энергоатомиздат. 1990. 351 с.

18. Chakin, V.P. Radiation damage of beryllium blocks of the SM reactor / V.P. Chakin // The Physics of Metals and Metallography. - 1999. - V. 88. - No. 2. – P. 200-204.

19. Chakin, V.P. High dose neutron irradiation damage in beryllium as blanket material / V.P. Chakin, V.A. Kazakov, A.A. Teykovtsev, V.V. Pimenov, G.A. Shimansky, Z.E. Ostrovsky, D.N. Suslov, R.N. Latypov, S.V. Belozerov, I.B. Kupriyanov // Fusion Eng. Des. – 2011.- V. 58–59. – P. 535–541.

20. Chakin, V. Pores and cracks in highly neutron irradiated beryllium / V. Chakin, R. Rolli, H.-C. Schneider, A. Moeslang, P. Kurinskiy, W. Van Renterghem // J. Nucl. Mater. – 2011. – V. 416. - Issues 1–2. – P. 3-8.

21. Van Til, S. Evolution of beryllium pebbles (HIDOBÉ) in long term, high flux irradiation in the high flux reactor / S. van Til, J.B.J. Hegeman, H.L. Cobussen, M.P. Stijkel // Fusion Eng. Des. – 2011. – V. 86. - Issues 9–11. – P. 2258-2261.

22. Колбасов, Б.Н. Концепция демонстрационного термоядерного энергетического реактора ДЕМО-С / Б.Н. Колбасов, А.А. Борисов, Н.Н. Васильев, В.М. Леонов, Г.Е. Шаталов, В.А. Беляков, Э.Н. Бондарчук, И.Р. Кириллов, Ю.А. Соколов, Ю.С. Стребков // Вопросы атомной науки и техники. – Серия: Термоядерный синтез. - 2007. - Т. 4. – С. 3-13.

23. Х. Вашуль, Х. Практическая металлография: Методы изготовления образцов. Москва: Металлургия. 1988. 319 с.

24. Х. Беккерт, М, Клемм, Х. Способы металлографического травления. Москва: Металлургия. 1988. 400 с.
25. Х. Гоулдстейн Дж., Ньюбери Д., Эчлин П., Джой Д., Фиори Ч., Лифшин Ф. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ: в двух книгах. Пер. с англ. — М.: Мир, 1984. 303 с.
26. Chakin, V.P. Evolution of beryllium microstructure under high-dose neutron irradiation / V.P. Chakin, Z. Ye Ostrovsky // J. Nucl. Mater. – 2002. – V. 307-311. – P. 657-663.
27. Х. Синдо, Д., Оикава, Т. Аналитическая просвечивающая электронная микроскопия. Москва: Техносфера. 2006. 256 с.
28. Х. Утевский, Л.М. Дифракционная электронная микроскопия в металловедении. Москва: Металлургия. 1973. 583 с.
29. Х. Глоэр, Одри М. Практические методы в электронной микроскопии. Ленинград: Машиностроение. 1980.
30. Х. Бушнев, Л.С., Колобов, Ю.Р., Мышляев, М.М. Основы электронной микроскопии. Томск: Издательство Томского университета. 1990. 219 с.
31. Klimenkov, M. TEM study of beryllium pebbles after neutron irradiation up to 3000 appm helium production / M. Klimenkov, V. Chakin, A. Moeslang, R. Rolli // J. Nucl. Mater. – 2013. – V. 443. - Issues 1–3. – P. 409-416.
32. Косенков В.М. Рентгенография в реакторном материаловедении. Ульяновск: УлГУ. 2006. 168 с.
33. Chakin, V. Tritium release from highly neutron irradiated constrained and unconstrained beryllium pebbles / V. Chakin, R. Rolli, P. Vladimirov, A. Moeslang // Fusion Eng. Des. – 2015. – V. 95. – P. 59-66.
34. Галактионова, Н.А. Водород в металлах. Москва: Металлургия. 1967. 304 с.

35. Чакин, В.П. Накопление и диффузия радиогенного гелия в бериллии / В.П. Чакин, А.О. Посевин, С.В. Белозеров // Физика Металлов и Металловедение. – 2007. – Т. 104. - Вып.3. – С. 1-8.
36. Вотинов, С.Н., Прохоров В.И., Островский З.Е. Облученные нержавеющие стали. Москва: Наука. 1987. 128 с.
37. Baker, D.E. Thermal conductivity of irradiated graphite by a rapid thermal-pulse method / D.E. Baker // J. Nucl. Mater. – 1964. – V. 12. – P. 120-124.
38. Сандаков В.С., Покровский А.С., Лященко Б.Г., Кильдюшев Н.И., Голов Ю.Ф., Казанцев Ф.С. Импульсная установка теплопроводности. Димитровград: Препринт НИИАР П-153. 1972. 19 с.
39. Suslov, D.N. Influence of high dose neutron irradiation on thermal conductivity of beryllium / D.N. Suslov, V.P. Chakin, R.N. Latypov // J. Nucl. Mater. - 2002. – V. 307-311. – P. 664-667.
40. Зиновьев В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. Москва: Металлургия. Справочник. 1989. 383 с.
41. Фридман, Я. Б. Механические свойства металлов. Т. 2. Москва: Машиностроение. 1974. 368 с.
42. Золотаревский, В. С. Механические свойства металлов. Москва: Металлургия. 1983. 350с.
43. Бернштейн, М. Я., Займовский, В. А. Механические свойства металлов. Москва: Металлургия. 1979. 495 с.
44. Chakin, V. Mechanical compression tests of beryllium pebbles after neutron irradiation up to 3000 appm helium production / V. Chakin, R. Rolli, A. Moeslang, M. Zmitko // Fusion Eng. Des. – 2015. – V. 93. – P. 36-42.
45. Kurinskiy, Petr. Mechanical behavior of Be–Ti pebbles at blanket relevant temperatures / Petr Kurinskiy, Rolf Rolli, Jae-Hwan Kim, Masaru Nakamichi //

Fusion Eng. Des. In Press, Corrected Proof, Available online 9 February 2016.
FUSION-8520. 4 p.

46. Харлов, А.Б. Разработка безопасных методов дезактивации радиоактивных отходов бериллия после эксплуатации в реакторе / А.Б. Харлов // Димитровград: Итоговый технический отчет по Проекту МНТЦ № 3381 за период с 01.08.2007 по 31.07.2009. 2010. 82 с.

47. Шиманский, А.Г. Алгоритм расчета трансмутаций с комплексным контролем погрешностей // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Ядерные константы. - 1995. - Вып. 2. - С. 137-143.

48. Леваков, Б.И. Определение содержания радиоактивных элементов в облученном бериллии / Б.И. Леваков, Ю.П. Анохин, В.Д. Гаврилов, В.П. Чакин, А.В. Захаров, М.Н. Святкин, О.С. Белецкая, Г.В. Шишалова, А.О. Посевин, Е.В. Малинина // Радиохимия. – 2011. - Т. 53. - № 6. – С. 538-541.

49. Чакин, В.П. Способ переработки облученного бериллия / В.П. Чакин, Б.И. Леваков, М.Н. Святкин // Патент Российской Федерации № 2363060. 2007.

50. Леваков, Б.И. Дезактивация облученного бериллия от радиоактивных примесей путем осаждения гидроксидов / Б.И. Леваков, А.О. Посевин, А.С. Покровский, М.Н. Святкин, А.Б. Харлов, Н.Ф. Демченко // Радиохимия. – 2012. - Т. 54. - № 4. – С. 328-332.

51. Посевин, А.О. Оценка возможности очистки облученного бериллия от радиоактивных примесей с использованием метода осаждения гидроксидов в присутствии комплексона / А.О. Посевин, Б.И. Леваков, Н.Ф. Демченко, А.С. Покровский, А.Р. Белозерова // Радиохимия. – 2015. - Т. 57. - № 1. – С. 81-85.

52. Chakin, V.P. Radiation growth of beryllium / V.P. Chakin, A.O. Posevin, A.V. Obukhov, P.P. Silantyev // J. Nucl. Mater. - 2009. – V. 386-388. – P. 206-209.

53. Choi, S.I. Radiation-induced dislocation growth behavior of zirconium and zirconium alloys – a review / S. I. Choi, J. H. Kim // Nuclear Engineering and Technology. – 2013. – V. 45. - Issue 3. – P. 385-392.
54. Choi, S.I. Modeling of sink-induced irradiation growth of single-crystal and polycrystal zirconiums in nuclear reactors / S. I. Choi, G.-G. Lee, J. Kwon, J. H. Kim // J. Nucl. Mater. - 2016. – V. 468. – P. 56-57.
55. Хирш П., Хови А., Николсон Р., Пэшли Д., Уэллан, М. Электронная микроскопия тонких кристаллов. Москва: Мир. 1965. 575 с.
56. Chakin, V.P. Swelling, mechanical properties and microstructure of beryllium irradiated at 200 °C up to extremely high neutron doses / V.P. Chakin, A.O. Posevin, I.B. Kupriyanov // J. Nucl. Mater. – 2007. – V. 367-370. – P. 1377-1381.
57. Чакин, В.П. Способ эксплуатации бериллиевого блока ядерного реактора / В.П. Чакин, Р.Р. Мельдер, А.Н. Щучкин, М.Н. Святкин, А.Л. Петелин // Патент Российской Федерации № 2184401, 2002.
58. Klimenkov, M. TEM study of impurity segregations in beryllium pebbles / M. Klimenkov, V. Chakin, A. Moeslang, R. Rolli // J. Nucl. Mater. – 2014. – V. 455. – P. 600-664.
59. Rabaglino, E. Study of the microstructure of neutron irradiated beryllium for the validation of the ANFIBE code / E. Rabaglino, C. Ferrero, J. Reimann, C. Ronchi, T. Schulenberg // Fusion Eng. Des. -2002. – V. 61–62. - P. 769–773.
60. Rabaglino, E. Helium and tritium kinetics in irradiated beryllium pebbles / E. Rabaglino, J.P. Hiernaut, C. Ronchi, F. Scaffidi-Argentina // J. Nucl. Mater. – 2002. – V. 307–311. - P. 1424–1429.

61. Dalle Donne, M. Modelling of swelling and tritium release in irradiated beryllium / M. Dalle Donne, F. Scaffidi-Argentina, C. Ferrero, C. Ronchi // J. Nucl. Mater. – 1994. – V. 212–215. P. 954–960.
62. ICDD Powder Diffraction File, Database of International Centre for Diffraction Data, file 1-1291, 12 Campus Boulevard, Newton Square, Pennsylvania 19073-3273, USA.
63. Vladimirov, P. Microstructure of out-of-pile annealed neutron irradiated beryllium studied by X-ray tomography / P. Vladimirov, C. Ferrero, V. Chakin, P. Kurinskiy, A. Moeslang, R. Pieritz, T. Weitkamp, E. Brun // Acta Materialia. 2015. – V. 88. – P. 293-301.
64. Вебстер, Д., Лондон, Г.Дж., Флloyd, Д.Р., Лоув, Дж.Н. Бериллий: наука и технология. Москва: Металлургия. 624 с.
65. Walsh, K.A. Beryllium Chemistry and Processing. The USA: ASM International Materials Park. OH 44073-0002. 575 p.
66. Van Renterghem, W. TEM investigation of long-term annealed highly irradiated beryllium / W. Van Renterghem, A. Leenaers, S. Van denBerghe // J. Nucl. Mater. – 2008. – V. 374. – P. 54–60.
67. Gelles D.S. Neutron damage in beryllium / D.S. Gelles, H.L. Heinisch // J. Nucl. Mater. – 1992. – V. 191–194. – P. 194–198.
68. Coheur, L. Microstructural effects of neutron irradiation in beryllium / L. Coheur, J.-M. Cayphas, P. Delavignette, M. Hou // Proceedings of the 4th IEA International Workshop on Beryllium Technology for Fusion. – September 15–17, 1999, Karlsruhe, Germany. - P. 247–255.
69. Kupriyanov, I.B. Investigation of ITER candidate beryllium grades irradiated at high temperature / I.B. Kupriyanov, V.A. Gorokhov, R.R. Melder, Z.E. Ostrovsky, A.A. Gervash // J. Nucl. Mater. – 1998. – V. 258–263. – P. 808–813.

70. Kupriyanov, I.B. The effect of neutron irradiation on beryllium performance / I.B. Kupriyanov, R.R. Melder, V.A. Gorokhov // *Fusion Eng. Des.* – 2000. – V. 51–52. – P. 135–143.
71. Fischer, U. Eu Blanket design activities and neutronics support efforts / U. Fischer, P. Batistoni, L.V. Boccaccini, L. Giancarli, S. Hermsmeyer, Y. Poitevin // *Fusion Science and Technology.* – 2005. – V. 47. - P. 1052-1059.
72. Kapychev, V. Influence of neutron irradiation on the strength characteristics of lithium ceramic pellets for fusion reactor blankets / V. Kapychev, V. Tebus, V. Frolov // *J. Nucl. Mater.* – 2002. - V. 307-311. P. 823-826.
73. Chakin, V.P. Problems of radioactive beryllium waste disposal / V.P. Chakin // *Proceedings of the 7th International Workshop on Beryllium Technology, November 29 - December 2, 2005. Santa Barbara, California, USA.* P. 95-98.
74. Tranter, Troy J. Processing irradiated beryllium for disposal / Troy J. Tranter, Richard D. Tillotson, Nick R. Mann, Glen R. Longhurst // *Proceedings of the 7th International Workshop on Beryllium Technology, November 29 - December 2, 2005. Santa Barbara, California, USA.* P. 95-98.
75. Vladimirov, P. Current status of beryllium materials for fusion blanket applications / P. Vladimirov, D. Bachurin, V. Borodin, V. Chakin, M. Ganchenkova, A. Fedorov, M. Klimenkov, I. Kupriyanov, A. Moeslang, M. Nakamichi, T. Shibayama, S. van Til, M. Zmitko // *Fusion Science and Technology.* – 2014. – V. 66(1). – P. 28-37.
76. Hegeman, J.B.J. The HFR Petten high dose irradiation programme of beryllium for blanket application / J.B.J. Hegeman, J.G. van der Laan, H. Kawamura, A. Moeslang, I. Kupriyanov, M. Uchida, K. Hayashi // *Fusion Eng. Des.* – 2005. – V. 75-79. – P. 769–773.
77. Van Til, S. Tritium release from beryllium pebbles after high temperature irradiation up to 3000 appm He in the HIDOBE-01 experiment / S. van Til, A.V.

Fedorov, M.P. Stijkel, H.L. Cobussen, R.K. Mutnuru, P. v.d. Idsert, M. Zmitko // J. Nucl. Mater. – 2013. - V. 442 (1–3). – P. S478-S482.

78. Fedorov, A.V. Post irradiation characterization of beryllium and beryllides after high temperature irradiation up to 3000 appm helium production in HIDOBE-01 / A.V. Fedorov, S. van Til, M.P. Stijkel, M. Nakamichi, M. Zmitko // Fusion Eng. Des. – 2016. – V. 102. – P. 74-80.

79. Chakin, V. Tritium release and retention properties of highly neutron-irradiated beryllium pebbles from HIDOBE-01 experiment / V. Chakin, R. Rolli, A. Moeslang, M. Klimenkov, M. Kolb, P. Vladimirov, P. Kurinskiy, H.-C. Schneider, S. van Til, A.J. Magielsen, M. Zmitko // J. Nucl. Mater. – 2013. – V. 442. – P. 483–489.

80. Dalle Donne, M. Beryllium R&D for blanket application / M. Dalle Donne, G.R. Longhurst, H. Kawamura, F. Scaffidi-Argentina // J. Nucl. Mater. – 1998. – V. 258-263. – P. 601-606.

81. Scaffidi-Argentina, F. Tritium and helium release from neutron irradiated beryllium pebbles from the EXOTIC-8 irradiation / Fusion Eng. Des. – 2001. – V. 58-59. – P. 641-645.

82. Scaffidi-Argentina, F. Microstructural analysis of beryllium samples irradiated at high temperature / F. Scaffidi-Argentina, G. Piazza, R. Rolli // Fusion Eng. Des. – 2003. – V. 69. – P. 505-509.

83. Papirov, I.I. Structure and properties of deformed high purity Be / I.I. Papirov, V.S. Shokurov, A.I. Pikalov, A.A. Nikolaenko // Problems of Atomic Science and Technology. – 2014. – V. 1 (89). – P. 3-8.

84. Kassner, M.E. Fundamentals of creep in metals and alloys. Oxford, UK: Elsevier. 2009. 296 p.

85. Hull, D., Bacon, D.J. Introduction to Dislocations. Oxford, UK: Butterworth, Heinemann. 1984. 259 p.
86. Geguzin, Ya.E. Ascending diffusion and the diffusion aftereffect / Soviet Physics Uspekhi // 1986. – V. 29. – P. 467-473.
87. Rabaglino, E. Study by microtomography of 3D porosity networks in irradiated beryllium / E. Rabaglino, J. Baruchel, E. Boller, A. Elmoutaouakkil, C. Ferrero, C. Ronchi, T. Wiss // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 2003. – V. 200. P. 352–357.
88. Möslang, A. Gas bubble network formation in irradiated beryllium pebbles monitored by X-ray microtomography / A. Möslang, R.A. Pieritz, E. Boller, C. Ferrero // J. Nucl. Mater. – 2009. – V. 386–388- P. 1052-1055.
89. Pieritz, R. Morpho-topological volume analysis of porous materials for nuclear applications / R. Pieritz, J. Spino, P. Vladimirov, C. Ferrero // Journal of Materials Research. – 2012. – V. 103 (2). – P. 250-257.
90. Chakin, V. Study of helium bubble evolution in highly neutron-irradiated beryllium by using x-ray micro-tomography and metallography methods / V. Chakin, R. Rolli, A. Moeslang, P. Kurinskiy, P. Vladimirov, C. Ferrero, R. Pieritz, W. Van Renterghem // Physica Scripta. – 2011. - T145. – 014012.
91. Trinkaus, H. High temperature embrittlement of metals due to helium: is the lifetime dominated by cavity growth or crack growth? / H. Trinkaus, H. Ullmaier // J. Nucl. Mater. – 1994. – V. 212–215. – P. 303-309.
92. Чакин, В. П. Высокотемпературное радиационное охрупчивание сплавов ванадий-титан / В. П. Чакин, В. А. Казаков, Ю. Д. Гончаренко, З. Е. Островский // Физика металлов и металловедение. – 1999. - Т. 87. №4. С. 103-108.

93. Зеленский, В.Ф. Высокотемпературное радиационное охрупчивание материалов / В.Ф. Зеленский, Н.М. Кирюхин, И.М. Неклюдов, Л.С. Ожигов, А.А. Пархоменко // Аналитический обзор ХФТИ 83-43. – 1983. Харьков: ХФТИ АН УССР, 47 с.
94. Redhead, P.A. Thermal desorption of gases // Vacuum. – 1962. - V. 12. – P. 203-211.
95. Falconer, J.I. Flash desorption activation energies: DCOOH decomposition and CO desorption from Ni (110) / J.I. Falconer, R.J. Madix // Surface Science. – 1975. – V. 48 (2). P. 393-405.
96. De Jong, A.M. Thermal desorption analysis: comparative test of ten commonly applied procedures / A.M. De Jong, J.W. Niemantsverdriet // Surface Science. – 1990. – V. 233 (3). – P. 355-365.
97. Choo, W.Y. Thermal analysis of trapped hydrogen in pure iron / W.Y. Choo, J. Lee // Metallurgical Transactions A. – 1982. - V. 13 (1). – P. 135-140.
98. Fedorov, Alexander V. Analysis of tritium retention in beryllium pebbles in EXOTIC, PBA and HIDOBE-01 experiments / Alexander V. Fedorov, Sander van Til, Lida J. Magielsen, Marcel P. Stijkel // J. Nucl. Mater. – 2013. – V. 442. - Issues 1–3. – P. S472-S477.
99. Chakin, V. Tritium and helium release from beryllium pebbles neutron-irradiated up to 230 appm tritium and 3000 appm helium / V. Chakin, R. Rolli, P. Vladimirov, A. Moeslang // Fusion Materials and Energy. – In Press. – Corrected Proof. - Available online 4 August 2016. - V. 1. – P. 1-9.
100. Jublot-Leclerc, S. TEM study of the nucleation of bubbles induced by He implantation in 316L industrial austenitic stainless steel / S. Jublot-Leclerc, M.-L. Lescoat, F. Fortuna, L. Legras, X. Li, A. Gentils // J. Nucl. Mater. – 2015. – V. 466. – P. 646-652.

101. Glam, Benny. Helium bubbles formation in aluminum: Bulk diffusion and near-surface diffusion using TEM observations / Benny Glam, Shalom Eliezer, Daniel Moreno, Dan Eliezer // J. Nucl. Mater. – 2009. – V. 392. - Issue 3. – P. 413-419.
102. Pajuste, E. Tritium distribution and chemical forms in the irradiated beryllium pebbles before and after thermoannealing / E. Pajuste, A. Vitins, G. Kizane, V. Zubkovs, P. Birjukovs // Fusion Eng. Des. – 2011. – V. 86. – P. 2125–2128.
103. Pick, M.A. A model for atomic hydrogen-metal interactions — application to recycling, recombination and permeation / M.A. Pick, K. Sonnenberg // J. Nucl. Mater. – 1985. – V. 131. – P. 208–220.
104. Vladimirov, P. Private communication, September 2015.
105. Chan, C.-M. An analysis of thermal desorption mass spectra / C.-M. Chan, R. Aris, W.H. Weinberg // Applications of Surface Science. 1978. – V. 1. – P. 360-376.
106. Jones, P.M.S. Hydrogen in beryllium / P.M.S. Jones, R. Gibson // J. Nucl. Mater. – 1967. – V. 21. – P. 353–354.
107. Abramov, E. Deuterium permeation and diffusion in high-purity beryllium / E. Abramov, M.P. Riehm, D.A. Thompson // J. Nucl. Mater. – 1990. – V. 175. – P. 90–95.
108. Tazhibaeva, I.L. Deuterium permeation through beryllium with surface element composition control / I.L. Tazhibaeva, V.P. Shestakov, E.V. Chikhray // Proceedings of 18th Symposium on Fusion Technology, Karlsruhe, Germany, August 22-26, 2004. – North Holland. – 1995. – P. 427-431.
109. Kupriyanov, I.B. The effect of helium generation and irradiation temperature on tritium release from neutron irradiated beryllium / I.B.

Kupriyanov, V.A Gorokhov, V.V Vlasov, A.M Kovalev, V.P Chakin // J. Nucl. Mater. – 2004. – V. 329–333. - Part A. – P. 809-813.

110. Kupriyanov, I.B. Desorption of tritium and helium from high dose neutron irradiated beryllium / I.B. Kupriyanov, G.N. Nikolaev, V.V. Vlasov, A.M. Kovalev, V.P. Chakin // J. Nucl. Mater. – 2007. – V. 367–370. - Part A. – P. 511-515.

111. Macaulay-Newcombe, R.G. Thermal absorption and desorption of deuterium in beryllium and beryllium oxide / R.G. Macaulay-Newcombe, D.A. Thompson, W.W. Smeltzer // J. Nucl. Mater. – 1992. – V. 191–194. - Part A. – P. 263-267.

112. Macaulay-Newcombe, R.G. Deuterium diffusion, trapping and release in ion-implanted beryllium / R.G. Macaulay-Newcombe, D.A. Thompson, W.W. Smeltzer // Fusion Eng. Des. – 1991. – V. 18. – P. 419-424.

113. Anderl, R.A. Hydrogen transport behavior of beryllium / R.A. Anderl, M.R. Hankins, G.R. Longhurst, R.J. Pawelko, R.G. Macaulay-Newcombe // J. Nucl. Mater. – 1992. – V. 196–198. – P. 986-991.

114. Chakin, V. Temperature-programmed desorption of tritium loaded into beryllium / V. Chakin; R. Rolli, P. Vladimirov, P. Kurinskiy, M. Klimenkov, A. Möslang, L. Ryczek, C. Dorn, A. Markovsky // Physica Scripta. – 2009. - T138. - 014035.

115. Vītiņš, Aigars. Tritium release behavior of beryllium pebbles after neutron irradiation between 523 and 823 K / Aigars Vītiņš, Gunta Ķizāne, Andris Matīss, Elīna Pajuste, Vitālijs Zubkovs // J. Nucl. Mater. – 2013. - V. 442. - Issues 1–3. – P. S490-S493.

116. Chakin, Vladimir. Tritium release from advanced beryllium materials after loading by tritium/hydrogen gas mixture / Vladimir Chakin, Rolf Rolli, Anton Moeslang, Petr Kurinskiy, Pavel Vladimirov, Christopher Dorn, Igor Kupriyanov // Fusion Eng. Des. – 2016. – V. 107. – P. 75-81.

117. Chakin, V. Termodesorption examination of beryllium pebbles with loaded tritium / V. Chakin, R. Rolli, A. Moeslang, P. Kurinskiy // Proceedings of the 9th International Workshop on Beryllium Technology. September 15-17, 2009. Almaty, Kazakhstan. P. 76-84.
118. Chakin, Vladimir. Comparison of Tritium Release Behavior of Different Beryllium Materials / Vladimir Chakin, Rolf Rolli, Anton Moeslang, Petr Kurinskiy, Pavel Vladimirov, Christopher Dorn, Igor Kupriyanov // Proceedings of the 12th International Workshop on Beryllium Technology. September 10-11, 2015. Jeju Island, Korea. P. 245-258.
119. Chakin, V. Microstructural and tritium release examination of titanium beryllides / V. Chakin, M. Klimenkov, R. Rolli, P. Kurinskiy, A. Moeslang, C. Dorn // J. Nucl. Mat. – 2011. – V. 417. – P. 769-774.
120. Chakin, V. Tritium permeation, retention and release properties of beryllium pebbles / V. Chakin, A. Moeslang, P. Kurinskiy, R. Rolli, H.-C. Schneider, E. Alves, L.C. Alves // Fusion Eng. Des. – 2011. – V. 86. - Issues 9–11. – P. 2338-2342.
121. White, D.W. Burke, J.E. The metal beryllium. The American Society for Metals. Cleveland, Ohio, USA. 1955. 703 p.
122. Новоселова А.В., Бацанова Л.П. Аналитическая химия элементов. Бериллий. Москва: Наука. 1966. 224 с.
123. Kurinskiy, P. Characteristics of microstructure and tritium release properties of different kinds of beryllium pebbles for application in tritium breeding modules / P. Kurinskiy, P. Vladimirov, A. Moeslang, R. Rolli, M. Zmitko // Fusion Eng. Des. – 2014. – V. 89. - Issues 7–8. – P. 1455-1458.
124. Дмитренко, Д. В. Механическое измельчение твердых порошковых материалов / Д.В. Дмитренко, Ж. М. Бледнова, П.О. Русинов // Научный журнал КубГАУ. 2015. - № 112 (08)ю – С. 1-12.

125. Зуев, Л.Б., Данилов, В.И. Физические основы прочности материалов. Долгопрудный: Интеллект. 2013. 376 с.
126. Серняев, Г.А. Распухание облученного бериллия при изотермических отжигах / Г.А. Серняев, В.П. Гольцев, З.И. Чечеткина // Атомная энергия. 1973. Т. 35 (3). - С. 175-178.
127. Chakin, V. P. Radiation damage in beryllium at 70–440°C and neutron fluence $(0.3\text{--}18)\cdot 10^{22} \text{ cm}^{-2}$ ($E_n > 0.1 \text{ MeV}$) / V. P. Chakin, A. O. Posevin, R. N. Latypov // Atomic Energy. - 2006. - V. 101. - No. 4. - P. 743-749.
128. Fabritsiev, S.A. Effects of neutron irradiation on physical and mechanical properties of Mo-Re alloys / S.A. Fabritsiev, V.A. Gosudarenkova, V.A. Potapova, V.V. Rybin, L.S. Kosachev, V.P. Chakin, A.S. Pokrovsky, V.R. Barabash // J. Nucl. Mater. – 1992. – V. 191-194. – P. 426-429.
129. Kurinskiy, P. Characteristics of microstructure, swelling and mechanical behavior of titanium beryllide samples after high-dose neutron irradiation at 740 and 873 K / P. Kurinskiy, A. Moeslang, V. Chakin, M. Klimenkov, R. Rolli, S. van Til, A. Goraieb // Proceedings of the 10th International Workshop on Beryllium Technology. September 19-21, 2012. Karlsruhe, Germany. P. 226-229.
130. Серняев, Г.А. К вопросу о виде дозой зависимости предела прочности бериллия при криогенном облучении // ВАНТ, Серия: Ядерная техника и технология. – 1992. – Вып. 5. – С. 38-47.
131. Серняев, Г.А. Радиационное повреждение бериллия при температуре жидкого азота // ВАНТ, Серия: Ядерная техника и технология. – 1992. – Вып. 2. – С. 17-34.
132. Скоров, Д.М. Изучение выделения гелия из конструкционных материалов в процессе нагрева / Д.М. Скоров, Н.П. Агапова, А.И. Дашковский, Ю.Н. Сокурский, А.Г. Залужный, О.М. Сторожук, В.Д.

Онуфриев, И.Н. Африканов // Атомная энергия. – 1976. - Т. 40. - Вып. 5. - С. 387-393.

133 Залужный, А.Г., Сокурский, Ю.Н., Тебус, В.Н. Гелий в реакторных материалах. Москва: Энергоатомиздат. 1988. 224 с.

134. Зеленский, В.Ф., Неклюдов, И.М., Черняева, Т.П. Радиационные дефекты и распухание металлов. Киев: Наукова думка. 1988. 294 с.

135. Серняев, Г.А. Влияние кислорода на газовое распухание и зернограничное растрескивание в процессе высокотемпературного послереакторного отжига // ВАНТ, Серия: Ядерная техника и технология. – 1992. – Вып. 2. – С. 56-62.

136. Серняев, Г.А. Формирование гелиевых пузырьков и энергетические явления в бериллии. - ВАНТ, Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 1991. – Вып. 2 (56). – С. 82-85.

137. Pokrovsky A.S. High-temperature beryllium embrittlement / S.A. Fabritsiev, R.M. Bagautdinov, Yu.D. Goncharenko // J. Nucl. Mater. – 1996. – V. 233–237. – P. 841-846.

138. Leenaers, A. Microstructure of long-term annealed highly irradiated beryllium // A. Leenaers, G. Verpoucke, A. Pellettieri, L. Sannen, S. Van den Berghe // J. Nucl. Mater. – 2008. – V. 372. – P. 256–262.

138. Renterghem, W. Van. TEM investigation of long-term annealed highly irradiated beryllium / W. Van Renterghem, A. Leenaers, S. Van den Berghe // J. Nucl. Mater. – 2008. – V. 374. – P. 54–60.

139. Hackett, M.J. Effects of oversized solutes on radiation-induced segregation in austenitic stainless steels / M.J. Hackett, J.T. Busby, M.K. Miller, G.S. Was // J. Nucl. Mater. – 2009. – V. 389. - Issue 2. – P. 265-278.

140. Barnes, R.S. A theory of swelling and gas release for reactor materials // J. Nucl. Mater. – 1964. – V. 11. - Issue 2. – P. 135-148.
141. Dubinko, V.I. Critical parameters controlling irradiation swelling in beryllium / V.I. Dubinko, V.R. Barabash // J. Nucl. Mater. – 1995. – V. 225. – P. 22-25.
142. Dubinko, V.I. Theoretical assessment of irradiation swelling in beryllium / V.I. Dubinko, V.R. Barabash // J. Nucl. Mater. – 1996. – V. 233–237. - Part 2. – P. 832-836.
143. Merkus, Henk G. Particle Size Measurements: Fundamentals, Practice, Quality. Springer Netherlands. 2009. 534 p.
144. Le Claire, A.D. Diffusion in metals / Progress in Metal Physics. - 1953. – V. 4. – P. 265-332.
145. Смитлз, К.Дж. Металлы. Справочник. 1980. Москва: Металлургия. 448 с.
146. Jung, P. Diffusion and retention of implanted helium in beryllium / J. Nucl. Mater. – 1993. – V. 202. – P. 210-215.
147. Власов, В.В. Миграция гелия в облученном бериллии / В.В. Власов, Ю.Г. Дегальцев, Г.А. Серняев // Атомная энергия. - 1992. - Т. 73. - № 2. - С. 157-158.
148. Власов, В.В. Исследование процессов миграции гелия при отжигах бериллия / В.В. Власов, Ю.Г. Дегальцев // ВАНТ. – Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. - 1997. - Вып. 3(57). - С. 46-48.
149. Купряжкин, А.Я. Диффузия инертных газов в кристаллах КВг / А.Я. Купряжкин, П.В. Волобуев, П.Е. Суетин // Физика твердого тела. - 1974. - Т. 16. - Вып. 11. - С. 3402-3405.

150. Chakin, V.P. Swelling and mechanical properties of beryllium irradiated in the SM reactor at low temperature / V.P. Chakin, I.B. Kupriyanov, V.A. Tsykanov, V.A. Kazakov, R.R. Melder // Proceedings of the 4th International Workshop on Beryllium Technology for Fusion. September 15-17, 1999. Germany: Karlsruhe. P. 257-263.
151. Кобылянский, Г.П. Радиационный рост сплавов циркония при высоких флюенсах нейтронов / Г.П. Кобылянский, В.К. Шамардин // Физика металлов и металловедению. - 1997. – Т. 84(6). С. 121.128.
152. Nikulina, A.V. Irradiation-induced microstructural changes in Zr-1% Sn-1% Nb-0.4% Fe / A.V. Nikulina, V.A. Markelov, M.M. Perehud, V.N. Voevodin, V.L. Panchenko, G.P. Kobylansky // J. Nucl. Mater. – 1996. – V. 238. - Issues 2–3. – P. 205-210.
153. Кобылянский, Г.П. Особенности радиационного роста циркония и сплава Н-2,5 при высоких флюенсах / Г.П. Кобылянский, В.К. Шамардин, В.М. Григорьев // Препринт НИИАР-9 (772). – 1989. – Москва: ЦНИИАтоминформ. 16 с.
154. Gelles, D.S. Radiation effects in beryllium used for plasma protection / D.S. Gelles, M. Dalle Donne, G.A. Sernyaev, H. Kawamura // J. Nucl. Mater. – 1994. – V. 212–215. – P. 29–38.
155. Серняев, Г.А. Распухание бериллия в режиме высокотемпературного нейтронного облучения / Вопросы Атомной Науки и Техники. - 1991. - Т. 56 (2). – С. 16-21.
156. Окись бериллия. - Труды Первой международной конференции по окиси бериллия. 21-25 октября 1963, Сидней, Австралия. Москва: Атомиздат. 1968. 503 с.

157. Shields, R.P. Effects of fast-neutron irradiation and high temperature on beryllium oxide / R.P. Shields, J.E. Lee, W.E. Browning // Report ORNL-3164. – 1962. - Contract No. W-7405-eng-26. – 87 p.
158. Bürkholz, A. Irradiation damage in beryllium oxide / Report No. 006-60-5 BRAB. – 1966. – EUROATOM. – CEN, Mol. - 24 p.
159. Коренев, Б.Г. Задачи теории теплопроводности и термоупругости. Решения в бесселевых функциях. Москва: Наука. 1980. 400 с.
160. Armstrong, R.W. Thermal microstresses in beryllium and other HCP materials / R.W. Armstrong, N.R. Borch // Met. Trans. - 1971. – V. 2. – No. 11. – P. 3073-3079.
161. Лихачев, В.А. О микроструктурных напряжениях термической анизотропии / В.А. Лихачев, Н.А. Лихачева // Научно-технический информационный бюллетень ЛПИ. – 1960. - № 7. – С. 56-67.
162. Новикова, С.И. Тепловое расширение твердых тел. Москва: Наука. 1974. 294 с.
163. Серняев, Г.А. Распухание и «самопроизвольное» растрескивание бериллия при низкотемпературном облучении / ВАНТ. Серия: Ядерная техника и технология. – 1992. – Вып. 2. – С. 35-43.
164. Chakin, V.P. Experience of beryllium blocks operation in the SM and MIR reactors useful for fusion / V.P.Chakin, R.R. Melder, S.V. Belozerov // Proceedings of the 6th International Workshop on Beryllium Technology for Fusion. December 2-5, 2003. Miyazaki City, Japan. - JAERY-Conf. 2004-006. P. 253-261.
165. Chakin, V. Beryllium application for fission and fusion/ V. Chakin, A. Möslang, M. Svyatkin, A. Posevin, P. Vladimirov, R. Latypov // 1st International

Symposium on Material Testing Reactors. Oarai, July 16-17, 2008. - Tokaimura: JAEA, 2008. JAEA-Conf. 2008-011. – P. 107-116.

166. Гуров, К.П. Основания кинетической теории. Метод Н. Н. Боголюбова. Москва: Наука. 1966. 353 с.

167. Киттель, Ч. Введение в физику твердого тела. Москва: Наука. 1978. 789 с.

168. Klemens, R.Y. Thermal diffusivity of metals and alloys / R.Y. Klemens, R.K. Williams // Metals Rev. – 1986. - V. 31. No. 5. P. 197-215.

169. Ландау, Л. Д., Лифшиц, Е. М. Статистическая физика. Часть 1. Москва: Физматлит. 2005. 616 с.

170. Chakin, V.P. Swelling, mechanical and thermophysical properties of beryllium irradiated at 70-440 °C in the wide range of neutron doses / V.P.Chakin, A.O. Posevin, R.N. Latypov // Proceedings of the 7th International Workshop on Beryllium Technology. November 29 - December 2, 2005. Santa Barbara, California, USA. P. 27-35.

171. Chakin, V.P. Thermal conductivity of beryllium under low temperature high dose neutron irradiation / V.P.Chakin, D.N. Suslov, R.N. Latypov, I.B. Kupriyanov // Proceedings of the 6th International Workshop on Beryllium Technology for Fusion. December 2-5, 2003, Miyazaki City, Japan. P. 119-127.

172. Chakin, V.P. Damage of beryllium under high dose neutron irradiation / V.P.Chakin, V.A. Kazakov, R.R. Melder, G.A. Shimansky, S.V. Belozerov, D.N. Suslov, R.N. Latypov, Z.Ye. Ostrovsky, Yu.D. Goncharenko, D.V. Pevtsov, I.B. Kupriyanov // Proceedings of the 5th International Workshop on Beryllium Technology for Fusion. October 10-12, 2001. Moscow, Russia. P. 75-84.

173. Chakin, V. Thermal conductivity of highly neutron-irradiated beryllium in nuclear fusion reactors / V. Chakin, J. Reimann, A. Moeslang, R. Latypov, A. Obukhov // Progress in Nuclear Energy. – 2012. – V. 57. – P. 2-7.
174. Милов, И.В. Влияние облучения на бериллий // Обзор. Москва: ГОНТИ. № 1. 1972. 44 с.
175. Гольцев, В.П. Распухание бериллия при низкотемпературном облучении / В.П. Гольцев, Г.А. Серняев, З.И. Чечеткина, П.Г. Аверьянов // Препринт НИИАР. – П-264. – Димитровград. 1975. 22 с.
176. White, G.K. Woods, S.B. / Phil. Mag. – 1958. – V. 3. P. 785-791.
177. Krupskij, I.N. Multiphonon interactions and the thermal conductivity of crystalline argon, krypton, and xenon / I. N. Krupskij, V. G. Manzhelij // Soviet Physics JETP. – 1969. – V. 28. – No. 6. - P. 1097-1100.
178. Williams R.K. A study of the effects of several variables on the thermal conductivity of 2.25Cr-1Mo Steel / R.K.Williams, R.S. Graves, J.P. Moore // Report ORNL-5313. – 1978. 28 p.
179. Williams R.K. Experimental determination of the phonon and electron components of the thermal conductivity of bcc iron / R.K.Williams, Yarbrough, J.W. Masey, T.K. Holder, R.S. Graves // J. Appl. Phys. – 1981. – V. 52. – P. 67-75.
180. Williams R.K. Irradiation effects on thermal conductivity of a light-water reactor pressure vessel steel / R.K. Williams, R.K. Nanstad, R.S. Graves, R.G. Berggren // J. Nucl. Mater. – 1983. – V. 115. – P. 211-215.
181. Ибрагимов, Ш.Ш., Кирсанов, В.В., Пятилетов, Ю.С. Радиационные повреждения металлов и сплавов. Москва: Энергоатомиздат. 1985. 240 с.
182. Чакин, В.П. Отражатель нейтронов ядерного реактора / В.П. Чакин, В.А. Казаков, А.В. Клинов, Р.Р. Мельдер, В.В. Пименов, М.Н. Святкин, А.В.

Туктабиев, И.Б. Куприянов // Патент Российской Федерации № 2192675, 2002.

183. Khomutov, V. Beryllium for fusion application: recent results / V. Khomutov, V. Barabash, V. Chakin, V. Chernov, D. Davydov, V. Gorokhov, H. Kawamura, B. Kolbasov, I. Kupriyanov, G. Longhurst, F. Scaffidi-Argentina, V. Shestakov // Proceedings of the 5th International Workshop on Beryllium Technology for Fusion. October 10-12, 2001. Moscow, Russia. P. 5-12.

184. Ибрагимов, Ш.Ш., Реутов, В.Ф., Фархутдинов, К.Г. Радиационные дефекты в металлических кристаллах. Алма-Ата: Наука КазССР. 1978. 230 с.

185. Singh, B.K. Effect of fast neutron irradiation on tensile properties of AISI 304 stainless steel and alloy Ti–6Al–4V / B.K. Singh, Vakil Singh // Materials Science and Engineering: A. – 2011. – V. 528. - Issues 16–17. – P. 5336-5340.

186. Казаков, В.А. О высокотемпературном радиационном охрупчивании некоторых сплавов на основе тугоплавких металлов / В.А. Казаков, А.В. Смирнов, А.С. Покровский, В.П. Чакин // Препринт НИИАР-41 (556). Димитровград. 1982. 25 с.

187. Бескорвайный Н.М., Калинин Б. А., Платонов П. А., Чернов И.И. Конструкционные материалы ядерных реакторов. М.: Энергоатомиздат, 1995, 704 с.

188. Н.Герасимов В.В. Материалы ядерной техники. М.: Атомиздат, 1966, 320 с.

189. Новоселов, А.Е. Радиационная стойкость циркония и сплавов на его основе / А.Е. Новоселов, Г.П. Кобылянский // Справочные материалы по реакторному материаловедению. Димитровград: ГНЦ РФ НИИАР. 1996. 175 с.

190. X. Azevedo, C.R.F. A review on neutron-irradiation-induced hardening of metallic components // *Engineering Failure Analysis*. – 2011. – V. 18. – P. 1921–1942.
191. Onimus, F. Radiation Effects in Zirconium Alloys / F. Onimus, J.L. Béchade // *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, from *Comprehensive Nuclear Materials*. – 2012. – V. 4. – P. 1-31.
192. Папиоров, И.И., Тихинский, Г.Ф. Физическое металловедение бериллия. Москва: Атомиздат. 1968. 420 с.
193. Papirov, I.I., Tikhinskij, G.F. Modern Investigations of Beryllium. Kharkov: Garinizdat. 1998. 227 p.
194. Конобеевский, С.Т. Действие облучения на материалы. Москва: Атомиздат. 1967. 400 с.
195. Seeger, A.K. Theory of radiation damage and radiation hardening / *Proceedings of the Second UN Conference on Peaceful Uses of Atomic Energy* / 1958. - 6, United Nations, New York. – P. 250-273.
196. Zinkle, S.J. Observation and analysis of defect cluster production and interactions with dislocations / S.J. Zinkle, Y. Matsukawa // *J. Nucl. Mater.* – 2004. – V. 329–333. – P. 88–96.
197. Kupriyanov, I.B. Status of beryllium R&D activities in Russian Federation / I.B. Kupriyanov, A.M. Khomutov, G.N. Nikolaev, V.V. Gorlevsky, Yu..E. Markushkin, V.P.Chakin, A.A. Gervash, A.N. Kalashnikov, B.N. Kolbasov // *Proceedings of the 7th International Workshop on Beryllium Technology*. November 29 - December 2, 2005. Santa Barbara, California, USA. P. 8-16.
198. Khomutov, A. Beryllium for fusion application – recent results / A. Khomutov, V. Barabash, V. Chakin, V. Chernov, D. Davydov, V. Gorokhov, H.

Kawamura, B. Kolbasov, I. Kupriyanov, G. Longhurst, F. Scaffidi-Argentina, V. Shestakov // J. Nucl. Mater. – 2002. – V. 307–311. - Part 1. – P. 630-637.

199. Чакин, В.П. Отражатель нейтронов ядерного реактора / В.П. Чакин, А.Л. Ижутов, А.Л. Петелин, А.О. Посевин // Патент Российской Федерации № 2344503, 2009.

200. Серняев, Г.А. Разупрочнение и охрупчивание бериллия при низкотемпературном облучении // ВАНТ. - Серия: Ядерная техника и технология. – 1992. – Вып. 5. С. 48-56.

201. Финкель, В.М. Физика разрушения. Москва: Металлургия. 1970. 376 с.

202. Х. Золоторевский, В. С. Механические свойства металлов. Москва: Металлургия. 1983. 350 с.

203. Гуляев, А.П. Металловедение. Москва: Металлургия. 543 с.

204. Evans, R.W., Wilshire, B. Creep of metals and alloys. London: The Institute of Metals. 314 p.

205. Scibetta, M. Experimental determination of creep properties of beryllium irradiated to relevant fusion power reactor doses / M. Scibetta, A. Pellettieri, L. Sannen // J. Nucl. Mater. – 2007. – V. 367–370. - P. 1063–1068.

206. Рогозянов, А.Я. Исследования анизотропной термической и радиационно-термической ползучести оболочечных труб из сплава Zr-1%Nb / А.Я.Рогозянов, Г.П.Кобылянский, А.Е.Новосёлов, А.А.Нуждов, И.М.Кадарметов, А.В.Медведев // ВАНТ. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 2001. - Вып. 79. - №2. – С. 96-103.

207. Рогозянов, А.Я. Термическая и радиационно-термическая ползучесть оболочечных труб из циркониевых сплавов. Димитровград: Ульяновский государственный университет. 2010. 357 с.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ТЯР – термоядерный реактор

ITER – Международный термоядерный экспериментальный реактор

DEMO - Демонстрационный термоядерный реактор

АЗ – активная зона ядерного реактора

Низкотемпературное облучение – облучение при температурах 323-473 К

Высокотемпературное облучение – облучение при 573-923 К

BR2 – исследовательский ядерный реактор, Mol, Бельгия

HFR – высокопоточный ядерный реактор, Петтен, Нидерланды

KIT - Институт технологии Карлсруэ

ГИП – горячее изостатическое прессование

ГВ – горячее выдавливание

ГП – горячее прессование

REM – метод вращающегося электрода

FRM – метод снижения флюоридов

TBC – тепловыделяющая сборка

ЕЭП - термоэлектрический преобразователь

РЭМ – растровая электронная микроскопия

ТЭМ – трансмиссионная электронная микроскопия

EELS – Electron Energy Loss Spectroscopy

QMS – квадрупольный масс-спектрометр

ГПУ – гранецентрированная плотноупакованная решетка

ВТРО – высокотемпературное радиационное охрупчивание

дра – смещение на атом, единица повреждающей дозы

appm – atomic parts per million (атомных частей на миллион)

wppm – weight parts per million (весовых или массовых частей на миллион)