

04.2;06.4

Устойчивость пьезокерамики к процессу радиационной аморфизации при работе в токамаке ИТЭР

© Е.Е. Мухин, Е.П. Смирнова, Н.А. Бабинов, И.А. Ходунов, Р.С. Смирнов, М.С. Кулыгин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: e.mukhin@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 1 апреля 2022 г.

В окончательной редакции 5 октября 2022 г.

Принято к публикации 8 октября 2022 г.

Пьезоэлектрические моторы, разрабатываемые для токамака-реактора ИТЭР, должны быть испытаны на устойчивость работы в жестких радиационных условиях. Приводится анализ влияния радиации на свойства наиболее распространенного вида пьезоэлектрических материалов — пьезокерамики цирконата-титаната свинца. Показано, что при ожидаемом уровне радиационного воздействия эта пьезокерамика обладает хорошим потенциалом устойчивости к радиационной аморфизации и деполяризации.

Ключевые слова: пьезокерамика, радиационные испытания, диагностика ИТЭР.

DOI: 10.21883/PJTF.2022.23.53943.19208

Экспериментальный международный термоядерный реактор ИТЭР будет работать в условиях экстремальных температур и плотностей термоядерной плазмы. Для его надежной работы требуется использовать диагностическое оборудование контроля температуры, давления, магнитных полей, энергии и плотности излучения, а также других рабочих параметров. Эффективность и надежность работы диагностического оборудования в жестких радиационных условиях термоядерного реактора являются важным фактором термоядерной программы. Многочисленные диагностические зеркала нуждаются в защите от эрозии и осаждения материалов в процессе горения термоядерной плазмы. Одним из основных компонентов защиты зеркал станут несколько десятков шторок [1], которые должны приводиться в движение механизмами, работающими в вакууме при высоких тепловых и нейтронных потоках, с возможностью редкого дистанционного обслуживания в течение 20 лет. Работа в таких условиях предъявляет особые требования как к материалам, так и к устройствам на их основе. Сегнетоэлектрики и пьезоэлектрическая керамика на их основе рассматриваются как перспективные материалы для применения в термоядерных реакторах в силу устойчивости их свойств в условиях высоких уровней радиационного облучения [2]. Известно, что существенное изменение свойств пьезокерамических материалов наблюдается только при интегральных потоках быстрых нейтронов выше 10^{17} н/см² (> 0.1 MeV). На рис. 1, *a* и *b* приведены результаты нейтронно-физического анализа распределения потоков нейтронов и гамма-квантов в нижнем диагностическом порту ИТЭР [3]. Стрелка указывает на место расположения разрабатываемых пьезодвигателей [4], расположенных на расстоянии менее 1 м от термоядерной плазмы. Из рисунка видно, что ожидаемый флюенс нейтронов и гамма-квантов в этом месте $\sim 10^{19}$ см⁻² ($E > 0.1$ MeV) в ~ 50 раз превосходит уро-

вень облучения, набранный при испытаниях двигателей, разработанных фирмой PI, которые предполагалось использовать в более защищенных местах ИТЭР [5]. Расчет уровня радиационного фона проводился в коде MCNP для базовых условий индукционного режима горения плазмы, при котором мощность, выделяемая в процессе синтеза, на порядок превосходит мощность, затраченную на запуск и поддержание реакции синтеза ($Q = 10$).

Свойства пьезокерамики при облучении изменяются под воздействием нейтронов и гамма-квантов. Воздействие нейтронов можно разделить на упругие столкновения с ядрами, в результате которых этим ядрам передается кинетическая энергия по закону столкновения твердых шаров, и ядерные реакции, продукты которых вызывают ионизацию среды и упругие смещения атомов. Прямые упругие смещения могут создавать лишь нейтроны с энергией > 0.1 MeV. Сечения же ядерных реакций, напротив, особенно велики в области низких энергий нейтронов ($\ll 0.1$ MeV). Взаимодействие гамма-квантов с веществом может проходить по каналу упругого рассеяния без потери энергии и комптоновского рассеяния, сопровождающегося появлением быстрых электронов отдачи, или с поглощением, сопровождающимся выбросом электронов, или с рождением пар электрон–позитрон при энергии гамма-квантов > 1 MeV. При энергиях фотонов > 10 MeV возможно их взаимодействие с ядрами, сопровождающееся вылетом протона, нейтрона или α -частицы и ядра отдачи. В настоящей работе проводилась оценка влияния трансмутации, газообразования и других радиационно-индуцированных процессов на пьезокерамику цирконата-титаната свинца $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (ЦТС). Расчет проводился для состава ЦТС с формулой $0.5\text{PbTiO}_3 - 0.5\text{PbZrO}_3$ с учетом того факта, что максимальный пьезоэффект наблюдается у твердых растворов, расположенных вблизи морфотропной фазовой границы при концентрации x основных компонентов ~ 0.5 [6].

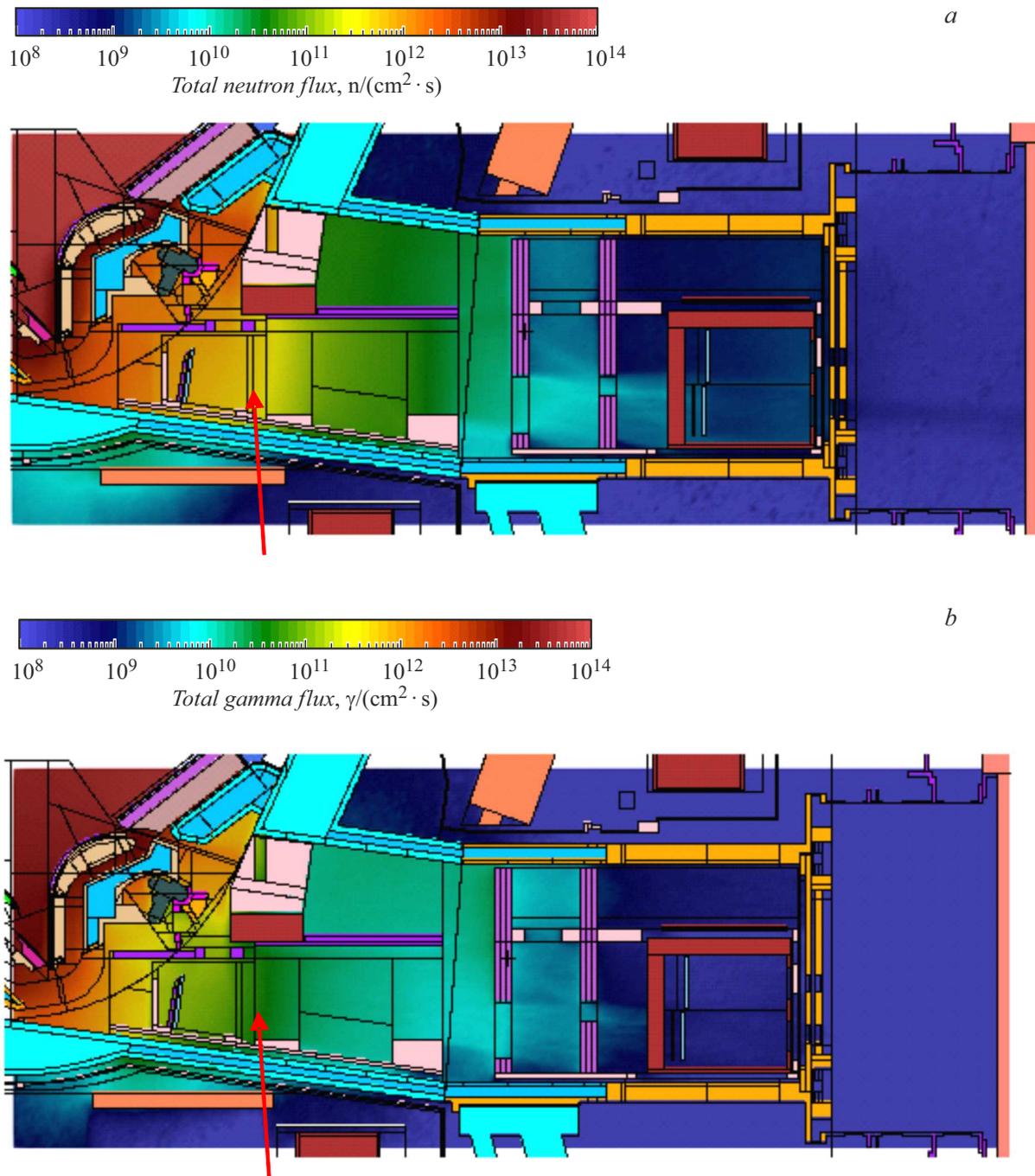


Рис. 1. Вертикальное сечение MCNP-модели диверторного порта № 8 с диагностическим оборудованием. *a* — потоки нейтронов, *b* — потоки гамма-квантов.

Для расчета различных радиационно-индуцированных процессов использовались пакет программ FISPACT-II и данные о сечениях соответствующих процессов [7–10] (табл. 1 и 2). Точность расчета параметров, приведенных в таблицах, обеспечивала третий знак после запятой, а результаты в таблицах показаны с учетом возможного отклонения состава от стехиометрии до второго знака после запятой. Код FISPACT-II поддерживает расчет результатов упругих и неупругих радиационно-

стимулированных реакций, а также учитывает такие каналы реакций при воздействии нейтронов, при которых происходит вылет двух нейтронов ($n, 2n$), нейтрона и α -частицы ($n, n\alpha$), нейтрона и протона (n, np), двух нейтронов и α -частицы ($n, 2n\alpha$) или нейтрона и двух α -частиц ($n, n2\alpha$). Табл. 1 и 2 показывают относительное влияние неупругих процессов, газообразования и смещения атомов. Видно, что газообразование — в миллион раз менее вероятный процесс. Полученные результаты

Таблица 1. Оценка числа атомных смещений в керамике ЦТС

Тип реакции	$F_{n\text{-tot}}(> 0.1 \text{ MeV}) \sim 2.25 \cdot 10^{12} \text{ n}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$		$\text{Флюенс}^{**}(> 0.1 \text{ MeV}) \sim 3.8 \cdot 10^{19} \text{ n}/\text{cm}^2$
	Смещений в секунду на 1 g	DPA ^{***} /s	DPA ^{***} (всего)
(<i>n, D</i>), распад	$1.30 \cdot 10^{11}$	$1.40 \cdot 10^{-11}$	$2.4 \cdot 10^{-4}$
(<i>n, D</i>), неупругая	$4.68 \cdot 10^{11}$	$5.04 \cdot 10^{-11}$	$8.5 \cdot 10^{-4}$
(<i>n, D</i>), упругая	$1.01 \cdot 10^{13}$	$1.08 \cdot 10^{-9}$	$1.9 \cdot 10^{-2}$
(<i>n, D</i>), всего	$1.10 \cdot 10^{13}$	$1.19 \cdot 10^{-9}$	$2.0 \cdot 10^{-2}$

* Через 14 лет эксплуатации ИТЭР.

** Полный флюенс.

*** DPA — displacements per atom.

Таблица 2. Газообразные продукты на 1 g керамики ЦТС ($F_{n\text{-tot}} = 2.25 \cdot 10^{12} \text{ n}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ после 14 лет работы ИТЭР при полном флюенсе $\sim 3.8 \cdot 10^{19} \text{ n}/\text{cm}^2$)

Элемент	Время после облучения		
	0	1 год	10 лет
	аррм*		
He-4	0.243	0.243	0.243
He-3	$2.3 \cdot 10^{-6}$	$2.7 \cdot 10^{-6}$	$5.1 \cdot 10^{-6}$
H-3	$6.5 \cdot 10^{-6}$	$6.1 \cdot 10^{-6}$	$3.7 \cdot 10^{-6}$
H-2	0.011	0.011	0.011
H-1	0.050	0.050	0.050

* аррм — atomic parts per million.

показали, что из всего многообразия проанализированных реакций наиболее вероятными оказались реакции, приводящие к смещению атомов из их положения в кристаллической решетке. Смещение $\sim 2\%$ всех атомов может приводить к аморфизации (разрушению) кристаллической структуры керамики ЦТС и соответственно к уменьшению или полной потере пьезоэффекта [11]. На рис. 2 представлены возможные фазы одиночной ячейки кристалла перовскита ABO_3 : кубическая (*a*), тетрагональная (*b*), моноклинная (орторомбическая) с растяжением по диагонали грани (*c*), ромбоэдрическая с растяжением по диагонали объема (*d*). Известно, что пьезокерамические материалы ЦТС представляют собой твердые растворы, расположенные вблизи морфотропной фазовой границы, при сосуществовании тетрагональной (рис. 2, *b*) и ромбоэдрической (рис. 2, *d*) фаз [12]. Предполагалось, что коммерчески доступные составы с максимальным тетрагональным искажением (отношение линейных размеров по осям *c* и *a*), относящиеся к этой группе твердых растворов, проявят повышенную радиационную стойкость кристаллических решеток.

В работе [13] было показано, что облучение материалов со структурой перовскита независимо от их диэлектрических свойств приводит к расширению кристаллической решетки. В случае материалов с кубическими

решетками, которые не проявляют пьезоэлектрических свойств, это расширение происходит изотропно и линейно с увеличением дозы. Для нецентросимметричных перовскитов с разными параметрами *c* и *a* расширение носит более сложный характер. В некоторых материалах со структурой перовскита при радиационном расширении параметр решетки *a* увеличивается быстрее, чем *c*, а тетрагональность *c/a* постоянно уменьшается, приближая материал к симметричной кубической фазе, не имеющей пьезоэлектрических свойств. Однако существуют соединения, например $PbTiO_3$ (один из основных компонентов пьезокерамики ЦТС), где анизотропия радиационного расширения такова, что при увеличении дозы облучения сначала происходит увеличение тетрагональности, когда решетка не приближается к кубической структуре, а отклоняется от нее [13]. В работе [14] наблюдалось также, что тетрагональность структуры $PbTiO_3$ увеличивалась при радиационном воздействии до флюенса ($> 0.1 \text{ MeV}$) $\sim 10^{20} \text{ n}/\text{cm}^2$ (при температуре облучаемых образцов $40-70^\circ\text{C}$). Приведенные данные послужили основой для рассмотрения устойчивости к радиационному облучению непосредственно пьезокерамики ЦТС.

Характер воздействия нейтронов и гамма-квантов на структуру, а следовательно, и на пьезоэлектрические свойства материала различен. Воздействие гамма-квантов фактически сводится к образованию быстрых вторичных электронов в следующих элементарных процессах: комптоновское рассеяние, сопровождающееся появлением быстрых электронов отдачи, и фотоэлектронное поглощение. Основные изменения, вызываемые гамма-квантами, происходят на уровне электронной структуры кристалла и в значительной степени носят динамический характер. Потоки быстрых нейтронов ($E > 0.1 \text{ MeV}$) могут нанести гораздо больший ущерб кристаллической структуре, чем электроны, из-за того, что при упругих столкновениях с атомами кристаллической решетки передают в ~ 1000 раз большую энергию. Выбитые тяжелые частицы тормозятся в веществе, теряя энергию при возбуждении и ионизации атомов, а также при упругих столкновениях с ядрами. Таким образом, повреждения в результате упругих взаимо-

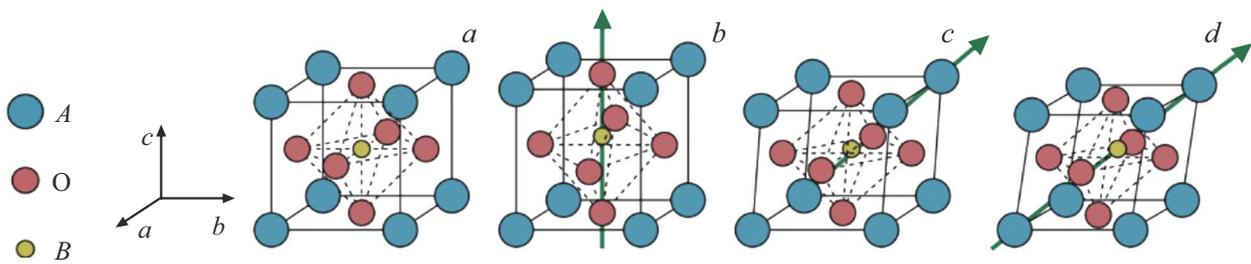


Рис. 2. Одиночная ячейка кристалла перовскита ABO_3 . *a* — кубическая фаза, *b* — тетрагональная фаза, *c* — моноклинная (орторомбическая) фаза с растяжением по диагонали грани, *d* — ромбоэдрическая фаза с растяжением по диагонали объема.

действий и радиационно-индуцированной аморфизации определяются главным образом флюенсом быстрых нейтронов ($E > 0.1 \text{ MeV}$) [2]. Состояние первичного повреждения, разумеется, не является конечным результатом повреждения материалов в результате облучения. После возникновения первичного повреждения образовавшиеся дефекты становятся подвижными, могут аннигилировать, создавать более крупные кластеры дефектов или увеличивать размер аморфных зон, исчезать на поверхности или границах зерен, создавать дислокации, увеличивать размер дислокаций, способствовать смещению дислокаций и др. [15]. Известно, что при достаточно высокой температуре аморфизация не происходит, т.е. структура перовскита самовосстанавливается, и для ряда перовскитов, включая титанаты, к которым относится $PbTiO_3$, этот температурный предел составляет всего $100\text{--}200^\circ\text{C}$ [16]. Проведенное рассмотрение в сочетании с анализом имеющихся литературных данных показало, что пьезокерамика ЦТС обладает хорошим потенциалом устойчивости к радиационному воздействию до флюенса $\sim 10^{19}\text{--}10^{20} \text{ n/cm}^2$ ($> 0.1 \text{ MeV}$). Вместе с тем радиационно-индуцированная аморфизация и деполяризация керамики ЦТС в условиях, подобных условиям в ИТЭР, изучены фрагментарно и нуждаются в дальнейшем исследовании. Проблема не ограничивается изучением только ухудшения пьезоэлектрических свойств и требует экспериментального исследования возможности сохранения рабочих характеристик и восстановления работоспособности керамики при ожидаемых на ИТЭР радиационных потоках, периодическом прогреве, а также демонстрации работы в составе пьезоэлектрических двигателей.

Финансирование работы

Работа частично финансировалась в рамках государственного задания ФТИ им. А.Ф. Иоффе.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] C. Vorpahl, A. Alekseev, S. Arshad, T. Hatae, A. Khodakhi, J. Klabachahi, F. Le Guern, E. Mukhin, S. Pak, C. Seon, M. Smith, E. Yatsuka, A. Zvonkov, *Fusion Eng. Des.*, **123** (11), 712 (2017). DOI: 10.1016/j.fusengdes.2017.05.111
- [2] M.G. Cain, P.M. Weaver, M.J. Reece, *J. Mater. Chem. A*, **4** (27), 10394 (2016). DOI: 10.1039/C6TA01935H
- [3] E.E. Mukhin, V.M. Nelyubov, V.A. Yukish, E.P. Smirnova, V.A. Solovei, N.K. Kalinina, V.G. Nagaitsev, M.F. Valishin, A.R. Belozerova, S.A. Enin, A.A. Borisov, N.A. Deryabina, V.I. Khripunov, D.V. Portnov, N.A. Babinov, D.V. Dokhtarenko, I.A. Khodunov, V.N. Klimov, A.G. Razdobarin, S.E. Alexandrov, D.I. Elets, A.N. Bazhenov, I.M. Bukreev, An.P. Chernakov, A.M. Dmitriev, Y.G. Ibragimova, A.N. Koval, G.S. Kurskiev, A.E. Litvinov, K.O. Nikolaenko, D.S. Samsonov, V.A. Senichenkov, R.S. Smirnov, S.Yu. Tolstyakov, I.B. Tereschenko, L.A. Varshavchik, N.S. Zhiltsov, A.N. Mokeev, P.V. Chernakov, P. Andrew, M. Kempnaars, *Fusion Eng. Des.*, **176** (9), 113017 (2022). DOI: 10.1016/j.fusengdes.2022.113017
- [4] E. Mukhin, P. Andrew, N. Babinov, M. Bassan, A. Bazhenov, I. Bukreev, Al. Chernakov, An. Chernakov, A. Dmitriev, V. Yukish, M. Kochergin, A. Koval, G. Kurskiev, A. Litvinov, V. Nelyubov, A. Razdobarin, D. Samsonov, V. Semenov, V. Solokha, V. Solovey, S. Tolstyakov, M. Walsh, *Fusion Eng. Des.*, **123** (11), 686 (2017). DOI: 10.1016/j.fusengdes.2017.06.014
- [5] M. Pillon, Ch. Monti, G. Mugnaini, C. Neri, P. Rossi, M. Carta, O. Fiorani, A. Santagata, *Fusion Eng. Des.*, **96-97**, 329 (2015). DOI: 10.1016/j.fusengdes.2015.03.025
- [6] Г.А. Смоленский, В.А. Боков, В.А. Исупов, Н.Н. Крайник, Р.Е. Пасынков, А.И. Соколов, Н.К. Юшин, *Физика сегнетоэлектрических явлений* (Наука, Л., 1985).
- [7] R.A. Forrest, J. Kopecky, J.Ch. Sublet, *The European activation file: EAF-2007 neutron-induced cross section library* (EURATOM/UKAEA Fusion Association, Culham Science Centre, Abingdon, U.K., 2007), UKAEA FUS 535.
- [8] J.-Ch. Sublet, J.W. Eastwood, J.G. Morgan, M.R. Gilbert, M. Fleming, W. Arter, *Nucl. Data Sheets*, **139**, 77 (2017). DOI: 10.1016/j.nds.2017.01.002
- [9] A.J. Koning, D. Rochman, J. Ch. Sublet, *TENDL-2017: TALYS-based evaluated nuclear data library* [Электронный ресурс] (release date: December 30, 2017). <https://tendl.web.psi.ch>
- [10] M.J. Loughlin, N.P. Taylor, *ITER Report ITER_D_2V3V8G* (2009), vol. 1.1.

- [11] Е.В. Пешиков, *Действие радиации на сегнетоэлектрики* (Фан, Ташкент, 1972).
- [12] F.D. Bloss, *Crystallography and crystal chemistry* (Mineralogical Society of America, Washington, DC, 1994).
- [13] O. Hauser, M. Schenk, *Phys. Status Solidi B*, **18** (2), 547 (1966). DOI: 10.1002/pssb.19660180208
- [14] С.П. Соловьев, В.Я. Дударев, В.В. Закуркин, И.И. Кузьмин, *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, **XXXV** (9), 1931 (1971).
- [15] K. Nordlund, S.J. Zinkle, A.E. Sand, F. Granberg, R.S. Averback, R.E. Stoller, T. Suzudo, L. Malerba, F. Banhart, W.J. Weber, F. Willaime, S.L. Dudarev, D. Simeone, *J. Nucl. Mater.*, **512**, 450 (2018). DOI: 10.1016/j.jnucmat.2018.10.027
- [16] A. Meldrum, L.A. Boatner, W.J. Weber, R.C. Ewing, *J. Nucl. Mater.*, **300** (2-3), 242 (2002).
DOI: 10.1016/S0022-3115(01)00733-4