

VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS

Elena
LAGZDINA

RBMK-1500 reaktoriaus grafito
radiologinis ir struktūrinis
charakterizavimas bei jonų
implantacijos metodo taikymas
apšvitos poveikio grafitui tyrimuose

DAKTARO DISERTACIJA

Gamtos mokslai,
Fizika (N 002)

VILNIUS 2020

Disertacija rengta 2015– 2019 metais VMTI Fizinių ir technologijos mokslų centre.

Mokslinius tyrimus rėmė Lietuvos mokslo taryba bei Campus France.

Mokslinė vadovė – dr. Rita Plukienė (VMTI Fizinių ir technologijos mokslų centras, gamtos mokslai, fizika, N 002).

Gynimo taryba:

Pirmininkas – **prof. habil. dr. Gintaras Valušis** (VMTI Fizinių ir technologijos mokslų centras, gamtos mokslai, fizika, N 002).

Nariai:

prof. dr. Diana Adlienė (Kauno technologijos universitetas, gamtos mokslai, fizika, N 002);

prof. habil. dr. Vytautas Balevičius (Vilniaus universitetas, gamtos mokslai, fizika, N 002);

dr. Evaldas Maceika (VMTI Fizinių ir technologijos mokslų centras, gamtos mokslai, fizika, N 002);

dr. Ernestas Narkūnas (Lietuvos energetikos institutas, gamtos mokslai, fizika, N 002).

Disertacija ginama viešame Gynimo tarybos posėdyje 2020 m. rugsėjo mėn. 18 d. 11 val., VMTI Fizinių ir technologijos mokslų centre, Fizikos instituto posėdžių salėje. Adresas: Savanorių pr. 231, Vilnius, Lietuva, tel. +370 5 266 1640/1643; el. paštas: office@ftmc.lt.

Disertaciją galima peržiūrėti Fizinių ir technologijos mokslų centro, Vilniaus universiteto bibliotekose ir VU interneto svetainėje adresu: <https://www.vu.lt/naujienos/ivykiu-kalendorius>

VILNIUS UNIVERSITY
CENTER FOR PHYSICAL SCIENCES AND TECHNOLOGY

Elena
LAGZDINA

Radiological and structural
characterisation of RBMK-1500 reactor
graphite and application of the ion
implantation method to investigate
irradiation damage in graphite

DOCTORAL DISSERTATION

Natural Sciences,
Physics (N 002)

VILNIUS 2020

This dissertation was written between 2015 and 2019 at Center for Physical Sciences and Technology.

The research was supported by Research Council of Lithuania and Campus France.

Academic supervisor – dr. Rita Plukienė (Center for Physical Sciences and Technology, Natural Sciences, Physics, N 002).

This doctoral dissertation will be defended in a public meeting of the Dissertation Defence Panel:

Chairman – Prof. Habil. Dr. Gintaras Valušis (Center for Physical Sciences and Technology, Natural Sciences, Physics, N 002).

Members:

Prof. Dr. Diana Adlienė (Kaunas University of Technology, Natural Sciences, Physics, N 002);

Prof. Habil. Dr. Vytautas Balevičius (Vilnius University, Natural Sciences, Physics, N 002);

Dr. Evaldas Maceika (Center for Physical Sciences and Technology, Natural Sciences, Physics, N 002);

Dr. Ernestas Narkūnas (Lithuanian Energy Institute, Natural Sciences, Physics, N 002).

The dissertation shall be defended at a public meeting of the Dissertation Defence Panel at 11.00 on 18th of September, 2020 in meeting room of the Institute of Physics, Center for Physical Sciences and Technology.

Address: Savanoriu ave. 231, Vilnius, Lithuania

Tel. +370 5 266 1640/1643; e-mail: office@ftmc.lt.

The text of this dissertation can be accessed at the libraries of Center for Physical Sciences and Technology and Vilnius University, as well as on the website of Vilnius University: www.vu.lt/lt/naujienos/ivykiu-kalendorius

SANTRUMPOS

CPS	– (angl. <i>control and protection system</i>) valdymo ir apsaugos sistema (VAS)
CRP	– (angl. <i>coordinated research project</i>) koordinuotų tyrimų projektas
DPA	– (angl. <i>displacement per atom</i>) išmuštų atomų skaičius, tenkantis vienam medžiagos atomui
FWHM	– (angl. <i>full width half maximum</i>) plotis pusėje maksimalaus aukščio
HOPG	– (angl. <i>highly oriented pyrolytic graphite</i>) stipriai orientuotas pirolitinis grafitas
IAE	– Ignalinos atominė elektrinė
ICP-MS	– (angl. <i>inductively coupled plasma mass spectrometry</i>) indukuotos plazmos masių spektrometrija
INAA	– (angl. <i>instrumental neutron activation analysis</i>) instrumentinė neutronų aktyvacinė analizė
NAA	– (angl. <i>neutron activation analysis</i>) neutronų aktyvacinė analizė
PGAA	– (angl. <i>prompt gamma activation analysis</i>) momentinių gama kvantų aktyvacinė analizė
RBMK-1500	– (rus. <i>РБМК, Реактор Большой Мощности Канальный</i>) didelės galios kanalinis reaktorius
TATENA	– (angl. <i>International Atomic Energy Agency (IAEA)</i>) Tarptautinė atominės energijos agentūra
TCD	– (angl. <i>thermal conductivity detector</i>) šiluminio laidumo detektorius

TURINYS

SANTRUMPOS.....	5
TURINYS.....	6
ĮVADAS.....	9
I DALIS. LITERATŪROS APŽVALGA.....	17
1.1 Apšvitinto grafito atliekos pasaulyje.....	17
1.2 RBMK-1500 reaktoriaus grafito tyrimai Lietuvoje.....	20
1.3 Ignalinos atominė elektrinė – istorinis kontekstas.....	20
1.4 RBMK-1500 konstrukcijos.....	21
1.5 Anglis ir grafito gamyba.....	24
1.6 Priemaišos RBMK-1500 reaktoriaus grafite.....	26
1.7 Neutronų ir jonų sąveika su grafitu.....	28
1.8 Grafito struktūros pokyčių vertinimas Ramano spektroskopijos metodu.....	29
II DALIS. PRIEMAIŠŲ PASISKIRSTYMO VERTINIMAS RBMK-1500 REAKTORIAUS GRAFITE.....	30
2.1 Instrumentinė neutronų aktyvacinė analizė (INAA).....	30
2.2 Momentinių gama aktyvacinė analizė (PGAA).....	30
2.3 Indukuotos plazmos masių spektrometrija (ICP-MS).....	31
2.4 INAA, GDMS, ICP-MS – ankstesnių tyrimų apžvalga.....	31
2.5 Priemaišų vertinimas RBMK-1500 reaktoriaus grafite – rezultatai.....	32
2.6 Priemaišų vertinimas – apibendrinimas.....	35
III DALIS. EFEKTYVUS METODAS SAVITAJAM ^{14}C AKTYVUMUI APŠVITINTAME GRAFITE NUSTATYTI.....	38
3.1 γ spektrometrija.....	38
3.2 Eksperimentinė įranga ^{14}C aktyvumui grafite nustatyti.....	38
3.3 Grafito deginimas bei CO_2 kiekio nustatymas TCD.....	40
3.4 ^{14}C detekcija realiuoju laiku CO_2 dujų sraute.....	40
3.5 Ardančioji analizė bei LSC.....	41

3.6 Grafito masės ir aktyvumo matavimai – rezultatai.....	41
IV DALIS. RBMK-1500 REAKTORIAUS APŠVITINTO GRAFITO RADIOLOGINIS IR MORFOLOGINIS CHARAKTERIZAVIMAS.....	45
4.1 Grafito bandinių paruošimas.....	45
4.2 Skenuojanti elektroninė mikroskopija (SEM).....	45
4.3 Ramano spektroskopija.....	46
4.4 Stabilių anglies izotopų santykio ($\delta^{13}\text{C}$) matavimai.....	46
4.5 ^{13}C ir ^{14}C susidarymo RBMK-1500 reaktoriaus grafito vertinimas	46
4.6 Struktūrinė analizė – SEM ir Ramano spektroskopija.....	48
4.7 Pažaidų vertinimas.....	51
4.8 γ -spindulių aktyvumo vertinimas RBMK-1500 reaktoriaus apšvitinto grafito bandiniuose.....	53
4.9 ^{14}C aktyvumo vertinimas apšvitintame RBMK-1500 reaktoriaus grafite.....	55
4.10 Eksperimentinis ^{14}C aktyvumo vertinimas.....	58
V DALIS. JONŲ IMPLANTACIJA – ALTERNATYVA REAKTORIAUS APŠVITAI LABORATORINĖMIS SĄLYGOMIS.....	63
5.1 Grafito bandinių paruošimas ir $^{12}\text{C}^+$ jonų implantacija.....	63
5.2 $^{12}\text{C}^+$ jonų implantacijos parametrų modeliavimas.....	64
5.3 $^{12}\text{C}^+$ jonais implantuotų grafito bandinių atkaitinimas.....	65
5.4 $^{12}\text{C}^+$ jonais implantuotų grafito bandinių Ramano spektroskopija.	66
5.5 $^{12}\text{C}^+$ jonų implantacija ir atkaitinimas – rezultatai.....	66
5.6 $^{12}\text{C}^+$ jonų implantacija ir atkaitinimas – apibendrinimas.....	73
5.7 $^{14}\text{N}^+$ jonų implantacija.....	73
5.8 SIMS matavimai.....	74
5.9 $^{14}\text{N}^+$ jonų implantacija – rezultatai.....	74
5.10 $^{14}\text{N}^+$ jonų implantacija – apibendrinimas.....	87
IŠVADOS.....	89
SUMMARY.....	90
Introduction.....	90

Materials and Methods.....	94
Results.....	99
Conclusions.....	117
LITERATŪROS SĀRAŠAS.....	118
SANTRAUKA.....	127
PADĒKA.....	128
PUBLIKACIJŪ SĀRAŠAS.....	129

ĮVADAS

Temos aktualumas

Grafitas yra plačiai naudojamas įvairių tipų branduoliniuose reaktoriuose kaip neutronų lėtiklis, reflektorius ir kuro matrica. Grafitą, kaip branduolinio reaktoriaus konstrukcinę medžiagą, numatyta naudoti ir IV kartos reaktoriuose. Pasaulyje apie 250 000 tonų apšvitinto branduolinių reaktorių grafito yra sukaupta laikinose radioaktyvių atliekų saugyklose branduolinėse jėgainėse [1]. Kaip tvarkyti šias atliekas – kiekviena šalis sprendžia individualiai. Lietuvoje, Ignalinos AE reaktorių grafitas sudaro ~3 820 tonų [2]. 20-30 metų apšvitos reaktoriuje laikotarpyje grafitė esančios priemaišos yra aktyvuojamos neutronų sraute ir branduolinių reakcijų metu jame susidaro ilgaamžiai radionuklidai: ^{14}C , ^{36}Cl , transuraniniai elementai ir kt [3]. Grafito radiologinis charakterizavimas bei struktūrinės dinamikos vertinimas neutronų apšvitos sąlygomis yra svarbi apšvitinto grafito atliekų charakterizavimo dalis, būtina siekiant parinkti tinkamą utilizavimo strategiją. Priemaišų koncentracijų nustatymas grafitė neutronų aktyvacijos, momentinių gama aktyvacinės analizės bei masių spektroskopijos metodais leidžia identifikuoti pradinę RBMK-1500 grafito priemaišų sudėtį, o pasitelkiant trimates (3D) skaitinio modeliavimo programas, pvz., MCNP6, SCALE 6.1., galima įvertinti grafito aktyvaciją reaktoriuje [4,5]. Eksperimentiniai matavimai rodo, kad didžiausią įtaką grafito savitajam aktyvumui turi ilgaamžis radionuklidas ^{14}C , susidarantis $^{13}\text{C}(n, \gamma)^{14}\text{C}$ ir $^{14}\text{N}(n, p)^{14}\text{C}$ reakcijų metu. Neapšvitintame grafitė ^{13}C sudaro 1,11 %, o ^{14}N priemaišų koncentracija, nulemta gamybos procesų, kinta plačiose ribose [6], tačiau vis tiek neatspindi dinaminės ^{14}N priemaišų koncentracijos, nusistovėjusios reaktoriaus eksploatacijos sąlygomis (kai azotas papildomai patenka į grafitą iš dujinio aušinimo kontūro). Apšvitintame grafitė ^{14}N koncentraciją galima įvertinti tik remiantis išmatuotu ^{14}C aktyvumu [7]. Grafitas priskiriamas ilgaamžėms atliekoms, todėl galutiniam sutvarkymui turi būti sudėtas į giluminį atliekyną. Dėl labai didelio apšvitinto grafito kiekio toks utilizavimo būdas reikalauja specialių inžinerinių sprendimų bei yra labai nepalankus ekonomine prasme.

^{14}C aktyvumui nustatyti paprastai taikomas skystų scintiliatorių metodas (angl. *liquid scintillation counting (LSC)*) yra patikimas ir tikslus, tačiau bandinių laboratorinis paruošimas užtrunka. Todėl ieškoma efektyvesnių ^{14}C matavimo būdų, kurie galėtų būti taikomi grafito atliekų rūšiavimui bei efektyviam tvarkymo strategijos parinkimui.

Kaip pasiskirsto ^{14}C grafito matricoje yra vienas aktualiausių klausimų, galbūt leisiantis taikyti inovatyvias grafito tvarkymo technologijas (grafito deginimas, cheminis ar biologinis valymas). ^{14}C pasiskirstymą bei mobilumą grafito matricoje lemia apšvitos veiksnių visuma: neutronų srautas bei energija, temperatūra, grafito struktūrinė dinamika. Jei ^{36}Cl susidarymo ir pasišalinimo mechanizmai yra gerai ištirti, tai iki šiol atliktų ^{14}C tyrimų rezultatai nevienareikšmiai – vieni tyrimai teigia, kad ^{14}C aktyvumas grafite yra pasiskirstęs homogeniškai, o ^{14}C radionuklidas stabilus grafito kristalinėje struktūroje [8]. Kiti akcentuoja paviršinių ^{14}C aktyvumo profilį bei dalinį ^{14}C pasišalinimą aukštoje temperatūroje [9].

Siekiant tirti RBMK-1500 reaktoriaus grafito struktūrinę dinamiką apšvitos sąlygomis, taikoma jonų implantacijos metodika. Parinkus tam tikrus jonus, jų energiją bei įtekį galima imituoti neutronų spinduliuote sukeliama defektaciją taikinio kristalinėje gardelėje. Pagrindiniai privalumai – bandinys netampa radioaktyviu bei poveikis sukiamas sąlyginai greitai (per kelias ar keliasdešimt valandų galima pasiekti poveikį, analogišką keliems metams reaktoriuje). Be to, dėl galimybės kontroliuoti eksperimento sąlygas bei implantacijos parametrus, galima stebėti defektų dinamikos procesus. Šio darbo metu jonų implantacijos metodas pritaikytas struktūriniais pokyčiams RBMK-1500 reaktoriaus grafito matricoje tirti. Apšvitos parametrai parinkti atsižvelgiant į apšvitos sąlygas RBMK-1500 reaktoriuje bei modeliavimo rezultatus SRIM-2013 ir GEANT4 kodais [10,11]. RBMK-1500 reaktoriaus grafito bandiniai implantuoti skirtingais izotopiniais jonais ($^{12}\text{C}^+$, $^{14}\text{N}^+$). Ramano spektroskopija ir SIMS metodai naudoti grafito matricos struktūrinių pažaidų identifikacijai bei radionuklidų migracijos analizei implantuotuose grafito bandiniuose atlikti.

Darbo tikslas ir uždaviniai

Tikslas – įvertinti ^{14}C aktyvumo pasiskirstymą apšvitintame RBMK-1500 reaktoriaus grafite nulemiančius veiksnius radionuklidinės sudėties bei morfologinės struktūros kitimo neutronų sraute aspektu.

Tiksliui pasiekti suformuluoti šie uždaviniai:

1. Ištirti priemaišų koncentracijas skirtingose grafito konstrukcijose (klojinyje (GR-280), įvorėje ir žiede (GRP-2-125)) bei radiologiškai charakterizuoti RBMK-1500 reaktoriaus apšvitinto grafito konstrukcijas; teoriškai ir eksperimentiškai įvertinti skirtingų ^{14}C susidarymo veiksnių įtaką bendram ^{14}C aktyvumui apšvitintame RBMK-1500 reaktoriaus grafite.

2. Pasiūlyti ir pritaikyti efektyvų metodą ^{14}C savitajam aktyvumui apšvitintame RBMK-1500 reaktoriaus grafite nustatyti.
3. Atsižvelgiant į neutronų apšvitos sąlygas RBMK-1500 reaktoriuje, optimizuoti ir pritaikyti jonų implantacijos bei struktūrinės analizės metodus bei įvertinti struktūrinių pokyčių įtaką ^{14}C stabilumui grafito matricoje.
4. Atlikti ^{14}C aktyvumo pasiskirstymo RBMK-1500 reaktoriaus grafite kompleksinę analizę bei įvertinti apšvitinto grafito atliekų tvarkymo optimizavimo galimybes.

Asmeninis indėlis

Disertacija rengta 2015-2019 m. Fizinių ir technologijos mokslų centre (FTMC) bei stažuotės metu Liono branduolinių tyrimų institute (IPNL) (Lionas, Prancūzija). Autorė dalyvavo vykdant ilgalaikę FTMC mokslinių tyrimų ir eksperimentinės plėtros programą „Aplinką tausojanti energetika ir aplinkosaugos technologijos“ sprendžiant uždavinį: Radioaktyviųjų atliekų perdirbimo technologijų mokslinis pagrindimas siekiant sumažinti atliekų pavojingumą ir tūrį. Autorė taip pat dalyvavo projekte 2016-2019 m. „Techninės organizacijos parama A1 bloko (reaktoriaus ir pagalbinių sistemų) radiologinio charakterizavimo darbuose IAE“. Šių tyrimų medžiaga iš dalies panaudota rengiant disertaciją. Disertacijoje pateikti rezultatai yra paskelbti 5 moksliniuose straipsniuose ir aprobuoti mokslinėse konferencijose Lietuvoje ir užsienyje. Autorės indėlis yra esminis atliekant eksperimentinį ^{14}C aktyvumo vertinimą apšvitintame IAE RBMK-1500 reaktoriaus grafite, jonų implantacijos metodu modifikuoto HOPG bei RBMK-1500 reaktoriaus grafito struktūrinius tyrimus, o taip pat publikuojant tyrimų rezultatus. RBMK-1500 reaktoriaus grafito aktyvacijos, implantacijos parametrų modeliavimas bei jonų implantacija – bendras autorės, FTMC ir IPNL kolegų darbo rezultatas.

Darbo naujumas

Šio darbo metu pirmą kartą nustatytos kai kurių priemaišų koncentracijos RBMK-1500 reaktoriaus grafito konstrukcijose – klojinyje, įvorėje bei žiede. Darbe pasiūlytas ir pritaikytas efektyvus metodas ^{14}C savitajam aktyvumui apšvitintame RBMK-1500 reaktoriaus grafite nustatyti. Pateikiami nauji duomenys apie RBMK-1500 reaktoriuje apšvitinto grafito struktūrinės ypatybės bei atlikta ^{14}C aktyvumo pasiskirstymo apšvitintame RBMK-1500 reaktoriaus grafite kompleksinė analizė.

Pirmą kartą atlikti apšvitinto bei jonais implantuoto RBMK-1500 grafito struktūrinės analizės tyrimai yra labai aktualūs medžiagotyros bei branduolinės inžinerijos mokslams tiek Lietuvoje, tiek pasaulyje. Gauti ^{14}C aktyvumo pasiskirstymo apšvitintame RBMK-1500 reaktoriaus grafite rezultatai papildo ankstesnius RBMK-1500 reaktoriaus grafito tyrimus, praplečia supratimą apie procesus, vykstančius RBMK-1500 reaktoriuje, bei yra naudingi atliekant apšvitinto grafito atliekų charakterizavimą. Išvados svarbios praktiniu požiūriu ruošiantis tvarkyti Ignalinos AE radioaktyvaus grafito atliekas, bei turi aiškų praktinį taikymą šalyse, kurios eksploatavo RBMK tipo reaktorius.

Disertacijos išdėstymas

Disertacijos pagrindinės dalys: literatūros apžvalga, tyrimų metodai ir priemonės bei RBMK-1500 reaktoriaus grafito radiologinių bei struktūrinių tyrimų rezultatai.

Pirma dalis – literatūros apžvalga.

Antra dalis skirta priemaišų koncentracijos nustatymui įvairiose RBMK-1500 reaktoriaus grafito konstrukcijose (klojinyje, žiede, įvorėje).

Trečioje dalyje pristatomas greitas metodas ^{14}C savitajam aktyvumui apšvitintame RBMK-1500 reaktoriaus grafite nustatyti.

Ketvirta dalis skirta apšvitinto RBMK-1500 reaktoriaus grafito radiologiniams bei struktūriniams tyrimams.

Penktoje dalyje pristatomas jonų implantacijos metodas kaip alternatyva reaktoriaus apšvitai laboratorinėmis sąlygomis siekiant įvertinti apšvitintos poveikį grafito struktūrai ir radionuklidų stabilumui joje.

Disertacija baigiama išvadomis, santrauka ir literatūros sąrašu.

GINAMIEJI TEIGINIAI

1. Pirmą kartą ištirtos ir palygintos priemaišų koncentracijos skirtingose RBMK-1500 reaktoriaus grafito konstrukcijose (klojinyje (GR-280), įvorėje ir žiede (GRP-2-125)) leido optimizuoti apšvitinto grafito atliekų charakterizavimą; RBMK-1500 reaktoriaus grafite iki 60 % ^{14}C susidaro iš ^{14}N .
2. Pasiūlytas ir pritaikytas efektyvus metodas ^{14}C savitajam aktyvumui apšvitintame RBMK-1500 reaktoriaus grafite nustatyti – deginant apšvitinto grafito bandinius ir matuojant ^{14}C CO_2 dujų sraute β detekcijos sistemos pagalba. Metodo privalumai – galimybė matuoti mažus

- bandinius (10 µg) ir greita analizė be bandinio svėrimo; < 20 Bq bandinio matavimo laikas – 10 min.
3. RBMK-1500 reaktoriaus darbinėje temperatūroje grafito defektacijos bei rekristalizacijos procesai vyksta vienu metu, tad išvengiama ženklios grafito struktūros amorfizacijos bei grafito funkcinių savybių praradimo, o ^{14}C intgruojasi į grafito matricą.
 4. Grafito matrica yra labai efektyvus ^{14}C sklaidos barjeras, o tai yra vienas iš lemiančių veiksnių parenkant apšvitinto grafito galutinio sutvarkymo strategiją.

Publikacijos

Disertacijos medžiaga publikuota 5-ioose *Clarivate Analytics WoS* leidiniuose bei paskelbta 13-oje respublikinių bei tarptautinių konferencijų.

1. V. Remeikis, R. Plukienė, A. Plukis, V. Barkauskas, A. Gudelis, R. Druteikienė, R. Gvozdaite, L. Juodis, G. Duškesas, **E. Lagzdina**, D. Germanas, D. Ridikas and S. Krutovcov, Characterisation of RBMK-1500 graphite: a method to identify the neutron activation and surface contamination terms, *Nuclear Engineering and Design*, 361 (2020) 1–10, <https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2019.110501>
2. **E. Lagzdina**, D. Lingis, A. Plukis, R. Plukienė, M. Gaspariūnas, I. Matulaitienė, V. Kovalevskij, G. Niaura, V. Remeikis, Structural investigation of RBMK nuclear graphite modified by $^{12}\text{C}^+$ ion implantation and thermal treatment, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 444 (2019) 23–32, <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2019.01.049>
3. R. Plukienė, **E. Lagzdina**, L. Juodis, A. Plukis, A. Puzas, R. Gvozdaite, V. Remeikis, Z. Révay, J. Kučera, D. Ancius, D. Ridikas, Investigation of Impurities of RBMK Graphite by Different Methods, *Radiocarbon*, 60 (2018) 1861-1870, <https://doi.org/10.1017/RDC.2018.93>
4. V. Remeikis, **E. Lagzdina**, A. Garbaras, A. Gudelis, J. Garankin, R. Plukienė, L. Juodis, G. Duškesas, D. Lingis, V. Abdulajev, A. Plukis, Rapid analysis method for the determination of ^{14}C specific activity in irradiated graphite, (2018), *PLoS ONE* 13(1): e0191677, <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0191677>

5. A. Plukis, V. Barkauskas, R. Druteikienė, G. Duškesas, D. Germanas, A. Gudelis, L. Juodis, **E. Lagzdina**, R. Plukienė, V. Remeikis, Uncertainty of determination of ^{158}Tb in the RBMK nuclear reactor waste, *Appl. Radiation and Isotopes*, 134 (2018) 190-193, <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2017.08.005>

Pranešimai konferencijose

1. FISA 2019 and EURADWASTE '19: Safety of Reactor System and Radioactive Waste Management, June 4-7, 2019, Pitesti, Romania. J. Garankin, **E. Lagzdina**, R. Plukienė, A. Gudelis, A. Garbaras, L. Juodis, A. Plukis, D. Lingis, V. Remeikis, Direct method for determination of ^{14}C massic activity in irradiated graphite, standinis pranešimas.
2. LNFK-43: 43rd Lithuanian National Physic Conference, October 3-5, 2019, Kaunas, Lithuania. R. Plukienė, **E. Lagzdina**, R. Gvozdaitė, A. Gudelis, L. Gaigalaitė, A. Plukis, V. Remeikis ir J. Kučera; ^{14}N priemaišų neapšvitintame RBMK-1500 grafito įvertinimas, standinis pranešimas.
3. LNFK-43: 43rd Lithuanian National Physic Conference, October 3-5, 2019, Kaunas, Lithuania. A. Plukis, D. Germanas, R. Plukienė, **E. Lagzdina**, V. Remeikis; 3D modelis RBMK-1500 reaktoriaus grafito charakterizavimui: naujos priemaišų koncentracijos, standinis pranešimas.
4. 8th CPST Conference of Young Scientists and Doctoral Students FizTech2018, October 17-18, 2018, Vilnius, Lithuania. **E. Lagzdina**, D. Lingis, A. Plukis, R. Plukienė, M. Gaspariūnas, I. Matulaitienė, V. Kovalevskij, G. Niaura, V. Remeikis, $^{12}\text{C}^+$ jonais implantuoto bei termiškai apdoroto RBMK grafito morfologijos tyrimas Ramano spektroskopijos metodu ($^{12}\text{C}^+$ ion implanted and thermally treated RBMK graphite structure investigation by Raman spectroscopy), žodinis pranešimas.
5. Int. Conf. on High Temperature Reactor Technology HTR2018, October 8-10, 2018, Warsaw, Poland. D. Lingis, **E. Lagzdina**, R. Plukienė, L. Juodis, A. Plukis, V. Remeikis, Modelling of graphite properties for GT-MHR loaded with Pu fuel, žodinis pranešimas.

6. Joint ICTP-IAEA Advanced School on Ion Beam Driven Materials Engineering: Accelerators for a New Technology Era, October 1-5, 2018, Trieste, Italy. D. Lingis, **E. Lagzdina**, A. Plukis, R. Plukienė, M. Gaspariūnas, I. Matulaitienė, V. Kovalevskij, G. Niaura, V. Remeikis, Investigation of the graphite structure after modification by $^{12}\text{C}^+$ ion implantation and thermal treatment, stendinis ir žodinis pranešimas.
7. CAST (CARbon-14 Source Term) project symposium, January 16-18, 2018, Lyon, France. **E. Lagzdina**, D. Lingis, J. Garankin, R. Plukienė, A. Garbaras, A. Gudelis, L. Juodis, A. Plukis, V. Remeikis, Characterization of ^{14}C in neutron irradiated RBMK-1500 graphite, stendinis pranešimas.
8. CAST (CARbon-14 Source Term) project symposium, January 16-18, 2018, Lyon, France. R. Plukienė, **E. Lagzdina**, L. Juodis, A. Plukis, V. Remeikis, Z. Re'vay, J. Kucera, and D. Ridikas, The measurement of impurity of RBMK-1500 graphite, stendinis pranešimas.
9. PHYSOR-2018: Reactors Physics paving the way towards more efficient systems, April 22-26, 2018, Cancun, MEXICO. A. Plukis, R. Plukienė, V. Barkauskas, G. Duškesas, D. Germanas, L. Juodis, **E. Lagzdina**, and V. Remeikis, The 3D Model for Radioactive Graphite Characterization in the Ignalina NPP RBMK-1500 Reactor, žodinis pranešimas.
10. LNFK-42: the 42th. Lithuanian National Conference of Physics, October 4-6, 2017, Vilnius, Lithuania. **E. Lagzdina**, D. Lingis, A. Puzas, R. Plukienė, R. Gvozdaitė, A. Plukis, RBMK reaktoriaus grafito priemaišų nehomogeniškumo tyrimas ICP-MS metodu (Investigation of impurities inhomogeneity in the RBMK reactor graphite by ICP-MS), stendinis pranešimas.
11. Conference of Young Scientists on Energy Issues CYSENI 2017, May 25-26, 2017, Kaunas, Lithuania. **E. Lagzdina**, D. Lingis, R. Plukienė, A. Plukis, J. Garankin, V. Remeikis, Evaluation of the point defects production in neutron irradiated RBMK-1500 graphite, žodinis pranešimas.
12. Int. Conf. on Nuclear Data for Science and Technologies ND2016, September 11-16, 2016, Bruges, Belgium. **E. Lagzdina**, R. Plukienė, A. Plukis, A. Garbaras, D. Lingis, J. Garankin, V. Remeikis, Distribution of

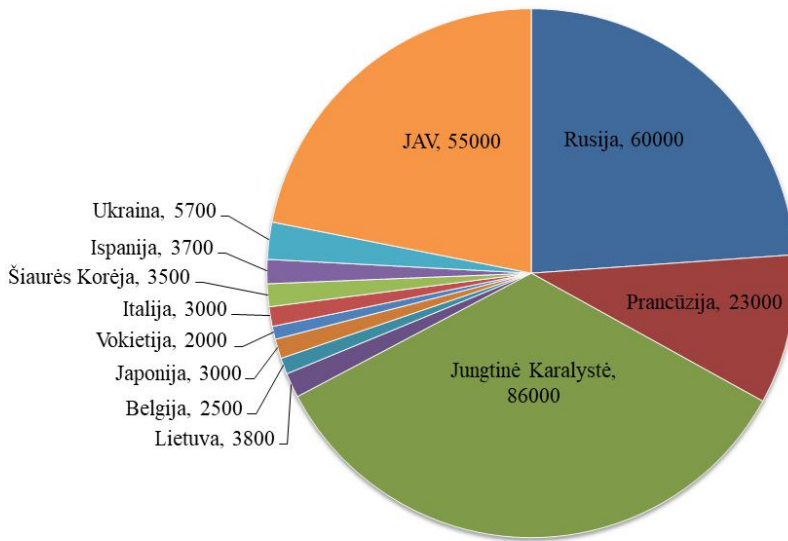
^{14}C in neutron irradiated graphite from RBMK-1500 reactor, stendinis pranešimas.

13. Joint ICTP-IAEA School on Nuclear Data Measurements for Science and Applications, October 19-30, 2015, Trieste, Italy. **E. Lagzdina**, R. Plukienė, A. Plukis, A. Puzas, A. Garbaras, D. Lingis, V. Remeikis, Analysis of the radiocarbon in nuclear graphite and search for innovative methods for RBMK graphite utilization, stendinis pranešimas.

I DALIS. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1 Apšvitinto grafito atliekos pasaulyje

Apšvitinto grafito tvarkymo problema pasaulyje labai aktuali – pagal TATENA duomenis – 251 200 tonų apšvitinto branduolinių reaktorių grafito yra sukaupta laikinose radioaktyvių atliekų saugyklose branduolinėse jėgainėse [1] (žr. 1 pav.).



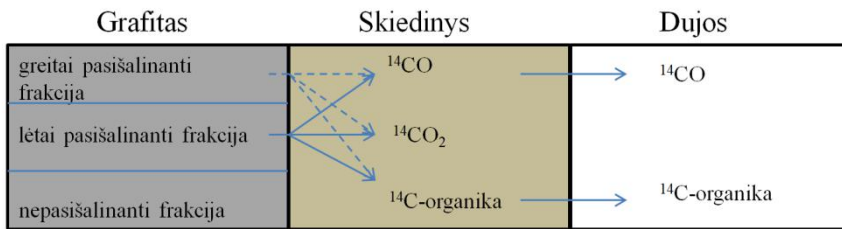
1 pav. Apšvitinto grafito inventorius tonomis. Adaptuota pagal [1].

Europos Sąjungos ir kitų tarptautinių projektų metu (pvz., GRAPA [12], CARBOWASTE [13], CAST [14]) jau daugiau kaip dešimtmetį sprendžiamos panaudoto branduolinio grafito problemos: kaip naudojant geriausią pasaulinę praktiką didinti supratimą apie priemaišų aktyvaciją grafite, radionuklidų pasiskirstymą grafite ir jų cheminę formą, radionuklidų stabilumą grafito matricoje. Taip pat tobulinami radionuklidų elgsenos modeliai, didinamas grafito mėginių paėmimo programų statistinis patikimumas, sudaromas radionuklidų sąrašas grafito charakterizavimui, vyksta alternatyvių grafitinių konstrukcijų išmontavimo ir grafito valymo/utilizavimo strategijų kūrimas. Visų šių tyrimų tikslas – sukurti geriausią apšvitinto grafito, įskaitant ir kitas radioanglies atliekas, apdorojimo ir šalinimo praktiką [13]. Sukurta keletas atliekų tvarkymo

technologijų kiekvienam tvarkymo etapui: rūšiavimui, apdorojimui, perdirbimui ir galutiniam sutvarkymui radioaktyviųjų atliekų atliekynuose bei pateiktas priemonių rinkinys siekiant parinkti tinkamiausią utilizavimo valdymo strategiją. Tačiau reikia atkreipti dėmesį, kad skirtingose šalyse eksploatuojamų branduolinių reaktorių grafitas yra nevienodas. Kiekvienu konkrečiu atveju sprendimus reikia priimti ištyrus tam tikro reaktoriaus grafitą ir įvertinus geriausias tvarkymo galimybes pasiremiant pasauline praktika. Pvz., nors tiek UNGG (*Prancūzija*), tiek MAGNOX (*Jungtinė Karalystė*) reaktoriai yra aušinami CO₂ dujomis ir grafito eksploatavimo sąlygos juose yra panašios, tačiau grafitas nėra identiškas – skiriasi tankis, gamybos procesai, porėtumas ir kt. RBMK-1500 reaktoriaus grafito struktūrinių tyrimų beveik nėra (CAST projekto rėmuose pristatyti Rusijoje bei Ukrainoje atlikti keli darbai [15,16]).

Vienas iš svarbių uždavinių – prognozuoti radionuklidų elgseną (stabilumą/mobilumą) apšvitinto grafito matricoje. Disponuojant informacija apie cheminių ryšių sudarymą ir išsidėstymą grafito matricoje galima numatyti ¹⁴C elgseną, tačiau iki šiol atliktų tyrimų (jau minėti CARBOWASTE, CAST projektai ir kt.) rezultatai nevienareikšmiai. Prancūzijos mokslininkų UNGG reaktoriaus grafito tyrimai rodo, kad ¹⁴C aktyvumas grafite yra homogeniškai pasiskirstęs. ¹⁴C radionuklidas integruotas grafito kristalinėje struktūroje [8] – plokštuminėse *sp*² struktūrose (tiek aromatiniuose žieduose tiek grandinėlose) arba trimatėse *sp*³ struktūrose (anglies atomams jungiantis kaip tarpiniams elementams tarp bazinių sluoksnių). ¹⁴C pasišalinimas dujinėje fazėje siekia mažiau nei 0,1 %. Anglų mokslininkai, tyrę MAGNOX [9] reaktoriaus grafitą, bei JAV mokslininkai, tyrę NBG grafitą, [17,18] teigia, kad egzistuoja paviršinis ¹⁴C profilis (didesnė ¹⁴C koncentracija 5 mm paviršiuje ir stebimas dalinis pasišalinimas esant aukštai temperatūrai). ¹⁴C cheminės formos ir ryšio energijos tyrimai RBMK-1500 reaktoriaus apšvitintame grafite [19] parodė, kad ¹⁴C radionuklidas, susidaręs ¹⁴N(n,p)¹⁴C, branduolinės reakcijos metu yra lokalizuotas grafito porose ne didesniame nei 50 nm gylyje (adsorbicija ir chemisorbcija; ryšio energija iki 800 kJ/moliui); tuo tarpu ¹⁴C, susidaręs ¹³C(n, γ)¹⁴C reakcijos metu yra tolygiai pasiskirstęs grafito struktūroje (ryšio energija ~ 477 kJ/moliui). CAST projekto, kurio viena iš veiklų buvo skirta ištirti veiksnius, lemiančius ¹⁴C pasišalinimą iš apšvitinto grafito matricos geologinio atliekyno sąlygomis, išvadose teigiama, kad ¹⁴C gali išsiskirti tiek dujinėje (kaip CH₄, CO₂ ir CO), tiek ir skystoje fazėse priklausomai nuo terpės pH, O₂ kiekio ir kt. Tačiau daugelio laboratorijų išvadose – IPNL (UNGG grafitas), ENEA (Latina AE grafitas) teigiama, kad apšvitinto grafito sudėtyje esančios ¹⁴C dalis nepasišalina. Rumunų (RATEN) TRIGA

reaktoriaus apšvitinto grafito plovimo tyrimai parodė, kad tiek anaerobinėmis, tiek aerobinėmis sąlygomis, mažiau nei 2 % ^{14}C aktyvumo yra išplaunama: išplovimo greitis yra didelis pirmosiomis (48 d.) panardinimo dienomis (mažiau kaip 0,09 % inventoriaus/dieną), vėliau sumažėja (~0,004 % inventoriaus/dieną) [19]. ^{14}C išplovimo iš Vandellós I atominės elektrinės apšvitinto grafito tyrimai neparodė jokio ^{14}C sumažėjimo [14]. Vokietijos mokslininkų išvados apie ^{14}C elgseną apšvitintame Rossendorf mokslinių tyrimų reaktorių grafite nevienareikšmės: stebimas nehomogeniškas ^{14}C pasiskirstymas (karštos dėmės) – manoma, kad ^{14}C susikaupęs grafito porose. Per metus ^{14}C išėjimo greitis 0,0052 %, terminis apdorojimas leidžia pašalinti tik mažą ~8 % aktyvumo dalį [20]. Kalbant apie apšvitintą grafitą geologinio atliekyno sąlygomis – gana sunku modeliuojant įvertinti procesus laiko skalėje (ypač atsižvelgiant į ^{14}C pusėjimo trukmę) remiantis tik laboratoriniais ^{14}C pasišalinimo eksperimentais, todėl reikia įvertinti dėl to išskylančius neapibrėžtumus. ^{14}C pasišalinimo iš grafito matricos mechanizmai geologinėmis sąlygomis reziumuoti 2 pav.



2 pav. Konceptualus ^{14}C pasišalinimo iš grafito matricos modelis. Adaptuota pagal [21].

Didžioji ^{14}C dalis apšvitintame grafite priskiriama nepasišalinančiai frakcijai. Dalis ^{14}C priskiriama greitai pasišalinančiai frakcijai – iš pradžių greitai, vėliau – lėčiau, laikui bėgant mažėjančiu greičiu (t. y. pasišalinimo spartos negalima apibrėžti viena konstanta). ^{14}C gali išsiskirti tiek dujinėje, tiek vandeninėje fazėse. Į vandeninę fazę išsiskirianti ^{14}C gali egzistuoti kaip CO_2 /karbonatas, o taip pat organinėje formoje. ^{14}C , išsiskirianti dujinėje fazėje, gali egzistuoti daugybėje skirtingų formų, įskaitant organines formas (pvz., CH_4), CO_2 ir CO . ^{14}C išsiskyrimo greitis ir forma gali varijuoti priklausomai nuo sąlygų (pvz., pH, deguonies koncentracijos, temperatūros) [21].

Pastebėtina, kad tiek GRAPA, tiek CAST projektų išvadose teigiama, kad šiuo metu, nepaisant atliktų tyrimų, grafite vykstantys procesai nėra iki galo ištirti, o mechanizmai nėra visiškai suprasti [14].

1.2 RBMK-1500 reaktoriaus grafito tyrimai Lietuvoje

Lietuvoje apšvitinto grafito charakterizavimo darbai prasidėjo kartu su kitais radioaktyviųjų atliekų charakterizavimo darbais, ~ 2002 metais. Siekiant tinkamai charakterizuoti, rūšiuoti ir tvarkyti radioaktyvias atliekas buvo atlikti empiriniai vertinimai ir matavimo darbai. Taip pat atlikti skaičiavimai siekiant gauti atitinkamus nuklidinius vektorius kiekvienam branduolinių atliekų srautui apibūdinti [22].

Preliminarūs grafito aktyvacijos neutronų sraute skaičiavimai atlikti naudojant SCALE5/ORIGEN kompiuterinį modeliavimą [6]. Tačiau sudėtingiems heterogeniniams reaktoriams su grafito lėtikiu, tokiems kaip RBMK-1500, dėl skirtingų geometrinių ir medžiaginių struktūrų bei fizikinių procesų specifikos, deterministiniai kodai (tokie kaip SCALE programinė seka) yra sunkiai arba tik dalinai pritaikomi ir dažniau pasirenkamos Monte Karlo trimatės skaitinio modeliavimo programos, tokios kaip MCNPX, SCALE 6.1 (TRITON-VI su KENO VI moduliu), MCU ir kt. Atsiradus techninėms galimybėms neutronų srautai ir apšvitęs sąlygos RBMK-1500 reaktoriuje pradėti modeliuoti naudojant 3D modeliavimo kodus MCNPX ir SCALE 6.1 [4,23]. Pasitelkiant MCNPX ir CINDER sukurtas IAE reaktoriaus modelis apimantis visas grafito konstrukcines dalis bei 3D sumodeliuotas visas RBMK-1500 reaktoriaus grafitas [23]. Atlikta išsami RBMK-1500 reaktoriaus konstrukcijų (tame tarpe ir grafito konstrukcijų) studija [24]. Šio darbo metu, naudojant MCNP5 ir ORIGEN-S, nagrinėtas 4×4 reaktoriaus aktyviosios zonos fragmentas, įvertinti trijų energinių grupių (lėtų, epiterminių ir greitų) neutronų srautų pasiskirstymai aktyvioje zonoje. Taip pat įvertintas aktyvumo požiūriu svarbiausių nuklidų – ^{14}C , ^{36}Cl , ^3H , ^{55}Fe , ^{60}Co savitojo aktyvumo kitimas laike. Ilgalaikėje perspektyvoje apšvitinto grafito radiotoksiškumą nulemia ^{14}C , ^{238}Pu , ^{241}Am ir ^{244}Cm [25]. Supaprastintas 4×4 reaktoriaus fragmentas MCNP5+SCALE6.1 buvo naudojamas ilgaamžių aktinoidų formuojamų dozių grafito skaičiavimui [26].

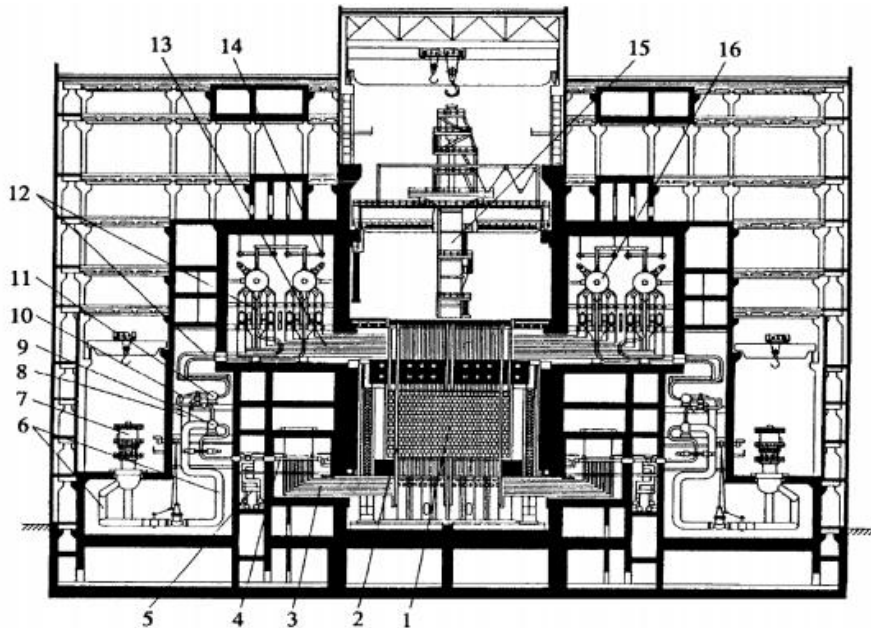
1.3 Ignalinos atominė elektrinė – istorinis kontekstas

Pirmasis Ignalinos atominės elektrinės (IAE) blokas eksploatuotas nuo 1983 m. gruodžio 31 d. iki 2004 m. gruodžio 31 d., o antrasis – nuo 1987 m. rugpjūčio 31 d. iki 2009 m. gruodžio 31 d. Buvo numatyta pastatyti ir trečiąjį IAE bloką, tačiau po 1986 m. balandžio 26 d. įvykusios avarijos Černobylio atominėje elektrinėje, kurioje veikė RBMK tipo reaktorius, susirūpinta RBMK tipo reaktorių saugumu ir IAE trečiojo bloko statyba sustabdyta. Šiluminė vieno RBMK-1500 bloko galia – 4800 MW, o elektrinė – 1500

MW, tačiau po Černobylio avarijos buvo leista generuoti ne didesnę nei 4200 MW šiluminę galią [27]. 1992-2009 m. buvo atlikti išsamūs RBMK-1500 reaktoriaus branduolinę ir radiacinę saugą pagrindžiantys tyrimai (SAR). Nors IAE bendras saugos lygis ir avarijos tikimybė buvo panašūs į Vakaruose eksploatuojamų atominių elektrinių, tačiau RBMK tipo reaktoriai neturi apsauginio gaubto, galinčio sulaikyti radioaktyvią taršą avarijos atveju. Vakaruose vyravo nuomonė, kad RBMK tipo reaktoriai nėra pakankamai saugūs eksploatuoti ilgą laiką, todėl stodama į Europos Sąjungą Lietuva įsipareigojo sustabdyti IAE eksploataciją. 2010 m. sausio 1 dienos duomenimis, Ignalinos AE nuo eksploatacijos pradžios pagamino 307,1 mlrd. kWh elektros energijos, iš jos: 1-asis energetinis blokas – 136,9 mlrd. kWh, 2-asis energetinis blokas – 170,2 mlrd. kWh. Vartotojams nuo eksploatacijos pradžios parduota 279,9 mlrd. kWh [28].

1.4 RBMK-1500 konstrukcijos

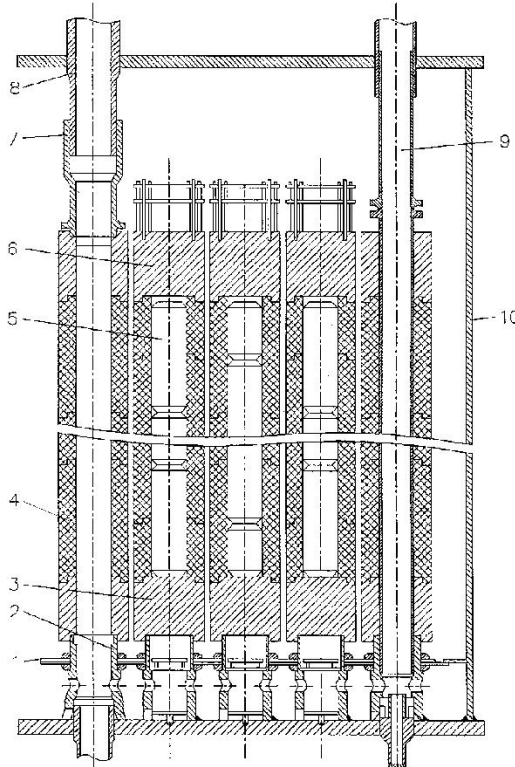
RBMK-1500 reaktoriuje buvo naudojamas įvairaus sodrinimo UO_2 kuras: 2 % įsodrinimo ^{235}U ir 2,4 – 2,8 % įsodrinimo su išdegančia priemaiša Er. 13,6 mm diametro UO_2 kuro tabletės laikomos cirkonio lydinio apvalkale. Iš viso reaktoriuje yra 1661 vertikalių kuro kanalų. Reaktoriaus aktyvioji dalis saugoma 25 m gylio ir 21×21 m ploto betoninėje šachtoje. Kuras ir valdymo strypai laikomi grafito kolonų ašinėse ertmėse. Boro karbido ir DyTiO_3 valdymo strypai naudojami reaktoriaus galiai valdyti – sugerti perteklinius neutronus reaktoriaus eksploatacijos metu. Dalis trumpų valdymų strypų nuolat yra įkišti į reaktorių siekiant išlyginti energijos pasiskirstymą. Pagrindiniai valdymo strypai yra nuleidžiami iš viršaus, jų pagalba atliekamas automatinis, rankinis arba avarinis valdymas. Grafito klojinys patalpintas cilindro formos hermetiškai izoliuotoje ertmėje. Iš viršaus ir apačios grafito klojinys yra apribotas metalinėmis (atraminė ir apsauginė) plokštėmis. Visa ertmė užpildyta helio ir azoto mišiniu, palaikant 0,5 – 2 kPa viršslėgį. Du atskirti vandens kontūrai, vienas su 831, kitas su 830 vertikaliais kanalais, valdomi keturiais siurbliais, aušina kurą. RBMK tipo reaktorius yra aušinamas vandeniu, kuris yra tiekiamas iš apačios. Vanduo, pasiekęs individualius kuro kanalus, pavirsta į vandens ir garų mišinį. Garai nuo vandens atskiriami garo separatoriais ir nukreipiami į turbinas. Turbinose vandens garai atiduoda dalį savo energijos, po to yra kondensuojami ir siurbliu grąžinami atgal į separatorius, o iš ten – vėl į aktyviają zoną [27]. RBMK tipo reaktoriaus konstrukcinės dalys pavaizduotos 3 pav.



3 pav. RBMK tipo reaktoriaus konstrukcinės dalys. 1 – grafito klojinys, 2 – kuro kanalų maitinimo vamzdžiai, 3 – vandens vamzdžiai, 4 – pasiskirstymo kolektorius, 5 – avarinio aušinimo vamzdžiai, 6 – slėgio vamzdžiai, 7 – pagrindiniai cirkuliacijos siurbiai, 8 – išsiurbimo vamzdžiai, 9 – slėginis kolektorius, 10 – nuvedimo vamzdžiai, 11 – išsiurbimo kolektorius, 12 – nutekamieji vamzdžiai, 13 – garo ir vandens vamzdžiai, 14 – garo vamzdžiai, 15 – kuro perkrovimo mašina, 16 – būgnas-separatorius [27].

Grafito klojinys – vertikalus cilindras, pagamintas iš 2488 grafito kolonų. Kolona – stačiakampis gretasienis, kurio pagrindas $0,25 \times 0,25$ m, o aukštis varijuoja nuo 0,2 m iki 0,6 m, priklausomai nuo kolonos padėties klojinyje. Trumpiausi kolonos grafito blokai naudojami viršutiniame ir apatiniame reflektoriuose, siekiant suformuoti stabilesnę reaktoriaus konstrukciją. Bendra grafito masė viename IAE energetiniame bloke ~ 1700 t. Keturios grafito kolonų juostos išoriniame klojinio sluoksnyje atlieka šoninio reflektoriaus funkciją. 0,5 m storio grafito sluoksnis viršutinėje ir apatinėje klojinio dalyse sudaro viršutinį ir apatinį reflektorių. Per grafito kolonos blokų vidurį einančios 0,114 m diametro kiaurymės skirtos valdymo strypų arba kuro rinklių kanalams patalpinti. Iš 2488 vnt. grafito kolonų, 1661 yra skirta kuro kanalams, 436 yra šoninio reflektoriaus kolonos su grafito strypais, 235 kolonos (tame tarpe ir 8 vnt. šoninio reflektoriaus ribose) yra skirtos

įvairiai valdymo ir kontrolės įrangai, o likusios 156 – reflektoriaus aušinimo kanalams. Grafito klojinys laikomas ant plieno atraminės plokštės, kuri, savo ruožtu, yra remiama plieninėmis įvorėmis. Viršutinė ir apatinė grafito klojinio dalys yra sutvirtintos tuščiaviduriais armatūriniais strypais. Apačioje šie strypai privirinti atraminėje plokštėje, o viršuje – jie laisvai sujungti su technologiniais kanalais. Laisvas sujungimas užtikrina konstrukcijos stabilumą grafito šiluminio plėtimosi metu. Kadangi šie strypai tuščiaviduriai, jais tiekiamas aušinimo vanduo [27]. Grafito klojinys pavaizduotas 4 pav.



4 pav. Grafito klojinys. 1 – diafragma, 2 – įvorė, 3 – apatinės atraminės plieninės plokštės blokas, 4 – grafito blokas, 5 – grafito strypas, 6 – viršutinės apsauginės plieninės plokštės blokas, 7 – antvamzdis, 8 – technologinio kanalo traktas, 9 – reflektoriaus aušinimo kanalas, 10 – reaktoriaus apvalkalas [27].

Siekiant palaikyti terminį kontaktą tarp kuro ir grafito kolonų, RBMK-1500 reaktoriuje naudojami grafito žiedai, kurie pritvirtinti prie technologinių kanalų vamzdžių arba prie grafito kanalo. Tarpai tarp žiedų yra užpildyti helio – azoto mišiniu, kuris apsaugo grafitą nuo oksidacijos ir

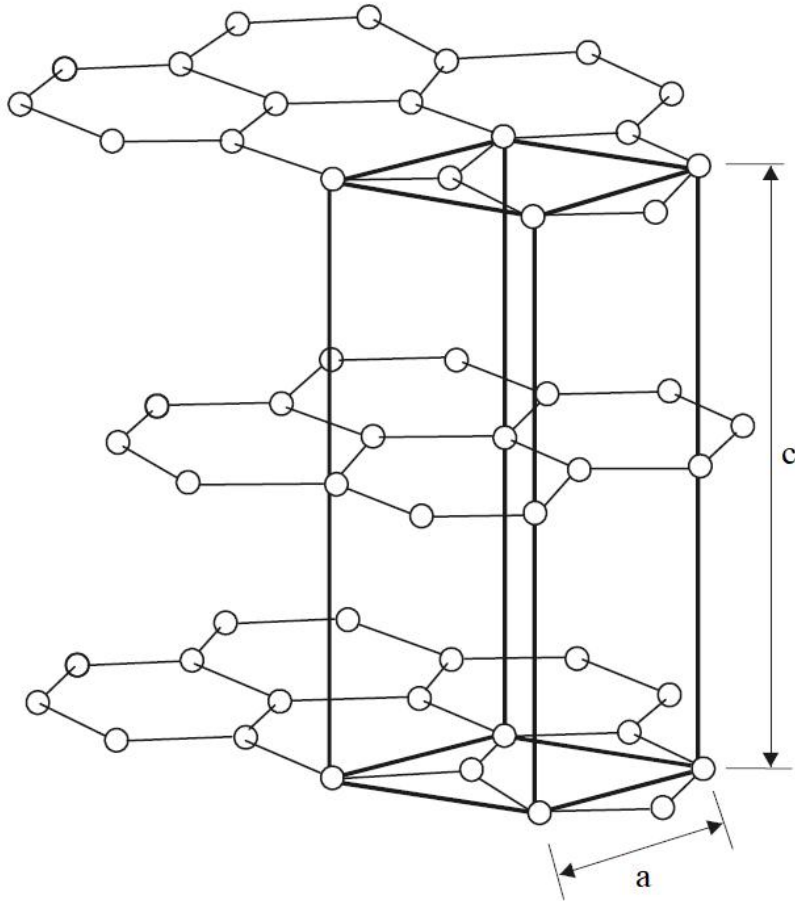
leidžia aptikti nesandarumus technologinio kanalo vamzdyje. Atstumas tarp žiedų ir technologinio kanalo vamzdžio arba, atitinkamai, tarp žiedų ir grafito kolonos – 2,7 milimetrai (1,35 milimetrai tarp abiejų pusių). Atstumas gali kisti priklausomai nuo šiluminio išsiplėtimo. Šiluminis išsiplėtimas, kai žiedai liečia technologinį kanalą ir grafito koloną, galėtų sukelti papildomą apkrovą viršutinėse technologinių kanalų vamzdžių cirkonio – plieno perėjimo jungtyje [29]. Įvorės, dedamos tarp žiedo ir grafito kolonos, veikia kaip tarpinės, kurios sutvirtina konstrukciją. Taip pat grafito klojinyje yra 17 vertikalių 45 mm diametro instrumentinių kanalų, skirtų matuoti temperatūrą įvairiose grafito klojinio vietose.

1.5 Anglis ir grafito gamyba

Anglis (C) turi du stabilius izotopus – ^{12}C (98,892 %) ir ^{13}C (1,108 %), bei radioaktyvų izotopą – ^{14}C (pusėjimo trukmė 5730 metų). Anglies atomas turi šešis elektronus, išsidėsčiusius $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$ konfigūracijoje. Dėl mažo energijos skirtumo tarp $2s$ - ir $2p$ - būsenos, elektronas yra lengvai sužadinas iš $2s$ - būsenos į $2p$ - būseną. Dėl šios priežasties anglies atomų elektronai gali jungtis su keturiomis molekulėmis, nors jie yra skirtingų konfigūracijų. Gaunamos hibridizuotos orbitalės: viena orbitalė iš s sluoksnio ir trys iš p , atsižvelgiant į projekcijas (p_x , p_y , p_z). Esant sp^3 hibridizacijai formuojasi tetraedrinė struktūra, o charakteringas kampas tarp hibridizuotų orbitalių yra $109,5^\circ$. sp^3 hibridizacija būdinga deimanto kristalinei gardelei. Grafitui būdinga sp^2 hibridizacija, kuri susidaro esant vienai s -orbitalėi bei dviem p -orbitalėms. Susidaro plokštuminė struktūra su charakteringu 120° kampu tarp p_x ir p_y hibridizuotų orbitalių, sujungtų σ ryšiu, o p_z – π ryšiu. Grafito atomai išsidėstę sluoksniais, heksagonine kristalo struktūra. Grafeno sluoksnius grafito struktūroje jungia Van der Valso jėga [30]. Grafito struktūra pavaizduota 5 pav.

Branduoliniuose reaktoriuose naudojamas grafitas (angl. *nuclear grade graphite*) – dirbtinė medžiaga, kurios gamybos procese naudojamos dervos ir naftos koksas. Šios medžiagos apdorojamos aukštos temperatūros sąlygomis, o šis procesas vaidinamas grafitizacijos procesu. Grafitizacijos metu gaunama heterogeniška medžiaga, sudaryta iš užpildo dalelių (angl. *filler grains*) bei jas jungiančio rišiklio (angl. *binder*) matricos. Dėl šios priežasties grafito struktūrai būdingos tiek orientuotos kristalinės struktūros sritys, tiek netvarkios struktūros sritys bei mikrotrūkiai [31]. Medžiagos porėtumas bei trūkių išsidėstymas priklauso nuo žaliavinių medžiagų savybių bei gamybos proceso. Kristalitų dydis (angl. *grain size*) – pagrindinis sintetinio grafito klasifikavimo parametras – didžiaja dalimi

priklauso nuo užpildo dalelių dydžio. Brandoliniuose reaktoriuose naudojamo grafito gamybos procese naudojami įvairūs naftos kokso tipai, kuriuose paprastai pelenų kiekis yra mažesnis nei 1 %. Tiek fizikinės, tiek mechaninės sintetinio grafito savybės priklauso nuo kristalų mikro- bei makrostruktūros.



5 pav. Grafito struktūra. Kristalinės gardelės parametrai: $a = 2,4612 \pm 0,0001 \text{ \AA}$, $c = 6,7079 \pm 0,0007 \text{ \AA}$. Adaptuota pagal [32].

RBMK-1500 reaktoriaus klojinys sudarytas iš GR-280 grafito tipo, o įvorės bei žiedai – GRP-2-125 grafito tipo [6]. GR-280 grafito porėtumas lygus 23 % (17 % yra atviro tipo poros, 6 % – uždaro tipo) [33]. GRP-2-125 grafito porėtumas lygus 16 % (14 % yra atviro tipo poros, 2 % – uždaro tipo) [34].

1.6 Priemaišos RBMK-1500 reaktoriaus grafite

Nors branduolinėje energetikoje naudojamas grafitas laikomas ypač švaria medžiaga, jame dėl žaliavos savybių ir gamybos procesų yra ir mikropriemaišų. Reaktoriaus eksploatacijos metu neutronai sąveikauja su konstrukciniais grafito elementais bei juose esančiais priemaišų atomais. Vykstant priemaišų aktyvacijos procesui susidaro įvairūs radionuklidai. Grafito radionuklidinis inventorių didėja ir dėl transuraninių elementų izotopų aktyvacijos procesų – tiek dėl matricoje esančių, tiek dėl galimos taršos kuro dalelėmis reaktoriuje (esant kuro elementų pažaidoms ir/ar dėl kuro kanalų išsihermetizavimo). Reaktoriaus grafite susidaro tokie radionuklidai kaip ^3H , ^{14}C , ^{60}Co , ^{36}Cl , ^{55}Fe , ^{135}Cs , ^{137}Cs , ^{99}Tc , ^{93}Zr , ^{129}I , ^{79}Se , ^{10}Be ir kt. Didžiausią įtaką apšvitinto RBMK-1500 reaktoriaus grafito savitajam aktyvumui turi ^{14}C , ^3H , ^{55}Fe ir ^{60}Co izotopai [4].

- ^{14}C , β spinduoelis, kurio pusėjimo trukmė – 5730 metų. ^{14}C branduoliniame reaktoriuje susidaro vykstant $^{14}\text{N}(n,p)^{14}\text{C}$, $^{13}\text{C}(n,\gamma)^{14}\text{C}$ ir $^{17}\text{O}(n,\alpha)^{14}\text{C}$ branduolinėms reakcijoms. Grafito matricoje aptinkamos ^{14}N priemaišos. Be to, RBMK-1500 reaktoriaus eksploatacijos metu aktyviojoje reaktoriaus zonoje cirkuliuoja helio-azoto (70-90 % He, 10-30 % N₂) dujų mišinys, kuris gali būti papildomu azoto šaltiniu. ^{14}C iš ^{13}C susidarymą nulemia natūralus ^{13}C izotopo pasiskirstymas Žemėje, kuris yra lygus 1,1 %. ^{14}C susidarymas iš ^{17}O laikomas nežymiu, todėl nevertinamas. Atliekant apšvitinto grafito radiologinį charakterizavimą ^{14}C laikomas vienu svarbiausių radionuklidų dėl ilgos pusėjimo trukmės [4].
- ^3H , β spinduoelis, kurio pusėjimo trukmė – 12,33 metų. Tričio koncentracija grafite labiausiai priklauso nuo H₂O koncentracijos t.y. santykinės drėgmės RBMK-1500 reaktoriuje, tačiau susidaro taip pat ir iš Li ir B priemaišų.
- ^{60}Co , β spinduoelis, kurio pusėjimo trukmė – 5,27 metų. Aktyvacinis produktas, kuris susidaro vykstant $^{59}\text{Co}(n,\gamma)^{60}\text{Co}$ reakcijai. ^{60}Co skyla į stabilų ^{60}Ni . Nors tai ir trumpaamžis radionuklidas, jis sudaro 8 % savitojo aktyvumo RBMK-1500 reaktoriaus grafito klijinyje ir viršija nekontroliuojamą švarumo lygį [4].
- ^{36}Cl , β spinduoelis, kurio pusėjimo trukmė – $0,3 \times 10^6$ metų [10]. ^{36}Cl susidaro dėl neutrono pagavos, $^{35}\text{Cl}(n,\gamma)^{36}\text{Cl}$ reakcijos metu. ^{35}Cl randamas kaip priemaiša RBMK-1500 reaktoriaus grafite. ^{36}Cl tirpus vandenyje [4].

RBMK-1500 reaktoriaus grafito charakterizavimo darbuose vienas svarbiausių parametru grafito konstrukcijų aktyvacijai – priemaišų koncentracijos, kurios nulemia aktyvumą neapibrėžtumas. Pirmieji eksperimentiniai RBMK-1500 reaktoriaus grafito priemaišų tyrimai atlikti žiede. CEA atlikti matavimai OSIRIS ($\Phi_{\text{greitų}} = 2 \times 10^{13} \text{ n (cm}^{-2} \text{ s}^{-1})$) ir ORPHEE ($\Phi_{\text{term}} = (1,2-2,5) \times 10^{13} \text{ n (cm}^{-2} \text{ s}^{-1})$) reaktoriuose, dujų išlydžio masių spektrometrijos (angl. *glow discharge mass spectrometry (GDMS)*) [23] bei aukštos skyros indukuotos plazmos masių spektrometrijos (angl. *high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)*) metodais [35]. Pastarasis metodas sąlyginai nebrangiai ir greitai leidžia nustatyti daugumos priemaišų koncentracijas eilės tikslumu. To pakanka, kad modeliuojant galima būtų charakterizuoti apšvitinto grafito atliekas priimtinose ribose. Šiuo metodu įvertintos kitais metodais nepavykę išmatuoti Li, Cl koncentracijos, nors statistškai patikimiems rezultatams užtikrinti reikėtų didesnio bandinių kiekio tyrimų. Deja, minėtais metodais negalima nustatyti C ir N aktyvacijos. ^{14}C susidarantis $^{13}\text{C}(n, \gamma)^{14}\text{C}$ ir $^{14}\text{N}(n, p)^{14}\text{C}$ reakcijų metu yra ribinis nuklidas, pagal kurio aktyvumą RBMK-1500 grafitas yra klasifikuojamas. Kad būtų įvertintas ^{14}C susidarymas RBMK-1500 grafito, įdiegtas metodas paremtas MCNPX ir stabilių $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ izotopų masių spektroskopija bei ^{14}C β spektrometriniais matavimais. Šis metodas įgalina įvertinti realias reaktoriaus apšvitos sąlygas (neutronų srautą bet kuriame reaktoriaus klojinio taške) pagal ^{13}C ir, atitinkamai, ^{14}C vertes. Nustatyta, kad ^{14}C susidarymo būdas iš ^{14}N yra esminis vertinant ^{14}C aktyvumą. Pagal gautas ^{14}C aktyvumo vertes, ^{14}N priemaišos koncentracija RBMK-1500 reaktoriaus grafito žiede siekia 15 ppm [7].

Azoto priemaišų įtaka ^{14}C susidarymui RBMK-1500 reaktoriaus grafito vertinta [6]. Siekiant įvertinti ^{14}C aktyvumo priklausomybę nuo pradinio azoto priemaišų kiekio ir darant prielaidą, kad azotas gali įsiskverbti iš dujų aušinimo kontūro į grafito poras, buvo modeliuojamos galimos azoto koncentracijos RBMK-1500 grafito ribos. Apskaičiuota, kad maksimalus azoto kiekis grafito porose gali sudaryti iki 0,01 % pradinės grafito masės (~ 100 ppm). ^{14}C ir kitų pagrindinių radionuklidų esančių apšvitintame RBMK-1500 grafito pakartotinis įvertinimas buvo atliktas [36] CAST projekte. Remiantis [37] matavimais gautas ^{14}C aktyvumas grafito klojinyje – $3,22 \times 10^{14} \text{ Bq}$ (t. y. 90 kBq/g) praėjus 9 metams po RBMK-1500 reaktoriaus sustabdymo. Šis rezultatas atitinka eksperimentinius matavimus [7].

1.7 Neutronų ir jonų sąveika su grafitu

Branduolinio reaktoriaus darbo metu grafito komponentai yra nuolat veikiami dideliu neutronų srautu. Skirtingos energijos neutronai sukelia įvairius pokyčius grafito kristalinės gardelės struktūroje. Branduolinio dalijimosi metu susidaro neutronai, kurių vidutinė energija lygi maždaug 2 MeV. Judėdami grafito lėtiklyje jie praranda dalį energijos dėl susidūrimų su anglies atomais. Šios sąveikos pasekoje susidaro anglies atomų išmušimai iš pradinės jų vietos kristalinėje gardelėje – sukuriama vakansija (angl. *vacancy*) ir tarpmazginis atomas (angl. *interstitial atom*), kurio energija lygi maždaug 284 keV. Vakansija ir tarpmazgis kartu sudaro Frenkelio porą. Be to, atsižvelgiant į tai, kad egzistuoja tiesioginės sąveikos tikimybė su neutronais, kurių energija gali siekti 10 MeV, kai kurių išmuštų anglies atomų energija gali siekti iki 2.84 MeV [38]. Tokiu atveju išmuštas anglies atomas sukuria defektų kaskadas, o taip pat sužadinius bei jonizacijas dėl elektrinės sąveikos su atatranks atomais [39].

Jonų implantacijos metodas gali būti taikomas siekiant imituoti reaktoriaus apšvitą laboratorinėmis sąlygomis [40]. Parinkus implantacijos sąlygas (t. y. jonus bei jų energiją) galima atkartoti platų neutronų atatranks spektrą. Jonų implantacijos išėiga gali būti iki 10^4 kartų didesnė lyginant su reaktoriaus apšvita [41]. Be to, taikant jonų implantaciją išvengiama bandinio aktyvacijos, o tai užtikrina saugų bei nebrangų apšvitos eksperimentų atlikimą, bandinių tyrimus ir saugojimą. Grafito apšvitos reaktoriuje metu vyksta tiek balistinės pažaidos dėl tiesioginio neutronų susidūrimo su grafito gardelės atomais, o taip pat elektrinio sužadavimo procesai dėl fotonų bei elektronų poveikio [38]. Taikant implantacijos metodą šie efektai gali būti tiriami tiek atskirai, tiek ir bendrai parenkant apšvitos sąlygas – implantuojamą izotopą, energiją, įtekį [8]. Keičiant šių parametrų visumą sukuriama skirtingas pažaidų lygis. Siekiant ištirti struktūrinės jonais modifikuotos medžiagos ypatybes gali būti taikomi skirtingi tyrimų metodai. Grafito kristalo struktūroje esančioms pažaidoms bei jų dinamikai tirti dažnai naudojama Ramano spektroskopija [9,40,42].

HOPG grafitas – didelio grynumo ir tvarkinga kristalografine struktūra pasižyminti sintetinio grafito forma – dažnai naudojamas kaip tolygaus grafito kristalo modelinė sistema minėto tipo tyrimuose [8,40]. Palyginamieji HOPG ir RBMK-1500 reaktoriaus grafito struktūriniai tyrimai pagilina supratimą apie branduoliniame reaktoriuje naudojamo grafito morfologinę dinamiką reaktoriaus apšvitos sąlygomis. Be to, struktūrinių ypatybių tyrimai svarbūs siekiant nustatyti radionuklidų (ypač ^{14}C) cheminę

formą bei stabilumą apšvitinto grafito matricoje, sudarytoje iš tvarkių kristalitų, rišiklio bei porų.

1.8 Grafito struktūros pokyčių vertinimas Ramano spektroskopijos metodu

Ramano spektroskopija – nedestrukcinis metodas, leidžiantis identifikuoti ir tirti molekulinių struktūrų simetriją bei jungtis. Ramano spektroskopija, paremta neelastine fotonų skaida, yra plačiai naudojama anglies junginiams tirti [9,39,43,44]. Rezonansinė Ramano sklaida grafeno sluoksniuose vyksta kai elektronas, sužadintas tam tikro fotono, sukuria elektrono-skylės porą. Sužadintas elektronas toliau sklaidomas fononų. Pirmos eilės Ramano sklaida elektronai yra sklaidomi fononų esant energijos apykaitai, o fonono bangos vektorius $q=0$. Anglies junginių Ramano spektre pirmos eilės G juosta siejama su C–C vibracijomis plokštumoje ties 1580 cm^{-1} . Esant defektams, fononų bangos vektorius $q\neq 0$, o tai susiję su defektus indikuojančių D ir D' juostų ties, atitinkamai, 1350 cm^{-1} bei 1620 cm^{-1} atsiradimu Ramano spektre [45]. Šios juostos aktyvuojamos dėl vieno fonono vibracinio proceso gardelėje ir reprezentuoja tam tikras specifines modas (angl. *breathing modes*) aromatiniuose sp^2 hibridizuotuose žieduose. D ir D' juostos abi aktyvuojamos dvigubo rezonanso mechanizmu, o jų lokalizacija spektre priklauso nuo sužadinimo energijos [45,46]. Antros eilės G' juosta ryškėja ties maždaug $2500\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$. Ši juosta, dar kartais vadinama 2D arba D* juosta, yra D juostos virštonis. G' juostos ryškėjimas siejamas su dviejų fononų vibraciniais procesais gardelėje, bet tai simetriją atspindinti juosta ir, kitaip nei D juosta, G' juosta nėra defektų indikatorius [43]. Esant amorfinės anglies frakcijai struktūroje tarp D ir G juostų Ramano spektre atsiranda plati D3 juosta ties maždaug 1500 cm^{-1} . Kitaip nei G, D ir D' juostų, D3 juostos forma yra Gauso, o ne Lorencio [47,48]. Dėl to, kad nėra Ramano-aktyvių c-ašies modų, Ramano spektroskopija neteikia tiesioginės informacijos apie kristalitų dydį L_c c-ašyje. Tačiau, G' juostos pločio bei poslinkio pokyčiai siejami su grafeno tarplakštiniais ryšiais c-ašyje. Be to, integruotų intensyvumų I_D/I_G santykis yra atvirkščiai proporcingas kristalitų dydžiui plokštumoje L_a , taigi tai yra svarbus parametras charakterizuojant implantacijos sukeltus pokyčius grafito matricoje [49].

II DALIS. PRIEMAIŠŲ PASISKIRSTYMO VERTINIMAS RBMK-1500 REAKTORIAUS GRAFITE

Šioje dalyje pristatyti priemaišų koncentracijos skirtingose RBMK-1500 reaktoriaus grafito konstrukcijose (kolonoje, įvorėje ir žiede) tyrimai. Gauti rezultatai panaudoti optimizuojant RBMK-1500 reaktoriaus grafito atliekų charakterizavimą, o taip pat vertinant skirtingų ^{14}C susidarymo veiksmų įtaką bendram ^{14}C aktyvumui apšvitintame RBMK-1500 reaktoriaus grafite.

2.1 Instrumentinė neutronų aktyvacinė analizė (INAA)

6 bandiniai iš įvairių neapšvitintų RBMK-1500 reaktoriaus grafito konstrukcijų – klojinio, įvorės, žiedo – tirti instrumentinės neutronų aktyvacinės analizės (angl. *instrumental neutron activation analysis (INAA)*) metodu: N1: 2,205 g klojinio grafitas; N2: 2,112 g įvorės grafitas; N3: 1,902 g žiedo grafitas (atpjauti pjūkleliu, be papildomo apdoravimo); N4: 2,204 g klojinio grafitas (apdorotas HCl+HF tirpalu siekiant pašalinti galimus metalo pėdsakus nuo paviršiaus, praplautas vandeniui); N5: 2,433 g klojinio grafitas (plautas H₂O ultragarsinėje vonelėje); N6: 1,982 g žiedo grafitas (apdorotas taip pat kaip bandinys N4).

Šių 6 skirtingų bandinių dalos po ~100 mg tirtos INAA taikant tiek trumpą 2 min trukmės, tiek ilgą 3 h trukmės apšvitą LVR-15 eksperimentiniame reaktoriuje (*Research Centre Řež, Čekija*), 3×10^{13} n cm⁻² s⁻¹ šiluminių neutronų sraute. Sukurti radionuklidai registruoti aukštos skyros koaksialiniais HPGe detektoriais skirtingais laiko momentais tam, kad būtų įvertintos skirtingos pusėjimo trukmės elementų koncentracijos. Iš viso išmatuoti 45 cheminiai elementai. Kokybės užtikrinimui naudoti NIST SRM 1515 Apple Leaves standarto matavimai.

2.2 Momentinių gama aktyvacinė analizė (PGAA)

3 bandiniai iš skirtingų RBMK-1500 reaktoriaus grafito konstrukcinių elementų – klojinio ir žiedo – tirti momentinių gama aktyvacinės analizės metodu (angl. *prompt gamma activation analysis (PGAA)*): P1: 1,8929 g klojinio grafitas (atpjautas pjūkleliu, apdorotas HCl+HF mišiniu siekiant pašalinti metalo pėdsakus nuo paviršiaus, praplautas vandeniui); P2: 1,567 g klojinio grafitas (atskeltas, praplautas vandeniui); Šis bandinys taip pat naudotas kaip kontrolė galimai Cl adhezijai kituose dvejuose bandiniuose. P3: 1,7594 g žiedo grafitas (apdorotas taip pat kaip bandinys P1).

Momentinių gama aktyvacinės analizės matavimai atlikti Heinz Maier-Leibnitz Zentrum (*Vokietija*) [9]. Bandinių apšvitai naudotas 20 MW

vandeniu aušinamas ir sunkiuoju vandeniu lėtinamas tiriamasis reaktorius, kurio šiluminių neutronų srautas $2 \times 10^{10} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Gama kvantai detektuoti aktyvią apsaugą turinčiu spektrometru (60 % HPGe detektorius, apsuptas BGO scintiliatoriumi bei veikiantis antisutapčių režimu).

PGAA metodas paremtas radioaktyviaja neutronų pagava bei charakteringa gama spindulių emisija iš sužadinto priemaišos atomo (${}^A_ZX + n = {}^{A+1}_Z X^* + \gamma$). Tiek gama kvantai, tiek neutronai yra labai skvarbūs, o gama kvantai skinda visame bandinio tūryje neprarasdami energijos. Ekranuojančios medžiagos (Pb, ${}^6\text{Li}$, B) gali turėti įtakos rezultatui ir į tai reikia atsižvelgti interpretuojant išmatuotas šių elementų priemaišų koncentracijas bandinyje. PGAA metodas yra labiau tinkamas nei INAA vertinti lengvųjų elementų ir retųjų žemės metalų priemaišas medžiagos matricoje, tačiau PGAA spektrų analizė yra sudėtingesnė [50].

2.3 Indukuotos plazmos masių spektrometrija (ICP-MS)

Neapšvitinto grafito bandiniai tirti aukštos skyros indukuotos plazmos masių spektrometrijos (angl. *high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)*) metodu naudojant Element 2 (*Thermo Scientific, JAV*) įrangą Fizinių ir technologijos mokslų centre (FTMC, Lietuva). Tirti 6 bandiniai iš skirtingų RBMK-1500 reaktoriaus grafito konstrukcinių elementų: 2 klojinio grafito, 2 žiedo grafito bei 2 įvorės grafito. M1: 0,1958 g žiedo grafitas; M2: 0,2066 g žiedo grafitas; M3: 0,2137 g klojinio grafitas; M4: 0,2055 g klojinio grafitas; M5: 0,2092 g įvorės grafitas; M6: 0,2014 g įvorės grafitas.

Prieš ICP-MS matavimus atlikta bandinių cheminė destrukcija H_2SO_4 : HNO_3 : $\text{HClO}_4 = 15: 4: 1$ rūgščių mišinyje. Procedūra atlikta šildant mėgintuvėlį bei kartota tol, kol gautas skaidrus tirpalas (maždaug 7 kartus). Šis tirpalas išgarintas ir gautas sausas precipitatas, kurio tirpalas naudotas ICP-MS matavimams atlikti. Prietaisas kalibruotas naudojant $1 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ koncentracijos Multi-Element standard solution VI CertiPUR (*Merck, Vokietija*) tirpalą.

2.4 INAA, GDMS, ICP-MS – ankstesnių tyrimų apžvalga

Eksperimentinis priemaišų tyrimas IAE grafito žiedo bandiniuose tirtas naudojant neutronų aktyvacinę analizę (apšvita ORPHEE ($\Phi_{\text{th}} = (1,2 - 2,5) \times 10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{s}$) ir OSIRIS ($\Phi_{\text{fast}} = 2 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{s}$)). Dujų išlydžio masių spektrometrijos (angl. *glow discharge mass spectrometry (GDMS)*) matavimai atlikti bendradarbiaujant su CEA (*Prancūzija*) [23] bei FTMC

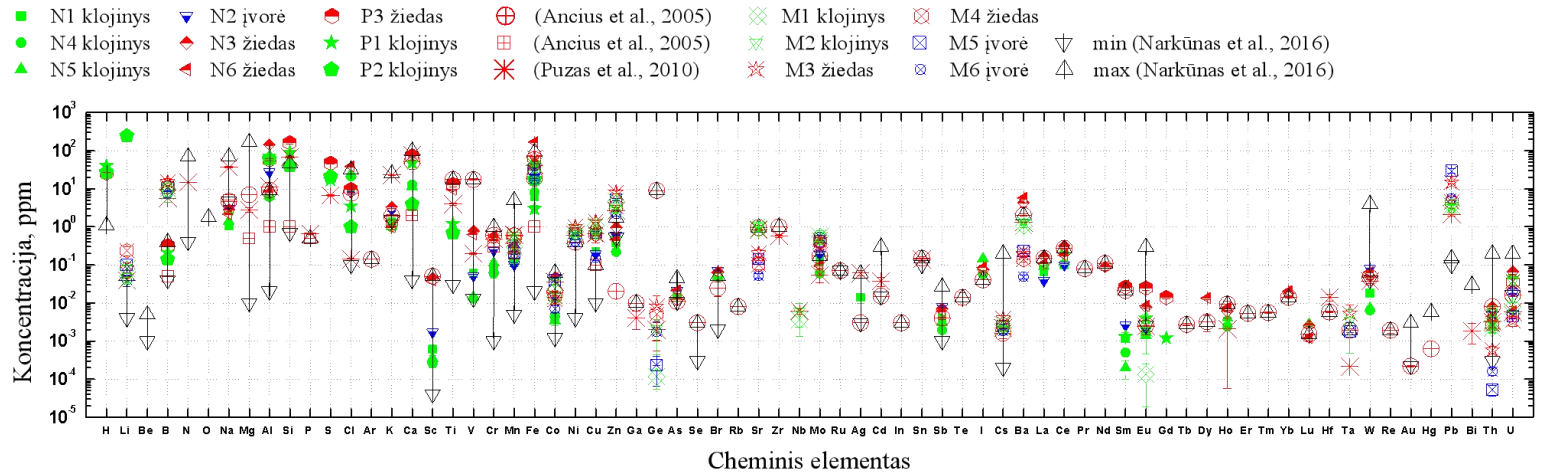
(Lietuva) naudojant ICP-MS [35]. Tačiau šiais metodais nustatomos ne visos svarbios priemaišos. B, Li, N, S, Nb, Pb priemaišos negali būti nustatytos gama spektrometrijos metodu po apšvitos. Gautos didesnės ICP-MS metodo paklaidos gali būti siejamos su sudėtinga bandinio paruošimo matavimams procedūra (grafito destrukcija ypač švarioje rūgštyje, ypač švariuose induose, ir kt.). Be to, minėtų tyrimų metu tirti tik neapšvitinto grafito žiedo bandiniai.

2.5 Priemaišų vertinimas RBMK-1500 reaktoriaus grafite – rezultatai

Kaip minėta aukščiau, 15 grafito bandinių iš skirtingų RBMK-1500 reaktoriaus grafito konstrukcijų – klojinio, žiedo ir įvorės – tirta naudojant INAA, PGAA ir ICP-MS metodus, o gauti rezultatai palyginti su anksčiau publikuotais matavimais [23], [35]. Priemaišos RBMK-1500 reaktoriaus klojinio ir įvorės grafite vertintos pirmą kartą. INAA, PGAA, ICP-MS bei GDMS matavimų rezultatai pavaizduoti 6 pav. Eksperimentinio vertinimo rezultatai palyginti su minimaliomis bei maksimaliomis teoriškai apskaičiuotomis priemaišų koncentracijos vertėmis [36].

7 elementų – Al, Cl, Ca, Ti, Fe, Sm, Eu – priemaišų koncentracijos įvertintos visais trimis metodais – PGAA, INAA ir ICP-MS. PGAA atitinka INAA rezultatus paklaidų ribose beveik visų šių elementų atvejais – Cl (žiedo grafite), Ca (žiedo grafite), Ti (žiedo ir klojinio grafite), Fe (žiedo ir klojinio grafite), Sm (žiedo ir klojinio grafite). Cl koncentracija klojinio grafite, gauta PGAA metodu yra mažesnė lyginant su INAA rezultatu, bet vertė yra didesnė nei nustatyta anksčiau ICP-MS [35] metodu. Dabartinių ICP-MS matavimų metu Cl eliminuotas bandinio paruošimo procedūros metu (naudojant H_2SO_4 : HNO_3 : $HClO_4$).

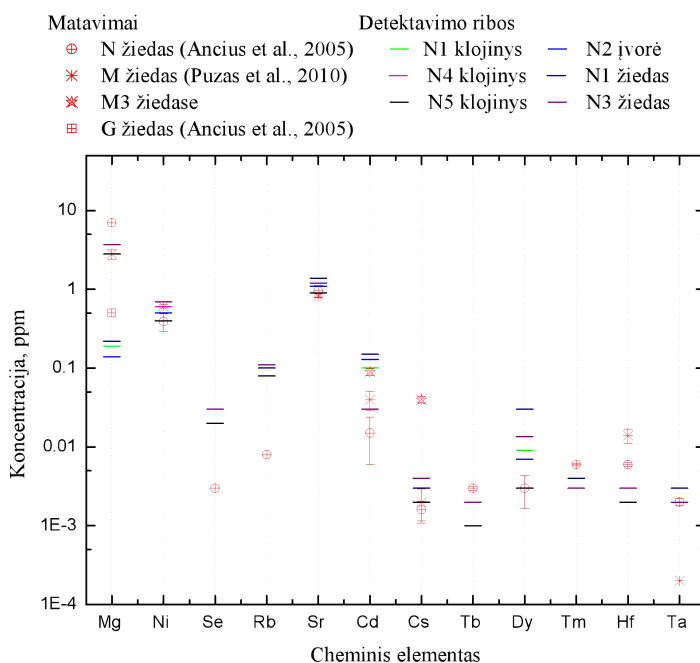
PGAA Ca koncentracijos vertės gerai atitinka tiek ICP-MS, tiek INAA rezultatus žiedo grafite, o klojinio grafite jos 2-10 kartus mažesnės. Ca priemaišų koncentracijas svarbu žinoti vertinant ^{41}Ca aktyvumą, nes tai didelės pusėjimo trukmės radionuklidas ir jo aktyvumo vertinimas svarbus atliekant radioaktyviųjų atliekų klasifikaciją. PGAA analizės metu nustatyta Gd priemaišų koncentracija. Šio elemento priemaišos nebuvo nustatytos anksčiau. Gd aktyvuojamas greitų neutronų sraute, o $^{158}Gd(n,p)^{158}Tb$ reakcijos metu susidaro didelės pusėjimo trukmės radionuklidas ^{158}Tb (180 m.). Šio radionuklido aktyvumas svarbus vertinant radionuklidinį inventorių grafito žieduose, kadangi būtent šis grafito konstrukcinis elementas yra veikiamas greitų neutronų srautu RBMK-1500 reaktoriuje [3].



6 pav. Skirtingais metodais gautų rezultatų palyginimas: INAA (N1-N6 bandiniai), PGAA (P1-P3 bandiniai), ICP-MS (M1-M6 bandiniai) bei anksčiau publikuoti INAA&GDMS (2005) (atitinkamai, N ir G bandiniai), ICP-MS (2010). Matavimai atlikti naudojant neapšvitinto RBMK-1500 reaktoriaus grafito bandinius – klojinio (žalia spalva), žiedo (raudona spalva) bei įvorės (mėlyna spalva). Minimalios bei maksimalios vertės paimtos iš (Narkūnas et al., 2016) bei pažymėtos atvirais juodais trikampiais.

Sieros (S) koncentracija, nustatyta PGAA metodu, gauta didesnė nei ICP-MS metodu, bet atitinka anksčiau publikuotas koncentracijos ribas [23]. PGAA duomenys, gauti nustatant kai kurių svarbių elementų (B, Ca, Gd) priemaišų koncentracijas yra labai svarbūs vertinant apšvitinto grafito radionuklidinį inventorių.

Visų nustatytų elementų priemaišų koncentracijos varijuoja vienos eilės ribose lyginant koncentracijas skirtingų konstrukcijų grafito arba tos pačios konstrukcijos skirtinguose bandiniuose. Tam tikrų elementų koncentracijos yra žemiau detekcijos ribos visuose bandiniuose (klojinio, žiedo bei įvorės) vertinant INAA metodu, o kitais metodais nustatytos vertės, žemesnės nei deklaruotos INAA detekcijos ribos, pavaizduotos 7 pav. INAA detekcijos ribos Ni, Se, Rb, Sr, Dy bei Ta elementų atveju galėtų būti naudojamos kaip priemaišų koncentracijos ribinės vertės tam tikroje grafito konstrukcijoje.



7 pav. INAA, INAA&GDMS (Ancius et al., 2005), PGAA ir ICP-MS (Puzas et al., 2010) priemaišų matavimų rezultatų palyginimas elementų, kurių koncentracijos vertinant INAA metodu yra žemiau detekcijos ribos, atvejais.

Šių grafito tyrimų metu tikėtasi eksperimentiškai nustatyti azoto (N) priemaišų koncentraciją PGAA metodu, kadangi šio elemento priemaišų eksperimentinis nustatymas negalimas kitais metodais. Tačiau gautas

rezultatas nepatikimas, nes registruotas foninis signalas. Charakterizuojant RBMK-1500 reaktoriaus grafito aktyvaciją modeliavimo metu dažniausiai naudojama 15 ppm N priemaišų koncentracija kuri yra apskaičiuota atsižvelgiant į eksperimentiškai įvertintą ^{14}C aktyvumą apšvitintame RBMK-1500 reaktoriaus grafite [7].

2.6 Priemaišų vertinimas – apibendrinimas

Modeliavimo metu vertinant apšvitinto grafito radionuklidinį inventorių, radionuklidų aktyvumą didžiaja dalimi nulemia priemaišų koncentracija neapšvitintame grafite, nes neutronų srautas [51,52] modeliuose įvertinamas pakankamai patikimai. Priemaišų koncentracijos RBMK-1500 reaktoriaus grafite įvertintos naudojant instrumentinę neutronų aktyvacinę analizę (LVR-15 eksperimentinis reaktorius, Research Centre Řež, Čekija), momentinių gama aktyvacinę analizę (Heinz Maier-Leibnitz Zentrum, Vokietija) bei aukštos skyros indukuotos plazmos masių spektrometriją (FTMC, Lietuva), o gauti rezultatai palyginti su ankstesnių tyrimų metu nustatytomis vertėmis. Šio darbo metu nustatytos RBMK-1500 reaktoriaus grafite esančių priemaišų koncentracijos verčių išsibarstymo ribos (žr. Lentelę 1).

- Mažesnės Na, K, Sc, V, Cr, Mn, Sb, Cs, Sm, Eu ir Ho priemaišų koncentracijos, bet didesnės Al, Si, S, Fe, Br, Mo, Ba, Eu, Gd ir U priemaišų koncentracijos gautos INAA, PGAA ir ICP-MS analizės metu lyginant su ankstesniais rezultatais, publikuotais Ancius et. al 2005 [23] bei Puzas et al., 2010 [35].
- Atsižvelgiant į eksperimentiškai įvertintas Al, Cl, Fe, Ni, Zn, Mo ir Ba priemaišų koncentracijos vertes, viršutinė šių elementų koncentracijos riba turėtų būti aukštesnė nei pateikta anksčiau [53]. Viršutinė riba gali būti sumažinta Mg, Mn, Cd, Sb, Cu, Cs, Eu, Th ir U priemaišų atveju, nes eksperimentiškai nustatytos vertės yra ženkliai žemesnės už įvertintas teoriškai. Gd priemaišų koncentracija nustatyta pirmą kartą.
- Gauti rezultatai – skirtingais metodais nustatytos priemaišų koncentracijos svartinis vidurkis skirtingose grafito konstrukcijose gali būti naudojamas optimizuojant RBMK-1500 reaktoriaus grafito konstrukcijų aktyvacijos modeliavimą [54].
- Į eksperimentiškai nustatytas maksimalias tam tikrų elementų, turinčių ženklų įtaką grafito konstrukcijų aktyvacijai, koncentracijų vertes būtina atsižvelgti konservatyviai vertinant RBMK-1500 reaktoriaus grafito radiologinius parametrus.

Lentelė 1. Priemaišų koncentracijos svartinis vidurkis bei maksimalios vertės skirtingose RBMK-1500 reaktoriaus grafito konstrukcijose.

Cheminis elementas	Koncentracijos svartinis vidurkis, ppm			Koncentracija, ppm	
	Klojinio grafitas (GR-280)	Įvorė (GRP-2-125)	Žiedas (GRP-2-125)	Maksimali vertė	Maksimali vertė pagal [53]
N			15±4	15	70
Cl	18±4	8,0±0,5	30±1	39	32
Mn	0,16±0,01	0,3±0,02	0,44±0,01	0,64	5
Fe	37±2	22±1	89 ±3	168	94
Co	$(7±2)×10^{-3}$	$(20±2)×10^{-3}$	$(29±2)×10^{-3}$	0,05	0,063
Ni	0,88±0,09	0,58±0,05	0,63±0,04	1	0,39
Cu	0,57±0,03	0,33±0,02	0,7±0,04	1,4	0,1
Zn	1,4±0,1	1,5±0,1	2,3±0,1	8,1	1,72
Sr	0,16±0,04	0,09±0,01	1,1±0,1	1,1	0,96
Nb			$(6±1)×10^{-3}$	0,006	
Cs	$(3±0,5)×10^{-3}$	$(2±0,3)×10^{-3}$	$(2±0,3)×10^{-3}$	0,04	0,2
Ba	0,17±0,02	0,14±0,02	1,6 ±0,1	5,8	2
Eu	$(2±0,01)×10^{-3}$	$(2±0,01)×10^{-3}$	$(8±0,05)×10^{-3}$	0,025	0,3
U	$(51±2)×10^{-3}$	$(13±2)×10^{-3}$	$(26 ±3)×10^{-3}$	0,066	0,2

- RBMK-1500 reaktoriaus grafito klojinio ir įvorės bandiniuose priemonės tirtos pirmą kartą. INAA ir PGAA analizės metu gauta, kad klojinio grafitas yra švaresnis nei žiedo bei įvorės grafitas.
- Nedestrukciniai NAA bei PGAA metodai ypač svarbūs tiriant tūrinius grafito bandinius, o gautos Al, Cl, Ca, Fe, Zn, Co, Sr, Mo, Ba, Eu, Th ir U priemonių koncentracijų vertės leidžia daryti prielaidą, kad šios priemonės grafito matricoje pasiskirstę nehomogeniškai.

Keliais metodais gautų rezultatų palyginimas tarpusavyje leido validuoti santykinai mažiau jautrų, bet labiau prieinamą ICP-MS metodą kaip pakankamą pagrindinių priemonių koncentracijai nustatyti.

III DALIS. EFEKTYVUS METODAS SAVITAJAM ^{14}C AKTYVUMUI APŠVITINTAME GRAFITE NUSTATYTI

Šioje dalyje pasiūlytas ir pritaikytas greitas ir efektyvus metodas ^{14}C savitajam aktyvumui apšvitintame RBMK-1500 reaktoriaus grafite nustatyti – deginant bandinius ir matuojant ^{14}C CO_2 dujų sraute. Grafito bandiniai gauti iš Ignalinos atominės elektrinės RBMK-1500 reaktoriaus, kuriame grafitas atliko neutronų srauto lėtiklio bei reflektorių funkcijas. Bandiniai gauti iš kelių aktyviosios zonos vietų – centro (No. 3–5 bei No. 8–10) ir periferijos (No. 1–2).

3.1 γ spektrometrija

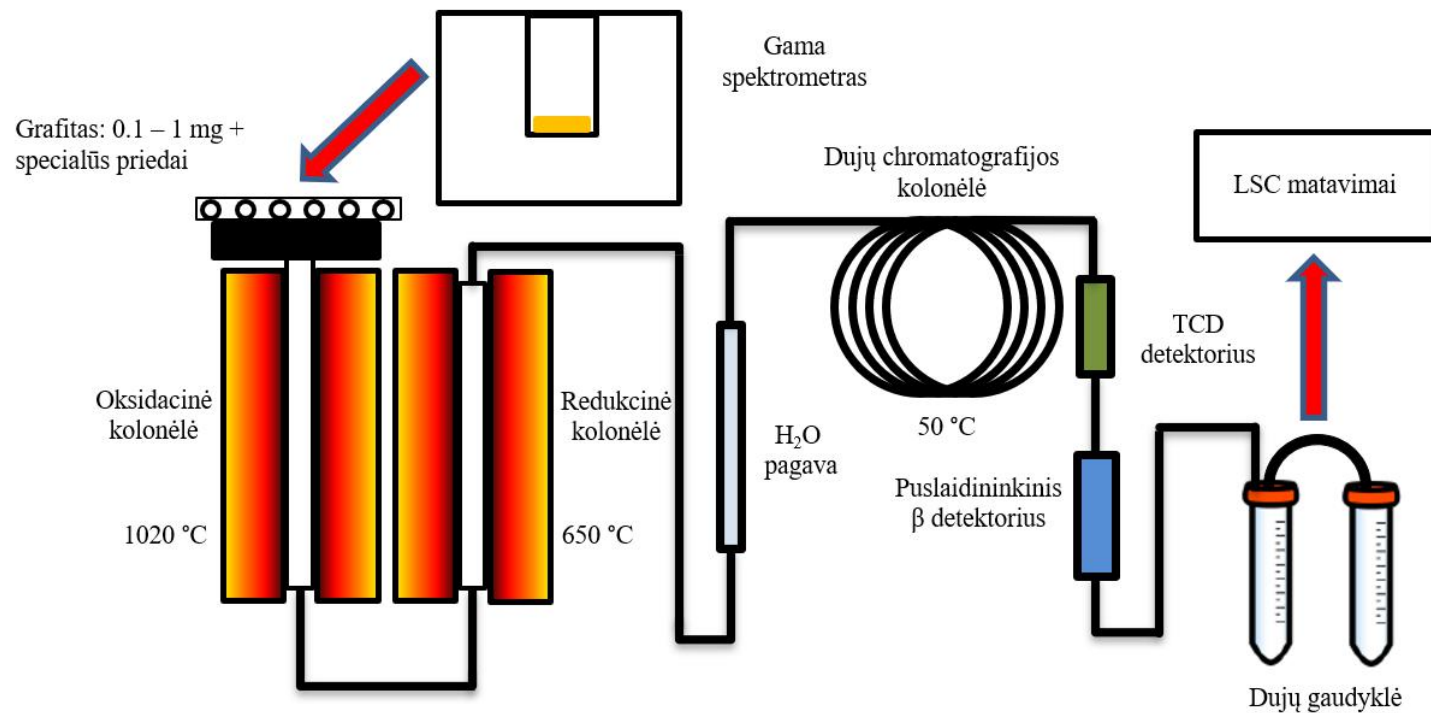
γ spinduliai bei jų aktyvumas apšvitinto grafito bandiniuose atlikti bandinių γ spektrometrinių matavimų metu prieš ardančiąją analizę. Bendras bandinio aktyvumas dažnai koreliuoja su ^{60}Co aktyvumu, todėl pagal ^{60}Co kaip atraminio nuklido aktyvumą galima apskaičiuoti daugiklius kitų aktyvacijos produktų (tos pačios kilmės β ar α spindulių) aktyvumui nustatyti [22].

γ spindulių aktyvumas apšvitinto grafito bandiniuose nustatytas naudojant γ spektrometrą su germanio detektoriumi (HPGe), kurio kristalo tūris 170 cm^3 , o energinė skyra – $2,05\text{ keV}$ ties $1332,5\text{ keV}$.

3.2 Eksperimentinė įranga ^{14}C aktyvumui grafite nustatyti

Prieš analizę bandiniai padalinti į kelias dalis, o jų masė nustatyta XP105 (*Mettler-Toledo, Šveicarija*) svarstyklių pagalba. Bandinių deginimo elementiniame analizatoriuje metu gauta anglies masė nustatyta pagal CO_2 kiekį šiluminio laidumo detektoriumi (angl. *thermal conductivity detector (TCD)*).

Šio tyrimo metu naudotą eksperimentinę įrangą sudaro komercinis elementinis analizatorius, kuriame grafito bandiniai sudeginami bei nustatoma anglies masė juose ir β detekcijos sistema, kurią sudaro detekcijos kamera bei du puslaidininkiniai detektoriai – ^{14}C detekcijai realiuoju laiku. Papildomam ^{14}C aktyvumo vertinimui siekiant užtikrinti β detekcijos sistemos tikslumą taip pat naudojamos dujų gaudyklės bei skystiniai scintiliatoriai (8 pav.).

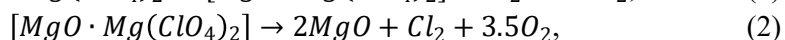
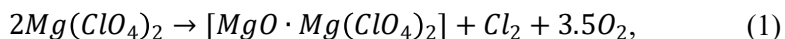


8 pav. Eksperimentinė schema, skirta greitam savitojo ^{14}C aktyvumo vertinimui apšvitintame grafite.

3.3 Grafito deginimas bei CO₂ kiekio nustatymas TCD

Grafito bandiniai sudeginti naudojant elementinį analizatorių Thermo Flash EA 1112 (*Thermo Fisher, JAV*). Elementinį analizatorių sudaro: oksidacinė bei redukcinė kolonėlės, kurių darbinė temperatūra, atitinkamai, 1020 °C ir 650 °C; vandens gaudyklė; dujų chromatografijos kolonėlė PoraPlot Q (*Agilent, JAV*) (3 m ilgio, darbinė temperatūra 50 °C); TCD detektorius.

Prieš deginimą grafito bandiniai pasverti bei supakuoti į alavines kapsules. Kadangi grafitas dega sunkiai, į alavinę kapsulę kartu su bandiniu įdedama magnio perchlorato, kuris atlieka oksidatoriaus funkciją. Oksidatoriaus kiekis yra maždaug 5 kartus didesnis nei grafito bandinys. Bandinio deginimo elementiniame analizatoriuje metu iš magnio perchlorato gaunamas deguonis vykstant reakcijai:



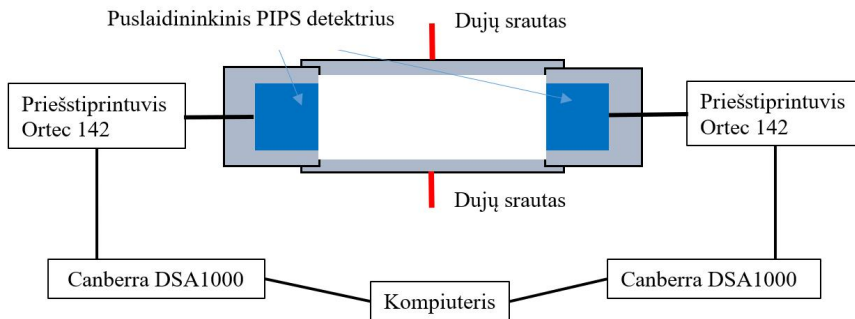
Eksperimento metu aukščiau aprašytu būdu paruošta kapsulė su bandiniu bei oksidatoriumi patenka į oksidacinę kolonėlę 80 ml/min helio dujų sraute su papildomu deguonies padavimu. Deguonies dozavimo laikas – 10 s, srautas – 80 ml/min. Deginimo metu gautų dujų srautas patenka į redukcinę kolonėlę, vandens pagavos sistemą bei dujų chromatografijos kolonėlę. CO₂ dujų kiekis helio sraute nustatomas TCD. Remiantis juo įvertinamas anglies kiekis bandinyje. Toliau dujų srautas nukreipiamas į β detekcijos sistemą bei dvi dujų gaudyklės su 3 M NaOH tirpalu.

TCD matavimų kalibracija atlikta naudojant medžiagas su žinomu anglies kiekiu – nikotinamidu bei atrazinu (*Thermo Electron Corporation, Italija*). Bandinių paruošimui naudotos standartinės alavo kapsulės 5 mm × 3,5 mm matmenų (*Sercon Ltd., JK*). Eksperimentų metu naudotos He 5.0 ir O₂ 4.5 dujos.

3.4 ¹⁴C detekcija realiuoju laiku CO₂ dujų sraute

β dalelės CO₂ dujose registruotos puslaidininkiniais silicio detektoriais PIPS (*Passivated Implanted Planar Silicon, Canberra, JAV*). β detekcijos sistema (9 pav.) lokalizuota tarp bandinio deginimo sistemos (elementinio analizatoriaus) bei šarminių dujų gaudyklių. PIPS detektoriai pasirinkti dėl galimybės juos panaudoti įvairiose nepalankiose aplinkos sąlygose (plačios temperatūrinės ribos, šviesa), o taip pat šio tipo detektoriai pasižymi

aukštesniu efektyvumu lyginant su kitais puslaidininkiniais detektoriais. ^{14}C β dalelių detekcijos efektyvumo vertinimas atliktas Monte Karlo skaitinio modeliavimo būdu naudojant programinį paketą MCNP6.



9 pav. β dalelių registravimo schema CO_2 sraute, kuris grafito bandinio deginimo metu prateka per detekcijos kamerą su dviem puslaidininkiniais detektoriais.

Matavimo metu dujų srautas iš deginimo sistemos prateka per detekcijos kamerą, kurioje sumontuoti du PIPS detektoriai. β dalelių impulsai iš kiekvieno detektoriaus sustiprinami Ortec 142 (*Ortec, JAV*) priešstiprintuviais bei registruojami naudojant a DSA1000 (*Canberra, JAV*) sistemą.

3.5 Ardančioji analizė bei LSC

CO_2 dujos, gautos sudeginus grafito bandinį, po β dalelių detekcijos sistemos patenka į dvi 3 M NaOH tirpalu pripildytas dujų gaudykles, sujungtas viena paskui kitą. Ankstesni tyrimai rodo, kad dvi sujungtos gaudyklės užtikrina 94 % $^{14}\text{CO}_2$ pagavimo efektyvumą. Atlikus deginimą gaudyklių tirpalas sumaišomas su skystiniu scintiliatoriumi OptiPhase HiSafe 3 (*PerkinElmer, JAV*). Taip paruoštų bandinių aktyvumas matuojamas naudojant LSC sistemą Quantulus-1220 (*PerkinElmer, JAV*). Gautuose LSC spektruose registruotas grynas ^{14}C β aktyvumas, kitų β spindulių neaptikta. Remiantis gautais duomenimis apskaičiuotas ^{14}C aktyvumas sudegintame grafito bandinyje.

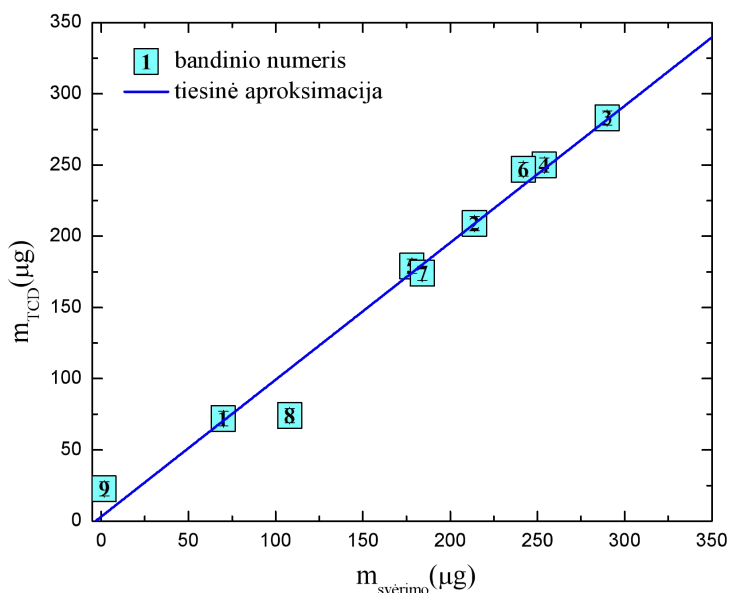
3.6 Grafito masės ir aktyvumo matavimai – rezultatai

Ekspirimentiškai įvertintas γ spindulių bei ^{14}C aktyvumas apšvitinto RBMK-1500 reaktoriaus grafito bandiniuose bei bandinių masė pavaizduoti Lentelėje 2.

Lentelē 2. ^{137}Cs , ^{60}Co ir ^{14}C aktyvumas grafito bandiniuose. Bandinio masē įvertinta dviem būdais: svėrimo svarstyklėmis bei deginimo būdu.

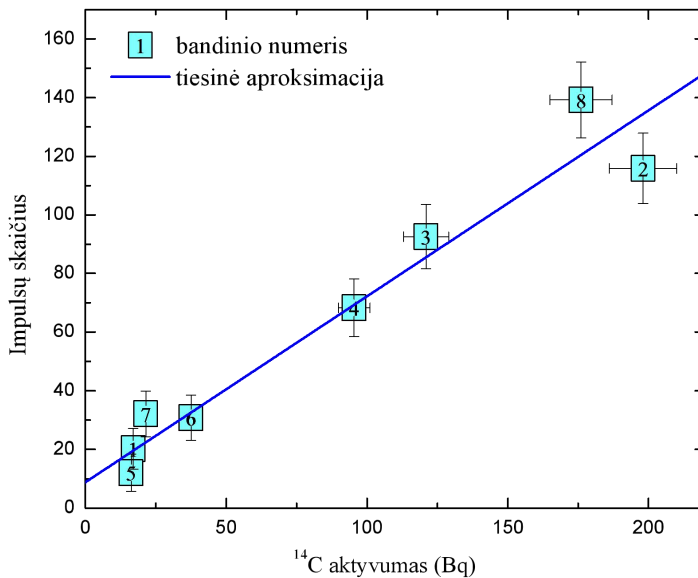
Bandinio Nr.	Aktyvumas, Bq			^{14}C savitasis aktyvumas (pagal CO_2 LSC), Bq/g	Aktyvumo santykis $^{14}\text{C}/^{60}\text{Co}$	Bandinio masė, μg	
	^{137}Cs	^{60}Co	^{14}C			Svėrimo būdu	pagal CO_2 kiekį
1	-	$0,09 \pm 0,03$	$16,9 \pm 1,1$	$(2,4 \pm 0,2) \times 10^5$	188 ± 49	70 ± 5	72 ± 3
2	-	$0,11 \pm 0,03$	$21,4 \pm 1,3$	$(1,0 \pm 0,6) \times 10^5$	195 ± 41	214 ± 3	209 ± 7
3	$0,04 \pm 0,01$	$1,6 \pm 0,2$	198 ± 12	$(7,0 \pm 0,4) \times 10^5$	124 ± 16	290 ± 3	283 ± 9
4	$0,04 \pm 0,01$	$1,4 \pm 0,2$	176 ± 11	$(7,0 \pm 0,4) \times 10^5$	125 ± 16	254 ± 3	250 ± 9
5	-	$1,1 \pm 0,1$	121 ± 8	$(6,8 \pm 0,5) \times 10^5$	109 ± 14	178 ± 4	179 ± 6
6	-	$0,40 \pm 0,06$	$95,4 \pm 5,6$	$(3,9 \pm 0,2) \times 10^5$	239 ± 34	242 ± 3	247 ± 8
7	-	$0,64 \pm 0,08$	$16,2 \pm 1,1$	$(9,3 \pm 0,6) \times 10^4$	25 ± 4	184 ± 4	174 ± 6
8	$0,04 \pm 0,01$	$0,15 \pm 0,03$	$37,5 \pm 2,2$	$(5,1 \pm 0,3) \times 10^5$	250 ± 50	108 ± 4	74 ± 3
9		$0,067 \pm 0,010$	$12,6 \pm 0,7$		188 ± 39	18 ± 4	23 ± 2
10		$0,040 \pm 0,007$	$0,16 \pm 0,02$		$4 \pm 0,8$	n.a.	$0,9 \pm 1$

Grafito bandinių masės, gautos svėrimo būdu bei naudojant deginimo metodą, koreliacija pavaizduota 10 pav. Visos vertės, išskyrus bandinio No. 8 atveju, yra 95 % patikimumo rėžių ribose, o koreliacijos koeficientas lygus $\sim 0,97$. Reikia pažymėti, kad pasiūlytas metodas yra ypatingai naudingas greitam ^{14}C savitojo aktyvumo nustatymui mažuose bandiniuose (mažesniuose nei $100\ \mu\text{g}$). Taigi šis metodas gali būti naudojamas ne tik ^{14}C savitajam aktyvumui vertinti apšvitintame reaktoriaus grafite, bet ir kitose mokslo srityse, pvz., biomedicinoje.



10 pav. Grafito bandinių masė gauta dviem nepriklausomais metodais: svėrimo bei deginimo (pagal CO_2 dujų masę, nustatytą elementiniu analizatoriumi). Tiesinės aproksimacijos parametrai ($y = a + bx$): $a = 3 \pm 10$, $b = 0,96 \pm 0,06$, $R = 0,97$.

11 pav. pavaizduota koreliacija tarp LSC ir puslaidininkinio detektoriaus matavimų rezultatų. Apskaičiuotas β detekcijos sistemos efektyvumas 15 % yra priimtina neapibrėžties intervale (10–20 %) radioaktyviųjų atliekų charakterizavimui. Detektoriaus efektyvumo nepavyko pagerinti, nes tai lemia detektoriaus geometrija (mažesnė už idealią 2π geometriją), tačiau ^{14}C aktyvumą galima matuoti ilgesnį laiką. Tokiu atveju, jei taikoma efektyvi fono diskriminacija, detekcijos ribą galima sumažinti 2 kartus.



11 pav. ¹⁴C aktyvumo apšvitinto grafito bandiniuose vertės, gautos dviem nepriklausomais metodais: LSC bei puslaidininkiniu PIPS detektoriumi CO₂ dujų sraute. Tiesinės aproksimacijos parametrai ($y = a + bx$): $a = 8,83$, $b = 0,63$, $R = 0,94$.

Radionuklidų savitojo aktyvumo nustatymas apšvitintame grafito yra labai svarbus siekiant optimizuoti radioaktyvių atliekų rūšiovimą, tvarkymą bei saugojimą. Pagal dabartinę radioaktyviųjų atliekų klasifikaciją panaudotas reaktoriaus grafitas priskiriamas ilgaamžėms vidutinio aktyvumo radioaktyviosioms atliekoms [22]. ¹⁴C yra dominuojantis radionuklidas apšvitinto grafito atliekose (sudaro apie 40 % bendro aktyvumo pirmuosius 30 metų ir bene visą bendrą aktyvumą likusį laiką). Tam, kad būtų efektyviai ir finansiniu požiūriu priimtina vertinamas šio radionuklido aktyvumas, svarbu sukurti greitą ir tikslų ¹⁴C matavimo metodą. Tokio metodo pritaikymas galimas ne tik ¹⁴C matavimams branduoliniuose reaktoriuose panaudotame grafito, bet ir biomediciniuose tyrimuose ar aplinkotyroje.

IV DALIS. RBMK-1500 REAKTORIAUS APŠVITINTO GRAFITO RADIOLOGINIS IR MORFOLOGINIS CHARAKTERIZAVIMAS

Reaktoriaus darbo metu dėl neutronų sąveikos su grafito matrica bei joje esančiomis priemaišomis susidaro įvairūs radionuklidai. Ilga pusėjimo trukme pasižymintis ^{14}C radionuklidas gali susidaryti dėl ^{14}N ir ^{17}O priemaišų neutronų aktyvacijos, o taip pat dėl neutronų pagalvos ^{13}C , kuri randama grafito matricoje dėl natūralaus paplitimo. ^{14}C savitasis aktyvumas panaudojant RBMK-1500 reaktoriaus aktyviosios zonos grafitą yra apie 10^5 Bq/g bei eile mažesnis apatiniam bei viršutiniame grafito reflektoriuose [55,56]. ^{14}C pasiskirstymas bei stabilumas apšvitinto grafito matricoje priklauso nuo grafito struktūros, kurią nulemia apšvitos sąlygos – tam tikras neutronų srautas bei reaktoriaus darbinė temperatūra [8]. Taigi, grafito struktūrinės dinamikos apšvitos sąlygomis mechanizmų supratimas yra svarbus siekiant optimizuoti apšvitinto grafito atliekų apdorojimo ir tvarkymo strategiją [15].

4.1 Grafito bandinių paruošimas

Grafito bandiniai gauti iš Ignalinos atominės elektrinės RBMK-1500 reaktoriaus 1-ojo energetinio bloko. Bandinys **No.1** paimtas iš centrinės aktyviosios zonos srities, šalia temperatūrinio kanalo. Bandiniai **No.2–4** paimti iš centrinės plato srities, o bandinys **No.5** – iš periferijos. Pirmiausia atlikta bandinių struktūrinė analizė bei γ spindulių matavimai γ spektrometru, vėliau tam tikros bandinių dalos buvo paruoštos stabilių anglies izotopų santykio ($\delta^{13}\text{C}$) bei ^{14}C matavimams. Pirminių bandinių dalos, paruoštos stabilių anglies izotopų santykio ($\delta^{13}\text{C}$) matavimams toliau žymimos **No.1a**, **No.2a**, t.t., bandinių dalos, paruoštos ^{14}C analizei – **No.1b**, **No.2b**, t.t.

4.2 Skenuojanti elektroninė mikroskopija (SEM)

Skenuojanti elektroninė mikroskopija (angl. *scanning electron microscopy (SEM)*) naudota grafito bandinių mikrostruktūrinėms ypatybėms tirti. Reaktoriuje apšvitinto grafito bandinių – **No.1** iš centrinės aktyviosios zonos srities, **No.5** iš periferinės srities bei neapšvitinto grafito aukštos skyros nuotraukos gautos SEM Helios NanoLab 650 įrangos pagalba. Tiriamųjų bandinių paviršiaus vaizdams gauti naudota 3 kV greitinimo įtampa bei 0,80 nA elektronų srauto srovė.

4.3 Ramano spektroskopija

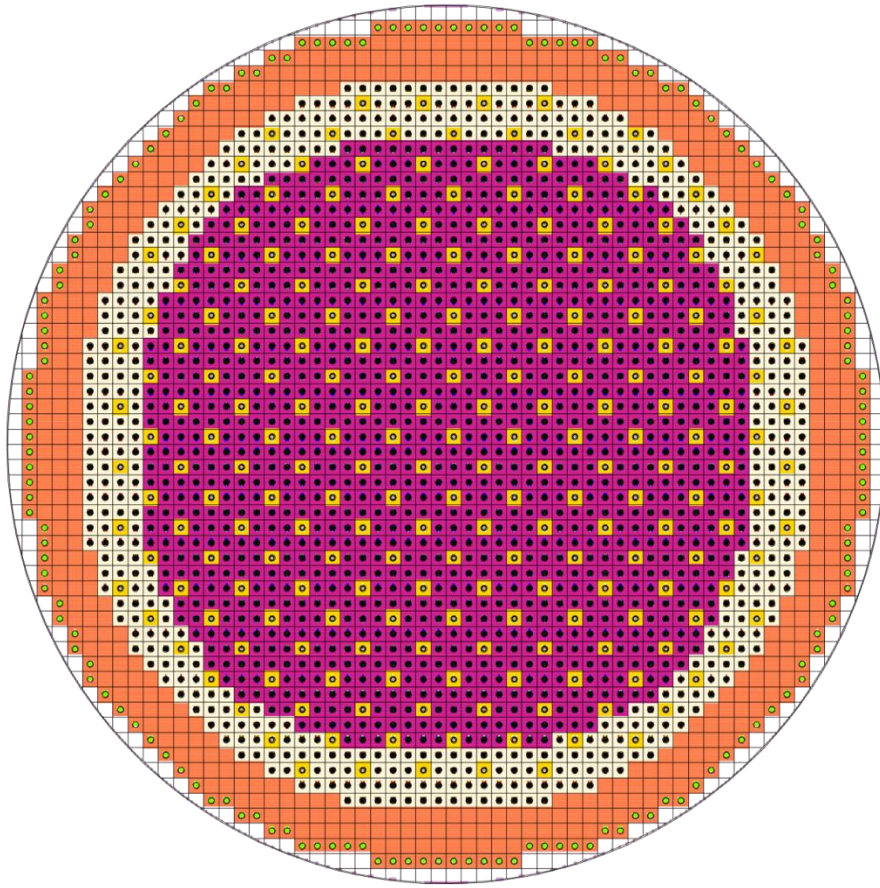
Tiriamųjų grafito bandinių Ramano spektrai gauti kambario sąlygomis naudojant Renishaw inVia spektrometrą. Bandiniai patalpinti po Leica mikroskopo 50× objektyvu su 0,75 skaitmenine apertūra (angl. *numerical aperture (NA)*). Bandiniai žadinti 532 nm bangos ilgio lazerio spinduliuote, naudota 1800 rėžių/mm difrakcinė gardelė. Siekiant išvengti bandinio įkaitimo, naudota 0,3 mW spindulio galia. Spektrai registruoti kiekvieno bandinio 3–5 vietose, o atskiras spektras registruotas 100 s, nuo 1000 iki 3000 cm^{-1} Ramano poslinkio srityje. Prieš grafito bandinių matavimus ir po jų registruotas silicio spektras ir atlikta kalibracija pagal 520,7 cm^{-1} smailės padėtį silicio spektre.

4.4 Stabilių anglies izotopų santykio ($\delta^{13}\text{C}$) matavimai

Stabilių anglies izotopų santykio ($\delta^{13}\text{C}$) matavimai apšvitinto bei neapšvitinto grafito bandiniuose atlikti siekiant įvertinti neutronų srautą skirtingose RBMK-1500 reaktoriaus dalyse. Prieš matavimo procedūrą bandiniai pasverti ir patalpinti į 5 mm × 3,5 mm alavo kapsulės (*Sercon Ltd., JK*). Kartu su bandiniu į alavo kapsulės pridama oksidatoriaus – magnio perchlorato ($\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$). Stabilių anglies izotopų santykis ($\delta^{13}\text{C}$) tiriamuosiuose bandiniuose vertintas elementiniu analizatoriumi FlashEA 1112 (*Thermo Fisher, JAV*), sujungtu su stabilijų izotopų santykio spektrometru ThermoFinnigan Delta Plus Advantage (*Thermo Fisher, JAV*). Detalus matavimo procedūros aprašymas publikuotas šaltinyje [57].

4.5 ^{13}C ir ^{14}C susidarymo RBMK-1500 reaktoriaus grafite vertinimas

^{13}C ir ^{14}C susidarymas RBMK-1500 reaktoriaus grafite vertintas naudojant RBMK-1500 reaktoriaus aktyviosios zonos MCNP6 3D modelį [58]. RBMK-1500 reaktoriaus aktyviosios zonos MCNP6 3D modelis, parengtas ankstesnių tyrimų metu [23] [25] [59] šiame tyrime pritaikytas neutronų srautui bei branduolinėms reakcijoms skaičiuoti konkrečiose reaktoriaus grafito konstrukcijose. ^{13}C ir ^{14}C susidarymui vertinti RBMK-1500 reaktoriaus aktyviosios zonos grafite naudotos naujos ^{12}C ir ^{13}C izotopų branduolinių duomenų bibliotekos [60].



12 pav. RBMK-1500 reaktoriaus aktyviosios zonos MCNP6 3D modelio skersinis pjūvis.

RBMK-1500 reaktoriaus aktyviosios zonos MCNP6 3D modelio skersinis pjūvis pavaizduotas 12 pav. MCNP6 3D modelį sudaro 1661 kuro rinklės bei 223 valdymo strypai (CR) grafito matricoje su realiu kontrolinių strypų išdėstymu. Skaičiavimams atlikti naudota modelio konfigūracija su ištrauktais kontroliniais strypais bei ^{135}Xe priemaiša (0.46 ppm) siekiant gauti efektinį neutronų daugėjimo koeficientą (k_{eff}) ~ 1 ($k_{\text{eff}} = 1,0201 \pm 0,0002$). Išmatuotas galios pasiskirstymas RBMK-1500 reaktoriaus aktyviojoje zonoje yra labiau tolygus nei gautas modeliavimo būdu, tačiau galios intensyvumas tiek reaktoriaus centrinėje zonoje, tiek periferijos zonose varijuoja ne daugiau nei 20 %, o reflektoriuje – sumažėja [59]. Tam, kad būtų įvertintas neutronų srautas tam tikro konkretaus bandinio paėmimo vietoje (atsižvelgiant į vertikalią bei horizontalią padėtį), MCNP6 3D

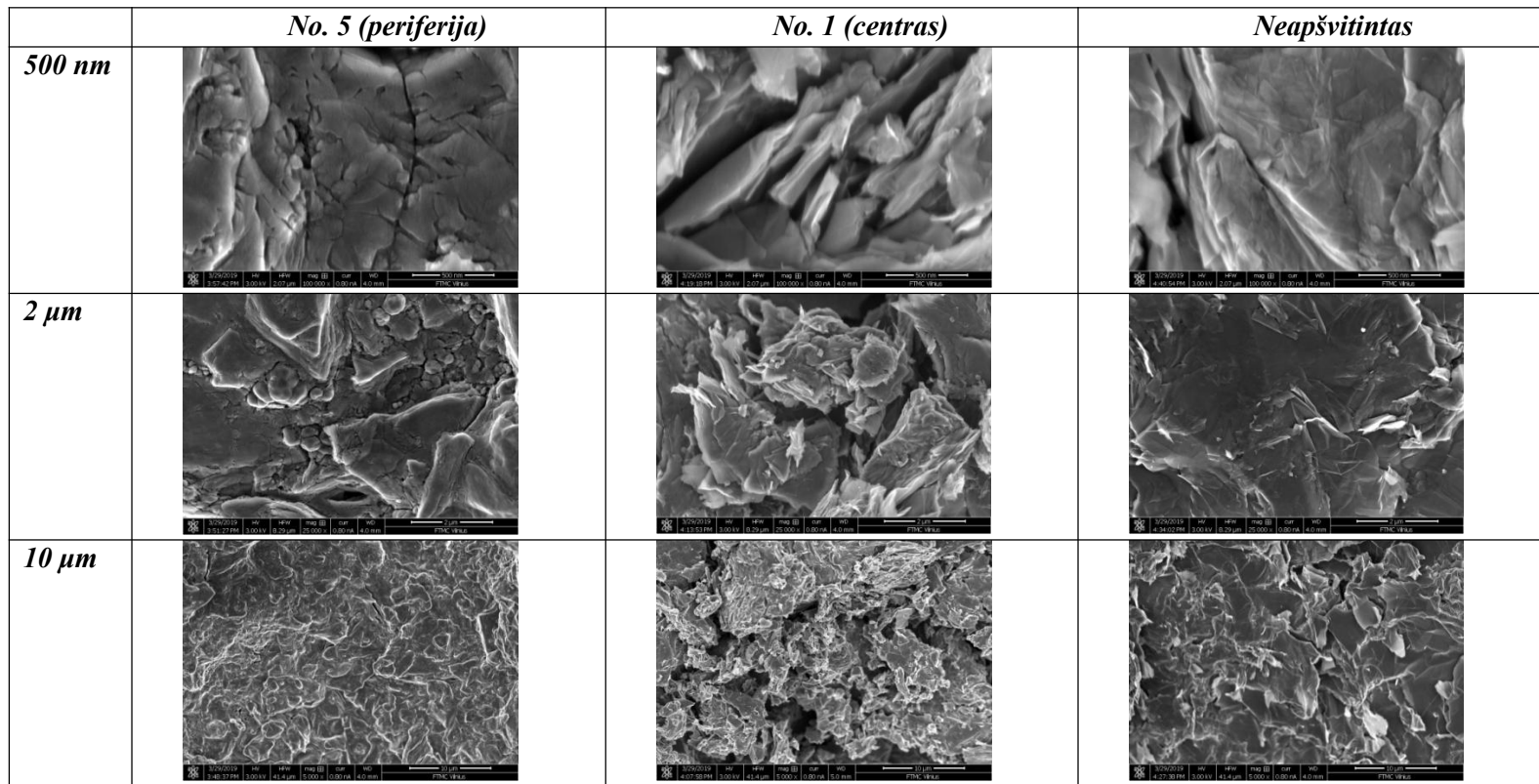
modelyje atsižvelgta į realų ašinį bei radialinį galios pasiskirstymą Ignalinos AE RBMK-1500 reaktoriuje [61]. Naudojant MCNP6 3D modelį, $^{14}\text{N}(n, p)^{14}\text{C}$ bei $^{13}\text{C}(n, \gamma)^{14}\text{C}$ reakcijų spartos RBMK-1500 reaktoriaus grafite apskaičiuotos pagal formulę:

$$RR_i = N \int_0^\infty \sigma(E) \phi(r, E) dE \quad (3)$$

čia RR_i – nuklido i susidarymo reakcijos sparta (reakcijos/s); N – atomų skaičius; $\sigma(E)$ – nuo energijos priklausantis makroskopinis skerspjūvis; bei $\phi(r, E)$ – nuo energijos priklausantis neutronų srautas ($\text{n}/\text{cm}^2\cdot\text{s}$).

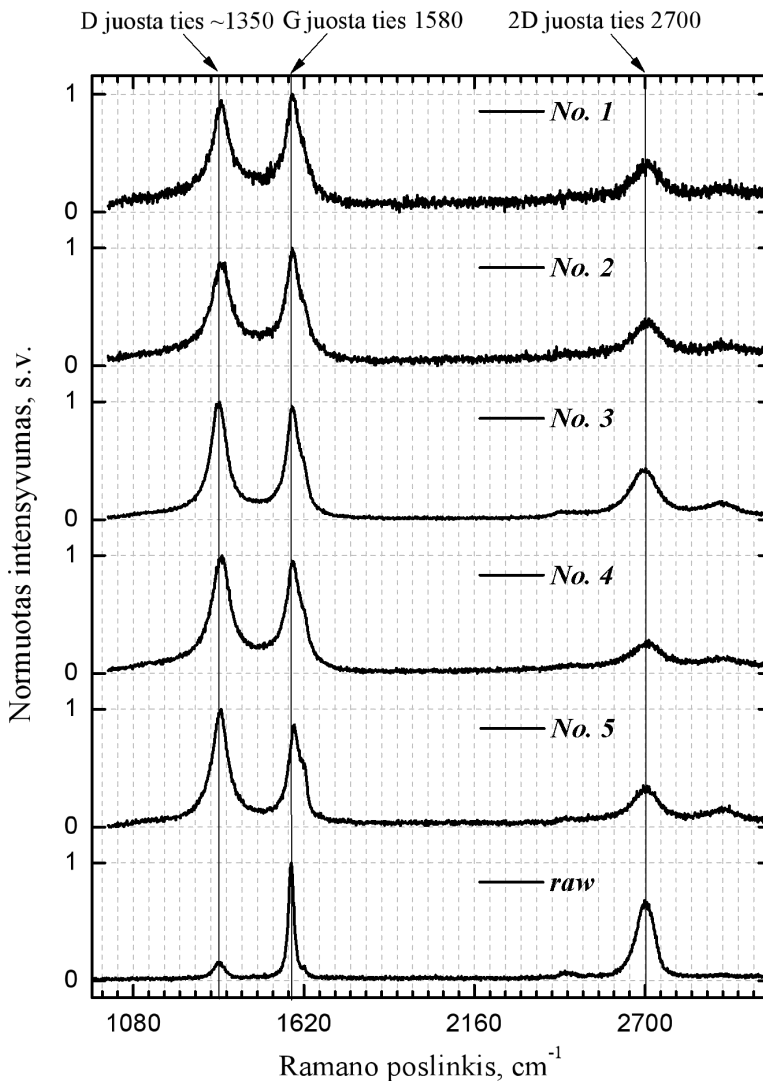
4.6 Struktūrinė analizė – SEM ir Ramano spektroskopija

Struktūrinės apšvitinto RBMK-1500 grafito savybės vertintos naudojant skenuojančią elektroninę mikroskopiją (SEM) bei Ramano spektroskopiją. Apšvitinto bei neapšvitinto RBMK-1500 reaktoriaus grafito SEM nuotraukos pavaizduotos 13 pav. Grafitas pasižymi nehomogeniška morfologija, kuri aiškiai matoma tiek apšvitinto, tiek neapšvitinto grafito nuotraukose. Tačiau lyginant apšvitinto ir neapšvitinto grafito nuotraukas pažymėtina, kad bandinio, paimto iš centrinės RBMK-1500 reaktoriaus aktyviosios zonos srities, nuotraukose matomos struktūrinės pažaidos – daug mažų plyšių bei porų, o maži kristalai išsidėstę atsitiktinai.



13 pav. Neapšvitinto bei iš skirtingų RBMK-1500 reaktoriaus aktyviosios zonos sričių paimto apšvitinto grafito bandinių SEM nuotraukos.

Ramano spektroskopija plačiai naudojama anglies junginių struktūrinei analizei. Siekiant įvertinti eksploatacijos metu neutronų spinduliuote sukeltus struktūrinius pokyčius RBMK-1500 reaktoriaus grafite, tirti neapšvitinto bei iš skirtingų RBMK-1500 reaktoriaus aktyviosios zonos sričių paimto apšvitinto grafito bandiniai. Gauti Ramano spektrai palyginti 14 pav.



14 pav. Neapšvitinto bei iš skirtingų RBMK-1500 reaktoriaus aktyviosios zonos sričių paimto apšvitinto grafito bandinių Ramano spektrai. Žadinimo bangos ilgis – 532 nm (0,3 mW).

Neapšvitinto grafito bandinio skeltas paviršius be papildomo paviršiaus apdorojimo išmatuotas prieš matuojant apšvitinto grafito bandinius. Neapšvitinto, skelto grafito paviršiaus spektre aiškiai matoma charakteringa G juosta ties maždaug 1580 cm^{-1} bei D juosta ties 1350 cm^{-1} , kuri išryškėja dėl natūralaus skelto bandinio paviršiaus nehomogeniškumo. Intensyvumo pakilimas ties 1620 cm^{-1} , vadinamas D' juosta, taip pat yra specifinių defektų indikatorius. 2D juosta aiškiai matoma ties maždaug 2700 cm^{-1} . Ši juosta yra D juostos virštonis, tačiau, kitaip nei D juosta, ši juosta nėra defektų indikatorius [43].

RBMK-1500 reaktoriaus apšvitinto grafito spektruose aiškiai matomas D juostos intensyvumo padidėjimas ties maždaug 1350 cm^{-1} . Tiek D, tiek G juostos išlieka aiškiai matomos, tačiau jos tampa labai plačios. Šie pokyčiai įvyksta dėl neutronų apšvitimos reaktoriuje sukulto polikristalinės anglies frakcijos, sudarytos iš mažų kristalitų, formavimosi [62]. Amorfinės frakcijos ženklus padidėjimo nestebima, nes tarp G ir D juostų neišryškėja plati amorfinės anglies D3 juosta. Payne et al. atliko Oldbury reaktoriaus apšvitinto grafito bandinių Ramano spektroskopinę analizę [9]. Aprašytame tyrime taip pat stebimas ryškus D ir G juostų išplatėjimas Oldbury reaktoriuje apšvitinto grafito bandinių paviršiaus Ramano spektruose, lyginant su neapšvitintu grafitu. RBMK-1500 reaktoriaus apšvitinto grafito Ramano spektrų profiliai yra panašūs į gautuosius išmatavus Oldbury reaktoriaus grafito bandinių paviršių [9].

4.7 Pažaidų vertinimas

Teoriškai įvertintos neutronų sukeltos pažaidos – išmušimų sparta (angl. *displacement (DPA) rates*) pavaizduotos Lentelėje 3. Ankstesni tyrimai parodė, kad esant $1,36 \times 10^{14}\text{ cm}^{-2}$ neutronų srautui vidutinė DPA vertė grafito klojinyje lygi maždaug 0,51 DPA per metus, maksimali – 0,76 DPA per metus šalia kuro kanalų bei maždaug 0,38 DPA per metus grafito kolonų kampuose. Šios vertės gautos modeliuojant vieną atskirą grafito koloną su atspindinčiomis plokštumomis [10]. Siekiant įvertinti neutronų srautą bei jo sukeltas pažaidas tam tikro konkretaus bandinio paėmimo vietoje, šiame tyrime naudotas visos RBMK-1500 reaktoriaus aktyviosios zonos 3D modelis. 3D RBMK-1500 reaktoriaus modelyje bendras neutronų srautas bei jo energinis pasiskirstymas skirtingose vietose nėra tolygus. Dėl šios priežasties, apskaičiuota išmušimų sparta varijuoja priklausomai nuo vietos reaktoriuje bei skiriasi nuo vidutinės vertės, gautos ankstesnių tyrimų metu. Kaip parodyta Lentelėje 3, bandinio *No.5* atveju išmušimų sparta yra ženkliai žemesnė nei vidurkis, o *No.1* ir *No.4* atveju – aukštesnė nei vidurkis

dėl didesnio neutronų srauto arba didesnės didelės energijos neutronų frakcijos. Bandinys *No.5* paimtas iš periferinės sritys, kur bendras neutronų įtekis (angl. *fluence*) yra mažesnis nei centrinėje ir plato srityse, tad ir DPA spartos vertės mažesnės.

Lentelė 3. Skaitinio modeliavimo būdu įvertinta išmušimų sparta (angl. *displacement per atom per second (DPA/s) rates*) skirtingų apšvitinto grafito bandinių atveju priklausomai nuo jų paėmimo vietos.

Skaičiavimo metodas	Išmušimų sparta (DPA/s)				
	Bandinio No.				
	<i>No.1</i>	<i>No.2</i>	<i>No.3</i>	<i>No.4</i>	<i>No.5</i>
NJOY HEATR	$3,83 \times 10^{-8}$	$1,11 \times 10^{-8}$	$0,93 \times 10^{-8}$	$3,31 \times 10^{-8}$	$0,34 \times 10^{-8}$
GEANT4	$4,01 \times 10^{-8}$	$1,19 \times 10^{-8}$	$0,98 \times 10^{-8}$	$3,46 \times 10^{-8}$	$0,35 \times 10^{-8}$
SPECTRA-PKA ENDF8	$4,21 \times 10^{-8}$	$1,25 \times 10^{-8}$	$1,03 \times 10^{-8}$	$3,64 \times 10^{-8}$	$0,37 \times 10^{-8}$
SPECTRA-PKA TENDL	$4,16 \times 10^{-8}$	$1,23 \times 10^{-8}$	$1,01 \times 10^{-8}$	$3,60 \times 10^{-8}$	$0,37 \times 10^{-8}$
Vidurkis, DPA per metus	1,28	0,37	0,32	1,10	0,11

Lentelėje 3 nurodytos vertės yra orientacinio pobūdžio, nes bandinių paėmimo vietose nėra eksperimentinio neutronų srauto vertinimo duomenų. Struktūrinės pažaidos eksperimentiškai gali būti matomos apšvitinto grafito bandinių paviršiaus Ramano spektruose (žr. 14 pav). Bandinio *No.2* Ramano spektre D juostos intensyvumas yra mažesnis nei G juostos; tai gali būti paaiškinama mažesne išmušimų sparta. Tačiau bandinio *No.5* atveju, D juostos intensyvumas nėra mažesnis nei G juostos, o tai parodo, kad teoriškai apskaičiuota išmušimų sparta ne visada koreliuoja su eksperimentiniais rezultatais. Žinoma, kad esant nekompleksinėms pažaidoms grafito matrica lengvai atsistato esant tinkamoms atkaitinimo sąlygoms [8,11]. Bandinio *No.5* atveju Ramano spektro profilis gali skirtis nuo kitų dėl žemesnės temperatūros ir nepakankamo pažaidų atkaitinimo. Tai reiškia, kad temperatūra gali būti pakankama atkaitinti pirmines pažaidas ir neleisti joms sudaryti kompleksinių defektų ar formuoti amorfinės anglies frakciją, tačiau periferijoje temperatūra gali būti kiek žemesnė nei centrinėje aktyviosios zonos srityje. Taigi bandinyje iš periferijos santykinai daugiau

taškinių bei sudėtingesnių defektų gali likti neatkaitinti lyginant su bandiniais iš centrinės RBMK-1500 reaktoriaus aktyviosios zonos dalies.

4.8 γ -spinduolių aktyvumo vertinimas RBMK-1500 reaktoriaus apšvitinto grafito bandiniuose

Atlikus RBMK-1500 reaktoriaus apšvitinto grafito bandinių struktūrinę analizę, šių bandinių dalos paruoštos $\delta^{13}\text{C}$ ir ^{14}C matavimams. Šiam tikslui pirminiai bandiniai padalinti į mažesnes dalas. Apšvitintame grafite randami radionuklidai gali būti skirstomi pagal kilmę (t. y., priemaišos, dalijimosi produktai, t.t.) arba pagal pasiskirstymą apšvitinto grafito matricoje. Siekiant įvertinti γ spinduolių aktyvumą bei pasiskirstymą RBMK-1500 reaktoriaus apšvitinto grafito bandiniuose, atlikti γ -spektrometriniai matavimai. Eksperimentiškai įvertintas γ spinduolių aktyvumas iš skirtingų RBMK-1500 reaktoriaus aktyviosios zonos sričių paimtų apšvitinto grafito bandinių pavaizduotas Lentelėje 4.

^{60}Co yra vienas pagrindinių γ spinduolių apšvitintame RBMK-1500 reaktoriaus grafite. Tirtuose bandiniuose ^{60}Co savitasis aktyvumas varijuoja nuo 331 ± 27 Bq/g iki 39500 ± 3160 Bq/g. Aukščiausia ^{60}Co savitojo aktyvumo vertė fiksuota **No.1** bandinyje, paimtame iš centrinės aktyviosios zonos srities, o žemiausia – bandinyje **No.5** iš periferinės srities. Tačiau ^{60}Co savitojo aktyvumo vertės labai stipriai varijuoja skirtingose to paties bandinio dalose. Reaktoriaus grafite ^{60}Co susidaro dėl priemaišų aktyvacijos vykstant $^{59}\text{Co}(n,\gamma)^{60}\text{Co}$ reakcijai. Kadangi ^{59}Co priemaišos grafito matricoje pasiskirstę netolygiai, ^{60}Co pasiskirstymas yra taip pat netolygus [63]. ^{60}Co pusėjimo trukmė lygi 5,3 metų, todėl po 100 metų šio γ spindulio aktyvumas apšvitintame grafite lieka neženklaus. Svarstant radioaktyviųjų atliekų ilgalaikio saugojimo strategiją lemiamą reikšmę turi radionuklidai, kurių pusėjimo trukmė matuojama tūkstančiais metų [64].

^{137}Cs taip pat išmatuotas kiekviename tirtame RBMK-1500 reaktoriaus apšvitinto grafito bandinyje. Aukščiausia ^{137}Cs savitojo aktyvumo vertė nustatyta bandinyje **No.3** – 1370 ± 83 Bq/g, o žemiausia bandinyje **No.5** – 61 ± 5 Bq/g. Tačiau, kitaip nei ^{60}Co atveju, ^{137}Cs savitojo aktyvumo skirtumai to paties bandinio skirtingose dalose nėra ženklūs. ^{137}Cs yra dalijimosi produktas. Dalijimosi produktai susidaro iš urano priemaišų grafito matricoje bei urano pėdsakų, esančių ant kuro elementų išorinio paviršiaus. Tiek ^{60}Co , tiek ^{137}Cs savitojo aktyvumo vertės gali būti naudojamos kaip proporcingumo daugikliai (angl. *scaling factor*) siekiant numatyti kitų radionuklidų vertes apšvitintame branduolinio reaktoriaus grafite [65].

Lentelė 4. γ spindulių aktyvumas RBMK-1500 reaktoriaus apšvitinto grafito bandiniuose, Bq/g ($k = 1$), 2018-01-01. Bandiniai, pažymėti *No.1*, *No.2*, t.t. naudoti atliekant struktūrinę analizę; pirminių bandinių dalos, paruoštos stabilių anglies izotopų santykio ($\delta^{13}\text{C}$) matavimams pažymėtos *No.1a*, *No.2a*, t.t.; bandinių dalos, paruoštos ^{14}C analizei pažymėtos *No.1b*, *No.2b*, t.t.

<i>Bandinio No.</i>	<i>Bandinio masė, g</i>	<i>Co-60 A, Bq/g</i>	<i>Ba-133 A, Bq/g</i>	<i>Cs-134 A, Bq/g</i>	<i>Cs-137 A, Bq/g</i>	<i>Eu-152 A, Bq/g</i>	<i>Eu-154 A, Bq/g</i>	<i>Eu-155 A, Bq/g</i>
<i>No.1</i>	0,02245	12970 ± 778	153 ± 14	40±4	321 ± 20	< 7,3	83 ± 8	100 ± 7
<i>No.1b</i>	0,00019	39500 ± 3160	363 ± 44		257 ± 24	-	-	70 ± 10
<i>No.1a</i>	0,000074	2100 ± 168	165 ± 21		145 ± 18	-	-	-
<i>No.2</i>	0,02333	10830 ± 650	< 3,0	10±2	96 ± 7	< 6,7	< 2,4	< 4,4
<i>No.2b</i>	0,000422	4900 ± 392	-		66 ± 6	-	-	-
<i>No.2a</i>	0,0001	4560 ± 365	-		73 ± 10	-	-	-
<i>No.3</i>	0,0251	12540 ± 752	75 ± 7	35±4	1060 ± 64	< 6,1	167 ± 15	173 ± 11
<i>No.3a</i>	0,000278	21700 ± 1740	112 ± 15		987 ± 60	-	354 ± 58	111 ± 11
<i>No.3b</i>	0,00038	33500 ± 2680	341 ± 42		1370 ± 83	-	517 ± 58	393 ± 25
<i>No.4</i>	0,01869	1351 ± 82	< 1,5	< 2,5	66 ± 4	< 3,1	< 1,4	< 2,5
<i>No.4a</i>	0,000152	4310 ± 345	-		139 ± 16	-	-	-
<i>No.4b</i>	0,000204	2100 ± 168	-		70 ± 7	-	-	-
<i>No.5</i>	0,02041	4010 ± 241	13 ± 2	17±2	91 ± 6	< 4,5	78 ± 7	80 ± 5
<i>No.5b</i>	0,000414	4240 ± 340	-		61 ± 5	-	-	-
<i>No.5a</i>	0,000272	331 ± 27	-		102 ± 8	-	-	-

^{134}Cs reaktoriuje susidaro aktyvacijos būdu iš ^{133}Cs priemaišų, o taip pat kaip dalijimosi produktas [63]. Aukščiausia ^{134}Cs savitojo aktyvumo vertė nustatyta bandinyje *No.1* – 40 ± 4 Bq/g, o bandinyje *No.4* – žemiau detekcijos ribos. Panašūs rezultatai gauti vertinant ^{133}Ba savitąjį aktyvumą, tačiau, kitaip nei ^{134}Cs atveju, ^{133}Ba savitasis aktyvumas žemiau detekcijos ribos ir bandinyje *No.2*. ^{154}Eu ir ^{155}Eu , kurie abu yra dalijimosi produktai, aptikti tik bandiniuose *No.1*, *No.3* ir *No.5*. ^{152}Eu savitasis aktyvumas žemiau detekcijos ribos visuose tirtuose RBMK-1500 reaktoriaus apšvitinto grafito bandiniuose.

4.9 ^{14}C aktyvumo vertinimas apšvitintame RBMK-1500 reaktoriaus grafito

Siekiant įvertinti realius tiriamųjų bandinių apšvitos parametrus RBMK-1500 reaktoriuje, naudotas metodas, paremtas stabilių anglies izotopų santykio ($\delta^{13}\text{C}$) matavimais bei MCNP6 modeliavimu. Stabilių anglies izotopų santykio ($\delta^{13}\text{C}$) matavimai buvo naudoti ankstesniuose tyrimuose kaip eksperimentinis metodas neutronų srautui reaktoriuje nustatyti [55,57]. Grafito bandinių aktyvacijos RBMK-1500 reaktoriaus neutronų sraute modeliavimas MCNP6 kodu atliktas atsižvelgiant į ašinį bei radialinį galios pasiskirstymą kaip aprašyta aukščiau.

Reaktoriaus sąlygomis $^{12}\text{C}(n,\gamma)^{13}\text{C}$ reakcija vyksta 3,7 kartų greičiau nei $^{13}\text{C}(n,\gamma)^{14}\text{C}$ reakcija. Tai lemia greitesnį ^{13}C kaupimąsi apšvitinto grafito matricoje lyginant su ^{14}C per tam tikrą reaktoriaus eksploatacijos laiką (pirmas IAE blokas veikė 21 metus). Todėl nustačius $\delta^{13}\text{C}$ vertę galima apskaičiuoti kokių neutronų srautu bandinys buvo apšvitintas. Eksperimentiškai nustatytos $\delta^{13}\text{C}$ vertės bei remiantis jomis apskaičiuotas neutronų srautas pavaizduoti Lentelėje 5. Neutronų srautas konkrečiose tiriamųjų apšvitinto grafito bandinių paėmimo vietose taip pat įvertintas naudojant 3D MCNP6 modelį, atsižvelgiant į ašinį bei radialinį galios pasiskirstymą bei teoriškai apskaičiuotos $\delta^{13}\text{C}$ vertės taip pat pavaizduoti Lentelėje 5.

Lentelė 5. Eksperimentiškai nustatytos bei remiantis 3D MCNP6 modeliu apskaičiuotos $\delta^{13}\text{C}$ vertės, o taip pat jas atitinkantis neutronų srautas tiriamųjų grafito bandinių paėmimo vietose.

<i>Bandinio No.</i>	<i>No.1a</i>	<i>No.2a</i>	<i>No.3a</i>	<i>No.4a</i>	<i>No.5a</i>	<i>Neapšvitintas</i>
Eksperimentiškai nustatytos $\delta^{13}\text{C}$ vertės	-24,5	-24,4	-25,6	-20,0	-24,1	-30,7
Neutronų srautas (perskaičiuotas pagal $\delta^{13}\text{C}$), n/cm ² s	$8,9 \times 10^{13}$	$9,1 \times 10^{13}$	$7,3 \times 10^{13}$	$1,5 \times 10^{14}$	$9,5 \times 10^{13}$	
Neutronų srautas (3D MCNP6 modelis, atsižvelgiant į ašinį bei radialinį galios pasiskirstymą), n/cm ² s	$9,6 \times 10^{13}$	$9,4 \times 10^{13}$	$6,2 \times 10^{13}$	$1,0 \times 10^{14}$	$1,0 \times 10^{14}$	
Pagal modeliavimo rezultatus apskaičiuotos $\delta^{13}\text{C}$ vertės	-24,1	-24,2	-26,4	-23,5	-23,5	

Ekspimentiškai nustatytos $\delta^{13}\text{C}$ vertės svyruoja nuo $-20,0$ iki $-25,6$ apšvitinto RBMK-1500 reaktoriaus grafito bandiniuose, o neapšvitintame grafite $\delta^{13}\text{C}$ vertė lygi $-30,7$. Apšvitinto grafito bandinyje, paimtame iš RBMK-1500 reaktoriaus aktyviosios zonos centro, $\delta^{13}\text{C}$ vertė lygi $-24,5$, o bandiniuose iš centrinės plato srities $\delta^{13}\text{C}$ vertės kinta nuo $-20,0$ iki $-24,4$. Apšvitinto grafito bandinyje, paimtame iš RBMK-1500 reaktoriaus aktyviosios zonos periferijos, $\delta^{13}\text{C}$ vertė lygi $-24,1$. Apibendrinant, matomas aiškus $\delta^{13}\text{C}$ verčių skirtumas apšvitintame ir neapšvitintame grafite, tačiau apšvitintuose bandiniuose nestebima $\delta^{13}\text{C}$ verčių priklausomybė nuo bandinio paėmimo vietos. Tai rodo, kad RBMK-1500 aktyviojoje zonoje neutronų srautas yra tolygus. Pagal eksperimentiškai išmatuotas $\delta^{13}\text{C}$ vertes grafito bandiniuose, paimtuose iš skirtingų RBMK-1500 reaktoriaus aktyviosios zonos vietų, nustatyta, kad neutronų srautas kinta nuo $7,3 \times 10^{13}$ n/cm²s iki $1,5 \times 10^{14}$ n/cm²s.

Šiuos rezultatus lyginant su MCNP6 modeliavimo metu gautu neutronų srautu bei remiantis modeliu apskaičiuotomis $\delta^{13}\text{C}$ vertėmis, *No.1a*, *No.2a* bei *No.5a* bandinių atveju stebimas 3–9 % skirtumas, o *No.3a* ir *No.4a* bandinių atveju skirtumai siekia 15–30 %. Tokiam skirtumui gali turėti įtakos bandinių pozicija reaktoriaus aktyviojoje zonoje – šie bandiniai paimti iš to pačio kuro kanalo, tik skirtingame aukštyje. Gauti rezultatai leidžia teigti, kad eksperimentiškai pagrįstas 3D MCNP6 modelis gali būti naudojamas realiems grafito apšvitimos parametrams vertinti bet kokioje RBMK-1500 reaktoriaus aktyviosios zonos vietoje.

Naudojant MCNP6 3D RBMK-1500 reaktoriaus modelį apskaičiuotas neutronų srautas eksperimentiškai tirtų bandinių pozicijose. Modeliavimo metu gautas neutronų srautas bei, atitinkamai, apskaičiuotas teorinis ^{14}C aktyvumas pavaizduotas Lentelėje 6.

RBMK-1500 reaktoriaus aktyviosios zonos periferijoje neutronų srautas skiriasi 3 kartus, bei eile – šoniniuose reflektoriuose lyginant su centrine sritimi. Reikia pažymėti, kad ^{14}C savitojo aktyvumo vertės yra tiesiogiai proporcingos neutronų srautui ir nepriklauso nuo kitų parametrų. Esant papildomam ^{14}C šaltiniui, pavyzdžiui, prapūtimo dujose esančio azoto aktyvacijai, eksperimentiškai nustatomas didesnis ^{14}C savitasis aktyvumas apšvitintame grafite. Remiantis gautais rezultatais galima teigti, kad RBMK-1500 reaktoriaus grafite ~ 60 % ^{14}C susidaro iš ^{14}N (skaičiavimams naudojant RBMK-1500 neutronų spektrą bei 15 ppm ^{14}N priemaišų grafito matricoje).

Lentelė 6. MCNP6 3D RBMK-1500 reaktoriaus modelio pagalba apskaičiuotas neutronų srautas eksperimentiškai tirtų bandinių pozicijose bei apskaičiuotas teorinis ^{14}C aktyvumas (vidutinė galia 2152 MW; 2018-01-01).

<i>Grafito konstrukcija</i>	<i>Neutronų srautas, n/cm²</i>	<i>¹⁴C A, Bq/g</i>
Grafito klojinys (plato)	$1,0 \times 10^{14}$	$1,44 \times 10^5$
Grafito klojinys (viršus/apacia)	$1,4 \times 10^{13}$	$3,24 \times 10^4$
Grafito įvorė	$9,9 \times 10^{13}$	$1,16 \times 10^5$
Grafito klojinys (periferija)	$3,0 \times 10^{13}$	$4,26 \times 10^4$
Grafito klojinys (periferija, viršus/apacia)	$4,1 \times 10^{12}$	$9,67 \times 10^3$
Grafito reflektorius	$9,7 \times 10^{12}$	$2,38 \times 10^4$
Grafito reflektorius (viršus/apacia)	$1,4 \times 10^{12}$	$3,71 \times 10^3$
Grafito reflektorius su aušinimo kanalu	$1,2 \times 10^{12}$	$3,26 \times 10^3$
Grafito reflektorius su aušinimo kanalu (viršus/apacia)	$1,8 \times 10^{11}$	$5,07 \times 10^2$
Grafito VAS kanalas	$9,0 \times 10^{13}$	$1,60 \times 10^5$
Grafito VAS kanalas (viršus/apacia)	$1,2 \times 10^{13}$	$2,81 \times 10^4$

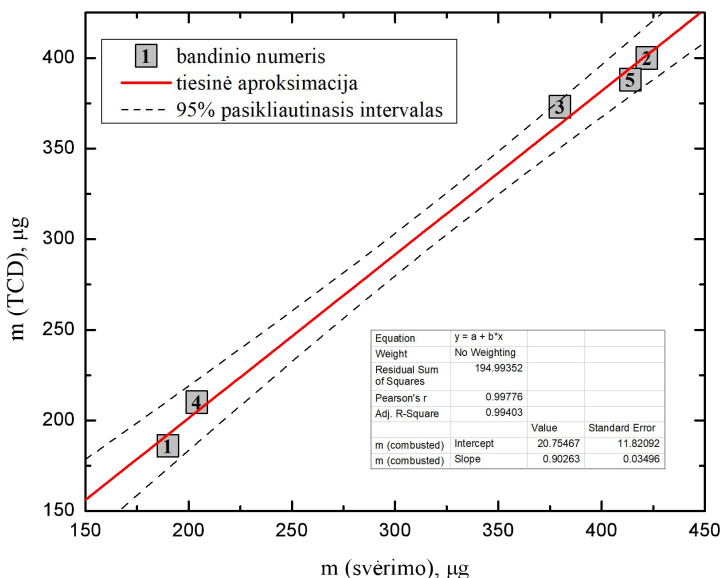
4.10 Eksperimentinis ^{14}C aktyvumo vertinimas

Eksperimentinis ^{14}C aktyvumo vertinimas atliktas taikant aukščiau aprašytą efektyvų metodą ^{14}C savitajam aktyvumui apšvitintame grafite nustatyti [4]. Matavimų rezultatai pavaizduoti Lentelėje 7.

Lentelė 7. Grafito bandinių masė bei eksperimentiškai nustatytas ^{14}C aktyvumas juose.

Bandinio Nr.	Bandinio masė, μg		^{14}C aktyvumas, Bq	^{14}C savitasis aktyvumas, Bq/g
	Svėrimo būdu	Pagal CO_2 kieki		
<i>No.1b</i>	190	186	$43,7 \pm 2,5$	$(2,30 \pm 0,13) \times 10^5$
<i>No.2b</i>	422	400	$114,5 \pm 6,5$	$(2,71 \pm 0,16) \times 10^5$
<i>No.3b</i>	380	373	$94,5 \pm 5,5$	$(2,49 \pm 0,14) \times 10^5$
<i>No.4b</i>	204	210	$39,9 \pm 2,3$	$(1,96 \pm 0,11) \times 10^5$
<i>No.5b</i>	414	388	$78,9 \pm 4,6$	$(1,91 \pm 0,11) \times 10^5$

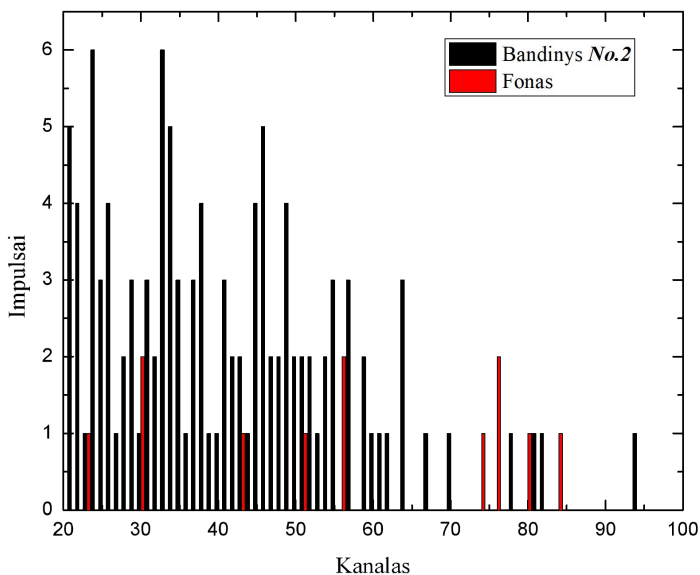
RBMK-1500 reaktoriaus apšvitinto grafito bandiniai sudeginti, o deginimo metu gautose CO₂ dujose esantis anglies kiekis nustatytas elementinio analizatoriaus pagalba. Vėliau CO₂ dujoms pratekant per β detekcijos sistemą registruoti β impulsai ir nustatytas ¹⁴C aktyvumas. Remiantis CO₂ dujose nustatytu anglies kiekiu įvertinta bandinio masė bei apskaičiuotas ¹⁴C savitasis aktyvumas. Grafito bandinių masės, nustatytos svėrimo bei deginimo metodu, koreliacija pavaizduota 15 pav.



15 pav. Grafito bandinių masė gauta dviem nepriklausomais metodais: svėrimo bei deginimo (pagal CO₂ dujų masę, nustatytą elementiniu analizatoriumi).

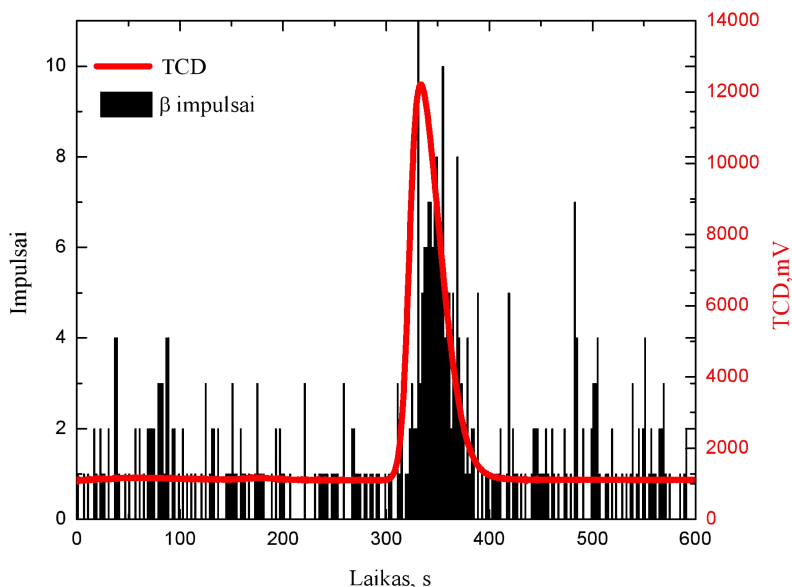
Pritaikius tiesinę aproksimaciją nustatyta, kad visos vertės patenka į 95 % patikimumo režius, o koreliacijos koeficientas ~ 0,99. Gauti rezultatai gerai atitinka ankstesnius rezultatus, kurių metu koreliacijos koeficientas gautas 0,97 [56].

Grafito bandinio degimo metu CO₂ dujos prateka per β detekcijos kamerą, kur registruojami β impulsai (16 pav.). Paprastai reikalingi 2–3 deginimo ciklai tam, kad grafito bandinys būtų pilnai sudegintas. Deginimo ciklų skaičius priklauso nuo grafito bandinio masės ir jo porėtumo, o taip pat nuo pridėto oksidatoriaus kiekio. CO₂ signalo iš TCD nebuvimas rodo, kad grafito deginimo procesas yra baigtas.



16 pav. ¹⁴C spektras grafito bandinyje *No.2* registruotas puslaidininkiniu detektoriumi.

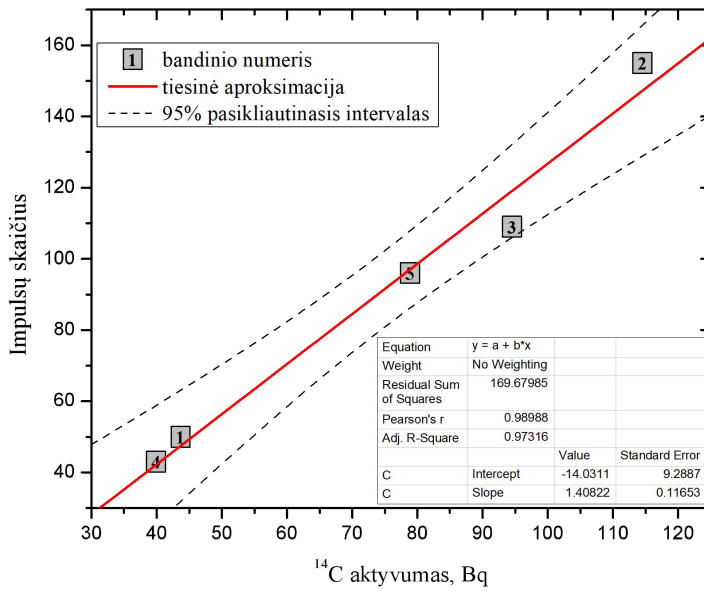
TCD bei β detekcijos sistemos pagalba gautų rezultatų palyginimas pavaizduotas 17 pav. β impulsų signalas ima intensyvėti ties maždaug 300–400 sekundžių intervalu bandinio deginimo ciklo metu, šiek tiek vėliau nei TCD signalas. Taip yra dėl β detekcijos sistemos geometrinių charakteristikų, nes β detektoriaus kameros tūris yra didesnis nei dujų vamzdelių tūris.



17 pav. TCD signalas parodantis CO₂ srauto intensyvumą bei β impulsai registruoti puslaidininkiniu detektoriumi bandinio *No.2* deginimo metu.

Remiantis β impulsų, užregistruotų per visus bandinio deginimo ciklus, suma atliekamas bandinio aktyvumo vertinimas. LSC matavimams naudojamos dujų gaudyklės taip pat nėra keičiamos kol bandinys nėra pilnai sudegintas. Tokiu būdu užtikrinama, kad visas CO₂ kiekis, gautas bandinio deginimo metu, yra sugaunamas šarminiame tirpale. Puslaidininkiniu detektoriumi registruotų β impulsų bei LSC metodu nustatyto ¹⁴C aktyvumo palyginimas pavaizduotas 18 pav. Nustatyta, kad šiais dviem nepriklausomais metodais gauti duomenys aproksimuojant tiesę pasižymi koreliacijos koeficientu ~ 0,99, o visos vertės patenka į 95 % patikimumo rėžius.

Eksperimentiškai nustatytas ¹⁴C aktyvumas ~1,5 karto didesnis nei gautas atliekant skaitinį modeliavimą. Taip gali būti todėl, kad RBMK-1500 reaktoriuje didesnė ¹⁴C dalis gaminasi iš ¹⁴N nei numatyta modeliavimo metu. Modeliavimo metu naudota 15±4 ppm ¹⁴N priemaišų koncentracija remiantis ankstesniu aktyvacijos procesų vertinimu RBMK-1500 reaktoriuje [55]. Tačiau eksperimentiškai gautas ¹⁴C aktyvumas apšvitinto RBMK-1500 reaktoriaus grafito bandiniuose atitinka 25–35 ppm ¹⁴N priemaišų koncentraciją.



18 pav. ^{14}C aktyvumo duomenų, gautų dviem nepriklausomais metodais – LSC bei puslaidininkiniu β detektoriumi, koreliacija.

V DALIS. JONŲ IMPLANTACIJA – ALTERNATYVA REAKTORIAUS APŠVITAI LABORATORINĖMIS SĄLYGOMIS

Norint eksperimentiškai įvertinti panaudoto RBMK-1500 reaktoriaus grafito struktūros ypatybes susiduriama su tam tikromis problemomis. Visų pirma, dėl neutronų aktyvacijos proceso grafitas tampa radioaktyviu, o ypač radioaktyvių bandinių struktūriniai tyrimai yra negalimi dėl radiacinės saugos. Kitas aspektas – nėra galimybės stebėti struktūros dinamikos, nes stebimas baigtinės apšvitos rezultatas. Dėl šių priežasčių aktuali eksperimentinės metodikos paieška, kuri įgalintų laboratorinėmis sąlygomis imituoti reaktoriaus aplinką. Pasaulinėje mokslo praktikoje šiam tikslui pasiekti taikoma jonų implantacijos metodika. Parinkus tam tikrus jonus, jų energiją bei įtekį galima imituoti neutronų spinduliuote sukeltą defektaciją taikinio kristalinėje gardelėje. Pagrindiniai privalumai – bandinys netampa radioaktyviu bei poveikis sukiamas sąlyginai greitai (per kelias ar keliasdešimt valandų galima pasiekti poveikį, analogišką keliems metams reaktoriuje). Be to, dėl galimybės kontroliuoti eksperimento parametrus galima stebėti defektų dinamikos procesus.

Šio tyrimo metu jonų implantacijos eksperimentai atlikti dviem etapais. Pirmame etape atlikta $^{12}\text{C}^+$ jonų implantacija į RBMK-1500 reaktoriaus grafito bandinius kambario temperatūroje bei atliktas laipsniškas bandinių atkaitinimas 400, 600 ir 800 °C temperatūroje. $^{12}\text{C}^+$ jonais implantuotų bei atkaitintų bandinių morfologija bei struktūros evoliucija vertina Ramano spektroskopijos metodu. Antrame etape atlikta $^{14}\text{N}^+$ jonų implantacija į HOPG bei RBMK-1500 reaktoriaus grafito bandinius kambario bei 500 °C temperatūroje. $^{14}\text{N}^+$ jonais implantuotų bandinių morfologija tirta Ramano spektroskopija, o implantuotų azoto jonų profiliai – SIMS technika.

5.1 Grafito bandinių paruošimas ir $^{12}\text{C}^+$ jonų implantacija

Jonų implantacijos eksperimentuose naudoti RBMK-1500 reaktoriaus neapšvitinto grafito kolonos, gautos iš IAE, bandiniai. Nuo kolonos pjūkleliu atpjautas $10 \times 10 \times 250$ mm grafito strypas, nuo kurio atskelti maždaug $10 \times 10 \times 5$ mm dydžio bandiniai. Papildomas bandinių apdorojimas neatliktas – jonų implantacija atlikta į skeltą grafito bandinio paviršių.

700 keV $^{12}\text{C}^+$ jonai į RBMK-1500 reaktoriaus klojinio grafito bandinius implantuoti naudojant tandeminio tipo jonų greitintuvą Tandetron 4110A (*General Ionex Corporation, JAV*) Fizinių ir technologijos mokslų centre, Vilniuje, Lietuvoje. Implantacijoms atlikti parinkti keturi skirtingi jonų įtekiai – $1,2 \times 10^{15}$, $3,5 \times 10^{15}$, $7,2 \times 10^{15}$ ir $1,2 \times 10^{16}$ jonų/cm². Kontrolei

užtikrinti bandiniai padalinti į dvi dalis: pusė bandinio implantuota jonais, kita pusė bandinio uždengta aliuminio folija siekiant apsaugoti bandinio paviršių nuo jonų poveikio – ši bandinio dalis tolesniuose tyrimuose laikyta kontroline puse. Jonų implantacija atlikta kambario temperatūroje. Dėl jonų sąveikos su bandinio kristaline gardele galimas lokalus temperatūros pakilimas, tačiau jis įvertintas kaip nežymus ir todėl tolesniuose tyrimuose į jį neatsižvelgiama.

5.2 $^{12}\text{C}^+$ jonų implantacijos parametrų modeliavimas

$^{12}\text{C}^+$ jonų implantacijos sukeltos pažaidos grafito gardelėje vertintos SRIM-2013 (*The Stopping and Range of Ions in Matter*) [66] ir GEANT4 10.5 [67] programinių paketų pagalba. SRIM-2013 ir GEANT4 yra atviros prieigos, Monte Karlo metodu paremtos programos. Jonų sąveika su medžiaga remiasi BCA (angl. *binary collision approximation*) metodu, kai jonų judėjimas medžiagoje traktuojamas kaip nepriklausomų dvinarių susidūrimų su atomais rezultatas [68]. BCA metodas vertina sąveikas tarp dviejų susiduriančių atomų tam tikru laiko momentu, modeliuojamas atomų su tam tikra energija judėjimas. Monte Karlo metodas paremtas stochastiniu taikinio atomų išsidėstymu nustatant susidūrimo parametrus [69]. Atliekant skaičiavimus SRIM-2013 programa jonų srauto modeliavimas atliktas naudojant pilnų kaskadų metodą (angl. *Full Cascades (F-C)*) bei greito skaičiavimo (angl. *Quick Calculation (Kinchin-Pease (K-P))*) metodus.

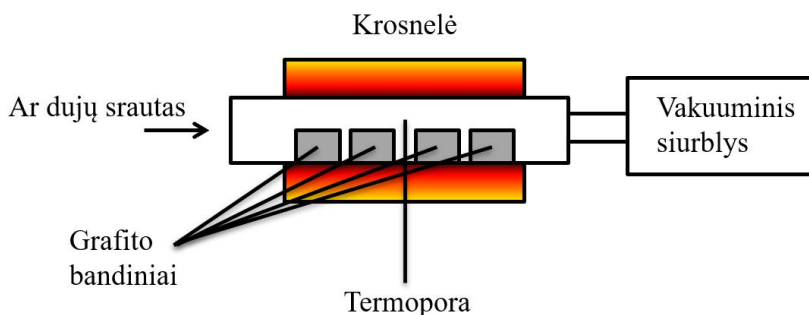
Skaičiuojant Kinchin-Pease metodu [70] daroma prielaida, kad tarp tam tikros slenkstinės energijos bei energijos viršutinės ribos (angl. *upper cut-off energy*) yra tiesinė priklausomybė tarp sukuriamų atomų išmušimų (angl. *displacements*) bei pirminio atatrakos atomo (angl. *primary recoil atom*) energijos. Slenkstine energija laikoma energija, reikalinga išmušti atomą iš jo pirminės vietos gardelėje. Esant žemesnei energijai nei slenkstinė, išmušimai nevyksta, o energija, aukštesnė nei energijos viršutinė riba, išsisklaido sužadinant ir jonizuojant taikinio atomus. Šiuo metodu įvertintas išmušimų skaičius atitinka bendrą sukuriamų vakansijų skaičių. Naudojant pilnų kaskadų metodą kiekvienas jonas sekamas kol jo energija tampa žemesnė nei slenkstinė, o bendras išmušimų skaičius atitinka vakansijų, tarpmazgių (angl. *interstitial*) bei pozicijos pakeitimų (angl. *replacement*) sumą. Pažaidoms vertinti SRIM-2013 programos autoriai rekomenduoja naudoti pilnų kaskadų metodą, tačiau pasitaiko atvejų, kai išmušimų skaičius gaunamas daugiau nei 2 kartus didesnis nei skaičiuojant Kinchin-Pease metodu [71]. Palyginimui, išmušimai taip pat vertinti naudojant NRT (Norgett, Robinson ir Torrens) metodą [72], aprašytą šaltinyje [71].

GEANT4 yra atviros prieigos programinis paketas parašytas C++ kalba ir pritaikytas dalelių transportui medžiagoje modeliuoti. Pagrindinis GEANT4 privalumas – galimybė pagal poreikį modifikuoti fizikinius procesus, medžiagas, kt. Nors GEANT4 suteikia galimybę naudotis integruotais fizikinių procesų sąrašais su numatytomis vertėmis (angl. *physics lists*), tačiau šio tyrimo metu jais nebuvo naudojama, o visi fizikiniai procesai aprašyti individualiai. Elektromagnetinės sąveikos vertintos naudojant modifikuotą *G4EmStandartPhysics_option3* klasę: vietoje *G4hMultipleScattering* naudoti *G4CoulombScattering* pavienės sklaidos (angl. *single scattering*) procesai su *G4IonCoulombScatteringModel* priedu, kuris leidžia modifikuoti atitrūkimų slenkstinę energiją. Išmūšimų slenkstine energija laikyta 28 eV tiek GEANT4, tiek SRIM-2013 skaičiavimų metu. Pažaidų (angl. *displacement damage*) vertinimas atliktas remiantis NRT metodu. Detali modeliavimo seka naudojant tiek GEANT4, tiek SRIM-2013 programinius paketus aprašyta šaltinyje [10]. Skaičiavimams atlikti naudota 700 keV jonų srauto energija.

Vertinant pažaidų susidarymą modeliavimo būdu būtina atsižvelgti į kelis aspektus. Visų pirma, jonų sąveika su medžiaga modeliuojama 0 K temperatūroje, o implantacijos eksperimentai atlikti kambario temperatūroje. Tai reiškia, kad modeliavimo metu neatsižvelgta į jokių temperatūrinius, atkaitinimo efektus, o įvertintas tik pažaidų susidarymas. Antra, modeliavimo metu kiekvienas jonas sąveikauja su nepaveiktu taikiniu, t. y. nėra atsižvelgiama į prieš tai sąveikavusių jonų sukeltas pažaidas. Trečia, nėra atsižvelgiama į kristalinę grafito gardelės struktūrą – modeliuojama sąveika su amorfine medžiaga [66]. Atsižvelgiant į šiuos modeliavimo metodo ypatumus, gauti rezultatai gali būti traktuojami tik kaip orientaciniai.

5.3 $^{12}\text{C}^+$ jonais implantuotų grafito bandinių atkaitinimas

Atlikus $^{12}\text{C}^+$ jonų implantaciją į RBMK-1500 reaktoriaus grafito bandinius siekta iširti temperatūrinio poveikio įtaką struktūrinei grafito matricos dinamikai. Bandiniai atkaitinti 400, 600 ir 800 °C temperatūroje po 5 h. Atkaitinimui atlikti sukonstruota speciali sistema pavaizduota 19 pav.



19 pav. Eksperimentinė schema grafito bandinių atkaitinimui.

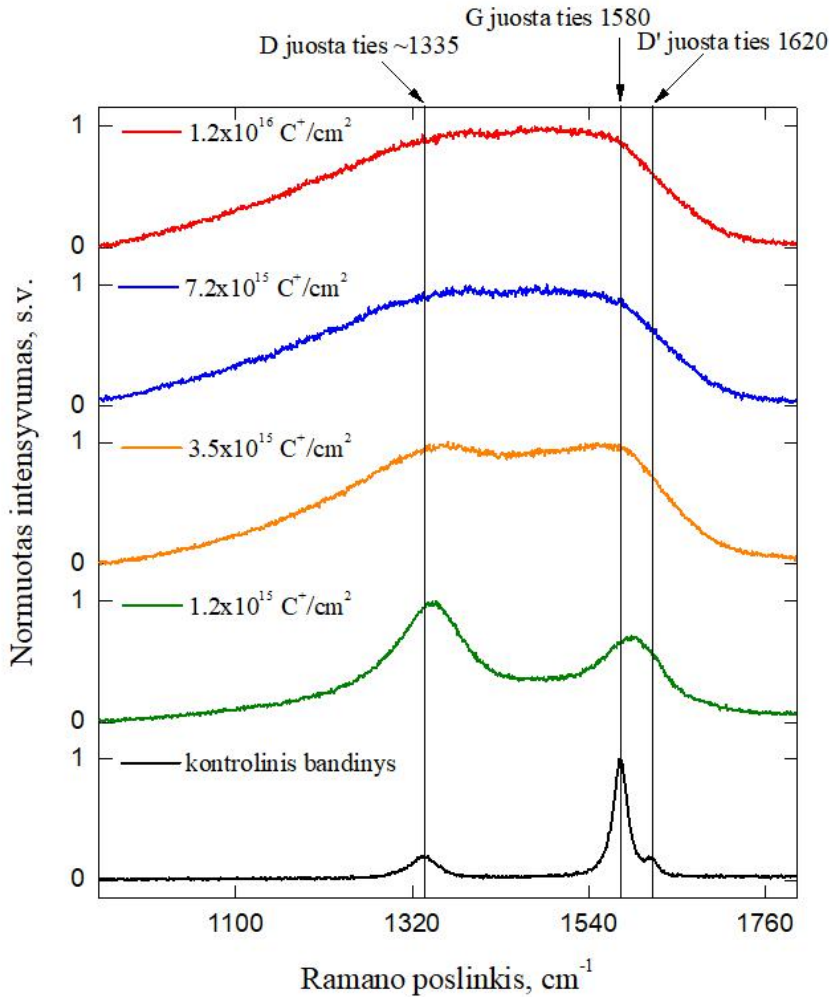
Kvarcinio stiklo vamzdelis, į kurį įdedami grafito bandiniai, prijungiamas prie Ar (99.9 %) dujų prapūtimo sistemos bei patalpinamas į laboratorinę krosnelę. Grafito bandinių atkaitinimas atliekamas argono atmosferoje siekiant išvengti bandinių oksidacijos. Reikiamos temperatūros kontrolė bei palaikymas užtikrintas termoporos pagalba. Atkaitinimo laikui pasibaigus bandiniai paliekami atvėsti kambario temperatūroje. Atkaitinimo įtaka grafito bandinių paviršiaus morfologijai vertinama pasitelkiant Ramano spektroskopijos metodą.

5.4 $^{12}\text{C}^+$ jonais implantuotų grafito bandinių Ramano spektroskopija

Grafito bandinių paviršiaus charakterizavimas atliktas Ramano spektroskopija naudojant Renishaw inVia spektrometrą Fizinių ir technologijos mokslų centre, Vilniuje, Lietuvoje. Bandiniai patalpinami po Leica mikroskopo 50× objektyvu. Bandinys žadinamas 633 nm bangos ilgio šviesa. Siekiant išvengti bandinio paviršiaus įkaitimo naudota 1–5 mW spindulio galia bei 10 % šviesos intensyvumas. Spektrai registruoti 3–5 skirtingose bandinio vietose, kiekvieno atskiro spektro rinkimo laikas – 100 s. Spektrai registruoti Ramano poslinkio srityje nuo 900 iki 2000 cm^{-1} . Prieš matavimus ir po jų atliekama kalibracija pagal 520,7 cm^{-1} smailės padėtį silicio spektre.

5.5 $^{12}\text{C}^+$ jonų implantacija ir atkaitinimas – rezultatai

Neapšvitinto bei 700 keV energijos $^{12}\text{C}^+$ jonais (jonų įtekis $1,2 \times 10^{15}$, $3,5 \times 10^{15}$, $7,2 \times 10^{15}$ ir $1,2 \times 10^{16}$ jonai/ cm^2) implantuoto RBMK-1500 reaktoriaus grafito bandinių paviršiaus spektrai pavaizduoti 20 pav.

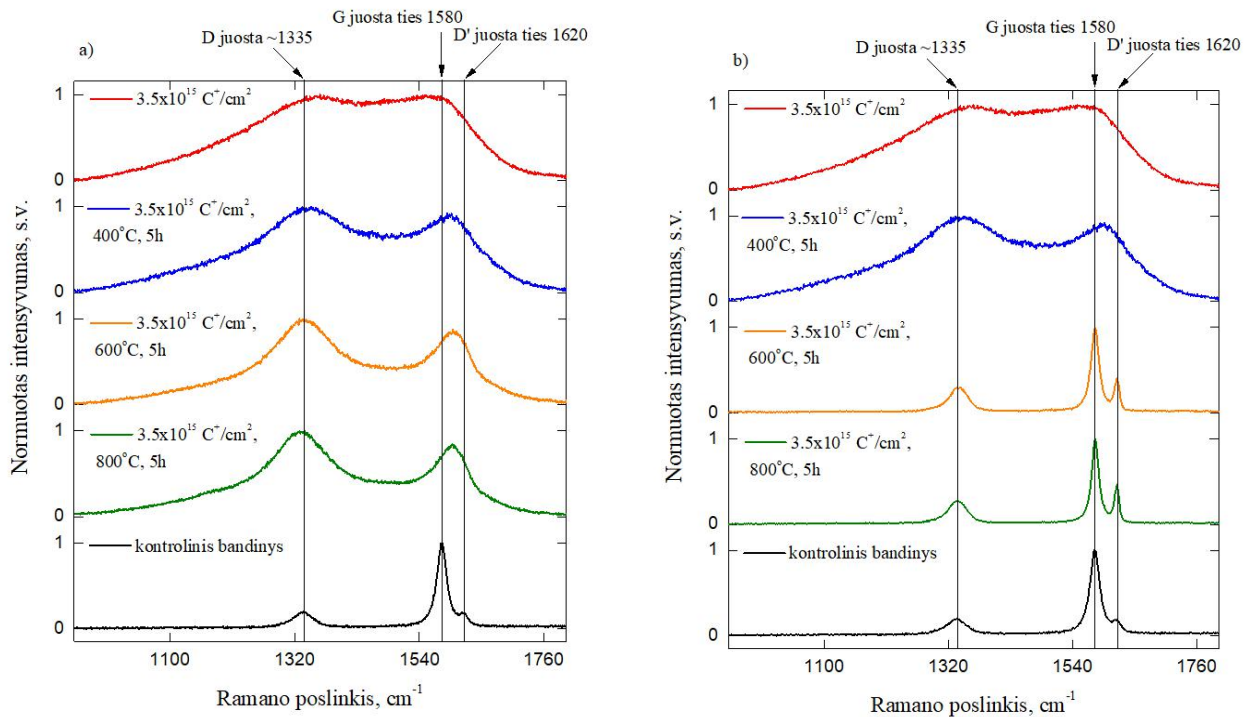


20 pav. Neapšvitinto bei 700 keV energijos $^{12}\text{C}^+$ jonais implantuoto RBMK-1500 reaktoriaus grafito bandinių paviršiaus spektrai. Spektrai sunormuoti į 1 ties intensyvumo maksimumu. Matavimai atlikti naudojant sužadintą 633 nm šviesa.

Neapšvitinto grafito spektre aiškiai matoma charakteringoji G juosta ties 1580 cm^{-1} . Skelto RBMK-1500 reaktoriaus grafito paviršiaus struktūra nėra tolygi, todėl skirtingos energijos anglies jungtys nulemia D smailės atsiradimą ties 1335 cm^{-1} . D smailės pozicija priklauso nuo sužadavimo energijos: esant 633 nm bangos ilgio sužadimui, D juosta registruojama ties 1335 cm^{-1} [46]. Intensyvumo padidėjimas ties 1620 cm^{-1} taip pat vertinamas kaip pažaidų indikatorius, vadinamas D' juosta.

Lyginant neapšvitinto bei $^{12}\text{C}^+$ jonais implantuoto grafito bandinių Ramano spektrus matomas ryškus D juostos intensyvumo padidėjimas ties maždaug 1335 cm^{-1} lyginant su G juosta ties 1580 cm^{-1} . D juostos intensyvumas auga mažėjant kristalitų dydžiui. RBMK-1500 reaktoriaus grafito bandinio, implantuoto $1,2 \times 10^{15}$ jonų/cm² įtekiu, Ramano spektre aiškiai matomos tiek D, tiek G juostos, nors jos yra išplatėję. Remiantis [62] šaltiniu, taip yra dėl polikristalinės anglies, kurią sudaro daug mažų kristalų, frakcijos susiformavimo. Implantacija jonų įtekiu, didesniu nei $3,5 \times 10^{15}$ jonų/cm², lemia vienos plačios smailės, vadinamos D3 juosta, susiformavimą. Jis atsiranda ties maždaug 1500 cm^{-1} persiklojus D ir G juostų smailėms. D3 juosta yra grafito monokristalų destrukcijos proceso ir amorfinės anglies frakcijos susidarymo indikatorius [48]. G smailės pasislinkimas link mažesnio bangos skaičiaus rodo jonų implantacijos sukeltą *sp*³ jungčių kiekio padidėjimą grafito matricoje. Šio tyrimo metu gauti rezultatai gerai atitinka anksčiau publikuotus tyrimų rezultatus [73], kuriuose tirtas indžio jonų implantacijos poveikis anglies (angl. *glassy carbon*) struktūroms. Be to, panašūs rezultatai publikuoti Ammar et al. [39] tyrime, kur branduolinio reaktoriaus grafito bandiniai implantuoti $^{37}\text{Cl}^+$ jonais.

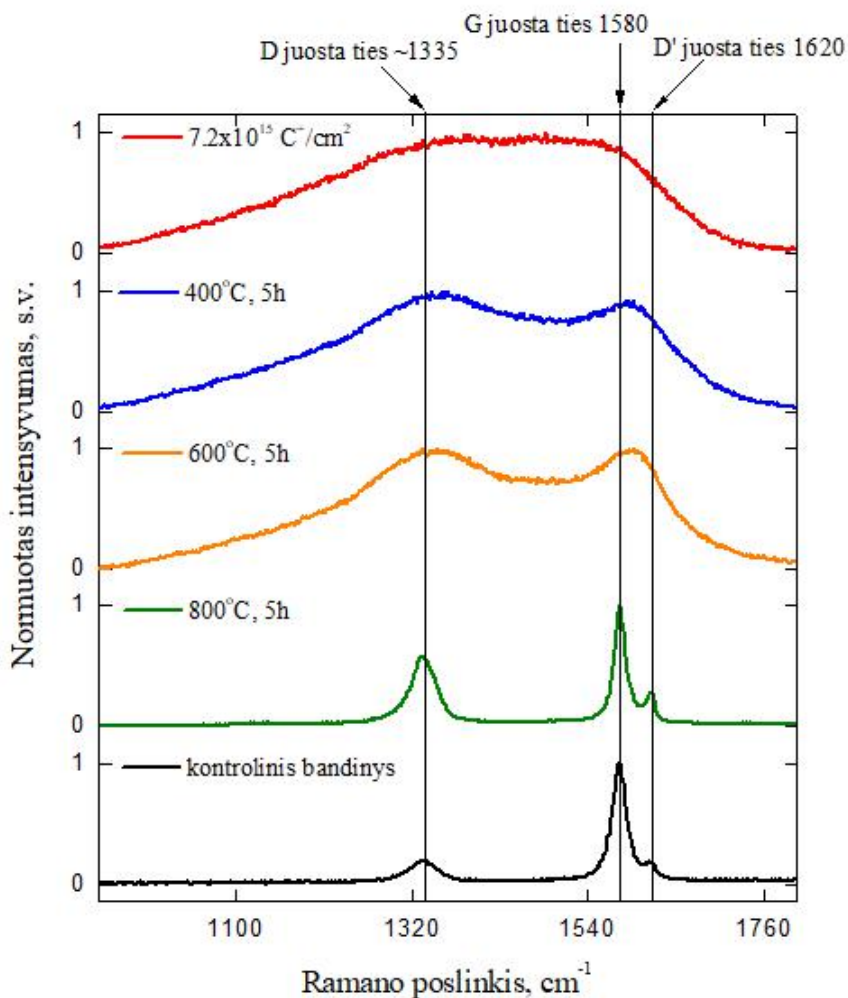
$^{12}\text{C}^+$ jonais implantuotų grafito bandinių atkaitinimo temperatūra parinkta atsižvelgiant į RBMK-1500 reaktoriaus sąlygas, kur grafito temperatūra aktyviojoje zonoje lygi $\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$, o apskaičiuota maksimali galima temperatūros vertė siekia $750\text{ }^\circ\text{C}$ [27]. 21 pav. pavaizduoti RBMK-1500 reaktoriaus grafito bandinių, implantuotų $3,5 \times 10^{16}$ $^{12}\text{C}^+$ /cm² jonų įtekiu ir atkaitintų įvairiose temperatūrose, paviršiaus Ramano spektrai.



21 pav. Neapšvitinto bei 700 keV energijos $^{12}\text{C}^+$ $3,5 \times 10^{16}$ jonų/cm² įtekiu implantuoto ir skirtingose temperatūrose atkaitinto RBMK-1500 reaktoriaus grafito bandinių paviršiaus spektrai. Spektrai (a) ir (b) registruoti to paties bandinio skirtingose vietose. Spektrai sunormuoti į 1 ties intensyvumo maksimumu. Matavimai atlikti naudojant sužadinimą 633 nm šviesa.

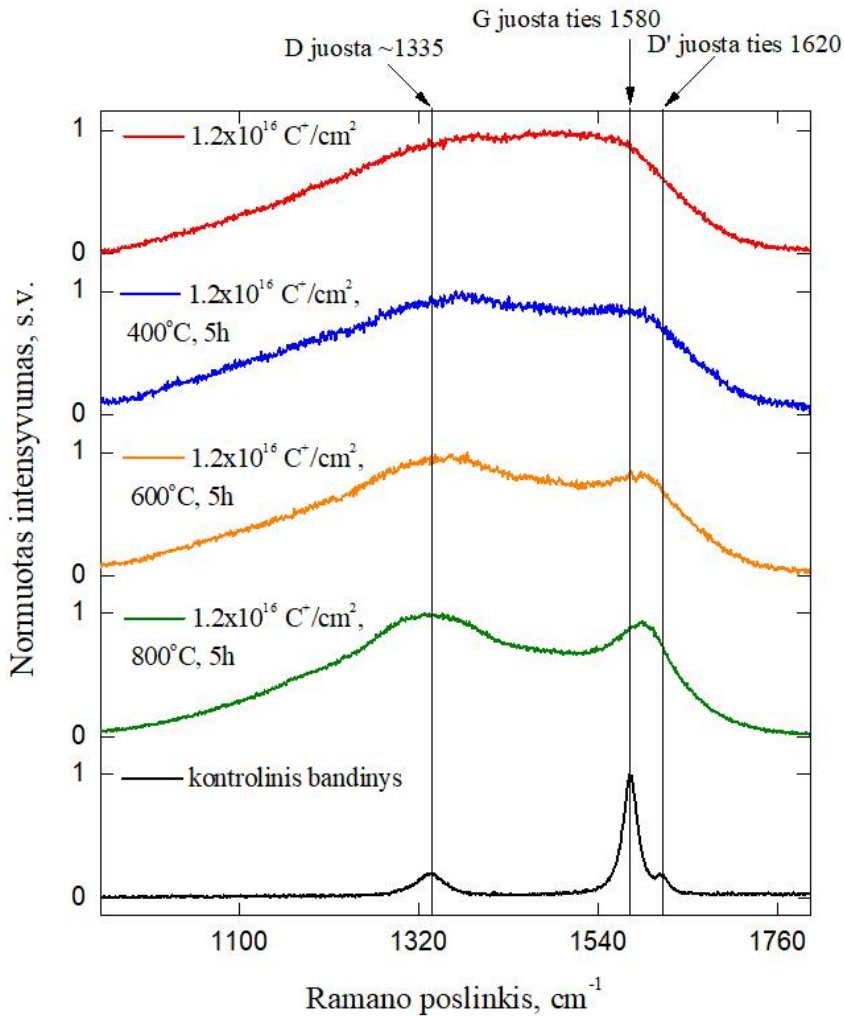
Didėjant atkaitinimo temperatūrai stebimas D3 juostos intensyvumo mažėjimas. Tai parodo, kad nuosekliai mažėja amorfinės anglies frakcija. Tačiau, atkaitinant bandinius didesnėje nei 400 °C temperatūroje, skirtingose to paties bandinio vietose stebėti kiek skirtingi Ramano spektrai. Kiekvienas bandinys tirtas mažiausiai trejose vietose, o esant skirtingiems spektrų profiliams matavimų skaičius padvigubintas. Tam tikrose bandinio vietose registruotuose Ramano spektruose matomas didelis pažaidų kiekis bei amorfinė anglis (žr. 21 pav. (a)). Taip gali būti dėl lokalių morfologinių skelto paviršiaus netolygumų arba atsitiktiniai išsidėsčiusių defektų sankaupų [74,75]. Kita vertus, skirtinga defektų kilmė gali lemti nevienodą atsikaitinimo dinamiką. Plokštumos defektai (angl. *in-plane defects*) – vakansijos bei tarpmazgiai – yra nestabilūs ir nesunkiai atkaitinami esant < 300 °C temperatūrai, tuo tarpu stiprios amorfizacijos atveju ima dominuoti tarpplokštuminiai defektai, kurie negali atsistatyti žemesnėje nei 600°C temperatūroje [76]. Be to, atkaitinimas ilgesnį nei 5 h laiką galbūt taip pat turėtų teigiamos įtakos struktūros atsistatymui. 21 pav. (b) matyti, kad atkaitinus bandinį, implantuotą $3,5 \times 10^{15}$ jonų/cm² įtekiu 800 °C temperatūroje, galimas beveik visiškas struktūros atsistatymas. Tačiau D' juosta ties 1620 cm⁻¹ išlieka aiškiai matoma. $I_D/I_{D'}$ intensyvumų santykis parodo defektų kilmę [77]. $I_D/I_{D'} \approx 13$ siejamas su sp^3 defektais, $I_D/I_{D'} \approx 7$ parodo tokius defektus, kaip vakansijos, o minimalus $I_D/I_{D'} \approx 3.5$ laikomas dominuojančių atvirų kraštų (angl. *boundaries*) grafito sluoksniuose indikatoriumi [78]. 21 pav. (b) matoma, kad atkaitinimas 600 °C bei 800 °C temperatūroje lėmė struktūros persitvarkymą iki $I_D/I_{D'} \approx 6-7.5$, o tai parodo, kad tam tikrose tiriamojo bandinio paviršiaus vietose liko dominuoti vakansijų tipo defektai.

Grafito bandinio, implantuoto $1,2 \times 10^{15}$ jonų/cm² jonų įtekiu, atveju po atkaitinimo stebimos panašios tendencijos į aukščiau aprašytas. Po implantacijos ženkliai padidėja D ir G juostų pusplotis FWHM (angl. *full width half maximum (FWHM)*), po atkaitinimo registruotas nevienodas I_D/I_D santykis to paties bandinio skirtingose vietose. Šiems skirtumams gali turėti įtakos netolygus skelto bandinio paviršiaus reljefas bei skirtinga defektų atsikaitinimo dinamika. Be to, temperatūrinis poveikis sukelia atomų mobilumo padidėjimą, tai reiškia defektų bei priemaišų koncentracijos dinamiką, kas taip pat atsispindi Ramano spektruose [79].



22 pav. Neapšvitinto bei 700 keV energijos $^{12}\text{C}^+$ $7,2 \times 10^{15}$ jonų/cm² įtekiu implantuoto ir skirtingose temperatūrose atkaitinto RBMK-1500 reaktoriaus grafito bandinių paviršiaus spektrai. Spektrai sunormuoti į 1 ties intensyvumo maksimumu. Matavimai atlikti naudojant sužadintą 633 nm šviesą.

22 pav. ir 23 pav. aiškiai iliustruoja jonais implantuoto grafito struktūros nuoseklų evoliucijos procesą esant temperatūriniam poveikiui. Kylant temperatūrai ne tik mažėja D3 juostos intensyvumas, bet ir šiek tiek didėja G juostos intensyvumas. Tai rodo, kad palaipsniui vyksta grafito būdingos struktūros atsistatymo procesas. Tačiau atliekant atkaitinimą net ir 800 °C temperatūroje pilnas struktūros atsistatymas neįvyksta.



23 pav. Neapšvitinto bei 700 keV energijos $^{12}\text{C}^+$ $1,2 \times 10^{16}$ jonų/cm² įtekiu implantuoto ir skirtingose temperatūrose atkaitinto RBMK-1500 reaktoriaus grafito bandinių paviršiaus spektrai. Spektrai sunormuoti į 1 ties intensyvumo maksimumu. Matavimai atlikti naudojant sužadintą 633 nm šviesą.

Didėjant $^{12}\text{C}^+$ jonų implantacijos įtekiui, sukeliama daugiau ir sudėtingesnių defektų implantuoto grafito bandinio paviršiuje. Išskiriamos trys pažaidų evoliucijos stadijos – nuo tvarkios grafito struktūros iki stipriai amorfizuotos sp^3 anglies, kaip aprašyta šaltinyje [80]. Pirmiausia polikristalinė grafito struktūra tampa nanokristaline. Tokiu atveju Ramano

spektre matomas D juostos intensyvumo padidėjimas, kas lemia I_D/I_G santykio padidėjimą. Dėl defektų padaugėjimo kristalinėje grafito gardelėje, visų grafitui būdingų Ramano juostų pusplotis – FWHM – plėtėja. D' juosta ryškėja ties maždaug $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$, bet dėl G ir D' juostų plėtimosi G smailės pozicija pasislenka nuo maždaug $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$ link maždaug $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$. Vykstant antrajai struktūros defektacijos stadijai, nanokristalinis grafitas didžiąja dalimi virsta sp^2 amorfinė anglimi žiedinės konfigūracijos struktūrose, kur sp^3 hibridizacijos kiekis siekia iki 20 %. Šiuo atveju Ramano spektre matoma labai išplitusi G juosta, jos smailė slenkasi nuo maždaug $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ link maždaug $\sim 1510 \text{ cm}^{-1}$, o I_D/I_G santykis tampa lygus nuliui. Trečiojoje defektacijos stadijoje ima dominuoti sp^3 hibridizacijos amorfinė anglis – ši frakcija siekia $\sim 85 \%$, o sp^2 struktūros iš žiedinių evoliucionuoja į linijines [81]. Dėl šių pokyčių Ramano spektre ypač išplatėjusios G juostos smailės pozicija pakinta nuo maždaug $\sim 1510 \text{ cm}^{-1}$ link $\sim 1570 \text{ cm}^{-1}$, o I_D/I_G santykis yra ~ 0 .

Mikrostruktūrinė RBMK-1500 reaktoriaus grafito analizė ankstesniuose tyrimuose atlikta optiniu mikroskopu, SEM, EDAX bei XRD metodais [15]. Ramano spektroskopiniai tyrimai leidžia palyginti skirtingus grafito tipus pagal charakteringų juostų FWHM bei I_D/I_G santykį [82]. Be to, Ramano spektra gali būti naudojami siekiant nustatyti taškinių bei linijinių defektų kiekį defektuotoje anglies junginių matricoje [83,84].

5.6 $^{12}\text{C}^+$ jonų implantacija ir atkaitinimas – apibendrinimas

Taikant $^{12}\text{C}^+$ jonų implantacijos metodą bei temperatūrinį poveikį tirta struktūrinė RBMK-1500 reaktoriaus grafito dinamika. Jonų implantacijos sąlygos parinktos atsižvelgiant į RBMK-1500 reaktoriaus sąlygas – parinktas jonų įtekis bei pagal technines implantacijos galimybes – jonų energija. Implantacijos metu sukelta stipri bandinių paviršiaus amorfizacija, tačiau atkaitinimo metu stebėtas struktūros atsistatymas esant jonų įtekiui $7,2 \times 10^{15}$ jonų/cm² ir mažiau, tačiau jis nėra tolygus dėl struktūrinių branduolinio grafito netolygumų bei porėtumo. Reaktoriaus darbinėmis sąlygomis struktūros defektacijos bei rekristalizacijos procesai vyksta vienu metu. Tai sudaro sąlygas ^{14}C inkorporacijai ir stabilizacijai sp^2 ir sp^3 struktūrose grafito matricoje [8].

5.7 $^{14}\text{N}^+$ jonų implantacija

RBMK-1500 reaktoriaus grafito klojinio bandiniai atpjauti pjūkleliu nuo neapšvitintos kolonos, gautos iš IAE. Jonų implantacijai paruoštų bandinių

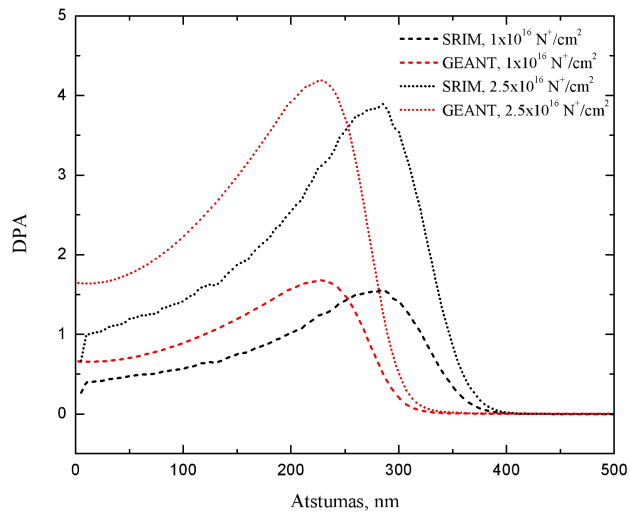
išmatavimai – $10 \times 10 \times 5$ mm. HOPG bandiniai gauti iš SPI Supplies (*West Chester, JAV*) per Neyco SA (*Prancūzija*), bandinių išmatavimai – $10 \times 10 \times 1$ mm. Prieš jonų implantacijos eksperimentus nei RBMK-1500 reaktoriaus grafito, nei HOPG bandiniai papildomai apdoroti nebuvo. Paruošti bandiniai padalinti po 2 (vienas RBMK-1500 reaktoriaus grafito bandinys ir vienas HOPG bandinys) į 4 rinkinius. Pirma dalis bandinių implantuota 180 keV energijos $^{14}\text{N}^+$ jonais, kurių įtekis – $1,0 \times 10^{16}$ jonų / cm^2 kambario bei 500°C temperatūroje; kita dalis – esant $2,5 \times 10^{16}$ jonų / cm^2 jonų įtekiui, kambario bei 500°C temperatūroje. Implantacijos procedūra atlikta vakuume (7×10^{-7} mbar). Jonų implantacijos eksperimentai atlikti Pprime Institute, CNRS-Poitiers universitete, Prancūzijoje. Implantacijos parametrų modeliavimas atliktas naudojant GEANT4 10.6 [67] ir SRIM-2013 [66] programinius paketus, pagal metodiką, aprašytą skyrelyje “ $^{12}\text{C}^+$ jonų implantacijos parametrų modeliavimas”.

5.8 SIMS matavimai

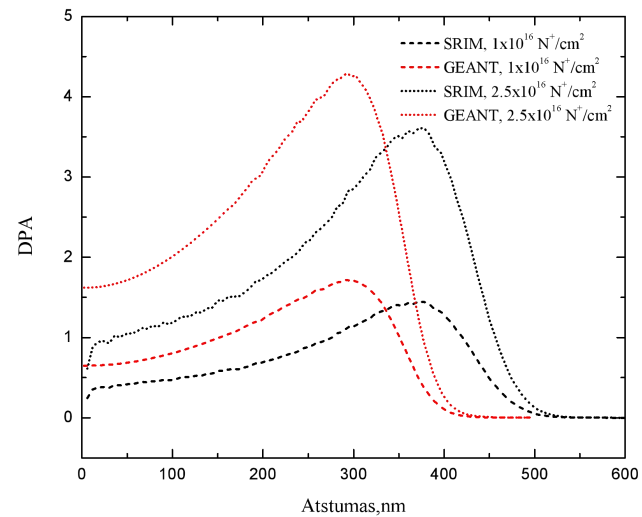
Implantuotų $^{14}\text{N}^+$ jonų pasiskirstymo profiliai grafito bandiniuose vertinti SIMS technika. Matavimai atlikti Science et Surface laboratorijoje, Ecully, Prancūzijoje naudojant ION ToF-SIMS V įrangą. Pirminis jonų srautas fokusuotas 100×100 mm² bandinio paviršiaus srityje, antrinis jonų srautas registruotas iš mažesnės (20×20 mm²) srities, lokalizuotos pirminės srities centre, tokiu būdu siekiant eliminuoti galimą kraterio kraštų netolygumų įtaką. Siekiant įvertinti $^{14}\text{N}^+$ jonų pasiskirstymo profilių siekį nm skalėje, kraterių gylis vertintas optiniu interferometru Sensofar Neox 3D. Matavimai atlikti Laboratoire de Mécanique des Contacts et des Structures (LaMCoS), Institut National des Sciences Appliquées (INSA), Lione, Prancūzijoje.

5.9 $^{14}\text{N}^+$ jonų implantacija – rezultatai

Prieš jonų implantacijos eksperimentus, atliktas teorinis implantacijos parametrų vertinimas GEANT4 10.6 ir SRIM-2013 programinių paketų pagalba. Jonų implantacijos metu sukeltų pažaidų (angl. *displacement damage*) profiliai tiek RBMK, tiek HOPG atveju pavaizduoti 24 pav.



A



B

24 pav. Jonų implantacijos metu sukeltų pažeidimų profiliai HOPG (A) ir RBMK-1500 reaktoriaus grafito (B) atvejais, įvertinti pasitelkiant GEANT4 ir SRIM-2013 skaitinį modeliavimą.

HOPG bei RBMK-1500 reaktoriaus grafito savybių palyginimas pavaizduotas Lentelėje 9. HOPG grafitas pasižymi orientuota struktūra, kurią sudaro tarpusavyje sujungti grafeno lakštų sluoksniai. HOPG tankis lygus 2,25 g/cm³. RBMK tipo branduoliniame reaktoriuje naudojamo grafito tankis lygus 1,7 g/cm³. Tai nevienalytė medžiaga, pasižyminti dideliu porėtumu. Ankstesni GR-280 grafito mikrostruktūros tyrimai rodo, kad užpildo dalelės (angl. *filler particles*) yra netaisyklingos formos, 0,5-1,5 mm dydžio. Kristalinių struktūrų – kristalitų – dydis lygus 10-20 μm. Rišiklio medžiaga (angl. *binder material*) yra smulkiai grūdėta, sudaryta iš 1 μm dydžio kristalitų [16]. Šie RBMK-1500 reaktoriaus grafito mikrostruktūros ypatumai lemia didesnę jonų implantacijos gylį lyginant su HOPG grafitu.

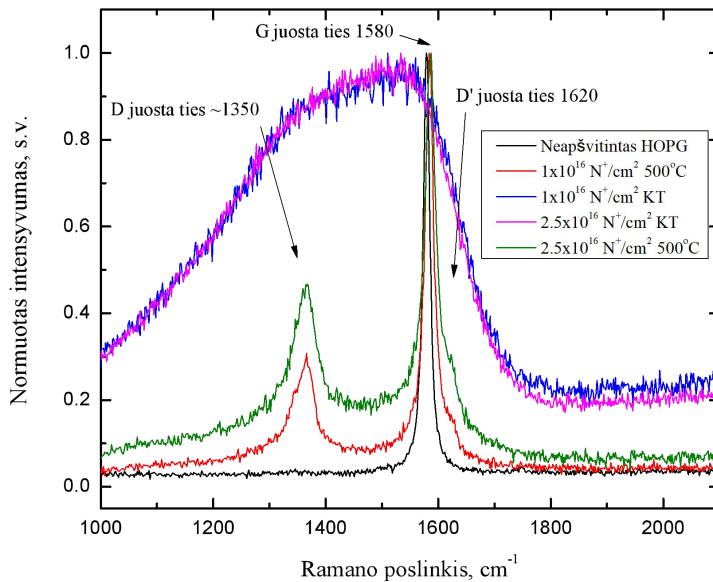
Lentelė 9. Modeliavimo pagalba gautų teorinių implantacijos rezultatų palyginimas HOPG ir RBMK-1500 reaktoriaus grafito atvejais. Modeliuota 180 keV energijos ¹⁴N⁺ jonų implantacija esant 1,0×10¹⁶ jonų/cm² bei 2,5×10¹⁶ jonų/cm² jonų įtekiui.

Grafitas	HOPG	RBMK
Tankis	2,25 g/cm ³	1,7 g/cm ³
Jonų siekis: SRIM-2013 GEANT4	299 ±45 nm 292 ±58 nm	397 ± 60 nm 368 ± 60 nm
Maksimalus išmušimų skaičius (DPA) SRIM-2013 GEANT4	1,56 (1×10 ¹⁶ jonų/cm ²) 3,90 (2,5×10 ¹⁶ jonų /cm ²) 1,68 (1×10 ¹⁶ jonų /cm ²) 4,20 (2,5×10 ¹⁶ jonų /cm ²)	1,44 (1×10 ¹⁶ jonų /cm ²) 3,61 (2,5×10 ¹⁶ jonų /cm ²) 1,72 (1×10 ¹⁶ jonų /cm ²) 4,30 (2,5×10 ¹⁶ jonų /cm ²)
Vidutinis defektų kiekis paviršiuje (~50 nm) (DPA) SRIM-2013 GEANT4	0,41 (1×10 ¹⁶ jonų /cm ²) 1,01 (2,5×10 ¹⁶ jonų /cm ²) 0,67 (1×10 ¹⁶ jonų /cm ²) 1,68 (2,5×10 ¹⁶ jonų /cm ²)	0,37 (1×10 ¹⁶ jonų /cm ²) 0,92 (2,5×10 ¹⁶ jonų /cm ²) 0,66 (1×10 ¹⁶ jonų /cm ²) 1,66 (2,5×10 ¹⁶ jonų /cm ²)
Vidutinis defektų kiekis RBMK-1500 reaktoriuje dėl neutronų poveikio (DPA)	-	0,51

Šio tyrimo metu $^{14}\text{N}^+$ jonų implantacijos sąlygos parinktos atsižvelgiant į vidutinę grafito struktūros defektacijos spartą RBMK-1500 reaktoriuje, kuri lygi 0,51 DPA/pilnos galios metų ekvivalentui. Teorinis pažaidų vertinimas neutronais apšvitintame RBMK-1500 reaktoriaus grafite aprašytas anksčiau [10]. Lyginant SRIM-2013 ir GEANT4 modeliavimo rezultatus, implantuoto azoto koncentracijos maksimumas HOPG atveju skiriasi maždaug 26 nm, RBMK-1500 reaktoriaus grafito atveju smailių pozicijos skiriasi maždaug 45 nm. Kitas aiškus skirtumas – GEANT4 modeliavimo metu gautos smailės intensyvumas yra didesnis nei gautosios modeliuojant SRIM-2013. Tai paaiškinama tuo, kad GEANT4 modeliavimo metu gautas smailės plotis yra mažesnis nei gautas modeliuojant SRIM-2013. Nors GEANT4 modeliavimo metu gauta smailė pasižymi didesniu intensyvumu, integruota azoto koncentracija yra panaši tiek GEANT4, tiek SRIM-2013 atveju. Lyginant SRIM-2013 ir GEANT4 pažaidų vertinimo rezultatus, pažaidų maksimumas HOPG atveju skiriasi maždaug 58 nm, RBMK-1500 reaktoriaus grafito atveju smailės pozicijos skiriasi maždaug 80 nm. Arčiau bandinio paviršiaus GEANT4 numato didesnę pažaidų kiekį nei SRIM-2013.

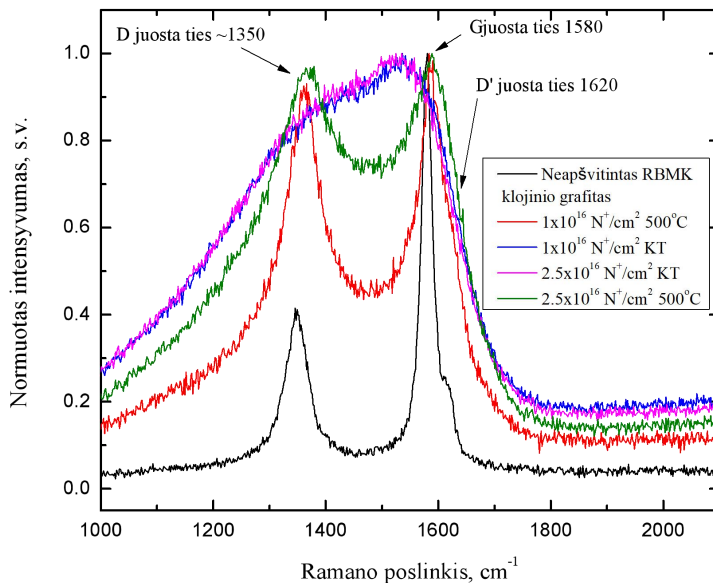
Tipiniame grafito Ramano spektre stebimos dvi charakteringos juostos: G juosta ties maždaug 1580 cm^{-1} bei D juosta ties maždaug 1350 cm^{-1} (tuo atveju, kai atliekant Ramano spektro registravimą bandinys sužadinamas 532 nm bangos ilgio šviesa). G juosta reprezentuoja C=C valentinius virpesius (angl. *stretching modes*) bei sp^2 hibridizaciją. D juostos intensyvumo augimą Ramano spektre lemia sp^3 hibridizacija, atsirandanti dėl struktūrinių defektų, priemaišų, kristalitų dydžio mažėjimo, kt. Esant ypač stiprioms struktūros pažaidoms tarp G ir D juostų ryškėja plati D3 juosta, kurios smailė yra maždaug ties 1350 cm^{-1} . Ši juosta parodo amorfinės struktūros atsiradimą. $^{14}\text{N}^+$ jonais implantuotų grafito bandinių Ramano spektrai pavaizduoti 25 pav. Visų spektrų intensyvumas sunormuotas į 1 pagal G juostos intensyvumą. Gauti rezultatai yra panašūs į gautus Ammar et al. [39] atliekant ^{37}Cl jonų implantaciją į HOPG įtekiu 10^{16} jonų/cm².

Lyginant HOPG bei RBMK-1500 reaktoriaus grafitą, stebimi esminiai skirtumai, panašūs į tuos, kurie aprašyti lyginant HOPG su UNGG prancūziško branduolinio reaktoriaus grafitu [39]. Neapšvitinto HOPG grafito spektre nėra D juostos, nes HOPG grafitą sudaro idealios heksagoninės struktūros grafeno lakštai, sujungti taisyklingomis tarplakštinėmis jungtimis. Kitaip nei HOPG grafito atveju, neapšvitinto RBMK-1500 reaktoriaus grafito spektre matoma ryški D juosta.



25 pav. HOPG grafito bandinių Ramano spektrai – neapšvitinto bandinio spektras bei spektrai bandinių, implantuotų $^{14}\text{N}^+$ jonų įtekiu $1,0 \times 10^{16}$ ir $2,5 \times 10^{16}$ jonų/cm², kambario ir 500°C temperatūroje.

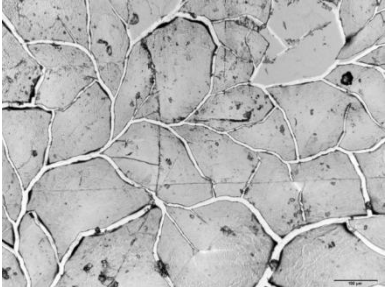
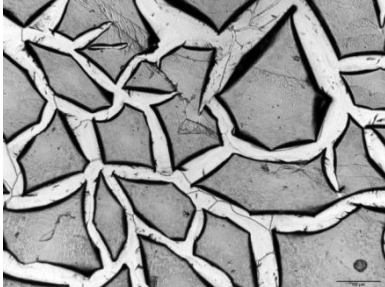
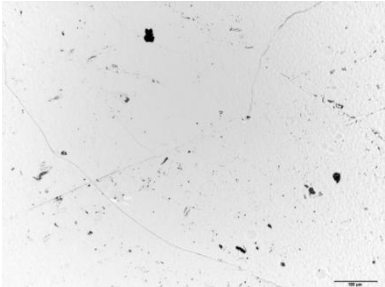
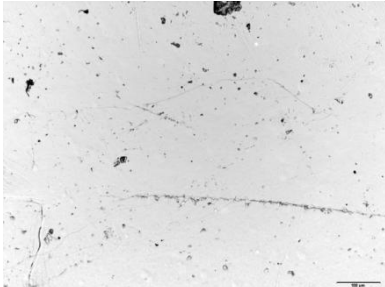
Branduoliniuose reaktoriuose naudojamas grafitas (angl. *nuclear grade graphite*) pasižymi porėta ir netolygia struktūra, o tai lemia nelygumų bei defektų atsiradimą bandinio paviršiuje bandinio paruošimo metu. Ankstesni tyrimai parodė, kad bandiniai su nuskeltu paviršiumi pasižymi mažesniu D juostos intensyvumu lyginant su bandiniais, paruoštais ir apdorotais kitais būdais [11]. Tačiau, kaip minėta aukščiau, šiuo atveju $^{14}\text{N}^+$ jonai implantuoti į pjūkleliu atpjautą RBMK-1500 reaktoriaus grafito bandinių paviršių siekiant gauti kiek įmanoma (kiek leidžia RBMK-1500 reaktoriaus grafito vidinė struktūra) tolygesnį implantuotų jonų profilį, o taip pat lygų paviršių SIMS matavimams. Pjūkleliu atpjautą RBMK-1500 reaktoriaus grafito bandinių paviršius pasižymi didesniu defektų kiekiu nei atseltas paviršius, tačiau jis vis vien atitinka neapšvitinto polikristalinio grafito savybes – pasižymi mažesniu nei 20 cm⁻¹ FWHM ir I_D/I_G santykiu žemiau 1 [82] (žr. 26 pav.).



26 pav. RBMK-1500 reaktoriaus grafito bandinių Ramano spektrai – neapšvitinto bandinio spektras bei spektrai bandinių, implantuotų $^{14}\text{N}^+$ jonų įtekiu $1,0 \times 10^{16}$ ir $2,5 \times 10^{16}$ jonų/cm², kambario ir 500°C temperatūroje.

Tiek HOPG, tiek RBMK-1500 reaktoriaus grafito bandinių, implantuotų jonų įtekiu $1,0 \times 10^{16}$ ir $2,5 \times 10^{16}$ jonų/cm² kambario temperatūroje, Ramano spektruose D ir G juostos išplatėja ir persikloja, matomas ryškus D3 juostos dominavimas. Šiais atvejais grafito bandinių paviršiai yra ypač stipriai amorfizuoti, tačiau, kaip rodo ankstesni tyrimai, net labai stipriai amorfizuota grafito struktūra gali būti atstatyta parinkus tinkamas atkaitinimo sąlygas [11]. Jei stipriai pažeistose struktūros srityse lieka pradinės mikrokristalinės grafito struktūros sritys, jos gali inicijuoti kristalų augimą esant palankiai temperatūrinei aplinkai [49].

Nors tiek HOPG, tiek RBMK-1500 reaktoriaus grafito Ramano spektrai rodo panašias D juostos augimo tendencijas didėjant jonų įtekiui, RBMK-1500 reaktoriaus grafito bandinių spektruose matomas didesnis morfologinių pažaidų susidarymo ir amorfizacijos lygis mikroskopiniame lygmenyje. Kita vertus, jonais paveiktų RBMK-1500 reaktoriaus grafito bandinių paviršiuje jokių vizualiai matomų pokyčių nematyti. HOPG grafito bandinių paviršiuje kintant implantacijos sąlygoms išryškėjo makrostruktūriniai paviršiaus pokyčiai.

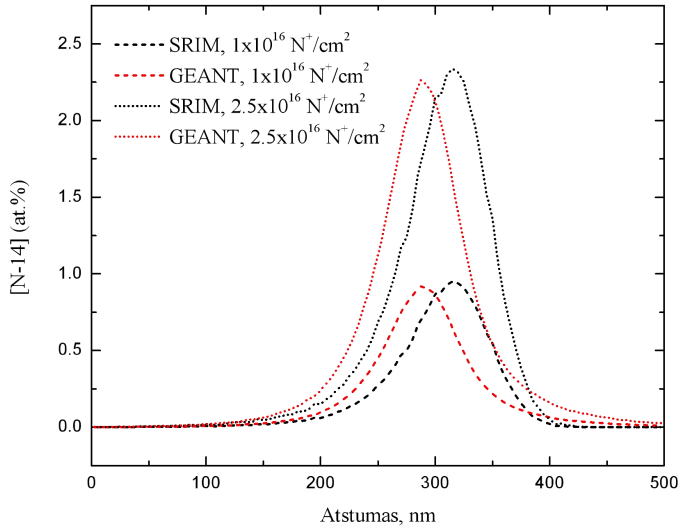
	1.0×10^{16} jonų/cm ²	2.5×10^{16} jonų/cm ²
KT		
500°C		

27 pav. HOPG bandinių, implantuotų $^{14}\text{N}^+$ jonų įtekiu $1,0 \times 10^{16}$ ir $2,5 \times 10^{16}$ jonų/cm², kambario (KT) ir 500°C temperatūroje paviršiaus vaizdas. Skalė – 100 μm.

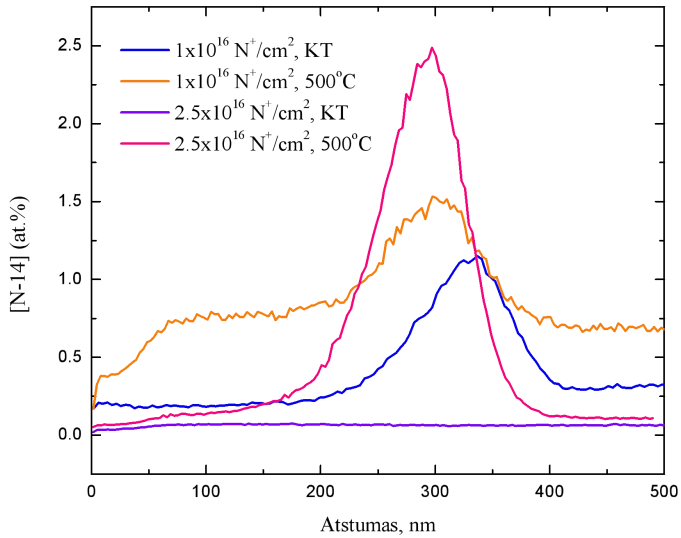
27 pav. pavaizduotos optinio mikroskopo pagalba gautos nuotraukos – HOPG bandinių, implantuotų $^{14}\text{N}^+$ jonų įtekiu $1,0 \times 10^{16}$ ir $2,5 \times 10^{16}$ jonų/cm², kambario ir 500°C temperatūroje. HOPG grafito bandinių paviršiuje aiškiai matomi struktūriniai pokyčiai – grafito bandinių paviršiuje matomi plyšiai, per kuriuos gali pasišalinti azoto jonai, implantuoti kambario temperatūros sąlygomis. Šie plyšiai ypač ryškūs bandinio paviršiuje, implantuotame jonų įtekiu $2,5 \times 10^{16}$ jonų/cm², o bandinio paviršiuje, implantuotame jonų įtekiu 1×10^{16} jonų/cm² plyšiai mažiau išreikšti. HOPG bandinyje, implantuotame jonų įtekiu $2,5 \times 10^{16}$ jonų/cm² kambario temperatūroje, implantuotų N^+ jonų profilis nestebimas. Tokiu pačiu įtekiu, bet 500°C temperatūroje implantuoto HOPG bandinio paviršius išlieka nepažeistas, tad akivaizdžių kelių azotui pasišalinti nėra. Remiantis detaliais kristalinio grafito paviršiaus pažaidų dėl jonų implantacijos tyrimais, įtrūkimai ir plyšiai atsiranda ties kristalinių struktūrų ribomis ir jie plinta išilgai šių ribų. Jų plitimo metu, plyšiai jungiasi tarpusavyje ir sudaro daugiakampius, kai įtrūkimo ilgis l_c yra panašus į kristalinių struktūrų ribų matmenis [49]. Panašūs rezultatai aprašyti Watanabe et al. [85,86] Įtrūkimų ir plyšių atsiradimas siejamas su padidėjusia paviršiaus įtempimo jėga, kuri atsiranda dėl amorfinės anglies (angl. *diamond-like carbon (DLC)*) frakcijos formavimosi bandinio paviršiuje, kuris yra veikiamas N^+ jonų implantacija.

Implantuotų $^{14}\text{N}^+$ jonų pasiskirstymo profiliai HOPG ir RBMK-1500 reaktoriaus grafito bandinių paviršiuje eksperimentiškai vertinti SIMS metodu. Azoto pasiskirstymo profiliai HOPG bandiniuose pavaizduoti 28 pav.

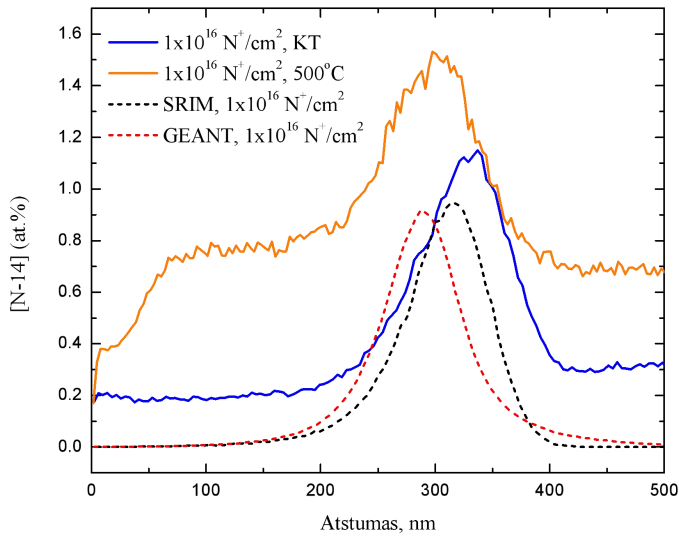
A



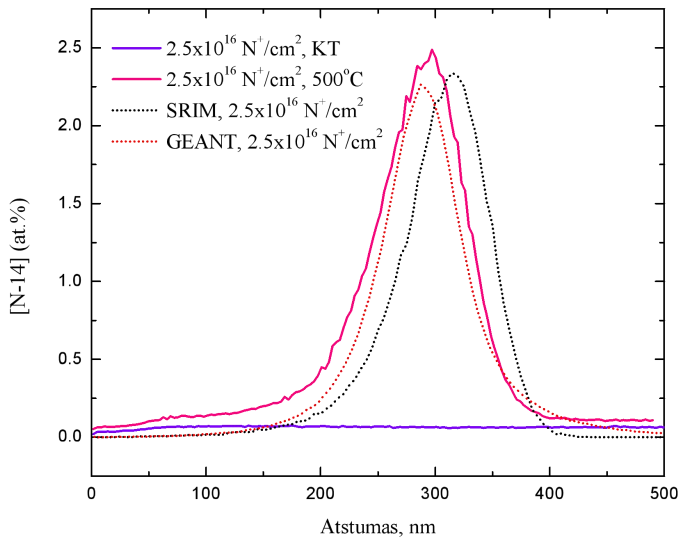
B



C



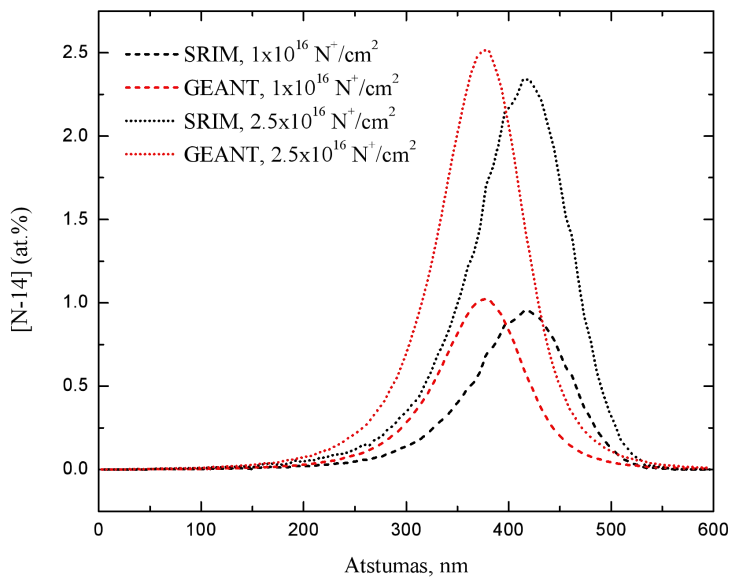
D



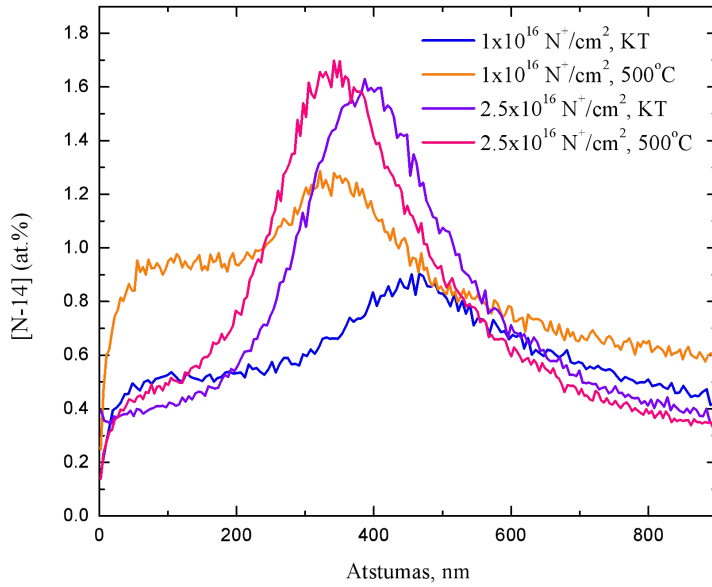
28 pav. Eksperimentiškai SIMS išmatuoti bei teoriškai GEANT4 ir SRIM-2013 programų pagalba įvertinti azoto pasiskirstymo profiliai HOPG bandiniuose.

Modeliavimo būdu apskaičiuotas azoto profilio maksimumas vidutiniškai yra ties 320 nm, o tai reiškia, kad teoriniai skaičiavimai gerai atitinka eksperimentiškai gautus rezultatus. Analizuojant eksperimentiškai SIMS pagalba gautus azoto pasiskirstymo profilius matoma, kad esant N^+ jonų implantacijai 500°C temperatūroje stebimas azoto judėjimas link paviršiaus. Panašūs rezultatai gauti RBMK-1500 reaktoriaus grafito bandinių atveju. Azoto pasiskirstymo profiliai RBMK-1500 reaktoriaus grafito bandiniuose pavaizduoti 29 pav.

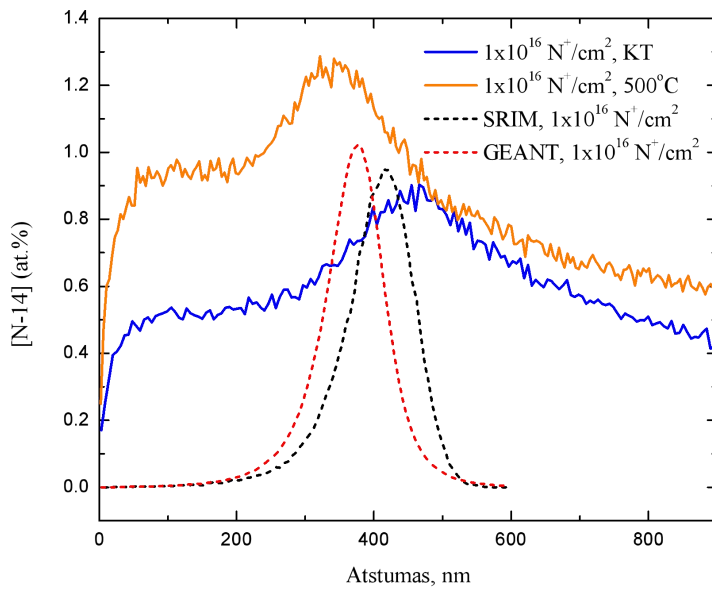
A



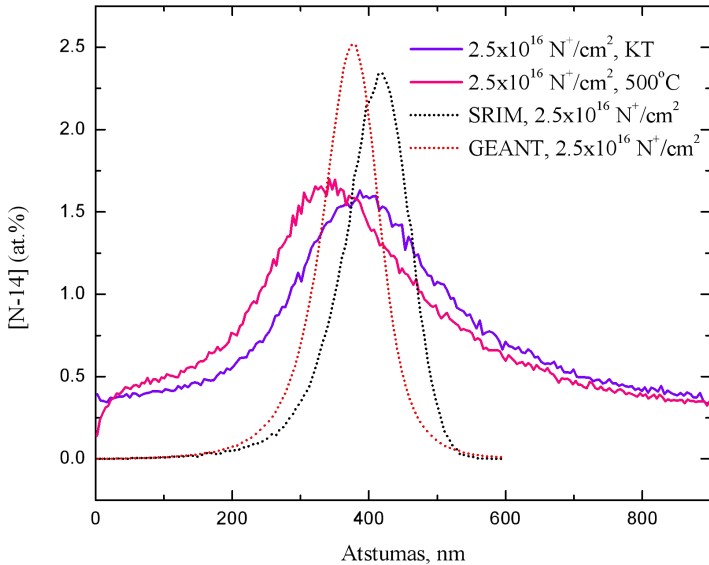
B



C

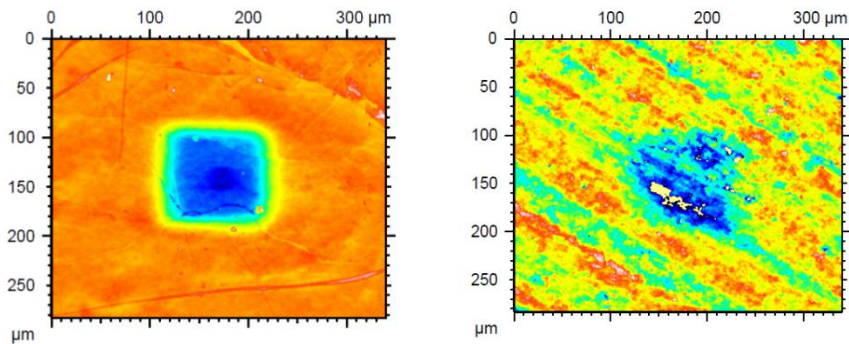


D



29 pav. Eksperimentiškai SIMS išmatuoti bei teoriškai GEANT4 ir SRIM-2013 programų pagalba įvertinti azoto pasiskirstymo profiliai RBMK-1500 reaktoriaus grafito bandiniuose.

Teoriškai apskaičiuota azoto smailės pozicija RBMK-1500 reaktoriaus grafito matricoje yra maždaug ties 385 nm gyliu. Lyginant su modeliavimo rezultatais, eksperimentiškai gauti azoto profiliai mažiau varijuoja HOPG bandiniuose, nei RBMK-1500 reaktoriaus grafito. Be to, RBMK-1500 reaktoriaus grafito bandiniuose eksperimentiškai išmatuoti azoto profiliai yra daug platesni nei apskaičiuoti modeliuojant GEANT4 ir SRIM-2013 programų pagalba. Struktūriniai HOPG ir RBMK-1500 reaktoriaus grafito bandinių paviršiaus skirtumai stebėti ir matuojant SIMS matavimų metu gautų kraterių gylį optiniu interferometru. HOPG ir RBMK-1500 reaktoriaus grafito bandinių paviršiuje esančių SIMS matavimų metu gautų kraterių palyginimas pavaizduotas 30 pav.



30 pav. SIMS matavimų metu gauti krateriai HOPG (kairėje) ir RBMK-1500 reaktoriaus grafito (dešinėje) bandinių paviršiuje po implantacijos $^{14}\text{N}^+$ jonais, $2,5 \times 10^{16}$ jonų/cm² įtekiu, 500°C temperatūroje.

Šiuos skirtumus lemia tiriamųjų medžiagų savybių skirtumai. HOPG pasižymi idealia kristaline struktūra ir jo tankis yra didesnis nei RBMK-1500 reaktoriuose naudojamo grafito. RBMK-1500 reaktoriaus grafito struktūriniai netolygumai ir didelis porėtumas nulemia didelį bandinių paviršiaus šiurkštumą, o HOPG grafito paviršius yra lygus dėl tvarkingai išsidėsčiusių grafeno sluoksnių. Dėl šių ypatumų stebimi jonų pasiskirstymo skirtumai tirtų bandinių matricose.

5.10 $^{14}\text{N}^+$ jonų implantacija – apibendrinimas

HOPG bei RBMK-1500 reaktoriuje naudojamo grafito bandiniai implantuoti 180 keV $^{14}\text{N}^+$ jonais, $1,0 \times 10^{16}$ jonų/cm² ir $2,5 \times 10^{16}$ jonų/cm² jonų įtekiu. $^{14}\text{N}^+$ jonų implantacijos sąlygos parinktos atsižvelgiant į vidutinę grafito struktūros defektacijos spartą RBMK-1500 reaktoriuje, kuri lygi 0,51 DPA/pilnos galios metų ekvivalentui.

- Eksperimentiškai SIMS metodu gauti azoto profiliai gerai atitinka gautuosius teorinio modeliavimo būdu.
- Maždaug 10 % azoto koncentracijos smailės poslinkis link paviršiaus stebimas tiek HOPG, tiek RBMK-1500 reaktoriaus grafito bandinių, implantuotų 500°C temperatūroje, atveju.
- Remiantis Ramano spektrais galima teigti, kad dinaminis pažeidų atkaitinimas implantacijos metu yra efektyvesnis lyginant su atkaitinimu po implantacijos. Taškiniai defektai, sukurti implantacijos metu, gali būti nesudėtingai pašalinti dėl temperatūrinio poveikio. Tokiu būdu išvengiama stiprios amorfizacijos bei kompleksinių defektų formavimosi. RBMK-1500

reaktoriaus grafito bandinių, implantuotų $1,0 \times 10^{16} \text{ }^{14}\text{N}^+/\text{cm}^2$ 500°C temperatūroje, Ramano spektrai panašūs į gautuosius matuojant reaktoriuje apšvitinto grafito bandinius.

- RBMK-1500 reaktoriaus darbinė temperatūra ($\sim 350\text{-}550^\circ\text{C}$) yra pakankamai aukšta tam, kad vyktų defektų dinaminis atkaitinimas neutronų sąveikos su grafito kristaline gardele metu. Dėl to neutronų apšvita nesukelia žymios reaktoriaus grafito amorfizacijos ir taip išsaugomos grafito funkcinės savybės.
- Vykstant dinaminiam grafito struktūros atkaitinimui veikiančiame RBMK-1500 reaktoriuje, grafito matricoje sudaromos sąlygos ^{14}C integracijai ir stabilizacijai sp^2 ir sp^3 struktūrose.

IŠVADOS

1. Pirmą kartą įvertintos radiologiniu požiūriu svarbiausių priemaišų (N, Cl, Mn, Fe, Co, Zn, Sr, Nb, Cs, Ba, Eu, Th, U) koncentracijų ribos bei jų pasiskirtymas RBMK-1500 reaktoriaus grafito konstrukcijose leido optimizuoti apšvitinto grafito atliekų charakterizavimą. Teoriškai ir eksperimentiškai įvertinta skirtingų ^{14}C susidarymo veiksnių įtaka bendram ^{14}C aktyvumui apšvitintame RBMK-1500 reaktoriaus grafite.
2. Pasiūlytas ir pritaikytas greitas ir efektyvus metodas ^{14}C savitajam aktyvumui apšvitintame RBMK-1500 reaktoriaus grafite nustatyti – deginant bandinius ir matuojant ^{14}C CO_2 dujų sraute. Metodas pritaikomas mažų bandinių (10 μg) matavimui, o matavimų neapibrėžtis 10-20 % yra pakankama radioaktyviųjų atliekų charakterizavimui.
3. Optimizuoti ir pritaikyti jonų implantacijos bei struktūrinės analizės metodai leido įvertinanti struktūrinių pokyčių įtaką ^{14}C stabilumui grafito matricoje:
 - RBMK-1500 reaktoriaus darbinėje temperatūroje (~350-550 $^{\circ}\text{C}$) vienu metu vyksta defektacijos ir rekristalizacijos procesai, todėl išvengiama grafito struktūros pilnos amorfizacijos bei funkcinių savybių praradimo.
 - azotas mobilesnis porėtoje RBMK-1500 reaktoriaus grafito struktūroje lyginant su kristaline (HOPG), tačiau kai įvyksta $^{14}\text{N}(n, p)^{14}\text{C}$ reakcija ir ^{14}N virsta ^{14}C , reaktoriaus darbinėje temperatūroje sudaromos sąlygos ^{14}C integracijai į grafito matricą.
4. Atlikta ^{14}C aktyvumo pasiskirtymo bei RBMK-1500 reaktoriaus grafito struktūros kompleksinė analizė rodo, kad grafito matrica yra labai efektyvus ^{14}C sklaidos barjeras, o tai yra vienas iš lemiančių veiksnių vertinant apšvitinto grafito atliekų tvarkymo strategiją.

SUMMARY

Introduction

Graphite is widely used as a moderator, reflector, and fuel matrix in various types of gas- and water-cooled nuclear reactors and is also designed to be used in generation IV reactors. Over 250,000 tons of irradiated graphite from nuclear reactors is temporarily stored in interim storage facilities at nuclear power plants worldwide, and each country individually decides how to handle this waste. Ignalina Nuclear Power Plant (INPP) in Lithuania is under decommissioning for more than ten years: Unit 1 was shut down at the end of 2004, while Unit 2 at the end of 2009. INPP consists of two units of RBMK-1500 (Russian: РБМК, Реактор Большой Мощности Канальный (High Power Channel-type Reactor)) water-cooled graphite-moderated channel-type power reactors. There are two types of graphite in RBMK-1500 nuclear reactor. Graphite stack is assembled from various graphite blocks, which are made from GR-280 grade graphite. The graphite stack serves as a neutron moderator and reflector and provides structural integrity as well as relatively large heat capacity in case a temporary cooling malfunction occurs [27]. The graphite rings from technological channels are made from GRP-2-125 grade graphite. During reactor operation process these rings provide heat transfer from the graphite stack to the coolant which flows over the channel. Moreover, these rings serve as compensators in case the channels and graphite blocks change in dimensions due to the heat and radiation [87]. The total mass of graphite in the RBMK-1500 reactor core is about 3800 tones.

Graphite as a major structural component material of the RBMK-1500 nuclear reactor core is subjected to high levels of radiation, which affects both physical and chemical properties of the material. Under reactor operational conditions high energy neutrons collide with carbon atoms in the graphite matrix. The kinetic energy is transferred to the target atoms and this results in creation of vacancies and interstitials also known as Frenkel pairs. The primary knock-on atoms (PKA) are able to displace other atoms from their initial lattice sites creating the displacement cascades. They also can move in the graphite matrix between layers losing their energy without displacing atoms and finally aggregate in the form of defect clusters. Since the nuclear reactor operates under high temperature conditions the dynamical mechanisms of the defect creation and recombination are accelerated by the thermal effects. In order to understand molecular

mechanisms of radiation damage in the nuclear graphite structure the molecular dynamics (MD) simulations are usually used. However, binary collision approximation (BCA) approach is more time efficient if the general understanding of the primary displacement damage process under certain irradiation conditions is required. To quantify the primary displacement damage DPA (displacement per atom) units are used. DPA refers to the average number of times an atom is displaced from its original lattice site. Evaluation of the primary displacement damage in the neutron irradiated RBMK-1500 graphite was performed recently [10].

Intensive neutron flux in the nuclear reactor core leads not only to the structural changes in the graphite matrix but also to accumulation of radionuclides which are produced due to the activation process. ^{14}C is one of the limiting radionuclides in case of disposal of irradiated graphite waste from the nuclear reactor. There are three reactions involved in ^{14}C production in the graphite matrix under reactor operational conditions: $^{14}\text{N}(n,p)^{14}\text{C}$, $^{13}\text{C}(n,\gamma)^{14}\text{C}$ or $^{17}\text{O}(n,\alpha)^{14}\text{C}$. However, the impact of each mechanism strongly depends on the both isotopic abundance and neutron capture cross section of the precursor. The ^{14}C production from ^{17}O is not significant due to the low both isotopic abundance as well as neutron capture cross section (0.24 barn). The neutron capture cross section of ^{13}C is also very low (0.0014 barn). However, ^{13}C is a stable minor isotope of carbon with isotopic abundance of 1.07%, so it is naturally present and homogeneously distributed in the graphite matrix. ^{14}N is found in graphite matrix in the form of impurity, where it is non-homogeneously distributed during manufacturing process and/or randomly absorbed from the atmosphere on the surface of pores located near the surface. Furthermore, the graphite stack is filled with a circulating helium-nitrogen mixture at an excess pressure of 0.49 – 1.96 kPa during operation time of the RBMK-1500 reactor [27]. This may serve as an additional source of ^{14}N for ^{14}C production, as its neutron capture cross section is 1.83 barn. The ^{14}C specific activity in the irradiated RBMK-1500 reactor graphite is about 10^5 Bq/g in the reactor core, while up to one order of magnitude lower in the graphite reflectors [55,56]. The presence of other impurities leads to production of different radionuclides including long-lived ones, so they are also investigated [88].

The understanding of structural evolution of graphite matrix under irradiation conditions is crucial when ensuring the safety of existing nuclear power plants as well as predicting lifetime of newly designed nuclear reactors. Furthermore, the evaluation of both structural and radiological properties of irradiated graphite is very important when the working lifetime

of the nuclear reactor is ended and decommissioning process is initiated. Based on this knowledge, the behaviour of irradiated graphite as radioactive waste may be revealed and the best way of treatment and/or disposal may be proposed.

Aim and tasks

The aim of this work is to evaluate the distribution of ^{14}C activity in the irradiated RBMK-1500 reactor graphite in terms of both structural and radiological evolution of RBMK-1500 reactor graphite matrix under reactor irradiation conditions.

Tasks:

1. To identify the impurity concentration in the different types of the RBMK-1500 reactor graphite (stack (GR-280), bushings/sleeves (GRP-2-125)) as well as provide radiological characterization of irradiated RBMK-1500 reactor graphite; to evaluate the impact of the different factors to the total activity of ^{14}C in the irradiated RBMK-1500 reactor graphite both theoretically and experimentally.
2. To implement and apply the rapid analysis method for the experimental determination of specific ^{14}C activity in the irradiated RBMK-1500 reactor graphite samples.
3. In order to evaluate the impact of the structural dynamics of the graphite matrix on the ^{14}C stability, to optimize and apply the ion implantation and the structural analysis methods, based on the RBMK-1500 reactor irradiation conditions.
4. Based on the complex analysis of the ^{14}C activity distribution in the RBMK-1500 reactor graphite matrix to provide with insights on the possibility to optimize the strategy of the irradiated graphite waste management.

Novelty

In this work, the concentrations of the several impurities in different types of the RBMK-1500 reactor graphite (stack (GR-280), bushing and sleeve (GRP-2-125)) were determined for the first time. Moreover, the rapid analysis method for the experimental determination of ^{14}C activity in irradiated graphite samples is proposed and applied. The new data about structural properties of the RBMK-1500 graphite are presented and complex

analysis of the ^{14}C activity distribution in the irradiated RBMK-1500 graphite is provided.

Structural and radiological characterization of the irradiated RBMK-1500 nuclear graphite is important not only in Lithuania, but also for the global progress in material science and nuclear engineering. The data obtained here provide with insights about structural evolution of the graphite matrix under neutron irradiation conditions in the nuclear reactor. Thus, this work is also important for the optimization of the irradiated graphite waste pretreatment and disposal strategy not only in case of INPP decommissioning, but also for the countries, where RBMK type reactors have been operating.

Statements

1. For the first time identified impurity concentrations in the different types of the RBMK-1500 reactor graphite (stack (GR-280), bushing and sleeve (GRP-2-125)) allowed to optimize the characterization of the irradiated graphite waste; up to $\sim 60\%$ of the total ^{14}C activity in the irradiated RBMK-1500 reactor graphite originates from ^{14}N .
2. For the experimental determination of ^{14}C activity in irradiated graphite samples the rapid analysis method is implemented and applied: ^{14}C activity is determined in CO_2 gas flow by using β detection system. Samples as small as $10\ \mu\text{g}$ can be quickly measured without weighing procedure before measurement. In case of the sample activity less than $20\ \text{Bq}$ the total analysis time is about $10\ \text{min}$.
3. Operational temperature of nuclear reactor ($\sim 350\text{-}550\ \text{°C}$) is high enough to ensure that both defect creation and structural reordering process occur at the same time. Due to this, the full amorphization of the crystal matrix is avoided and the functional properties of graphite are not lost; ^{14}C tends to be incorporated in the graphite matrix.
4. The graphite matrix is very effective barrier, which stabilizes ^{14}C and prevents its release; this is very important factor when choosing the management strategy of the irradiated graphite waste.

Materials and Methods

1.1. Determination of concentration of impurities

The samples of the stack, sleeve and bushing of virgin RBMK-1500 graphite were used for determination of impurities in different graphite constructions. The use of non-destructive INAA and PGAA methods is extremely important as total volume of graphite sample is examined obtaining information if the impurities are more or less homogeneously distributed in the graphite matrix, especially this is important for U and Th impurities for 3D reactor model validation. The sensitivity analysis of different methods (INAA, PGAA, ICP-MS) by estimating some nuclides groups have been discussed. Also inter-comparison of all measured results obtained by different methods allows validation of less sensitive but more affordable method such as ICP-MS (higher uncertainties, but does not require nuclear installation time for analysis). Identification of the impurity concentration limits in the dedicated graphite has been performed for some key nuclides which can be detected by nuclear spectrometry in the spent graphite.

The experimental investigation of impurities in INPP graphite sleeve samples using neutron activation analysis (irradiation at ORPHEE ($\Phi_{th} = (1.2 - 2.5) \cdot 10^{13} \text{n/cm}^2 \cdot \text{s}$) and OSIRIS ($\Phi_{fast} = 2 \cdot 10^{13} \text{n/cm}^2 \cdot \text{s}$)) and Glow Discharge Mass Spectrometry (GDMS) was performed previously in collaboration with CEA (France) (Ancius et.al 2005) [4] as well as at CPST (Lithuania) using high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) technique (Puzas et al., 2010) [35]. However, by applying these methods not all important impurity elements B, Li, N, S, Nb, Pb can be quantified. Higher uncertainties of ICP-MS can be related to the complicated graphite chemical preparation procedure (graphite disarrangement with ultra pure acid, ultra clean dishes etc.). Moreover, only sleeve samples of virgin RBMK-1500 graphite have been investigated in these studies. The study presented here is important for development of characterisation and management technologies of irradiated graphite and especially for RBMK-type reactors.

1.2. ^{14}C activity determination

To determine ^{14}C activity in the irradiated graphite samples experimentally, the rapid analysis method was proposed and applied [56]. Prior to the analysis, the graphite samples were weighted by using a XP105

(Mettler-Toledo, Switzerland) dual range balance. The obtained results are referred as sample mass by weighing (see Table 5). Then these graphite samples were packed in the 8×5 mm pressed tin capsules (*Elemental Microanalysis, UK*) and mixed with magnesium perchlorate (*SÄNTIS Analytical, Switzerland*) as the oxidizing material to enhance the combustion process. Graphite samples were combusted using an elemental analyzer Thermo Flash EA 1112 (*Thermo Fisher, USA*). After the combustion event the CO₂ amount was estimated by using the thermal conductivity detector (TCD). The obtained results are referred as sample mass by CO₂ amount or sample mass by combustion. After TCD the CO₂ gas passed through the custom made tubing system to the β particle registration system and finally to the two CO₂ gas catchers filled with 3M NaOH solution designed to capture ¹⁴C.

¹⁴C activity determination was carried out based on the β -particle registration in CO₂ gas flow by using semiconductor silicon planar Passivated Implanted Planar Silicon (PIPS) (*Canberra, USA*) detectors. The β -particle registration system was incorporated between the sample combustion system and alkaline CO₂ gas catchers. During sample combustion process the CO₂ gas from elemental analyzer system passed through the β -particle detection chamber where two PIPS detectors were located. Pulses from each of the detectors were amplified by using an Ortec 142 (*Ortec, USA*) preamplifier and registered with a DSA1000 (*Canberra, USA*) system. The estimated efficiency of the semiconductor detector system is about 15 %, and is in an acceptable range (10-20 %) for radioactive waste characterization purposes. The detector efficiency could not be improved as it is determined by the detector geometry (less than the ideal 2π geometry), but the net counts of ¹⁴C could be measured during longer period of time. In such case if effective background discrimination is applied the limit of detection can be lowered by 2.

As the cross-check of the ¹⁴C activity determination by semiconductor β -particle detection system, the liquid scintillation counting (LSC) was applied. By using this method the ¹⁴C activity in alkaline 3M NaOH solution catchers was examined. The 4 ml of exposed solution was mixed with 16 ml of liquid scintillation cocktail Opti-Phase HiSafe 3 (*PerkinElmer, USA*) and subsequently measured with a liquid scintillation counter Quantulus-1220 (*PerkinElmer, USA*). Based on the obtained LSC spectrum the ¹⁴C activity in the combusted graphite sample was obtained.

Based on the sample mass obtained independently by both weighing and combustion methods and β activity of the sample registered by semiconductor detector as well as LSC method, the specific activity of ¹⁴C in

the irradiated graphite samples was evaluated. The detailed description of the rapid analysis method for the determination of ^{14}C specific activity in irradiated graphite was published previously [56].

1.3. Modelling of neutron flux and ^{14}C activity in the RBMK-1500 graphite

In order to assess the real irradiation parameters of the examined RBMK-1500 graphite, the method based on coupling of stable isotope ratio mass spectrometry and MCNP6 modelling is used. Stable carbon isotope ratio ($\delta^{13}\text{C}$) measurements in irradiated graphite were described previously as experimental method to evaluate the total neutron flux [55,57]. MCNP6 modelling of the activation of graphite samples in RBMK-1500 neutron flux is performed taking into account the axial and radial power distribution as described above.

In the reactor operational conditions the $^{12}\text{C}(n,\gamma)^{13}\text{C}$ reaction occurs 3.7 times faster than $^{13}\text{C}(n,\gamma)^{14}\text{C}$ reaction. This leads to the enhanced accumulation of ^{13}C compared to ^{14}C in irradiated graphite matrix for the certain period of time (21 year of INPP Unit 1 operation). Thus, according to the calculated $\delta^{13}\text{C}$ value it is possible to obtain the real neutron flux to which graphite sample was exposed.

1.4. γ -ray spectrometry

In order to determine the presence of γ -ray emitters as well as their activity in the sample, the γ -spectrometric analysis was carried out. Graphite samples were measured using a γ -ray spectrometer equipped with a HPGe well-type detector with a crystal volume of 170 cm^3 and an energy resolution of 2.05 keV at a full-width at the half peak maximum (FWHM) of 1332.5 keV.

1.5. Raman spectroscopy

The graphite samples were characterized by Raman spectroscopy at ambient conditions using a Renishaw inVia spectrometer. The samples were placed under a Leica microscope with the $50\times$ objective lens and 0.75 numerical aperture (NA). Samples were excited with 532 nm continuous wave laser radiation. The 1800 grooves/mm grating was used. Laser power at the sample was restricted to 0.3 mW to avoid the heating effect. Spectra were acquired from 3–5 areas of each sample, while each individual

spectrum was collected over 100 s. All spectra were registered in the Raman shift range from 1000 to 3000 cm^{-1} . Before and after the measurements, a silicon sample spectrum was acquired and a 520.7 cm^{-1} peak was used for the wavenumber axis calibration.

1.7. Ion beam interaction simulations

Implantation induced primary displacement damage profiles and implanted ions profiles were evaluated using GEANT4 10.6 [67] and SRIM-2013 (The Stopping and Range of Ions in Matter) [66] codes. Both codes evaluate the ion interaction with materials based on binary collision approximation (BCA) approach. In SRIM environment, the Kinchin-Pease method was used for evaluations of both the implanted ion profile and the primary displacement damage profile. The implanted ion profile does not depend much on whether the Full-Cascades option or the Kinchin-Pease method was chosen. However, the primary displacement damage depends on the approach.

In GEANT4 environment, the simulation process was made by writing custom user's physics list. For simulation of ion interaction with material, the *G4IonIonisation* class with step function parameters 0.1, 0.02 mm, and single scattering class *G4CoulombScattering* with *G4IonCoulombScatteringModel* model were used with recoil threshold energy set to 28 eV. *G4NuclearStopping* class was not included in the simulation setup as it simulates nuclear stopping from multiple scattering, while our setup consists of single scattering events. The primary displacement damage is evaluated from obtaining non ionizing energy deposit at each step of the particle and summing up for all steps.

1.8. Ion implantation experiments

At first, RBMK-1500 reactor graphite samples were implanted with $^{12}\text{C}^+$ ions and later thermal treatment was applied. 700 keV $^{12}\text{C}^+$ ions were implanted by using the tandem ion accelerator Tandetron 4110A (*General Ionex Corporation, USA*). The implantations at the fluence of 1.2×10^{15} , 3.5×10^{15} , 7.2×10^{15} , and 1.2×10^{16} ions/ cm^2 were performed. In order to have the intact reference sample before the implantation procedure one half of each sample was covered with the Al foil to prevent the ion interaction with the surface, while the uncovered part was exposed to the ion beam irradiation. The ion implantations were performed at room temperature.

After implantation, the thermal treatment of the graphite samples at 400, 600 and 800 °C temperature for 5h was carried out.

In another part of study HOPG and RBMK-1500 reactor graphite samples were implanted with $^{14}\text{N}^+$ ions. Graphite samples were cut out from a raw graphite stack column of the RBMK-1500 reactor obtained from the Ignalina nuclear power plant (Ignalina NPP). The samples in dimensions around $10\times 10\times 5$ mm were prepared for ion implantation experiments. HOPG was obtained from SPI Supplies (West Chester, US) through Neyco SA (Paris, France) in form of 1mm thick 10×10 mm² plates. No additional surface treatment was applied before the ion implantation procedure. A batch of samples (1 sample of RBMK nuclear grade graphite and 1 sample of HOPG) was implanted with $^{14}\text{N}^+$ ions at the energy of 180 keV and a fluence of 1.0×10^{16} ions/cm², while another batch at a fluence of 2.5×10^{16} ions/cm². The implantation procedure was carried out under vacuum (7×10^{-7} mbar) at the RT as well as temperature of 500°C at the Pprime Institute, CNRS-Poitiers university, France.

1.9. SIMS measurements and depth profile estimation

In order to study the distribution profiles of the implanted $^{14}\text{N}^+$ ions SIMS experiments were carried out. Measurements were performed by using ION ToF-SIMS V equipment at the laboratory Science et Surface, Ecully, France. The focused primary beam was rastered over an area of 100×100 mm² on the sample surface. Secondary ions were collected from a smaller region (20×20 mm²) located at the centre of the sputtered area to minimize crater-edge effects. For each $^{14}\text{N}^+$ profile, the depth scale was determined by measuring the crater depth by optical interferometry with a Neox 3D interferometer of Sensofar. The experiments were carried out at the Laboratoire de Mécanique des Contacts et des Structures (LaMCoS) at the Institut National des Sciences Appliquées (INSA), Lyon, France.

Results

1.1. Determination of concentration of impurities

15 graphite samples from different RBMK-1500 graphite construction parts, namely stack, sleeve and bushings were analyzed using INAA, PGAA and ICP-MS methods and compared with previously measured (Ancius et. al 2005) [4] and (Puzas et al., 2010) [35]. The impurities of RBMK-1500 graphite stack and bushing samples were analyzed for the first time. All the results from INAA, PGAA, ICP-MS and GDMS measurements are summarised in Fig 1. The actual measurements were compared with the minimal and maximal limits of impurity concentrations used in the modelling (Narkūnas et al., 2016).

Limits for RBMK-1500 reactor graphite impurities have been determined:

- The lower concentrations for Na, K, Sc, V, Cr, Mn, Sb, Cs, Sm, Eu and Ho but higher concentrations for Al, Si, S, Fe, Br, Mo, Ba, Eu, Gd, and U were obtained from INAA, PGAA and ICP-MS analysis comparing with other measurements (Ancius et. al 2005) [4] and (Puzas et al., 2010) [35].
- Concerning the actual measurements comparison with the current upper limits (Narkūnas et al., 2016), the measured values for Al, Cl, Fe, Ni, Zn, Mo and Ba. Gd impurities have been determined for the first time. The upper limit can be reduced for Mg, Mn, Cd, Sb, Cu, Cs, Eu, Th and U, as significantly lower values have been obtained in all measured samples.
- The obtained data on weighted averaged impurities in the different graphite constructions could be used as input data for modelling of optimised – less conservative approach of RBMK-1500 graphite activation.
- The obtained data on maximal impurity concentration of some nuclides having high contribution to the graphite activation modelling have to be used for conservative approach of RBMK-1500 graphite radiological characterization and need to be checked for some prominent nuclides, which have been detected by nuclear spectrometry in the irradiated graphite.
- The impurities of RBMK-1500 graphite stack and bushing samples were analysed for the first time. From the INAA and PGAA analysis it was observed, that stack is “cleaner” comparing with graphite sleeve and bushing material.

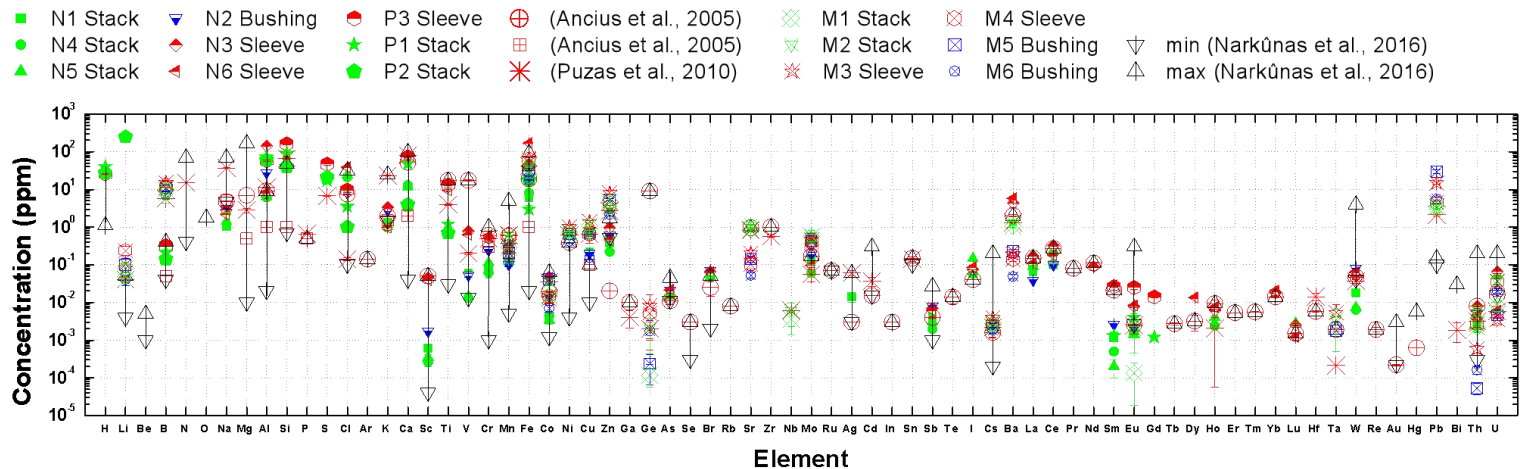


Fig 1 Comparison of INAA (indicated as N1-N6 samples), PGAA (P1-P3), ICP-MS (M1-M6) and previous INAA&GDMS (2005) (N and G samples), ICP-MS (2010) (M1-M6 samples) measurements results of impurities in virgin RBMK-1500 graphite samples from stack (in green colour), sleeve (in red colour) and bushing (in blue colour) constructions. The minimal and maximal concentrations taken from (Narkūnas et al., 2016) are indicated by black open-triangles.

1.2. ^{14}C activity determination

For the experimental determination of ^{14}C activity in irradiated graphite samples the rapid analysis method was proposed and applied as described previously [56]. The rapid analysis method is based on graphite sample combustion and total CO_2 mass evaluation using a commercial elemental analyzer and subsequent ^{14}C specific activity determination using a semiconductor detectors system. Samples as small as $1\ \mu\text{g}$ can be measured, which makes this method especially favourable for small samples, whose activities could be measured either with a liquid scintillator or with a semiconductor system, depending on the target. The method using semiconductor detectors was cross-checked using LSC measurements and gas catchers (3 M NaOH) to evaluate the accuracy of the measurements for very small mass samples with low ^{14}C activity.

Based on the sum of the β -pulses accounted during all combustion cycles the total sample activity is evaluated. In the case of LSC measurements, the gas catchers are not changed until the combustion of the sample is complete. It means that the total amount of the CO_2 from the whole graphite sample is collected in the alkaline solution to represent the total activity of the given sample.

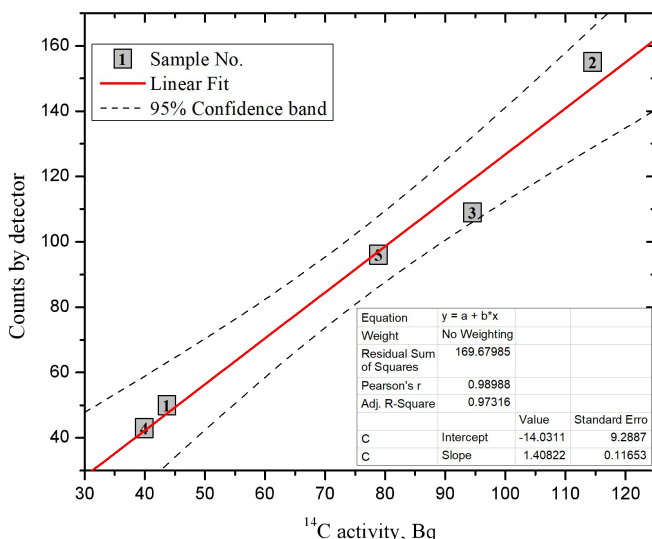


Fig. 2. The correlation of ^{14}C activity in graphite samples obtained independently by LSC as well as by β detector. The Adj. R-Square value of the linear approximation is 0.97.

The comparison of the data obtained by both semiconductor detector and LSC method is presented in Fig 2. It is observed that data from these two independent methods exhibit a linear dependence with a correlation coefficient of ~ 0.99 , while all values fall in the 95% confidence band.

In brief, the graphite samples were combusted to CO_2 , the evolved CO_2 gas passed to the elemental analyzer for the determination of C amount. After that, the CO_2 gas passed to the β -detection system where ^{14}C content was determined. Based on the detected CO_2 amount the total mass of carbon in the sample was determined. Experimentally determined mass of graphite samples as well as ^{14}C activity is presented in Table 1.

Table 1. Experimentally determined mass of graphite samples as well as ^{14}C activity.

Sample No.	Sample mass, μg		^{14}C activity, Bq	^{14}C activity, Bq/g
	By weighing	By CO_2 amount		
<i>No.1b</i>	190	186	43.7 ± 2.5	$(2.30 \pm 0.13) \times 10^5$
<i>No.2b</i>	422	400	114.5 ± 6.5	$(2.71 \pm 0.16) \times 10^5$
<i>No.3b</i>	380	373	94.5 ± 5.5	$(2.49 \pm 0.14) \times 10^5$
<i>No.4b</i>	204	210	39.9 ± 2.3	$(1.96 \pm 0.11) \times 10^5$
<i>No.5b</i>	414	388	78.9 ± 4.6	$(1.91 \pm 0.11) \times 10^5$

The experimentally measured ^{14}C activity in the graphite samples is by ~ 1.5 times higher compared to modelling in the graphite stack. This could be due to the higher production of ^{14}C from ^{14}N in the RBMK-1500 reactor. ^{14}N impurity concentration of 15 ± 4 ppm was used for modelling in graphite activation based on previous RBMK-1500 reactor graphite activation measurements [55]. However, the ^{14}N impurity concentration of 25–35 ppm corresponds to measured activities of samples of RBMK-1500 graphite.

1.3. Modelling of neutron flux and ^{14}C activity in the RBMK-1500 graphite

Both the $\delta^{13}\text{C}$ experimental values and the neutron flux recalculated according to $\delta^{13}\text{C}$ experimental values are presented in Table 3. The neutron flux calculated at the different sample positions by using 3D MCNP6 model was adjusted to real axial/radial power and corresponding theoretic $\delta^{13}\text{C}$ values are also reported in Table 2.

Table 2. Experimentally determined as well as modelled $\delta^{13}\text{C}$ and corresponding neutron fluxes in the graphite samples.

<i>Sample No.</i>	<i>No.1a</i>	<i>No.2a</i>	<i>No.3a</i>	<i>No.4a</i>	<i>No.5a</i>	<i>Raw</i>
Exp. $\delta^{13}\text{C}$	-24.5	-24.4	-25.6	-20.0	-24.1	-30.7
Flux (recalculated according to $\delta^{13}\text{C}$), n/cm ² s	8.9×10^{13}	9.1×10^{13}	7.3×10^{13}	1.5×10^{14}	9.5×10^{13}	
Flux (model adjusted to real axial/radial power), n/cm ² s	9.6×10^{13}	9.4×10^{13}	6.2×10^{13}	1.0×10^{14}	1.0×10^{14}	
Model $\delta^{13}\text{C}$	-24.1	-24.2	-26.4	-23.5	-23.5	

By using the full scale MCNP6 3D model of RBMK-1500 core the realistic neutron flux at each irradiated graphite sample position of RBMK-1500 reactor core was obtained. The modelling results of ^{14}C activity and neutron flux in the RBMK-1500 graphite constructions are given in Table 3.

Table 3. The results of modelling of neutron flux and ^{14}C activity in the RBMK-1500 reactor graphite constructions for average power of 2152MW (for 2018-01-01 date).

<i>Graphite construction</i>	<i>Flux, n/cm²*s</i>	<i>¹⁴C A, Bq/g</i>
Graphite stack (plateau region)	1.0×10^{14}	1.44×10^5
Graphite stack top & bottom	1.4×10^{13}	3.24×10^4
Graphite sleeve	9.9×10^{13}	1.16×10^5
Periphery graphite stack	3.0×10^{13}	4.26×10^4
Periphery graphite stack top & bottom	4.1×10^{12}	9.67×10^3
Graphite reflector	9.7×10^{12}	2.38×10^4
Graphite reflector top& bottom	1.4×10^{12}	3.71×10^3
Graphite reflector with cooling channel	1.2×10^{12}	3.26×10^3
Graphite reflector with cooling top & bottom	1.8×10^{11}	5.07×10^2
Graphite CPS channel	9.0×10^{13}	1.60×10^5
Graphite CPS channel top& bottom	1.2×10^{13}	2.81×10^4

The flux in the periphery zone differs by 3 times and by order of magnitude in the side reflectors if compared to the plateau region. It can be noted that ^{14}C activity is directly proportional to the neutron fluence value and does not depend on other parameters if there is no additional ^{14}C production due to the inflow of the material (as for example ^{14}N in the cooling gas of the stack). According to the obtained results the production of ^{14}C from ^{14}N in the RBMK-1500 reactor is about ~60% when using the RBMK-1500 neutron spectrum and 15 ppm of ^{14}N .

1.4. Results of γ -ray spectrometry measurements

Radionuclides, which usually are found in the spent nuclear graphite, fall in different groups according to the origin (e.g. impurities, fission products, etc.) as well as distribution in graphite matrix. In order to evaluate the presence of γ -ray emitters in the irradiated RBMK-1500 graphite samples, the γ -spectrometric analysis was performed. Experimentally determined activity of γ -ray emitters in these samples is presented in Table 4.

Table 4. Experimentally determined activity of γ -ray emitters in graphite samples, Bq/g ($k = 1$), 2018-01-01. The samples noted as *No.1*, *No.2*, etc. refers to the initial samples used for the structural analysis, the samples used for stable carbon isotope ratio ($\delta^{13}\text{C}$) measurements are noted as *No.1a*, *No.2a*, etc., while ones used for ^{14}C analysis as *No.1b*, *No.2b*, etc.

Sample No.	Sample mass, g	Co-60 A, Bq/g	Ba-133 A, Bq/g	Cs-134 A, Bq/g	Cs-137 A, Bq/g	Eu-152 A, Bq/g	Eu-154 A, Bq/g	Eu-155 A, Bq/g
<i>No.1</i>	0.02245	12970 \pm 778	153 \pm 14	40 \pm 4	321 \pm 20	< 7.3	83 \pm 8	100 \pm 7
<i>No.1b</i>	0.00019	39500 \pm 3160	363 \pm 44		257 \pm 24		-	70 \pm 10
<i>No.1a</i>	0.000074	2100 \pm 168	165 \pm 21		145 \pm 18		-	-
<i>No.2</i>	0.02333	10830 \pm 650	< 3.0	10 \pm 2	96 \pm 7	< 6.7	< 2.4	< 4.4
<i>No.2b</i>	0.000422	4900 \pm 392	-		66 \pm 6		-	-
<i>No.2a</i>	0.0001	4560 \pm 365	-		73 \pm 10		-	-
<i>No.3</i>	0.0251	12540 \pm 752	75 \pm 7	35 \pm 4	1060 \pm 64	< 6.1	167 \pm 15	173 \pm 11
<i>No.3a</i>	0.000278	21700 \pm 1740	112 \pm 15		987 \pm 60		354 \pm 58	111 \pm 11
<i>No.3b</i>	0.00038	33500 \pm 2680	341 \pm 42		1370 \pm 83		517 \pm 58	393 \pm 25
<i>No.4</i>	0.01869	1351 \pm 82	< 1.5	< 2.5	66 \pm 4	< 3.1	< 1.4	< 2.5
<i>No.4a</i>	0.000152	4310 \pm 345	-		139 \pm 16		-	-
<i>No.4b</i>	0.000204	2100 \pm 168	-		70 \pm 7		-	-
<i>No.5</i>	0.02041	4010 \pm 241	13 \pm 2	17 \pm 2	91 \pm 6	< 4.5	78 \pm 7	80 \pm 5
<i>No.5b</i>	0.000414	4240 \pm 340	-		61 \pm 5		-	-
<i>No.5a</i>	0.000272	331 \pm 27	-		102 \pm 8		-	-

Distribution of γ -ray emitters is non-homogeneous in the irradiated RBMK-1500 reactor graphite matrix; the main γ -ray emitters are ^{60}Co and ^{137}Cs .

1.5. Raman spectroscopy

Raman spectroscopy is widely used to investigate the structural properties of carbonaceous materials. In order to observe the structural changes induced by neutron irradiation during the operational time of the nuclear reactor, both raw and irradiated RBMK-1500 reactor graphite samples were examined. The Raman spectra are compared in Fig. 3.

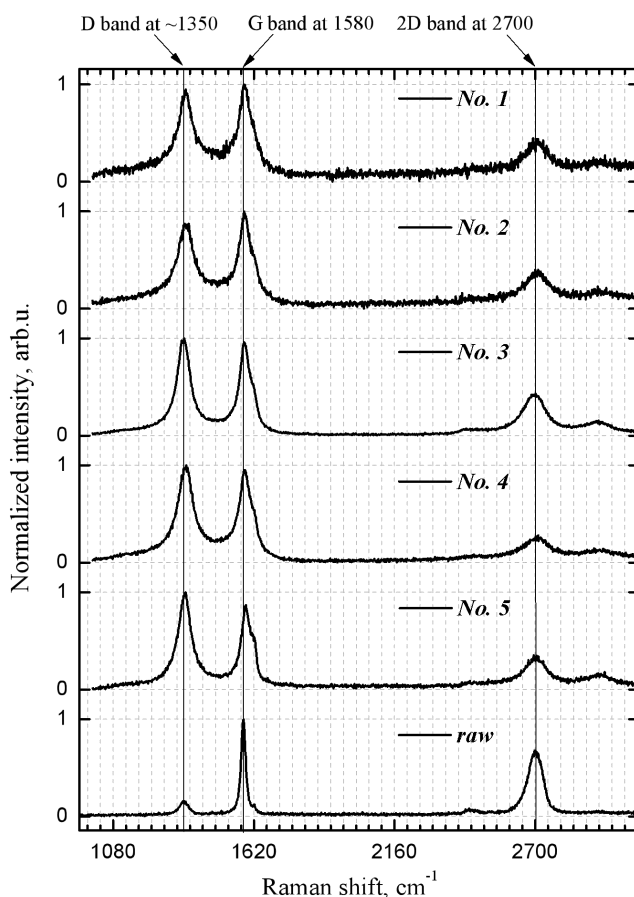


Fig. 3. The Raman spectra of graphite samples obtained from different locations of RBMK-1500 reactor. The excitation wavelength is 532 nm (0.3 mW).

The raw graphite sample with cleaved surface without any additional pre-treatment was measured prior to examination of the irradiated graphite samples. The Raman spectrum of the raw graphite sample shows the characteristic G band at around 1580 cm^{-1} as well as small defect induced D peak near 1350 cm^{-1} which appears due to natural non-uniformity of the cleaved surface of graphite sample. The shoulder at 1620 cm^{-1} is known as D' band and also appears due to the presence of defects. The second-order 2D band is clearly visible at around 2700 cm^{-1} . This band is an overtone of the D band, but, unlike the D band, activation of this mode does not require the presence of the defects [43].

The examination of the irradiated graphite samples shows a significant intensity increase of the defect-induced D band at around 1350 cm^{-1} relative to the symmetry-allowed G band which is found at 1580 cm^{-1} . The D and G bands remain clearly visible, but they become very wide. These changes occur due to the radiation induced formation of polycrystalline carbon consisting of small crystallites [62]. Recently, Raman spectroscopic analysis of irradiated Oldbury reactor core graphite was carried out by Payne et al [9]. In their research, a significant increase in the width of both the D and G peaks was also observed in the Raman spectra of irradiated graphite surface. In general, the profiles of Raman spectra of irradiated RBMK-1500 graphite samples are similar to those obtained in case of examination of the Oldbury reactor graphite samples by Payne et al. [9].

1.6. Structural analysis and thermal treatment after $^{12}\text{C}^+$ ion implantation

The Raman spectra of the raw RBMK nuclear grade graphite implanted with $^{12}\text{C}^+$ ions with the energy of 700 keV up to four ion fluences, i.e. 1.2×10^{15} , 3.5×10^{15} , 7.2×10^{15} , and 1.2×10^{16} ions/cm² are presented in Fig. 4. In order to observe any changes of the graphite surface due to ion implantation, raw RBMK nuclear grade graphite was measured prior to examination of the irradiated graphite samples. In the Raman spectrum of the raw graphite sample the characteristic G band at around 1580 cm^{-1} is clearly visible. The cleaved raw graphite surface is not quite uniform in structure, so there are some carbon bonds with different bond energies which determine the appearance of a D peak at around 1335 cm^{-1} . The D peak position depends on the excitation energy, so in the case of the 633 nm laser light excitation it appears at around 1335 cm^{-1} [46]. The shoulder at 1620 cm^{-1} known as D' band also indicates the presence of surface defect modes.

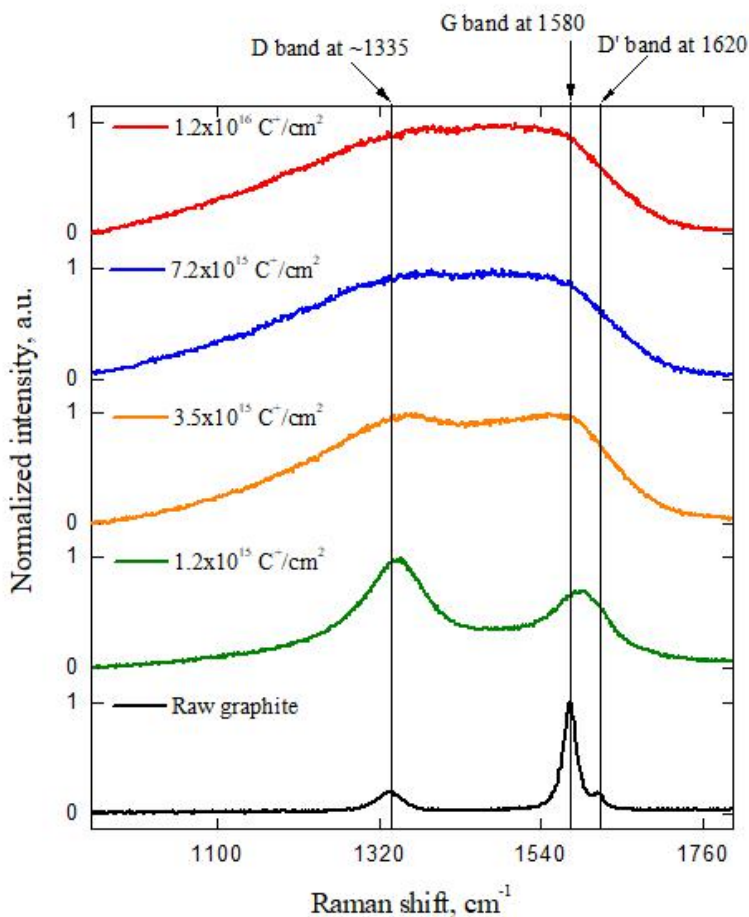


Fig. 4. Raman spectra of the raw RBMK nuclear grade graphite implanted with $^{12}\text{C}^+$ ions at the energy of 700 keV at various fluences. All spectra were normalized to 1 at their maximum intensity. All measurements were carried out by using excitation wavelength of 633 nm.

The samples were annealed at 400, 600 and 800 °C temperatures for 5h in order to investigate the effect of the thermal treatment on the evolution of the ion affected graphite structure. The annealing temperature was chosen according to RBMK-1500 reactor conditions, where the graphite moderator temperature is ~ 500 °C, while the maximum calculated designed graphite temperature is 750 °C [27]. Fig. 5 represents the Raman spectra after the thermal treatment of graphite samples implanted at the fluence of 3.5×10^{15} ions/cm².

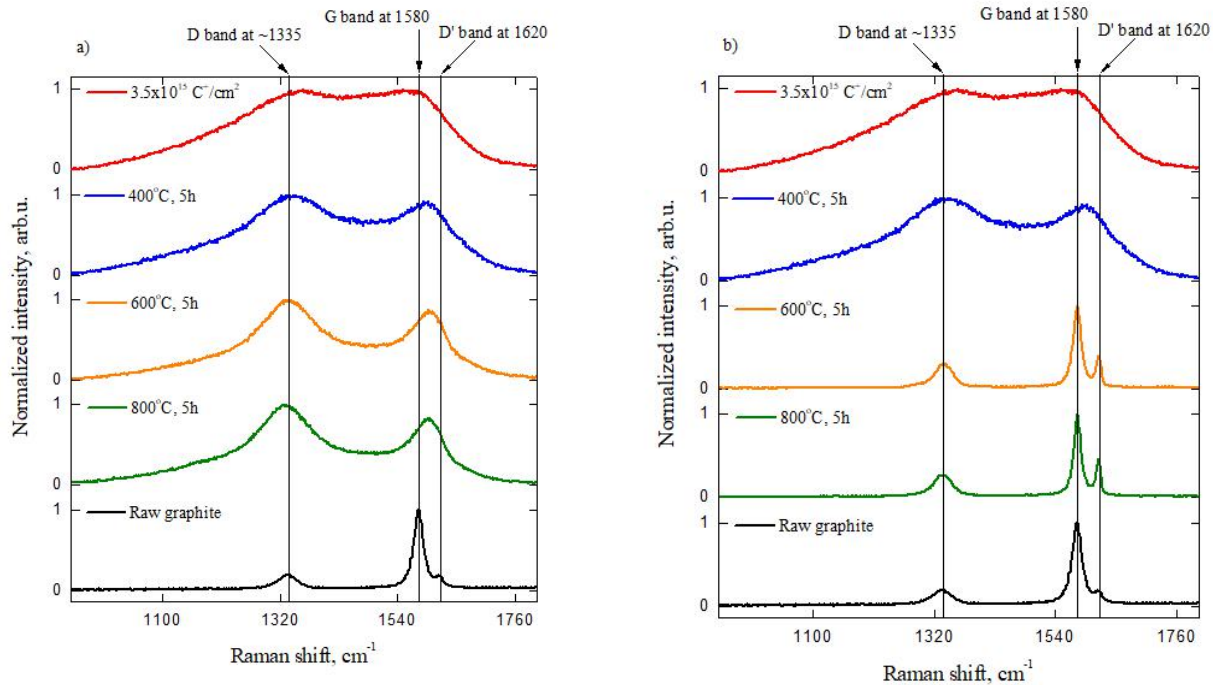


Fig. 5. Raman spectra of the raw graphite sample and samples implanted with 700 keV $^{12}\text{C}^+$ ions at the fluence of 3.5×10^{15} ions/cm 2 and subsequently annealed at various temperatures. The (a) and (b) figures represent spectra obtained in different locations of the same sample. All spectra were normalized to 1 at their maximum intensity. All measurements were carried out by using excitation wavelength of 633 nm.

With an increase in the annealing temperature the decrease in the D3 band intensity is observed. This indicates that the portion of an amorphous structure decreases. However, after annealing at temperature higher than 400 °C Raman spectra from various areas of the same sample are slightly different. Each sample was measured at least at three locations, while in the case of differences in the spectra profile the number of analyzed areas was doubled. Some of them indicate a high disorder level as well as the presence of the amorphous structure (see Fig. 5 (a)). This may occur due to the local morphological heterogeneities of the cleaved sample surface or randomly distributed defect clusters [74,75]. In general, ion implantation resulted in a strong disorder of the graphite samples surface, while the thermal treatment led to recrystallization at the fluencies of 7.2×10^{15} ions/cm² and lower.

1.7. Ion beam interaction simulations in case of $^{14}\text{N}^+$ ion implantation

The comparison of HOPG and RBMK nuclear grade graphite properties is shown in Table 5. Theoretical evaluation of the primary displacement damage in the neutron irradiated RBMK-1500 graphite is described in details elsewhere [10].

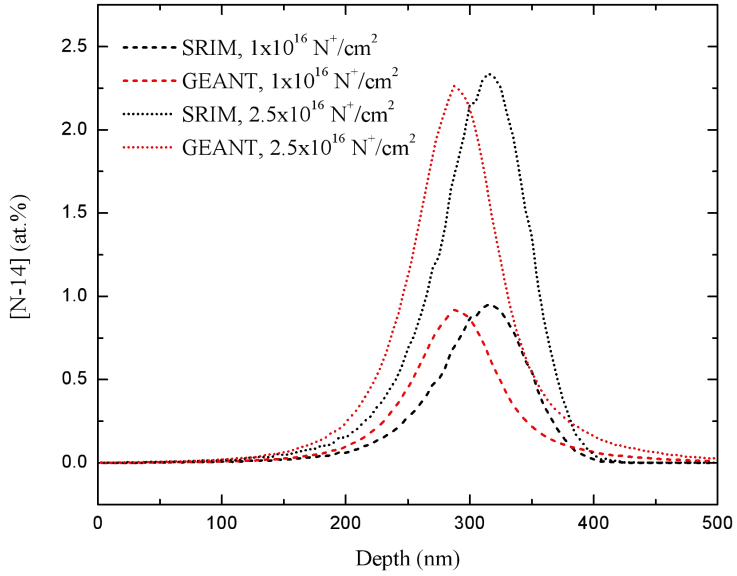
Table 5. Comparison of the theoretical implantation results for HOPG and RBMK nuclear grade graphite when implanted with $^{14}\text{N}^+$ ions at the energy of 180 keV and a fluences of 1.0×10^{16} ions/cm² and 2.5×10^{16} ions/cm².

Graphite	HOPG	RBMK
Density	2.25 g/cm ³	1.7 g/cm ³
Projected range of ions:		
SRIM	299 ± 45 nm	397 ± 60 nm
GEANT4	292 ± 58 nm	368 ± 60 nm
Maximum number of displacements (DPA)		
SRIM	1.56 (1×10^{16} ions/cm ²) 3.90 (2.5×10^{16} ions/cm ²)	1.44 (1×10^{16} ions/cm ²) 3.61 (2.5×10^{16} ions/cm ²)
GEANT4	1.68 (1×10^{16} ions/cm ²) 4.20 (2.5×10^{16} ions/cm ²)	1.72 (1×10^{16} ions/cm ²) 4.30 (2.5×10^{16} ions/cm ²)
Average number of defects on the surface (~50 nm) (DPA)		
SRIM	0.41 (1×10^{16} ions/cm ²) 1.01 (2.5×10^{16} ions/cm ²)	0.37 (1×10^{16} ions/cm ²) 0.92 (2.5×10^{16} ions/cm ²)
GEANT4	0.67 (1×10^{16} ions/cm ²) 1.68 (2.5×10^{16} ions/cm ²)	0.66 (1×10^{16} ions/cm ²) 1.66 (2.5×10^{16} ions/cm ²)
Average amount of defects in the nuclear reactor due to the neutron damage (DPA)	-	0.51

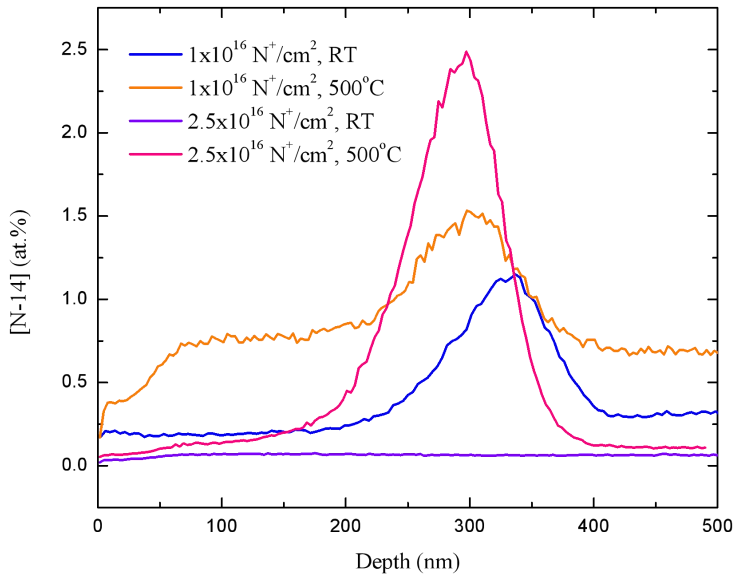
1.8. SIMS measurements and depth profile estimation

The distribution profiles of the implanted $^{14}\text{N}^+$ ions in both HOPG and RBMK nuclear grade graphite samples were analyzed by SIMS. The nitrogen distribution profiles in HOPG samples are shown in Fig. 6.

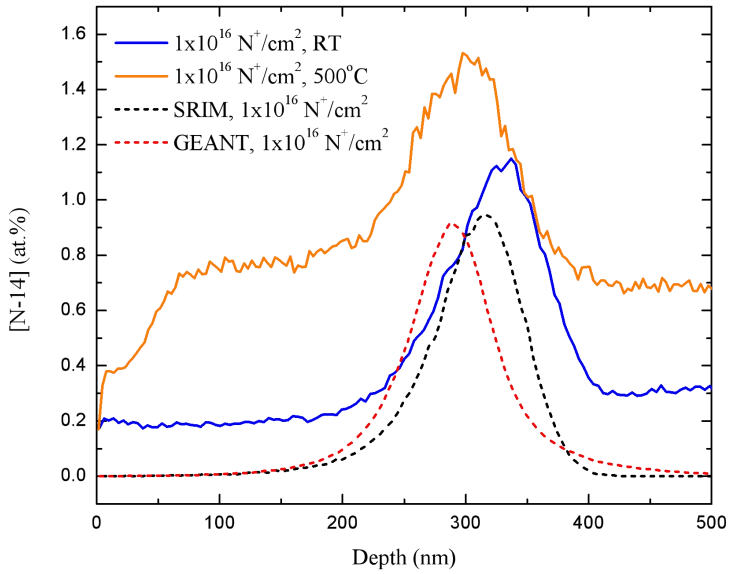
A



B



C



D

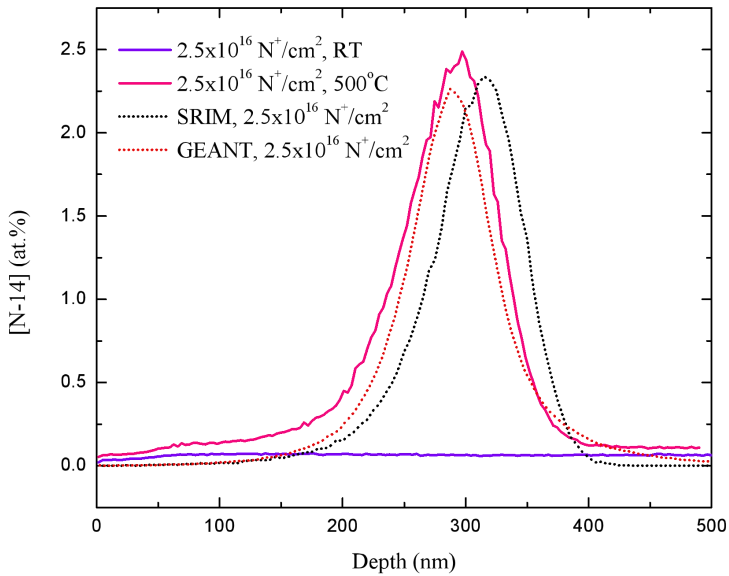
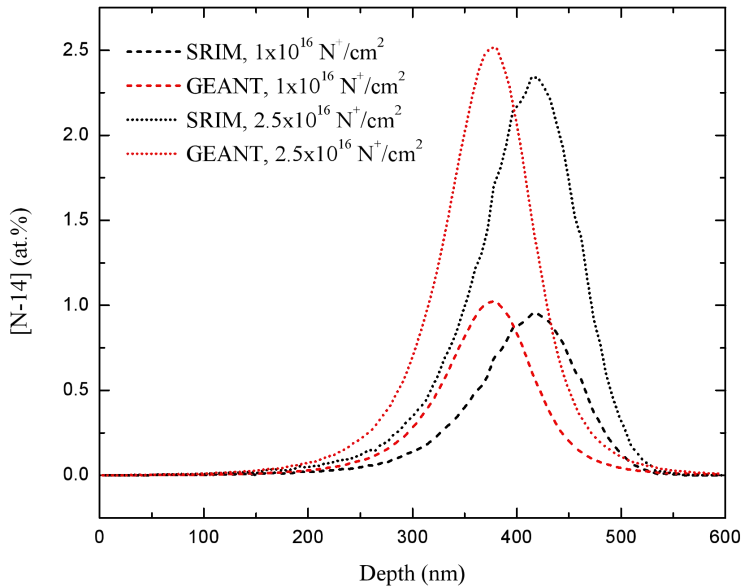


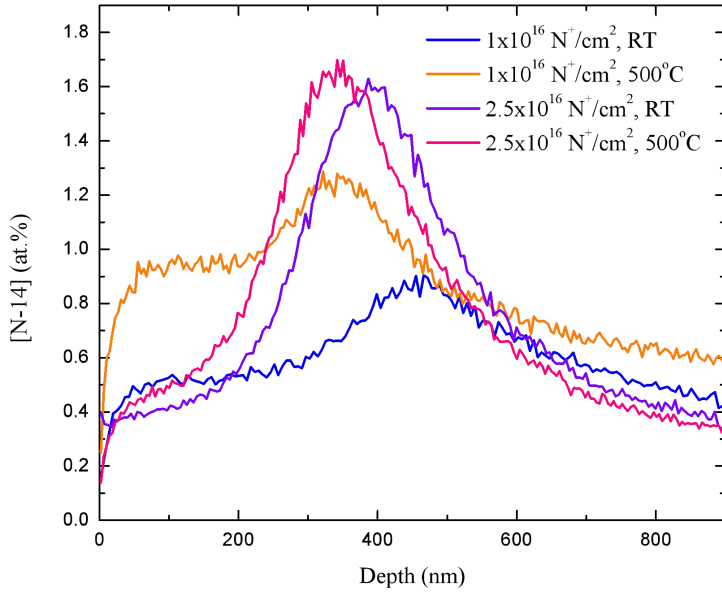
Fig 6. The experimentally obtained nitrogen distribution profiles in HOPG as well as evaluated by using GEANT4 10.5 and SRIM-2013 codes.

The simulated peak maximum is at about 320 nm, which means that a good agreement between the measured and calculated depth profiles is observed. Moreover, according to the experimental results the small transport towards the sample surface was observed when implanted at 500°C. The similar results are also obtained for the RBMK nuclear grade graphite samples. The nitrogen distribution profile in RBMK nuclear grade graphite samples is shown in Fig. 7.

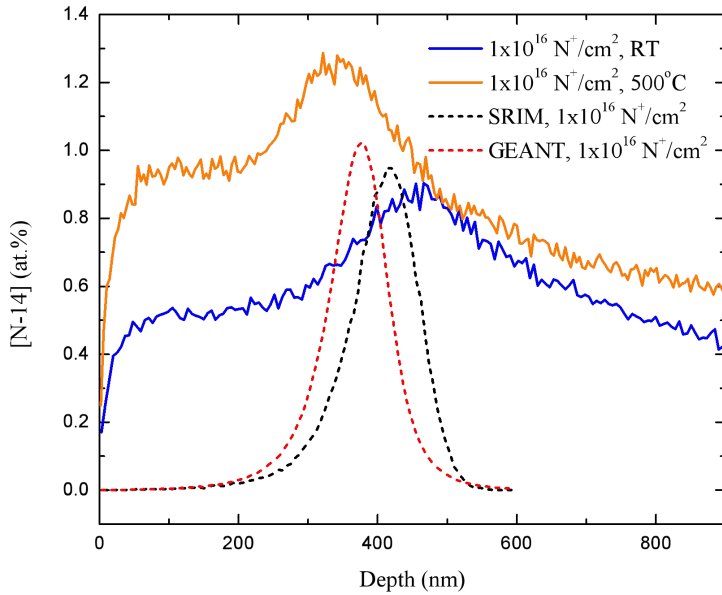
A



B



C



D

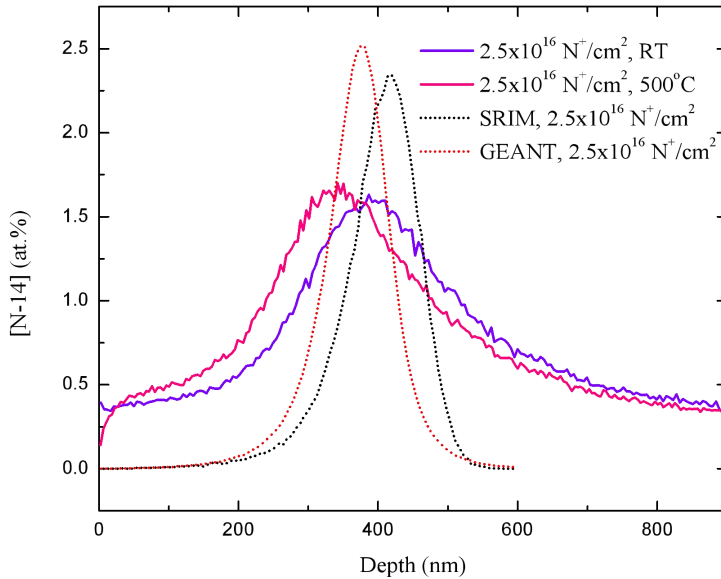


Fig. 7. The experimentally obtained nitrogen distribution profiles in RBMK nuclear grade graphite as well as evaluated by using GEANT4 10.5 and SRIM-2013 codes.

Theoretically calculated peak position for RBMK nuclear grade graphite is found at about 385 nm depth. When compared to the simulation data, the peak position varies less for HOPG than for RBMK nuclear grade graphite. Moreover, it should be noted that for RBMK nuclear grade graphite the experimental peaks are much broader than simulated ones.

Conclusions

1. For the first time identified impurity (N, Cl, Mn, Fe, Co, Zn, Sr, Nb, Cs, Ba, Eu, Th, U) concentrations in the different types of the RBMK-1500 reactor graphite allowed to optimize the characterization of the irradiated graphite waste. The impact of different ^{14}C production factors on the total activity of ^{14}C in the irradiated RBMK-1500 reactor graphite is evaluated both theoretically and experimentally.
2. For the experimental determination of specific ^{14}C activity in irradiated graphite samples the rapid analysis method is implemented and applied: ^{14}C activity is determined in CO_2 gas flow by using β detection system. Samples as small as $10\ \mu\text{g}$ can be quickly measured with the estimated efficiency of 10-20 %, which is in an acceptable range for radioactive waste characterization purposes.
3. The optimized ion implantation and structural analysis methods allowed to assess the structural dynamics impact on the stability of ^{14}C in the graphite matrix:
 - Operational temperature of the RBMK-1500 reactor ($\sim 350\text{-}550\ \text{°C}$) is high enough to ensure that both defect creation and structural reordering process occur at the same time. Due to this, the full amorphization of the crystal matrix is avoided and the functional properties of graphite are not lost.
 - nitrogen is more mobile in the porous (RBMK nuclear grade graphite) structure compared to monocrystalline (HOPG), but if $^{14}\text{N}(\text{n}, \text{p})^{14}\text{C}$ reaction occurs and ^{14}N is converted to ^{14}C , under the operational temperature of the RBMK-1500 reactor ^{14}C tends to be incorporated in the graphite matrix.
4. A complex analysis of ^{14}C activity and structural behaviour of the RBMK-1500 reactor graphite has shown that the graphite matrix is a highly effective barrier, which stabilizes ^{14}C and prevents its release; this is a one of determining factors when choosing the management strategy of the irradiated graphite waste.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

- [1] M.I. Ojovan, A.J. Wickham, Studying treatment of irradiated graphite, *Nucl. Eng. Int.* 61 (2016) 16–18.
- [2] Galutinis Ignalinos AE eksploatavimo nutraukimo planas: atliekų tvarkymas, (2018).
- [3] A. Plukis, V. Barkauskas, R. Druteikienė, G. Duškesas, D. Germanas, A. Gudelis, L. Juodis, E. Lagzdina, R. Plukienė, V. Remeikis, Uncertainty of determination of ^{158}Tb in the RBMK nuclear reactor waste, *Appl. Radiat. Isot.* 134 (2018). doi:10.1016/j.apradiso.2017.08.005.
- [4] D. Ancius, Rbm-1500 reaktoriaus grafito radionuklidinės sudėties evoliucija, (2006).
- [5] V. Barkauskas, Impact of nuclide composition evolution on RBMK spent fuel nuclear safety and irradiated graphite radiation safety characteristics, *Dr. Diss.* (2016).
- [6] E. Narkunas, A. Smaizys, P. Poskas, Analysis of Nitrogen Impurity Impact on ^{14}C Generation in Rbm-1500 Reactor Graphite, *EPRI Int. Decommissioning Radioact. Waste Manag. Work.* (2009) 7-19-7–30.
- [7] V. Remeikis, A. Plukis, R. Plukienė, A. Garbaras, R. Barisevičiūtė, A. Gudelis, R. Gvozdaitė, G. Duškesas, L. Juodis, Method based on isotope ratio mass spectrometry for evaluation of carbon activation in the reactor graphite, *Nucl. Eng. Des.* 240 (2010) 2697–2703. doi:10.1016/j.nucengdes.2010.06.020.
- [8] N. Galy, N. Toulhoat, N. Moncoffre, Y. Pipon, N. Bérerd, M.R. Ammar, P. Simon, D. Deldicque, P. Sainsot, Ion irradiation used as surrogate of neutron irradiation in graphite: Consequences on ^{14}C and ^{36}Cl behavior and structural evolution, *J. Nucl. Mater.* 502 (2018) 20–29. doi:10.1016/j.jnucmat.2018.01.058.
- [9] L. Payne, P.J. Heard, T.B. Scott, Examination of surface deposits on Oldbury reactor core graphite to determine the concentration and distribution of ^{14}C , *PLoS One.* 11 (2016) 1–19. doi:10.1371/journal.pone.0164159.
- [10] D. Lingis, E. Lagzdina, A. Plukis, R. Plukienė, V. Remeikis, Evaluation of the primary displacement damage in the neutron irradiated RBMK-1500 graphite, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* 436 (2018) 9–17. doi:10.1016/j.nimb.2018.08.038.
- [11] E. Lagzdina, D. Lingis, A. Plukis, R. Plukienė, M. Gaspariūnas, I. Matulaitienė, V. Kovalevskij, G. Niaura, V. Remeikis, Structural investigation of RBMK nuclear graphite modified by $^{12}\text{C}^+$ ion implantation and thermal treatment, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* 444 (2019) 23–32. doi:10.1016/j.nimb.2019.01.049.
- [12] A. Wareing, L. Abrahamsen-Mills, L. Fowler, M. Grave, R. Jarvis, M.

- Metcalf, S. Norris, A.W. Banford, Development of integrated waste management options for irradiated graphite, *Nucl. Eng. Technol.* 49 (2017) 1010–1018. doi:10.1016/j.net.2017.03.001.
- [13] M.P. Metcalf, A.W. Banford, H. Eccles, S. Norris, EU Carbowaste project: Development of a toolbox for graphite waste management, *J. Nucl. Mater.* 436 (2013) 158–166. doi:10.1016/j.jnucmat.2012.11.016.
- [14] S. Norris, M. Capouet, Overview of CAST project, *Radiocarbon.* 60 (2018) 1649–1656. doi:10.1017/RDC.2018.142.
- [15] B. Zlobenko, Y. Fedorenko, V. Yatzenko, B. Shabalin, Investigation on Conversion of I-Graphite from Decommissioning of Chernobyl NPP into a Stable Waste Form Acceptable for Long Term Storage and Disposal, *Int. At. Energy Agency Rep. TECDOC 1790.* 47 (2016).
- [16] B. Zlobenko, B. Shabalin, V. Skripkin, Y. Fedorenko, V. Yatzenko, Report on graphite categories in the RBMK reactor (D5.3) Version 2, CARbon-14 Source Term CAST Proj. (2016).
- [17] D. LaBrier, M. Lou Dunzik-Gougar, Identification and location of ¹⁴C-bearing species in thermally treated neutron irradiated graphites NBG-18 and NBG-25: Pre- and post-thermal treatment, *J. Nucl. Mater.* 460 (2015) 174–183. doi:10.1016/j.jnucmat.2015.01.063.
- [18] S. Mccrory, T.E. Smith, M. Lou Dunzik-Gougar, J. Cleaver, Chemical Characterization and Removal of ¹⁴C from Irradiated Graphite -12010, WM2012 Conf. (2012) 1–15. <https://www.wmsym.org/archives/2012/papers/12010.pdf>.
- [19] A. Pavliuk, S. Kotlyarevskiy, E. Bospala, Y. Bospala, Potential of application of IRT-T research reactor as the solution of the problem of graphite radwaste disposal, *Nucl. Energy Technol.* 4 (2018) 127–133. doi:10.3897/nucet.4.30771.
- [20] N. Daniels, A. Bukaemskiy, E. Petrova, M. Klinkenberg, G. Deissmann, C. Rizzato, N. Lieck, D. Bosbach, Assessment of the release behaviour of ¹⁴C from irradiated nuclear graphite from a German research reactor, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 318 (2018) 2291–2296. doi:10.1007/s10967-018-6213-6.
- [21] I.G. Wastes, Carbon-14 Project Phase 2, (2016).
- [22] D. Lukauskas, R. Plukienė, A. Plukis, A. Gudelis, G. Duškesas, L. Juodis, R. Druteikienė, G. Lujanienė, B. Lukšienė, V. Remeikis, Method to determine the nuclide inventory of low-activity waste of the RBMK-1500 reactor, *Lith. J. Phys.* 46 (2006) 497–503. doi:10.3952/lithjphys.46413.
- [23] D. Ancius, D. Ridikas, R. Plukiene, Evaluation of the activity of irradiated graphite in the Ignalina Nuclear Power Evaluation of the activity of irradiated graphite in the Ignalina Nuclear Power Plant RBMK-1500 reactor, *Nukleonika.* 50 (2005) 113–120.
- [24] E. Narkunas, Reaktorius RBMK-1500 konstrukcinių elementų

- nuklidinės sudėties kitimo tyrimai, (2009) Daktaro disertacija.
- [25] R. Plukienė, A. Plukis, A. Puzas, V. Remeikis, Modelling of Impurity Activation in the RBMK Reactor Graphite Using MCNPX, *Prog. Nucl. Sci. Technol.* 2 (2011) 421–426. doi:10.15669/pnst.2.421.
- [26] R. Plukienė, A. Plukis, A. Puzas, R. Gvozdaitė, V. Barkauskas, G. Duškesas, J. V. Cizdziel, D. Bussan, V. Remeikis, Actinides input to the dose in the irradiated graphite of RBMK-1500 reactor, *Nucl. Eng. Des.* 300 (2016) 530–535. doi:10.1016/j.nucengdes.2016.02.005.
- [27] K. Almenas, A. Kaliatka, E. Uspuras, *Ignalina RBMK-1500 A Source Book*, Lithuanian Energy Institute, 1998.
- [28] VATESI, 2009 m. veiklos ataskaita Atominė energetika Lietuvoje: branduolinė sauga, (2010).
- [29] K.L. Hopkinson, B.J. Marsden, G. Dundulis, V. Kopustinskas, M. Liaukonis, J. Augutis, E. Uspuras, Prediction of fuel channel - Graphite gas-gap behaviour in RBMK reactors, *Nucl. Eng. Des.* 223 (2003) 117–132. doi:10.1016/S0029-5493(03)00044-X.
- [30] G. Peschel, Carbon - Carbon bonds: Hybridization, 2 (2011) 1–6.
- [31] A.N. Jones, G.N. Hall, M. Joyce, A. Hodgkins, K. Wen, T.J. Marrow, B.J. Marsden, Microstructural characterisation of nuclear grade graphite, *J. Nucl. Mater.* 381 (2008) 152–157. doi:10.1016/j.jnucmat.2008.07.038.
- [32] IAEA-TECDOC-1154, Irradiation damage in graphite due to fast neutrons in fission and fusion systems, IAEA. 7 (2000).
- [33] P.J. Hacker, G.B. Neighbour, R. Levinskas, D. Milcius, *Characterization of Ignalina Npp RbmK Reactors Graphite*, (2001).
- [34] M.D. Bondar'kov, D.M. Bondar'kov, A.M. Maksimenko, V.A. Zheltonozhskii, M. V. Zheltonozhkaya, V. V. Petrov, A.I. Savin, Activity study of graphite from the chernobyl NPP reactor, *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 73 (2009) 261–265. doi:10.3103/S1062873809020300.
- [35] A. Puzas, V. Remeikis, Ž. Ežerinskis, P. Serapinas, A. Plukis, G. Duškesas, Mass spectrometric determination of impurities in reactor core graphite for radioactive waste composition modeling, *Lith. J. Phys.* 50 (2010) 445–449. doi:10.3952/lithjphys.50412.
- [36] E. Narkunas, P. Poskas, A. Smaizys, S. Norris, Estimation of the inventory of ¹⁴C and other key radionuclides in irradiated RBMK-1500 graphite based on limited measurements and full 3D core modeling, *Radiocarbon.* 60 (2018) 1849–1859. doi:10.1017/RDC.2018.122.
- [37] J. Mazeika, Carbon-14 in Terrestrial and Aquatic Environment of Ignalina Nuclear Power Plant: Sources of Production, Releases and Dose Estimates, *Power.* (2009) 293–310.
- [38] C.L. A. Blondel, N. Moncoffre, N. Toulhoat, N. Bered, L. Petit, G. Laurent, Characterisation of Chlorine Behavior in French Graphite, IAEA-TECDOC--1790. (2016).

- [39] M.R. Ammar, N. Galy, J.N. Rouzaud, N. Toulhoat, C.E. Vaudey, P. Simon, N. Moncoffre, Characterizing various types of defects in nuclear graphite using Raman scattering: Heat treatment, ion irradiation and polishing, *Carbon N. Y.* 95 (2015) 364–373. doi:10.1016/j.carbon.2015.07.095.
- [40] N. Galy, N. Toulhoat, N. Moncoffre, Y. Pipon, N. Bérerd, M.R. Ammar, P. Simon, D. Deldicque, P. Sainsot, Ion irradiation to simulate neutron irradiation in model graphites: Consequences for nuclear graphite, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* 409 (2017) 235–240. doi:10.1016/j.nimb.2017.05.056.
- [41] G.S. Was, Z. Jiao, E. Getto, K. Sun, A.M. Monterrosa, S.A. Maloy, O. Anderoglu, B.H. Sencer, M. Hackett, Emulation of reactor irradiation damage using ion beams, *Scr. Mater.* 88 (2014) 33–36. doi:10.1016/j.scriptamat.2014.06.003.
- [42] G. Silbermann, N. Moncoffre, N. Toulhoat, N. Bérerd, A. Perrat-Mabilon, G. Laurent, L. Raimbault, P. Sainsot, J.N. Rouzaud, D. Deldicque, Temperature effects on the behavior of carbon 14 in nuclear graphite, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* 332 (2014) 106–110. doi:10.1016/j.nimb.2014.02.040.
- [43] M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, L.G. Cançado, A. Jorio, R. Saito, Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9 (2007) 1276–1291. doi:10.1039/b613962k.
- [44] J. Ribeiro-Soares, M.E. Oliveros, C. Garin, M. V. David, L.G.P. Martins, C.A. Almeida, E.H. Martins-Ferreira, K. Takai, T. Enoki, R. Magalhães-Paniago, A. Malachias, A. Jorio, B.S. Archanjo, C.A. Achete, L.G. Cançado, Structural analysis of polycrystalline graphene systems by Raman spectroscopy, *Carbon N. Y.* 95 (2015) 646–652. doi:10.1016/j.carbon.2015.08.020.
- [45] A.C. Ferrari, D.M. Basko, Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene, *Nat. Nanotechnol.* 8 (2013) 235–246. doi:10.1038/nnano.2013.46.
- [46] L.G. Cançado, A. Jorio, E.H.M. Ferreira, F. Stavale, C.A. Achete, R.B. Capaz, M.V.O. Moutinho, A. Lombardo, T.S. Kulmala, A.C. Ferrari, Quantifying defects in graphene via Raman spectroscopy at different excitation energies, *Nano Lett.* 11 (2011) 3190–3196. doi:10.1021/nl201432g.
- [47] L. Bokobza, J.-L. Bruneel, M. Couzi, Raman Spectra of Carbon-Based Materials (from Graphite to Carbon Black) and of Some Silicone Composites, *C. 1* (2015) 77–94. doi:10.3390/c1010077.
- [48] A. Sadezky, H. Muckenhuber, H. Grothe, R. Niessner, U. Pöschl, Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information, *Carbon N. Y.* 43 (2005)

- 1731–1742. doi:10.1016/j.carbon.2005.02.018.
- [49] M.S. Dresselhaus, R. Kalish, *Ion Implantation in Diamond, Graphite and Related Materials*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1992. doi:10.1007/978-3-642-77171-2.
- [50] Z. Révay, Determining elemental composition using prompt γ activation analysis, *Anal. Chem.* 81 (2009) 6851–6859. doi:10.1021/ac9011705.
- [51] R. Plukienė, A. Plukis, A. Puzas, V. Remeikis, G. Duškesas, D. Germanas, Modelling of Impurity Activation in the RBMK Reactor Graphite Using MCNPX, *Prog. Nucl. Sci. Technol.* 2 (2011) 421–426. doi:10.15669/pnst.2.421.
- [52] V. Remeikis, R. Plukienė, A. Plukis, V. Barkauskas, A. Gudelis, R. Druteikienė, R. Gvozdaitė, L. Juodis, G. Duškesas, E. Lagzdina, D. Germanas, D. Ridikas, S. Krutovcov, Characterisation of RBMK-1500 graphite: A method to identify the neutron activation and surface contamination terms, *Nucl. Eng. Des.* 361 (2020). doi:10.1016/j.nucengdes.2019.110501.
- [53] E. Narkunas, A. Smaizys, P. Poskas, G. Bartkus, Modelling of the spatial distribution of the induced activities in the RBMK-1500 reactor graphite blocks and rings/sleeves, *Prog. Nucl. Energy.* 91 (2016) 265–276. doi:10.1016/j.pnucene.2016.05.005.
- [54] V. Remeikis, R. Plukienė, A. Plukis, V. Barkauskas, A. Gudelis, R. Druteikienė, R. Gvozdaitė, L. Juodis, G. Duškesas, E. Lagzdina, D. Germanas, D. Ridikas, S. Krutovcov, Characterisation of RBMK-1500 graphite: A method to identify the neutron activation and surface contamination terms, *Nucl. Eng. Des.* 361 (2020). doi:10.1016/j.nucengdes.2019.110501.
- [55] V. Remeikis, A. Plukis, R. Plukienė, A. Garbaras, R. Barisevičiūtė, A. Gudelis, R. Gvozdaitė, G. Duškesas, L. Juodis, Method based on isotope ratio mass spectrometry for evaluation of carbon activation in the reactor graphite, *Nucl. Eng. Des.* 240 (2010) 2697–2703. doi:10.1016/j.nucengdes.2010.06.020.
- [56] V. Remeikis, E. Lagzdina, A. Garbaras, A. Gudelis, J. Garankin, R. Plukienė, L. Juodis, G. Duškesas, D. Lingis, V. Abdulajev, A. Plukis, Rapid analysis method for the determination of ^{14}C specific activity in irradiated graphite, *PLoS One.* 13 (2018). doi:10.1371/journal.pone.0191677.
- [57] A. Garbaras, E. Bružas, V. Remeikis, Stable Carbon Isotope Ratio ($\delta^{13}\text{C}$) Measurement of Graphite Using EA-IRMS System, *Mater. Sci.* (2015) 2–7. doi:10.5755/j01.mm.21.2.6873.
- [58] T. Goorley, M. James, T. Booth, F. Brown, J. Bull, L.J. Cox, J. Durkee, J. Elson, M. Fensin, R.A. Forster, J. Hendricks, H.G. Hughes, R. Johns, B. Kiedrowski, S. Mashnik, G. Mckinney, D. Pelowitz, R. Prael, J. Sweezy, L. Waters, T. Zukaitis, G. Mckinney, D. Pelowitz, R. Prael, J. Sweezy, L. Waters, T. Wilcox, T. Zukaitis, Initial

MCNP6 Release Overview INITIAL MCNP6 RELEASE OVERVIEW, 5450 (2017). doi:10.13182/NT11-135.

- [59] A. Plukis, R. Plukienė, V. Barkauskas, G. Duškesas, D. Germanas, L. Juodis, E. Lagzdina, V. Remeikis, The 3D model for radioactive graphite characterization in the Ignalina NPP RBMK-1500 reactor, Proc. PHYSOR 2018, Cancun, Mex. (2018).
- [60] D.A. Brown, M.B. Chadwick, R. Capote, A.C. Kahler, A. Trkov, M.W. Herman, A.A. Sonzogni, Y. Danon, A.D. Carlson, M. Dunn, D.L. Smith, G.M. Hale, G. Arbanas, R. Arcilla, C.R. Bates, B. Beck, B. Becker, F. Brown, R.J. Casperson, J. Conlin, D.E. Cullen, M. Descalle, R. Firestone, T. Gaines, K.H. Guber, A.I. Hawari, J. Holmes, T.D. Johnson, T. Kawano, B.C. Kiedrowski, A.J. Koning, S. Kopecky, L. Leal, ENDF / B-VIII . 0 : The 8 th Major Release of the Nuclear Reaction Data Library with CIELO-project Cross Sections , New Standards and Thermal Scattering Data, Nucl. Data Sheets. 148 (2018) 1–142. doi:10.1016/j.nds.2018.02.001.
- [61] A. Jasiulevičius, Analysis methodology for RBMK-1500 core safety and investigations on corium coolability during a LWR severe accident, Stockholm: Energiteknik, 2003.
- [62] A.C. Ferrari, J. Robertson, Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon, Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. 64 (2001) 1–13. doi:10.1103/PhysRevB.64.075414.
- [63] V.N. Bushuev, A V, Verzilov, Yu M, Zubarev, Radionuclide characterization of graphite stacks from plutonium production reactors of the Siberian group of chemical enterprises, IAEA. (2001).
- [64] IAEA-TECDOC-1521, Characterization, Treatment and Conditioning of Radioactive Graphite from Decommissioning of Nuclear Reactors, IAEA. (2006).
- [65] IAEA Nuclear Energy Series, Determination and Use of Scaling Factors for Waste Characterization in Nuclear Power Plants, IAEA Tech. Reports. No. NW-T-1 (2009).
- [66] J.F. Ziegler, M.D. Ziegler, J.P. Biersack, SRIM - The stopping and range of ions in matter (2010), Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms. 268 (2010) 1818–1823. doi:10.1016/j.nimb.2010.02.091.
- [67] S. Agostinelli, J. Allison, K. Amako, J. Apostolakis, H. Araujo, P. Arce, M. Asai, D. Axen, S. Banerjee, G. Barrand, F. Behner, L. Bellagamba, J. Boudreau, L. Broglia, A. Brunengo, H. Burkhardt, S. Chauvie, J. Chuma, R. Chytráček, G. Cooperman, G. Cosmo, P. Degtyarenko, A. Dell’Acqua, G. Depaola, D. Dietrich, R. Enami, A. Feliciello, C. Ferguson, H. Fesefeldt, G. Folger, F. Foppiano, A. Forti, S. Garelli, S. Giani, R. Giannitrapani, D. Gibin, J.J. Gómez Cadenas, I. González, G. Gracia Abril, G. Greeniaus, W. Greiner, V. Grichine, A. Grossheim, S. Guatelli, P. Gumplinger, R. Hamatsu, K.

- Hashimoto, H. Hasui, A. Heikkinen, A. Howard, V. Ivanchenko, A. Johnson, F.W. Jones, J. Kallenbach, N. Kanaya, M. Kawabata, Y. Kawabata, M. Kawaguti, S. Kelner, P. Kent, A. Kimura, T. Kodama, R. Kokoulin, M. Kossov, H. Kurashige, E. Lamanna, T. Lampén, V. Lara, V. Lefebure, F. Lei, M. Liendl, W. Lockman, F. Longo, S. Magni, M. Maire, E. Medernach, K. Minamimoto, P. Mora de Freitas, Y. Morita, K. Murakami, M. Nagamatu, R. Nartallo, P. Nieminen, T. Nishimura, K. Ohtsubo, M. Okamura, S. O’Neale, Y. Oohata, K. Paech, J. Perl, A. Pfeiffer, M.G. Pia, F. Ranjard, A. Rybin, S. Sadilov, E. Di Salvo, G. Santin, T. Sasaki, N. Savvas, Y. Sawada, S. Scherer, S. Sei, V. Sirotenko, D. Smith, N. Starkov, H. Stoecker, J. Sulkimo, M. Takahata, S. Tanaka, E. Tcherniaev, E. Safai Tehrani, M. Tropeano, P. Truscott, H. Uno, L. Urban, P. Urban, M. Verderi, A. Walkden, W. Wander, H. Weber, J.P. Wellisch, T. Wenaus, D.C. Williams, D. Wright, T. Yamada, H. Yoshida, D. Zschesche, Geant4—a simulation toolkit, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* 506 (2003) 250–303. doi:10.1016/S0168-9002(03)01368-8.
- [68] G.S. Was, *Fundamentals of Radiation Materials Science*, Springer, 2007. doi:10.15713/ins.mmj.3.
- [69] M.T. Robinson, The binary collision approximation: Background and introduction, *Radiat. Eff. Defects Solids.* (1994) 3–20. doi:10.1080/10420159408219767.
- [70] G.H. Kinchin, R.S. Pease, The Displacement of Atoms in Solids by Radiation, *Reports Prog. Phys.* 18 (1955) 1–52. doi:10.1088/0034-4885/18/1/301.
- [71] R.E. Stoller, M.B. Toloczko, G.S. Was, A.G. Certain, S. Dwaraknath, F.A. Garner, On the use of SRIM for computing radiation damage exposure, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* 310 (2013) 75–80. doi:10.1016/j.nimb.2013.05.008.
- [72] M.J. Norgett, M.T. Robinson, I.M. Torrens, A proposed method of calculating displacement dose rates, *Nucl. Eng. Des.* 33 (1975) 50–54. doi:10.1016/0029-5493(75)90035-7.
- [73] E.G. Njoroge, L.D. Sebitla, C.C. Theron, M. Mlambo, T.T. Hlatshwayo, O.S. Odutemowo, V.A. Skuratov, E. Wendler, J.B. Malherbe, Structural modification of indium implanted glassy carbon by thermal annealing and SHI irradiation, *Vacuum.* 144 (2017) 63–71. doi:10.1016/j.vacuum.2017.07.020.
- [74] R. Uvic, Irradiation creep in Graphite, Final Rep. Proj. No. 09-794. (2014) 7–13.
- [75] M. Le Guillou, N. Moncoffre, N. Toulhoat, Y. Pipon, M.R. Ammar, J.N. Rouzard, D. Deldicque, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B Thermal migration of deuterium implanted in graphite : Influence of free surface proximity and structure, *Nucl. Inst.*

- Methods Phys. Res. B. 371 (2016) 307–311. doi:10.1016/j.nimb.2015.11.034.
- [76] K. Niwase, T. Tanabe, I. Tanaka, Annealing experiment of ion-irradiated graphite by laser Raman spectroscopy, *J. Nucl. Mater.* 191–194 (1992) 335–339. doi:10.1016/S0022-3115(09)80061-5.
- [77] R. Trusovas, G. Račiukaitis, G. Niaura, J. Barkauskas, G. Valušis, R. Pauliukaite, Recent Advances in Laser Utilization in the Chemical Modification of Graphene Oxide and Its Applications, *Adv. Opt. Mater.* 4 (2016) 37–65. doi:10.1002/adom.201500469.
- [78] A. Eckmann, A. Felten, A. Mishchenko, L. Britnell, R. Krupke, K.S. Novoselov, C. Casiraghi, Probing the nature of defects in graphene by Raman spectroscopy, *Nano Lett.* 12 (2012) 3925–3930. doi:10.1021/nl300901a.
- [79] P.T. Araujo, M. Terrones, M.S. Dresselhaus, Defects and impurities in graphene-like materials, *Mater. Today.* 15 (2012) 98–109. doi:10.1016/S1369-7021(12)70045-7.
- [80] A.C. Ferrari, Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects, *Solid State Commun.* 143 (2007) 47–57. doi:10.1016/j.ssc.2007.03.052.
- [81] A.C. Ferrari, J. Robertson, Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, *Phys. Rev. B.* 61 (2000) 14095–14107. doi:10.1103/PhysRevB.61.14095.
- [82] A.N. Jones, L. McDermott, B.J. Marsden, The Characterization of Irradiation Damage in Reactor Graphite Using High Resolution Transmission Electron Microscopy and Raman Spectroscopy, *MRS Proc.* 1475 (2012) 101–106. doi:10.1557/opl.2012.561.
- [83] L.G. Cançado, M.G. Da Silva, E.H. Martins Ferreira, F. Hof, K. Kampioti, K. Huang, A. Pénicaud, C.A. Achete, R.B. Capaz, A. Jorio, Disentangling contributions of point and line defects in the Raman spectra of graphene-related materials, *2D Mater.* 4 (2017). doi:10.1088/2053-1583/aa5e77.
- [84] J.-B. Wu, M.-L. Lin, X. Cong, H.-N. Liu, P.-H. Tan, Raman spectroscopy of graphene-based materials and its applications in related devices, *Chem. Soc. Rev.* 47 (2018) 1822–1873. doi:10.1039/C6CS00915H.
- [85] H. Watanabe, K. Takahashi, M. Iwaki, Structural characterization of ion implanted HOPG and glass-like carbon by laser Raman spectroscopy, *Nucl. Inst. Methods Phys. Res. B.* 80–81 (1993) 1489–1493. doi:10.1016/0168-583X(93)90827-S.
- [86] H. Watanabe, K. Takahashi, M. Iwaki, Structural characterization of ion implanted pyrolytic graphite, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* 257 (2007) 549–553. doi:10.1016/j.nimb.2007.01.084.
- [87] M.D. Bondar'kov, D.M. Bondar'kov, A.M. Maksimenko, V.A. Zheltonozhskii, M. V. Zheltonozhskaya, V. V. Petrov, A.I. Savin,

Activity study of graphite from the chernobyl NPP reactor, Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 73 (2009) 261–265. doi:10.3103/S1062873809020300.

- [88] R. Plukienė, E. Lagzdina, L. Juodis, A. Plukis, A. Puzas, R. Gvozdaitė, V. Remeikis, Z. Révay, J. Kučera, D. Ancius, D. Ridikas, Investigation of impurities of RBMK graphite by different methods, Radiocarbon. 60 (2018) 1861–1870. doi:10.1017/RDC.2018.93.

SANTRAUKA

Elena Lagzdina įgijo Biofizikos bakalauro (2013 m.) bei Molekulinės biologijos magistro (2015 m.) kvalifikacinius laipsnius Vilniaus universitete. Bakalauro bei magistro baigiamieji darbai parengti FTMC Branduolinių tyrimų skyriuje (darbų vadovas Dr. Artūras Plukis). Šių darbų metu susipažinta su jonizuojančiosios spinduliuotės poveikiu biologiniams objektams, atliktas laboratorinės apšvitos sąlygų optimizavimas bei įsisavinti darbo mokslo įstaigoje principai.

Doktorantūros studijoms pasirinkta apšvitinto grafito tyrimų tematika. Studijų laikotarpiu aktyviai dalyvauta nacionalinėse bei tarptautinėse mokslinėse konferencijose, mokymuose, o taip pat gauta LMT parama stažuotei Liono branduolinių tyrimų institute (IPNL), Lione, Prancūzijoje – projekto Nr. 09.3.3-LMT-K-712 „Jonų implantacijos metodo taikymas vertinant neutronų apšvitos poveikį RBMK reaktoriaus grafito morfologijai“ rėmuose.

Šio darbo metu ištirtos priemaišų koncentracijos skirtingose RBMK-1500 reaktoriaus grafito konstrukcijose (klojinio grafito, įvorėje ir žiede) leido optimizuoti apšvitinto grafito atliekų charakterizavimą. Be to, pasiūlytas ir pritaikytas greitas metodas ^{14}C savitajam aktyvumui apšvitintame grafito nustatyti. Remiantis minėtu metodu, atliktas eksperimentinis bei teorinis (skaitinio modeliavimo būdu) apšvitinto RBMK-1500 reaktoriaus grafito radiologinis bei struktūrinis charakterizavimas. Pritaikius jonų implantacijos metodą, įvertinti ^{14}C aktyvumo pasiskirstymą apšvitintame RBMK-1500 reaktoriaus grafito nulemiantys veiksniai radionuklidinės sudėties bei morfologinės struktūros kitimo neutronų sraute aspektu.

PADĖKA

2011-ųjų metų pabaigoje pradėjusi rengti bakalauro darbą FTMC Fizikos institute negalvojau, kad atėjau čia ilgam. Kalbinama tęsti studijas ne syki esu sakiusi „ne“ – tiek sau, tiek kitiems. Ir visgi, žengusi mokslo keliu, nesigailiu ir esu dėkinga:

Prof. habil. dr. Vidmantui Remeikiui už suteiktą galimybę dirbti FTMC Branduolinių tyrimų skyriuje, už idėjų generavimą, o taip pat pastangas palaikyti iniciatyvą bei motyvaciją.

Dr. Ritai Plukienei ir dr. Artūriui Plukiui už vadovavimą, rūpestį, pasitikėjimą bei draugiškos atmosferos palaikymą kolektyve.

Dr. Vitalij Kovalevskij, dr. Andriui Garbarui ir dr. Dariui Germanui už svarbų indėlį atliekant eksperimentinius tyrimus bei teorinius skaičiavimus.

Dr. Arūnui Gudeliui ir dr. Gediminui Niaurai už suteiktą galimybę naudotis jų vadovaujamų laboratorijų resursais, o laboratorijų darbuotojams – už pagalbą.

Many thanks to Dr. Nathalie Moncoffre, Dr. Nelly Toulhoat and Dr. Yves Pison for the scientific cooperation, fruitful discussions and support during my internship at IPNL, France.

Kolegoms Jevgenij, Vyteniui, Jonui už pagalbą, patarimus, malonią darbo aplinką; Danieliui – už nuolatinę pagalbą, o taip pat gebėjimą išklausti ir palaikyti.

Draugams ir artimiesiems – už buvimą šalia; CrossFit Vilnius bendruomenei – už stiprybės ir ištvermės (tiek fizinės, tiek emocinės) ugdymą.

PUBLIKACIJŲ SĄRAŠAS

1. V. Remeikis, R. Plukienė, A. Plukis, V. Barkauskas, A. Gudelis, R. Druteikienė, R. Gvozdaite, L. Juodis, G. Duškesas, **E. Lagzdina**, D. Germanas, D. Ridikas and S. Krutovcov, Characterisation of RBMK-1500 graphite: a method to identify the neutron activation and surface contamination terms, Nuclear Engineering and Design, 361 (2020) 1–10, <https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2019.110501>
2. **E. Lagzdina**, D. Lingis, A. Plukis, R. Plukienė, M. Gaspariūnas, I. Matulaitienė, V. Kovalevskij, G. Niaura, V. Remeikis, Structural investigation of RBMK nuclear graphite modified by $^{12}\text{C}^+$ ion implantation and thermal treatment, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 444 (2019) 23–32, <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2019.01.049>
3. R. Plukienė, **E. Lagzdina**, L. Juodis, A. Plukis, A. Puzas, R. Gvozdaite, V. Remeikis, Z. Révay, J. Kučera, D. Ancius, D. Ridikas, Investigation of Impurities of RBMK Graphite by Different Methods, Radiocarbon, 60 (2018) 1861-1870, <https://doi.org/10.1017/RDC.2018.93>
4. V. Remeikis, **E. Lagzdina**, A. Garbaras, A. Gudelis, J. Garankin, R. Plukienė, L. Juodis, G. Duškesas, D. Lingis, V. Abdulajev, A. Plukis, Rapid analysis method for the determination of ^{14}C specific activity in irradiated graphite, (2018), PLoS ONE 13(1): e0191677, <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0191677>
5. A. Plukis, V. Barkauskas, R. Druteikienė, G. Duškesas, D. Germanas, A. Gudelis, L. Juodis, **E. Lagzdina**, R. Plukienė, V. Remeikis, Uncertainty of determination of ^{158}Tb in the RBMK nuclear reactor waste, Appl. Radiation and Isotopes, 134 (2018) 190-193, <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2017.08.005>

UŽRAŠAMS

Vilniaus universiteto leidykla
Saulėtekio al. 9, III rūmai, LT-10222 Vilnius
El. p.: info@leidykla.vu.lt, www.leidykla.vu.lt
Tiražas 20 egz.