

## КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМЫ ВЫДЕЛЕНИЯ ТРИТИЯ ИЗ ТИТАНАТА ЛИТИЯ В ПРОЦЕССЕ РЕАКТОРНОГО ОБЛУЧЕНИЯ

И.Н. Бекман\*, И.Л. Тажибаева, А.А. Куйкабаева

*Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы,*

*\*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Россия*

В работе изучена кинетика выхода трития из облученных образцов литиевой керамики в зависимости от условий облучения при постоянной температуре и в условиях термоциклирования. Предложены механизмы генерации и выделения трития из литиевой керамики в процессе длительного реакторного облучения.

Показано, что высокообогащённая по литию-6 керамика на основе метатитаната лития может служить устойчивым (по крайней мере, до степени выгорания 22%) источником трития для установок управляемого термоядерного синтеза.

### Введение

Материал размножителя (бридера) должен обеспечить съём энергии термоядерного синтеза, генерацию трития и эффективное его извлечение для последующей очистки и трансформации в реакторное топливо. Материал должен обладать высокой температурной, радиационной и механической стойкостью. Не менее важны и диффузионные характеристики материала, обеспечивающие высокую подвижность трития и, как следствие, большие потоки трития из бридерного материала. Отсутствие подобных материалов в известной мере сдерживает развитие установок для УТС, поэтому задача подбора бридерного материала с оптимальными диффузионными и эксплуатационными характеристиками представляется актуальной.

Оксидные керамики на основе лития рассматриваются в качестве перспективного материала для твёрдых бридеров в бланкетах будущих термоядерных реакторов. Для предсказания поведения материалов и обоснования перспективности их использования очень важно знать структурные, термические и динамические свойства материала бридера и их изменения, происходящие в материале при выжигании из него лития и образования многочисленных структурных дефектов. Одним из основных кандидатных материалов является метатитанат лития,  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ , который в последнее время привлек к себе наибольшее внимание из-за высокой скорости высвобождения трития при сравнительно низких температурах (от 200 до 400 °С) и химической стабильности [1].

Работы по исследованию перспектив использования литиевой керамики в тритиевом бридере установок УТС проводятся в Европе [2], Японии [1, 3] и России [4]. Накоплен некоторый экспериментальный материал по генерации и выделению трития в условиях реакторного облучения, однако облучение проводили лишь до малых степеней выгорания лития и на образцах с невысокой степенью обогащения по изотопу литий-6. Поскольку бридерная керамика должна служить источником трития в течение длительного времени, то процессы выжигания лития, сопровождающиеся изменением стехиометрии и сложными структурными превращениями, могут существенно повлиять на механические и диффузионные характеристики облучаемой керамики.

В работе [5] описана методика проведения длительных реакторных экспериментов на реакторе ВВР-К и методика измерения выхода трития в экспериментах по облучению литийсодержащей керамики  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  в виде шариков и таблеток, обогащенной до 96% по изотопу  ${}^6\text{Li}$ . Облучение литиевой керамики с целью наработки трития проводили в течение 15 кампаний с общим временем облучения 5350 часов. Степень выгорания лития в образцах в виде таблеток составила 18%, в виде шариков – 22%. Работа проводилась по заказу и финансовой поддержке Японского Агентства по Атомной Энергии через проект МНТЦ.

В данной работе приведены результаты измерения кинетики выхода трития из образцов

литиевой керамики при различных условиях облучения и предложены механизмы генерации и высвобождения трития в процессе длительного реакторного облучения на реакторе ВВР-К.

### 1. Кинетика выделения трития в условиях термоциклирования образца

Важной задачей настоящей работы являлось изучение влияния степени выгорания лития на характер дегазации титаната лития. Действительно, по мере выгорания трития (превращения его в тритий и гелий, которые к тому же из-за эффекта отдачи покидают свои исходные местоположения) уничтожается важный компонент кристаллической решетки. Не ясно, как возникший дефект скажется на кинетике диффузии трития – будет ли он функционировать, как ловушка и, следовательно, на время или навсегда выводить тритий из диффузионного процесса, уменьшая тем самым поток трития из образца, или будет действовать как диффузионный путь (типа открытой поры), облегчая диффузию и увеличивая степень извлечения трития из материала. Интересно также как генерация и отжиг радиационных дефектов скажется на эксплуатационных характеристиках бриддерной керамики, в частности, на ее способности длительное время служить устойчивым источником газообразного трития.

Ответить на эти вопросы можно путем анализа графика зависимости энергии активации газовыделения от продолжительности выжигания трития. В качестве примера были рассмотрены результаты экспериментов, полученные в кампании 2. График зависимости изменения температуры и потока трития от времени представлен на рис. 1.

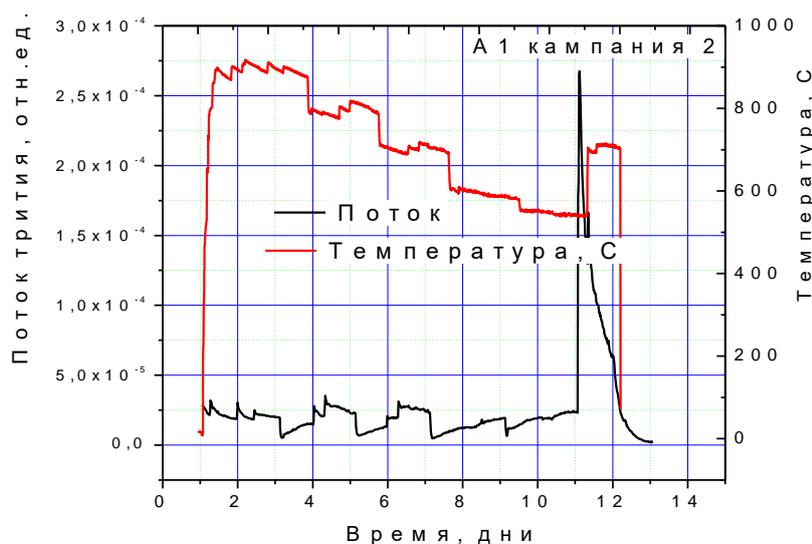


Рис.1. График зависимости изменения температуры и потока трития от времени

Для проведения анализа кривую зависимости потока трития от температуры разбивали на участки (циклы) (рис. 2), кривые для каждого цикла перестраивали в аррениусовских координатах, и по тангенсу угла наклона прямолинейного участка (рис.3 ) рассчитывали энергию активации диффузии трития в титанате лития. Затем переходили к аналогичной обработке следующего цикла. В результате был построен график зависимости энергии активации от длительности эксперимента (т.е. от степени выжигания лития-6) (см. рис. 3).

Как следует из полученных результатов, по мере уничтожения лития (увеличения степени дефектности материала) энергия активации уменьшается (в 6 раз), т.е. возникающие дефекты действуют, как диффузионные пути, облегчая процесс диффузии трития по кристаллической решетке титаната лития. Поэтому можно ожидать, что степень извлечения трития из титаната лития будет увеличиваться по мере уменьшения содержания лития в бриддерном материале.

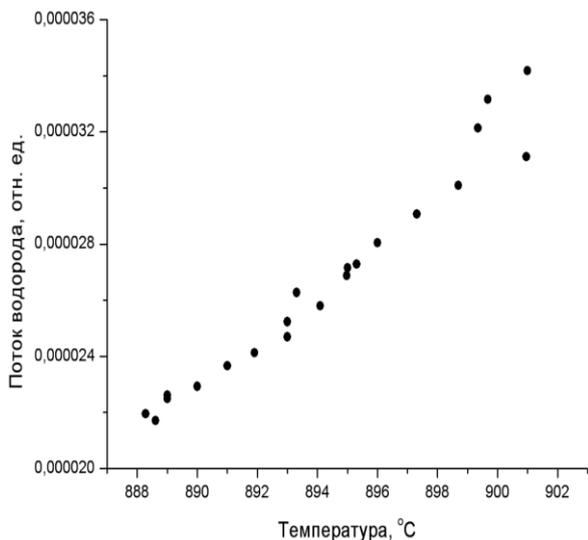


Рис. 2. Типичная зависимость потока трития от температуры для 1 цикла (образец А1, кампания 2)

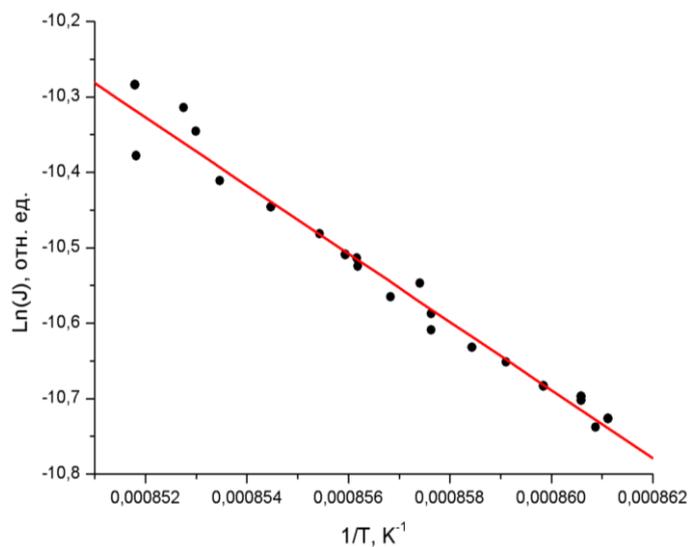


Рис. 3. Зависимость потока трития от температуры в аррениусовских координатах (точки) и линейная аппроксимация экспериментальных данных (линия)

Таблица 1. Энергии активации диффузии трития, рассчитанных для последовательности циклов

№ цикла	Энергия активации, ккал/моль
1	375.601
2	126.252
3	181.48
4	56.379
7	97.019
10	54.338

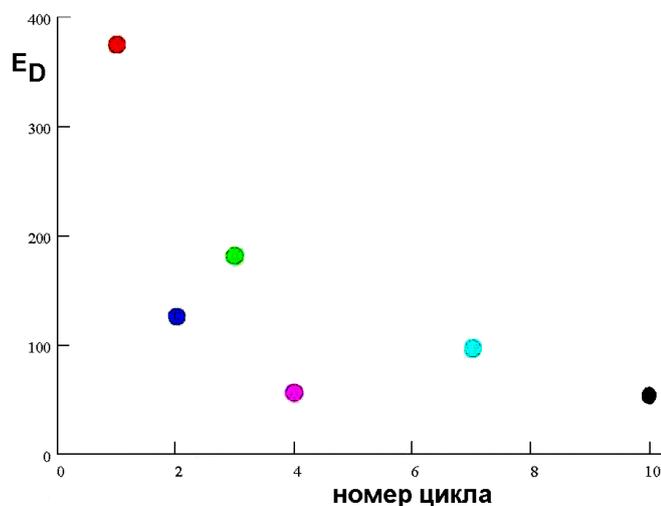


Рис. 4. Зависимость энергии активации диффузии трития от длительности выжигания лития

Аналогично, были обработаны кривые выделения трития для всех кампаний. Обработка результатов показала, что тенденция уменьшения энергии активации газовыделения от продолжительности выжигания трития, сохраняется, но степень уменьшения уменьшается по мере увеличения количества кампаний, т.е. от времени реакторного эксперимента. Так, например, для кампании 14 энергия активации газовыделения трития уменьшается уже всего в 2 раза.

## 2. Выделение трития в ходе изотермического отжига литиевой керамики

Математическое моделирование процессов генерации и выделения трития из литиевой керамики в условиях реакторного облучения показало, что при постоянной температуре, в начале облучения образцов нейтронами концентрация трития линейно возрастает, (пропорционально флюэнсу нейтронов и концентрации изотопа литий-6), затем темпы прироста падают и, в конце концов, концентрация трития в образце становится постоянной – скорость генерации трития уравнивается скоростью его радиоактивного распада (довольно незначительной) и скоростью выделения из образца.

На рис.5 приведены результаты измерения выделяющегося из облучаемой нейтронами литиевой керамики трития для всех 15-ти кампаний реактора.

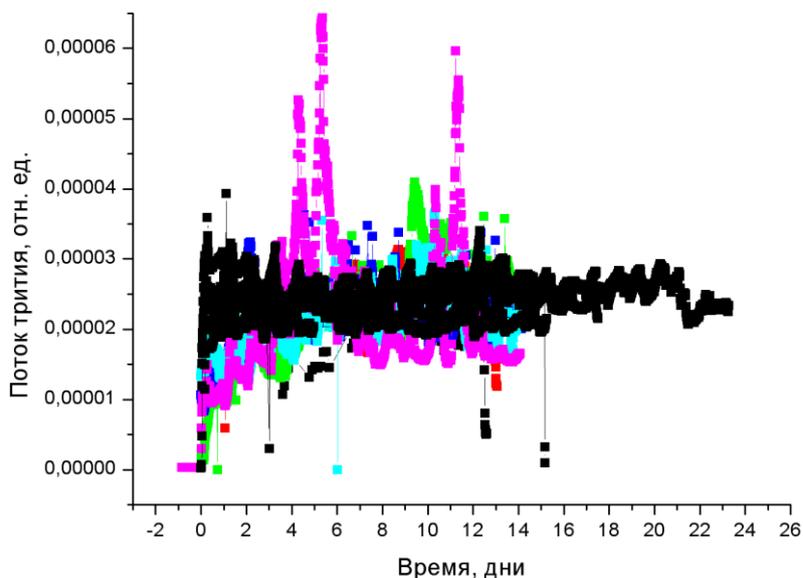
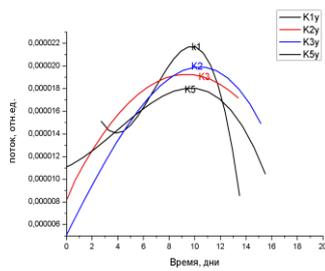


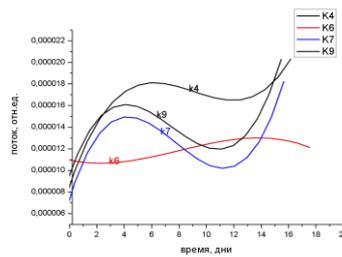
Рис.5. Потоки выделяющегося из облучаемой нейтронами литиевой керамики трития для всех кампаний

Из рисунка 5 видно, что, несмотря на значительное выжигание лития, и, следовательно, существенные структурные изменения в титанате лития, потоки трития остаются постоянными. По-видимому, это связано с тем, что потеря источника трития компенсируется возникновением облегченных диффузионных путей, приводящих к увеличению доли выделения трития из облучаемого материала. Независимость потока трития от продолжительности облучения нейтронами следует признать положительным фактором, поскольку это свидетельствует о перспективности литиевой керамики, как устойчивого бридерного материала для установок управляемого термоядерного синтеза.

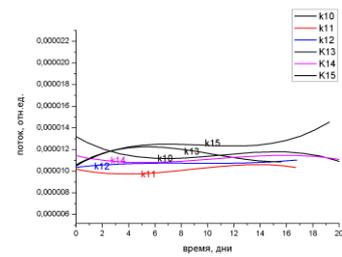
Обработку кривых зависимости потока трития из титаната лития от времени облучения,  $J(t)$ , проводили полиномами второй или четвертой степени в зависимости от характера (степени монотонности) кривой. Совокупность подгоночных кривых представлена на Рис. 6 а, б и в.



а) Зависимость потока трития для кампаний 1-4



б) Зависимость потока трития для кампаний 5-9



в) Зависимость потока трития для кампаний 10-15.

Рис.6. Подгоночные кривые (полиномы второй и четвертой степени) к экспериментальным данным, полученным в различных компаниях реакторного облучения литиевой керамики, где кривые 1 – 15 – представляют собой зависимости потока трития от времени для каждой кампании

Для начальных кампаний, все зависимости  $J(t)$  проходят через максимум, параметры  $a$  и  $b$  для разных кампаний мало различаются и могут быть усреднены. В этом случае по мере выгорания лития (превращения его в тритий и гелий, которые из-за эффекта отдачи покидают свои исходные местоположения в решетке), уничтожается важный компонент кристаллической решетки. При этом происходит процесс образования дефектов, которые функционируют как ловушки для трития.

Промежуточные кампании характеризуется крайней неустойчивостью процесса и в ходе кампании дают два-три всплеска выделения трития. Здесь имеют места два конкурирующих процесса: один действует как диффузионный путь (типа открытой поры), облегчая диффузию, а второй - как ловушки.

Конечные кампании характеризуются монотонным и небольшим ростом потока трития, причём зависимость  $J(t)$  близка к прямолинейной. Степень извлечения трития из титаната лития  $Li_2TiO_3$ , будет увеличиваться по мере уменьшения содержания лития в бриддерном материале

### 3. Механизмы генерации и выделения трития из облучаемой литиевой керамики

Генерация трития в литиевой керамике происходит за счёт ядерной реакции (1) между нейтронами и изотопом  ${}^6Li$ .



Сечение этой реакции для тепловых нейтронов очень велико -  $\sigma=970$  барн. Как это характерно для многих других ядерных реакций, сечение реакции (1) уменьшается по мере увеличения энергии нейтронов (за исключением резонанса при энергии 0,9 МэВ, рис. 7). Поскольку реактор ВВР-К характеризуется достаточно широким спектром нейтронов, то эффективное сечение ядерной реакции (1) равно 300 барн.

В начальных кампаниях реактора, ядерная реакция (1) происходит в приповерхностном слое образца в виде шарика так, что поверхностный слой оказывается сильно обедненным литием-6, тогда в центре шарика соотношение изотопов лития остаётся практически неизменным. По мере увеличения числа кампаний происходят такие процессы, как увеличение степени выгорания в приповерхностном слое, расширение обеднённого слоя и распространение взаимодействия нейтронов с литием-6 вглубь образца. Такой процесс в химии твёрдого тела называется «кинетикой стягивающейся сферы».

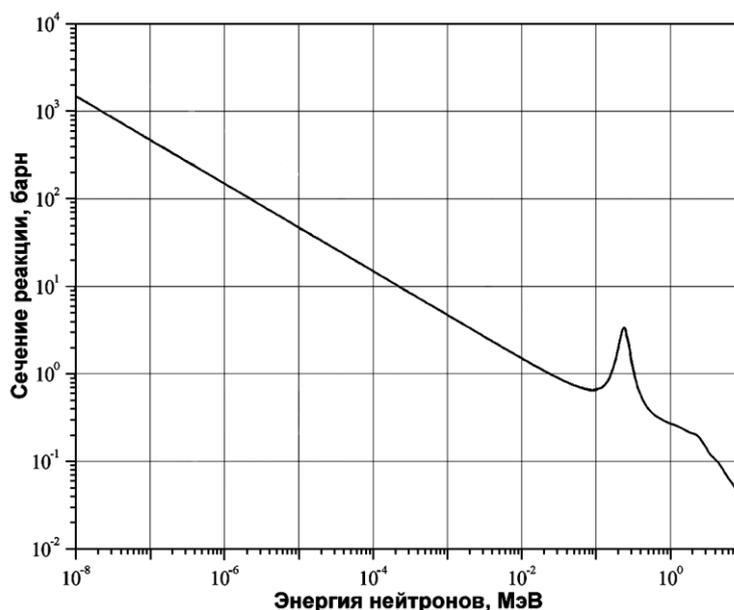


Рис.7. Зависимость сечения реакции  ${}^6\text{Li}(n,t){}^4\text{He}$  от энергии нейтронов

Тритий способен покинуть гранулу в результате двух принципиально различных процессов: **за счет эффекта отдачи** и **за счет диффузии**. Поскольку энерговыделение при ядерной реакции (1) весьма велико, то образовавшиеся продукты реакции (гелий и тритий) обладают достаточно большой энергией (и, следовательно, большой величиной пробега, как в исследуемом материале, так и в окружающей атмосфере) и способны покинуть образец. Оценочные расчёты показали, что эффект отдачи способен привести к выделению из слоя сферических гранул литиевой керамики до 80% атомов трития.

Важными особенностями эффекта отдачи являются:

- 1) тритий выделяется не в виде молекулы  $\text{T}_2$ , а в виде положительно заряженного иона – тритона;
- 2) поток атомов отдачи трития из литиевой керамики не зависит ни от температуры, ни от структуры материала;
- 3) эффект отдачи существенно изменяет концентрационный профиль трития, являющийся стартовым при последующей миграции трития в ходе термического воздействия на образец: приповерхностные слои сферической гранулы обедняются, а внутренние слои обогащаются ионами трития;
- 4) высокая энергия отдачи тритона увеличивает вероятность его взаимодействия с кислородными анионами составляющими структуру  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  с образованием молекул воды ( $\text{T}_2\text{O}$  и НТО).

Второй механизм выделения трития (диффузия), связан с миграцией положительно заряженного тритона по кристаллической матрице с реакцией молизации на выходе из материала, сопровождающейся образованием молекул  $\text{T}_2$ , а также молекул ТН (протий всегда находится в любом материале в достаточном количестве) и десорбцией из твёрдого тела с переходом в газовую фазу. Диффузионный процесс существенно зависит от температуры материала и характера её изменения во времени, от структуры кристаллической решётки, в том числе – степени дефектности. Поток трития из образца также зависит от размеров и геометрической формы образца (шарика), величины открытой поверхности и от степени развитости рельефа поверхности.

В ранних кампаниях, при выходе реактора на заданную мощность, в литиевой керамике начинается генерация трития и его миграция по объему материала. Поток трития из образца начинает увеличиваться. Однако в ходе облучения литий в приповерхностном слое выгорает, реакция (и, следовательно, источник трития) перемещается вглубь образца, диффузионный путь трития к поверхности удлиняется, в результате чего поток трития из образца начинает падать. Вторая причина падения потока связана с тем, что выжигание трития (т.е. уничтожение узла кристаллической решётки) приводит к возникновению дефектов структуры, которые служат ловушками трития, эффективно выводящими его из диффузионного процесса. После проведения нескольких кампаний (т.е. после существенного выгорания лития в приповерхностном слое, картина выделения трития изменяется – на временных зависимостях потока трития регистрируются резкие всплески газовыделения. Помимо рассмотренных выше механизмов, в промежуточных кампаниях заметное влияние оказывают процессы блистеринга – образование полостей, трещин и отшелушивание (Рис.8). При схлопывании блистеров, происходит выброс трития в окружающее пространство. В конечных кампаниях картина выделения трития снова изменяется: поток в ходе кампании несколько увеличивается. Связано это с тем, что реакционный фронт находится уже на достаточно больших глубинах и газовыделение определяется проницаемостью через уже достаточно стабилизированный приповерхностный слой материала, обеднённый литием.

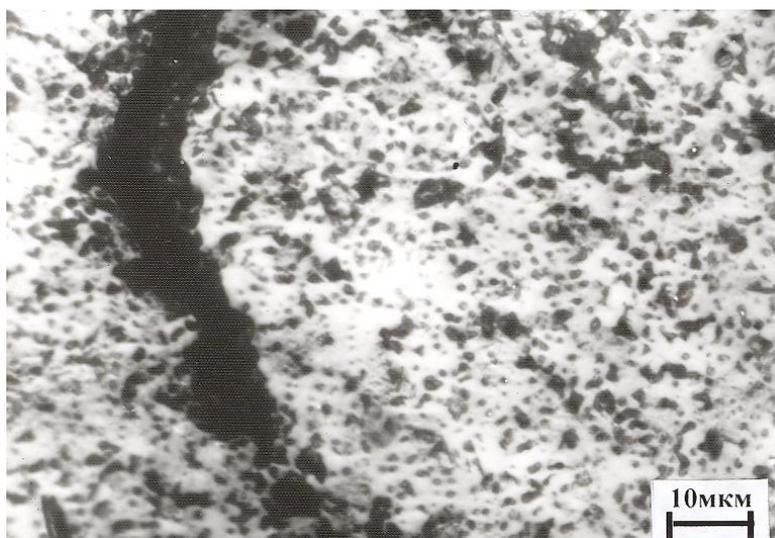


Рис. 8. Образование трещины в облученном образце литиевой керамики

### **Заключение**

Изучена кинетика выхода трития из образцов литиевой керамики в процессе реакторного облучения при постоянной температуре и в условиях термоциклирования.

Определено влияния степени выгорания лития на характер выделения трития из титаната лития в процессе длительного реакторного облучения вплоть до степени выгорания лития до 22%.

Предложены механизмы генерации и выделения трития из литиевой керамики в процессе длительного реакторного облучения.

Показано, что высокообогащённая по литию-6 керамика на базе метатитаната лития может служить устойчивым (по крайней мере до степеней выгорания 22%) источником трития для установок управляемого термоядерного синтеза.

## **Литература**

1. K.Tsuchiya, A.Kikukawa, D.Yamaki, M. Nakamichi, M. Enoeda, H.Kawamura. In-situ tritium release behavior from  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  pebble-bed // Fusion Enginereeng and Desing (Japan) v. 58-59 (2001) 679-682.
2. U. Fischer, P. Batistoni, L.V.Boccaccini, L.Giancarli, S. Hermsmeyer, Y.Poitevin. Eu Blanket desing activities and neutronics support efforts. // FUSION SCIENCE AND TECHNOLOGY. VOL.47 may 2005. p. 1052-1059
3. K. Tsuchiya, M. Nakamichi, Y. Nagao, J. Fujita, H.Sagawa, S. tanaka, H. Kawamura. Integrated experiment of blanket in-pile mockup with  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  pebbles. // Fusion Engineering and Desing (Japan) v. 51-52 (2000) 887-892,
4. V. Карычев, V. Tebus, V. Frolov. Influence of neutron irrsdiation on the strength characteristics of lithium ceramic pellets for fusion reactor blankets. // Journal of Nuclear Materials v. 307-311 (2002) 823-826.
5. И.Л. Тажибаева, В.П. Шестаков, Е.А. Кенжин, Е.В. Чихрай, Т.В. Кульсартов, П.В. Чакров, Ш.Х. Гизатулин, А.О. Бекмухамбетов, А. Куйкабаева, Н. Kawamura, К. Tsuchiya. Использование реактора ВВР-К для длительных радиационных испытаний литиевой керамики  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  для blankets ТЯР// - ВАНТ, сер. термоядер. синтез, вып.2,2007, стр.3-10.

## **РЕАКТОРЛЫҚ СӘУЛЕЛЕНДІРУ ҮРДСІНДЕ ЛИТИЙ ТИТАНАТЫНАН ТРИТИЙДІҢ БӨЛІНУ МЕХАНИЗМДЕРІ МЕН КИНЕТИКАСЫ**

**И.Н. Бекман, И.Л. Тәжибаева, А.А. Құйқабаева**

Бұл жұмыста сәулелендіру жағдайын есепке ала отырып тұрақты температура және термоциклдеу жағдайларында, сәулелендірілген литий керамика үлгілерінен тритийдің бөліну кинетикасы қарастырылды. Ұзақ реакторлық сәулелендіру кезіндегі литий керамикасынан тритийдің бөліну механизмдері мен кинетикасы ұсынылды.

Литий-6 изотопымен жоғарыбайытылған метатитанатлитий басқарылатын термоядролық синтездік құрылғыларда тритийдің (шекті жағдайда 22% деңгейіне дейін жанғанда) берік көзі болып табылатыны көрсетілді.

## **KINETICS AND MECHANISMS OF TRITIUM RELEASE FROM LITHIUM TITANATE DURING REACTOR IRRADIATION**

**I.N. Beckman, I.L. Tazhibayeva, A.A. Kuykabaeva**

Goal of this work is to study kinetics and mechanisms of tritium generation and release from lithium titanate during long-term irradiation. Paper contains results of the study of kinetics of tritium release from irradiated lithium ceramic samples depending on irradiation conditions under constant temperature and thermal cycling. The mechanisms are proposed for tritium generation and release from lithium ceramics during long-term reactor irradiation.

It was showed that lithium metatitanate-based ceramics, which is high-enriched with lithum-6, can be steady (at least up to burnup level of 22%) tritium source for fusion facilities.