

УДК 53917

¹А.А. Куйкабаева*, ²И.Н. Бекман, ¹И.Л. Тажибаева

¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы
²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Россия, г. Москва
 *E-mail: a.kuikabaeva@mail.ru

Математическое моделирование процесса выделения трития из титаната лития в условиях реакторного облучения

Предложено математическое и программное обеспечение реакторных экспериментов, которое позволило интерпретировать результаты экспериментов по изучению выделения трития, непрерывно генерируемого в результате ядерной реакции лития-6 с тепловыми нейтронами при наличии переменных термических воздействий на метатитанат лития. Рассчитаны основные параметры газовой выделенности, необходимые для оценки пригодности гранул из титаната лития для использования их в тритиевых бридерах: доля газовой выделенности, удержание трития в материале, время удержания, энергии активации термодесорбции НТ и объёмной диффузии T^+ , а также соответствующие им предэкспоненциальные (частотные) множители. Показано, что коэффициент диффузии трития активно увеличивается только первые 10 месяцев реакторного облучения метатитаната лития, затем эффективный коэффициент диффузии стабилизируется на значении примерно $1,3 \cdot 10^{-7}$ см²/сек и в дальнейшем не меняется или меняется очень слабо.

Ключевые слова: термоядерный реактор, бланкет, наработка трития, диффузия трития, литиевая керамика, нейтронное облучение, радиационные дефекты.

А.А. Куйкабаева, И.Н. Бекман, И.Л. Тажибаева
Реакторлық сәулелендіру жағдайындағы тритийдің бөліну үрдістерін математикалық модельдеу

Метатитанат литийге айналымы термиялық әсер бар кезде литий-6-ның нейтрондармен ядролық реакциясы нәтижесінде туындайтын тритийдің бөлінуін зерттейтін реакторлық тәжірибенің нәтижесін талдаудың математикалық және программалық қамтамасыз етілуі ұсынылды. Титанат литий гранулаларының тритийлі бридерде қолданылуға жарамдылығын бағалауға қажетті газбөлінуінің негізгі шамалары есептелінді: газбөлінуінің үлесі, тритийді материалда ұстау, ұстау уақыты, T^+ -тің көлемдік диффузиясы және НТ термодесорбциясының белсенділік энергиясы, осыларға сәйкес келетін тәжірибе алдындағы күшейткіштер. Тритийдің диффузиялық коэффициенті реакторлық сәулелендірудің тек алғашқы 10 айында белсенді ұлғаятыны, осыдан кейін эффективті диффузия коэффициенті $1,3 \cdot 10^{-7}$ см²/сек мәнінде тұрақтанып өзгермейді немесе өте әлсіз өзгеріске ұшырайды.

Түйін сөздер: термоядролық реактор, бланкет, тритийдің туындауы, тритийдің диффузиясы, литийлі керамика, нейтрондық сәулелену, радиациялық ақаулар.

А. Куикабаева, И. Бекман, И. Тажибаева,
Mathematical modelling of processes of burning out tritium from lithium titanate in conditions reactor irradiation

Automation and processing software was developed for interpretation of the results of reactor experiments on tritium release study. Tritium was continuously generated as a result of nuclear reaction of lithium-6 and thermal neutrons under variable thermal impacts on lithium metatitanate. Main gas release parameters, which are necessary for assessment of applicability to use the lithium titanate granules in tritium blankets, were calculated: tritium retention/release ratio, retention time, activation energy of HT thermodesorption, activation energy of T^+ bulk diffusion, and corresponding pre-exponential (frequency) factors. It was shown that tritium diffusion coefficient was actively increasing during first 10 months of reactor irradiation of lithium metatitanate, then effective diffusion coefficient stabilized at the value of 1.3×10^{-7} cm²/s and afterwards the coefficient didn't change or changed insignificantly.

Key words: fusion reactor, blanket, tritium generation, tritium diffusion, lithium ceramics, neutron irradiation, radiation defects.

Введение

Материал размножителя (бридера) должен обеспечить съем 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 твердых 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, Li_2TiO_3 , который в последнее время привлек к себе наибольшее внимание из-за высокой скорости высвобождения трития при сравнительно низких температурах (от 200 до 400°C) 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 литий-содержащей керамики Li_2TiO_3 в виде шариков и таблеток, обогащенной до 96% по изотопу ^6Li . 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 даны результаты математического моделирования процессов выделения трития из сферической гранулы за счет эффектов отдачи и диффузии в процессе длительного реакторного облучения на реакторе ВВР-К.

Математическое моделирование процессов выделения трития из титаната лития в условиях реакторного облучения

Анализ проблемы наработки трития будем вести, переходя от простых моделей к сложным. Сначала определим скорость генерации трития (она же – скорость потери лития в керамике), количество наработанного трития за данную кампанию и полное выгорание лития за все время эксперимента. Затем перейдем к расчету процессов выделения трития из облучаемых образцов (за счет эффектов отдачи и диффузии) и окончательно оценим выход целевого продукта – трития – как компонента термоядерного топлива. Попутно будем решать задачу изменения выхода трития в ходе облучения, т.е. оценим перспективы использования гранул титаната лития для длительного (сравнимого со временем функционирования самого реактора) получения трития.

Предложены математические уравнения, описывающие процесс выделения трития из образцов сферической формы за счёт эффекта отдачи. Концентрационный профиль в тонком приповерхностном слое толщиной, равной длине пробега атома отдачи трития в

исследуемом материале, R , устанавливающийся в стационарном состоянии, рассчитывали по формуле:

$$C(r) = \frac{Q}{\lambda} \left[\frac{1}{2} + \frac{r_0^2 - R^2}{4Rr} - \frac{1}{4R} \right]; \quad r_0 - R \leq r \leq r_0 \quad (1)$$

где Q – скорость генерирования трития в ходе ядерной реакции, r_0 – радиус гранулы, R – пробег атомов отдачи трития в исследуемом материале ($R = 8,4 \cdot 10^{-3}$ см. для энергии отдачи 3

$$J_D = \frac{3}{2\tilde{y}^2} \left[\frac{1}{\tilde{x}} - \frac{Sh[\tilde{y}(1-\tilde{x})]}{\tilde{x}Sh\tilde{y}} \right] - 1 + \frac{3}{2\tilde{y}} \left[\left(1 - \frac{\tilde{x}}{2} - \frac{1}{\tilde{x}\tilde{y}} \right) Cth\tilde{y} + \frac{Ch\tilde{y}(1-\tilde{x})}{\tilde{x}\tilde{y}^2 Sh\tilde{y}} \right], \quad (2)$$

где $\tilde{x} = \frac{R_t}{r_0}$; $\tilde{y} = r_0 \sqrt{\frac{\lambda}{D}}$, D – коэффициент диффузии трития по кристаллической решётке Li_2TiO_3 .

Для расчётов процессов выделения трития из сферы с учётом двух типов диффун-

дирующих молекул трития («старого», оставшегося в образце после предыдущих термоциклов и «нового» генерируемого на данном цикле) предложено следующее выражение:

дирующих молекул трития («старого», оставшегося в образце после предыдущих термоциклов и «нового» генерируемого на данном цикле) предложено следующее выражение:

дирующих молекул трития («старого», оставшегося в образце после предыдущих термоциклов и «нового» генерируемого на данном цикле) предложено следующее выражение:

$$J(t) = QV \left[\frac{3cth\sqrt{\frac{\lambda}{D}}r_0}{r_0\sqrt{\frac{\lambda}{D}}} - \frac{3D}{\lambda r_0^2} - \frac{6D}{r_0^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp\left\{-\left[\frac{n^2\pi^2}{r_0^2} + \lambda\right]t\right\}}{\frac{n^2\pi^2 D}{r_0^2} + \lambda} \right] + \frac{2C_0SD}{r_0} \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left\{-\left[\frac{n^2\pi^2 D}{r_0^2} + \lambda\right]t\right\} \quad (3),$$

где $V = \frac{4}{3}\pi r_0^3$ – объём пэббла, $S = 4\pi r_0^2$, C_0 – начальная концентрация трития в пэббле.

Для описания процесса выделения трития

при ступенчатом изменении температуры (нагрев или охлаждение) предложено следующее выражение для зависимости потока трития от времени:

$$J(t) = SQ \left[2r_0 \frac{D_2}{D_1} \left(\frac{1}{15} - \frac{6}{\pi^4} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^4} \exp\left\{-\frac{n^2\pi^2 D_1 t_1}{r_0^2}\right\} \right) \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left\{-\frac{n^2\pi^2 D_2 t}{r_0^2}\right\} + \left[\frac{r_0}{3} - \frac{2r_0}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left\{-\frac{n^2\pi^2 D_2 t}{r_0^2}\right\} \right] \right] \quad (4),$$

где $D_1(T_1)$ – коэффициент диффузии трития на предыдущей температурной ступени (температура T_1), $D_2(T_2)$ – коэффициент диффузии

трития на новой температурной ступени (температура T_2).

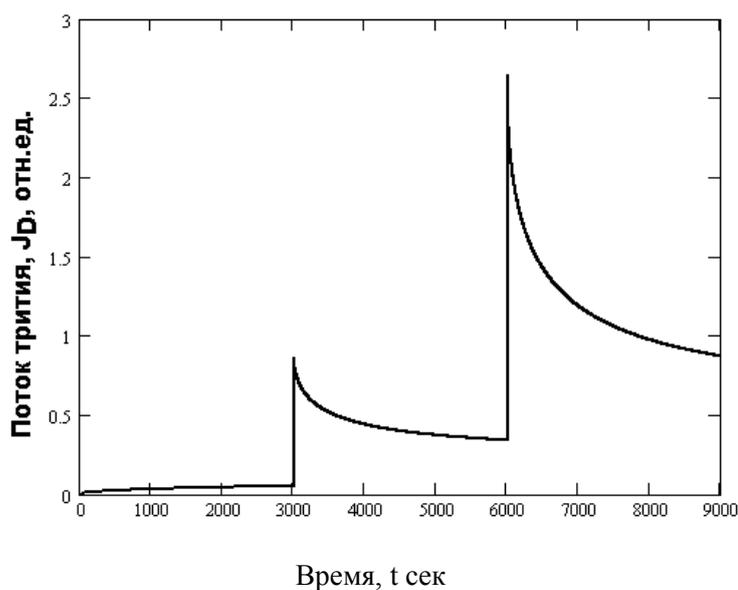


Рисунок 1 – Выделение титаната лития, непрерывно генерируемого в сфере, при ступенчатом нагреве образца (математическое моделирование)

Пример расчётов по уравнению (4) для случая резкого повышения температуры приведён на рисунке 1, а для резкого понижения

температуры – на рисунке 2. Видно, что характер газовыделения, в принципе, аналогичен экспериментально наблюдаемым эффектам.

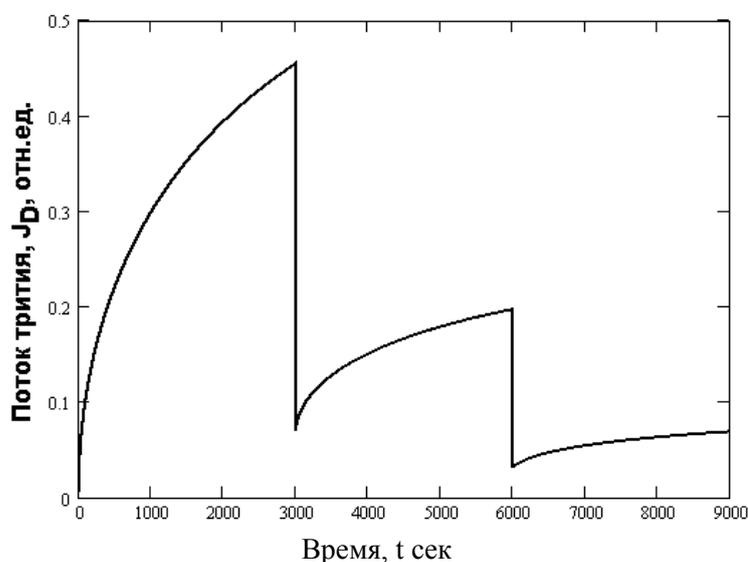


Рисунок 2 – Выделение титаната лития, непрерывно генерируемого в сфере, при ступенчатом охлаждении образца (математическое моделирование)

Хорошее соответствие предложенной феноменологической теории экспериментальным данным позволило рассчитать параметры температурной зависимости коэффициента диффузии титаната лития по кристаллической решётке титаната лития. Показано, что предэкспоненциальный множитель $D_{01}=0,1$ $\text{см}^2/\text{сек}$ и

энергия активации диффузии $E_{D1}=130$ кДж/моль для начальной стадии выжигания лития и $D_{02}=0,006$ $\text{см}^2/\text{сек}$ и $E_{D2}=69$ кДж/моль для конечной стадии. Таким образом, пребывание титановой керамики в реакторе привело к уменьшению энергии активации диффузии титаната лития почти в два раза и уменьшению

предэкспоненциального (энтропийного) множителя диффузии более, чем на порядок. При температуре 500°C коэффициент диффузии трития $D=1,59 \cdot 10^{-10}$ см²/с для начала эксперимента, и $D=1,28 \cdot 10^{-7}$ см²/с для конечной стадии облучения. При этом время удержания трития в пэббле уменьшилось от $\tau=\tau_0^2/(15D)=48,7$ суток до $\tau=0,06$ суток (при $T=700^\circ\text{C}$ время удержания трития сокращается до 10 мин).

Полученные результаты достаточно хорошо соответствуют литературным данным.

Проведённое экспериментальное исследование, совместно с результатами математического моделирования, позволяют утверждать, что основным процессом, ответственным за выделения трития, непрерывно генерируемого в титанате лития в ходе ядерной реакции лития-6 с тепловыми нейтронами, является объёмная диффузия тритона (T^+), несколько осложнённая процессами взаимодействия трития с радиационными дефектами и поверхностной реакцией молибдизации (переход T^+ в HT и/или T_2). При этом в течение первых трёх месяцев реакторного облучения литиевой керамики коэффициент диффузии трития увеличивается за счёт уменьшения энергии активации диффузии. Обнаруженный эффект объяснён уменьшением концентрации ионов лития в узлах кристаллической решётки, выступающих как дополнительные диффузионные барьеры.

Низкие значения степеней и времён удержания, позволяющие практически полностью извлекать тритий из пэбблов при сравнительно умеренных температурах, хорошая радиационная, химическая и механическая стойкость позволяют рекомендовать керамику на основе метатитаната лития в качестве бридерного материала для установок управляемого термоядерного синтеза.

Выводы

- На специально созданной аппаратуре [5] изучена кинетика выделения трития [6], непрерывно генерируемого в условиях реакторного эксперимента в керамике на основе метатитаната лития, высокообогащённой по литию-6 (96%), в условиях термоциклирования, вплоть до высоких степеней выгорания лития (23%).

- Обнаружено, что высокообогащённая

литиевая керамика в течение длительного времени является эффективным и устойчивым источником трития: выгорание лития-6 компенсируется ускорением диффузии трития по кристаллической решётке Li_2TiO_3 .

- Предложен математический аппарат, описывающий выделение трития как за счёт эффекта отдачи, так и за счёт диффузии.

- Рассчитаны параметры диффузии и энергии активации процесса выделения трития из облучённой керамики. Обнаружено, что по мере выжигания лития, энергия активации выделения трития уменьшается, стремясь к постоянному значению при высоких степенях выгорания лития-6.

- Показано, что по мере облучения, создаваемые при выгорании лития дефекты действуют как дополнительные диффузионные пути, облегчающие диффузию трития. Выгорание трития компенсируется облегченной диффузией, в результате чего поток трития из керамики из титаната лития не меняется в течение достаточно длительного времени.

- Из экспериментальных данных рассчитаны параметры температурной зависимости коэффициента диффузии трития в Li_2TiO_3 (энтропийный множитель и энергия активации диффузии) в том числе – для начальной и конечной стадии выжигания лития-6. Определены такие характеристики бридерного материала, как степень и время удержания трития, доля газовой выделенной и т.п. и их зависимости от режима термоциклирования и времени реакторного облучения.

- Предложены механизмы генерации и выделения трития из литиевой керамики в процессе длительного реакторного облучения [6].

- Показано, что высокообогащённая по литию-6 керамика на базе метатитаната лития может служить устойчивым (по крайней мере до степеней выгорания 23%) источником трития, как топливо для установок управляемого термоядерного синтеза.

Заключение

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

Определено влияние 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.

References

1. Tsuchiya K., Kikukawa A., Yamaki D., Nakamichi M., Enoeda M., Kawamura H. In-situ tritium release behavior from Li_2TiO_3 pebble-bed // *Fusion Engineering and Design (Japan)* v. 58-59 (2001). – P.679-682.
2. Fischer U., Batistoni P., Boccaccini L.V., Giancarli L., Hermsmeyer S., Poitevin Y. Eu Blanket design activities and neutronics support efforts. // *fusion science and technology*. - Vol.47 may 2005. - P. 1052-1059
3. Tsuchiya K., Nakamichi M., Nagao Y., Fujita J., Sagawa H., Tanaka S., Kawamura H. Integrated experiment of blanket in-pile mockup with Li_2TiO_3 pebbles. // *Fusion Engineering and Design (Japan)* v. 51-52 (2000). – P.887-892,
4. Капычев В., Тебус В., Фролов В. Influence of neutron irradiation on the strength characteristics of lithium ceramic pellets for fusion reactor blankets. // *Journal of Nuclear Materials* v. 307-311 (2002) – P.823-826.
5. Tazhibayeva I., Kenzhin E., Chakrov P., Arinkin F., Gizatulin Sh., Becmuhambetov E., Shestakov V., Chihrai E., Kulsartov T., Kuikabaeva A., Kawamura H., Tsuchiya K. Ispolzovanie reactor WWRK dlya dlitelnih radiatsionnih ispitani litievoi keramiki Li_2TiO_3 dlya blanketa TYAR. — VANT. CER. Termoyaderni cintez, 2007, vyp. 2. – S. 3-10.
6. Kuikabaeva A., Tazhibayeva I., Beckman I. Kinetika i mihanizm vydeleniya tritya iz titanata litiya v protsesse reactorного oblucheniya // *Vestnik KazNU. Seriya Fiz.mat.* - 2007.