

УДК 621.039.5.51

ДИФФУЗИЯ ТРИТИЯ, ГЕНЕРИРУЕМОГО В МЕТАТИТАНАТЕ ЛИТИЯ Li_2TiO_3 В ПРОЦЕССЕ ОБЛУЧЕНИЯ ТЕПЛОВЫМИ НЕЙТРОНАМИ В РЕАКТОРЕ ВВР-К

И.Н. Бекман, И.М. Бунцева (МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия), И.Л. Тажибаева, Т.В. Кульсартов, Е.А. Кенжин (ИАЭ НЯЦ РК, Курчатов, Казахстан), Е.В. Чихрай, В.П. Шестаков, А.А. Куйкабаева (КазНУ им. Аль-Фараби, Алматы, Казахстан), О.П. Максимкин (ИЯФ НЯЦ РК, Алматы, Казахстан), Н. Kawamura, К. Tsuchiya (JAEA, Japan)

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 газовыделения, необходимые для оценки пригодности гранул из титаната лития для использования их в тритиевых брикетах: доля газовыделения, 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 $1,3 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ и в дальнейшем не меняется или меняется очень слабо.

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

DIFFUSION OF TRITIUM GENERATED IN LITHIUM METATITANATE Li_2TiO_3 DURING THERMAL NEUTRON IRRADIATION IN REACTOR WWR-K. I.N. BECKMAN, I.M. BUNCEVA, I.L. TAZHIBAYEVA, T.V. KULSARTOV, E.A. KENZHIN, E.V. CHIKHRAI, V.P. SHESTAKOV, A.A. KUYKABAEVA, O.P. MAKSIMKIN, N. KAWAMURA, K. TSUCHIYA. The 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 $1.3 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ 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

Как было описано в работах [1—4], проведены исследования генерации и выделения трития в литиевой керамике Li_2TiO_3 ($\text{Li}_2\text{TiO}_3 + 5\%$ мол. TiO_2) с 96%-ным обогащением по изотопу литий-6 в процессе длительного (5350 ч, 15 кампаний, длительность эксперимента около двух лет) облучения тепловыми нейтронами в реакторе ВВР-К. При этом степень выгорания лития составила 23%. В ходе эксперимента автоматически и непрерывно измеряли температуру образца и поток трития, выделяющийся из титаната лития.

Дегазация образца в виде сферы рассмотрена в рамках классического механизма диффузии (т.е. подчиняющегося законам диффузии Фика и закону растворимости Генри) с учётом наличия источников (генерация за счёт ядерной реакции) и стоков (радиоактивный распад трития) при граничных условиях 1-го рода.

При использовании 2-го закона Фика для решения задачи выделения трития из твёрдого тела за счёт диффузии следует учитывать наличие нескольких осложняющих обстоятельств:

- образование трития в ходе ядерной реакции (наличие источника);
- радиоактивный распад трития (сток);
- обеднение тритием приповерхностного слоя (толщина которого равна пробегу отдачи атомов) образца трития за счёт эффекта отдачи (отдача эффективно уносит тритий из приповерхностного слоя сферической гранулы).

ИЗМЕНЕНИЕ ПОТОКА ТРИТИЯ ПРИ ТЕРМОЦИКЛИРОВАНИИ ОБРАЗЦА ЛИТИЕВОЙ КЕРАМИКИ В ПРОЦЕССЕ РЕАКТОРНОГО ОБЛУЧЕНИЯ

Рассмотрим изменение потока газа из сферы при ступенчатом изменении температуры образца: нагрее и охладим. Решение диффузионных уравнений будем вести с учётом равномерного распределения лития по объёму материала при граничных условиях 1-го рода (рис. 1.)

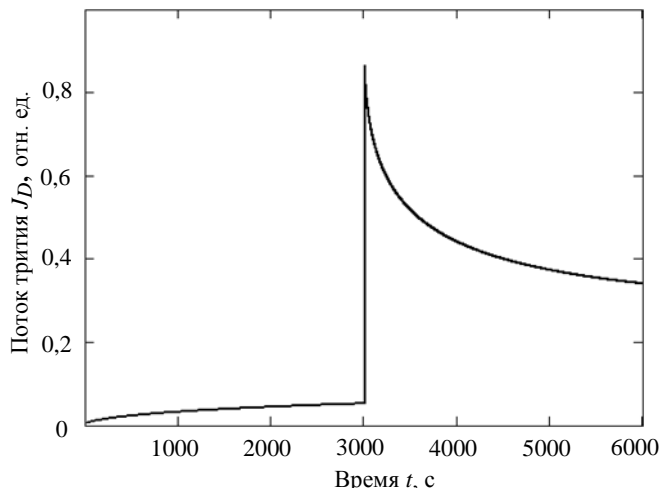


Рис. 1. Зависимость изменения потока трития, непрерывно генерируемого в сфере в ходе ядерной реакции, от времени при ступенчатом изменении коэффициента диффузии (математическое моделирование, ступенчатый нагрев, $D_1 = 10^{-9}$ см²/с, $D_2 = 10^{-8}$ см²/с, $r_0 = 0,1$ см)

Ступенчатый нагрев образца керамики. В образце керамики в виде шарика непрерывно и равномерно генерируется тритий. Образец в течение времени t_1 выдерживается при температуре T_1 . Затем температура образца резко поднимается от значения T_1 до значения T_2 и выдерживается в течение времени t_2 , и т.д. Поскольку при нагреве от T_1 до T_2 коэффициент диффузии изменяется от величины D_1 до величины D_2 , то поток газа тоже резко увеличивается (здесь $T_1 < T_2$, $D_1 < D_2$). Следует учесть, что поток газовой выделения при новой температуре T_2 состоит из двух компонентов: «новые» молекулы, которые «родились» уже при новой температуре T_2 , поток которых управляется коэффициентом диффузии D_2 :

$$J_2(t) = SQ \left[\frac{n_0}{3} - \frac{2n_0}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left\{ -\frac{n^2 \pi^2 D_2 t}{r_0^2} \right\} \right], \quad (1)$$

где J_2 — полный поток атомов трития, генерируемых при температуре T_2 (атом/с); $S = 4\pi r_0^2$ — площадь поверхности сферической гранулы (см²); r_0 — радиус сферы (см); Q — мощность источника (скорость генерации газа) (атм/(см³·с)), и «старые» молекулы, рождённые при температуре T_1 , не успевшие выделиться за время 1-го периода t_1 (их диффузия управлялась коэффициентом диффузии D_1), но при температуре T_2 активно покидающие сферу (их диффузия теперь управляется коэффициентом диффузии D_2). Поток молекул этого типа из сферы

$$J_1(t) = \frac{2 \langle C_{T_1} \rangle SD_2}{r_0} \sum_{n=1}^{\infty} \exp \left\{ -\frac{n^2 \pi^2 D_2 t}{r_0^2} \right\}, \quad (2)$$

где под $\langle C_{T_1} \rangle$ (атом/см³) в первом приближении можно понимать среднюю концентрацию трития, оставшегося в сфере, при отжиге образца при температуре T_1 к моменту времени t_1 :

$$\langle C_{T_1} \rangle = \frac{r_0^2 Q}{D_1} \left(\frac{1}{15} - \frac{6}{\pi^4} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^4} \exp \left\{ -\frac{n^2 \pi^2 D_1 t_1}{r_0^2} \right\} \right). \quad (3)$$

Если время выдержки t_1 при температуре T_1 достаточно велико, чтобы установилось стационарное состояние диффузии, то

$$\langle C_{T_1, \infty} \rangle = \frac{r_0^2 Q}{15D_1}, \quad (4)$$

что значительно упрощает расчёты.

Будем считать, что поток трития из сферы при температуре T_2 описывается уравнением

$$J(t) = J_1 + J_2 = SQ \left[2r_0 \frac{D_2}{D_1} \left(\frac{1}{15} - \frac{6}{\pi^4} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^4} \exp \left\{ -\frac{n^2 \pi^2 D_1 t_1}{r_0^2} \right\} \right) \sum_{n=1}^{\infty} \exp \left\{ -\frac{n^2 \pi^2 D_2 t}{r_0^2} \right\} + \left(\frac{r_0}{3} - \frac{2r_0}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left\{ -\frac{n^2 \pi^2 D_2 t}{r_0^2} \right\} \right) \right], \quad (5)$$

где D_1 — коэффициент диффузии газа при температуре T_1 ; D_2 — при температуре T_2 (рис. 2).

При большом времени t_1

$$J(t) = \frac{2Sr_0Q}{15} \frac{D_2}{D_1} \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left\{-\frac{n^2\pi^2 D_2 t}{r_0^2}\right\} + SQ \left[\frac{r_0}{3} - \frac{2r_0}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{n^2\pi^2 D_2 t}{r_0^2}\right) \right] \tag{6}$$

или

$$J(t) = QV \left(1 + \frac{2}{5} \frac{D_2}{D_1} \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left\{-\frac{n^2\pi^2 D_2 t}{r_0^2}\right\} - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left\{-\frac{n^2\pi^2 D_2 t}{r_0^2}\right\} \right), \tag{7}$$

где $V = (4/3)\pi r_0^3$ — объём сферической гранулы.

Если время $t = t_2$ при температуре T_2 достаточно велико, то устанавливается стационарное течение газа и

$$J = QV. \tag{8}$$

Таким образом, при переходе от температуры T_1 к температуре T_2 будем считать, что поток газа из сферы изменяется от закона при T_1

$$J(T_1, t) = SQ \left[\frac{r_0}{3} - \frac{2r_0}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left\{-\frac{n^2\pi^2 D_1 t}{r_0^2}\right\} \right] \tag{9}$$

до закона при T_2

$$J(t) = QV \left(1 + \frac{2}{5} \frac{D_2}{D_1} \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left\{-\frac{n^2\pi^2 D_2 t}{r_0^2}\right\} - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left\{-\frac{n^2\pi^2 D_2 t}{r_0^2}\right\} \right). \tag{10}$$

Аналогичные формулы описывают поведение потока стабильного газа (распадом трития в условиях реакторного эксперимента можно пренебречь из-за его большого периода полураспада) при последующем ступенчатом нагреве до температур T_3, T_4, T_5 и т.п.

Отметим, что поскольку в поток при температуре T_2 входит не просто коэффициент диффузии, а отношение D_2/D_1 , то из эксперимента по ступенчатому нагреву найти отдельно значения D_1 и D_2 невозможно.

В качестве примера на рис. 3 представлено изменение во времени потока трития, непрерывно генерируемого в образце за счёт ядерной реакции, из сферы при резком увеличении температуры (и, следовательно, коэффициента диффузии). Видно, что сначала поток монотонно возрастает, стремясь к посто-

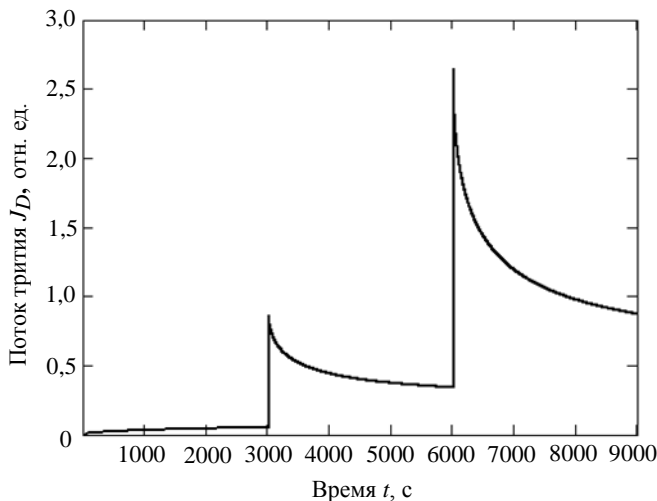


Рис. 2. Выделение трития, непрерывно генерируемого в сфере, при ступенчатом нагреве образца (математическое моделирование при параметрах $D_1 = 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$, $D_2 = 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$, $D_3 = 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$, $r_0 = 0,1 \text{ см}$)

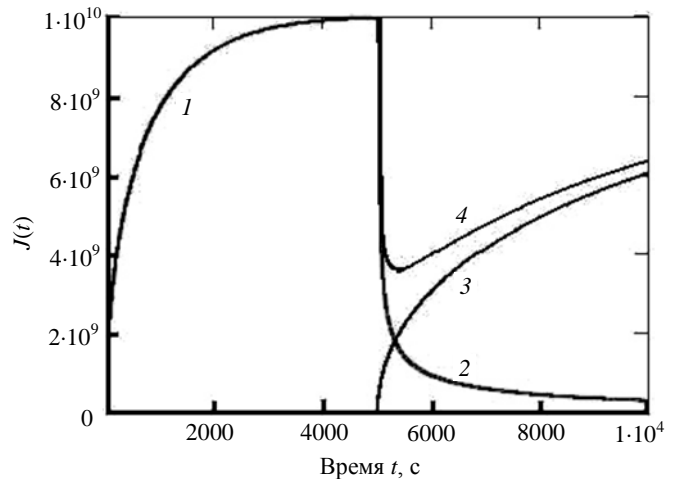


Рис. 3. Выделение трития, непрерывно генерируемого в сфере, при ступенчатом охлаждении образца (предполагается, что на предыдущих температурных ступенях гранула не была полностью обезгажена и содержала достаточное количество не успевшего выделиться трития); математическое моделирование при параметрах $D_1 = 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$, $D_2 = 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$, $D_3 = 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$, $r_0 = 0,1 \text{ см}$): 1 — поток трития при высокой температуре T_1 ; 2 — поток при температуре T_2 ($T_2 < T_1$) — без генерации трития; 3 — поток при температуре T_2 — генерация трития; 4 — суммарная кривая выделения трития

явному значению. В момент резкого возрастания температуры поток резко увеличивается, после чего монотонно спадает до значения больше, чем был на первой температурной ступени. При очередном резком повышении температуры вновь наблюдается повышение потока, причём большее, чем на предыдущей смене температур. Стационарный поток трития также выше, чем на предыдущей ступени.

Здесь мы считаем, что на предыдущей температурной ступени образец полностью дегазировался. Если же в образце ещё достаточно трития, то его вклад в газовыделение на последующей температурной ступени существенен и после некоторого падения поток генерируемого газа начинает возрастать. Такое поведение потока не даёт возможность рассчитать коэффициент диффузии.

Ступенчатое охлаждение литиевой керамики в процессе облучения. Перейдём теперь к рассмотрению поведения потока трития при ступенчатом охлаждении образца. Здесь уже $T_1 < T_2$, $D_1 > D_2$, а разница во времени удержания газа

$$\Delta\tau = \tau_2 - \tau_1 = \frac{\langle C_{T_2} \rangle - \langle C_{T_1} \rangle}{Q}. \quad (11)$$

Математический аппарат остаётся тем же, что был рассмотрен, но есть некоторое существенное отличие.

Если T_1 достаточно высока и время t_1 достаточно длительно, то газа в сфере практически не будет, т.е. $\langle C_{T_1} \rangle = 0$ и, следовательно, $\Delta\tau = \frac{\langle C_{T_2} \rangle}{Q}$. Это сильно упрощает ситуацию. Теперь уже поток трития при T_2 изменяется по закону

$$J_2(t) = SQ \left[\frac{r_0}{3} - \frac{2r_0}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left\{ -\frac{n^2 \pi^2 D_2 t}{r_0^2} \right\} \right], \quad (12)$$

что позволяет найти единственный коэффициент диффузии D_2 .

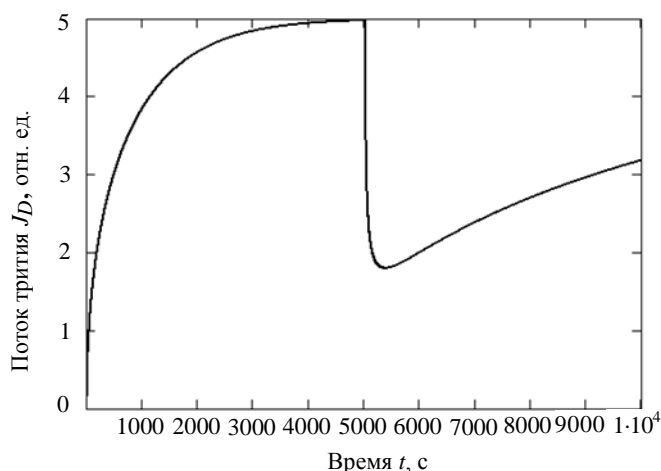


Рис. 4. Выделение трития, непрерывно генерируемого в сфере, с учётом присутствия трития, образовавшегося на предыдущей температурной ступени (ступенчатое охлаждение)

На рис. 4 в качестве примера показано изменение потока трития из сферы при ступенчатом уменьшении температуры. Видно, что при резкой смене температуры поток резко падает, причём практически вертикально. Учёт частичной дегазации (т.е. наличия трития в образце при более высокой температурной ступени) приводит к более монотонному спаду потока в области смены температуры. Однако время спада непродолжительно и не оказывает существенного влияния на форму кривой последующего подъёма потока генерируемого трития на новой температурной ступени.

Таким образом, анализ зависимости потока от времени позволяет при ступенчатом охлаждении найти коэффициент диффузии при низкой

температуре, а при ступенчатом нагреве — сначала отношение D_2/D_1 , затем уже (по кривым ступенчатого нагрева) — коэффициент диффузии при более высокой температуре.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ДИФФУЗИИ ТРИТИЯ ПО КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЁТКЕ ТИТАНАТА ЛИТИЯ

Приведённый в статье математический аппарат диффузии был применён к обработке экспериментальных данных по выделению трития, непрерывно генерируемого из лития под действием нейтронов, в режиме термоциклирования литиевой керамики. Данные по выделению НТ и T_2 по результатам ступенчатого охлаждения от высоких температур, при которых дегазация гранул была достаточно большой,

были пересчитаны в коэффициент диффузии тритона (T^+) по кристаллической решётке метатитаната лития, а затем уточнены по данным ступенчатого нагрева.

Обработка полученных в работе данных в рамках модели классической диффузии показала, что за год облучения литиевой керамики в реакторе энергия активации диффузии существенно уменьшилась, что свидетельствует об уменьшении глубины потенциальных ям, по которым осуществляется диффузия тритона (T^+) по матрице твёрдого тела и выделение трития (в виде HT и T_2) из образца. При этом величина предэкспоненциального (энтропийного) множителя тоже уменьшилась, что свидетельствует об уменьшении числа диффузионных путей, доступных для диффузии, вероятно, вследствие создания радиационных дефектов, действующих как ловушки для диффундирующего трития.

Как обычно, мы полагали, что температурную зависимость коэффициента объёмной диффузии трития можно описать законом Аррениуса

$$D(T) = D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right), \quad (13)$$

где $D(T)$ — коэффициент диффузии трития при температуре T ; E_D — энергия активации диффузии; $R = 8,3144$ Дж/(моль·К) — газовая постоянная; T — температура, К.

Оценки параметров аррениусовской зависимости коэффициента диффузии T^+ дали значения $D_{01} = 0,1$ см²/с и $E_{D_1} = 130$ кДж/моль для начальной стадии выгорания лития (в начальных кампаниях реакторного эксперимента) и $D_{02} = 0,006$ см²/с и $E_{D_2} = 69$ кДж/моль в последних кампаниях. Таким образом, пребывание тритиевой керамики в реакторе привело к уменьшению энергии активации диффузии трития почти в два раза и уменьшению предэкспоненциального (энтропийного) множителя диффузии более чем на порядок.

В графическом виде температурные зависимости коэффициента диффузии трития для двух стадий выжигания трития представлены на рис. 5. Они же, перестроенные в аррениусовском масштабе, — на рис. 6. Некоторые значения коэффициентов диффузии в метатитанате лития при разных температурах и разном времени облучения приведены в табл. 1.

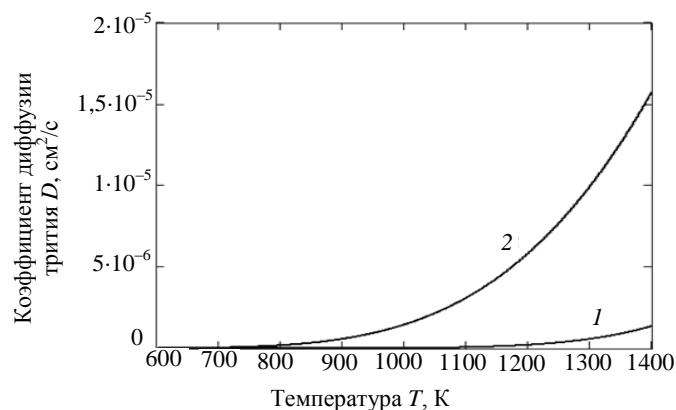


Рис. 5. Температурная зависимость коэффициента диффузии трития по объёму литиевой керамики для различных стадий выгорания 6Li : 1 — начальные кампании реакторного облучения; 2 — конечные кампании реакторного облучения

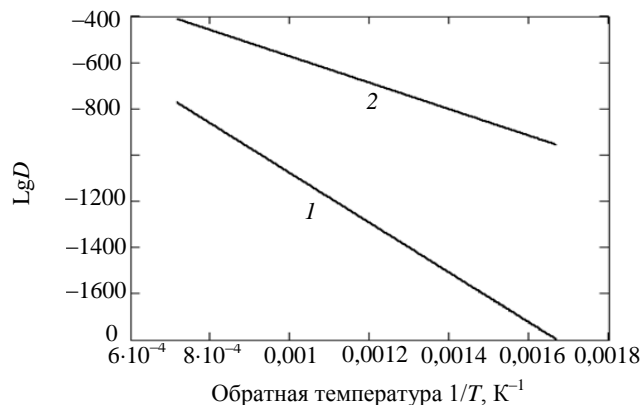


Рис. 6. Данные рис. 5, перестроенные в аррениусовских координатах

Т а б л и ц а 1. Значения коэффициентов диффузии в метатитанате лития при разной температуре и разном времени реакторного облучения

Начальные кампании реакторного облучения		Конечные кампании реакторного облучения	
Температура, °С	Коэффициент диффузии	Температура, °С	Коэффициент диффузии
300	$1,35 \cdot 10^{-13}$	300	$3,0 \cdot 10^{-9}$
500	$1,59 \cdot 10^{-10}$	500	$1,28 \cdot 10^{-7}$
700	$1,02 \cdot 10^{-8}$	700	$1,17 \cdot 10^{-6}$

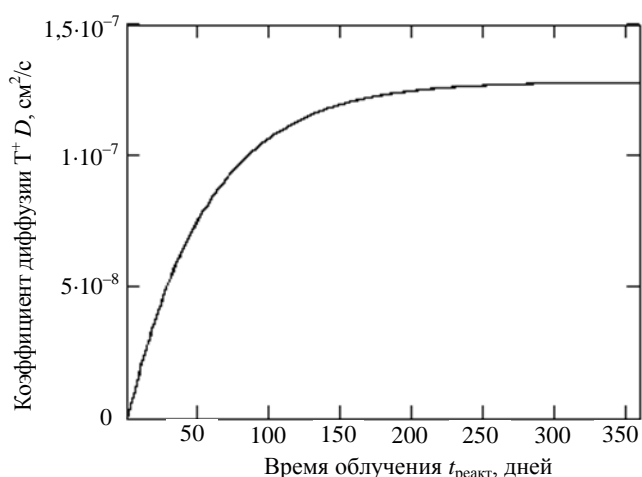


Рис. 7. Примерная зависимость, описывающая изменение коэффициента диффузии трития в метатитанате лития во время реакторного эксперимента

Теперь можно полуколичественно оценить характер изменения коэффициента диффузии трития при постоянной температуре в ходе реакторного эксперимента (выгорания лития). При температуре 500°С такую зависимость в первом приближении удалось описать эмпирической формулой

$$D(t_r) = 1,59 \cdot 10^{-10} + 1,28 \cdot 10^{-7} [1 - \exp(-0,018t_r)], \quad (14)$$

где t_r — время облучения литиевой керамики.

График этой функции $D(t_r)$ представлен на рис. 7. Из полученной зависимости следует, 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/с и в дальнейшем не меняется

или меняется очень слабо. По-видимому, достижение предельного значения коэффициента диффузии связано с противоположным действием двух факторов: выжигания лития, приводящего к исчезновению ионов лития из узлов кристаллической решётки, и связанного с этим облегчения диффузионного процесса; возникновения под действием быстрых нейтронов и внешнего гамма-излучения радиационных дефектов, захватывающих диффундирующий тритий в ловушки и, следовательно, затрудняющих диффузионные процессы.

ДОЛЯ ГАЗОВЫДЕЛЕНИЯ И ВРЕМЯ УДЕРЖАНИЯ ТРИТИЯ

При оценке пригодности литиевой керамики в качестве бридерного материала важное значение имеет такой параметр, как доля газовыделения — параметр, изменяющийся от 0 до 1, где под 1 понимают установление стационарного течения трития из гранул.

Количество газа $G(t)$ (атом), оставшегося в сфере к моменту времени t :

$$G(t) = 4\pi \int_0^{r_0} C(r, t) r^2 dr - \frac{4\pi}{3} r_0^3 C_{(0)} = \frac{8}{\pi} r_0^3 C_{(0)} \left[\frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left\{ - \left(\frac{n\pi}{r_0} \right)^2 Dt \right\} \right], \quad (15)$$

или в безразмерном виде

$$g(t) = \frac{G(t)}{G_0} = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left\{ - \frac{n^2 \pi^2 Dt}{r_0^2} \right\}, \quad (16)$$

где G_0 — количество газа в образце в начальный момент времени.

Количество газа, выделившегося из сферы к времени t :

$$M(t) = \frac{4}{3} \pi r_0^3 C_{(0)} \left[1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left(- \frac{n^2 \pi^2 Dt}{r_0^2} \right) \right]. \quad (17)$$

Безразмерная доля газовыделения:

$$F = \frac{M_t}{M_0} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left\{ - \frac{n^2 \pi^2 Dt}{r_0^2} \right\}. \quad (18)$$

Средняя концентрация трития в сфере

$$\langle C \rangle = C_{(0)} \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left(- \frac{n^2 \pi^2 Dt}{r_0^2} \right); \quad (19)$$

$$F(t) = 1 - \frac{6r_0^8}{\pi^4 Dt} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^4} (1 - \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 Dt}{r_0^2}\right)) \quad (20)$$

зависит от величины коэффициента диффузии (т.е. от структуры материала и температуры образца), радиуса гранулы и времени, прошедшего от начала генерации трития в литиевой керамике.

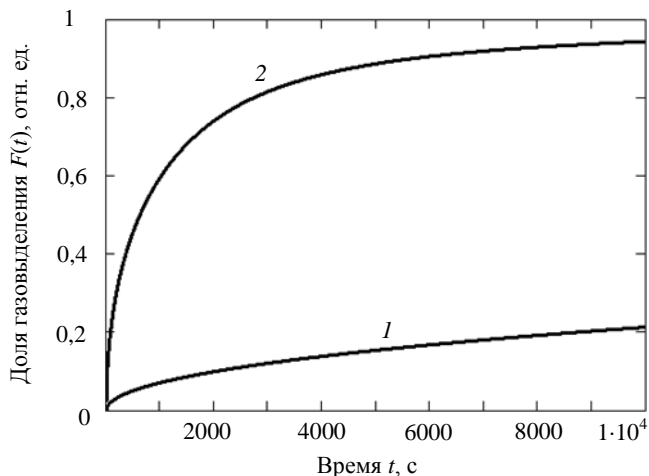


Рис. 8. Зависимость доли выделенного трития от времени облучения при температуре 700 °C: 1 — начальная стадия облучения; 2 — конечная стадия облучения

В качестве примера на рис. 8 представлены временные зависимости доли выделения трития (в долях от стационарного значения) при температуре 700 °C для начальной и конечной стадий реакторного эксперимента. Видно, что с началом генерирования трития в керамике поток трития возрастает и по мере роста времени стремится к стационарному значению. Чем выше температура и, следовательно, выше коэффициент диффузии, тем быстрее достигается стационарный поток трития из гранул. Для конечной стадии облучения стационарный поток достигался гораздо быстрее, чем на начальной стадии.

Для начальной стадии облучения при температуре 700 °C, как мы показали, коэффициент диффузии трития $1,02 \cdot 10^{-8}$ см²/с, к моменту времени $t = 1$ ч доля газовой выделенности (процент от стационарного значения) составила 13,1%, тогда как для конечной стадии выделения трития при той же температуре коэффициент диффузии равен $1,168 \cdot 10^{-6}$ и при том же времени $t = 1$ ч доля газовой выделенности составила 84,4%. Таким образом, в наших реакторных экспериментах при температуре выше 500 °C стационарное течение трития из гранул литиевой керамики устанавливалось через несколько часов после начала генерирования трития.

Другой важный критерий пригодности конкретного материала при использовании его в качестве бридерного материала основан на понятии времени удержания трития в керамике τ . Чем меньше времени пребывает образовавшийся тритий в грануле, тем больше степень его извлечения при данной температуре и в данный момент времени и, следовательно, тем лучше свойства керамики как бридерного материала.

Расчёт времени удержания проводили по формуле

$$\tau(T) = \frac{r_0^2}{15 \cdot D(T) \cdot 3600 \cdot 24} (\text{сут}). \quad (21)$$

Для примера в табл. 2 приведены некоторые значения рассчитанного времени удержания.

Т а б л и ц а 2. Время удержания трития при разной температуре τ (сут) и на разных стадиях выжигания лития-6 в титанате лития

Температура, °C	Стадия выжигания	
	начальная	конечная
300	$5,7 \cdot 10^4$	2,6
500	48,7	0,06
700	0,76	$6,6 \cdot 10^{-3}$

Как следует из табл. 2, в условиях нашего эксперимента равновесное время удержания трития в грануле титаната лития радиусом 1 мм изменяется в широких пределах — от 57 тысяч часов при температуре 300 °C и начальной стадии выгорания до 10 мин при температуре 700 °C для выгорания примерно 20% лития-6. Малое время удержания при высоких температурах (допустимых с точки зрения механических и физико-химических свойств материала) свидетельствует о перспективности использования керамики на основе метатитаната лития в качестве бридерного материала в установках по управляемому термоядерному синтезу.

СРАВНЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ С ОПУБЛИКОВАННЫМИ ДАННЫМИ

Эксперименты с метатитанатом лития столь высокой степени обогащения по литию-6 и до столь высоких степеней выгорания лития, тем более — с регистрацией потока трития непосредственно в условиях реакторного облучения, до сих пор не проводились. Поэтому непосредственное сравнение результатов нашей работы с данными других авторов невозможно. Однако, поскольку процессам выделения трития из титаната лития уделяли довольно большое внимание, некоторые параллели провести можно.

Наиболее близкой к нашим исследованиям, по-видимому, является работа [5], в которой было изучено изотермическое выделение трития из монокристаллов титаната лития с различными размерами граней (1—2 мм), предварительно облучённых в реакторе тепловыми нейтронами до дозы $4 \cdot 10^{18}$ н/см². Показано, что в интервале температур 250—1100 °С газовыделение контролируется объёмной диффузией трития. Параметры температурной зависимости коэффициента диффузии: $D_0 = 0,1$ см²/с и $E_D = 104$ кДж/моль. Наши данные, пересчитанные на аналогичную дозу, очень хорошо согласуются с результатами работы [5].

В работе [6] методом термодесорбционной спектроскопии изучен процесс выделения трития из титаната лития с природным содержанием изотопов ⁶Li и ⁷Li в режиме линейного нагрева образца. Гранулы облучали в вакуумированной ампуле потоком нейтронов $(2—3,4)10^{13}$ н·см⁻²·с⁻¹ в течение 20—24 ч. После облучения образцы переносили в установку для термодесорбционной спектроскопии и ионизационной камерой измеряли временную зависимость потока трития из образца в условиях его линейного нагрева со скоростью 1, 2,5 или 5 °С/мин. Обработку результатов проводили в рамках математического аппарата, представленного теми же авторами в работе [7]. Обнаружено, что интенсивная термодесорбция трития начинается при температуре 100—250 °С, достигает максимума при температуре 370—450 °С, после чего поток трития медленно спадает, так что газовыделение прекращается лишь при 600 °С. На 90% поток из образца представлял собой водород (в виде молекул T₂ и HT), при высокой температуре превалировало выделение молекул воды (в виде молекул НТО). По мнению авторов работы [6], полученные ими данные свидетельствуют о том, что процесс выделения трития из титаната лития лимитируется процессом молизации (т.е. образованием молекул HT или T₂) на поверхности литиевой керамики. Анализ кривых ТДС в рамках модели десорбции, формально подчиняющейся химической кинетике 2-го порядка, дал среднюю энергию активации десорбции 92 кДж/моль. Полученное значение попадает в интервал значений энергий активации объёмной диффузии трития, измеренных в нашей работе для различных стадий выгорания лития-6: $69 < E_D < 130$ кДж/моль. Частотный множитель десорбции, измеренный в работе [6], $k_0 = 3 \cdot 10^{15}$ с⁻¹. Это в пересчёте на коэффициент диффузии (с учётом постоянной решётки метатитаната лития 0,415 нм) даёт величину $D_0 = 5,2$ см²/с, что заметно превышает измеренные в настоящей работе значения $D_0 = 0,1$ для начальной стадии облучения и $D_0 = 0,006$ см²/с для конечной стадии облучения.

Можно также сравнить наши результаты с постреакторным выделением трития из монокристалла Li₂TiO₃ [5]. В этой работе показано, что энергия активации выделения трития не является постоянной величиной, а увеличивается при росте температуры (от 92 кДж/моль в интервале 493—533 К до 139 кДж/моль при 543—583 К). По мнению авторов, процессом, ответственным за кинетику термостимулированного газовыделения, является выделение трития из радиационных дефектов, служащих центрами захвата трития. Отжиг таких радиационных дефектов способен существенным образом повлиять на динамику выделения трития из облученной тритием литиевой керамики. Каких-либо эффектов, связанных с пористостью образцов Li₂TiO₃, в работе [5] не обнаружено.

В работе [8] методом ступенчатого нагрева было показано, что энергия активации диффузии трития в LiAlO₂ равна 141,5 кДж/моль, $D_0 = 0,13$ см²/с, а время удержания трития в Li₂O с ростом температуры падает с энергией активации 56 кДж/моль [9]. Отметим, что полученные в этой работе значения D_0 практически совпадают с рассчитанными нами из данных по ступенчатому охлаждению титаната лития.

Состояние трития в литиевых керамиках разного состава изучалось во многих работах, например, [10, 11]. Было показано, что тритий в кристаллических решётках может находиться в трёх видах: T⁺, T⁰ и HT, причём каждый вид характеризуется собственным коэффициентом диффузии. Тритий способен к обмену с ионом лития в решётке, причём обычно он располагается в литиевой вакансии, хотя способен

мигрировать и по междоузлиям. Важное значение имеет недавно открытый эффект восстановления T^+ до T^0 при его попадании в литиевую вакансию. В макродефектах типа микропор и дислокаций тритий, по-видимому, находится в молекулярной форме. Выделение трития происходит в виде молекул HT и T_2 , а при высоких температурах — в виде НТО.

К сожалению, до сих пор нет чёткого понимания возможного влияния нейтронного облучения на объёмную диффузию трития в литиевой керамике. Опубликованные данные не позволяют пока чётко ответить на вопрос о роли сопутствующего облучения керамики быстрыми нейтронами и гамма-излучения. В детальном эксперименте Беатрис II [12] не было обнаружено какого-либо изменения коэффициента диффузии трития в Li_2O вплоть до степеней выгорания лития 5%. До сих пор не предложен механизм влияния внешнего облучения на величину коэффициента диффузии трития в литиевых керамиках.

В данной работе не уделено существенного внимания расчёту доз от быстрых нейтронов, поглощённых керамикой на базе титаната лития, и их влиянию на процесс объёмной диффузии и последующий процесс термостимулированного газовыделения, так как облучение проводилось в реакторе на тепловых нейтронах. Следует, однако, отметить, что облучение быстрыми нейтронами может повлиять на некоторые другие процессы, прямо не связанные с диффузией трития, такими, как захват трития дефектами и изменение химических форм трития (T^+ , T^0 или T) при его расположении в кристаллической решётке и др. В работе не рассматривалось также влияние образующегося в ядерной реакции гелия на диффузионные параметры трития в литиевой керамике. Это может быть отдельным предметом исследований.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые получены данные по выделению трития в условиях его генерации из керамики на базе метатитаната лития высокой степени (96%) обогащения по изотопу 6Li и при высоких степенях выгорания лития (до 23%).

Обнаружено, что процесс выделения трития в основном контролируется объёмной диффузией трития, хотя определённую роль играют захват лития точечными дефектами и реакция молизации трития на поверхности материала.

Рассчитаны параметры диффузии и энергии активации процесса выделения трития из облучённой керамики. Обнаружено, что по мере выгорания лития энергия активации выделения трития уменьшается, стремясь к постоянному значению при высоких степенях выгорания лития-6. Обнаруженный эффект объяснён уменьшением концентрации ионов лития в узлах кристаллической решётки, выступающих как дополнительные диффузионные барьеры. Низкие значения степеней удержания и времени удержания, позволяющие обеспечивать достаточно низкие концентрации трития в гранулах при облучении при сравнительно умеренных температурах, хорошая радиационная, химическая и механическая стойкость позволяют нам рекомендовать керамику на основе метатитаната лития в качестве бриддерного материала для установок управляемого термоядерного синтеза.

REFERENCES

1. Tazhibayeva I., Kenzhin E., Chakrov P., Arinkin F., Gizatulin Sh., Bekmukhambetov E., Shestakov V., Chikhray E., Kul'sartov T., Kuykabaeva A., Kawamura H., Tshuchiya K. Use of WWR-K reactor for long-term trials of lithium ceramic Li_2TiO_3 for fusion reactor blanket. — VANT. Ser. Termoyadernyi sintez (Problems of Atomic Science and Technology. Ser. Thermonuclear Fusion), 2007, issue 2, pp. 3—10 (in Russian).
2. Tazhibayeva I., Shestakov V., Kenzhin E., Chikhray E., Kul'sartov T., Kuykabaeva A., Bekman I., Chakrov P., Gizatulin Sh., Kawamura H., Tsuchiya K. Tritium generation in lithium ceramics Li_2TiO_3 for fusion reactor blanket. — VANT. Ser. Termoyadernyi sintez (Problems of Atomic Science and Technology. Ser. Thermonuclear Fusion), 2008, issue 2, pp. 3—12 (in Russian).
3. Tazhibayeva, I., Chikhray Y., Shestakov V., Kulsartov T., Kykabaeva A., Kawamura H. Measurement system for in-pile tritium monitoring from Li_2TiO_3 ceramics at WWRK. — J. Nucl. Mater., 2007, part 2, vol. 367—370, pp. 1028—1032.

4. **Tazhibaeva I.L., Kul'sartov T.V., Kenzhin E.A., Maksimkin O.P., Doronina T.A., Osipov I.S., Sil'nyagina N.S., Turubarova L.G., Tsay K.V., Zheltov D.A., Kashirskiy V.V., Chikhray E.V., Shestakov V.P., Kuykabaeva A.A., Kawamura H., Tsuchiya K.** Structure, composition and properties of lithium ceramic $\text{Li}_2\text{TiO}_3 + 5\%$ mole TiO_2 irradiated in WWR-K reactor for solid ceramic blanket of fusion reactor. — VANT. Ser. Termoyadernyi sintez (Problems of Atomic Science and Technology. Ser. Thermonuclear Fusion), 2008, issue 1, pp. 3—12 (in Russian).
5. **Botter F., Mouglin J., Rasneur B., Tistchenko S., Kopasz J.** Mechanism of tritium release from lithium ceramics irradiated with neutrons. — In: 16th Symp. on Fusion Technology. Chile, 1990, pp. 23—27.
6. **Oyaidzu M., Morimoto Y., Sasaki M., Kimura H., Munakata K., Nishikawa M., Kawamoto K., Okada M., Okuno K.** ESR study on annihilation process of radiation defects induced in solid tritium. — Breeding Materials by Neutron Irradiation, 2004, vol. 108, pp. 42—45.
7. **Abdou M.A., Wittenberg L.J., Maynard C.W.** A fusion design study of nonmobile blankets with low lithium and tritium inventories. — Nucl. Techn., 1975, vol. 26, pp. 400—419.
8. **Raffray A.R., Cho S., Abdou M.A.** Modeling of tritium transport in ceramic breeder single crystal. — J. Nucl. Mater., 1994, vol. 210, pp. 212—220.
9. **Badawi A., Raffray A.R.** Analysis of tritium release from LiAlO_2 in the TEQUILA experiment, using the MISTRAL code. — Fus. Eng. Des., 1991, vol. 17, pp. 73—78.
10. **Kawamura H., Tsuchiba K., Nakamichi M., Fujita J., Sagawa H., Nagao Y., Gohar Y., Ikeajima Y., Saito T., Sakurai S., Hisa I., Kumahara H., Nemoto N.** Tritium release behavior from lithium titanate pebbles at low irradiation temperature. — In: Proc. of the 20th Symp. on Fusion Technology. France, 1998, pp. 1289—1292.
11. **Tanifuji T., Yamaki D., Nasu S., Noda K.** Tritium release behavior from neutron-irradiated Li_2TiO_3 single crystal. — J. Nucl. Mater., 1998, vol. 258—263, pp. 543—548.
12. **Stagle O., Kurasawa T., Verrall R., Hollenberg G.W.** In-situ tritium recovery from Li_2O and Li_2ZrO_3 irradiated in a fast neutron flux: BEATRIX-II, Phase I and II. — In: Ceramic breeder blanket interactions workshop. 1994, pp. 1896—1906.

AUTHORS

Beckman I.N. M.V. Lomonosov Moscow State University, Leninskie gory, 119992 Moscow, Russia; beckman@rambler.ru

Bunceva I.M. M.V. Lomonosov Moscow State University, Leninskie gory, 119992 Moscow, Russia; buntseva@rambler.ru

Tazhibayeva I.L. Institute of Atomic Energy NNC RK, Krasnoarmeyskaya ul.10, 071100 Kurchatov, Kazakhstan; tazhibayeva@ntsc.kz

Kulsartov T.V. Institute of Atomic Energy NNC RK, Krasnoarmeyskaya ul.10, 071100 Kurchatov, Kazakhstan; clink00@mail.ru

Kenzhin E.A. Institute of Atomic Energy NNC RK, Krasnoarmeyskaya ul.10, 071100 Kurchatov, Kazakhstan; kea@nnc.kz

Chikhray E.V. Al Farabi KazNU, Al Farabi str. 71, Almaty, Republic of Kazakhstan; john@physics.kz

Shestakov V.P. Al Farabi KazNU, Al Farabi str. 71, Almaty, Republic of Kazakhstan; istcvova@asdc.kz

Kuykabaeva A.A. Al Farabi KazNU, Al Farabi str. 71, Almaty, Republic of Kazakhstan

Maksimkin O.P. Institute of Nuclear Physics, National Nuclear Center of the Republic of Kazakhstan, Ibragimov str. 1, Almaty, 050032, Republic of Kazakhstan; maksimkin@inp.kz

Kawamura H. JAEA, Japan; kawamura.hiroshi@jaea.go.jp

Tsuchiya K. JAEA, Japan; tsuchiya.kunihiko@jaea.go.jp

Received 26 January 2009

Problems of Atomic Science and Technology
Ser. Thermonuclear Fusion, 2009, issue 2, pp. 83—92.