

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА С ЛИТИЕВОЙ КАПИЛЛЯРНО-ПОРИСТОЙ СИСТЕМОЙ

*А. О. Садвакасова, И.Л. Тажибаева, Е. А. Кенжин, Т. В. Кульсартов,  
Ю. Н. Гордиенко, Ю. В. Понкратов, Е. Ю. Тулубаев, Н. И. Барсуков,  
А. В. Кульсартова<sup>1</sup>*

Институт атомной энергии НЯЦ РК, Курчатов, Казахстан  
<sup>1</sup>Центр безопасности ядерных технологий, Алматы, Казахстан  
sadvakassova@nnc.kz

В настоящей статье приведены результаты исследования взаимодействия изотопов водорода с литиевой капиллярно-пористой системой и влияния натекания атмосферных газов на основные параметры этого взаимодействия.

### Введение

В настоящее время в Казахстане проводятся работы по созданию материаловедческого токамака КТМ, предназначенного для проведения исследований в обоснование выбора конструкции и материалов энергетического термоядерного реактора [1, 2]. Проблемы деградации и разрушения обращенных к плазме материалов, накопления трития и загрязнения плазмы могут быть преодолены путем использования жидких металлов с низким зарядовым числом. Наилучшим кандидатом в качестве контактирующего с плазмой материала приемных пластин дивертора и других внутрикамерных устройств является литий. Одной из задач исследований на токамаке КТМ является изучение возможности использования для защиты внутрикамерных энергонапряженных элементов ТЯР нового типа материала на основе литиевых капиллярно-пористых систем (далее КПС).

Применение лития в токамаке позволяет:

- создать самообновляющуюся приемную поверхность внутрикамерных устройств, обладающих большим ресурсом работы;
- снизить удельные энергетические нагрузки за счет интенсивного переизлучения на атомах лития в периферийной области плазменного разряда, что существенно облегчит проблему отвода тепла от приемных устройств;
- уменьшить эффективное зарядовое число плазмы  $Z_{эф}$  до минимально возможного уровня, близкого к единице, что существенно повысит плазменные параметры реактора;
- исключить накопление трития, что обеспечивается отсутствием пылеобразных продуктов эрозии и возможностью активного контроля содержания трития в жидком литии.

– реализация этих преимуществ основана на использовании литевой КПС – принципиально нового материала, в котором жидкий литий заключен в матрицу из пористого твердого материала.

В данное время совместно с российскими специалистами проводятся работы по созданию литиевого модуля приемного диверторного устройства токамака КТМ [3, 4]. Литиевый модуль будет создан из литевой КПС с основой из нержавеющей стали и вольфрама. В рамках корректировки предпусковых режимов напуска рабочих газов необходимо было провести оценки параметров взаимодействия изотопов водорода с литиевыми КПС в условиях, моделирующих рабочие режимы токамака.

### Экспериментальная установка ВИКА

Эксперименты по исследованию взаимодействия изотопов водорода с литевой КПС проводились на модернизированной установке ВИКА. Принципиальная схема установки показана на рис. 1.

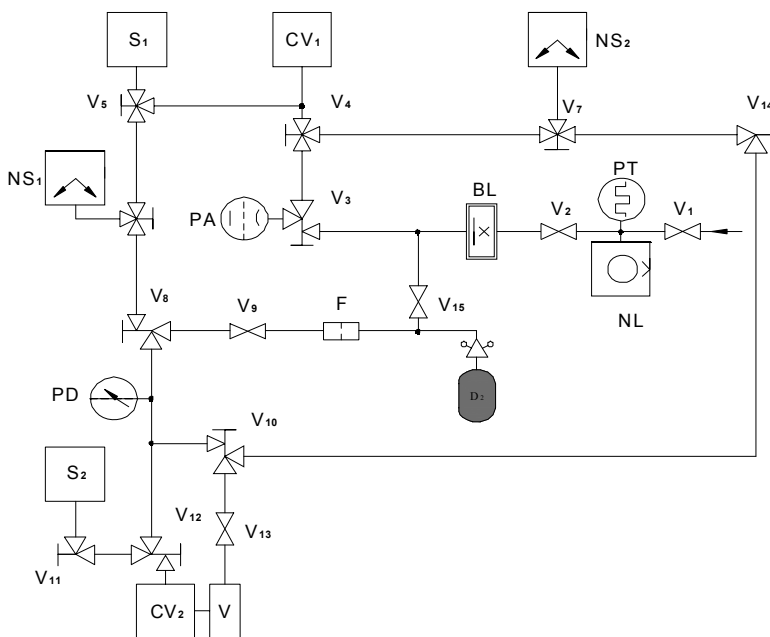


Рис. 1. Принципиальная схема установки ВИКА

Установка ВИКА включает в себя:

– вакуумные тракты и арматуру, обеспечивающие возможность проведения двухступенчатой вакуумной откачки экспериментального устройства: форвакуумная на базе насоса 2НВР-5ДМ и высоковакуумная безмаслянная на базе насоса НОРД-250;

– экспериментальное устройство, содержащее исследуемый образец литевой КПС;

- систему напуска водорода и дейтерия, на базе диффузионного палладий-серебряного фильтра;
- измерительную систему, состоящую из датчиков давлений и 2 масс-спектрометров (квадрупольного масс-спектрометра RGA-100 и масс-спектрометра омегатронного типа на базе РМО-13).

### Исследуемый образец и методика заполнения литием

Для изготовления матрицы образца использовали сетку из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т толщиной 0,1 мм и размером ячейки около 0,1 мм. Из сетки было вырезано восемь одинаковых квадратов размером 10×10 мм. На подложку, изготовленную из стали марки 12Х18Н10Т, через отверстие был установлен фитиль длиной около 30 мм, свитый из 10 фрагментов нержавеющей проволоки диаметром не более 0,1 мм. Квадраты из сетки были уложены на подложку и закреплены зажимами, в результате чего получился мат (рис. 2, а) с пористостью 30–40 %. Изготовленная матрица КПС была установлена и закреплена на дне экспериментального устройства (рис. 2, б). Фитиль, предназначенный для заполнения матрицы КПС жидким литием (за счет капиллярных сил), был соединен с трактом, по которому осуществлялась подача лития при заливке КПС. После чего проведена аргоно-дуговая сварка всех подготовленных узлов экспериментального устройства.



а



б

Рис. 2. Элементы образца КПС: а – КПС с фитилем в сборе; б – КПС, установленная в экспериментальное устройство КПС перед сваркой

После окончательной сборки и стандартной процедуры проверки на герметичность экспериментального устройства (рис. 3) на установке ВИКА была проведена вакуумная заливка матрицы образца жидким литием.

Процедура заливки литиевой КПС проводилась следующим образом: в предварительно отожженное экспериментальное устройство было загружено около 3 г металлического лития. В соответствии с разработанной технологией

образец КПС и заливное устройство с загруженным в него литием были отожжены в течение двух часов при температуре  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  в условиях высоковакуумной безмаслянной откачки. Проведенный отжиг был необходим для дегазации лития и очистки его от гидроксида лития, температура плавления которого составляет  $692\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Прогрев образца КПС обеспечил очистку матрицы от оксидных пленок. При проведении отжига литий не подавался в тракт заливки образца, так как контейнер с жидким литием находился в положении ниже уровня расположения фитиля, через который проводится заполнение матрицы КПС. После завершения подготовительных работ была проведена процедура вакуумной заливки литием образца КПС, далее был проведен нагрев контейнера с литием до  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  и тракта подачи лития до  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ . После этого при температуре основы КПС  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  за счет капиллярных сил через фитиль было осуществлено заполнение основы КПС литием. За процессом заливки велось визуальное наблюдение через смотровое окно, расположенное в верхней части камеры экспериментального устройства, что позволило зафиксировать полное заполнение жидким литием всего объема основы КПС.

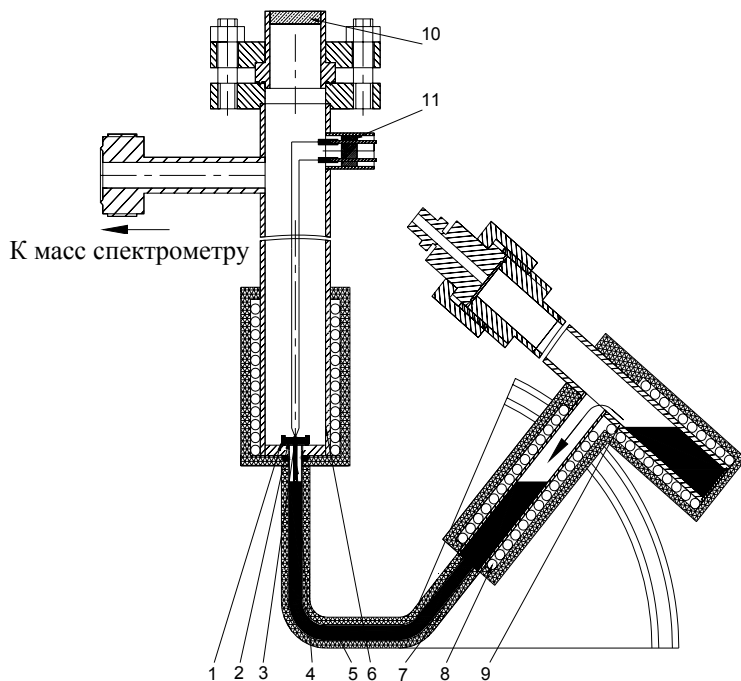


Рис. 3. Схема экспериментального устройства для заливки литиевой КПС: 1 – крепления; 2 – КПС; 3 – термопары; 4 – фитиль; 5 – жидкий литий; 6 – корпус камеры; 7 – теплоизоляция; 8 – нагреватели; 9 – емкость для лития; 10 – смотровое окно; 11 – гермоввод для термопары

## Методика проведения эксперимента

Для проведения исследований по взаимодействию изотопов водорода с образцом литиевой КПС использовался простой и информативный метод – метод газовой абсорбции.

Суть метода заключается в следующем: при исследуемой температуре в камеру с литиевой КПС производится напуск газа и измеряется кинетика изменения давления газа в камере с частотой регистрации 1 с. В течение эксперимента контролировался газовый состав в камере насыщения.

*Условия проведения экспериментов* были следующими:

- |                                      |                                |
|--------------------------------------|--------------------------------|
| – изотопы водорода                   | $H_2, D_2$ ;                   |
| – исследуемые температуры            | 200, 250, 300, 350 °С;         |
| – входное давление изотопов водорода | 100–550 Па;                    |
| – калиброванная течь с атмосферы     | $1,192 \cdot 10^{-10}$ моль/с. |

### Эксперимент по оценке влияния атмосферных газов на параметры взаимодействия изотопов водорода с литиевой КПС

*Первый этап экспериментов* был посвящен оценке влияния атмосферных газов на параметры взаимодействия водорода с литиевой КПС. В результате проведенных экспериментов были получены временные зависимости давления водорода над образцом при различных вакуумных условиях – без натекания и с натеканием атмосферных газов через калиброванную течь. Температура литиевой КПС составляла 200 °С. Первоначальное давление, подаваемое в экспериментальное устройство с образцом составляло 100 Па (рис. 4) и далее 100–550 Па (рис. 5).

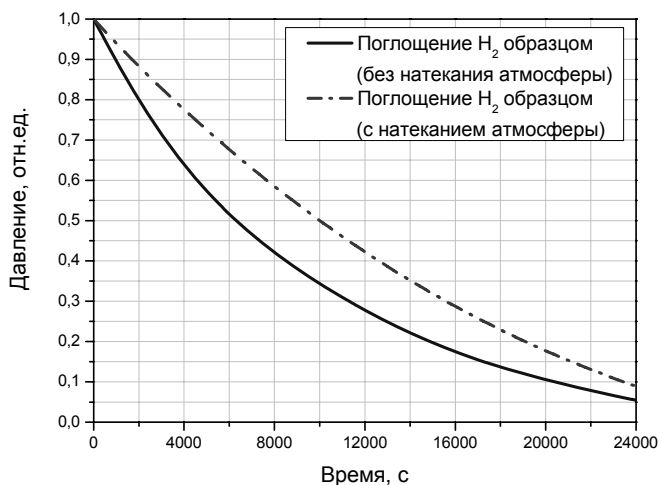


Рис. 4. Нормированный график изменения давления водорода в экспериментальном устройстве при температуре образца 200 °С

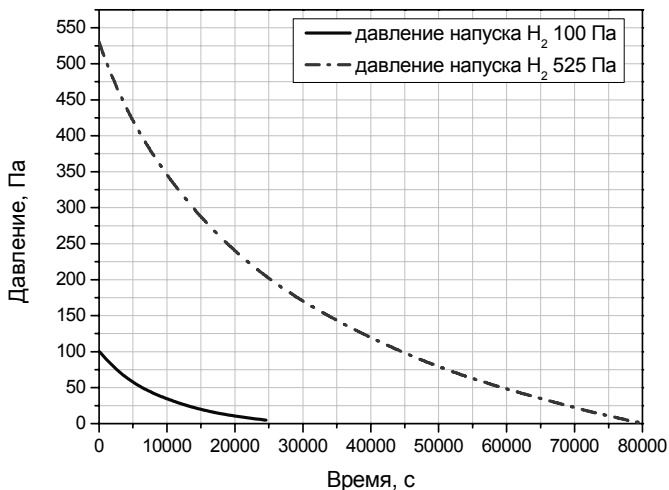


Рис. 5. График изменения давления водорода в экспериментальном устройстве при температуре образца 200 °C

Из графика на рис. 4 видно, что скорость поглощения водорода образцом литиевой КПС при наличии натекания атмосферных газов меньше, чем при отсутствии течи. На рис. 5 показан график поглощения водорода образцом при различном начальном давлении в экспериментальном устройстве.

На рис. 6 приведены масс-спектры остаточных газов в камере при различных температурах КПС в интервале от 20 до 250 °C. Как видно из рис. 6, наличие литиевой КПС в вакуумной камере существенным образом снижает парциальные давления остаточных газов

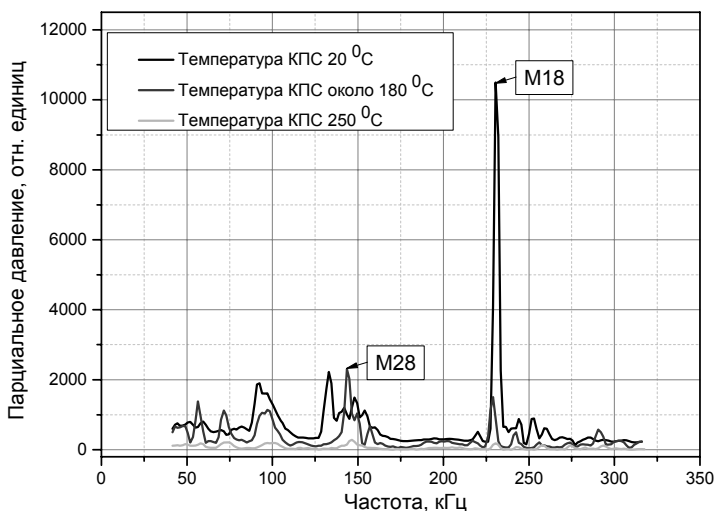


Рис. 6. Масс-спектры при различной температуре исследуемого образца КПС в вакуумной камере

## Эксперимент по определению сорбционных свойств литиевой КПС по отношению к атмосферным газам

Для корректной оценки влияния натекания атмосферных газов на параметры взаимодействия изотопов водорода с литиевой КПС был проведен дополнительный эксперимент, в котором была получена временная зависимость изменения давления в экспериментальном устройстве при наличии течи, температура образца составляла на начальном этапе 20 °С (рис. 7) и на стадии сорбции 200 °С (рис. 8). Были определены спектры газов в камере с образцом литиевой КПС без натекания и с натеканием. Полученные спектры приведены на рис. 9. Наличие в спектре газов ярко выраженных пиков с массовыми числами 14, 28, 32, 40 свидетельствует о стандартном атмосферном составе течи. В ходе экспериментов с атмосферной течью был определен газовый состав в камере насыщения при температуре литиевой КПС 200 °С.

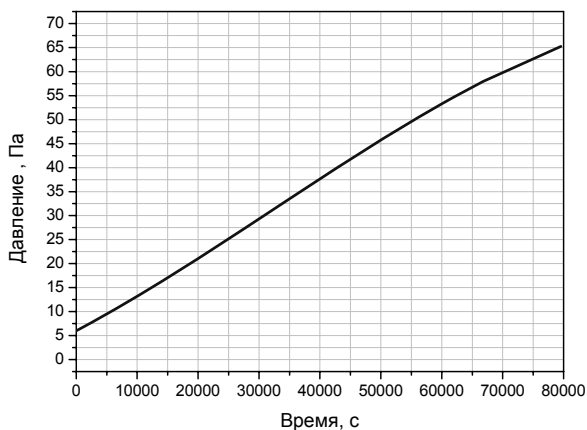


Рис. 7. График натекания атмосферных газов в экспериментальное устройство через калиброванную течь

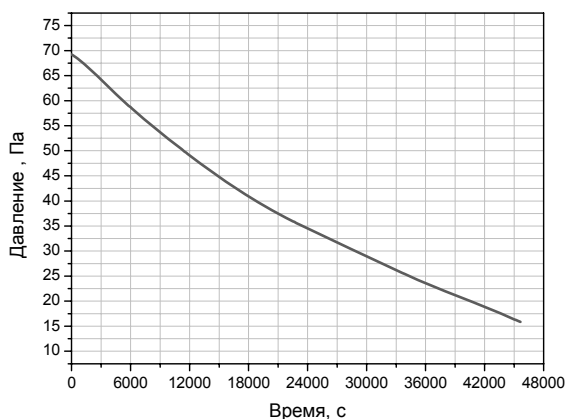


Рис. 8. График изменения давления атмосферных газов в экспериментальном устройстве при температуре образца 200 °С

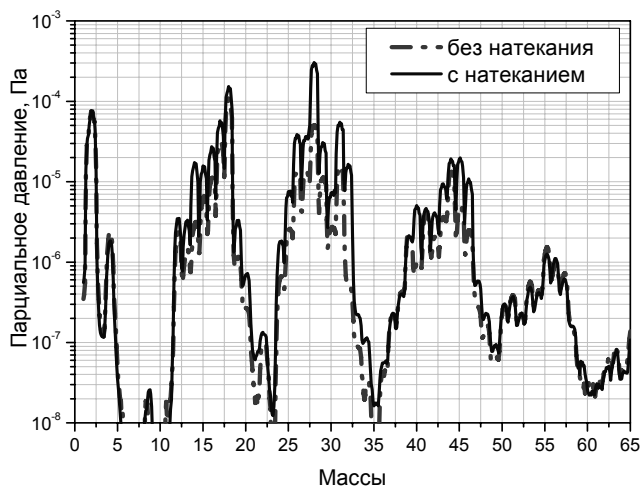


Рис. 9. Спектры остаточных газов в экспериментальном устройстве.  
Температура КПС 20 °С

На втором этапе исследований были проведены эксперименты с дейтерием при наличии натекания атмосферных газов при температурах образца литиевой КПС 250 и 350 °С и первоначальном давлении дейтерия 450–520 Па. Нормированная временная зависимость давления дейтерия в экспериментальном устройстве приведена на рисунке рис. 10.

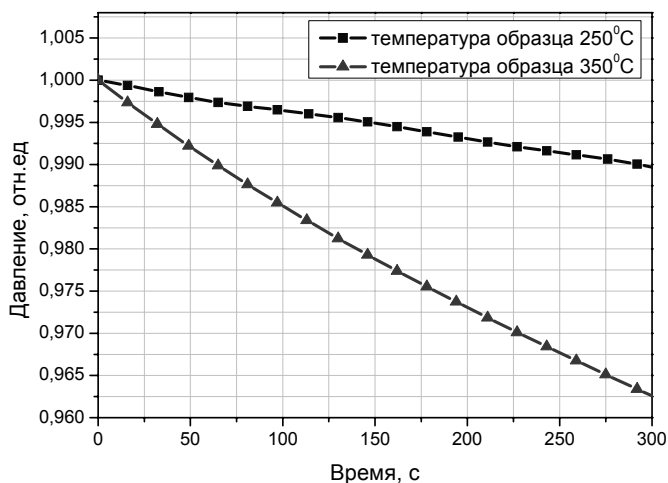


Рис. 10. Нормированный график изменения давления дейтерия в экспериментальном устройстве с учетом натекания атмосферных газов



## Определение констант скоростей взаимодействия изотопов водорода с литиевой КПС

По полученным экспериментальным кривым были рассчитаны константы скорости взаимодействия изотопов водорода с литиевой КПС. Расчет проводился по схеме, приведенной ниже.

Для экспериментов, проведенных в условиях без натекания атмосферных газов из графика, приведенного на рис. 4 по формуле (1), используя соотношение для идеального газа, была рассчитана  $k$  – константа взаимодействия изотопов водорода с литиевой КПС

$$k = -\frac{dv}{dt} \frac{1}{S_{cps} P(t)} = -\frac{\frac{dP(t)}{dt}}{P(t)} \frac{V}{RTS_{cps}}, \quad (1)$$

где  $dv$  – количество молей провзаимодействовавшего газа с литиевой КПС за время  $dt$ ;  $V$  – объем экспериментального устройства с литиевой КПС;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – температура газа;  $P$  – скорость изменения давления газа в экспериментальном устройстве;  $S_{cps}$  – площадь поверхности литиевой КПС [5].

Для определения константы взаимодействия изотопов водорода с литиевой КПС при наличии натекания атмосферных газов в экспериментальное устройство в процессе проведения экспериментов были проведены расчеты, приведенные ниже.

На первом этапе из графика (рис. 7) по формуле (1) была рассчитана скорость натекания атмосферных газов в экспериментальное устройство через калиброванную течь

$$v_{нат.} = -\frac{dv_{нат.}}{dt} = \frac{\langle \frac{dP(t)}{dt} \rangle \cdot V}{RT}, \quad (1)$$

Далее по формулам (3) и (4) определена константы взаимодействия атмосферных газов с литиевой КПС при температуре образца 200 °С

$$k_{ат.} = \left( \frac{dv_s}{dt} + \frac{dv_{нат.}}{dt} \right) \frac{1}{S_{cps} P(t)} = -\frac{\left( \frac{dP(t)}{dt} + f \right)}{P(t)} \frac{V}{RTS_{cps}}, \quad (2)$$

где  $dv_s$  – изменение количества газа в камере с литиевой КПС за время  $dt$ ,  $v_{нат.}$  – количество атмосферного газа которое поступило в камеру за счет натекания за время  $dt$ .

$$f = \frac{v_{нат.} RT}{V}. \quad (3)$$

Далее, по формуле (5) была рассчитана константа взаимодействия изотопов водорода с литиевой КПС при натекании в экспериментальное устройство атмосферных газов со скоростью  $1,2 \cdot 10^{-10}$  моль/с

$$k_I = - \left( \frac{dv_s}{dt} - \frac{dv_{\text{атм}}}{dt} + \frac{dv_{\text{нат.}}}{dt} \right) = - \left( \frac{dP(t)}{P_I(t)} - \frac{k_{\text{ат.}} (P(t) - P_I(t))}{P_I(t)} - \frac{v_{\text{нат.}}}{P_I(t)} \right) \frac{1}{S_{\text{спс}}}, \quad (4)$$

где  $dv_{\text{атм}}$  – изменение (уменьшение – за счет сорбции) количества атмосферного газа в камере с литевой КПС за время  $dt$ ;  $P_I(t)$  – давление изотопа водорода в камере при насыщении. Все расчеты проводились с учетом ошибки регистрации.

В ходе проведения расчетов было определено, что для получения наиболее правдоподобных значений константы взаимодействия целесообразно использовать начальный период экспериментов порядка 250–1000 с, когда ошибка не превышает 2 %, так как далее при снижении давления в экспериментальном устройстве ошибка регистрации может составлять от 45 % и выше. Кроме того для начального момента сорбции когда  $P(t) \sim P_I(t)$  формула (5) переходит в выражение (3).

Рассчитанные значения константы взаимодействия водорода или дейтерия по начальным участкам сорбционных кривых приведены в таблице.

Константы взаимодействия изотопов водорода с литевой КПС

Температура КПС, °С	$k_H, P_0 = 100 \text{ Па,}$ моль/(с · Па · м <sup>2</sup> )	$k_H, P_0 = 100 \text{ Па} +$ + атм., моль/(с · Па · м <sup>2</sup> )	$k_H, P_0 = 550 \text{ Па} +$ + атм., моль/(с · Па · м <sup>2</sup> )	$k_D, P_0 = 550 \text{ Па} +$ + атм., моль/(с · Па · м <sup>2</sup> )
200	1,68E-7	1,09E-7	0,96E-7	–
250	–	–	–	6,61E-8
350	–	–	–	1,34E-7

Литературные данные по определению константы взаимодействия водорода с литием [6]	Температура лития, °С	520	485	455	200
	$k_H,$ моль/(с · Па · м <sup>2</sup> )	(4,9E-6)	(4,4E-6)	(3,9E-6)	(8,8E-7)

Из построенного графика температурной зависимости константы взаимодействия дейтерия с литевой КПС определена энергия активации процесса взаимодействия, равная 19,23 кДж/моль. Отсюда можно записать

$$k_D = 5,5 \cdot 10^{-7} \exp(-19,23/RT). \quad (5)$$

### Термодесорбционные эксперименты с литевой КПС

Последним этапом исследования было проведение термодесорбционных экспериментов с литевой КПС. В ходе линейного нагрева литевой КПС до 350 °С со скоростью 13 С/мин были определены зависимости выделения

различных газов из литиевой КПС. Оказалось что до 350 С присутствуют пики различных газов (рис. 11), причем интегральное количество выделившегося газа составляет менее 1 % от общего количества поглощенного в процессе экспериментов по сорбции, и по всей видимости определяется количеством газа не связанного в гидриды (для водорода и дейтерия) и в нитридные соединения (для азота).

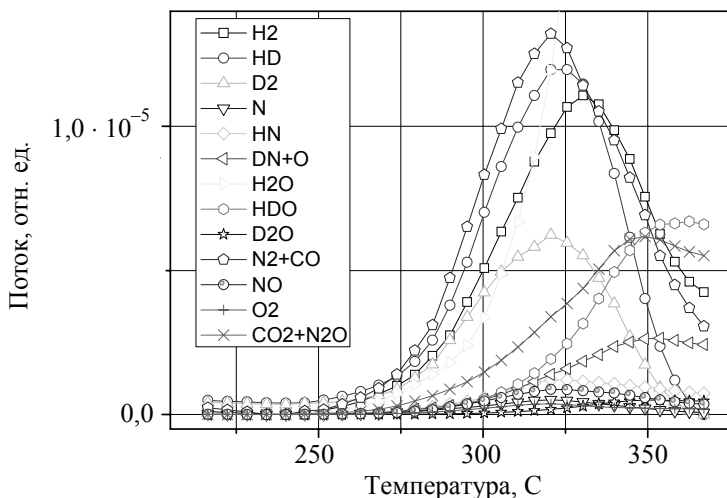


Рис. 11. График зависимости выделения остаточных газов из литиевой КПС (скорость нагрева 13 С/мин)

На рис. 12 приведен термодесорбционный спектр выделения молекул  $H_2$ ,  $D_2$ , HD. В предположении, что потоки водородных молекул определяются концентрациями атомов H, D и их реакциями взаимодействия на поверхности лития, можно определить температурную зависимость этих концентраций.

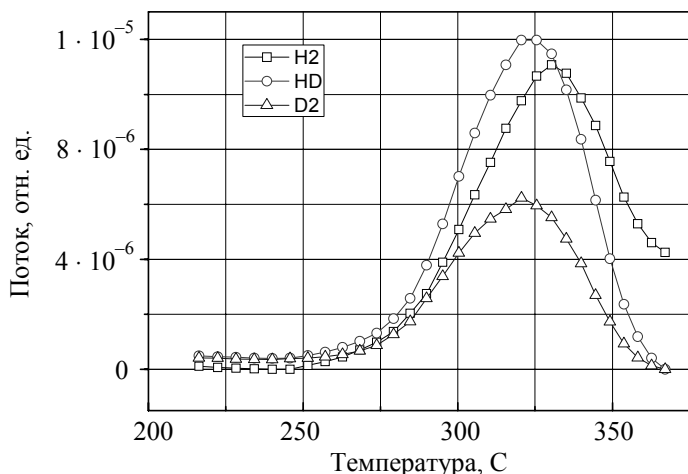


Рис. 12. График зависимости выделения изотопов водорода из литиевой КПС (скорость нагрева 13 С/мин)

Как видно из рис. 13, 14 скорости изменения концентрации атомов водорода и дейтерия на поверхности лития от температуры одинаковы, так как положение пиков для концентраций атомов водорода и дейтерия совпадают

Данные пики изменения концентрации атомов водорода и дейтерия были промоделированы в классическом диффузионном приближении для задачи пластины толщиной  $l = 1$  мм. Полученная энергия активации массопереноса для атомов дейтерия и водорода оказалась в районе 100–130 кДж/моль, предэкспоненциальный фактор  $D_0$  в аррениусовской зависимости в диапазоне  $1-100 \text{ м}^2/\text{с}$ .

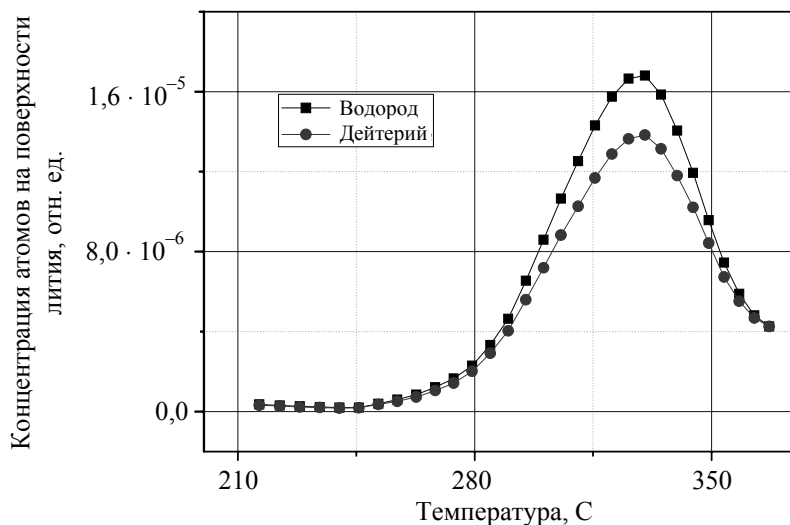


Рис. 13. Зависимость изменения концентрации водородных атомов на поверхности литиевой КПС

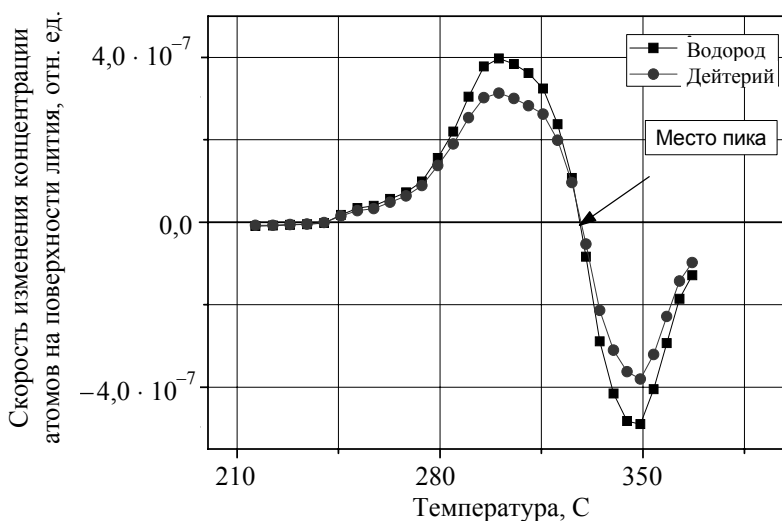


Рис. 14. Скорость изменения концентрации атомов на поверхности лития

## Заключение

В результате проведенных исследований были рассчитаны основные параметры взаимодействия изотопов водорода с литиевой КПС. Был выявлен эффект влияния натекания атмосферных газов (для уровня допустимой течи ( $\sim 1,77 \cdot 10^{-12}$  Па/( $\text{м}^3 \cdot \text{с}$ ))) на скорость взаимодействия литиевой КПС с изотопами водорода, который выражен в снижении скорости поглощения изотопов водорода и уменьшении константы взаимодействия более чем 1,5 раза. Данный эффект предположительно можно объяснить тем, что при взаимодействии атмосферных газов с поверхностью жидкого лития происходит образование на поверхности слаборастворимых в литии пленок.

Полученные параметры взаимодействия изотопов водорода с литиевыми КПС были использованы для расчета скоростей напуска дейтерия (водорода) в камеру КТМ, в предпусковом режиме. Рекомендовано, что при использовании МЛД в камере КТМ, необходимо на предпусковой стадии непрерывно поддерживать поток (натекание) дейтерия/водорода в вакуумную камеру на уровне  $1\text{E}-10$  моль/с.

## Список литературы

1. Azizov E. A., Dokuka V. N., Shestakov V., Shkolnik V., Tazibayeva I., Velikhov E. et al. Kazakhstan Tokamak for Material Testing. Plasma Devices and Operations. Vol. 11 (1). 2003. P. 39–55.
2. Азизов Э. А., Велихов Е. П., Тажибаева И. Л., Школьник В. С. и др. Казахстанский материаловедческий токамак КТМ и вопросы управляемого термоядерного синтеза. Алматы: Glory K. 2006, 284 с.
3. Tazhibayeva I., Lyublinski I., Vertkov A., Lazarev V., Azizov A., Mazzitelli G., Agostini P. Mock-up divertor of KTM tokamak on the base of lithium CPS. Las Vegas, CA, USA: Book of abstracts for 19 ANS Technical Meeting on technology of fusion energy, TOFE-19. 8-11 November 2010, p. 93.
4. Lyublinski I., Apicella M. L., Azizov E., Balakirev V., Evtikhin V., Ionov D., Mazzitelli G., Mironov S., Tazhibayeva I., Vertkov A. Main Results and Prospects of Lithium Capillary-Porous System Investigation as Tokamak Plasma Facing Material. Geneva: Book of Abstracts of 22-nd IAEA Fusion Energy Conference. 13–18 October 2008, p. 121.
5. Кульсартов Т. В., Тулубаев Е. Ю., Понкратов Ю. В., Барсуков Н. И., Гордиенко Ю. Н. Исследование сорбционных характеристик литиевой КПС. Вестник НЯЦ РК. Вып. 3. 2011. С. 54–58.
6. Gardner M. P., Altermatt R. E. Kinetics of the Reaction of Hydrogen and Nitrogen with molten Lithium. N.-Y.: Lithium. Current Applications in Science, Medicine and Technology Ed. R. O. Bach. 1985.