

УДК: 621.039.6.002.3

DOI: 10.53403/9785951505378_2023_77

Выделение трития из однофазной литиевой керамики при высокотемпературном нейтронном облучении в реакторе ВВР-К

А. М. Аханов¹, А. А. Шаймерденов¹, Т. В. Кульсартов²,
С. К. Аскербеков^{1,2}

¹ Институт ядерной физики, Алматы, Республика Казахстан

² Казахский национальный университет им. аль-Фараби,
Алматы, Республика Казахстан

aakhanov@inp.kz

В реакторе ВВР-К проведено высокотемпературное облучение пэбблов из метатитаната лития до флюенса тепловых нейтронов $1,8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$. В процессе облучения проводилось измерение газовыделения из пэбблов методом вакуумной экстракции. Регистрация газовой компоненты проводилась масс-спектрометрическим методом на установке CIRRA. В результате были получены экспериментальные данные об особенностях газовыделения из метатитаната лития при его нагреве в условиях реакторного облучения. Выделение трития происходило в виде двух молекул – HT и T_2 . Доля выделенной тритиевой воды составила менее 5 % от общего количества выделенного трития. Показано, что доля трития, выделенного из керамики в виде молекулы HT , снижается с 85 до 70 % за один облучательный цикл (21 день). При этом доля выделяемого трития в виде молекулы T_2 существенно растет со временем облучения.

Введение

Термоядерная энергетика является одним из перспективных и устойчивых видов энергии будущего [1–4]. В связи с этим многие страны активно проводят НИОКР в этой области. Важными и актуальными задачами являются изучение поведения конструкционных материалов ядерных и термоядерных реакторов в условиях облучения и при взаимодействии с изотопами водорода, а также установление основных закономерностей взаимодействия этих факторов с материалами, которые планируются к использованию в термоядерных реакторах в качестве функциональных. Основная функция, которую выполняют данные мате-

риалы, заключается в способности нарабатывать тритий, являющийся одним из компонентов термоядерного топлива.

В настоящее время литий и соединения на его основе рассматриваются в качестве тритийвоспроизводящих материалов бридерного blankets разрабатываемых термоядерных установок (ТЯУ). Материал бридера должен обеспечивать не только высокий выход трития по соответствующим ядерным реакциям, но и легкое высвобождение последнего для передачи в систему подготовки топлива. Анализ докладов, представленных на международной конференции [4], показывает, что наиболее часто в качестве бридерного материала предлагаются литиевые керамики, такие как Li_4SiO_4 и Li_2TiO_3 . Метатитанат лития (Li_2TiO_3) привлекает к себе внимание благодаря высокой скорости высвобождения трития при сравнительно низких температурах (от 200 до 400 °С) и химической стабильности.

Общей характеристикой для литиевой керамики является возможность осуществления ядерной реакции на изотопах лития с образованием трития:



Для обеспечения эффективной наработки трития и решения проблем, связанных с экологическими ограничениями при работе с ним, необходимо исследовать его взаимодействие с элементами предлагаемых систем энергетических термоядерных установок (ТЯУ), и в первую очередь с самим материалом, в котором будет происходить наработка трития. Исследования, связанные с определением параметров наработки и выделения трития из литийсодержащих материалов, можно проводить как непосредственно в условиях облучения, так и в постреакторных экспериментах методом дегазации. Такие исследования способствуют развитию термоядерных технологий.

В настоящей работе приводятся результаты экспериментов на реакторе ВВР-К по внутриреакторному исследованию выделения трития и тритийсодержащих молекул из метатитаната лития.

Экспериментальная часть

Экспериментальная установка. Внутриреакторное исследование выделения трития и тритийсодержащих молекул из метатитаната лития проведено с применением установки CIRRA (Complex of In-Reactor Release Analysis). В установке применяется метод масс-спектрометрической регистрации газовой выделенной из облучаемого материала при постоянной вакуумной экстракции газов. Предложенная схема эксперимента основана на методике определения выделяющегося потока в условиях вакуумной экстракции при непрерывной откачке. Метод вакуумной экстракции позволяет методически точно определить все выделяющиеся газообразные продукты ядерных реакций посредством анализа газовой фазы. Метод во многом

превосходит остальные методы за счет контроля газовой фазы в камере с исследуемым образцом, что позволяет оценить параметры процессов как на поверхности образца (десорбции, обмена), так и в объеме образца (диффузии, взаимодействия с ловушками и пр). Следует отметить, что с точки зрения безопасности метод вакуумной экстракции более безопасен, так как не происходит накопления избыточного давления в облучательной ампуле, расположенной в реакторе. Весь газ откачивается в безопасные емкости.

В состав установки входят следующие основные элементы (рис. 1):

- облучательное устройство (ОУ);
- вакуумная система откачки;
- информационно-измерительная система.

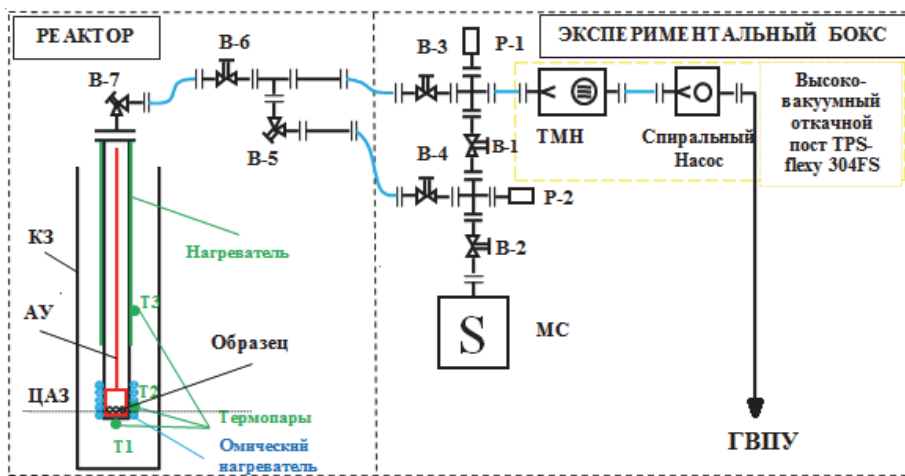


Рис. 1. Принципиальная схема установки CIRRA: АУ – ампульное устройство, КЗ – канал загрузки, В – клапан вакуумный, Р – датчик давления, ТМН – турбомолекулярный насос, МС – масс-спектрометр

Основная часть ОУ (рис. 2) – это экспериментальное ампульное устройство (АУ), выполненное из стальной трубы, которая устанавливается в канал загрузки (КЗ), обеспечивая размещение исследуемого образца на уровне центра активной зоны (ЦАЗ) реактора ВВР-К. Конструкция АУ позволяет загружать и выгружать капсулу с образцом через верхний загрузочный фланец, что дает возможность многократного использования АУ. Соединения элементов всей высоко-вакуумной системы выполнены через вакуумные соединители стандарта KF (Kwik-Flange). Рабочий диапазон давлений KF-соединительных элементов от – 1 атм до $1 \cdot 10^{-8}$ Торр, они выдерживают нагрев до 150 °С.

Облучательное устройство было установлено в периферийную облучательную позицию реактора ВВР-К. Следует отметить, что ОУ может быть установлено в любую ячейку активной зоны. Реактор ВВР-К – это исследовательский многоцелевой реактор бакового типа с легководным замедлителем и теплоносителем, а также бериллиевым отражателем нейтронов. Энергетический спектр нейтронов в реакторе является тепловым.

Охлаждение активной зоны принудительное со штатным расходом воды $\sim 600 \text{ м}^3/\text{ч}$. Более подробное описание реактора ВВР-К приведено в [5, 6].

Вакуумная система откачки – это высоковакуумной безмасляный откачной пост TPS-Flexy-304FS на базе турбомолекулярного насоса Turbo-V 304 FS и сухого спирального насоса IDP-7 (производитель «Agilent Technologies»).

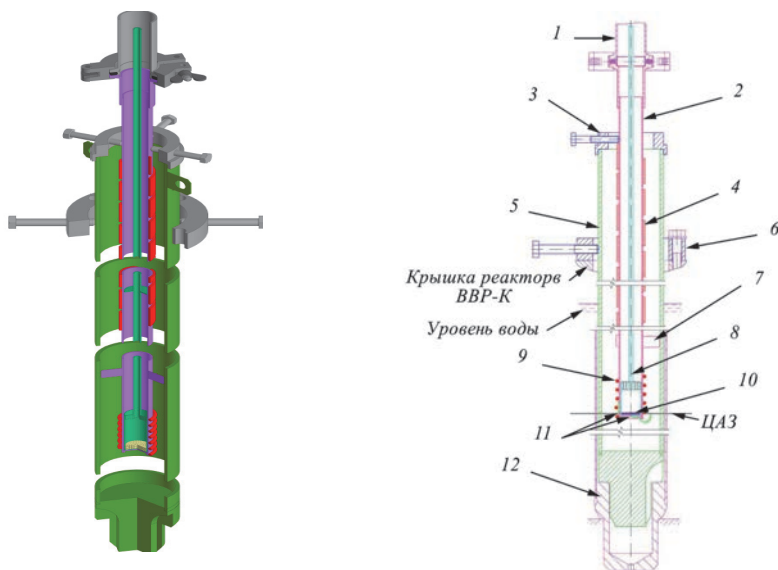


Рис. 2. Схема ОУ: 1 – соединение с рабочим блоком, 2 – АУ, 3 – верхний центрирующий фланец, 4 – ленточный нагреватель, 5 – КЗ, 6 – держатель ЭК, 7 – дистанционаторы, 8 – загрузочная капсула, 9 – термопарный нагреватель, 10 – образцы, 11 – термопары, 12 – вытеснитель

Измерительное оборудование обеспечивает управление, измерение и регистрацию параметров систем установки. В него входят: квадрупольный масс-спектрометр RGA-100 для анализа остаточных газов в полости установки, регистратор многоканальный технологический (PMT-59) для регистрации и отображения показаний датчиков давления и термопар (хромель-алюмель), автоматизированное управление клапанами и мониторинг (АУКМ). Масс-спектрометр RGA-100 позволяет регистрировать газы в диапазоне масс от 1 до 100 а.е.м. Принцип регистрации газов основан на том, что небольшая доля молекул газа ионизируется, получившиеся положительные ионы разделяются по массам и измеряются. Детектором служит цилиндр Фарадея.

Во время реакторных экспериментов весь вакуумный тракт прогревается ленточными нагревателями ЭНГЛУ-400 и поддерживается температура $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Электроприборы установки, в том числе откачной пост и масс-спектрометр, установлены в экспериментальном боксе в максимальной близости к АУ и управляются удаленно по сети (IP-протокол), обеспечивая безопасную работу оператора установки во время эксперимента.

Исследуемый материал. В данной работе изучалась литиевая керамика Li_2TiO_3 в форме пэбблов с обогащением ^6Li 96 %. Общее количество пэбблов в засыпке составляло 177 шариков со средним диаметром $\sim 1 \pm 0,05$ мм с параметром сферичности $\sim 1,05$. Плотность образцов составила $\sim 1,37$ г/см³, пористость ~ 7 %. Элементный состав пэбблов представлен в таблице.

Элементный состав исследуемых образцов

Элемент	Li	Ti	O	Ca	Na	K	Mg	B	Co	Al	Zr	Fe
Состав ω, %	11,4	44,4	44,1	<0,01	0,012	<0,0001	0,0006	<0,01	0,0030	0,009	0,0003	0,007



Рис. 3. Внешний вид образцов

Результаты и обсуждение

Результаты реакторного эксперимента и их анализ. Основные особенности проведенных исследований.

1. В ходе всего эксперимента проводилась регистрация:

- температуры реакторной ампулы: на дне ампулы (T1–bottom) и на ее стенке (T2–wall) в области капсулы с исследуемыми образцами;
- давления в различных частях экспериментальной установки: в области турбомолекулярного насоса (P1–ТМН) и в области масс-спектрометра (P2–RGA);
- парциальных давлений газов в камере установки с образцами: регистрировались газы с массовыми числами от M2 до M44;
- тепловая мощность реактора.

2. Выход реактора на мощность 6 МВт проходил последовательно: первоначально достигались уровни мощности 18 кВт, 120 кВт, 1 МВт, 3 МВт, 4,8 МВт и 6 МВт. Выдержка на уровне мощности 1 МВт составляла ~ 1 ч, на 3 МВт $\sim 1,5$ ч, на 4,8 МВт ~ 3 ч.

3. В процессе увеличения мощности реактора наблюдалось увеличение температуры ампулы до некоторых стационарных значений и увеличивалось газовыделение из материалов реакторной ампулы, которое со временем снижалось. Происходил радиационный отжиг ампулы.

Первоначально были построены диаграммы реакторного эксперимента (см. рис. 3), на них выделены участки, которые носят немонотонный характер:

1) участок 1 (начало облучения), который взят в области выхода реактора на мощность;

2) участок 2 (4 суток облучения) в области, где проводились нагревы/охлаждения исследуемых образцов;

3) участок 3 (15 суток облучения) – характерная область пуска, где проводились контролируемое снижение и последующий подъем мощности реактора (обусловленные выгрузкой/загрузкой капсул в центральный канал реактора). Таких технологических выгрузок/загрузок было несколько в процессе реакторного эксперимента. Все они имеют подобное друг другу изменение параметров эксперимента.

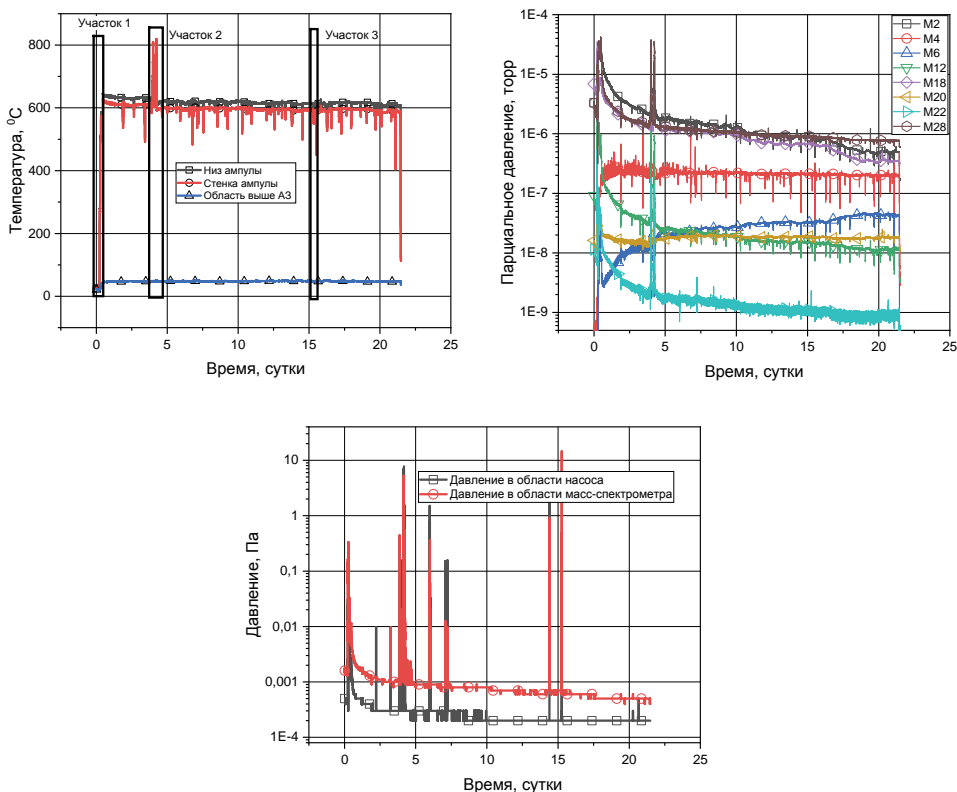


Рис. 4. Результаты реакторного эксперимента с литиевой керамикой

Проанализируем общий тренд зависимостей выделения тритийсодержащих молекул T_2 (M6), НТ(M4), НТО (M20), T_2O (M22) по данным рис. 4.

1. Прежде всего, можно сделать вывод, что тренд выделения тритийсодержащих молекул равномерный, за исключением участков 1, 2, 3, где заметным образом менялись условия облучения.

2. Несмотря на особенности, связанные с заметными изменениями потоков трития в камеру установки на участках 1, 2, 3, при возвращении к обычным условиям облучения (параметры трендового облучения следующие: температура керамики при облучении ~ 620 °С, мощность реактора ~ 6 МВт) потоки выделяющихся газов также возвращаются к некоторым трендовым значениям.

3. Для анализа тренда изменения зависимости выделения тритийсодержащих молекул из керамики можно без особого ущерба исключить из анализа участки 1, 2, 3, на которых существенно менялись условия облучения. Таким образом, далее будет анализироваться общий тренд зависимостей выделения тритийсодержащих молекул из керамики.

4. Основное количество трития выделяется в виде молекулы НТ за время всего облучения, однако потоки молекулы НТ, снижаются со временем за счет того, что растет выделение потока молекулы T_2 . Доля трития, выделяющегося из керамики за счет молекулы НТ, снижается с 85 % на момент начала кампании до 70 % на момент завершения эксперимента (~ 21 сутки облучения).

5. Наблюдаемое снижение выделения молекулы НТ в процессе эксперимента, по-видимому, связано со снижением концентрации водорода в исследуемых образцах и снижением давления водорода в камере установки за счет ее постепенного отжига.

6. Выделение трития в виде молекул тритиевой воды незначительно и может не учитываться, особенно на поздних этапах эксперимента, когда оно составляет менее 5 % от общего выделения трития.

7. Количество выделяющегося трития (в виде различных молекул) с начала эксперимента растет (в течении примерно 2–3 суток) и далее остается на некотором среднем уровне, который определяется общей скоростью наработки трития в образцах ($\sim 3,24 \cdot 10^{-10}$ моль/с) (рис. 5).

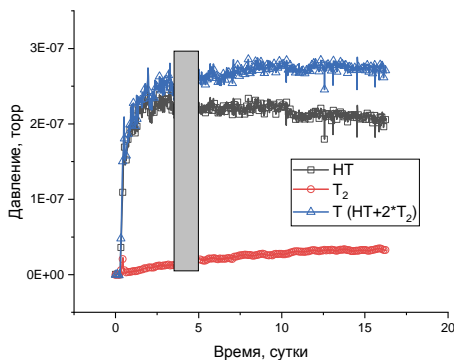


Рис. 5. Выделение трития за время эксперимента

Таким образом, на основе полученных результатов эксперимента можно предложить механизм наработки и выделения трития (и гелия) из литиевой керамики для экспериментов, проведенных методом вакуумной экстракции на реакторе ВВР-К (рис. 6).

Первоначально атомы ${}^6\text{Li}$ (в керамике с обогащением по ${}^6\text{Li}$ 96 %) в результате ядерной реакции с тепловыми нейтронами ${}^6\text{Li} + n \rightarrow \text{T} + {}^4\text{He} + 4,78 \text{ МэВ}$ образует гелий и тритий в объеме зерна литиевой керамики. Далее он термализуется и диффундирует к поверхности зерна, взаимодействуя с дефектами/ловушками (поглощается /высвобождается ими):

$$\frac{\partial C_{\text{T}}}{\partial t} + \nabla(-D\nabla C_{\text{T}}) + k_{\text{rel}}C_{\text{trap}} - k_{\text{cap}}C_{\text{T}} + R_{\text{T}} = 0, \quad (3)$$

$$\frac{\partial C_{\text{trap}}}{\partial t} = k_{\text{cap}}C_{\text{T}} - k_{\text{rel}}C_{\text{trap}}. \quad (4)$$

Здесь R_{T} – скорость наработки атомов трития в условиях реакторного излучения, моль/с; D_{T} – коэффициент диффузии атомов трития, $\text{м}^2/\text{с}$; $C(x, t)_{\text{T}}$ – концентрация атомов трития, моль/ м^3 ; k_{cap} – константа захвата трития литием (образование LiT в материале), $1/\text{с}$; k_{rel} – константа выделения трития из LiT , $1/\text{с}$; $C_{\text{trap}}(x, t)_{\text{T}}$ – концентрация трития в ловушках, моль/ м^3 . Затем следует выход атома трития (гелия) на поверхность зерна и диффузия его по поверхности до мест, где он может ассоциироваться либо с таким же атомом трития, либо с атомом водорода. Выделение гелия происходит сразу, непосредственно в месте выхода на поверхность. Далее молекула с тритием десорбируется в объем поры керамики и по быстрым путям выхода покидает пэббл.

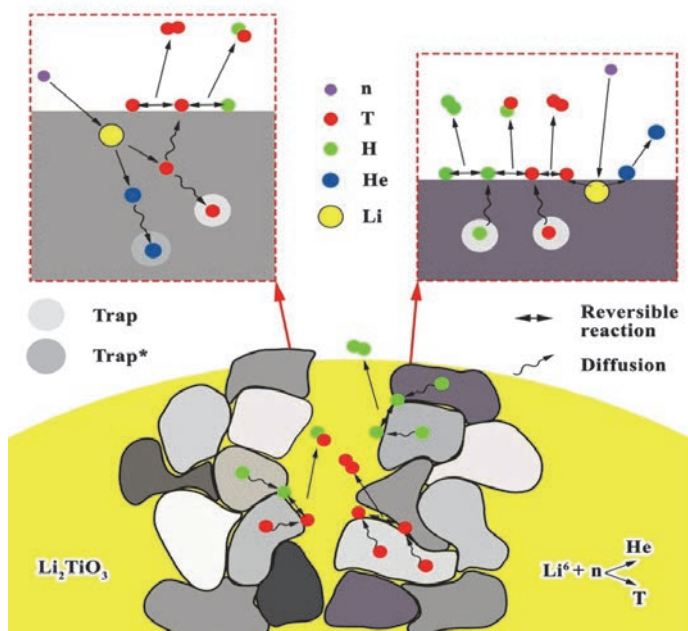


Рис. 6. Механизм выделения трития из литиевой керамики для экспериментов, проведенных методом вакуумной экстракции

Заключение

В результате проведенных исследований были получены временные зависимости выделения трития из литиевой керамики в условиях реакторного облучения при различной мощности реактора и температуре образцов.

Длительность облучения образцов литиевой керамики в реакторе ВВР-К составила 21 эффективные сутки. Основными газами, которые выделялись при повышении температуры и мощности реактора, были водород, углекислый и угарный газ, а также пары воды, что характерно для неотожженной капсулы. Выделение гелия и трития в составе молекул HT и T2 наблюдалось начиная с мощности реактора 1 МВт, причем значение пика M4 (He или HT) было где-то на порядок выше, чем значение пика M6 (T2).

Проведен качественный анализ результатов высокотемпературного облучательного эксперимента на реакторе ВВР-К по исследованию выделения трития из метатитаната лития, по результатам которого:

1) обработаны и проанализированы зависимости выделения трития из литиевой керамики Li_2TiO_3 в эксперименте, проведенном в реакторе ВВР-К;

2) показано, что доля трития, выделенного из керамики в виде молекулы HT, снижается с 85 до 70 % за один облучательный цикл (21 день);

3) показано, что доля выделенной тритиевой воды составляет менее 5 % от общего количества выделенного трития;

4) определены механизмы выделения трития из литиевой керамики для экспериментов, проведенных методом вакуумной экстракции в реакторе ВВР-К.

Список литературы

1. Nishikawa M., Baba A., Odoi S., Kawamura H.. Tritium inventory estimation in solid blanket system // *Fusion Engineering and Design*. 1998. Vol. 39–40. P. 615–625.

2. Nishikawa M., Nakashima N., Hashimoto K., Beloglazov S. Isotope exchange capacity on Li_4SiO_4 and comparison of tritium inventory in various solid breeder blankets // *J. of Nucl. Sci. and Techn.* 2001. Vol. 38. P. 944–951.

3. Kudo H., Okuno K. Tritium behavior in blanket system // *J. of Nucl. Materials*. 1988. Vol. 155–157. P. 524–529.

4. *Fusion Reactor Materials. Proc. of the 13th Int. Conf. on Fusion Reactor Materials (ICFRM-13)*. Nice, France, 10–14 December, 2007 // *J. of Nucl. Materials*. 2009. Vol. 386–388. P. 1–1110.

5. Shaimerdenov A. A., Nakipov D. A., Arinkin F. M., Gizatulin Sh. Kh., Chakrov P. V., Kenzhin Ye. A. The 50th Anniversary of the WWR-K Research Reactor // *Physics of Atomic Nuclei*. 2018. Vol. 81. P. 1408–1411 [<https://doi.org/10.1134/S1063778818100162>].

6. Shaimerdenov A., Gizatulin S., Dyussambayev D., Askerbekov S., Kenzhina I. The WWR-K reactor experimental base for studies of the tritium release from materials under irradiation // *Fusion Sci. and Tech.* 2020. Vol. 76. P. 304–313 [<https://doi.org/10.1080/15361055.2020.1711852>].