УДК 621.039.633 + 546.291

ИССЛЕДОВАНИЕ НАРАБОТКИ ТРИТИЯ И ГЕЛИЯ В ЛИТИЙСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛАХ И ИХ ВЫДЕЛЕНИЯ (Обзор)

Ж.А. Заурбекова^{1,2}, А.А. Ситников³, Т.В. Кульсартов¹, И.Л. Тажибаева^{1,2}, Ю.В. Понкратов^{1,2},
В.С. Гныря^{1,2}, Г. Кизане⁴

¹НИИ экспериментальной и теоретической физики КазНУ им. Аль-Фараби, Алматы, Казахстан

²Институт атомной энергии НЯЦ РК, Курчатова, Казахстан

³Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, Барнаул, Россия

⁴Латвийский университет, Рига, Латвия

В обзоре представлены результаты реакторных испытаний литийсодержащих материалов: литиевой керамики Li_2TiO_3 , свинцово-литиевой эвтектики $\text{Li}_{17}\text{Pb}_{83}$, литиевой капиллярно-пористой системы (КПС) и лития. Обогащение лития по изотопу ^6Li для всех материалов составляло 7,52%. В экспериментах по облучению наблюдалось, что выделение атомов гелия для литийсодержащих материалов превышает выделение атомов трития, так как гелий инертен и не взаимодействует с другими атомами материалов, а также имеет практически безактивационный характер десорбции с открытой поверхности материалов. На выделение гелия оказывает существенное влияние неравномерность энерговыделения по образцу в условиях облучения, что приводит к появлению пиков на графиках газовыделения из образцов. Наблюдаемые пики выделения могут быть вызваны процессом конвективных перемещений жидкометаллических литиевых систем в приповерхностном слое. Наиболее существенным процессом, влияющим на выделение трития, является его взаимодействие с атомами лития, в результате которого образуется или распадается тритид лития. Температурная зависимость выделения трития из материала может иметь различный характер: для лития и литиевой КПС увеличение температуры образца приводит к увеличению выделения трития, что вызвано увеличением концентрации свободных атомов трития в поверхностном слое за счёт ускорения распада молекулы LiT и ускорением диффузионных процессов; для свинцово-литиевой эвтектики увеличение температуры образца приводит к снижению выделения трития, что вызвано появлением в эвтектике локальных неоднородностей, приводящих к изменению соотношения атомов лития к атомам свинца по объёму образца; для литиевой керамики наблюдается стабильное выделение трития при всех исследованных температурах. Описаны расчётные модели, по которым определён ряд параметров взаимодействия трития с исследованными материалами.

Ключевые слова: тритий, гелий, литий, литиевая керамика Li_2TiO_3 , свинцово-литиевая эвтектика $\text{Li}_{17}\text{Pb}_{83}$, литиевая капиллярно-пористая система (КПС), нейтронное облучение.

STUDY OF TRITIUM AND HELIUM GENERATION IN LITHIUM-CONTAINING MATERIALS AND THEIR RELEASE (Review)

Zh.A. Zaurbekova^{1,2}, A.A. Sitnikov³, T.V. Kulsartov¹, I.L. Tazhibayeva^{1,2}, Yu.V. Ponkratov^{1,2},
V.S. Gnyrya^{1,2}, G. Kizane⁴

¹Institute of Experimental and Theoretical Physics of Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

²Institute of Atomic Energy NNC of RK, Kurchatov, Kazakhstan

³Altay State Technical University named after I.I. Polzunov, Barnaul, Russia

⁴University of Latvia, Riga, Latvia

The article presents the results of reactor tests of lithium-containing materials: lithium ceramics Li_2TiO_3 , lead-lithium eutectic $\text{Li}_{17}\text{Pb}_{83}$, lithium capillary-porous system (CPS) and lithium. The enrichment of lithium by the ^6Li isotope for all materials was 7.52%. In experiments with irradiation, it was observed that the release of helium atoms from lithium-containing materials exceeds the emission of tritium atoms, since helium is inert and does not interact with other material atoms, and also has a virtually no activation nature of desorption from the open surface of the materials. The release of helium is significantly affected by the unevenness of energy release over the sample under irradiation conditions, which leads to the appearance of peaks at a general level of helium emission. The observed emission peaks can be caused by convective mixing of liquid metal lithium systems in the near-surface layer. The most significant process affecting tritium release is its interaction with lithium atoms, resulting lithium tritide formation or dissociation. The temperature dependence of the tritium release from the material may be different: for lithium and lithium CPS, an increase in the temperature of the sample leads to an increase in the emission of tritium, which is caused by an increase in the concentration of free tritium atoms in the surface layer due to the acceleration of the dissociation of the LiT molecule and the acceleration of the diffusion processes; for the lead-lithium eutectic, an increase in the temperature of the sample leads to a decrease in the tritium release, which is caused by the appearance in the eutectic of local inhomogeneities leading to a change in the ratio of lithium atoms to lead atoms in the sample volume; for lithium ceramics, a stable release of tritium is observed at all the investigated temperatures. Calculation models are described, according to which a number of parameters for the interaction of tritium with the materials studied are determined.

Key words: tritium, helium, lithium, lithium ceramics Li_2TiO_3 , lead lithium eutectics $\text{Li}_{17}\text{Pb}_{83}$, lithium capillary-porous system (CPS), neutron irradiation.

DOI: 10.21517/0202-3822-2018-41-4-14-25

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время литий и соединения на его основе рассматриваются в качестве тритийвоспроизводящих материалов брейдерного blankets разрабатываемых термоядерных установок. Литийсодержащие материалы подразделяются на два основных класса — жидкие (твёрдые) металлические литийсодержащие материалы (Li_2BeF_4 , LiBeF_3 , FLiNaBe , PbLi) и твёрдые керамические литийсодержащие материалы [1—3]. Кроме этого, перспективным направлением исследований является применение лития и лития, стабилизированного в капиллярно-пористых системах (КПС), в качестве плазмобращённых материалов ТЯР [4—10].

Общей характеристикой для данных материалов 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 ТЯЭУ 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 непосредственно в условиях облучения, немногочисленны и отличаются весьма противоречивыми допущениями [11—21]. Таким образом, существует проблема, связанная с выяснением механизмов и разработкой моделей, позволяющих описать процессы наработки, диффузии и выделения трития из данных материалов в условиях нейтронного облучения.

В настоящем обзоре приведены данные, обобщающие реакторные исследования литийсодержащих материалов, которые были проведены в Институте атомной энергии НЯЦ РК за 2010—2018 гг.

ОБРАЗЦЫ ЛИТИЙСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ

Физические свойства исследуемых литийсодержащих материалов представлены в табл. 1. Образцы литиевой керамики были выполнены в виде шариков диаметром 2 мм, которые загружались в контейнер из нержавеющей стали. Свинцово-литиевая эвтектика содержала в атомных долях 83% свинца и 17% лития. Образец литиевой КПС представлял собой металлическую структуру, заполненную жидким литием.

Таблица 1. Исследуемые образцы

Образец	Вес, г	Обогащение на Li, %	Плотность, г/см ³
Li_2TiO_3	2	7,52	1,64
$\text{Li}_2\text{Pb}_{83}$	30	7,52	9,56
Li КПС	Масса Li 0,42	7,52	Плотность Li 0,534
Li	0,85	7,52	Плотность Li 0,534

Металлической структурой служила сетка из стали марки 12Х18Н10Т толщиной 0,1 мм с размером ячейки 100 мкм. Литиевая КПС имела площадь 100 мм² и толщину 1 мм. Образец лития был предварительно насыщен дейтерием до концентрации $\text{D/Li} = 0,015$ (процедура насыщения описана в [22]). Насыщение лития

дейтерием было проведено с целью снизить вероятность образования тритида лития в образце во время миграции трития к поверхности. Геометрия исследуемых образцов представлена на рис. 1.

Рис. 1. Геометрия облучения исследуемых образцов: а — свинцово-литиевая эвтектика, литий; б — литиевая керамика; в — литиевая КПС

МЕТОДИКА И УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Исследования параметров генерации и выделения трития из литийсодержащих материалов проводились на экспериментальном стенде ЛИАНА [23, 24], расположенном на исследовательском реакторе ИВГ.1М Института атомной энергии НЯЦ РК в городе Курчатов (Казахстан). Конструкция ампульного устройства (АУ), разработанного для размещения исследуемых образцов в экспериментальном канале реактора, приведена в работах [22, 25].

Для определения параметров генерации и выделения трития и гелия из литийсодержащих материалов был выбран метод масс-спектрометрической регистрации выделяющихся газов. Суть метода заключалась в следующем: после того как в АУ с исследуемым материалом будут достигнуты все необходимые условия (температура образца, уровень мощности реактора), проводилась масс-спектрометрическая регистрация потоков выделяющихся газов в условиях непрерывной откачки.

Т а б л и ц а 2. Условия проведения экспериментов

Материал	Температура, °C	Остаточное давление в измерительной системе, Па	Мощность реактора, МВт
Li_2TiO_3	100—1000	10^{-4}	1, 2, 3, 6
$\text{Li}_{17}\text{Pb}_{83}$	300, 400, 500	10^{-4}	1, 2, 6
Li КПС	200—800	10^{-4} — 10^{-6}	1, 2, 6
Li + D	80—450	10^{-5}	2

Т а б л и ц а 3. Поток нейтронов в центре активной зоны реактора ИВГ.1М на мощности 6 МВт

Энергетическая группа	Нейтронный поток, $1/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$
До 0,67 эВ	$(0,87 \pm 0,06)10^{14}$
От 0,67 эВ до 0,1 МэВ	$(0,42 \pm 0,03)10^{14}$
От 0,1 до 10 МэВ	$(0,22 \pm 0,01)10^{14}$
Интегральный поток	$(1,50 \pm 0,10)10^{14}$

В экспериментах с литиевой КПС на мощности реактора 6 МВт откачка экспериментальной ячейки отключалась на время от 2 до 3 мин, и была проведена серия экспериментов по накоплению трития в ячейке (интегральный режим эксперимента) при различных температурах образца. Чувствительность измерительной системы при отключённой откачке возросла в 15 раз. Условия проведения экспериментов приведены в табл. 2. В табл. 3 приведён поток нейтронов в центре активной зоны реактора ИВГ.1М на мощности 6 МВт.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

На графиках рис. 2—6 показаны временные диаграммы экспериментов по исследованию генерации и выделения трития и гелия из литийсодержащих материалов в условиях реакторного облучения. Качественно результаты реакторных экспериментов для свинцово-литиевой эвтектики и лития, насыщенного дейтерием, были проанализированы в работах [22, 23, 27, 28] и сводятся к следующему.

Для свинцово-литиевой эвтектики (см. рис. 2):

— выделение гелия на начальном этапе облучения происходит линейно в зависимости от времени,

Рис. 2. Диаграмма реакторного эксперимента по исследованию выделения гелия и трития из образца свинцово-литиевой эвтектики: — тритий; — гелий; — температура

ни, в дальнейшем при изменении условий облучения (мощности реактора и температуры эвтектики) приобретает сложный характер: наблюдаются пики выделения при увеличении температуры образца, которые со временем уменьшаются. В целом поток гелия из образца увеличивается при увеличении температуры образца и при увеличении мощности реакторного облучения. Заметное выделение гелия наблюдается несколько раньше выхода реактора на 1 МВт и при достижении мощности 1 МВт начинает линейно расти;

— выделение трития на начальном этапе облучения начинается существенно позже, чем выделение гелия, и имеет параболическую зависи-

мость от времени (см. рис. 3). В дальнейшем выделение трития также носит сложный характер: поток трития существенно снижается при повышении температуры образца и увеличивается при увеличении мощности реакторного облучения;

— средняя скорость выделения трития и гелия зависит от мощности реактора. Причём для гелия наблюдается зависимость, близкая к прямой пропорциональности для всех уровней мощности, в то время как для трития эта зависимость наблюдается для мощности 2 и 6 МВт.

В эксперименте с литиевой керамикой (см. рис. 4) наблюдалось выделение трития в виде молекулы T_2 пропорционально росту мощности реактора (поток трития приведён в линейном масштабе в относительных единицах). По мере увеличения продолжительности облучения на определённой температурной полке выделение трития приобретает квазистационарный характер. Измерение выделения гелия в этом эксперименте не проводилось.

Для лития, предварительно насыщенного дейтерием (см. рис. 5):

— видно, что высвобождение молекул DT началось сразу же после начала нейтронного облучения. Поток молекул DT из образца лития увеличивался пропорционально повышению температуры (более двух порядков при температуре выше 450 °C). В диапазоне температуры от 150 до 200 °C высвобождение молекул DT стабилизировалось и выделение приобрело квазистационарный характер. При температуре выше 250 °C для высвобождения молекул DT из образца лития потребовалось значительно меньше времени, чтобы стать квазистационарным;

— выход молекул трития T_2 из образца лития стал заметным при 400 °C. Парциальное давление тритиевой воды (DTO и T_2O) слегка увеличивалось при температуре выше 450 °C и было довольно незначительным по сравнению с парциальным давлением молекул трития T_2 и DT;

— при выделении гелия (особенно это заметно в моменты изменения температуры) наблюдалось несколько резких пиков, которые были вызваны ускорением переноса газа в образце из-за процессов конвекции, неизбежно возникающих в жидком металле (особенно, когда образец нагревается). Общий уровень выделения гелия был относительно высоким даже при низкой температуре и незначительно зависел от температуры (по сравнению с высвобождением трития) и слегка увеличивался с повышением температуры.

Рис. 3. Начальный этап выделения трития и гелия из свинцово-литиевой эвтектики на мощности 1 МВт: — Δ — тритий; — $\circ$ — гелий; — — температура

Рис. 4. Изменение температуры образцов литиевой керамики и потока трития в системе за время реакторного эксперимента: — Δ — тритий; — $\circ$ — температура

Рис. 5. Диаграмма реакторного эксперимента с образцом лития, предварительно насыщенного дейтерием, на мощности реактора 2 МВт: — $\circ$ — He; — $\square$ — DT; — Δ — T_2 ; — $\square$ — DTO; — Δ — T_2O ; — $\blacksquare$ — мощность реактора; — — температура

Рис. 6. Временная зависимость изменения парциального давления трития от температуры исследуемого образца литиевой КПС на мощности реактора 1, 2 и 6 МВт: — температура; — тритий

Рис. 7. Участок временной диаграммы реакторного эксперимента, соответствующий выделению трития в интегральном режиме на мощности реактора 6 МВт: — температура; — тритий

Кратко оно заключалось в построении феноменологической модели, связывающей концентрацию атомов гелия (трития) в образце с его поверхностной концентрацией. Были получены выражения для потоков гелия и трития из образца. Предположение о пропорциональности потока гелия из образца концентрации атомов гелия в объеме образца было сделано на основе анализа начального участка выделения гелия: как видно на рис. 3, на начальном этапе (пока поток гелия из образца $\varphi_{\text{He}}(t) \ll R_{\text{He}}$, где R_{He} — скорость наработки гелия в образце) поток гелия из образца меняется линейно, т.е.

$$\varphi_{\text{He}}(t) = k_{V_{\text{He}}} N_{\text{He}}^V = k_{V_{\text{He}}} R_{\text{He}} t. \quad (2)$$

Для потока трития выражение для потока выглядело следующим образом:

$$\varphi_{\text{T}}^S(t) = \kappa_{S_{\text{T}}} (R_{\text{T}} t \kappa_{V_{\text{T}}} / (1 + (R_{\text{T}} t \kappa_{V_{\text{T}}} / N_{\text{Tmax}}^S)))^2. \quad (3)$$

По результатам моделирования были определены константы, приведённые в табл. 4.

Т а б л и ц а 4. Рассчитанные значения коэффициентов κ_{He} , κ_{T} для гелия и трития

Коэффициент	Тритий	Гелий
κ_{He} , 1/с	$2,114 \cdot 10^{-4}$	$1,541 \cdot 10^{-4}$
κ_{T} , 1/моль	$5,511 \cdot 10^{11}$	—

Для литиевой КПС (см. рис. 6):

— при облучении на мощности реактора 1 и 2 МВт и при постоянной откачке экспериментальной ячейки парциальное давление выделяющегося трития имеет значения, сравнимые с уровнем фона в системе. При прекращении откачки тритий выходит из образца, причём при нагреве литиевой КПС до температуры выше 750°C наблюдается резкий пик выделения газа;

— на рис. 7 показан увеличенный участок диаграммы экспериментов с литиевой КПС, соответствующий выделению трития в интегральном режиме на мощности реактора 6 МВт. На графике видно, что при постоянной температуре образца выделение трития линейно для различных исследуемых температур, причём линейный рост наступает менее чем через 10 с после отключения насоса. При последнем нагреве литиевой КПС до температуры 840°C происходит активное выделение трития, которое, вероятно, обусловлено процессом распада тритида лития.

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Моделирование выделения гелия и трития из $\text{Li}_{17}\text{Pb}_{83}$. Моделирование выделения трития и гелия из свинцово-литиевой эвтектики проводилось для начального участка графика, показанного на рис. 3. Подробное описание принципов моделирования выделения трития и гелия из свинцово-литиевой эвтектики приведено в работах [23, 27, 28].

На рис. 8—10 показаны результаты моделирования выделения гелия и трития соответственно из образца свинцово-литиевой эвтектики в ходе реакторного эксперимента. На графиках видно, что выделение трития за время реакторного эксперимента приобретает стационарный характер, в то время как скорость выделения гелия (поток гелия) из образца за время реакторного эксперимента не достигает своего максимума. Как видно на рис. 9, время достижения стационарного значения по потоку более чем в 5 раз больше, чем в эксперименте.

Определение температурной зависимости константы захвата трития в ловушки. Далее были рассчитаны параметры захвата трития литием при повышении температуры эвтектики. Предполагая, что выделяющийся тритий пропорционален концентрации свободных атомов трития в свинцово-литиевой эвтектике, можно сделать вывод, что при температурах 400 и 500 °C начинается эффективный захват трития в образце, причем ловушками могут выступать атомы лития: при повышенной температуре тритий связывается в тритид лития.

За всё время эксперимента было наработано не более $7 \cdot 10^{-7}$ молей трития, что значительно ниже количества атомов лития в исследуемом образце литиевой эвтектики, что предполагает не наступление равновесного состояния в выделении трития (количество выделяющегося трития равно количеству трития, образующегося в образце), а только квазиравновесные состояния. Полагая, что количество захваченных атомов трития можно оценить по формуле

$$N_{\text{cap}_T} = \kappa_{\text{cap}} N_{\text{tot}}, \quad (4)$$

где N_{cap_T} — равновесное количество захваченных атомов трития; κ_{cap} — константа захвата атомов трития; N_{tot} — общее количество атомов трития (причём $N_{\text{tot}} = N_{\text{cap}_T} + N_T$), можно определить температурную зависимость константы захвата трития в ловушки:

$$\kappa_{\text{cap}}(T, W) = 1 - \sqrt{\Phi_T(T, W)} / (R_T(W) \sqrt{\kappa_s}), \quad (5)$$

где $\kappa_{\text{cap}}(T, W)$ — константа захвата атомов трития при температуре образца T и мощности реактора W ; $\Phi_T(T, W)$ — квазистационарное значение потока трития из образца при температуре образца T и мощности реактора W ; $R_T(T, W)$ — скорость наработки трития в образце свинцово-литиевой эвтектики при температуре образца T и мощности реактора W .

Рис. 8. Экспериментальная и модельная временная зависимость выделения гелия из образца свинцово-литиевой эвтектики в реакторном эксперименте: —■— эксперимент; — модельное моделирование

Рис. 9. Экстраполированная временная зависимость выделения гелия из образца свинцово-литиевой эвтектики: —□— эксперимент; — модельное моделирование

Рис. 10. Экспериментальная и смоделированная временная зависимость скорости выделения трития из образца свинцово-литиевой эвтектики: —□— эксперимент; — модельное моделирование

Рис. 11. Температурная зависимость константы захвата трития в образце свинцово-литиевой эвтектики: —■— 1 MBT; —●— 2 MBT; —▲— 6 MBT

Рассчитанная константа захвата для различных температур и условий эксперимента показана на рис. 11. По полученным результатам была определена аррениусовская зависимость для константы захвата трития

$$\kappa_{\text{сap}}(T)(1,5 \pm 0,8) \exp\left(\frac{6 \pm 1,2}{RT}\right). \quad (6)$$

Моделирование выделения трития из лития, предварительно насыщенного дейтерием.

Для моделирования процессов выделения трития была использована система уравнений, описывающая второй закон Фика при наличии источника трития с учётом захвата и выхода трития из ловушек:

$$\begin{aligned} \Phi(x, t)_T &= D_T \frac{\partial C_{(x, t)_T}}{\partial x} + K_T R_T - \kappa_{\text{сap}} C(x, t)_T + \kappa_{\text{rel}} C_{\text{trap}}(x, t)_T; \\ \frac{\partial C(x, t)_T}{\partial x} &= \kappa_{\text{сap}} C(x, t)_T - \kappa_{\text{rel}} C_{\text{trap}}(x, t)_T, \end{aligned} \quad (7)$$

где R_T — скорость наработки атомов трития в приповерхностном слое в условиях реакторного излучения, моль/(м³·с); D_T — в общем случае эффективная константа переноса атомов трития (для многих случаев константа имеет смысл коэффициента диффузии), м²/с; $C(x, t)_T$ — концентрация атомов трития, моль/м³; K_T — константа, определяющая эффективность наработки и выделения атомов трития, возникших в приповерхностном слое в результате реакции ${}^6\text{Li}(n, \alpha){}^3\text{H}$, м; $\kappa_{\text{сap}}$ — константа захвата трития литием (образование тритида лития в материале), м/с; κ_{rel} — константа выделения трития из тритида лития, м/с; $C_{\text{trap}}(x, t)_T$ — концентрация тритида лития, моль/м³.

Причём анализировалось изменение потоков молекул DT и T₂ из образца лития (предполагая, что сложные десорбционные и газофазные процессы образования молекул НТО обусловлены выделением быстрых ионов трития из приповерхностного слоя исследуемых образцов, мы оценили раньше [22]).

Как следует из многих литературных источников [29—33], процесс образования гидридов (в нашем случае тритидов) имеет очень высокую вероятность вследствие очень высокой константы химической активности лития по отношению к изотопам водорода во всём диапазоне температуры. Параметры константы захвата (образования тритида) определяются аррениусовской зависимостью константы захвата, которая имеет низкое значение энергии активации и может быть принята постоянной во всём исследуемом диапазоне температуры.

Рис. 12. Моделирование температурной зависимости количества свободных атомов трития в литии: ■ — эксперимент; — — моделирование

Поэтому увеличение выделения трития из образца с увеличением температуры связано, в основном, с процессом распада тритида лития (а не снижением скорости его захвата), который можно оценить, анализируя температурную зависимость квазистационарных значений потоков выделения молекул DT и T₂, которые определяют равновесное количество свободных атомов трития в литии. Здесь можно отметить, что даже на самой высокой заданной температуре (500 °C) соотношение скорости захвата к скорости выделения трития было более 10.

Полученные результаты моделирования оценки свободных атомов трития в литии в зависимости от температуры показаны на рис. 12. Характерно, что здесь наблюдается экспоненциаль-

ный рост свободных атомов трития в литии в зависимости от температуры, который отвечает аррениусовской зависимости константы скорости распада тритида лития. По полученным значениям была оценена энергия активации процесса распада тритида лития (энергия активации освобождения трития из ловушек), которая оказалась равной около 16 кДж/моль.

Анализ результатов экспериментов с литиевой КПС. По участкам диаграммы реакторного эксперимента, проведённого в режиме накопления (без откачки), была проведена оценка потока трития, выделяющегося из образца литиевой КПС на мощности 6 МВт. Оценка была выполнена следующим образом. Рассмотрим первый пик выделения трития при температуре 325 °С на мощности реактора 6 МВт (рис. 13).

Общее количество трития, выделившегося из образца литиевой КПС за отрезок времени от 0 до t , можно записать как интеграл

$$F(t) = \int_{t_0}^t \varphi(t) dt. \quad (8)$$

Тогда поток трития из образца в любой момент времени t можно определить как

$$\varphi(t) = dF(t)/dt. \quad (9)$$

Если зависимость F линейна, тогда её можно представить в виде

$$F(t) = kt + b. \quad (10)$$

Таким образом, для того чтобы определить средний поток атомов трития на участке, соответствующем первому пику, необходимо линеаризовать данный участок графика. В уравнении к построенной линеаризованной кривой коэффициент k будет равен среднему потоку φ трития из образца литиевой КПС при исследуемой температуре. Аналогичные действия были проведены с остальными пиками выделения трития на мощности реактора 6 МВт при различных температурах и при резком нагреве. В итоге была получена следующая температурная зависимость потока трития из образца (в предположении квазиравновесного выделения трития) (рис. 14).

Далее решалось уравнение диффузии в присутствии ловушек и источника, которое имело следующий вид:

$$\frac{\partial C(x, t)_T}{\partial t} = D_T \frac{\partial^2 C(x, t)_T}{\partial x^2} - \kappa_{\text{cap}} C(x, t)_T + R_T. \quad (11)$$

С нулевыми граничными условиями $C(0, t) = 0$, $C(H, t) = 0$. Решение поставленной задачи можно представить как [34]

$$C(x, t) = \frac{R}{\kappa_{\text{cap}}} \left[1 - \frac{ch \sqrt{\frac{\kappa_{\text{cap}}}{D}} \left(x - \frac{H}{2} \right)}{ch \frac{H}{2} \sqrt{\frac{\kappa_{\text{cap}}}{D}}} - \frac{4R}{H} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\exp \left\{ - \left[\frac{(2m+1)^2 \pi^2 D}{H^2} + \kappa_{\text{cap}} \right] t \right\} \sin \frac{(2m+1)\pi}{H} x}{(2m+1) \left[\frac{(2m+1)^2 \pi^2 D}{H^2} + \kappa_{\text{cap}} \right]} + \right. \\ \left. + \frac{2}{H} \sum_{n=1}^{\infty} \sin \frac{n\pi x}{H} \exp \left\{ - \left(\frac{n^2 \pi^2 D}{H^2} + \kappa_{\text{cap}} \right) t \right\} \int_0^H \varphi(\zeta) \sin \frac{n\pi}{H} d\zeta. \right] \quad (12)$$

Рис. 13. Линеаризация участка, соответствующего первому пику выделения трития в интегральном режиме эксперимента на мощности 6 МВт: — тритий; — линеаризованная кривая

Рис. 14. Температурная зависимость потока трития из образца

Данное выражение можно представить в рекуррентном виде, удобном для расчётов:

$$C(i+1, j) = \frac{R}{\kappa_{\text{cap}}} \left[1 - \frac{ch \sqrt{\frac{\kappa_{\text{cap}}}{D}} \left(x_j - \frac{H}{2} \right)}{ch \frac{H}{2} \sqrt{\frac{\kappa_{\text{cap}}}{D}}} \right] - \frac{4R}{H} \sum_{\kappa_2=0}^{50} \frac{\exp \left\{ - \left[\frac{(2\kappa_2+1)^2 \pi^2 D}{H^2} + \kappa_{\text{cap}} \right] \Delta t \right\} \sin \left[\pi j \Delta H \frac{(2\kappa_2+1)\pi}{H} \right]}{(2\kappa_2+1) \left[\frac{(2\kappa_2+1)^2 \pi^2 D}{H^2} + \kappa_{\text{cap}} \right]} +$$

$$+ \frac{2}{H} \sum_{\kappa_2=1}^{50} \sin \frac{n j \Delta H}{H} \exp \left\{ - \left(\frac{\kappa_2^2 \pi^2 D}{H^2} + \kappa_{\text{cap}} \right) \Delta t \right\} \sum_{m=0}^{j_0} \left(C_{i,m} \left[\sin \frac{\kappa_2 \pi \Delta H m}{H} \right] \Delta H \right). \quad (13)$$

Моделирование экспериментальной температурной зависимости выделяющегося потока молекул трития, проведённое при варьировании параметров D_0 , E_D аррениусовской зависимости эффективного коэффициента диффузии атомов трития в жидком литии, позволило определить распределение концентрации свободных атомов трития по толщине образца литиевой КПС и получить эти коэффициенты диффузии атомов трития в литии.

Расчёты показали, что практически по всей толщине образца концентрация свободных атомов трития одинакова (изменения концентрации наблюдаются в приповерхностном слое толщиной менее 15 мкм), причём не имеет выраженной температурной зависимости, что характерно для задач диффузии в дефектных средах с источником при высоких значениях константы захвата [35]. Полученные значения коэффициентов диффузии трития в жидком литии $D = 0,17 \exp(-145/RT)$ близки к данным [36] для коэффициентов диффузии водорода в жидком литии, однако имеют более значительную энергию активации диффузии, что может быть вызвано изотопным эффектом и влиянием КПС на процесс переноса трития.

Моделирование выделения трития из литиевой керамики. При однородном начальном $C(r, 0) = 0$ и нулевом граничном условии $C(r_0, t) = 0$, $\left(\frac{\partial C_T}{\partial r} \right)_{r=0} = 0$, но при наличии источника трития выражение для второго закона Фика в сферической системе координат имеет вид

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) + Q, \quad (14)$$

где Q — мощность источника (скорость генерации газа); C — концентрация источников газа, атом/(см²·с); $\frac{\partial C_T}{\partial r} \Big|_{r=r_0}$ — градиент концентрации трития в приповерхностном слое сферы; D — коэффициент диффузии трития, м²/с.

Как следует из рис. 6, эксперимент отвечает следующим условиям: образец облучается циклически при разных мощностях реактора, причём при каждом цикле температура образца устанавливается достаточно быстро, т.е. на начальной стадии в сфере непрерывно и равномерно генерируется тритий. Образец в течение времени t_1 выдерживается при температуре T_1 (комнатной температуре). 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 $T_1 > T_2$, $D_1 < D_2$). Решая уравнение (14) в таком приближении, в работе [37] было получено аналитическое выражение для потока трития из образца при скачкообразном увеличении температуры:

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

где S — площадь образца, м².

С помощью данного выражения удалось качественно описать характерные особенности выделения трития в эксперименте, а именно пиковое выделение трития в начале облучения и равномерный спад потока к стационарному значению. На рис. 15 приведено моделирование выделения трития из керамики на мощности 1 МВт при резком увеличении температуры образца с комнатной до 500 °С.

Кроме этого, была получена аррениусовская зависимость коэффициента диффузии трития в керамике

$$D = 5 \cdot 10^{-7} \cdot \exp(-105/RT). \quad (16)$$

Выражения для коэффициента диффузии трития сопоставимы с результатами для данной керамики, полученными в работе [37].

Рис. 15. Моделирование выделения трития из керамики на мощности 1 МВт при резком увеличении температуры образца с комнатной до 500 °С: — моделирование; □ — эксперимент

ВЫВОДЫ

В ходе выполнения настоящей работы были разработаны феноменологические модели процессов наработки и выделения трития из литийсодержащих материалов (лития, литиевой керамики, свинцово-литиевой эвтектики и литиевой КПС), которые позволили хорошо описать экспериментальные данные и получить параметры взаимодействия трития с исследуемыми материалами.

К основным выводам по результатам обработки и анализа результатов реакторных экспериментов можно отнести следующие положения:

- выделение атомов гелия для литийсодержащих материалов превышает выделение атомов трития, так как гелий инертен и не взаимодействует с другими атомами материалов, а также имеет практически безактивационный характер десорбции с открытой поверхности материалов. На выделение гелия оказывает существенное влияние неравномерность энерговыведения по образцу в условиях облучения, что приводит к появлению пиков на общем уровне выделения гелия. Наблюдаемые пики выделения могут быть вызваны процессами конвективных перемешиваний жидкометаллических литиевых систем в приповерхностном слое;

- наиболее существенным процессом, влияющим на процесс выделения трития, является его взаимодействие с атомами лития, в результате которого образуется (распадется) тритид лития. Температурная зависимость выделения трития из материала может иметь различный характер;

- для лития и литиевой КПС увеличение температуры образца приводит к увеличению выделения трития, что вызвано увеличением концентрации свободных атомов трития в поверхностном слое за счёт ускорения распада молекулы LiT и ускорением диффузионных процессов;

- для свинцово-литиевой эвтектики увеличение температуры образца приводит к максимуму накопления (минимуму выделения) трития, что вызвано появлением в эвтектике локальных неоднородностей, приводящих к изменению соотношения атомов лития к атомам свинца по объёму образца. В итоге происходит деблокирование атомов лития атомами свинца и соответственно увеличение константы химической активности эвтектики, в результате чего атом лития может провзаимодействовать с атомом трития. Физически данный процесс можно представить, как увеличение количества ловушек для трития в эвтектике с ростом температуры. Начиная с определённой температуры, будет происходить распад тритида и ускорение выделения трития.

Для литиевой керамики наблюдается стабильное выделение трития при всех исследованных температурах, причём пиковые выделения трития, возникающие при увеличении температуры керамики в процессе облучения, хорошо описываются классическим диффузионным приближением и позволяют оценить параметры накопления трития.

Важно отметить, что использованная модель носит предварительный характер. Протекающие в изученных системах процессы весьма сложны, они включают реакционную диффузию нейтронов, выгорание лития, сопровождающееся разрушением кристаллической решётки, возникновение фронта ядерной реакции, перемещающегося с поверхности к центру гранулы, на котором имеет место мощное тепловыделение, встречная относительно движения нейтронов миграция продуктов химических реакций горячих (высокоэнергетических) атомов трития: T_2 , НТ, ДТ, T_2O , НТО, D_2O , DHO , а также гелия-4 и, возможно, гелия-3 (продукт распада трития). Важную роль играют эффекты отдачи и градиенты температуры.

На основании анализа и обобщения результатов проведённых исследований можно привести сравнительную оценку преимуществ/недостатков исследованных материалов с точки зрения их применения в ТЯР (табл. 5).

Таблица 5. Сравнительная оценка исследуемых литийсодержащих материалов

Материал	Преимущества	Недостатки
Литий/литиевые КПС	Самая высокая скорость наработки трития; стабильность структуры вне зависимости от времени облучения; возможность использования в качестве теплоносителя (лития)	Низкая эффективность выделения трития при температуре до 750 °С; высокая химическая активность; необходимость создания высокотемпературных узлов по выделению трития в системах blankets
Литиевая керамика	Высокая скорость наработки трития; высокая эффективность выделения трития при «средней» температуре материала 300—500 °С; низкая химическая активность	Разрушение материала при длительном облучении за счёт гелиевого распухания; создание дополнительных газовых систем охлаждения и транспортировки трития в blankets
Свинцово-литиевая эвтектика	Средняя скорость наработки трития; средняя эффективность выделения трития при относительно низкой температуре материала 200—300 °С; стабильность структуры вне зависимости от времени облучения; возможность использования в качестве теплоносителя; существенно меньшая химическая активность в сравнении с литием	Необходимость поддержания температуры эвтектики до 300 °С; снижение эффективности выделения трития и увеличение накопления трития в материале при повышении температуры

Работа выполнена в рамках реализации проекта грантового финансирования исследований МОН РК № AP05131677/ГФ5 и при поддержке МНТЦ (номер проекта К-2204).

REFERENCES

1. Nishikawa M. et al. — Fus. Eng. Des., 1998, vol. 39—40, p. 615.
2. Nishikawa M. et al. — J. Nucl. Sci. Techn., 2001, vol. 38, № 11, p. 944.
3. Kudo H. et al. — Nucl. Mater., 1988, vol. 155—157, p. 524.
4. Apicella M.L. et al. — Fus. Eng. Des., 2005, vol. 75—79, p. 351.
5. Mazzitelli G. et al. — In: 48th APS. Philadelphia, 11 Feb. 2006. N UI1.00005.
6. Mirnov S.V. et al. — Plasma Physics and Controlled Fusion, 2006, vol. 48, p. 821.
7. Golubchikov L.G. et al. — Nucl. Mater., 1996, vol. 233—237, p. 667.
8. Khripunov B.I. et al. — Ibid., 2003, vol. 313—316, p. 619.
9. Lyublinski I.E. et al. — Plasma Devices and Operations, 2009, vol. 17, № 4, p. 265.
10. Lyublinski I.E. et al. — Ibid., № 1, p. 42.
11. Terai T. et al. — J. Nucl. Mater., 1992, vol. 187, p. 247.
12. Terai T. et al. — Ibid., vol. 11, p. 169.
13. Terai T. et al. — Ibid., 1994, vol. 212—215, p. 976.
14. Conrad R. — Fus. Eng. Des., 1991, vol. 14, p. 289.
15. Conrad R. et al. — J. Nucl. Mater., 1991, vol. 179—181, p. 875.
16. Conrad R. et al. — Ibid., 1994, vol. 212—215, p. 998.
17. Martinez P. et al. — Fus. Eng. Des., 2011, vol. 86, p. 2374.
18. Fedorov A.V. et al. — Ibid., p. 2370.
19. Suzuki J. et al. — Fus. Sci. Techn., 2012, vol. 62, p. 295.
20. Splichal K. et al. — Fus. Eng. Des., 2018, vol. 126, p. 73.
21. Fukada S. et al. — J. Nucl. Mater., 2005, vol. 346, p. 293.
22. Tazhibayeva I. et al. — Fus. Eng. Des., 2017, vol. 117, p. 194.
23. Tazhibayeva I. et al. — Ibid., 2014, vol. 89 (7—8), p. 1486.
24. Sadvakassova A.O. et al. — Fus. Sci. Techn., 2011, vol. 60 (1T), p. 9.

25. **Ponkratov Yu. et al.** — *Fus. Eng. Des.*, 2016, vol. 109—111, p. 52.
26. **Zaurbekova Zh. et al.** — *Ibid.*, p. 26.
27. **Zaurbekova Zh. et al.** — *NNC Bulletin*, 2013, vol. 3, p. 48.
28. **Gordienko Yu.N. et al.** — In: Abstracts IX Intern. Conf. «Nuclear and Radiation Physics». Almaty, 24—27 September, 2013.— Almaty: INP, 2013, p. 21.
29. **Fukada S. et al.** — *Fus. Sci. Techn.*, 2012, vol. 61, p. 58.
30. **Norimatsu T.** — *Ibid.*, 2011, vol. 60, p. 893.
31. **Soyustova S.I. et al.** — *Perspektivnye materialy (Perspective materials)*, 2010, issue № 3, p. 41 (in Russian).
32. **Chan Y.C.** — *J. Nucl. Mater.*, 1984, vol. 122—123, p. 935.
33. **Smitz K. Dzh.** *Metals.* — M.: Metallurgiya (Metallurgy), 1980. 447 p. (in Russian).
34. **Bekman I.N.** Mathematical apparatus of diffusion, <http://profbeckman.narod.ru/MDL13.pdf> (in Russian).
35. **Bekman I.N.** Diffusion in defective mediums, <http://profbeckman.narod.ru/MDL10.pdf> (in Russian).
36. **Alire R.M.** — *J. Chem. Phys.*, 1976, vol. 65, p. 1134.
37. **Bekman I.N. et al.** — *VANT. Ser. Termoyadernyi sintez (Problems of Atomic Science and Technology. Ser. Thermonuclear Fusion)*, 2009, issue 2, p. 83 (in Russian).

AUTHORS

Zaurbekova Zh.A. Research Institute of Experimental and Theoretical Physics of Kazakh National University, Al Farabi pr. 71, Almaty, Republic of Kazakhstan; Institute of Atomic Energy NNC RK, Krasnoarmeyskaya ul.10, 071100 Kurchatov, Kazakhstan; zaurbekova@nnc.kz

Sitnikov A.A. I.I. Polzunov Altay State Technical University, pr. Lenina 46, 656038 Barnaul, Russia; sitalan@mail.ru

Kulsartov T.V. Research Institute of Experimental and Theoretical Physics of Kazakh National University, Al Farabi pr. 71, Almaty, Republic of Kazakhstan; kulsartov@nnc.kz

Tazhibayeva I.L. Research Institute of Experimental and Theoretical Physics of Kazakh National University, Al Farabi pr. 71, Almaty, Republic of Kazakhstan; Institute of Atomic Energy NNC RK, Krasnoarmeyskaya ul.10, 071100 Kurchatov, Kazakhstan; tazhibayeva@nnc.kz

Ponkratov Yu.V. Research Institute of Experimental and Theoretical Physics of Kazakh National University, Al Farabi pr. 71, Almaty, Republic of Kazakhstan; Institute of Atomic Energy NNC RK, Krasnoarmeyskaya ul.10, 071100 Kurchatov, Kazakhstan; ponkratov@nnc.kz

Gnyrya V.S. Research Institute of Experimental and Theoretical Physics of Kazakh National University, Al Farabi pr. 71, Almaty, Republic of Kazakhstan; Institute of Atomic Energy NNC RK, Krasnoarmeyskaya ul.10, 071100 Kurchatov, Kazakhstan; slava@nnc.kz

Kizane G. University of Latvia, Kalnciema 54-1 str., LV1046 Riga, Latvia; gunta.kizane@lu.lv

Received 13 April 2018

Revised 14 September 2018

Accepted 27 September 2018

Problems of Atomic Science and Technology
Ser. Thermonuclear Fusion, 2018, vol. 41, issue 4, pp. 14—25