

## Карбид лития — перспективный материал для бридера термоядерного реактора

М. В. Аленина, В. П. Колотов, Ю. М. Платов

Показано, что карбид лития перспективный материал для бридера термоядерного реактора (ТЯР). Мощность эквивалентной дозы карбида лития через одну минуту после прекращения облучения нейтронами термоядерного реактора (флюенс  $2 \cdot 10^{23} \text{ см}^{-2}$ ) достигает биологически безопасного уровня ( $2,3 \cdot 10^{-5}$  Зв/ч). Выход трития из карбида лития в 1,5 – 2,6 раза больше по сравнению с такими литиевыми керамиками как  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  и  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ .

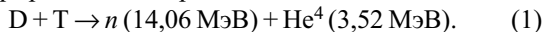
**Ключевые слова:** бланкет термоядерного реактора, карбид лития, тритий.

It has been demonstrated that lithium carbide ( $\text{Li}_2\text{C}_2$ ) is prospective material for breeder of fusion reactor. The reduced activity during neutron irradiation (fluence  $2 \cdot 10^{23} \text{ cm}^{-2}$ ) decays to safe level ( $23 \mu\text{Sv/h}$ ) for one minute. The yield of tritium is in 1,5 – 2,6 times higher relatively lithium ceramics ( $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  and  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ ).

**Key words:** blanket of fusion reactor, lithium carbide, tritium.

### Введение

Освоение новых безопасных и экологически чистых источников энергии принципиально важно как для России, так и других стран в виду ограниченных запасов органического топлива и негативного влияния последствий их сжигания на окружающую среду и климат. В этом случае управляемый термоядерный синтез может стать наряду с альтернативными источниками энергии важным компонентом системы энергообеспечения. Из известных термоядерных реакций особо отмечают реакцию слияния ядер трития и дейтерия



Так как её сечение даже при низких энергиях достаточно велико.

Конструкция термоядерного реактора подразумевает воспроизводство трития за счет использования нейтронов — продуктов реакции синтеза. В бланкете ТЯР происходит трансформация энергии быстрых нейтронов в тепловую, а также происходит наработка трития за счет протекания ядерных реакций. То есть бланкет воспроизводя ядерное топливо выполняет роль бридера. Выбор материала и агрегатного состояния бридера представляет собой серьёзную проблему. Материал бридера должен обеспечивать

высокий выход трития по соответствующим ядерным реакциям и легкое высвобождение последнего для передачи в систему регенерации топлива. В результате анализа докладов, представленных на международной конференции [1] по материалам для термоядерного реактора, внимание было сфокусировано на литиевых керамиках, таких как  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  и  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ , которые наиболее часто предлагаются в качестве бридерного материала. Метатитанат лития ( $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ ) привлекает к себе внимание высокой скоростью высвобождения трития при сравнительно низких температурах (от 200 до 400°C) и химической стабильности. Ортосиликат лития ( $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ) отличается слабой активностью, высокой устойчивостью к гидратации, высокими содержанием лития, что способствует высокому выходу трития.

Цель работы — оценки характеристик карбида лития ( $\text{Li}_2\text{C}_2$ ), в качестве возможного материала для бридера, а также сравнение этого материала с керамиками ( $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  и  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ ) по таким ключевым параметрам как активация и наработка трития.

### Свойства карбида лития

Справочных данных о карбиде лития немного [2–4]. Карбид лития — бесцветное хрупкое кристал-

лическое вещество с плотностью при обычной температуре — 1,65 г/см<sup>3</sup>. Вода разлагает Li<sub>2</sub>C<sub>2</sub> со взрывом, происходит выделение водорода и углерода в элементном виде [2]. Карбид лития может быть получен при непосредственном взаимодействии лития и углерода (2Li + 2C → Li<sub>2</sub>C<sub>2</sub>) в вакууме при 650 – 700°С или при нагревании лития в токе ацетилена или этилена. Промышленное производство карбида лития начато в СССР с 80-х годов прошлого столетия [5]. По данным, полученным при изучении системы литий – углерод [3], Li<sub>2</sub>C<sub>2</sub> может существовать в нескольких полиморфных модификациях, температуры перехода которых составляют 410, 440 и 550°С. При высоких температурах карбид лития интенсивно диссоциирует на металлический литий и графит. Давление диссоциации при 925°С составляет 0,35 кгс/см<sup>2</sup> [4].

### Методика расчёта

С помощью специально разработанных запросов к атласу активации [6] определена кинетика спада наведенной радиоактивности и мощности эквивалентной дозы рассматриваемых материалов при их облучении нейтронами термоядерного реактора: поток нейтронов — 6,34·10<sup>14</sup> см<sup>-2</sup>с<sup>-1</sup>, время облучения — 10 лет (флюенс 2·10<sup>23</sup>см<sup>-2</sup>). Атлас активации представляет собой реляционную базу данных (в формате MS Access), наполненную результатами расчетов активации выполненными программой АСТИВА [7]. Данная программа использует оценённые ядерные данные из библиотеки FENDL-2.0, разработанной МАГАТЭ [8]. Библиотеки интегральных сечений для определенных спектров компилировали с помощью модернизированной подпрограммы, входящей в комплекс АСТИВА. На рис. 1 приведен нейтронный спектр ТЯР [9], который использовали в

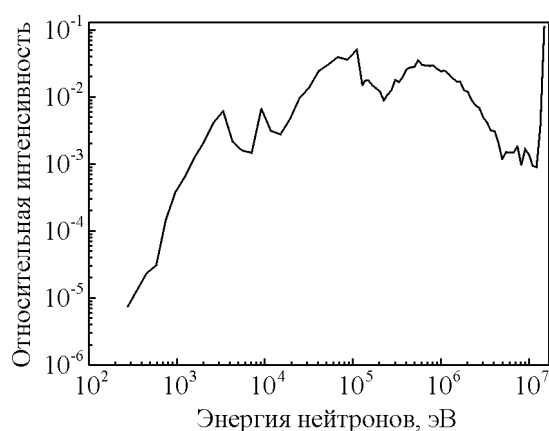


Рис. 1. Спектр нейтронов термоядерного реактора. (Интенсивность спектра нормирована к единице).

Таблица 1

Химический состав некоторых материалов по основным элементам (масс.%)

Элемент	Li <sub>2</sub> C <sub>2</sub>	Li <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	Li <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub>
Li	36,8	23,33	12,72
C	63,2	—	—
Si	—	23,33	—
O	—	53,34	43,64
Ti	—	—	43,64

расчетах ядерных трансмутаций и активации. Масса образцов составляла 1000 г. В табл. 1 приведен химический состав материалов по основным элементам. Рассмотрены цепочки ядерных превращений до шестого порядка. К примеру, цепочка ядерных превращений четвертого порядка выглядит следующим образом: C<sup>12</sup>(n,T)V<sup>10</sup>(n,p)Ve<sup>10</sup>(n,2n)Ve<sup>9</sup>(n,T)Li<sup>7</sup>. Кроме того, оценена наработка трития в результате трансмутационных превращений основных компонентов исследуемых материалов в процессе их облучения.

### Результаты и обсуждение

С точки зрения обслуживания или утилизации компонентов ТЯР при выводе его из эксплуатации важно знать степень активации материалов различных конструкций, в том числе и бридера. В табл. 2 приведено изменение суммарной активности продуктов трансмутационных превращений изотопов, входящих в состав литиевых керамик и карбида лития,

Таблица 2

Изменение суммарной активности радионуклидов, наведенных при облучении некоторых материалов (без учета микропримесного состава) для различного времени выдержки

Облученный материал	Активность материала (Бк) для различного времени выдержки				
	0 лет	3 года	10 лет	30 лет	100 лет
Li <sub>2</sub> C <sub>2</sub>	7,1·10 <sup>14</sup>	5,8·10 <sup>14</sup>	3,9·10 <sup>14</sup>	13·10 <sup>13</sup>	2,5·10 <sup>12</sup>
Li <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	6,4·10 <sup>14</sup>	4,1·10 <sup>14</sup>	2,8·10 <sup>14</sup>	9,1·10 <sup>13</sup>	1,8·10 <sup>12</sup>
Li <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub>	4,0·10 <sup>14</sup>	2,4·10 <sup>14</sup>	1,6·10 <sup>14</sup>	5,3·10 <sup>13</sup>	1,2·10 <sup>12</sup>

Таблица 3

Суммарная мощность эквивалентной дозы продуктов активации, основных элементов некоторых материалов для различного времени выдержки

Облученный материал	Мощность эквивалентной дозы материала (Зв/ч) после его охлаждения				
	0 лет	3 года	10 лет	30 лет	100 лет
Li <sub>2</sub> C <sub>2</sub>	3,4·10 <sup>-2</sup>	0	0	0	0
Li <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	36,3	2,0·10 <sup>-5</sup>	3,3·10 <sup>-6</sup>	2,2·10 <sup>-7</sup>	2,0·10 <sup>-7</sup>
Li <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub>	26,2	2,9·10 <sup>-4</sup>	7,1·10 <sup>-5</sup>	7,1·10 <sup>-5</sup>	7,1·10 <sup>-5</sup>

от времени охлаждения материала. Как видно из табл.2, значения наведенной активности разных материалов сопоставимо, а после 3 лет их охлаждения (выдержки) основным компонентом остаточной радиоактивности является тритий ( $\beta$ -активный нуклид с периодом полураспада 12,35 лет). В табл. 3 приведено изменение суммарной мощности эквивалентной дозы продуктов трансмутационных превращений изотопов, входящих в состав литиевых керамик и  $\text{Li}_2\text{C}_2$ , от времени охлаждения материала. В соответствии с общепринятыми нормами радиационной безопасности [10] допустимая мощность дозы при "ручной работе" персонала составляет  $28 \cdot 10^{-6}$  Зв/ч, а допустимая мощность дозы для дистанционной работы с помощью специального инструментария составляет  $1 \cdot 10^{-2}$  Зв/ч. С точки зрения оперативного обслуживания установки важно то, что уже через одну минуту после остановки реактора значение мощности эквивалентной дозы карбида лития достигает биологически безопасного уровня ( $2,3 \cdot 10^{-5}$  Зв/ч). В то время как работа с конструкциями бридера, изготовленными из  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  возможна при помощи робототехники только после двух дней охлаждения материала, а в случае  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  безопасный уровень дозы ( $1 \cdot 10^{-2}$  Зв/ч) достигается лишь чуть менее, чем за два года выдержки ( $\approx 1,74$  года). В табл. 4 приведены радиоактивные изотопы, вносящие заметный вклад в значение мощности эквивалентной дозы ( $D$ ) исследуемых материалов, и их периоды полураспада. Так, например, 100%-вклад в значение мощности эквивалентной дозы карбида лития после его охлаждения в течение одной минуты вносит радиоактивный изотоп  $^4\text{Be}^{11}$  с периодом полураспада ( $T_{1/2}$ ) 13,81 с, после 9 мин выдержки материала величина мощности эквивалентной дозы составляет  $3,6 \cdot 10^{-10}$  Зв/ч и уже полностью определяется изотопом  $^7\text{N}^{13}$  ( $T_{1/2} = 10$  мин) и т.д. изотопы гамма-излучатели, образованные в облучённом  $\text{Li}_2\text{C}_2$ , полностью распадаются к концу первого года охлаждения материала и значение мощности эквивалентной дозы становится равным нулю.

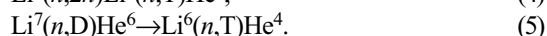
Расчитанные с помощью программы АСТИВА концентрации трития, образующегося в процессе трансмутационных превращений основных компонентов  $\text{Li}_2\text{C}_2$ ,  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  и  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  равны:  $19 \cdot 10^{-2}$ ,  $14 \cdot 10^{-2}$  и  $8 \cdot 10^{-2}$  масс.%, соответственно. Наибольшее количество трития в этих материалах нарабатывается на литии (от 85% до 99,9% от общей концентрации  $\text{H}^3$ ). Другим химическим элементом, на котором образуется заметное количество трития (11% и 15% от общей концентрации  $\text{H}^3$  для  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  и  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ , соответственно), является кислород. Наробotka трития на кислороде происходит, главным образом, по реакциям ( $n, \text{T}$ ) и ( $n, n+\text{T}$ ) на высокоэнергетических

нейтронах ( $\approx 1,4 \cdot 10^7 - 3 \cdot 10^7$  эВ) [11] и используемый в расчётах нейтронный спектр (рис.1) в данной энергетической области характеризуется возрастанием относительной интенсивности нейтронов. Выход трития на остальных химических элементах исследуемых материалов заметно ниже, и составляет около  $10^{-2}$ % (от общей концентрации).

Более подробного рассмотрения требует процесс образования трития на литии, который идет в основном по следующим реакциям:



Сечение образования трития по реакции (3) в данной библиотеке представлено неявным образом. Существенным недостатком неявного представления является то, что из номера реакции ( $n, n+\text{T}$ ), а не об обычном неупругом рассеянии. В виду этого, программа АСТИВА не использует в расчётах данные по сечениям реакции (3), поэтому были выполнены дополнительные корректирующие расчеты (приведены ниже). Однако, она учитывает наработку трития на изотопе  $\text{Li}^7$  по ядерным реакциям второго порядка для которых есть данные по сечениям в используемой библиотеке:



Из библиотеки ENDF/B-VII [11] для оценки вклада реакции (3) в наработку трития на литии взяты зависимости сечений ядерных реакций  $\sigma(2) - (3)$  от энергии нейтронов  $E_n$  (рис. 2). Из рис. 2 видно, что реакция (3) возможна в довольно узком энергетическом интервале — от 3,2 до 20 МэВ. Максимальное значение относительной интенсивности нейтронов на нейтронном спектре рис. 1 соответствует 14 МэВ нейтронам. А на рис. 2 видно, что для этих нейтронов

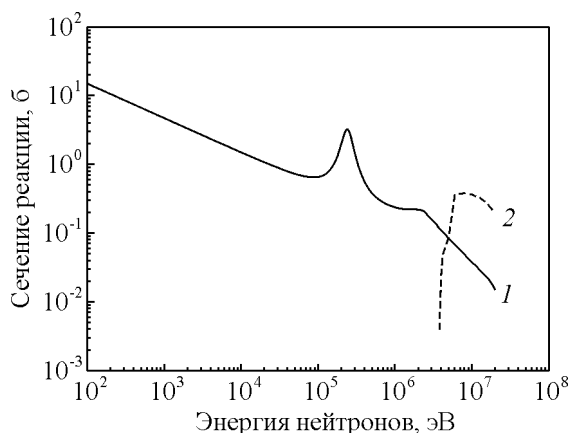


Рис. 2. Зависимость сечения ядерных реакций образования трития от энергии нейтронов: 1 — реакция  $\text{Li}^6(n, \text{T})\text{He}^4$ , 2 — реакция  $\text{Li}^7(n, n'+\text{T})\text{He}^4$  [11].

Таблица 4

Радиоактивные изотопы, вносящие заметный вклад в значение мощности эквивалентной дозы  $D$  исследуемых материалов, и их периоды полураспада

Время охлаждения материала, годы	Облучённый материал					
	$\text{Li}_2\text{C}_2$		$\text{Li}_4\text{SiO}_4$		$\text{Li}_2\text{TiO}_3$	
	Радиоактивные изотопы (их вклад в $D$ , %)	Период полураспада радиоактивного изотопа	Радиоактивные изотопы (их вклад в $D$ , %)	Период полураспада радиоактивного изотопа	Радиоактивные изотопы (их вклад в $D$ , %)	Период полураспада радиоактивного изотопа
0	${}^5\text{B}^{12}$ (72), ${}^5\text{B}^{13}$ (26)	0,02 с, 0,0174 с	${}^7\text{N}^{16}$ (51), ${}^{13}\text{Al}^{28}$ (46), ${}^{21}\text{Sc}^{48}$ (30)	7,12 с, 2,24 мин 43,7 час	${}^7\text{N}^{16}$ (58), ${}^{21}\text{Sc}^{46}$ (8)	7,12 с, 83,83 дня,
3	*	*	${}^{11}\text{Na}^{22}$ (99), ${}^{13}\text{Al}^{26}$ (1)	2,6 лет, $7,16 \cdot 10^5$ лет	${}^{19}\text{K}^{40}$ (5), ${}^{21}\text{Sc}^{46}$ (75), ${}^{23}\text{V}^{50}$ (20)	$1,28 \cdot 10^9$ лет, 83,83 дня, $1,5 \cdot 10^{16}$ лет
10	*	*	${}^{11}\text{Na}^{22}$ (94), ${}^{13}\text{Al}^{26}$ (6)	2,6 лет, $7,16 \cdot 10^5$ лет	${}^{19}\text{K}^{40}$ (20), ${}^{23}\text{V}^{50}$ (79)	$1,28 \cdot 10^9$ лет, $1,5 \cdot 10^{16}$ лет
30	*	*	${}^{11}\text{Na}^{22}$ (7) ${}^{13}\text{Al}^{26}$ (93)	2,6 лет, $7,16 \cdot 10^5$ лет	${}^{19}\text{K}^{40}$ (20), ${}^{23}\text{V}^{50}$ (80)	$1,28 \cdot 10^9$ лет, $1,5 \cdot 10^{16}$ лет
100	*	*	${}^{13}\text{Al}^{26}$ (100)	$7,16 \cdot 10^5$ лет	${}^{19}\text{K}^{40}$ (20) ${}^{23}\text{V}^{50}$ (80)	$1,28 \cdot 10^9$ лет, $1,5 \cdot 10^{16}$ лет

\*образование изотопов гамма-излучателей отсутствует.

наблюдается максимальное значение сечения реакции (3). При  $E_n = 14$  МэВ сечение реакции (2) составляет  $2,6 \cdot 10^{-26}$  см<sup>2</sup>, а для реакции (3) —  $3 \cdot 10^{-25}$  см<sup>2</sup>. Количество накопившихся радиоактивных ядер  $N$  в облучаемом материале определяется известной формулой:

$$N = \frac{\sigma \Phi N_0 (1 - \exp[-\lambda t_{\text{обл}}])}{\lambda}, \quad (6)$$

где  $\lambda = \frac{0,693}{T_{1/2}}$ ,  $T_{1/2}$  — период полураспада радиоак-

тивного изотопа,  $\sigma$  — микроскопическое сечение реакции, см<sup>2</sup>,  $\Phi$  — плотность потока бомбардирующих частиц, см<sup>-2</sup>с<sup>-1</sup>,  $N_0$  — количество стабильного изотопа, входящего в состав облучаемого материала, на котором нарабатывается радиоактивный изотоп,  $t_{\text{обл}}$  — время облучения материала. Расчёт массы образовавшегося радиоактивного изотопа определяется следующей формулой:

$$m = \frac{NA}{6,02 \cdot 10^{23}}, \quad (7)$$

где  $A$  — атомная масса радиоактивного изотопа.

Количество атомов лития в карбиде лития массой 1 кг составляет:

$$N_0 = \frac{m_0 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot n}{M_{\text{Li}_2\text{C}_2}} = \frac{1000 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 2}{38} = 3,17 \cdot 10^{25},$$

где  $m_0$  — масса  $\text{Li}_2\text{C}_2$ ,  $n$  — число атомов Li в молекуле  $\text{Li}_2\text{C}_2$ ,  $M_{\text{Li}_2\text{C}_2}$  — молекулярная масса  $\text{Li}_2\text{C}_2$ . С учётом распространенности изотопов  $\text{Li}^6$  и  $\text{Li}^7$  в природной изотопной смеси (7,5% и 92,5%, соответственно), число атомов изотопа  $\text{Li}^6$  равно  $2,4 \cdot 10^{24}$  и изотопа  $\text{Li}^7$  —  $2,9 \cdot 10^{25}$ . Плотность нейтронного потока равна  $7,27 \cdot 10^{13}$  см<sup>-2</sup>с<sup>-1</sup>. Подставляя полученные данные в формулы (6)–(7) получаем, что на  $\text{Li}^6$  по реакции (2) образуется  $5,4 \cdot 10^{-3}$  г трития, а на  $\text{Li}^7$  по реакции (3) — 0,77 г.

Из приведенных расчётов видно, что при облучении карбида лития нейтронами с энергией 14 МэВ выход трития из лития-7 в 100 раз больше, чем из лития-6. С использованием этих расчётов для реакции (3) проведена корректировка вычислений по наработке трития в исследуемых материалах (увеличение в 1,4 раза). Таким образом, итоговое количество трития образующееся в результате трансмутационных превращений основных компонентов  $\text{Li}_2\text{C}_2$ ,  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  и  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  составило  $28 \cdot 10^{-2}$ ,  $19 \cdot 10^{-2}$  и  $11 \cdot 10^{-2}$  масс.%, соответственно. Как видно из полученных результатов выход трития при облучении карбида лития заметно выше по сравнению с рассмотренными керамиками.

Конструкционная модель литиевого бланкета предложенная авторами работы [12] предполагает наличие минимального количества лития ~100 кг. В такой модели бланкета скорость наработки трития составляет  $3,3 \cdot 10^{-6}$  г/с. В нашем случае скорость наработки трития из 100 кг карбида лития составит  $\approx 1 \cdot 10^{-6}$  г/с, что неплохо согласуется с данными работы [12].

## **Заключение**

Проведенные расчёты показали, что выход трития при облучении карбида лития в 1,5–2,6 раза больше по сравнению с рассмотренными керамиками. Мощность эквивалентной дозы наведенной радиоактивности при облучении карбида лития через одну минуту после прекращения облучения достигает биологически безопасного уровня, что упрощает техническое обслуживание этой конструкционной части установки.

Таким образом, карбид лития в качестве бриддерного материала весьма перспективен для применения в ТЯР. Данное исследование не затрагивает термических свойств материала и химической устойчивости при облучении, эффективности непрерывного отвода трития и некоторых других вопросов.

## **Литература**

1. Fusion Reactor materials. Proceedings of the 13<sup>th</sup> International Conference on Fusion Reactor materials (ICFRM-13), Nice, France, 10 – 14 December, 2007. Journal of Nuclear Materials, 2009, v. 386 – 388, 1110 p.
2. Плющев В.Е., Степин Б.Д. Химия и технология соединений лития, рубидия и цезия. М.: Химия, 1970, 408 с.
3. Федоров П.И., Су Мянъ-Цзэн, Хусюэ Сюэбао Исследование системы литий – углерод. Acta Chimica Sinica, 1957, v. 23, no. 1, p. 30 – 39.
4. Гришин В.К., Глазунов М.Г., Аракелов А.Г., Вольдейт А.В., Македонская Г.С. Свойства лития. М.: Металлургиздат, 1963, 117 с.
5. Половцев С.В., Осипов Ю.Г., Белозеров И.М., Лях А.Г., Панич Е.А., Галилеев С.М., Иванов Н.Ю. Синтез наноразмерных нитридов, карбидов, силицидов, окислов нетрадиционными путями в энерго- и ресурсосберегающих процессах на основе соединений лития. М.: Нанотехнологическое общество России, 2011. <http://www.nts.info/science/library/3489.htm>
6. Колотов В.П., Аленина М.В., Савватеев Н.Н. Атлас активации. В кн.: Тезисы докладов научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых специалистов МГИЭМ. Москва, 20 – 24 апреля 1998 г., М.: МГИЭМ, 1998, с. 243.
7. Ivanov V.V., Kolotov V.P., Atrashkevich V.V., Nagy P.M. 'ACTIVA' software for estimation of nuclear transmutations of elements under neutron irradiation. Materials Science Forum, 1992, v. 97 – 99, p. 769 – 774.
8. Forrest R., Trkov A. FENDL-2 Library for Fusion Applications – Status and Future Developments. Report INDC(NDS)-451. IAEA, Vienna, 2003, 150 p.
9. Cheng E.T., Forrest R.A. and Pashchenko A.B. Report on the Second International Activation Calculation Benchmark Comparison Study. INDC (NDS)-300. IAEA, Vienna, 1994, 23 p.
10. Butterworth G.J., Giancarli L. Some radiological limitations on the compositions of low-activation materials for power reactors. Journal of Nuclear Materials, 1988, v. 155 – 157(pt. B), p. 575 – 580.
11. Evaluated Nuclear Data File (ENDF/B-VII). Brookhaven National Laboratory, 2011. <http://www.nndc.bnl.gov/exfor/endl00.jsp>
12. Михайлов В.Н., Евтихин В.А., Люблинский И.Е., Вертков А.В., Чуманов А.Н. Литий в термоядерной и космической энергетике XXI века. М.: Энергоатомиздат, 1999, 528 с.

*Статья поступила в редакцию 15.11.2012 г.*

*Аленина Маргарита Валерьевна — Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области физики твердого тела и радиационного материаловедения. E-mail: alenina@yandex.ru.*

*Колотов Владимир Пантелеймонович — Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, доктор химических наук, заместитель директора института, заведующий лабораторией радиоаналитических и электрохимических методов. Специалист в области аналитической химии и радиохимии. E-mail:*

*Платов Юрий Михайлович — Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник. Специалист в области радиационной физики твердого тела, космического и радиационного материаловедения. E-mail: platov@imet.ac.ru.*