

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
ĶĪMIJAS FAKULTĀTE

**TRITIJA IZDALĪŠANAS NO EKSPERIMENTĀ
EXOTIC-8-3/13 APSTAROTĀ BERILIJA
MIKROLODĪTĒM**

BAKALaura DARBS

Deniss Ļisjutins

Stud. apl. Ķīmi 030030

Zinātniskais vadītājs:

Dr. hab. phys. , prof. **Juris Tīliks**

Dr. ķīm., vadošā pētniece Gunta Ķizāne

RĪGA 2007

ABSTRACT

Tritium release from beryllium pebbles irradiated in the experiment EXOTIC-8.

Denis L., supervisor dr. chem. Gunta K. Bachelor's thesis, 44 pages, 23 figures, 3 tables, 16 literature references, 1 appendix. In Latvian.

TRITIUM, BERYLLIUM, THERMONUCLEAR REACTOR, GAS
CHROMATOGRAPHY, SCINCILLATION, TRITIUM RELEASE KINETICS, TRITIUM
FORMS

In the thesis beryllium pebbles have been studied, tritium release kinetics compared with literature, and found tritium forms quantity in beryllium. Beryllium has been liquidized in unmixed sulphuric acid and in presence of acceptor to find separately tritium forms T^0 and T_2 in beryllium. In order to determine amount of T^+ forms solution has been analyzed by liquid scintillation method.

REFERĀTS

Tritija izdalīšanas no eksperimenta EXOTIC-8 apstarota berilija mikrolodītēm.

Deniss Ļ., zinātniskais vadītājs Dr. ķīm., Gunta Ķ. Bakalaura darbs, 44 lappuses, 23 attēli, 3 tabulas, 16 literatūras avoti, 1 pielikums. Latviešu valodā.

TRITIJS, BERILIJS, TERMOKODOLREĀKTORS, GĀZU HROMATOGRĀFIJA, SCINCILLACIJA, IZDALĪŠANAS KINĒTIKA, TRITIJA ĶĪMISKĀS FORMAS

Darbā tiek veikta berilija mikrolodīšu izpēte, ir noteikta un salīdzināta ar literatūru tritija izdalīšanas kinētika, un noteikts tritija ķīmisko formu daudzums berilijā. Beriliju šķīdināja sērskābes šķīdumā un akceptora klātbūtnē, lai noteiktu tritija T^0 un T_2 formas saturu berilijā. Šķīdums tiek analizēts ar šķidro scintilātoru metodi, lai noteiktu T^+ formas saturu.

SATURS

Ievads.....	5
1. Literatūras apskats.....	6
1.1. Blanketa zona.....	6
1.2. Berilija fizikālās un ķīmiskās īpašības.....	8
1.3. Berilija toksikoloģiskās īpašības.....	13
1.4. Berilija paraugu eksperimenta EXOTIC-8 starošana.....	13
1.5. Tritija un hēlija uzvedība apstarotā berilijā un izdalīšanas kinētika.....	14
1.6. Magnētiskā lauka ietekme uz tritija izdalīšanos.....	25
1.7. Literatūras daļas apkopojums.....	25
2. Eksperimentālā daļa.....	27
2.1. Berilija paraugi.....	27
2.2. Tritija formu noteikšana.....	27
2.3. Darba metodika ar gāzu hromatogrāfu.....	28
2.4. T ⁺ -formas reģistrēšana ar scintilācijas metodi.....	30
2.5. Rezultātu apstrāde.....	30
3. Rezultāti un diskusija.....	33
3.1. Tritija izdalīšanas kinētika.....	33
3.2. Tritija formu daudzums berilijā.....	38
3.3. Diskusija.....	39
Secinājumi.....	41
Literatūras saraksts.....	42
1.pielikums. Dokumentārā lapa.....	44

IEVADS

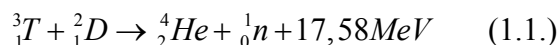
Pasaulē enerģijas ražošanas jomā svarīga problēma ir jaunu enerģijas avotu atrašana, jo elektroenerģijas patēriņš katru gadu pieaug. Viens no perspektīvākajiem dotās problēmas atrisinājumiem ir visizplatītākā dabas procesa – kodolsintēzes, izmantošana. Tā dos gandrīz bezgalīgu iespēju iegūt enerģiju. Protams, labāk izmantot ūdeņradi kā kodoldegvielu, jo ūdeņradis pati izplatītāka viela Visumā. Diemžēl reāli to nevar realizēt temperatūras un reakcijas varbūtības dēļ. Pirmais solis ir uzbūvēt kodoltermisko reaktoru, kas darbosies pamatojoties uz deitērija un tritija kodolu saplūšanas reakciju, jo tai ir vislielākā varbūtība un nepieciešama viszemākā temperatūra salīdzinājumā ar reakcijām starp diviem deitērija kodoliem, tritija kodoliem vai abu izotopu ar protiju. Deitērijs dabā ir niecīgā daudzumā (1 atoms uz 6500 ūdeņraža atomu) [1], tritija dabā tikpat kā nav, tas niecīgā daudzumā rodas kosmiskā starojumā ietekmē reakcijā $^{14}_7\text{N}+10\text{n} \rightarrow ^{12}_6\text{C}+^3_1\text{H}$, gan arī tehnogēno iemeslu dēļ, kā rezultātā tritija zemē (bez stratosfēras krājuma) ir – okeānos ūdeņos 800g, kontinentālos ūdeņos 9g, atmosfērā 18g [2]. Lai ražotu tritiju, izmanto ^6Li reakciju ar neitroniem. Kā neitronu pavairotājs blanketā zonā tiks izmantots ^9Be . Apstarojot beriliju ar neitroniem, tajā rodas arī hēlijs un tritijs, kas uzkrājoties berilijā rada ekoloģisku bīstamību un samazina materiāla ekspluatācijas laiku. Līdz ar to būtiski ir atrast veidu, kā attīrīt beriliju no tritija. Lai izstrādātu metodi, tika veikti dažādi pētījumi par izdalīšanas kinētiku un tritija ķīmiskām formām berilijā, tomēr tas ir vēl neatrisināts jautājums. Vēl joprojām nav pilnīgas informācija par tritija un hēlija izdalīšanos no dažādi apstarotiem berilija materiāliem. Berilija paraugi tika apstaroti un pētīti, bet šī darba posms nav vēl pabeigts.

Darba uzdevums ir noteikt tritija daudzumu eksperimentā EXOTIC-8-3/13 apstarotā berilijā, izpētīt tritija izdalīšanas kinētiku un noteikt, kādās formās tritijs atrodas berilijā. Darbā ir izmantota gāzu hromatogrāfijas metode un scintilācijas metode.

1.LITERATŪRAS APSKATS

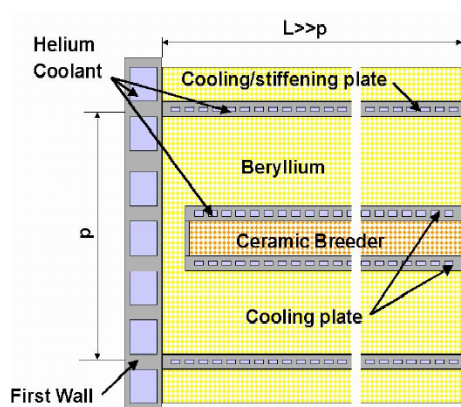
1.1. Blanketa zona

Nākotnes kodolsintēzes reakcija pamatojas uz divu ūdeņraža izotopu – deiterija un tritija kodolreakciju. Deiterijs tiek iegūts no jūras ūdens, bet tritijs ģenerēts kodolsintēzes reakcijā:



14,06 MeV rodas kā neitronu kinētiskā enerģija un pārējā enerģijas daļa paliek hēlija kodolam.

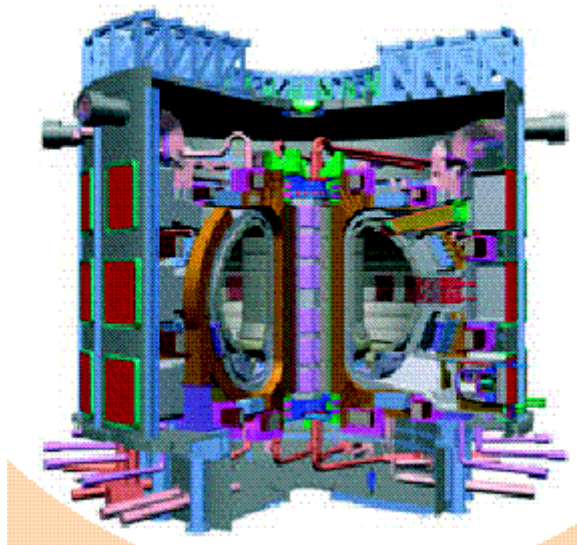
Tritija ģenerēšana kodolsintēzes reaktorā notiek blanketa zonā augstas temperatūras un magnētiskā lauka apstākļos [3]



1.1.att. Blanketa zonas šķērsgriezums

Neitronu pavairotājs European Helium Cooled Pebble Bed (HCPB) tritium breeding blanket būs mazu berilija lodīšu veidā. Neitronu starojuma iedarbībā He atomi un mazākā vairumā T atomi ģenerējas berilijā kodolreakciju rezultātā. Gāzu produkcija blanketā kodolsintēzes reaktora darba laika beigās (40000 h darba) ir 25700 appm He un 640 appm T, ņemot vērā tritija sabrukšanu un ${}^3He/{}^4He$ bilanci (appm – **atomic parts per million** – atomāras daļiņas skaits uz miljonu citu daļiņu). Pilna tritija veidošanās visā blanketā (390t Be) ir 23,8kg. Nepieciešams paredzēt He un T uzvedību visā materiāla ekspluatācijas laikā un to iespaidu uz procesiem un materiāliem. Šim mērķim ir izveidots ANFIBE projekts (Analysis of Fusion Irradiated Beryllium). Gāzu izdalīšanās un berilija uzpūšanās ir makroskopiska parādība, kas rodas no mikroskopisko parādību summas – gāzu atomu difūzijas, gāzu uzkrāšanās burbuļos un migrācijas uz graudu virsmu, burbuļu veidošanās, migrācijas, augšanas, koalescences, savienotu poru veidošanos uz graudu virsmas, kuri dod iespēju gāzei izdalīties ārā. Pamata stratēģija gāzu kinētikas modeļu precizēšanai un validēšanai ANFIBE projekta ietvaros ir pierādīt mikroskopisko parādību saistību ar makroskopiskām parādībām.

Būtiska ir iespēja ekstrapolēt iegūtos rezultātus par gāzu izdalīšanos, migrāciju un uzkrāšanos, lai prognozētu procesus reālos reaktora apstākļos [4].



1,2att. Kodolsintēzes reaktors

Svarīgs solis kodolsintēzes enerģijas ražošanas attīstībā ir plānotā eksperimentālā reaktora International Termonuclear Experimental Reactor (ITER) būvniecība, kurā izmantojot D un T kā degvielu tiks ražota 500 MW liela enerģija 1000 sekundēs. Kodolsintēzes reaktors pamatā sastāv no: blanketu zonas, kura ražo tritiju; vakuuma kameras, kur notiek kodolsintēzes reakcija; magnētiem un dzesinātājiem. Blanketa dizainā paredzēts izmantot vai nu šķidro Li, vai arī cieto Li keramiku. Šķidra Li gadījumā blanketu dzesēs ar šķidro Li, keramikas gadījumā ar He plūsmu. Beriliju izmantos kā neitronu pavairotāju blanketu zonā. Pēc blanketu ir uzstādīta T attīrīšanas līnija, kas ir savienota ar T uzglabāšanas kameru. ITER paredzēts kā testa modelis demonstratīvā reaktora (DEMO- Demonstration fusion reactor) un komerciālo reaktoru turpmākai izstrādei. Eksperimentu sērija EXOTIC (Extrapolation Of Tritium In Ceramics) ir paredzēta datu bāzes izveidei par materiālu īpašību izmaiņām pēc apstarošanas [5].

1.2. Berilija fizikālās un ķīmiskās īpašības

Berilijs pieder pie periodiskās sistēmas IIA grupas un ir amfotērs sārmezemju metāls. Tā atommasa ir 9,012182 a.m.v. Blīvums berilijam ir 1848 kg/m³. Dabā sastopams tikai ⁹Be izotops, kas ir 100% no eksistējošā berilija dabā [6].

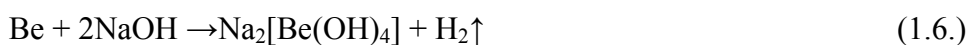
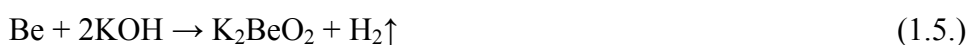
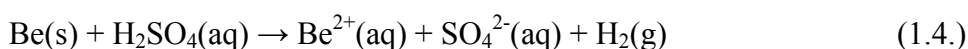
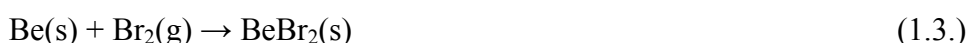
1.1. tabula

Berilija izotopi

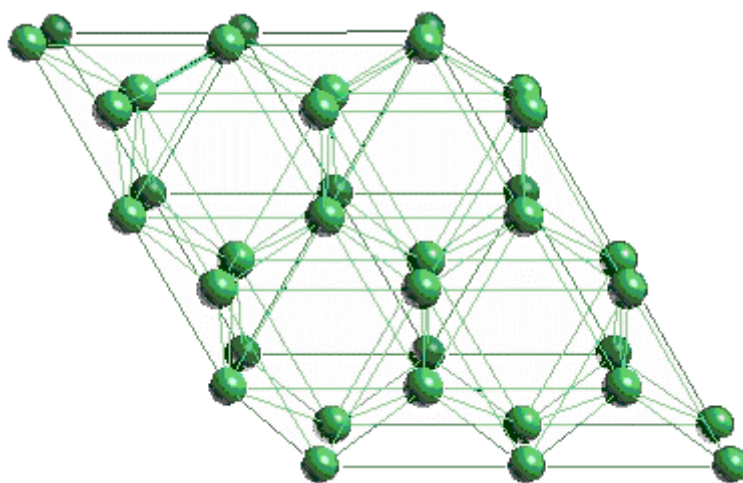
Izotops	Atommasa	Pussabrukšanas periods	Sabrukšanas tips	Sabrukšanas produkti
⁶ Be	6.01973	5.9 x 10 ⁻²¹ s	2p	⁴ He
⁷ Be	7.016929	53.28 d	K	⁷ Li
⁸ Be	8.0053051	7 x 10 ⁻¹⁷ s	2α	
⁹ Be	9,012182	stabils		
¹⁰ Be	10.013534	1.52 x 10 ⁶ g	β ⁻	¹⁰ B
¹¹ Be	11.02166	13.8 s	β ⁻ β ⁻ + α	¹¹ B ⁷ Li
¹² Be	12.02692	0.024 s	β ⁻ β ⁻ + n	¹² B ¹¹ B
¹³ Be	13.0428	0.004 s	β ⁻ β ⁻ + n β ⁻ + 2n	¹³ B ¹² B ¹¹ B

Berilijs ir gaišpelēks, spīdošs metāls, kas kristalizējas kompaktā heksagonālā pakojumā. Tam ir mazāks atomrādiuss un atomtilpums, nekā pārējiem elementiem grupā, un mazs blīvums – 1,86g/cm³ pie 20°C. Salīdzinoši ar citiem sārmezemju metāliem berilijam ir vislielākā kušanas temperatūra 1284°C un viršanas temperatūra 2967°C. Metāliskis berilijs ir diamagnētisks, tā cietība ir 4 pēc Moosa skalas. Berilijs ir ciets un trausls. Metālisko Be ievada sakausējumos lai paaugstinātu to cietību. Intermetāliskiem savienojumiem – berilīdiem ir lielas kušanas temperatūras un liela cietība. Siltumvadāmība Be ir zema un elektrovadītspēja 5 reizēs zemāka nekā Cu un 10 reizēs lielāka nekā Hg. Rengtgenstaru caurspiedīgums berilijā ir 16-17 lielāks nekā alumīnijā. Ķīmiski Be ir aktīvs metāls. Sausā

gaisā berilijs ir pasargāts no korozijas ar plānu BeO slāni. Uzkarstēts Be pulveris deg sausā gaisā ar spīdošo liesmu veidojot BeO. BeO veidojas arī Be uzkarstējot līdz 800°C. Paaugstinātā temperatūrā Be reaģē ūdeni veidojot Be(OH)₂. Pulverveida berilijs, karsējot, intensīvi deg fluorā un hlorā un reaģē ar sēru, selēnu, telūru, slāpekli, fosforu, oglekli un silīciju. Metāliskais Be reducē vakuumā karsējot oksīdus, hidroksīdus, halogēnīdus, fosfātus, arsēnātus, silikātus un borātus [7].



Berilijs ir viegls, grūti kūstošs, trausls metāls, kam iespējamas divas modifikācijas α -Be un β -Be. Zemās temperatūrās metāliskais berilijs ir alfa modifikācijā ar heksagonālu blīvā pakojuma metālisko kristālrežģi, kura skaldņu parametri ir šādi: $a = 2,28 \text{ \AA}$, $c = 3,583 \text{ \AA}$. Be-Be saites garums berilijā ir 222,6 pm. Temperatūrās augstākās par 1254 °C notiek fāžu pāreja no kristāliski sakārtotas struktūras uz polimorfo β -Be [3].



1.3.att. Berilija kristālrežģis.

Kā materiāls Be ir izvēlēts kā neitronu pavairotājs mazo lodīšu slāņu formā. Reaktora apstākļos berilijā veidojas nozīmīgs daudzums hēlija un tritija. Domāts, ka blanketā 40000h darba laikā rodas 25700appm He un 640appm T. Līdzšinējos pētījumos konstatēts, ka lielāka daļa gāzu uzkrājas burbuļos [8].

Apstarota berilija īpašības pētītas pēc makroskopiskām uzpūšanās rādījumiem. Tritija uzkrāšanās modelis ir izstrādāts izpētot tā izdalīšanos, bet pagaidām vēl nav pilnībā izpētīta saistība starp makro un mikro mehānismiem. Kinētisko modeli veido trīs stadijas. Pirmajā stadijā notiek gāzu difūzija graudā un uz tā robežvirsmu, otrajā – gāzes burbuļu koncentrēšanās graudā (*intra*-granulārie burbuļi), to apvienošanās un difūzija uz graudu robežvirsmu, trešajā – burbuļu augšana uz apvienošanās uz graudu robežvirsmām (*inter*-granulārie burbuļi) un attiecīgi atklātu poru tīklu veidošanās, caur kuru gāzes izkļūst no lodītes: Berilijā kodolreakciju rezultātā veidojas ļoti daudz gāzu un tajā laikā berilija režģis sabrūk. Burbuļus var iedalīt klasēs: sfēriskie burbuļi graudu iekšā, uz graudu robežvirsmas, lieli lentveida burbuļi.. Atklātas poru telpas veidošanās (burbuļu augšana un koalescence uz graudu robežvirsmas) ir dominējošais ceļš gāzu izejai, atomāra gāzu difūzijai uz brīvo virsmu ir niecīgs ieguldījums [9].

Lodītēs no eksperimenta BERYLLIUM ir liels gāzu sadalījuma blīvums, kas formēties apstarošanās laikā, bet nav izveidojušies gāzu burbuļi. Gāze koncentrējas dislokācijās un piemaisījumos. Pēc starošanas, karsējot līdz 1000K, var novērtēt stāvokli grauda tilpumā. Mazie eliptiskie burbuļi parādās dislokācijās, tas dod vēl papildinājumā pierādījumu, ka lielāka gāzes daļa uzkrājas dislokācijās. Optiskās mikrotomogrāfijas analīzē novērtēts graudu stāvoklis pēc pērcradiācijas karsēšanā līdz 1300K. Iekšgraudu burbuļi izauguši līdz mikronu izmēriem un uz graudu robežvirsmas ir redzami lieli un izstieptie burbuļi [9].

Gāzu izdalīšanās veidu izpēte no apstarotā berilija lodītēm atdedzināšanas laikā saistībā ar mikro strukturālo evolūciju dos pierādījumus gāzu uzvedības modeļu attīstīšanai un validācijai cietos materiālos. Gāzu atomi rodas berilija atomu režģī. Ja temperatūra un gāzu koncentrācija aug, gāzu atomi difundē un uzkrājas burbuļos, pēc tam burbuļi aug un savienojas savā starpā līdz tie veido uz graudu robežvirsmas poru telpu, no kuras tālāk veidojas poru tīkls, pa kuru gāzes izdalās no lodītes.. Nepieciešams pētīt gāzu veidošanās procesu režģī, akumulāciju un kinētisko izdalīšanos, lai paredzētu gāzu izdalīšanos un lodīšu uzpūšanos. Šī makroskopiskā parādība stingri saistīta ar mikrostruktūru. Vispusīgas uzpūšanas un gāzu izdalīšanas modelis dotu iespēju saprast dažādas gāzu pārvietošanās stadijas un ar to saistītas izmaiņas mikrostruktūrā [8].

Sākumā, apstarošanas laikā, kad temperatūra un gāzu daudzums aug, gāze uzkrājas ļoti mazos burbuļos (diametrs daži nm) graudu iekšā un lielākie lentveida burbuļi uz graudu robežvirsmas. Burbuļi aug un savienojas savā starpā, kamēr tie izveido uz graudu robežvirsmas μm izmēra poru telpu, kas ir saistīta ar brīvo virsmu. Izdalīšanas ceļš ir kompleksa struktūra ar 3D ģeometriju. Morfoloģija nosaka vajadzīgo poru limitu gāzu izdalīšanas stadijas sākumam [8].

Berilija lodīšu izmaiņu pētīšanai neitronu starojuma ietekmē 1994. gadā tika veikts eksperiments BERYLLIUM, kurā tika apstarotas BrushWellman ražotās berilija lodītes (0,1 un 2 mm diametrā) Augstas Plūsmas Reaktorā Pettenā (HFR), Nīderlandē. Starošana tika veikta 790 K temperatūrā ar ātriem neitroniem, kopējā saņemtā neitronu plūsmu $1,0-1,24 \cdot 10^{26} \text{ n} \cdot \text{m}^{-2}$. Lodītēs radies $\sim 480 \text{ appm } ^4\text{He}$ un 12 appm T . Lodītes atdedzināja līdz 1500K ar karsēšanas ātrumu 10K/min. Pēc tam pētīja ar rentgenstariem. Paraugi ar 2D šķērsgriezumu analizēti dažādos dziļumos pa dažādam asīm.

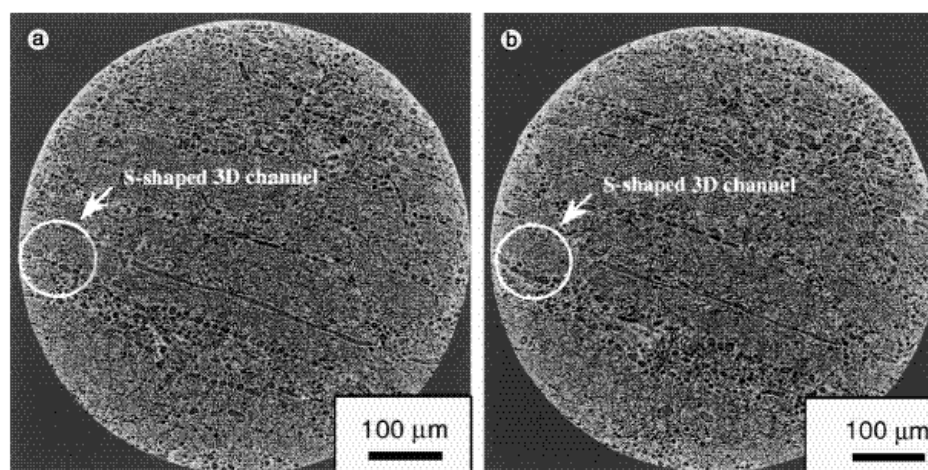


Fig. 2. Cross sections of a 0.6 mm diameter virtual cylinder at the centre of the irradiated beryllium pebble, perpendicular to the cylinder axis (the z-axis), at a distance of $7 \mu\text{m}$ from one another along the axis. Resolution: $0.35 \mu\text{m}$.

1.4.att. Divi 2D Be lodīša šķērsgriezumi.

1.4.att. redzami divi virtuālā cilindra šķērsgriezumi 0,6mm diametrā (izšķiršana $0,35 \mu\text{m}$) lodītes centrā. Abi šķērsgriezumi ir perpendikulāri cilindra asij (z-asij) un atrodas attālumā $7 \mu\text{m}$ cits no cita paralēli asij. Lielo burbuļu savienojumi un lentveidu burbuļu savienojumi ir redzami uz graudu robežvirsmas. Nepiemērotā pelēka kontrasta dēļ, vismazākie iekšgraudu burbuļi nav labi redzami. Redzamas poras ir rezultāts no ģenerētā He un T uzkrāšanās apstarošanas laikā un burbuļu augšanas atdedzināšanas laikā. Gāzu izdalīšanās ceļa perifēriskā attīstība var tikt identificēta. Salīdzinot abus attēlus, var secināt, ka porai ir 3D ģeometrija, piemēram, atsevišķu burbuļu virkne apzīmētā riņķa iekšā ir aktuālā S-veida 3D kanāla 2D šķērsgriezumam, izveidotam kanālam burbuļu koalescences procesā.

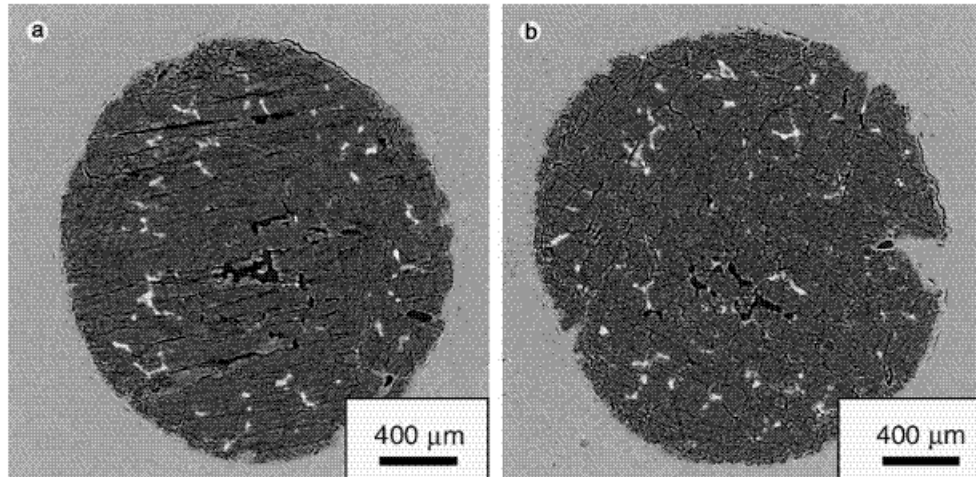


Fig. 3. Maximum diameter cross sections of the whole irradiated beryllium pebble, perpendicular to one another. Resolution: 4.9 μm . Cross section perpendicular to the z-axis (a) and x-axis (b).

1.5.att. Vienas lodītes divi šķērs griezumi.

1.5.att. attēloti vienas lodītes divi šķērs griezumus, kuri ir perpendikulāras cits citam un divas dažādas asis (z un x) (izšķiršana 4,9 μm).. *a* attēla ir redzamas paralēli izdalīšanās ceļi, kas iet caur visu lodīti. *b* attēla nav redzami ceļi, bet šūnveida struktūra. Salīdzinot abus šķērs griezumus var secināt, ka izdalīšanās ceļi nav izotropi un tiem ir kolonnas struktūra. Tas atbilst bazalta šķautņu saistībām kuri aug ražošanas procesā. Redzamas vairākas lielas poras, kas veidojušās jau ražošanas procesā. Mikrotomogrāfijas attēlos ar labāko izšķiršanu (0,35 μm) iespējams saskatīt baltus piemaisījumus (īpaši Mg) izdalītus uz graudu robežvirsmas.

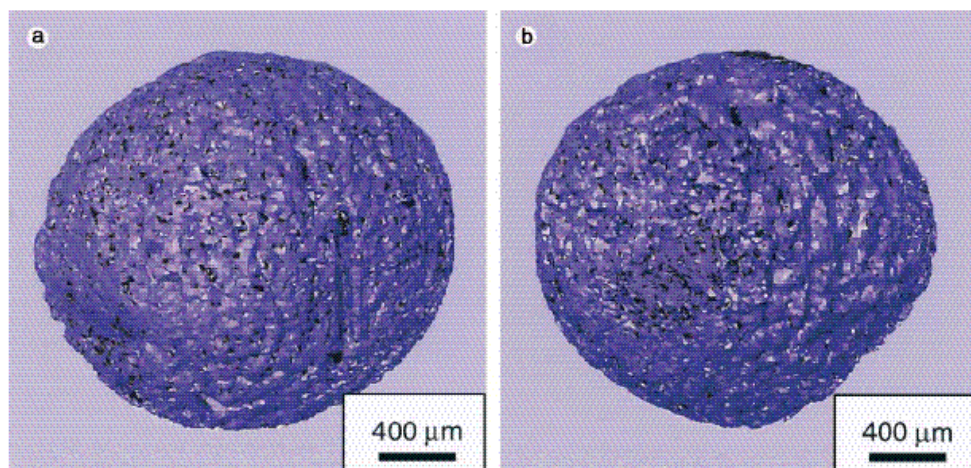


Fig. 4. 3D views of the reconstructed surface of the irradiated beryllium pebble (blue) with the open porosities (black), in two different angular positions along the z-axis.

1.6. att. Apstarotā berilija 3D attēls

3D attēls ir uzņemts ar rentgenstaru palīdzību. Poras attēlā ir melnā krāsā. Tām nav izotropas sadalījums. Gāzu izdalīšanas intensitāte bija lielāka zonās ar porām nekā vienādu graudu reģionos (1.6.att a). [8].

1.3. Berilija toksikoloģiskās īpašības

Berilija maksimālā pieļaujamā koncentrācija gaisā ir $0,001\text{mg}/\text{m}^3$. [MK noteikumi Nr. 949]. Sīkdispersam BeO – $0,01\text{-}0,02\text{ mg}/\text{m}^3$.

Biežāk ir sastopamas akūtas saindēšanas ieelpojot putekļus, $1\mu\text{m}$ berilija daļiņas izraisa bronhītu un plaušu karsoni. Hroniskās slimības var parādīties pēc 2-3 mēnešiem darba, to simptomi ir paaugstināta temperatūra, liels nogurums, sāpes krūtīs, klepus, apetītes zudums. Atsevišķos gadījumos hroniskās slimības var rasties pēc 40 dienām līdz 10 mēnešiem darba.

Akūtas saindēšanas parādās, ja dienas laikā ieelpo $0,55\text{-}4\text{ mg}$ Be savienojumu.

Ir zināmi saslimšanas gadījumi, kas notikuši ieelpojot dienā $<25\mu\text{g}/\text{m}^3$ BeSO₄. 300 akūtas saslimšanas gadījumi konstatēti pēc gaisa ieelpošanas ar berilija saturu $0,675\mu\text{g}/\text{l}$. Pie vidējās koncentrācijas BeO un BeSO₄ ir zināmi 9 gadījumi akūtas un 69 gadījumi hroniskas saindēšanas. Saindēšanas gadījumi konstatēti arī pie $0,0048\text{-}0,0063\mu\text{g}/\text{l}$.

Lielā nozīme ir berilija savienojumu dispersitātei. Tā, ieelpojot BeO tvaikus vai dūmus saslimšana iespējama ieelpojot 4mg dienā, taču tā nenotiek ieelpojot līdz pat 400mg BeO putekļu.

Berilija savienojumi ir ļoti kaitīgi ādai un acīm. Tas izraisa katarālus konjunktivītus, ķīmiskus apdegumus ar ādas iekaisumu, ka arī dermatītus [10].

1.4. Berilija paraugu eksperimenta EXOTIC-8 starošana

Berilijs eksperimentā EXOTIC-8-3/13 ir lodīšu formā, to diametrs $0,1\text{-}0,2\text{mm}$. Tās ražotas ar inerto gāzu atomizācijas metodi Brush Wellman Inc. Izgatavošanas procesā ietilpst strauja malta metāla plūsmas temperatūras pazemināšana ar inerto gāzu plūsmu un strauja šo procesu pārtraukšana. Paraugi apstaroti 200 dienas Augstas Plūsmas Reaktorā HFR (High Flux Reactor) Pettenā $500\text{-}600^\circ\text{C}$ temperatūrā ātro neitronu plūsmā $5\cdot 10^{24}\text{ nm}^{-2}$ ar enerģiju $>1\text{MeV}$ [11].

1.5. Tritija un hēlija uzvedība apstarotā berilijā un izdalīšanas kinētika

Apstarots berilijs ir pētīts daudzos eksperimentos. Darbā pētītas berilija lodītes no eksperimenta EXOTIC-8-3/13, kuras aprakstītas literatūrā [11].

Darbā [11], pētīta tritija izdalīšanās no lodītēm karsējot 1000°C temperatūrā ar karsēšanas ātrumu 7°C/min. Karsēšana veikta He ar 0,1% H₂, vai Ar ar 1% H₂. Tritijs lēnam izdalās no berilija, maksimāli tas izdalās ap 900°C. Zem 800°C tritijs izdalās, bet hēlijs – neizdalās. Pie 900°C ir konkurējošā tritija izdalīšanas ar hēliju, kas norāda uz to, ka tritiji un hēlijs atrodas kopējos burbuļos apstarotajā materiālā [11].

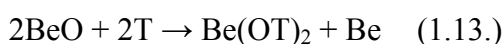
Tritija un hēlija uzvedība ir kompleksa funkcija, kas atkarīga no starošanas (plūsma, starošanas temperatūra, starošanas ilgums u.c.) [11]. Tritijs, kas veidojas berilijā, uzreiz difundē, lielākoties, uz zemas enerģijas stāvokli (hēlija burbuļos), vai ķīmiski reaģē ar piemaisījumiem (BeO). Ja tritiji iekļūvis burbulī, tas no lodītes var izkļūt tikai pa poru. No otras puses, komerciālais Be vienmēr satur BeO piemaisījumus, kam ir tendence atrasties uz šķautnes malām un formēt globulas. BeO reaģējot ar tritiju veidojas Be(OT)₂, kurš enerģētiski stabilāks nekā atsevišķi tritija atomi. Šis ķīmiski saistītais tritiji atrodas BeO ieslēgumos un var izdalīties tikai ļoti augstā temperatūrā, kas tuva Be kušanas temperatūrai [11]. Karsējot, var sadalīt Be(OT)₂ un atbrīvot tritiju – tas atomārā stāvoklī aiziet režģī. Tritiji difundē caur režģi un var izdalīties ārā vai arī uzkrājas burbulī. Uzkrāšanās ir atkarīga no burbuļu globālā blīvuma un burbuļu izmēra. Tritiji iekļūst režģī pēc diviem mehānismiem, izdalīšanas kinētika ir atkarīga no izdalīšanas mehānisma un aizkavēta ar strukturāliem traucējumiem (burbuļi) vai reakcijām ar piemaisījumiem [11].

Berilija kodolreakcijās ar neitroniem veidojas tritiji un papildus neitroni [11] [8]:



Atšķirībā no He, kurš ir inerts, tritijam piemīt laba šķīdība, turklāt tā difūzija uz lodītes centru ir lielākā nekā difūzija pa lodītes tilpumu (aktivācijas entalpija ir ļoti maza) [11]. Tātad

tritija difūzijas atkarība no temperatūras ir lielāka nekā hēlijam. Tritija veidošanās berilijā notiek temperatūrās, kurās hēlijs nav mobils, un tritījs var difundēt lielos daudzumos uz iecirkņiem ar viszemāko brīvo enerģiju (burbuļi, He uzkrājumi, granulu robežvirsmas, piemaisījumi), kur var reaģēt un sakrāties koncentrācijās līdz dažiem tūkstošiem atomiem uz millionu (appm). Ar neitronu bombardēšanu tritījs ģenerējas mazākā mērā nekā hēlijs (tipiska attiecība He/T 10-100 atkarībā no neitronu spektra), var izvirzīt hipotēzi ka tritījs var tikai uzkrāties hēlija burbuļos, tātad tritija burbuļi neeksistē. Be(OT)₂ veidojās vairāku stadiju reakcijā, jo standartapstākļos tā rašanās entalpija -0,7eV, tad kā BeO + T₂ +3,1eV. Var domāt ka veidošanās notiek caur Be(OT)⁺ stadiju [11]. Eksperimenti rāda, ka monohidroksīda stadijai nav robežātruma, tātad tikai hidroksīda stadija ir iespējama ķīmiskai tritija iekļūšanai berilijā, ar formācijas enerģiju -78kJ/mol uz katru tritija atomu:



Berilija termo atdedzināšanas procesā nenotiek tritija sorbcija no atmosfēras. [11].

Literatūras avotā [12] norādīts, ka tritījs neizdalās temperatūrā, kas zemāka par 600°C. Tritījs izdalās 600-900°C, hēlijs neizdalās. Visos paraugos tritija izdalīšanas intensitāte sasniedz maksimumu pie 900°C Visos gadījumos tritija intensīvākās izdalīšanas laiks sakrīt ar hēlija pīķi [11].

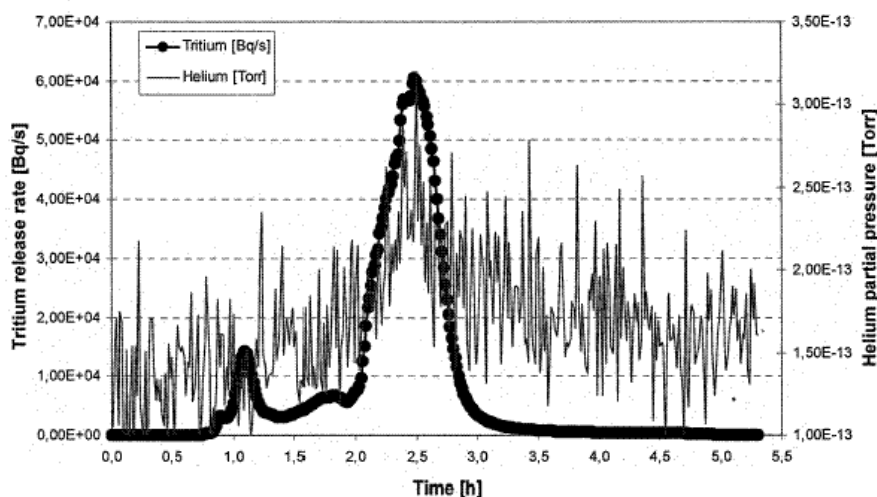


Fig. 2. Tritium and helium release from 0.1 to 0.2 mm beryllium pebbles heated on a linear ramp to an anneal temperature of 1000 °C.

1.7..att. Tritija un hēlija izdalīšanās

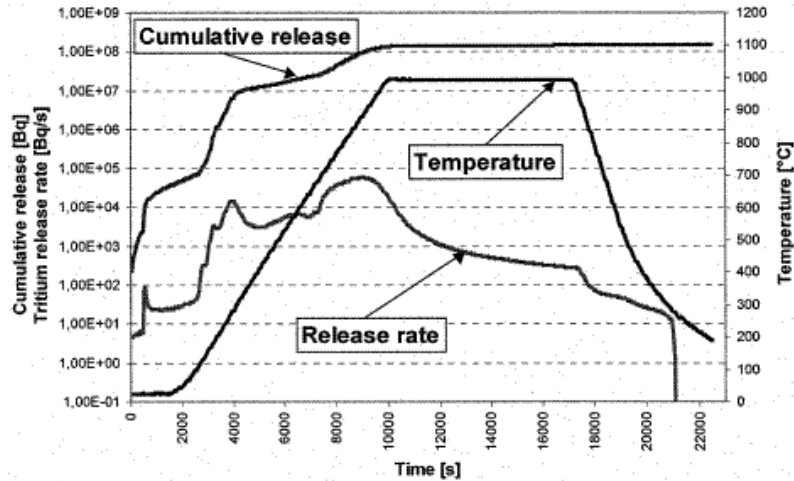


Fig. 1. Tritium release from 0.1 to 0.2 mm beryllium pebbles heated on a linear ramp to an anneal temperature of 1000 °C.

1.8.att. Tritija izdalīšanās

Attēlā 1.7. ir redzams, ka He un T izdalās konkurējoši, tātad eksistē kopējos burbuļos. Tritijs, kas atrodas hēlija burbulī, izdalās tikai kopā ar hēliju gadījumā [11].

Literatūrā ir pētīta arī atsevišķo izotopu TH, T₂, T, ³He un ⁴He izdalīšanās, izmantojot masspektrometru [12]. Viss tritījs kas izdalītos atomārā formā tiks mērīts kā m=3 (kā atomārais), un to var atšķirt no m=6 (T₂). Lai atšķirt T₂ no ³He, izmanto to jonizācijas enerģijas (13,6eV un 24,6eV atbilstoši). Pie 30eV parādās hēlijs, bet pie 25eV – T₂. Salīdzinot grafikus, var uzzināt tritija ieguldījumu. Karsēja pie 10K/min un 30K/min [12].

Karsējot ar ātrumu 10K/min, He sāka izdalīties pie 800K (527°C), atomāra difūzija sākas pie 800-1500K (527-1227°C), koncentrēšanās burbuļos lodītē sākās no 1500K līdz berilija kušanai pie 1556K (1283°C) [12].

He izdalīšanās 800-1500K ir He atomu difūzija, kas sākotnēji atrodas dinamiskā šķīdumā režģī, ārējās vai iekšējās, biežāk starpgraugu porās. Daļa no He iekļūst burbuļos un vairs nevar izdalīties, jo burbuļa migrācijas uz atklāto virsmu laika konstante ir lielāka nekā eksperimenta laiks. Pirmā stadijā līdz 1300K (1027°C) ir koncentrēšanās burbuļos, bet dominē difūza izdalīšanās, no 1300K lielāka daļa He jau ir koncentrējusies burbuļos un eksistējošais He šķīdumā sāks izsīkt, rezultātā līkne aug lēnāk. Augstāk par 1500K (1227°C) pīķis izaug strauji, šajā, trešā stadijā, aptuveni 75% no eksistējošā ⁴He, izdalās burbuļu saplūšanas (koalescencei) rezultātā. Temperatūrā virs 1100K (827°C) berilijs kļūst trauls un hermētiskajās porās parādās mikroplaisas (>1100K izstiepšanas robežspēks ir <40MPa). Mazāka daļa He parādās pie berilija kušanas 1556K temperatūrā. Izdalīšanās mehānisms nav

atkarīgs no temperatūras. ^3He izdalās pēc tāda paša mehānismu, tas ir 0,8% no kopējā He daudzuma, rodas sabrūkot tritijam [12].

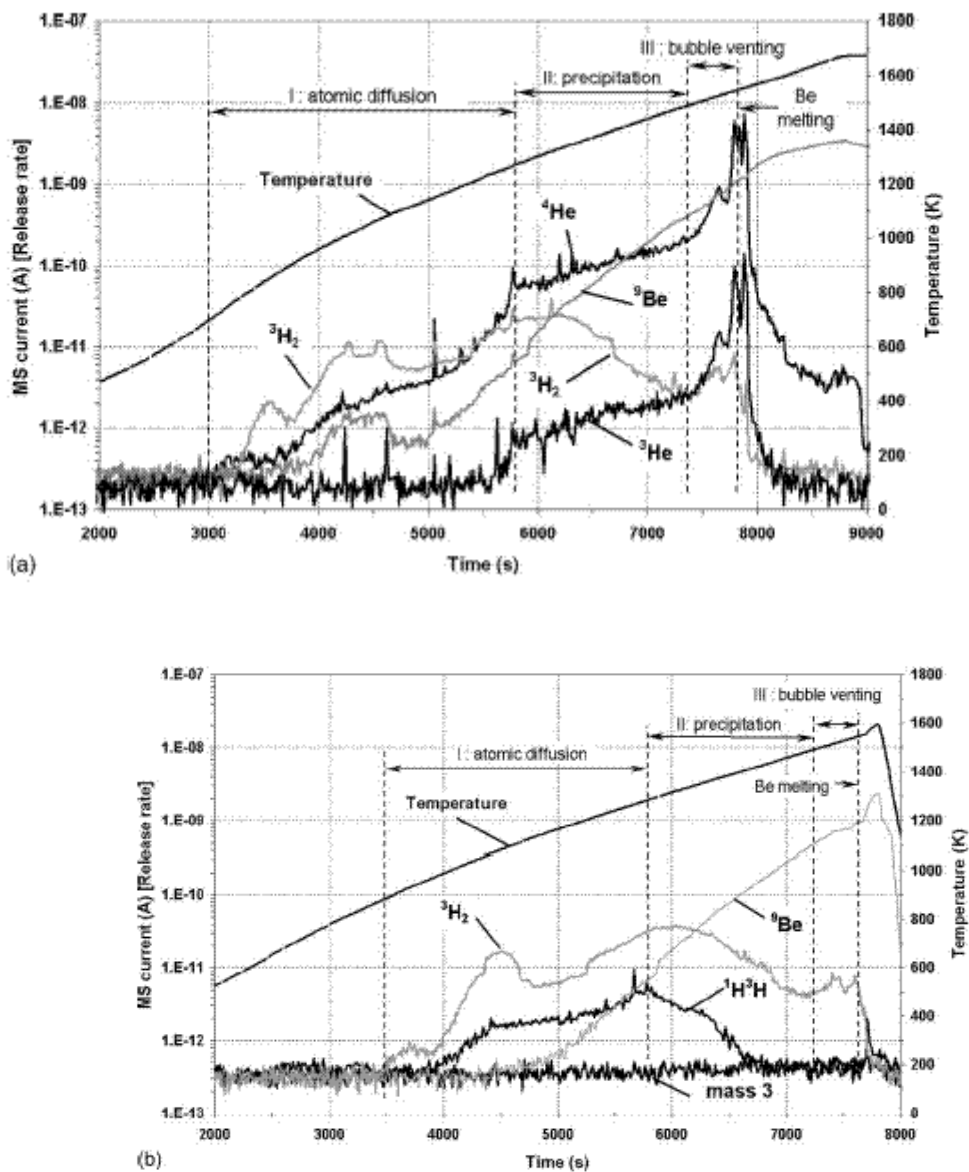


Fig. 2. Helium and tritium release rate from irradiated beryllium pebbles (2 mm-diameter, neutron fast fluence $1.24 \times 10^{25} \text{ nm}^{-2}$, 480 appm ^4He , 8 appm ^3H and 4 appm ^3He) in a vacuum. Temperature ramp: 10 K/min. Ionisation energy: 70 eV (a), 25 eV (b). With 25 eV helium is not detected.

1.9.att. Tritija formu izdalīšanas kinētika 10K/min 70eV (a), 25eV (b), pie 25eV hēlijs nebija atrasts

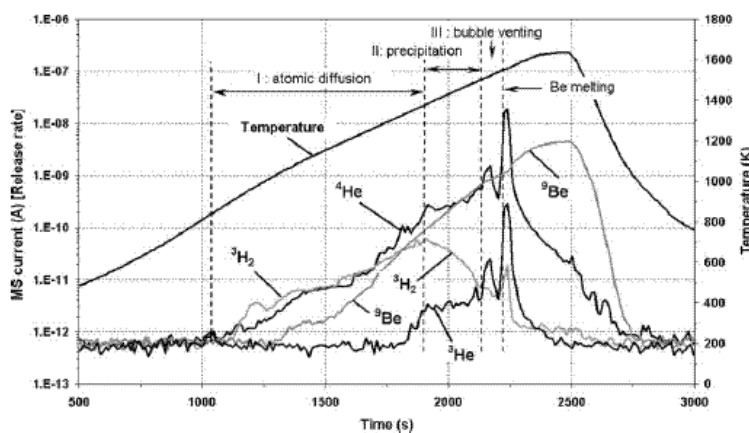


Fig. 3. Helium and tritium release rate from irradiated beryllium pebbles (2 mm-diameter, fast fluence $1.24 \times 10^{25} \text{ nm}^{-2}$, 480 appm ^4He , 8 appm ^3H and 4 appm ^3He) in a vacuum. Temperature ramp: 30 K/min; ionisation energy: 70 eV.

1.10 att. Tritija formas izdalīšanas pie 30K/min

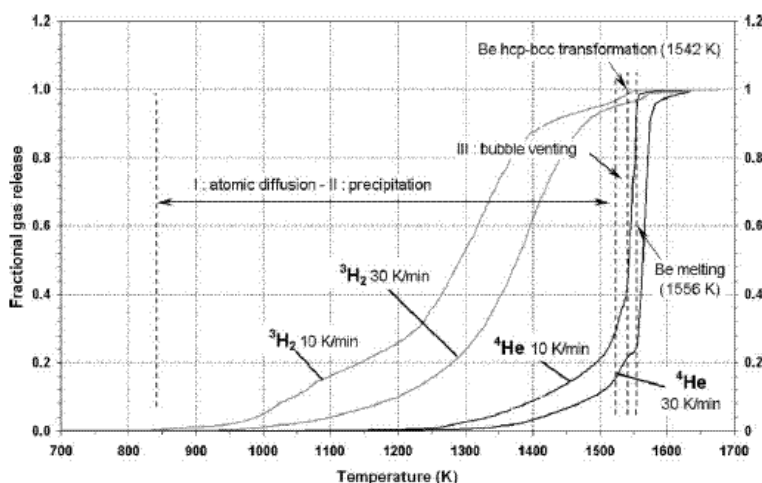


Fig. 4. Integral helium and tritium release from irradiated beryllium pebbles (2 mm-diameter, fast fluence $1.24 \times 10^{25} \text{ nm}^{-2}$, 480 appm ^4He , 8 appm ^3H and 4 appm ^3He) in a vacuum, normalised to the gas inventory.

1.11.att. Tritija formu izdalīšanas integrālis

Tritija izdalīšanas salīdzinājums pie $m=3,4,6$ pie 70eV un 25eV secināt, ka T eksistē T_2 veidā, neliela tritija frakcija kombinējas ar ūdeņradi un ir TH formā – ieguldījums $m=4$. Atomārais tritījs nav konstatēts. Varbūtība, ka atsevišķi tritija atomi kombinējas jau pēc berilija virsmas atstāšanas, ir ļoti maza. Lielākā daļa tritija izdalās molekulārā formā. Tritījs formējas un difundē cietā berilijā kā atsevišķais atoms, tāpēc rekombinācija notiek uz virsmas. Zemās temperatūrās tritījs lokalizēts kā hidroksīds, kas sadalās $>600\text{K}$, tādējādi tritija izdalīšanās atšķiras no hēlija izdalīšanās. No 800K līdz 1300-1500K tritija izdalīšanās notiek atomu difūzijas rezultātā. Šajā stadijā hēlija burbuļi saķer līdz pat 6% tritija (no

burbuļa). Ja tritījs iekļuvis hēlija burbulī līdz karsēšanai, tas difundē ātrāk par hēliju. Pie straujākas karsēšanas, pirmā izdalīšanās sākās 850K temperatūrā. Lielāka daļa gāzes izdalās berilija kušanas laikā [12].

ANFIBE projektā ir trīs stadijas: gāzu izdalīšanās mērīšana, karsējot vakuumā temperatūru līdz berilija kušanas temperatūrai, eksperimentā izdalītas gāzes inversa analīze ņemot vērā migrāciju uz graudu robežvirsmu un koncentrēšanos burbuļos, burbuļu izmēra evolūcijas [4].

Pirmajā stadijā ir pētīta T difūzija. Līdz 1500K He un T izdalās kā atsevišķu atomu migrācija, līdz graudu sadalījuma parādīšanās. Šeit pat arī daļa no T aiziet burbuļos. No 1500K sākas intensīva izdalīšanās. Zemāk par 1500K gāzu izdalīšanās var būt izskaidrota pieņemot konkrētā modelī spontāno atomu difūziju, koncentrēšanos burbuļos un migrāciju uz graudu robežvirsmu. Tas ir izskaidrojams ar vienādojumiem [4]:

$$\frac{dc}{dt} = -Kc - Hc \quad (1.14.)$$

$$\frac{db}{dt} = Kc - Ub \quad (1.15.)$$

$$\frac{dg}{dt} = Hc + Ub \quad (1.16.)$$

Kur: c - eksistējoša gāzu atomu koncentrācija režģī uz tilpuma vienību,
 b - eksistējoša gāzu atomu koncentrācija iekšā burbulī,
 g - eksistējoša gāzu atomu koncentrācija migrējošo uz graudu sadalīšanas virsmu.

Koncentrēšanās burbuļos laika konstante – loceklis K, un zuduma graudu sadalīšanas virsmas – loceklis H ir funkcijas no atomāro gāzu difūzijas koeficienta D un iekšgraudu un robežas iespiešanās stipruma, respektīvi, k_{sc} un k_{sg} :

$$K = \chi k_{sc}^2 D = \chi 4\pi r ND \quad (1.17.)$$

$$H = k_{sg}^2 D = 3\sqrt{\chi} \frac{k_{sc}}{\alpha} D \quad (1.18.)$$

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) \quad (1.19)$$

D_0 ir entropijas faktors (vai difūzijas konstante), Q – aktivācijas enerģija gāzu difūzijas koeficientam,

r – He burbuļu vidējais rādiuss,

N – burbuļu vidēja koncentrācija uz tilpuma vienību,

T – temperatūra,

k - Bolcmana konstante,

α – gāzu difūzijas raksturojošais leņķis uz graudu sadalīšanas virsmu, kura atbilst vidējam graudu izmēram.

Lielākā daudzumā materiālos gāzu koncentrēšanās ir zemāka nekā paredz klasiskā teorija par haotisko iespiešanos. Burbuļu šķērsriezumu pētījumos, konstatēts, ka kā gāzu atomu iespiešanās faktora χ ieguldījums ir kas mazāks par 1.

Gāze, kura ir burbuļos nevar izdalīties difūzijas ceļā jo burbuļa kustības laika konstante ir mazāka par eksperimenta ilgumu. Sākot no 1500K līdz Be kušanas temperatūrai 1556K gāze, kas atrodas burbulī, izdalās ātri poru koalescences ceļu atvēršanās rezultātā. Šajā stadijā, lai izskaidrotu gāzu izdalīšanos, tika ieviests gāzes iespiešanās faktors burbulī. Poru ceļu atvēršanās stadija bija modelēta ar termiskas izdalīšanas aktivācijas īpašības maiņas burbuļu spiediena ietekmē:

$$U = TU_0 \exp\left(-\frac{Q'}{kT}\right) \quad (1.20.)$$

Termālas difūzijas attīstības modelis (aktivācijas enerģija Q un efektīvais entropijas faktors D_0), migrācijas leņķis pie graudu robežvirsmas α , iekšgraudu iespiešanās saistītā bremsēšanas jauda $\sqrt{\chi}k_{sc}$, tā arī aktivācijas enerģija Q' un entropijas faktors U_0 burbuļa poru ceļa atvēršanās stadijā. Šķīdums bija izmantots, lai noteiktu fracionālas integrēšanas eksperimentālas līknes ^4He un ^3H izdalīšanai ar mazāko kvadrātu metodi. Tas ir īstenots EFFUSX eksperimentā lai novērtētu vidējās parametru vērtības

Šie vienādojumi var būt atrisināti analītiski gāzu izdalīšanas izteikšanas kā funkciju no laika [4].

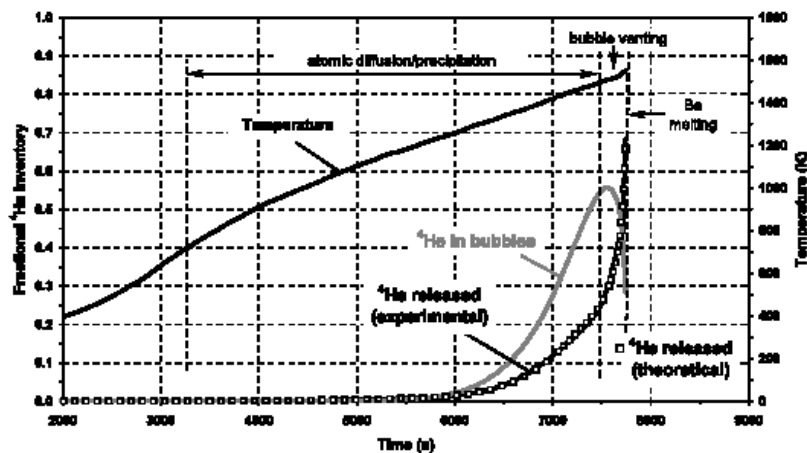


Fig. 2. Fitting by the EFFUSX code of an experimental curve of ^4He integral release, normalised to the total ^4He inventory, during a similar experiment as the one shown in Fig. 1. The prediction of ^4He inventory in intragranular bubbles is also shown.

1.12.att. Gāzu izdalīšanas laika integrālis

1.12.att. atbilst tipiskam ^4He izdalīšanas procesam no berilija lodītēm (eksperiments BERYLLIUM) temperatūras intervālā 300-1556K. Šī eksperimentālā līkne ir laika integrālis ^4He izdalīšanas procesam. Līdz 1500K gāzes koncentrēšanās burbuļos notiek reizē ar tajā pašā laikā notiekošo gāzu difūziju uz graudu robežvirsmu un izdalīšanos. Rezultātā pieaug gāzes daudzums, kas koncentrējusies burbuļos. Grafikā atainoti daudzu eksperimentiem rezultātu. Gāzu koncentrēšanās burbuļos pīķis pieaug stadijas beigās un ir 55-75% izmērā, kas atbilst gāzu frakcijai, kura izdalās >1500K. Tas nozīmē, teorētiski paredzētais grafiks ir pareizs un korekti rāda, ka visai gāzei, kura ir akumulētā burbuļos, ir jāizdalās burbuļa izdalīšanās un berilija kušanas laikā. Turklāt, difūzijas ceļa garums, kurš nodrošina labāko pielāgošanas rezultātu ir $\approx 100\mu\text{m}$, kurš faktiski atbilst graudu vidējam izmēra rādiusam materiālā [4].

Kā papildinošais inversas analīzes rezultāts ir bremsēts iespiešanās stiprums- vidējais lielums $\sqrt{\lambda}k_{sc}$ pārejas periodā laikā. Iekšgraudu iespiešanās ir funkcija no burbuļu populācijas parametriem. Novērtējot vidējo burbuļa rādiusu un koncentrācijas ar transmisijas elektrona mikroskopijas metodi, ir iespējams novērtēt koncentrēšanās burbuļos traucējošā faktora vidējo lielumu. Iekšgraudu burbuļu populācija bija analizētā pie 1000 un 1340K. Kā bija gaidīts, rādiusa eksperimentālie mērījumi ir ar normālsadalījums.

$$k_{sc}[m^{-1}] = \sqrt{4\pi r N} \approx 5,6 \times 10^6 \quad (1.21.)$$

Burbuļu absolūtas koalescences gadījumā burbuļu rādiusu kubu summa paliek nemainīga. Konstante k_{sc} vienalga liecina par to, ka rādiusu summa ir saglabājas burbuļu evolūcijas populācijas gaitā. Doto faktoru tikai izdalīšanās uz iekšgraudu uzpūšanos, kas notiek temperatūras intervālā starp 1000 un 1340K [4].

Vidēja iekšgraudu iespiešanās stiprums, kuru aprēķina balstoties uz nejaušas aizķeršanas teorijas, un burbuļu izmēra novērtējums un koncentrācija ir lielāki nekā paredzētai produktus $\sqrt{\chi k_{sc}}$. Šo nesaskaņu nevar izskaidrot ar nenoteiktības terminiem burbuļu populācijas parametru novērtēšanā eksperimenta EFFUSX. Rezultātā bremsēšanas koncentrēšanās burbuļos faktora vidējais lielums ir daudz lielāks par 1:

$$\chi = \frac{(\sqrt{\chi k_{sc}})_{EFFUSX}^2}{4\pi r N} \approx 10^{-4} \dots 10^{-3} \quad (1.22.)$$

Balstoties uz vienādojumiem (1.17.) un (1.18.), koncentrēšanās burbuļos bremsēšanas faktoru ietekmē gāzes migrācijas uz graudu robežvirsmu un koncentrēšanās iekšgraudu burbuļos:

$$\frac{H}{K} = \frac{3}{D\sqrt{\chi k_{sc}}} \quad (1.23.)$$

Koncentrēšanās burbuļos bremsēšanas faktoru mehāniskajos modeļos novērtē kā 1 (tīra haotiska uzpūšanās), kā rezultātā nav iespējama pilnīga gāzu migrācijas uz graudu robežvirsmu faktora novērtēšana, kura vērtība ir 30-100

Eksperimentālas gāzes izdalīšanas inversā analīze deva iespēju novērtēt ^4He un ^3H termiskās difūzijas koeficientu apstarotās lodītēs:

$$^4\text{He}: \quad D[m^2 s^{-1}] \approx 10^{-4} \exp\left(-\frac{29500}{T}\right) \quad (1.24.)$$

$$^3\text{H}: \quad D[m^2 s^{-1}] \approx 10^{-4} \exp\left(-\frac{21500}{T}\right) \quad (1.25.)$$

Gāzu nelielā daudzuma burbuļos dēļ (arī T), šis vienādojums var būt validēts tikai 900-1500K temperatūras intervālā. [4].

Literatūrā [13] pētīta uz tritija izdalīšanās atkarībā no starošanas temperatūras no Be paraugiem. Be apstarots ar neutronu plūsmu $0,37-2,0 \cdot 10^{22} \text{ n/cm}^2 \text{ E}>0,1\text{MeV}$ 70-100 un 650-700°C. Kopējais He daudzums berilijā ir 521-3061 appm. Starošanas temperatūrai un He ģenerācijai ir liela ietekme uz T izdalīšanos. T frakcija 44-74% paraugos, kas apstaroti zemās temperatūrās 70-100°C, izdalās no atdedzināšanas temperatūras <800°C. Paraugiem pie

augstas starošanas temperatūras 650-700°C tritija izdalīšanās <14%. Visintensīvāk T izdalīšanās (~68%) notiek temperatūras intervālā $t^{\circ}=800-920^{\circ}\text{C}$.

1.2. Tabula

Berilija starošanas parametri

Sample	Shape of sample	Neutron fluence, $E > 0.1$ MeV, cm^{-2}	T_{irr} , °C
#1 (TE-56)	Irregular	0.5×10^{22}	70
#2 (TshG-56)	Disk $d = 6$ mm, $h = 0.5$ mm	$(0.37-0.59) \times 10^{22}$	650-700
#3 (TE-56)	Disk $d = 6$ mm, $h = 0.5$ mm	0.9×10^{22}	70
#4 (TE-56)	Irregular	2×10^{22}	70-100

Tritija uzvedība apstarotā berilijā ir kompleksā funkcija no kopējiem rādijumiem – starošanās (He saturs, starošanas temperatūra, starošanas ilgums u.c.) un Be īpašībām (blīvums, graudu izmērs, BeO daudzums). Paraugam #1 ir visaugstākā tritija izdalīšanas iniciēšanas temperatūra – 553°C. Palielinot temperatūru līdz 600°C pieaug tritija izdalīšanas intensitāte līdz tā kļūst konstanta līdz 700°C. Temperatūrā 760°C tritija izdalīšanās intensitāte pieaug un 850°C sasniedz maksimumu. Pēc tam, uzkaršē paraugu līdz 1000°C, kur izbeidzas T izdalīšanās. Detritizācija beidzās 1000°C temperatūrā [13].

No parauga #2 T sāk izdalīties 406°C temperatūrā, maksimums ir sasniegts pie 920°C. Detritizācija notika pie 1080°C.

No #3 T izdalīšanās sākas 472°C temperatūrā. Pie atdedzināšanas temperatūras 588°C >10% T jau bija izdalījies no parauga. Atdedzināšanas temperatūrā 800°C ap 37% T izdalījies no parauga 4h laikā. Summāri tritija izdalīšanās bija 74%, ~90% T. Detritizācija #3 bija sasniegta pie 905°C.

No #4 intensīva T izdalīšanās bija pie 450°C, maksimums 760°C pēc 3h, ~54% T izdalījies 760°C temperatūrā [13].

Difūzijas koeficients izrēķināts paraugiem #2 un #3. Tas norāda, ka T izdalīšanās no berilija ir lielāka paraugiem, kas staroti augstākā temperatūrā (650-700°C). Faktori, kuri iespaido tritija uzkrāšanos ir temperatūra, doza, Be mikrostruktūra un karsēšana. Faktori, kas vienādos starošanas apstākļos (paraugi #1 #3 un #4) palielina He veidošanos ir:

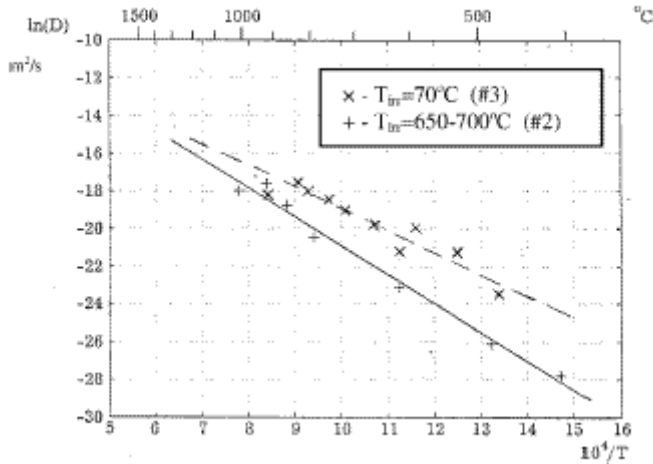
- tritija izdalīšanās iniciācijas temperatūras samazināšana no 553 līdz 450°C
- tritija izdalīšanas temperatūras samazināšana no 1000 līdz 760°C
- maksimālas proporcijas hēlijs/tritiji izdalīšanās samazināšana no 850 līdz 760°C

Paraugam #4 ar maksimālo He veidošanos 3061appm maksimālā tritija izdalīšanas temperatūra un tritija izdalīšanas temperatūras pieaugums sakrīt ar He izdalīšanas temperatūru [13].

1.3. Tabula

Tritija un hēlija izdalīšanas parametri

Sample	Helium content, appm	Tritium content, appm	T_s , °C (tritium/helium)	T_{upper} , °C (tritium/helium)	$T_{max. rate}$, °C (tritium/helium)	Swelling, %
#1	521	6.5	553/553	1000/1180	850/1075	0
#2	601	12	406/694	1080/1215	920/1165	2
#3	1161	20	472/754	905/1245	830/1172	0.1
#4	3061	203	450/760	760/1150	760/1150	0.5-0.7



1.13.att. Neapšaubamais tritija difūzijas koeficients

Tritija difūzijas mobilitāte arī ietekmē tritija izdalīšanos. Frakcija 44-74% T paraugos pēc apstarošanas temperatūras pazemināšanas 70-100°C izdalījās no Be karsējot temperatūrā <800°C. Karsēšanas temperatūrā 650-700°C T i no paraugiem izdalās ne vairāk kā 14%. Lielāka daļa tritija ~68% izdalās temperatūru intervālā 800-920°C. Arī starošanas temperatūra ietekmē tritija izdalīšanos. Paraugiem, kas staroti zemā temperatūras, detritizācija beidzas zemā karsēšanas temperatūrā ~905-1018°C, salīdzinājumā ar paraugiem, kas staroti augstākā temperatūrā, tiem detritizācija beidzās temperatūrā >1050°C. Šīs atšķirības ir saistītas ar: Be blīvumu, apstarotam pie zemas temperatūras (70-100°C) viss tritijs formējas Be apstarošanas laikā, kad pie lielām temperatūrām apstarojot, daļa no tritija izdalās no Be. Tas notiek T augstās difūzijas mobilitātes dēļ augstā temperatūrā [13].

Tātad, zemā starošanas temperatūrā tritijs paliek vairāk atomārā formā, bet lielākā temperatūrā – burbuļos, jo daļa difundē ārā apstarošanās laikā. T saglabājas mazliet pēc apstarošanās pie augstām temperatūrām, tas atrodas enerģētiski stabilākajā stāvoklī, nekā apstarojot beriliju pie zemām temperatūrām, un relatīvi mazā frakcija T izdalās <15%. Pie lielās apstarošanas temperatūras un zemas uzpūšanās, lielāka daļa no tritija aizturās berilijā pie pērcradiācijas karsēšanās [13].

1.6. Magnētiskā lauka ietekme uz tritija izdalīšanos

Magnētiskais lauks var ietekmēt tritija izdalīšanos gan spinu transformācijas ceļā, gan mainot tritija lādēto formu ceļa garumu. Veicot termoatdedzināšanu magnētiskā lauka eksperimenta BERYLLIUM lodītēm novēro tritija izdalīšanās samazināšanos salīdzinot ar tritija izdalīšanos tikai temperatūras ietekmē. Šāda procesa gaita ir saistīta ar tritija ķīmiskas formas mainīšanu. No T^0 papildus sāk veidoties T_2 . T^0 -forma difundē, bet T_2 -forma sakrājas burbuļos. Rekombinācija notiek tikai tad, kad radikāļu pāris ir singletā stāvoklī ($\uparrow\downarrow$), tripletā stāvoklī rekombinācija nenotiek ($\uparrow\uparrow$). Magnētiskais lauks veicina pāriešanu no tripletā stāvokļa uz singleto (un atpakaļ), līdz ar to spinu maiņas ātrumam jābūt mazākam nekā $T^0\dots T^0$ pāra eksistencei, lai nodrošinātu kādu no diviem stāvokļiem ilgi (ilgāk par 10^{-9} s, jo $T^0\dots T^0$ pāra eksistence ir tieši atkarīga no berilija kristālrežģa frekvences, kura ir 10^{-8} s). Spinu maiņas ātrums ir proporcionāls magnētiskā lauka intensitātei. Magnētiskā lauka ietekmē mainās arī T^+ difūzija, pagarinās difūzijas ceļš no lodītes, taču izdalīšanos stipri tas neietekmē, jo T^+ daudzums BERYLLIUM lodītēs ir niecīgs (4-5%) [14].

1.7. Literatūras daļas apkopojums

- T izdalīšanās procesam ir 3 stadijas: atomārā difūzija, burbuļu veidošanās lodītē, un to izdalīšanās pa poru sistēmu.
- Gāzu atomi He un T rodas režģī, pēc tam veidojas burbuļi un tie uzkrājas grauda tilpumā.
- Palielinot atdedzināšanas temperatūru, atomāra gāze koncentrējas burbuļos, aug burbuļu skaits, tie koalescē un uzkrājas grauda tilpumā, sāk rasties plaisas starp graudiem.
- Poru ceļi ar izeju uz brīvo virsmu parādās tikai tad, kad ir vajadzīgais poru minimums. Tiem ir kolonnas struktūra, garenī daudziem perifērijas virzieniem.
- He un tritiji eksistē kopā helija burbuļos, atsevišķi tritija burbuļi nepastāv.
- Tritija izdalīšanās maksimums 900°C temperatūrā ir saistīts ar poru ceļu veidošanos lodītē. Lielāka daļa tritija izdalās atomāras difūzijas stadijā, tas liecina par to, ka lielāka daļa tritija eksistē atomārā formā (T^0) un difundē ārā no berilija temperatūras ietekmē, daudz tritija uzkrājas burbuļos un izdalās kopā ar hēliju.
- Apstārošanas laikā tritiji rodas berilijā T^0 -formā, pērcradiācijas karsēšanas laikā lielāka daļa T^0 difundē caur režģi un rekombinējas uz berilija virsmas. Daļa no T^0 uzkrājas burbuļos, notiek dimerizācijas process, rodas T_2 un T_2 izdalās kopā ar hēlija burbuļiem. Atbildot uz

jautājumu: kāda formā eksistē tritījs berilijā? Pierādīts – T^0 un T_2 , rodas jautājums cik ilgi var pastāvēt T^0 lodītē? Vai T^0 dimerizējas glabāšanas laikā? Atbilde: ja lokalizētā tritija analīze berilija lodītē parāda, ka lielākā daļu no tritija, kas atrodas lodītē būtu T^0 , tad tas nozīmēs, kā glabāšanās laikā tritījs nav dimerizējies par T_2 .

- Liela apstarošanas temperatūra maksimāli iniciē tritija koncentrēšanos burbuļos un neskatoties uz ātro atomārā tritija difūziju ārā apstarošanās laikā, lielāka daļa no tritija ~68% koncentrējas burbuļos T_2 veidā (veidojot) un izdalās kopā ar He burbuļiem.

- Temperatūras ietekme uz T difūziju ir daudzkārt lielāka nekā uz He difūziju, jo T šķīst labāk metāliskajā berilijā (uz to norāda grafiki pie 10K/min un 30K/min).

- Tritija rekombinācija notiek uz lodītes virsmas, atomārai formai difundējot caur Be režģi.

- Izdalīšanās mehānisms nav atkarīgs no temperatūras (uz to norāda grafiki pie 10K/min un 30K/min) un no temperatūras palielināšanas ātruma (uz to norāda integrāls un tie paši grafiki).

- Jo mazāka starošanas temperatūra, jo vairāk T atrodas atomārā formā, pie lielām starošanas temperatūrām T strauji aiziet He burbuļos. Tritija difūzijas koeficients ir atkarīgs no šīs temperatūras.

Apkopojot literatūras datus rodas 2 hipotēzes par tritija atomārās formas pastāvēšanu:

Hipotēze - 1: Apstarotās lodītēs tritījs pārsvarā varētu būt T^0 formā, ja tas lodītē nav rekombinējis, pateicoties lielai starošanas temperatūrai vai ilgam glabāšanas laikam.

Hipotēze-2: Laika gaitā notiek T^0 -formu rekombinācija lodītes tilpumā.

Lai novērstu tritija uzkrāšanos berilija materiālos būtu jānovērš stabila un nekustīga He burbuļu veidošanās. Iespējams, ka to varētu panākt, sintezējot berilija lodītes ar ļoti maziem graudiem un relatīvi izvērstu atvērto poru tīklu, tā rezultātā hēlija burbuļi kopā ar tritiju viegli difundētu gan uz grauda virsmu un tālāk pa poru tīklu uz lodītes virsmu.

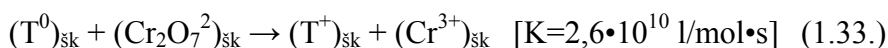
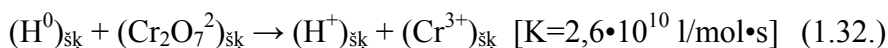
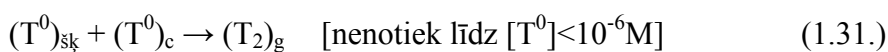
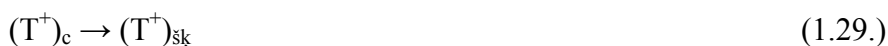
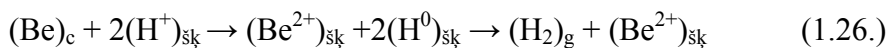
2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

2.1. Berilija paraugi

Darbā pētīti berilija mikrolodīšu paraugi, staroti eksperimentā EXOTIC 8-3/13 449,8 dienas ar $2,70 \cdot 10^{25}$ n/m² ($E > 0,1$ MeV) pie temperatūras 800-900 K. Lodīšu diametrs 0,1-0,2 mm. Paraugi satur ⁴He 285 appm ³H 1,16 appm (2000 g). Šīs mikrolodītes satur 3400 ppm BeO un 100 ppm Mg piemaisījums. Graudu izmēri mikrolodītēs ir 40-200 μm. [15]

2.2 Tritija formu noteikšana

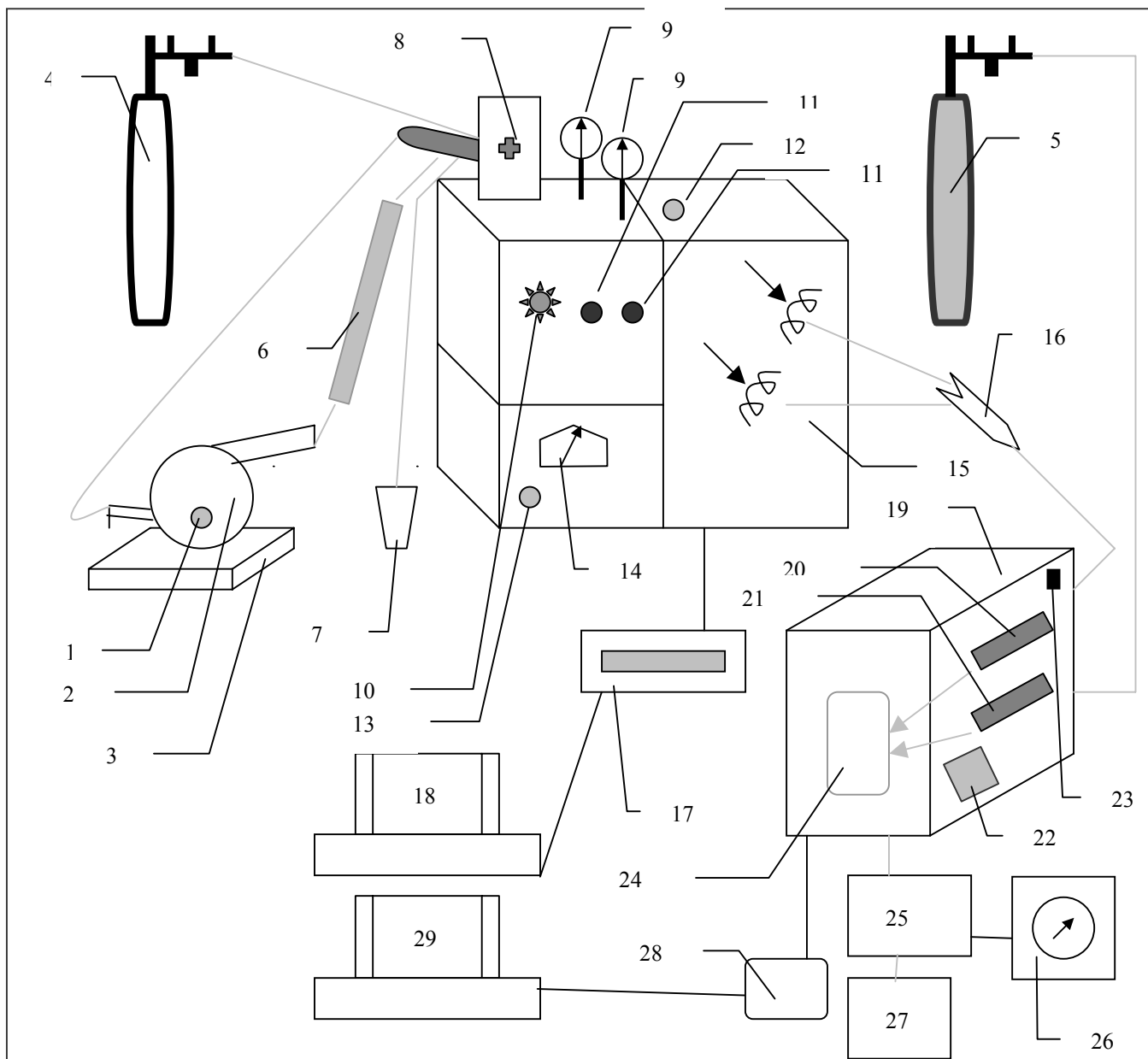
Tritija formu noteikšanai izmanto liometodi. Tā balstās uz berilija kristālrežģi sabrukšanu skābē un tritija gāzes izdalīšanos. Metodē ir izmantotā 2M H₂SO₄, jo šajā koncentrācijā berilijs visātrāk šķīst, palielinot to, šķīšanas procesa ātrums nepalielinās. 5mg Be 2M H₂SO₄ šķīst 60min. Berilija šķīšanas laikā izdalās molekulārais tritījs, kas uzkrāties Be lodītē. Tātad, var noteikt T₂ formu. Toties, tas nenozīmē, ka tritījs radies T₂ formā uzreiz apstarošanas procesā. T₂ var veidoties arī no T⁰-formas, diviem T atomiem rekombinējot savās starpā. Lai uzzinātu, cik ir T⁰ un vai radās tritījs T⁰ formā, apstarojot beriliju, izmanto akceptoru metodi. Kā atomārā tritija akceptors izvēlēts Cr₂O₇²⁻ jons, jo tas pārvērš T⁰-formu par T⁺-formu. T⁺ forma paliek šķīdumā, un var spriest par T⁰-formu, mērot T₂ izdalīšanos. Cik procentos dihromāts pārvērš T⁰-formu par T⁺-formu noteica atsevišķā eksperimentā ar neapstarotām Be lodītēm, jo Be reaģējot ar skābi, rodas tikai H⁰, un to var aizturēt. Eksperimenti ar 0,5 M Na₂Cr₂O₇ un 2M H₂SO₄ rāda, ka dihromāts aiztur 90% H⁰. Tas nozīmē, ka 90 % T⁰ aizturēsies, bet 10 % T⁰ pārvērtīsies HT. T⁺-formu atrod ar šķidro scintilātoru metodi, zinot cik ir aktivitāte noteiktām tritija paraugam un salīdzinot.



Tritija daudzumu aprēķina no tā aktivitātes gāzēs fāzē un šķīdumā. Koncentrāciju tritijam aprēķina no tā aktivitātes. Citi radioaktīvie izotopi (emitē β^- un γ daļiņas) un krāsainie hroma joni (sorbē gaismas kvantus) var traucēt tritija noteikšanu, pirms scintilācijas mērījumiem paraugu destilē. Ir veikti eksperimenti par tritija apmaiņu ar protiju skābē un ūdenī, konstatēts, ka ar skābi apmainās 0,02% tritija, bet ar ūdeni – 0,0003% tritija [14].

2.3 Darba metodika ar gāzu hromotogrāfu

Pētījumā izmantota aparatūras blokshēma ir parādīta attēlā. Sākotnēji nosver berilija paraugu(1) un ievieto šūnas (2) kaklā. Šūnā ielej 15ml 2M H₂SO₄ vai akceptora šķīdumu. Šūnu sasmērē nedaudz ar vakuumziedi un blīvi noslēdz. Tālāk veic 10min dearēšana – tā ir atbrīvošana no gāzēm. Atgriež balonu (4), krānam (8) jābūt aizrautam uz sevi (!) – neiet gāze hromatogrāfā. Rokturi (10) jāgriež vaļā, un sākas dearēšana – argons no balona (4) nāk caur šūnu uz glāzi (7). Ieslēdz datoru (18) ar *Volt* programmu. Voltmetram (17) uzstāda diapazonu 1,0V. Dators ūdeņraža reģistrēšanai (18) katru 4s pieraksta rezultātu, bet reāli, tie ir 6,4s. ieslēdz tritija detektors (19), otrs dators (29). Pēc dearēšanas, rokturi (10) aizgriež ciet. Krānu (8) atrauj no sevis, argons sāk plūst gāzu hromatogrāfā (15). Ieslēdz programmu *Volt* un mēra 30min fonu. Gāzu hromatogrāfā izmanto katorimetra detektoru. Starpību voltos mēra ar voltmetru un programmu *Volt*. Ar šo starpību izmēra kopējo izdalīto ūdeņraža daudzumu. Pēc 30min iemet berilija paraugu skābē un izmēra cik ūdeņraža izdalās. Izdalījušais ūdeņradis izvadīts ar Ar plūsmu 8l/h un reģistrēts hromatogrāfā. Argons no hromatogrāfa ienāk tritija detektorā, lai noteiktu cik ir tritija kopējā ūdeņraža daudzumā. Gāzes no hromatogrāfa sajaucās un nonāk detektorā kur sajaucās ar argometānu. Plūsmas uz ekrāniem ir optimālās lai tritijs, sabrūkot, jonizētu metānu jonizācijas kamerā (24) un mērot elektrisko signālu no jonizācijas nosaka tritija daudzumu. Tālāk, tritijs aiziet uz cauruļkrāsni (25), kur tiek oksidēts ar CuO par T₂O un glabājas kamerā (27). Tritiju reģistrē ar programmu *Pico* (28) uz datora (29). Beidzot eksperimentu, vispirms, jāatvieno šūnu, pagriež rokturi (10) kā dearēšanā. Atslēgt barošanu, hromatogrāfam (poga 13) lai nepārdegtu, dzesētāju neatslēdz. Atslēgt datoru (18). Atslēgt tritija detektoru (poga 23), atslēgt dzesēšanu (poga 12).Atslēgt vara krāsni (nogriezt ampermetru 26) no tīkla. Izslēgt tritija datoru (29). Aizvērt visus balonus.



1 – Berilija paraugs	16 – Gāzu sajaucējs
2 – Šūna	17 – Voltmetrs B7-34A
3 – Magnētiskais maisītājs	18 – Dators ūdeņraža reģistrēšanai
4 – Argona balons (99,999%)	19 – Tritija detektors
5 – Argometāna balons (10% CH ₄)	20 – Ekrāns gāzes skaitīšanai
6 – Caurule ar pildījumu žāvēšanai	21 – Ekrāns argometāna skaitīšanai
7 – Glāze diārēšanai	22 – Ekrāns tritija skaitīšanai
8 – Krāns	23 - Tīkls tritija detektoram
9 – Manometri	24 – Jonizācijas kamera
10 – Rokturis	25 – Vara krāsns
11 – Rokturi plūsmas uzstādīšanai	26 – Ampermetrs
12 – Dzēsēšanas ieslēgšana/izslēgšana	27 – Tritija oksīda glābātuve
13 – Tīkls gāzu hromatogrāfam	28 – Pico programma (pārveidotājs)
14 - Miliampermetrs	29 – Dators tritija reģistrēšanai
15 – Gāzu hromatogrāfs	

2.1.att. Pētījumā izmantotas aparātūras blokhēma

2.4 T⁺-formas reģistrēšana ar scintilācijas metodi

Ar gāzu hromatogrāfu mēs varam reģistrēt tikai ūdeņradi gāzes formā. Tritijs T⁺-formā paliek šķīdumā. Lai to noteiktu, izmanto scintilācijas metodi. Metode pamatojas uz tritija aktivitātes noteikšanu, izmantojot šķīdros scintilātorus. Metodē tiek mērīta tritija īpatnējā aktivitāte. Sabrūkot tritijam, rodas β⁻-daļiņa, tā ierosina scintilatora šķīdumam izstarot gaismas kvantus un tos reģistrē. Tiek noteikta tritija aktivitāte un pēc tās izrēķināts tritija daudzums. Šūnā palikušo šķīdumu nodestilē un sajauc ar šķīdro scintilatoru kokteili, kas satur gaismas jūtīgo vielu 2,5 -difeniloksazolu. Darbā tika izmantota iekārta Beta-2. Sajauc kopā 12ml scintilatoru šķīduma un 8ml analīzes šķīduma. Paraugu šķīdumu destilē, lai nemainītos scintilācijas apstākļi. Metodei ir 18,6% reģistrēšanas efektivitāte un noteikšanas precizitāti ±1%.

2.5 Rezultātu apstrāde

Rezultātus apstrādā ar *Volt*, *Exel* un *Pico* programmam.

Rezultātu matemātiskā apstrāde:

Tritija aktivitāte:

Tritija atomu saturs paraugā:

$$N = \frac{A}{\lambda} \quad (2.1.), \text{ kur}$$

N - sabrūkošo atomu skaits

A – parauga aktivitāte, Bq

λ – tritija sabrukšanas konstante: $1,75 \cdot 10^{-9} \text{s}^{-1}$

Paraugu īpatnējā aktivitāte reģistrējot ar šķīdras scincillācijas metodi:

$$a = \left[\left(\frac{N_{\text{parauga}}}{t_{\text{parauga}}} - \frac{N_{\text{fona}}}{t_{\text{fona}}} \right) \cdot V_{\text{analizes}} \right] / [\varepsilon \cdot V_{\text{šķīdināšas}} \cdot m] \quad (2.2.), \text{ kur}$$

a – parauga īpatnējā aktivitāte, Bq•g⁻¹

ε - iekārtas skaitīšanas efektivitāte

N_{parauga}, N_{fona} – saskaitīto impulsu skaits paraugam un fonam, imp

t_{parauga}, t_{fona} – skaitīšanas laiks paraugam un fonam, s

$V_{\text{šķīdināšanas}}, V_{\text{analīzes}}$ – parauga šķīdināšanai un analīzes ņemtais tilpums, ml
 m – iesvara masa, g

$$\varepsilon = \frac{I_s \tan \text{darta}}{A_s \tan \text{darta}} \quad (2.3.), \text{ kur}$$

$I_{\text{standarta}}$ – standartavota skaitīšanas ātrums, $\text{imp}\cdot\text{s}^{-1}$

$A_{\text{standarta}}$ – standartavota aktivitāte, Bq

Berilija šķīšana:

Berilija lodītes sākuma masa:

$$m_0 = \rho \cdot V_{\text{lodēi}} = \frac{4}{3} \pi \rho R_0^3 \quad (2.4.), \text{ kur}$$

ρ – berilija blīvums, g/cm^3

$V_{\text{lodēi}}$ – lodītes tilpums, cm^3

R – lodītes rādiuss

Berilija lodītes sākuma rādiuss:

$$R_0 = \sqrt[3]{\frac{3m_0}{4\pi\rho}} \quad (2.5.)$$

Lodītes šķīšanas ātrums:

$$v_s = -\frac{dr}{dt} = \frac{R_0}{t_f} \quad (2.6.), \text{ kur}$$

t_f – lodītes šķīšanas laiks, s

Berilija lodītes rādiusslaika momentā t , no šķīšanas sākuma:

$$r = R_0 - v_s \cdot t_i \quad (2.7.)$$

Be lodītes masas maiņas ātrums šķīšanas laikā t_i :

$$\frac{dm}{dt} = -4\pi\rho v_s \cdot r^2 \quad (2.8.)$$

Tritija izdalīšanas ātrums Be lodītes šķīšanas laika t :

$$A_{moment} = \frac{dA}{dt} = -a_{Be} \frac{dm}{dt} = a_{Be} \cdot 4\pi\rho v_s \cdot (R_0 - v_s \cdot t)^2 \quad (2.9.)$$

Izdalīta tritija daudzumu šķīdināšanas procesā aprēķinā:

$$A_{kop} = \int A_{moment}(t) \quad (2.10.), \text{ kur}$$

A_{kop} – kopēja izdalīta tritija aktivitāte, Bq

A_{moment} – momentālā tritija aktivitāte, Bq•s⁻¹

3. REZULTĀTI UN DISKUSIJA

3.1. Tritija izdalīšanās kinētika

Tritija izdalīšanās no kodolsintēzes reaktoru materiāliem ir būtisks jautājums gan no reaktora darbības tehnoloģijas, gan apkārtējās vides drošības viedokļa.

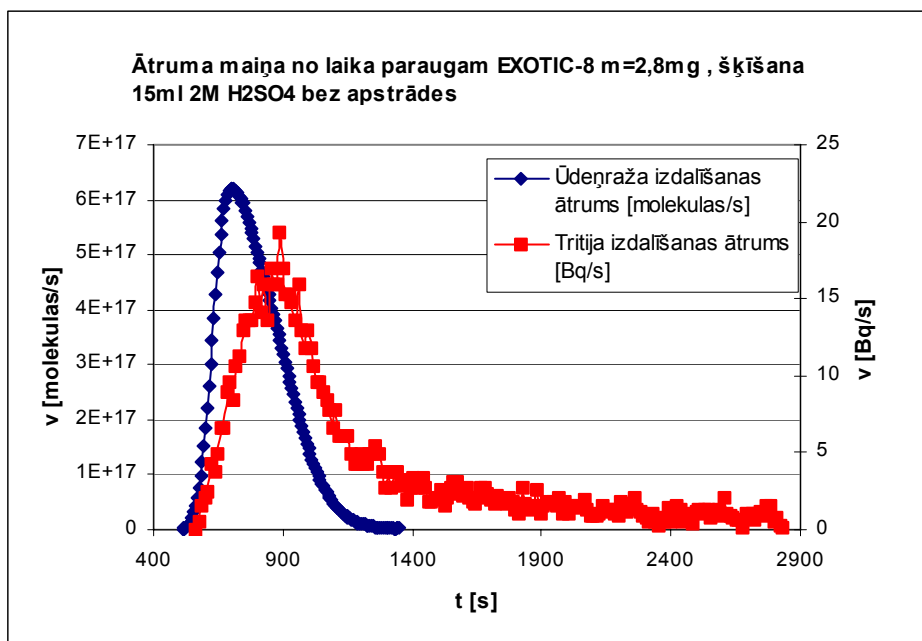
Lai noskaidrotu dažādu faktoru ietekmi uz tritija izdalīšanos no apstarotām berilija lodītēm, nepieciešams noteikt lokalizētā tritija ķīmisko formu veidu un sastāvu. Tritijs berilijā var lokalizēties gan nelādētu formu veidā - kā molekulārais un kā atomārais tritijs, gan arī jonu veidā T^+ vai T^- . Eksperimentā BERYLLIUM starotās berilija lodītēs tritijs lokalizējas T_2 , T^0 un T^+ veidā [16].

EXOTIC-8/3-13 eksperimentā apstarotās berilija lodītēs lokalizētā tritija ķīmiskās formas noteiktas ar laboratorijā izstrādāto liometodi, t.i., paraugu šķīdināšanu dažādos šķīdinātājos.

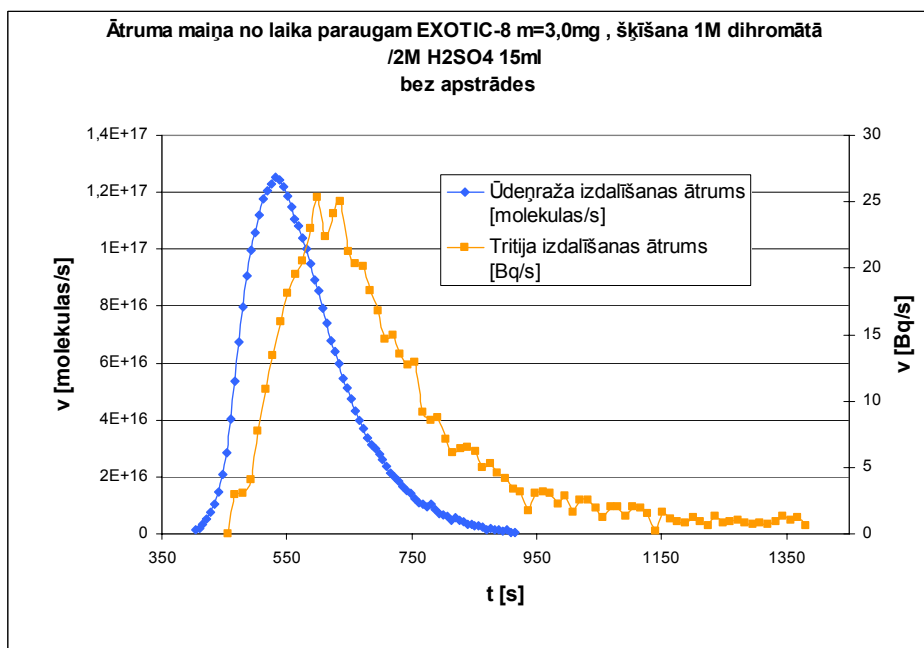
Attēlā 3.1. parādīta berilija lodīšu šķīšanas kinētika 2 M H_2SO_4 šķīdumā un attēlā 3.2. to šķīšanas kinētika 2 M H_2SO_4 šķīdumā atomārā ūdeņraža un atomārā tritija akceptora 0,5 M $Na_2Cr_2O_7$ klātienē. Beriliju šķīdinot tikai sērskābes šķīdumos gāzes fāzē pāriet gan T^0 , veidojot HT, gan T_2 . Šķīduma paliek tritijs jonu formā. Šķīdinot paraugu dihromāta jonu klātienē gāzes fāzē pāriet tikai T_2 , šķīdumā pāriet oksidētais T^0 kā T^+ .

Pētījumā iegūto berilija šķīšanas kinētisko līkņu formas ir līdzīgas gan šķīdinot 2M sērskābes šķīdumos, gan sērskābē ar dihromāta jona piedevām. Tas norāda, ka šķīšanas reakcijas mehānisms bez akceptora un ar akceptoru arī ir ļoti līdzīgs.

Abās berilija šķīšanas līknēs (att.3.1.a) un b) redzams, ka tritija izdalīšanās notiek ar aptuveni 20 sekunžu nobīdi salīdzinot ar ūdeņraža izdalīšanās laiku no berilija lodītēm. Viens no iemesliem tam, ka tritijs sāk izdalīties vēlāk ir saistīts ar tritija nevienmērīgo sadalījumu berilija lodītēs, tomēr nelielu ieguldījumu aiztures procesā dod arī gāzes ceļš no katarometra līdz detektoram un apmaiņas procesi pašā tritija detektorā. Analizējot eksperimentā BERYLLIUM apstarotās lodītēs (diametrs 2 mm) noteikts [16], ka tritijs lodītēs ir sadalīts nevienmērīgi un ka pievirsmas slāni tas ir ievērojami mazāk kā lodītes iekšienē. Analogiski var spriest arī par EXOTIC-8-3/13 eksperimenta berilija lodītēm un izvirzīt hipotēzi, ka tritijs nav lokalizējies lodītes pievirsmas slānī, jo starošanas laikā kodolreakcijās radies tritijs kā „atdeves” atoms var izdalīties ārā no pievirsmas slāņa.



(a)

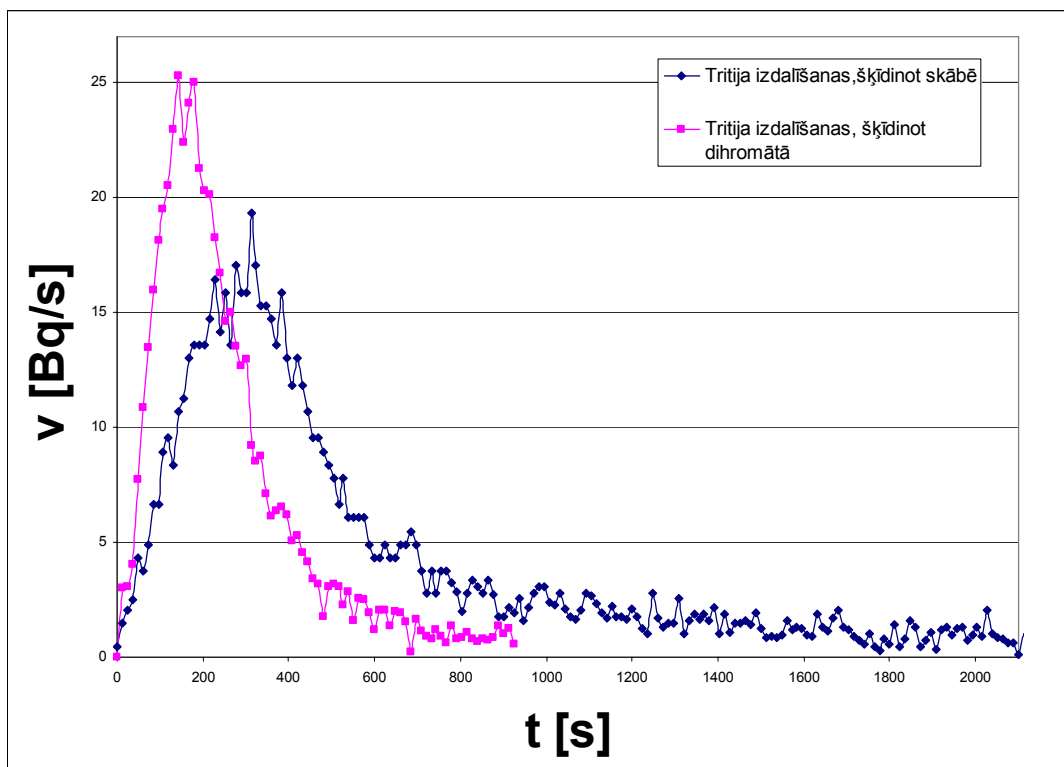


(b)

3.1.att. Gāzu izdalīšanas ātruma maiņa paraugam EXOTIC-8 m=2,8mg, šķīšana 2M H₂SO₄ 15ml bez apstrādes.(a),

Gāzu izdalīšanas ātruma maiņa paraugam EXOTIC-8 m=3,0mg, šķīšana 2M H₂SO₄ 15ml ar 1M Na₂Cr₂O₇ bez apstrādes (b.)

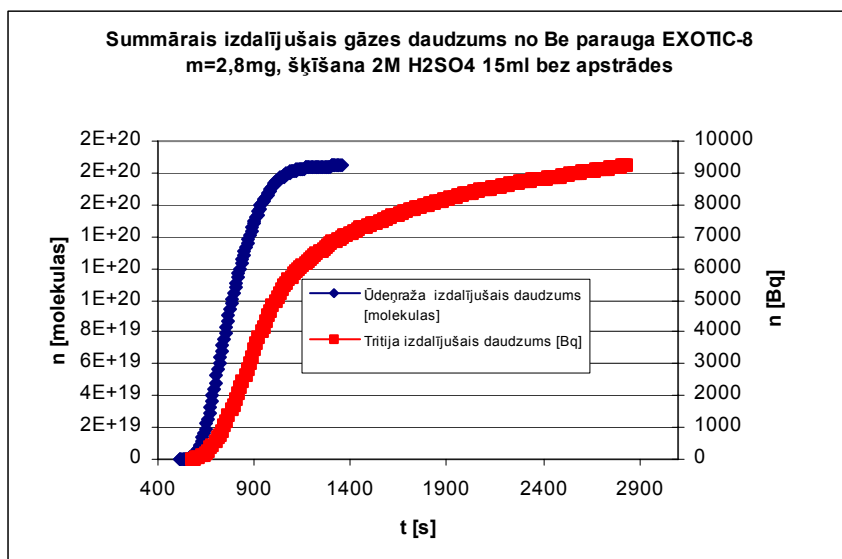
No līknes formas var secināt, ka abos gadījumos ir viens reakcijas mehānisms.



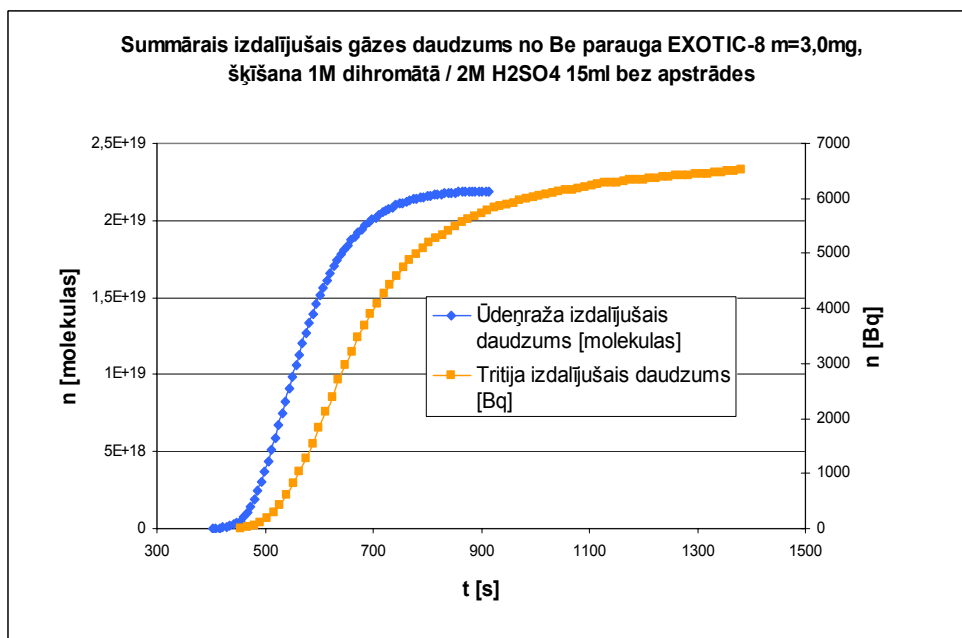
3.2.att. Tritija izdalīšanas ātruma salīdzinājums.

Att.3.3. un 3.4. parādīts tritija izdalīšanās integrāļi. Salīdzinot tritija un ūdeņraža šķīšanas integrālo līkni paraugam, kurš šķīdināts tikai skābē (3.3. att.) ar integrālo līkni paraugam, kurš šķīdināts skābē ar nātrija dihromātā piedevu (3.4. att.), redzams, ka izdalītā ūdeņraža daudzums samazinās ievērojami akceptora klātienē un ir novērojama arī izdalītā tritija daudzuma samazināšanās. Izdalītā tritija daudzuma samazināšanās ļauj secināt, ka EXOTIC 8-3/13 lodītēs daļa no lokalizētā tritija ir atomārā T^0 formā, bet lielākā daļa tomēr ir molekulārā formā - T_2 .

Abu berilija šķīšanas līkņu raksturs ir līdzīgs, bet laiks, kurā izšķīst paraugs ir atšķirīgs. Šķīdinot paraugu tikai 2 M H_2SO_4 , redzams, ka 90 % no parauga ir izšķīdis 1100s laikā, un dihromātā 90 % no parauga ir izšķīdis 800s laikā.



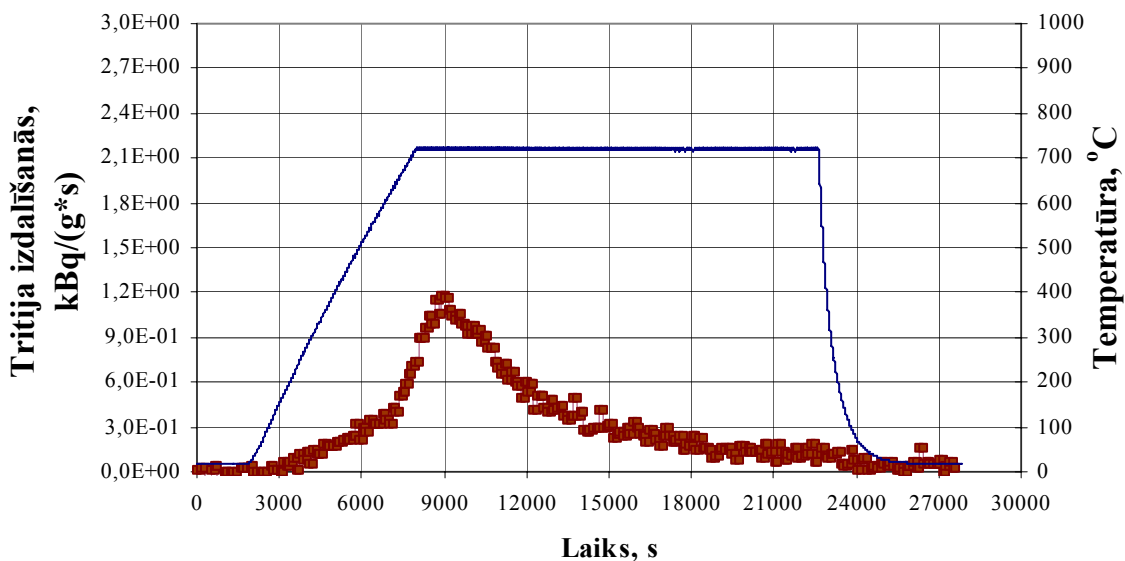
3.3.att. Summārais izdalījušais gāzu daudzums paraugam EXOTIC-8 m=2,8mg, šķīšana 2M H₂SO₄ 15ml bez apstrādes.



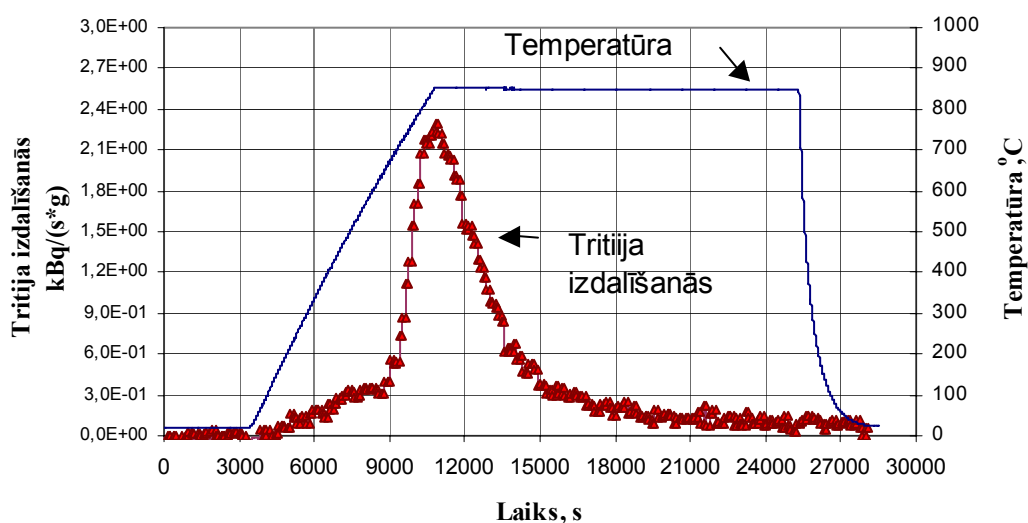
3.4.att. Summārais izdalījušais gāzu daudzums paraugam EXOTIC-8 m=3,0mg, šķīšana 2M H₂SO₄ 15ml ar 1M Na₂Cr₂O₇ bez apstrādes.

Tritija izdalīšanās termotdedzināšanas procesos parādīta 3.5.un 3.6. attēlā. Attēlā 3.5. redzams, ka paaugstinoties temperatūrai līdz 500 °C tritija izdalīšanās palielinās nedaudz un pakāpeniski, bet intervālā 600-670 °C sākas daudz straujāka tritija izdalīšanās. Analogs tritija izdalīšanās process novērojams veicot termotdedzināšanas eksperimentu arī magnētiskā lauka klātienē. Sākuma stadijā tritija izdalīšanas saistīta ar atomārās formas (23 %) un T⁺ (12 %) pārvietošanos pa berilija režģi. Tritija lielākā daļa ir molekulārā formā T₂ (65 %), tā ieslēgta hēlija burbuļos gan grauda iekšienē, gan uz graudu robežvirsmas. Burbuļu

pārvietošanās pa plaisām un poru tīklu un T_2 molekulu disociācija par T^0 sākas pie temperatūrām $670\text{ }^\circ\text{C}$.



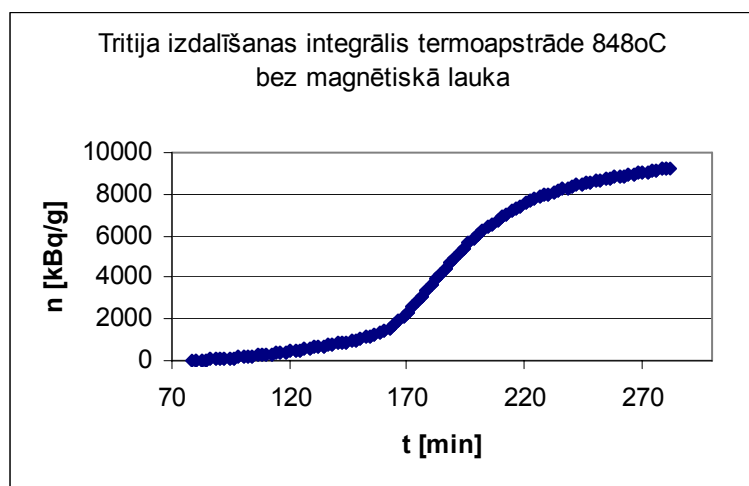
3.5.att. Berilija parauga karsēšana pie konstantas temperatūras 717°C bez magnētiskā lauka



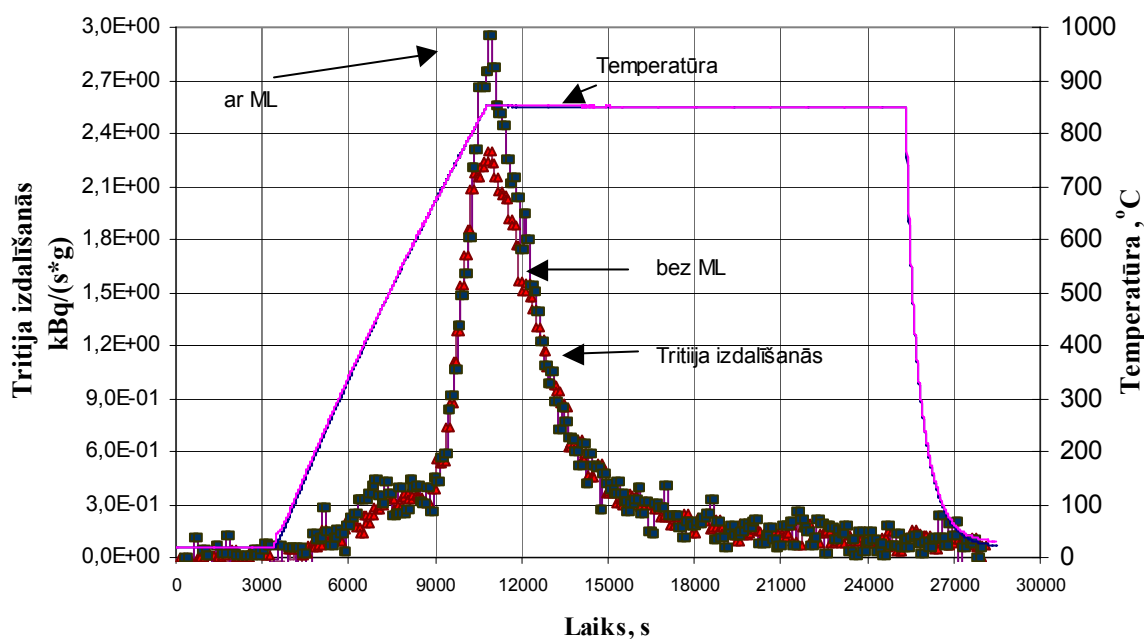
3.6.att. Berilija parauga karsēšana pie konstantas temperatūras 848°C bez magnētiskā lauka

Ja salīdzināt (3.6.) attēlu ar *Scaffidi-Argentina F.* pētījumā [11] (2001g) eksperimentā (1.8.) attēlu, var redzēt, ka tajā attēlā nav viena izdalīšanās pīķa. var secināt, ka tajā laikā tritījs vēl bijis vairāk atomārā formā nevis divatomāro gāzu veidā burbuļos. Tas nozīmē, ka tritījs ir pārgājis pa 6 gadiem vairāk uz T_2 -formu ar kādu neizpētīto ātrumu. Šī procesa ātrums ir jāpēta atsevišķi un tas vajadzīgi termokodolreaktora blanketa zonas strādāšanai, jo tā strādās 4,5 gadus bez pārtraukuma.

Scaffidi-Argentina F dotajās lodītēs konstatējis $1 \cdot 10^8$ Bq tritija, tas ir $1 \cdot 10^5$ kBq. (ne bija normēts).



3.7.att. Tritija izdalīšanas integrālis pie konstantas temperatūras 848°C bez magnētiskā lauka

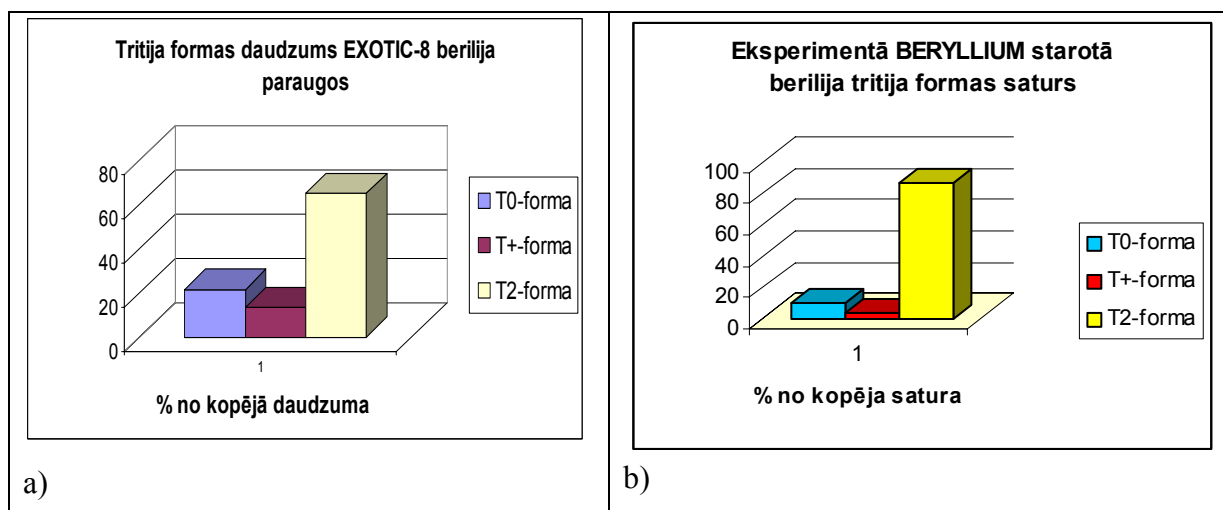


3.8.att. Magnētiskā lauka ietekme uz tritija izdalīšanos

Veicot berilija lodīšu termoatdedzināšanu 2,4 T magnētiskā laukā ir redzams, ka magnētiskais lauks ir veicinājis tritija izdalīšanos. Magnētiskā laukā notiek elektronu spinu pāreja no singletā stāvokļa ($\downarrow\uparrow$) uz tripleto ($\uparrow\uparrow$), tāpēc T_2 , kas temperatūras ietekmē disociējis par T^0 -formu, nerekombinē atkal par T_2 , bet paliek atomārā stāvoklī un daudz ātrāk izdalās atdedzināšanas procesā. T^+ -formai magnētiskā lauka ietekmē pagarinās izdalīšanas ceļš, jo magnētiskais lauks nobīda lādēto daļiņu no sākotnēja virziena. Šī efekta ieguldījums ir mazāks par spinu rekombinācijas procesa ieguldījumu tritija izdalīšanās procesā. EXOTIC 8-

3/13 gadījumā ir redzams, ka magnētiskais lauks veicināja T^0 -formas rašanos un līdz ar to arī tritija izdalīšanos.

3.2. Tritija formu daudzums berilijā



3.9.att. Eksperimentos EXOTIC-8 (a) un BERYLLIUM (b) atrastais tritija formas saturs

Tritijs berilijā var lokalizēties kā T_2 , T^0 , T^+ un T^- . Katras ķīmiskās formas daudzums ir atkarīgs no starošanas apstākļiem, temperatūras, neitronu enerģētiskā spektra, no ķīmiskajiem piemaisījumiem berilijā. Sākuma stadijā tritijs berilijā rodas atomārā formā, nokļūstot hēlija burbuļos T^0 dimerizējas par grūti difundējošo molekulāro tritiju. T^0 var reaģēt arī ar skābekļa piemaisījumiem veidojot T^+ berilija hidroksidā. Teorētiski var veidoties arī T^- forma kā berilija tritīds, ja starošanas temperatūras ir mazākas par tā sadalīšanās temperatūru (290 °C). Berilija šķīšanas procesā visas tritija formas nokļūst pievirsmas slāni. T^+ pāriet šķīdumā, bet T_2 un T^0 (kā HT) gāzes fāzē.

Šķīdināšana 2 M H_2SO_4 ļauj noteikt atsevišķi tikai to tritija daļu, kas šķīdumā pāriet jonu formā, bet T_2 un T^0 formas nav iespējams noteikt atsevišķi. Lodītē lokalizētais atomārais tritijs T^0 šķīšanas slānī reaģē ar H^0 un veido HT. H^0 rodas berilija šķīšanas reakcijā ar H^+ . Šajā gadījumā gan šķīdināšanās procesā radies HT, gan lodītē jau lokalizētais T_2 gāzes fāzē izdalās kopā un nav nosakāmi atsevišķi. T^+ nosaka ar šķidro scintilatoru metodi.

Berilija lodītes šķīdinot 2M sērskābē ar atomārā ūdeņraža un tritija akceptoru 1 M Na dihromatu noteikta daļa (90 %) T^0 pārvēršas par T^+ . Rezultāti par lokalizētā tritija ķīmiskajām formām EXOTIC 8-3/13 berilija lodītēs doti att. 3.9 a) un 3.9.b). Iegūtie rezultāti ļauj secināt, ka tritija galvenā pamatforma ir molekulārais tritijs -65 %, atomārais tritijs sastāda 22,5 % un tritijs jonu formā ir tikai 12,5 %. Salīdzinot tritija ķīmiskās formas EXOTIC-8/13 un

BERYLLIUM paraugiem, redzams, ka tās ir ļoti atšķirīgas. EXOTIC -8 -3/13 pēc apstarošanas ievērojami vairāk palikusi T^0 forma.

Darbā [16] ir noskaidrots tritija formu daudzums BERYLLIUM lodīšu paraugos: T_2 -forma 86%, T^0 -forma 10% un T^+ -forma arī 4%.

3.3. Diskusija

Šķīdinot beriliju, tritija rekombinācija notiek uz lodītes virsmas, tas ir apstiprināts – gāze ir divmolekulāra un izdalās.

Ar neitroniem apstarotā berilijā EXOTIC 8 lielākā daļa tritija uzkrāties T_2 formā nevis T^0 kā tika uzskatīts iepriekš [12]. Vairums tritija nav aizturēts arī ar atomārās formas T^0 akceptoru - dihromātu, tātad tritijs pamatā eksistē T_2 -formā. Magnētiskā lauka ietekmē T^0 daudzumu palielinājās, bet arī tas pārveidoja T^0 -formā tikai daļu T_2 -formas, tātad pamatā tritijs eksistē T_2 -formā. T_2 -forma radusies, T^0 -formai dimerizējoties lodītē laikā gaitā.

Hipotēzi-1, ka tritijs uzkrāties T^0 formā ir jā noliedz, jo iegūtie rezultāti rāda, ka tritijs pamatā eksistē T_2 -formā, kaut gan starošanas laikā un uzreiz pēc starošanās tritijs tiešām eksistē T^0 -formā. Cits jautājums ir tāds vai berilijs bijis starots tā, lai T^0 -forma labāk saglabātos ilgā laikā, lai nenotiktu spontāna rekombinācija. Lodītes BERYLLIUM staroja pie $1,24 \cdot 10^{25} \text{ n/m}^2 \text{ E} > 0,1 \text{ MeV}$, EXOTIC-8 $2,70 \cdot 10^{25} \text{ n/m}^2 \text{ E} > 0,1 \text{ MeV}$, EXOTIC-8 satur vairāk T^0 -formas, bet arī jā rēķinās ar to, ka pēc BERYLLIUM eksperimenta ir pārgājuši 13 gadi, pēc EXOTIC-8 tikai 7 gadi. Dimerizācijas ātrumam jā samazinās laikā gaitā. 7 gadi pēc EXOTIC-8 ir ilgs laiks, lai T^0 -forma saglabātos. Lielākā daļa T^0 -formas ir rekombinējusi par T_2 . (65 %) un nākamajos 7 gados diez vai T^0 būs mazāk par 10%. Tātad var teikt, ka EXOTIC-8 berilija lodītes ir labākas par BERYLLIUM eksperimentā starotajām (T_2 ir 86 % pēc 13 gadiem). Neitronu dozām augot saglabājas vairāk T^0 -formas, iespējams, ka tā ir pareiza prognoze. Hipotēze-2 par T^0 iespējamo dimerizāciju ir apstiprinājusies. Atomārā tritija dimerizācija nenotiek uzreiz, bet laikā gaitā un tās ātrums samazinās.

Lai novērstu tritija uzkrāšanos reaktora materiālos un optimizētu tā izdalīšanos ir jā pēta berilijs ar lielākām starošanās dozām, kas tuvojoties reaktora blanketa zonas apstākļiem. Ir jā nosaka optimālā berilija karsēšanas temperatūra, lai maksimālais T^0 -formas daudzums izdalītos ārā, jā pēta termoatdedzināšanu pie konstantām temperatūrām uzreiz pēc starošanās. Blanketa zonai ir jā strādā 4,57 gadi (40000h), ir jā uzzina kā mainās rekombinācijas ātrums T^0 -formai iekšā lodītē 5-7 gadu ilgumā, ir jā uzzina kādā laikā šis ātrums kļūst niecīgs, tātad ir jā pēta paraugs pēc starošanās laikā intervālā ik pēc pusgada. Jā pēta arī T^0 -formas izdalīšanas atkarība no dažādas magnētiskā lauka intensitāte termoatdedzināšanas procesā pie konstantas

temperatūras. Ir iespējams, ka burbuļi radīsies minimāli, poru veidošanās stadijas temperatūra nav derīga, jo tā ir tuva berilija kušanas temperatūrai, prognozējams, ka ar magnētisko lauku var iegūt tādu pašu efektu pie daudz zemākām temperatūrām. Vai magnētiskais lauks var ietekmēt T^0 rekombinācijas ātrumu iekšā lodītē? Eksperimenta rezultāti ļauj domāt, ka spinu transformācijas procesi notiek, jānovērtē procesa varbūtība.

SECINĀJUMI

1. • Berilija EXOTIC 8-3/13 lodītēs lokalizētā tritija galvenā pamatforma ir molekulārais tritījs - 65 %, atomārais tritījs sastāda 23 % un tritījs jonu T^+ veidā ir tikai 12 % no kopējā tritija daudzuma.
2. • Magnētiskais lauks spinu transformācijas rezultātā veicina atomārā tritija saglabāšanos pēc T_2 -formas termodisociācijas. Iespējams, ka ar lauka palīdzību burbuļus var novest pie minimuma vai nerašanas. Magnētiskā lauka ietekmē tritija izdalīšanas no berilija EXOTIC 8-3/13 lodītēm paātrinās.
3. • T^0 -formas ir vairāk berilija EXOTIC-8 eksperimentā starotajās lodītēs, nekā eksperimenta BERYLLIUM starotā. T^0 -formas rekombinācija notiek berilija lodītēm glabājoties, bet ne uzreiz momentā, glabāšanas laikā pakāpeniski samazinās T^0 -formas daudzumam. Iespējams, ka palielinoties neitronu dozai T^0 -forma ilgāk glabāsies berilija lodītē.
4. • Pētījuma virzieni : dozas iespaids uz T^0 -formu, magnētiskā lauka iespaids uz beriliju termoatdedzināšanas apstākļos pie konstantas temperatūras, termoatdedzināšana uzreiz pēc apstarošanās, berilija paraugu pētīšana uz rekombinācijas ātruma samazināšanos.

LITERATŪRAS SARAKSTS

1. Internetsaīts *Wikipedia*, *Deuterium*. Pieejams internetā:
<http://en.wikipedia.org/wiki/Deuterium>
2. **Усачёв, В.** *Физико-химические свойства трития*. Pieejams internetā:
<http://www.nuclearpolicy.ru/programms/28-02-2000/doklad-7.shtml>
3. **Reinholds I.** Metodes izstrāde analītiskai tritija formu noteikšanai metāliskajā berilijā: kursa darbs. LU Ķīmijas fakultāte. Rīga: Latvijas Universitāte, 2006, 7 lpp.
4. **Rabaglino E., Rondi C., Cardella A.** Recent progress in the modeling of helium and tritium behaviour in irradiated beryllium pebbles. *Fusion Engineering and Design*, 2003, N69, p.p.455-461
5. Operation and Utilization of the High-Flux Reactor. European Commission. Annual Report 2003. EUR 21175 EN. ISBN 92-894-7649-4., p.p. 25-29. Pieejams internetā:
<http://europa.eu.int>
6. Internetsaīts *Webelements.com*, *Beryllium*. Pieejams internetā:
<http://www.webelements.com/webelements/elements/text/Be/radio.html>
7. **Рипан Р., Четьяну И.** *Неорганическая химия*, М. «Мир», 1971, Т1, стр.151-153,161.
8. **Rabaglino E.** Study by microtomography of 3D porosity networks in irradiated beryllium. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2003, N200, p.p.352-357
9. **Rabaglino E.** Study of the microstructure of neutron-irradiated beryllium for the radiation of the ANFIBE code. *Fusion Engineering and Design*, 2002, N61-62, p.p.769-773
10. *Вредные вещества в химической промышленности*, М.1965, Т II, стр.401,405,406,407
11. **Scaffidi-Argentina F.** Tritium and helium release from neutron-irradiated beryllium pebbles from the EXOTIC-8 irradiation. *Fusion Engineering and Design*, 2001, N 58-59 p.p. 641-645.
12. **Rabaglino E.** Helium and tritium kinetics in irradiated beryllium pebbles. *Journal of Nuclear materials*, 2002, N307-311 p.p. 1424-1429.
13. **Kupriyanow I.B., Gorokhov V.A., Vlasov V.V.** The effect of helium generation and irradiation temperature on tritium release from neutron irradiated beryllium. *Journal of Nuclear Materials*, 2004, N 329-333, p.p. 809-813.
14. **Kolodinska E.** Tritija veidošanās un izdalīšanās no berilija mikrolodītēm: bakalaura darbs. Latvijas Universitāte Rīga: 2005, lpp. 48-49, 68

15. **Rabaglino E** Helium and Tritium in Neutron-irradiated Beryllium. *Forschungszentrum Karlsruhe in der Helmholtz-Gemeinschaft*, Dezember 2004, FZKA 6939, p. 14

16. **Kolodinska E., Ķizāne G., Tiliks J., Vītiņš A., Reinholds I.** Tritium release from fusion reactor beryllium materials, **In:** *International conference Radiation interaction with material and its use in technologies*, September 28-30, 2006, Kaunas, Lithuania, Proceedings p.142 – 144

Dokumentārā lapa

Bakalaura darbs „ Tritija izdalīšanas no eksperimenta EXOTIC-8/3-13 apstarotā berilija mikrolodītēm ” izstrādāts Cietvielu Radiācijas Ķīmijas laboratorijā, LU Ķīmiskas Fizikas Institutā.

Ar savu parakstu apliecinu, ka pētījums veikts patstāvīgi, izmantoti tikai tajā norādītie informācijas avoti un iesniegtā darba elektroniskā kopija atbilst izdrukai.

Autors: Deniss Ļisjutins

Rekomendēju darbu aizstāvēšanai

Vadītāja: profesore Dr. ķīm. Gunta Ķizāne

Recenzents: docents Dr.ķīm. A.Vītiņš

Darbs iesniegts LU Ķīmijas Fakultātē

Metodiķe:

Darbs aizstāvēts bakalaura gala pārbaudījuma komisijas sēdē

Komisijas sekretāre: