



中核四〇四有限公司国外核科技文献翻译丛书

EXOTIC: 聚变增殖反应堆 陶瓷氦增殖材料的发展

主编 胡晓丹 丁戈龙 刘文彬



原子能出版社

有限公司国外核科技文献翻译丛书

EXOTIC: 聚变增殖反应堆 陶瓷氚增殖材料的发展

作者 H. KWAST M. STIJKEL
R. MUIS R. CONRAD

主编	胡晓丹	丁戈龙	刘文彬
翻译	贾延敏	孙小玉	李鸿亚
	蒋建国		
审校	孙银峰	杨吉荣	丁戈龙
	刘文彬	蒋建国	张振兴

原子能出版社

图书在版编目(CIP)数据

EXOTIC:聚变增殖反应堆陶瓷氚增殖材料的发展/胡晓丹,

丁戈龙,刘文彬主编. —北京:原子能出版社,2010.1

ISBN 978-7-5022-4793-5

I. E… II. ①胡… ②丁… ③刘… III. 增殖堆:

氚增殖—材料—研究 IV. TL64 TL415

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 010687 号

EXOTIC:聚变增殖反应堆陶瓷氚增殖材料的发展

总 编 辑 杨树录

责任编辑 卫广刚

责任校对 冯莲凤

责任印制 丁怀兰 潘玉玲

印 刷 中国文联印刷厂

出版发行 原子能出版社(北京市海淀区阜成路 43 号 100048)

经 销 全国新华书店

开 本 850 mm×1168 mm 1/32

印 张 4.375 字 数 118 千字

版 次 2010 年 1 月第 1 版 2010 年 1 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-5022-4793-5 定 价 28.00 元

网址:<http://www.aep.com.cn>

发行电话:68452845

E-mail: atomep123@126.com

版权所有 侵权必究

中核四〇四有限公司
《国外核科技文献翻译丛书》

一、出版委员会

主 任 王俊峰

副主任 张天祥 姚守忠 胡晓丹 韩建平 李江颖 张燕春

二、编译委员会

主 编 胡晓丹 丁戈龙 刘文彬

成 员(按姓氏笔划排序)

牛爱文	付云杉	代云水	任 立	刘学刚	孙小玉
孙银峰	宋崇立	张 伟	张彩云	陆文博	武成玉
贾娅敏	梁 勇	焦荣洲	蒙金红		

三、审校组成员(按姓氏笔划排序)

王 邵	王玉荃	付云杉	代云水	任 立	刘秋生
孙志杰	孙银峰	宋崇立	张 伟	张 焰	李元洪
李嘉良	杨吉荣	陈海腾	南洁滨	胡丕显	贾瑞和
黄 勃	焦荣洲	韩秉魁	蒋建国		

四、编辑组成员(按姓氏笔划排序)

王海峰	付云杉	代云水	田 甜	刘大伟	孙志杰
余东昌	张振兴	李连顺	杨 莉	杨吉荣	陈 亮
蒋建国					

总 序

核科技是一个相对年轻的专业科技领域,其起源和发展到现在不过百年历史。我国的核科技起步晚,发展快,有着广阔的市场发展潜力。随着我国大力发展核电,完善核燃料循环系统、加快推进后处理技术发展,我国核科技事业面临的前所未有的挑战。在新形势下,加强核科技交流与引进就显得尤为重要。

中核四〇四有限公司是我国体系最完整、规模最大的核工业联合企业,核科技在这里既有着广泛的应用,又有着巨大的需求。为了更好地借鉴先进技术,推动核科技事业的发展,中核四〇四有限公司核信息中心组织专业人员翻译了这套《国外核科技文献翻译丛书》(以下简称《丛书》)。这是一项重大的科技工程,我很赞成,也很高兴看到《丛书》的出版发行。

《丛书》致力于推介核工业的最新技术,翻译了大量美、英、俄等核科技发展和应用强国的专业文献,涉及专业广,有着很强的技术性和指导性;同时介绍了国际原子能机构发布的行业标准、政策等。《丛书》的出版对我国核工业科技工作者开阔眼界,探索新技术、新领域提供了有益的参考。

科学技术是第一生产力,科技的发展离不开交流与借鉴,相信这套《丛书》的出版必将为我国核科技事业的发展提供有力的支撑。在此,我向《丛书》的翻译者表示感谢,并向广大科技工作者推荐这套《丛书》。

潘自強

目 录

1	概述	(2)
2	引言	(4)
2.1	背景	(4)
2.2	陶瓷中氟提取(EXOTIC)计划	(5)
2.3	目标	(5)
3	材料	(6)
3.1	制备	(6)
3.2	材料特性	(10)
4	实验	(23)
4.1	辐照	(23)
4.2	辐照后检验	(28)
5	分析方法	(35)
5.1	原位氟存留时间、扩散系数和解吸系数	(37)
5.2	总量测量法求氟存留时间	(41)
5.3	等温氟释放	(42)
5.4	活化能	(43)
6	结果与讨论	(45)
6.1	LiAlO_2	(46)
6.2	Li_2ZrO_3	(62)

6.3	Li_4SiO_4	(77)
6.4	$\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$	(88)
6.5	Li_8ZrO_6	(96)
6.6	Li_2O	(107)
6.7	Li_2SiO_3	(112)
6.8	石墨样品架中残留的氟	(117)
7	结论	(120)
	致谢	(123)
	参考文献	(125)

摘要:介绍了总共包括 48 个辐照盒的 6 批陶瓷氚提取实验的结果,对候选的氚增殖材料 LiAlO_2 、 Li_2ZrO_3 、 Li_4SiO_4 、 $\text{Li}_5\text{Zr}_2\text{O}_7$ 、 Li_8ZrO_6 、 Li_2O 和 Li_2SiO_3 的样品在不同温度和锂的最大燃耗为 3% 的情况下进行了辐照,从辐照期间的温度瞬变中测定了氚在不同增殖材料中的存留时间。辐照后,测定了不同材料的小样品的含氚量,并由反应堆外氚释放实验,测定了其活化能。这些工作都是在欧洲聚变增殖区技术计划的框架下,在荷兰能源研究中心完成的。

关键词:热核反应堆;增殖区;增殖技术;陶瓷;铝酸锂;氧化锂;硅酸锂;锆酸锂;辐照盒;材料试验;辐照后检验;气体分析;氚回收;欧盟;协调研究计划;高通量反应堆

1 概 述

本文概述了 6 批称之为“EXOTIC”的实验结果。“EXOTIC”是陶瓷中氚提取(Extraction of Tritium In Ceramics)的首字母缩略词,是指在荷兰佩滕(Petten)高通量反应堆中,用氚释放原位测量进行的不同锂陶瓷的中子辐照实验。每个 EXOTIC 实验包括装有样品材料的 4 个上部 and 下部辐照盒。事实上,介绍了 48 次单独实验的结果。连续吹洗(开口的)的辐照盒数目在 EXOTIC 实验 1、实验 2 和实验 3 中分别是 4、5 和 6。而在 EXOTIC 实验 4、实验 5 和实验 6 中,对所有 8 个辐照盒进行了吹洗。标准吹洗气体是 $\text{He} + 0.1\% \text{H}_2$ 。每个辐照盒的温度用 6 个热电偶来测量。吹洗的辐照盒中释放的氚用电离室来测量。共验证了以下 7 种不同的陶瓷增殖材料:

LiAlO_2 (9), Li_2ZrO_3 (11), Li_4SiO_4 (2), $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ (3), Li_8ZrO_5 (3), Li_2O (7), Li_2SiO_3 (13)。

括号中的数字指含有特定材料的辐照盒的编号。除了材料本身以外,主要试验参数是:温度、密度、粒度、 ^6Li 丰度、吹洗气体成分和 Li 燃耗。在辐照过程中,进行了许多温度瞬变。通过测定瞬变过程中的氚释放曲线,测定了氚存留时间。存留时间是氚释放速率的量子度。通过进行不同温度下的瞬变,获得了不同增殖材料的氚存留时间与温度之间的关系。

辐照后的检验内容主要包括对小样品在不同加热速率下的氚释放的测量和氚总量的测定。从后一测量中可以推导出氚存留时间,这是辐照结束时的存留时间,与原位得到的存留时间进行比较后,观察到,原位氚存留时间与从总量测量得到的存留时间基本一致。除温度外,氚存留时间也取决于增殖材料的微观结构,特别取决于材料的粒度和密度。因此,为了对各种增殖材料进行氚存留时间方面的

比较,还要考虑这些材料的微观结构。

尽管本文已经单独介绍了不同增殖材料的试验结果,但是,可以指出的是,测试的 Li_2ZrO_3 芯块中的氚存留时间比 Li_4SiO_4 球的氚存留时间短, LiAlO_2 芯块中的氚存留时间最长。

对于 EXOTIC 实验 5 和实验 6 中的 LiAlO_2 芯块来说,达到一天的氚存留时间,其平均体积温度范围约为 $400\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$;对于 Li_4SiO_4 球来说,达到一天的存留时间,温度范围大约为 $315\sim 350\text{ }^\circ\text{C}$;对于 Li_2ZrO_3 来说,达到一天的存留时间,其温度范围大约为 $250\text{ }^\circ\text{C}$ (芯块) $\sim 325\text{ }^\circ\text{C}$ (球)。

反应堆外氚释放实验的结果显示:一些材料在氚释放过程中只出现一个峰值;而其他材料却出现多个峰值,不同的释放峰表示存在不同的释放机制。可以从不同加热速率释放峰值对应的温度变化计算出活化能。

2 引 言

2.1 背景

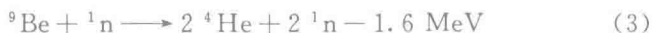
目前考虑的未来热核聚变反应堆将基于氘-氚之间的核反应：



氚在自然界中很充足，比如说海水中。但是，天然氚的含量是很低的，因此必须人工制氚。它可以根据中子辐照 ^6Li 来获得：



聚变反应(1)产生的中子可以用于反应堆本身中生产氚，此过程将发生在用第一壁限制在等离子体侧的增殖区(固态或液态)中。为了使聚变反应堆运行的经济性好，反应堆应产生尽可能多的氚，至少要能满足自身的燃料消耗(氚自足)，这一点很重要。因此，增殖区将不仅含氚增殖材料，而且含有像 Be 这样的中子倍增剂，Be 发生 $(n, 2n)$ 反应：



这就使得氚生产(2)中的中子数显著增加；然而，还必须使中子和氚的损失保持最低。氚的损失主要是由于增殖材料和增殖区结构的吸收造成的；另外，出于安全考虑保持氚的低损失也是很重要的。这种情况下，在反应堆运行中生产足量的氚和在低浓度下提取氚以限制增殖区中的氚总量是必要的。

D-T 反应中产生的 14 MeV 中子能量几乎完全转化为增殖材料和增殖区的热量。这些热量可以通过增殖区中的冷却回路来除去。

聚变反应堆增殖区的主要功能是：燃料处理过程中氚的生产和转移；能量生产过程中热量的生成和移除。这意味着为了设计增殖区，必须为中子物理学、氚生产和提取、除热找到最佳条件；因此，固

体增殖材料必须具有机械稳定性、热稳定性好,且与反应堆结构材料要匹配,并能达到较高的燃耗。

2.2 陶瓷中氚提取(EXOTIC)计划

作为英国斯普林菲尔德(Springfields)的NRL、比利时莫尔(Mol)的SCK/CEN和荷兰佩滕的ECN这些实验室与荷兰佩滕的JRC-IAM紧密合作的联合项目的一部分,陶瓷氚提取实验计划在欧洲聚变增殖区技术框架内于1983年开始。1990年,NRL和SCK/CEN停止了对项目的参与,而陶瓷中氚提取计划在卡尔斯鲁厄(Karlsruhe)的FZK、卡萨西亚(Casaccia)的ENEA与萨克莱的CEA的合作下仍继续进行。

这个计划大体上基于欧盟的固体增殖区设计及与DEMO聚变反应堆增殖区相关的研发,包括由参与者提供各种陶瓷增殖材料进行辐照以研究作为氚增殖材料的性能。在辐照过程中,生成的氚通过用He—H₂混合气体(He+0.1% H₂)不断吹洗而被除去。除其他数据外,增殖材料的氚释放和温度都是原位测量。辐照后,对这些材料进行辐照后检验,包括目视检查、氚总量测量、氚释放试验和中子计量。

本文将介绍EXOTIC实验1到实验6的最终结果。每个EXOTIC实验包含有8个辐照盒,也就是说这篇报告给出了48个独立实验的结果,这些实验的某些结果已在早些时期公开发表^[2-17]。

同时,1994—1995年继续进行EXOTIC实验7,而EXOTIC实验8的准备工作于1996年开始。

2.3 目标

EXOTIC计划的主要目标是开发含锂陶瓷制备的生产路线,在氚的原位释放和机械稳定性方面(特别是在高锂燃耗下)优化其性能和微观结构。它也旨在研究氚释放特性(原位和辐照后退火)、释放机制的影响因素,以及促进开发氚释放模型。

3 材 料

对用作固体增殖区的氚增殖材料的锂基氧化性陶瓷的主要要求是：

- 氚增殖率高；
- 热稳定性和机械稳定性好；
- 氚总量低；
- 气体渗透率高；
- 锂密度高；
- 易于制造成芯块和球；
- 热传导率高；
- 熔点高；
- 辐照后活度低。

候选氚增殖材料有 LiAlO_2 、 Li_2ZrO_3 、 Li_4SiO_4 、 $\text{Li}_5\text{Zr}_2\text{O}_7$ 、 Li_8ZrO_6 、 Li_2O 、 Li_2SiO_3 和 Li_2TiO_3 。表 1 给出了这些材料的一些性质。从表 1 中可以看出， Li_2O 的锂密度最高， LiAlO_2 的锂密度最低。但是，在一定程度上，锂密度低可以通过增加作为增殖区中子倍增剂的 Be 量来补偿。除了 Li_2TiO_3 以外，上面提到的所有材料在 EXOTIC 实验中都被辐照过。不同合作者将制备好的样品运到佩滕进行辐照。

3.1 制备

在最初的 6 个 EXOTIC 实验的 48 个辐照盒中，只有一部分含有相同材料，但在不同温度下进行了辐照。铝酸锂、锆酸锂和硅酸锂的主要差异是：制备路线将导致不同的微观结构、密度、 ^6Li 含量和样品尺寸的差异，参考文献[1-7, 18-34]中给出了不同的制备路线。一般来说，NRL-Springfields 制备的样品在石墨模具中热压而成，而

其他样品都是冷压并烧结而成的。Suiter^[35]汇编了许多增殖材料的制备路线和材料性质。

表 1 固体增殖材料及其性质

材料	锂的密度/ (g/cm ³)	材料的密度/ (g/cm ³)	熔点/℃	400 ℃时的 比热/ (J/gK)	400 ℃时的 热导率/ (W/mK)	400 ℃时的 线膨胀(与 25 ℃时相比)
Li ₂ O	0.93	2.01	1 432	2.5	6.0	1.0
Li ₈ ZrO ₆	0.69	3.01	1 295	1.5	1.5	0.7
Li ₄ SiO ₄	0.54	2.39	1 255 ¹⁾	1.9	2.5	0.9
Li ₆ ZrO ₇	0.44	3.55	1 270	—	1.4	0.5
Li ₂ TiO ₃	0.43	3.43	1 535	1.3	1.7	0.6
Li ₂ SiO ₃	0.39	2.53	1 201	1.6	2.4	0.6
Li ₂ ZrO ₃	0.38	4.15	1 600	1.0	1.4	0.4
LiAlO ₂	0.27	2.55	1 610	1.3	2.6	0.4

1) 分解。

尽管 Li₂ZrO₃ 的锂密度比 Li₆Zr₂O₇ 和 Li₈ZrO₆ 的锂密度低,但是,将重点放在了 Li₂ZrO₃ 上。由于缺少高 Li₂O—锆酸盐的物理和化学性质方面的数据,重新研究了 Li₂O-ZrO₂ 体系的相图^[7,36]。这项研究表明单斜晶的 Li₂ZrO₃、单斜晶的 Li₆Zr₂O₇ 和六角形的 Li₈ZrO₆ 三种稳定相存在。

以前 Li₆Zr₂O₇ 被误认为 Li₄ZrO₄^[37-38],直到最近才被更正。但是,Martel、Roth^[39]、Kennedy 等人^[4] 较早就发现了 Li₆Zr₂O₇ 的存在,最近也被 SKokan^[40] 证实。

EXOTIC 实验 4 中的 Li₆Zr₂O₇ 和 Li₈ZrO₆ 样品由 NRL-Spingfields 制备^[4],EXOTIC 实验 5 中的 Li₆Zr₂O₇ 样品由 NRL 制备^[6],而 Li₈ZrO₆ 样品由佩滕的 ECN 提供^[7]。当 1990 年 NRL-Spingfields

停止参与该计划后,ECN 利用 Li_2O (CERAC L-1143) 和 ZrO_2 制备了 EXOTIC 实验 6 中的 $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ 和 Li_8ZrO_6 样品。由于锆酸锂的粒度主要取决于 ZrO_2 的粒度,因此专门制备了 ZrO_2 。它们的制备路线如下所述^[41-42]:

3.1.1 ZrO_2

ZrO_2 是由 100 g ZrOCl_2 溶解在 3 L 水中形成溶液制得,或由 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ 溶解在热硝酸中制得。沉淀反应在室温下以 5 mL/min 的速率滴加 5% 的 NH_4OH 溶液并不断搅拌直到 pH 值达到 8.5~9.0 为止。对沉淀物的处理如下:

- 过滤并用水洗涤;
- 用丙酮洗涤并过滤;
- 用甲苯洗涤并过滤;
- 用丙酮洗涤并过滤。

这个程序可以使粒子得到很好的分离。在 480 °C 下,在金坩锅中,在空气中干燥沉淀物 30 h;然后以 60 K/h 的升温速率加热,在 950 °C 下,将金坩锅中的沉淀物在流动的 O_2 气氛中煅烧 15 h,其中 O_2 是通过块状 KOH 纯化除去 CO_2 而制得。

3.1.2 $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$

$\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ 样品是通过将物质的量比为 3 : 2 的混合物通过三步法加热到 800 °C 制得,在用干燥的 N_2 吹洗的手套箱中操作 Li_2O 和 ZrO_2 ,使其水分含量小于 15×10^{-6} ,用振动研磨机进行混合。剧烈研磨之后,这些材料被筛分($<150 \mu\text{m}$),在流动的纯净 O_2 中,将混合物放在金坩锅中通过 3 个温度梯度:550、700、800 °C 进行煅烧,升温速率是 100 K/h,每个温度梯度之间间隔 8 h。在达到 800 °C 的最终温度之前,再一次剧烈地研磨这些材料,10 h 之后,在 800 °C 下完成固态反应:



在 $\text{Li}_2\text{O}/\text{ZrO}_2$ 混合物向 $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ 转化过程中,在 3 个温度下形成的相分别是^[36]:

——550 °C : Li_8ZrO_6 和 ZrO_2 ;

——700 °C : Li_8ZrO_6 ,单斜晶的 Li_2ZrO_3 和单斜晶的 $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$;

——800 °C : $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ 。

在 650 °C 以下,主要的相是: Li_8ZrO_6 , ZrO_2 和四方晶的 Li_2ZrO_3 。在 750 °C 时仍存在痕量的 Li_8ZrO_6 ,这与 Scholder 等人^[38] 的观测结果是一致的。这些固态反应需要一定的时间来完成,由于它的导热性差,应缓慢加热;而为了避免晶粒生长,反应温度必须尽可能低。基于这些考虑,进行中间研磨是必要的。这个程序与参考文献[4, 37-38, 40]介绍的大不相同,大部分参考文献建议,为了避免 Li_8ZrO_6 的生成,须在预热炉中迅速加热。以 Li_4ZrO_4 为基础而不是以 $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ 为基础的化学计量,混合物开始很可能生成 Li_4ZrO_4 。为制备 $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ 必须除去 Li_4ZrO_4 中所含的过剩锂,否则将会有相当多的 Li_8ZrO_6 存在。从现有的知识可以得出结论:这里介绍的程序是制备纯的细粒 $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ 的最好方法。但是,正如 Wijers 等人^[36] 所得出的结论,如果用 Li_2CO_3 代替 Li_2O ,它们之间的转化将会以一种完全不同的方式进行。在这种情况下, Li_2ZrO_3 是所有化合物中最先形成的相。

3.1.3 Li_8ZrO_6

Li_8ZrO_6 是在 750 °C 下通过下列反应制备的:



在 600 °C 以下, Li_2O 和 ZrO_2 仍然存在;在 750 °C 时反应完成。这些材料在振动研磨机中混合和研磨,在流动的 O_2 中在金坩埚中煅烧,其中 O_2 是通过块状 KOH 纯化除去 CO_2 而制得。以 200 K/h 的升温速率加热管式炉到 750 °C ,并保温 10 h 。冷却后将 Li_8ZrO_6 磨细并筛分($<150 \mu\text{m}$)。 Li_8ZrO_6 芯块和 $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ 芯块的制备方法一样,是在用干燥 N_2 吹洗的手套箱中制得。