

МИГРАЦИЯ ТРИТИЯ В КОНСТРУКЦИОННЫХ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛАХ ТЯР. ОБЗОР И АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

И. Л. Тажипбаева, Е. А. Кенжин, Т. В. Кульсартов, И. Н. Бекман

ИАЭ НЯЦ РК, г. Курчатов, Казахстан МГУ им. Ломоносова, г. Москва, Россия

Для обоснования использования перспективных конструкционных материалов в ядерных и термоядерных установках обязательным условием является их испытание в условиях комплексного воздействия факторов эксплуатации. Наибольший интерес для прогнозирования поведения конструкционных материалов ТЯР представляют исследования взаимодействия изотопов водорода с металлами в процессе нейтронного облучения. Нейтронное излучение вызывает смещение атомов в кристаллической решетке и ядерные реакции трансмутации, которые изменяют состав материалов.

Мотивацией исследований является установление корреляции и синергетических эффектов между воздействием реакторов деления и синтеза на материалы; определение философии и методики реакторных экспериментов (методы, аппаратура, дизайн облучательных устройств) для будущих разработок и испытаний материалов и технологий ядерного синтеза.

В качестве примера в работе приводится обзор и анализ результатов по взаимодействию трития (дейтерия) с некоторыми основными материалами, которые планируются использовать в реакторе ИТЭР и других реакторах термоядерного синтеза, в частности, с бериллием как перспективным материалом защиты первой стенки ИТЭР и керамикой на основе метатитана лития для твердотельного blankets ТЯР.

1. Введение

Создание экономичного и безопасного термоядерного реактора требует разработки специальных конструкционных материалов для первой стенки и blankets, для компонент, работающих в условиях высоких тепловых потоков, для сверхпроводящих магнитов, систем нагрева плазмы, драйверов для инерционного синтеза и пр.

Основная задача исследований в этом направлении – это подбор и испытание материалов и их соединений, имеющих максимальное сопротивление к нейтронным повреждениям, совместимых с теплоносителями и удовлетворяющих требованиями по радиационной безопасности.

Специфическими требованиями к материалам первой стенки и blankets являются:

1) Материалы первой стенки и бланкета должны работать в течение нескольких десятков лет в условиях высокой температуры и нейтронного облучения с полным флюенсом 14,1 МэВ-ных нейтронов до 15 МВт лет/м².

2) Сплавы и композитные материалы не должны содержать элементов, которые под действием нейтронов превращаются в долгоживущие радиоактивные изотопы.

3) Материалы должны быть химически совместимы с теплоносителем и материалами, производящими тритий, такими как литий.

В настоящий момент в реакторе ИТЭР планируется применить следующие основные материалы: стали SS 316L(N)-IG, SS 304 – материал вакуумной камеры, материал первой стенки – Be-CuCrZr, сплав-SS, материал диверторных тайлов – W. Кроме того, кандидатными материалами облицовки первой стенки и дивертора могут быть (Mo, -Re, W-Ta, W-V, CFC, SiC). Для реактора ДЕМО (высокие дозы облучения) рассматриваются:

– низкоактивированные стали (F82H, EUROFER, ODS, ODS RAF), ванадиевые сплавы (V-Cr, V-Ti, V-Cr-Ti), керамика на основе лития для твердого бланкета (Li₂TiO₃, Li₂SiO₄ и др),

– эвтектика на основе лития для эвтектического бланкета (LiPb).

В процессе эксплуатации ядерно-энергетических установок под воздействием интенсивного излучения изменяются структура и физико-механические свойства конструкционных материалов, что приводит к изменению их рабочих характеристик. Поэтому для обоснования использования перспективных конструкционных материалов в ядерных и термоядерных установках обязательным условием является их испытание в условиях комплексного воздействия факторов эксплуатации.

Увеличение скорости поверхностной диссоциации водорода, скорости объемной диффузии в металлах и сплавах, обусловленные эффектами облучения, могут обострить проблему контроля миграции трития в первой стенке и защитных оболочках камер термоядерного реактора. Наибольший интерес для прогнозирования поведения конструкционных материалов ядерно-энергетических установок представляют исследования взаимодействия изотопов водорода с металлами в процессе нейтронного облучения. Нейтронное излучение вызывает смещение атомов в кристаллической решетке и ядерные реакции трансмутации, которые изменяют состав материалов. В последнем типе повреждений основную роль играют реакции (n, α), которые приводят к появлению микропузырьков гелия и, как следствие, вызывают радиационное набухание материала, его охрупчивание и потерю прочности. В условиях, в которых находится первая стенка термоядерного реактора, гелий образуется в больших количествах во всех материалах. Обзор литературных данных свидетельствует о недостаточном количестве внутриканальных экспериментов по одновременному насыщению изотопами водорода в процессе облучения и экспериментов по длительной наработке трития в реакторах деления. Тем не менее, анализ результатов позволяет сделать следующие выводы:

– Свеллинг при малой скорости набора дозы больше, чем при быстрой – эффект скорости набора дозы очень существенен для ферритно-мартенситной стали.

– Нет научного обоснования экспериментов по ионному облучению предварительно облученных на реакторе материалов.

– Влияние нейтронного облучения на удержание трития в материалах более существенно, чем ионного (объемный эффект).

– Экспериментально установлено, что при облучении важнейшим фактором является не доза, а интенсивность облучения (скорость набора дозы). Именно этот фактор играет значительную роль в накоплении трития в материалах.

– Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о синергетическом характере процесса массопереноса и накопления водорода при одновременном воздействии нескольких факторов, например, температуры и облучения. Эффект последовательного воздействия не приводит к аддитивным результатам.

Цель исследований – создание базы данных по параметрам взаимодействия трития (дейтерия) с материалами ТЯР в условиях, приближенных к реальным условиям эксплуатации (потоки плазмы, нейтронного, гамма- и ионного излучения, тепла).

Мотивация исследований:

– Установить корреляцию и синергетические эффекты между воздействием реакторов деления и синтеза на материалы.

– Определить философию и методику облучательных экспериментов (методы, аппаратуру, дизайн облучательных устройств) для будущих разработок и испытаний материалов и технологий ядерного синтеза.

Рассмотрим в качестве примера обзор и анализ результатов по взаимодействию трития (дейтерия) с некоторыми основными материалами, которые планируется использовать в реакторе ИТЭР и других реакторах термоядерного синтеза, в частности, бериллий как перспективный материал защиты первой стенки ИТЭР и керамику на основе метатитана лития для твердотельного blankets ТЯР.

1. Взаимодействие изотопов водорода с бериллием

1.1. Постановка задачи и общие проблемы

Задача исследований – изучение накопления трития в бериллии за счет взаимодействия с плазмой и за счет ядерных реакций, определение диффузионных параметров трития в различных сортах бериллия.

При облучении бериллия в реакторе происходит образование гелия и трития по реакциям $(n, 2n)$, (n, α) и (γ, n) . Отрицательную роль в изменении характеристик бериллия при его облучении вносит накопление в нем ${}^6\text{Li}$ и ${}^3\text{He}$, которые имеют высокое сечение поглощения нейтронов. Большую роль среди них играет ${}^6\text{Li}$, поскольку ${}^3\text{He}$ появляется после распада сравнительно долгоживущего трития.

Бериллий будет использоваться в качестве материала, обращенного к плазме, в первой стенке и порт лимитере ИТЭР. Исходные марки бериллия

S-65C (США, Brush Wellman) и ДШГ-200 (РФ, Институт Бочвара) были выбраны в качестве материала защитной оболочки первой стенки ИТЭР в результате работ по автоматизации проектирования ИТЭР. Недавно в Российской Федерации в качестве материала защиты был предложен бериллий марки TGP-56FW (измененный аналог ДШГ с усовершенствованными свойствами). Основным преимуществом марки TGP-56FW по сравнению с маркой ДШГ-200 является более высокий уровень прочности и пластичности и постоянство физико-технических свойств в поперечном и продольном направлениях относительно осей прессования.

Существует несколько проблем использования Ве в качестве материала, контактирующего с плазмой:

- разброс в экспериментальных данных по удержанию, растворимости, параметрам диффузии изотопов водорода;
- перепыление и захват дефектами;
- высокая токсичность и содержание трансурановых элементов;
- наработка гелия и трития по реакциям $(n, 2n)$, (n, α) и (γ, n) вследствие присутствия продукта трансмутации ${}^6\text{Li}$;
- детритизация (900 °С);
- переработка и повторное использование.

Остановимся на проблеме разброса экспериментальных данных.

2.2. Экспериментальные данные и анализ

Впервые проблему сильного разброса экспериментальных данных по определению параметров диффузии изотопов водорода в различных сортах бериллия поднял R. Causey на международном семинаре в Лиссабоне [1]. Результаты экспериментов у различных авторов сильно зависят от сорта бериллия, методики и условий проведения экспериментов. Например, Jones and Gibson [2] в своих экспериментах нагревали бериллий в среде трития, затем перемещали образцы в другую комнату для проведения термодесорбционных исследований. Наблюдаемое ими выделение было нетипичным для диффузионного процесса. E. Abramov et al. [3] определял диффузионную подвижность дейтерия методом проницаемости и использовал многослойное приближение для расчета проницаемости с учетом наличия оксидной пленки на поверхности. Тот же метод проницаемости был применен в наших экспериментах для исследования проникновения дейтерия через бериллий марки ТВ-56 [4]. В результате экспериментов по проницаемости были измерены эффективные коэффициенты проницаемости и диффузии в многослойной системе (Ве-ВеО). Коэффициенты диффузии дейтерия в бериллии были рассчитаны по методу, предложенному Янгом и др. [8] в соответствии с формулой (1):

$$D_{\text{эфф}} = \frac{1}{\frac{1}{D_{\text{Ме}}} + \left(\frac{\delta}{l}\right)^2 \frac{1}{D_{\text{оксид}}}}, \quad (1)$$

где $D_{\text{эфф}}$ – эффективный коэффициент диффузии дейтерия в многослойной системе; $D_{\text{Ме}}$ – коэффициент диффузии дейтерия в бериллии; $D_{\text{оксид}}$ – коэф-

коэффициент диффузии в оксиде бериллия; l – толщина металла; δ – толщина оксидного слоя. Используя данные для коэффициента диффузии водорода в монокристалле Ве (пересчитанные для дейтерия), оценочную толщину слоя ВеО, равную 5 нм, по формуле (1) были рассчитаны коэффициенты диффузии дейтерия в бериллии. В нашем случае чистота используемого бериллия была 98 %, в отличие от бериллия, используемого Э. Абрамовым – 99 %, а различие в коэффициентах диффузии – два порядка. Может ли чистота бериллия повлиять на параметры диффузии дейтерия (третия) в бериллии на два порядка величины? В тоже время полученные нами результаты близки к результатам Джонсона и Гибсона [2], особенно по энергии активации диффузии трития в бериллии (рис. 1). Сильный разброс в экспериментальных данных требует дальнейших исследований.

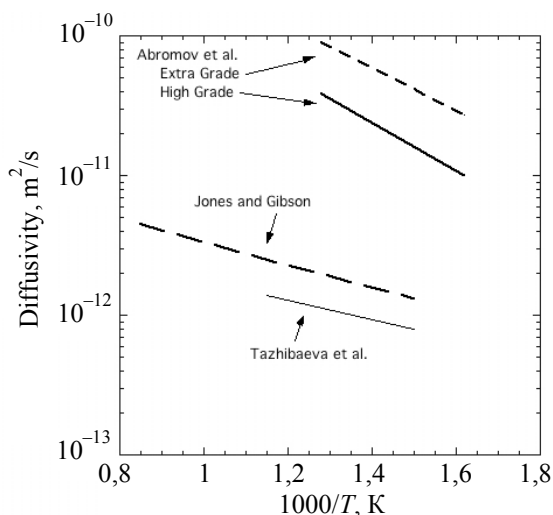


Рис. 1. Коэффициенты диффузии изотопов водорода в бериллии [1]

Исследования влияния реакторного облучения на параметры взаимодействия водорода и дейтерия с бериллием ТВ-56 представлено в наших ранних работах [5–7]. Облучение проводили в среде водорода и дейтерия на реакторах ИВГ.1М и РА при различных потоках нейтронов, спектрах нейтронов, скорости набора доз, но при одинаковых температурах и давлении газа.

– Обнаружен эффект совместного воздействия водорода, температуры и реакторного облучения, состоящий в значительном увеличении содержания водорода в образцах, что подтверждено ТДС измерениями.

– Облучение малыми дозами способствует захвату трития (дейтерия) в вакансии, выделение водорода из этих вакансий начинается при температуре 1000 К. При больших дозах облучения преобладает низкотемпературная десорбция (620–820 К).

– Облученный ВеО имеет значительно больший коэффициент диффузии трития, чем необлученный ВеО.

– Температура облучения и плотность бериллия (эффективная площадь поверхности) являются важными факторами, ответственными за удержание и выделение трития и гелия. В реакторных условиях эффективная площадь увеличивается за счет образования пустот. Чем выше температура облучения и пористость бериллия, тем меньше трития и гелия удерживается в Ве.

– Не замечено существенной разницы в коэффициентах диффузии изотопов водорода в Ве при облучении малыми флюенсами и в контрольных образцах (при аналогичных условиях эксперимента)

– Показано, что за удержание и газовыделение отвечает сравнительно тонкий поверхностный слой бериллиевых образцов. Впервые показано, что реакторное облучение низкими флюенсами при одновременном воздействии водорода и высокой температуры может привести к растрескиванию поверхности бериллия, что приводит к увеличению удержания водорода.

– Предположено образование в процессе реакторного облучения в молекулярном водороде гидридов и гидроксида бериллия в поверхностном слое образцов.

Были сделаны выводы (применимые только к монокристаллу), что оксид не оказывает воздействия и что коэффициент диффузии и растворимость дейтерия в бериллии намного ниже, чем общепринятые, такие, как данные [3] или [9]. Все работы с поликристаллическим бериллием, например работы [8, 10], показывают, однако, важность влияния оксида, при учете которого эффективные коэффициенты диффузии трития в бериллии довольно высоки и составляют $10^{-12} \dots 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$ при 700–900 К. Данные тех же авторов по монокристаллу Ве показывают, что обе точки зрения могут быть правильными: эффективная растворимость трития в бериллии может быть больше, чем общепринятые значения, а эффективный коэффициент диффузии в монокристалле намного меньше, чем значение, определенное Э. Абрамовым [3]. При меньшем коэффициенте диффузии в монокристалле бериллия эффект поверхностного оксида, как барьера проницаемости, должен быть менее важным. Также очевидно, что облученный ВеО имеет значительно больший коэффициент диффузии водорода, чем необлученный ВеО. Объяснением явного несоответствия между поведением монокристалла и поликристаллического бериллия могут быть короткие пути диффузии по границам зерен.

В работе [11] наблюдался необычайно широкий интервал значений коэффициентов диффузии при изучении синтезированного ВеО (монокристалл) и порошков, с энергиями активации от 0,7 эВ до 2,3 эВ. Значение для синтезированного ВеО, $7 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ (–2,1 эВ/кТ), обычно используется для ВеО на поверхности бериллия. Это приблизительно в 10^4 раз больше, чем в более ранней работе [12] по порошкам ВеО.

Эксперименты по удержанию трития [13] в облученном бериллии показали, что температура облучения и плотность бериллия являются важными факторами, ответственными за удержание и выделение трития и гелия. Можно ожидать, что, чем выше температура облучения и пористость бериллия, тем меньше трития и гелия удерживается в Ве.

В работе [14] показано, что дегазация из тайлов реактора JET определялась рекомбинацией с сильным влиянием оксида. Они обнаружили, что значения коэффициентов рекомбинации отличаются на 8 порядков и равны $10^{-27} \dots 10^{-35} \text{ м}^4/\text{с}$. Будет или не будет рекомбинация определять дегазацию трития из реактора синтеза, может сильно зависеть от состава поверхности, концентрации трития и температуры. Другим важным фактором является эффективная площадь поверхности, определяемая пористостью бериллия. Все это будет определять эффективную толщину слоя бериллия. В условиях ТЯР эта эффективная толщина будет изменяться по мере эрозии поверхности при взаимодействии с плазмой.

При температурах $< 800 \text{ К}$, облученный бериллий может удерживать 0,1 ат. % трития или несколько больше, в зависимости от его структуры и содержания BeO . Это может вызвать серьезные проблемы при повышении температуры бериллия, контактирующего с плазмой, выше 900 К . Обзор экспериментальных результатов по взаимодействию водорода с облученным и необлученным бериллием приведены в работах Р. Андерла, Г. Лонхерста, А. Писарева [15, 16]. Как правило, расчеты захвата изотопов водорода, вызванного нейтронами, проводятся с использованием программ DIFFUSE и TMAP4. Помимо этого, для анализа влияния на захват и высвобождение трития таких параметров как температура, плотность ловушек, энергия высвобождения водорода и т. д., используется приближенное решение простой модели Мак Набба-Фостера.

Большинство данных по дегазации изотопов водорода из бериллия получено на предварительно облученных образцах. Эти данные не могут быть применены для предсказания поведения бериллия для температур, представляющих интерес для конструкции. Для целей моделирования также необходимо лучшее описание распределения пористости и примесей BeO , а также распределения пустот для облученного бериллия. Казалось бы, желательное снижение примесей BeO и размера зерен для улучшения механических свойств необлученного бериллия, но очень мало известно о последствиях такого снижения для взаимодействия с изотопами водорода, свеллинга, вызванного гелием, и механических свойств облученного бериллия. Повышение пористости при изготовлении улучшает выделение трития и может понизить скорость свеллинга, но при этом возникают проблемы совместимости (например, взаимодействие Be с водяным паром), поэтому такой способ может оказаться неприменим.

Использование предварительно облученных образцов бериллия имеет ряд недостатков, связанных с тем, что облучение бериллия, используемого в экспериментах, проводилось при низких температурах, нехарактерных для реактора синтеза и, как правило, при низких интенсивностях потока. Исключение составляет относительно недавняя работа И. Куприянова, В. Чакина и др. [17]. В этой статье приводятся результаты исследований кинетики выхода трития из облученных в реакторе СМ до высоких флюенсов ($0,9 \cdot 10^{22} \text{ н}/\text{см}^2$) образцов бериллия ТВ-56 и ТШГ-56 при температурах $70\text{--}100$ и $650\text{--}700 \text{ }^\circ\text{C}$. Анализ кинетики выхода осуществлялся масс-спектрометром в процессе ступенчатых изотермических отжигов от $250 \text{ }^\circ\text{C}$ до температуры плавления бе-

риллия. На основании полученных данных были рассчитаны коэффициенты диффузии трития в бериллии, которые представлены на рис. 2.

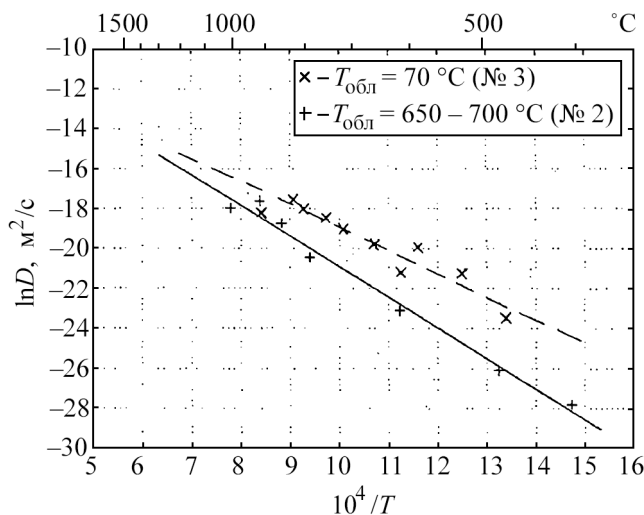


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента диффузии трития в бериллии [17]: образец 2 – Бериллий марки ТШГ-56, флюенс $(0,37-0,59) \cdot 10^{22}$ н/см²; образец 3 – Бериллий марки ТВ-56, флюенс $0,9 \cdot 10^{22}$ н/см²

Результаты показывают, что при $T < 900^\circ\text{C}$ диффузионная подвижность трития в образцах бериллия марки ТШГ-56, облучавшихся при более высокой температуре (650–700 °C), ниже, чем в образцах ТВ-56 после низкотемпературного облучения (70–100 °C). Эти результаты согласуются с представленными ранее в работе [13]. Но, на наш взгляд, существенным фактом является также способ изготовления бериллия и содержание оксида ВеО (ТВ-56, горячепрессованный, выдавленный, содержание ВеО – 1,48 %; ТШГ-56, штампованный горячепрессованный с содержанием ВеО – 0,95 %). Образцы с большим содержанием ВеО больше удерживают изотопы водорода.

На рис. 3 представлена температурная зависимость коэффициентов диффузии изотопов водорода в различных сортах бериллия при различных условиях эксперимента.

В наших последних исследованиях использовались образцы бериллия марки ДВ-56 диаметром 9 мм и различной толщины (1 и 2 мм), механически вырезанные из фрагмента бериллий-сурьмяного источника нейтронов реактора БН-350, изготовленного на Ульяновском машиностроительном заводе из спеченного дистиллированного бериллия марки ДВ-56 и облученного на реакторе БН-350 в течение 300 суток до флюенса по быстрым нейтронам порядка $5 \cdot 10^{21}$ н/см². Исследуемые образцы нагревались до температуры 1250 °C с регистрацией выделяющихся газов с массовыми числами 2 (H₂); 3 (3He); 4 (4He и HT); 6 (T₂); 18 (H₂O); 20 (HTO) и 22 (T₂O). Интегральные количества наработанного гелия и трития, выделенные из бериллия реактора БН-350, со-

ставили соответственно 600 ppm и 15 ppm. Похожие результаты получены в работе [18], в которой описывается процесс газовой выделению гелия и трития из бериллия с наработанным значением газа: 480 ppm ^4He и приблизительно 12 ppm ^3H на конец облучения. Согласно результатам этих экспериментов выделение гелия и трития из образцов происходит также в двух температурных областях. Наиболее интенсивное выделение наблюдалось при резком высвобождении газа из пузырьков при температуре около 1227 °С, которое связано с очевидным формированием пористости рядом с поверхностью при температурах, близких к температуре плавления. В наших экспериментах показано, что в области низких температур основное выделение в спектре газовой выделению (более 90 % процентов) составляет водород, а в области высоких температур основное выделение (80 %) составляет гелий. Тритий выделяется как в виде молекулы T_2 (~ 25 %), так и в виде молекулы HT (~ 60 %).

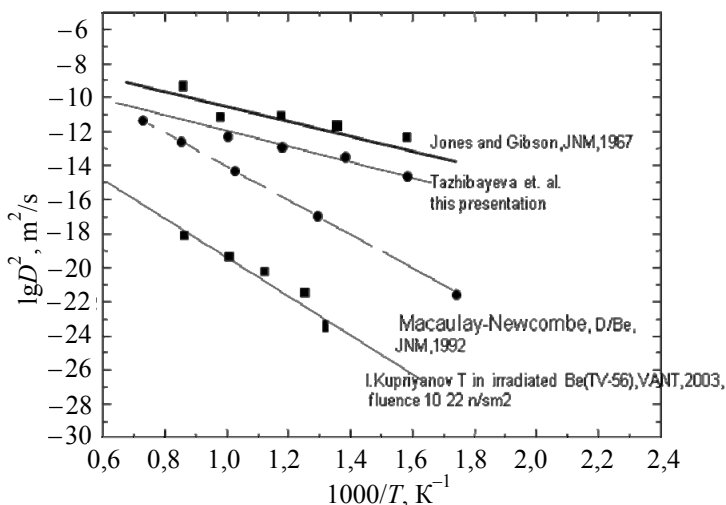


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициентов диффузии изотопов водорода в различных сортах бериллия при различных условиях эксперимента

Для описания процесса выделения трития применялась модель диффузии в дефектных средах (модель Мак Набба и Фостера), на основе которой были рассчитаны параметры выделения трития и гелия из облученного бериллия, приведенные на рис. 4.

По результатам проведенных исследований отмечено, что количество наработанного при облучении трития и гелия в образце существенно влияет на кинетику их выделения из образца при его линейном нагреве. Показано, что увеличение времени облучения (флюенса) приводит к заметному снижению температур эффективного выделения трития из облученного бериллия, кроме того, происходит изменение процентного отношения в составе выделяющегося газа, содержащего тритий.

Если поместить на один график (рис. 3 и 4) наши результаты, данные И. Куприянова с соавторами и некоторые ранее упомянутые результаты, то мы также можем констатировать большой разброс в определении коэффици-

ентов диффузии изотопов водорода в бериллии, который объясняется различными условиями облучения, методами анализа, содержанием оксида бериллия, способом изготовления образцов и пр.

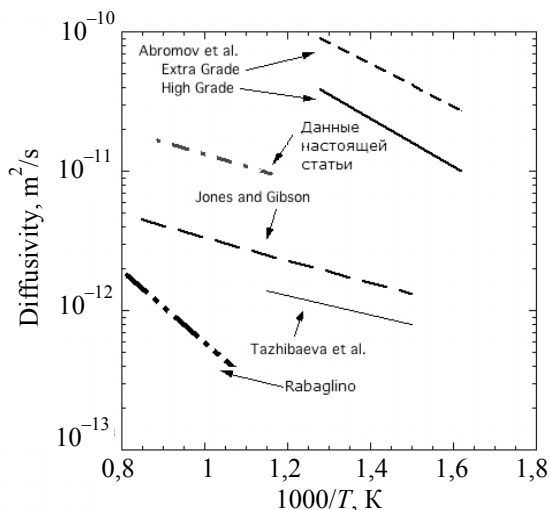


Рис. 4. Коэффициент диффузии трития в бериллии

Причем в наших экспериментах и в экспериментах И. Куприянова был исследован один и тот же сорт бериллия с одним содержанием оксида, различие было только в условиях облучения – поток, доза и среда облучения. В нашем случае исследования были проведены на образцах, облученных в среде водорода при низких флюенсах. В случае экспериментов И. Куприянова – были проведены исследования влияния наработки гелия и температуры облучения на выход трития из облученного до высоких доз бериллия той же самой марки ТВ-56.

Из рис. 3 и 4 следует, что разница между нашими данными и Куприянова в значении коэффициента диффузии трития в бериллии ТВ-56 составляют 9 порядков, а наши собственные экспериментальные данные по исследованию параметров диффузии в облученном тепловыми нейтронами при низких флюенсах бериллия [5–7] и облученном быстрыми нейтронами до высоких доз бериллии той же марки ТВ-56 также отличаются друг от друга на порядок величины. Что повлияло на результаты больше, спектр нейтронов или доза облучения – это предмет дальнейших исследований.

2.3. Обсуждение и выводы

Имеется большой разброс данных в параметрах растворимости и диффузии изотопов водорода. Например, значение коэффициентов диффузии изотопов водорода в Be различных марок при $T = 700$ К варьируется от 10^{-19} м²/с до 10^{-10} м²/с, а энергия активации от 0,04 эВ до 2,5 эВ. Спорным моментом является механизм диффузии и определение лимитирующей стадии – объем-

ная (включая дефектные среды) рекомбинация на поверхности или взаимодействие с окислом на поверхности. Можно констатировать, что тритий, нарабатанный в процессе трансмутации, будет выходить предположительно по диффузионному механизму. Механизм же проникновения трития из газовой фазы и из плазмы не столь однозначен. Необходимы дополнительные эксперименты по установлению зависимости параметров диффузии изотопов водорода от условий облучения и сорта бериллия (особенно, от содержания окисла). Другим важным фактором является эффективная площадь поверхности, определяемая пористостью бериллия. Все это будет определять эффективную толщину слоя бериллия. В реакторных условиях эта эффективная толщина будет изменяться по мере эрозии поверхности при ионном травлении и образовании пустот. Это может вызвать серьезные проблемы при повышении температуры бериллия, контактирующего с плазмой, выше 900 К. Проблема может быть еще более значительной для бериллия с высокой степенью открытой пористости и, таким образом, с большой площадью поверхности. Одним из методов преодоления этого может быть усиление захвата трития и гелия использованием высокоплотного бериллия с добавкой определенных примесей, чтобы закрепить микропустоты с гелием. Это уменьшит рост пустот и задержит дегазацию трития и гелия во время скачков температуры. Кроме того, высокоплотный бериллий действует как барьер проникновения трития, в то время как Be с пористой структурой может пропускать существенное количество трития к конструкционным материалам. В настоящий момент рассматривается возможность изготовления наноструктурированного бериллия.

2.4. Генерация и миграция трития в литиевой керамике. Обзор результатов и задачи исследований

Оксидные керамики на основе лития рассматриваются в качестве кандидата материала для твердых бридеров в blankets будущих термоядерных реакторов. Задача бридера – эффективное, безопасное и надежное производство трития из лития за счет ядерных реакций с тепловыми нейтронами. Исследование изменения основных физико-механических свойств бридерных материалов в процессе выгорания лития является одной из важных задач. Для этой цели требуется материал с высокой температурной, радиационной и механической стойкостью. Не менее важны и диффузионные характеристики материала, обеспечивающие высокую подвижность трития и, как следствие, хорошую эффективность извлечения трития из бридерного материала при сравнительно низких температурах. Керамика на основе лития Li_2TiO_3 в последнее время привлекла к себе наибольшее внимание из-за многообещающей скорости высвобождения трития при сравнительно низких температурах (от 200 до 400 °C) и химической стойкости. Изменение свойств бридерных материалов в процессе реакторного излучения в основном связано с выгоранием лития и, соответственно, с наработкой трития и гелия, их диффузией, накоплением в исследуемом бридерном материале.

Эксперименты по исследованию выделения трития из литиевых керамик в условиях реакторного облучения проводились: по программе BEATRIX (Breeder Materials Experimental Matrix) Канада, США, Япония [19], на реакторе

JMTR (Japan Material Test Reactor) (Япония) [20], по программе EXOTIC (EXtraction Of Tritium In Ceramics) на высокопоточном исследовательском реакторе г. Петтен, Голландия [21], на реакторе ИВВ2-М (Россия, Димитровград) [22], на реакторе SPRR-300 (Китай) [23].

Основные выводы из проведенных экспериментов:

1) объектом исследования были различного рода керамики, в основном, с натуральным обогащением по литию 6, только в одном эксперименте исследовалась керамика (Li_2O) с обогащением по 6Li 95 %;

2) выгорание по литию-6 за время облучения в большинстве экспериментов составляло около 1–3 % (в одном из экспериментов было достигнуто выгорание 5 %);

3) выделение трития первые несколько часов (иногда дней) после начала облучения происходило в виде окиси трития (около 10–50 % для разных экспериментов), далее в виде молекул HT и T_2 (95–100 %);

4) скорость выделения трития повышалась вместе с температурой керамики;

5) выделение трития при долговременном облучении после некоторого периода от начала облучения незначительно зависело от скорости продувки газом-носителем;

6) среди всех литиевых керамик выделение трития при низких температурах происходило только из керамики Li_2TiO_3 (начиная с температур около 100–140 °C);

7) во всех экспериментах существовал значительный градиент по засыпке (таблеткам) из литиевой керамики, который составлял в некоторых случаях около 700 °C (минимально 150 °C), что существенно усложняло интерпретацию кинетики выделения трития из всей сборки в целом;

8) во многих проведенных экспериментах информация о распределении температуры по керамике была недостаточной;

9) эксперименты с использованием системы регистрации трития посредством ионизационных камер зачастую содержали значительную ошибку (до 50 %) в определении трития (для систем, где использовался в качестве продувочного газа гелий). Они требовали разработки специальных ионизационных камер (с прогревом) и ряда дополнительных методических экспериментов по оценке корректирующих коэффициентов калибровки ионизационных камер;

10) эксперименты с использованием системы регистрации трития посредством масс-спектрометра обязательно должны включать в себя фильтры для разделения гелия и трития либо масс-спектрометры, которые в состоянии разрешить молекулы HT и гелия.

В связи с этим, задачами наших исследований являлось:

– Добиться в реакторных экспериментах высокой степени выгорания по литию-6 (выше 20 %).

– Провести реакторные исследования для керамик с обогащением около 96 % по литию 6 (известно только одно такое исследование с керамикой Li_2O в виде таблеток, но с меньшей степенью выгорания).

– Провести исследования при температурах 400–900 °С. Керамика Li_2TiO_3 исследовалась лишь при температурах до 500 °С, в то время как диапазон ее рабочих температур почти для всех концепций blankets лежит в пределах от 400 до 900 °С.

2.5. Экспериментальные результаты

Цель работы: проведение радиационных испытаний литиевой керамики Li_2TiO_3 с уровнем выгорания по ${}^6\text{Li} \sim 20\%$ и с регистрацией «in situ» выделяющегося трития при различных температурах (до 900 °С) для оценки перспектив использования титаната лития, высокообогащенного по изотопу ${}^6\text{Li}$, в качестве бридерного материала для установок управляемого термоядерного синтеза с точки зрения возможности длительного эффективного генерирования трития.

2.5.1. Изучение кинетики выделения трития в процессе облучения литиевой керамики

В работах [24–29] проведены исследования генерации и выделения трития в литиевой керамике Li_2TiO_3 и $(\text{Li}_2\text{TiO}_3 + 5\text{mol}\% \text{TiO}_2)$ с 96 % обогащением по изотопу литий-6 в процессе длительного (5350 ч, 15 кампаний, длительность эксперимента около 2-х лет) облучения тепловыми нейтронами в реакторе ВВР-К, Казахстан, при температурах от 400 до 900 °С. При этом, степень выгорания по литию составила 23 %. В ходе эксперимента автоматически и непрерывно измеряли температуру образца и поток трития, выделяющегося из титаната лития. Шесть облучательных ампул с образцами литиевой керамики в виде шариков и таблеток были объединены в две ампульные сборки, из которых три «активные ампулы» снабжены системой непрерывного контроля выхода трития в процессе облучения, а остальные «пассивные ампулы» – устройством сбора трития. Контроль и регулирование давления и температуры образцов в ампулах, а также исследование кинетики выделения трития в процессе облучения осуществлялись с использованием систем универсальной петлевой установки (УПУ).

Результаты предварительных комплексных материаловедческих исследований литиевой керамики $\text{Li}_2\text{TiO}_3 + 5\text{mol}\% \text{TiO}_2$ до и после длительного (5350 ч) облучения в реакторе ВВР-К при температурах 490 и 650 °С показали значительное влияние радиационно-термического воздействия и остаточного трития на структуру и свойства керамических образцов. Показано, что после реакторного облучения шарики становятся темными, соответственно в них возрастает количество темной составляющей структуры, обладающей меньшей плотностью и микротвердостью. На основании анализа элементного состава керамики сделан вывод, что наблюдаемые в облученной керамике темные вкрапления – это окись лития, тогда как светлая составляющая соответствует окиси титана. Установлено, что в результате облучения литиевая керамика разупрочняется, причем этот эффект больше для меньшей температуры облучения. Величина предельно допустимой нагрузки (по достижении которой

шарик разупрочняется) невелика и составляет ~ 40 Н. При этом керамика, в которой превалирует светлая составляющая, прочнее, чем керамика с темной структурой. Наиболее вероятной причиной этого является остаточный тритий ^3H , количество которого больше в образцах, облученных при меньшей температуре. С другой стороны, измерения содержания трития в исследуемых образцах показали, что содержание (активность) трития больше в керамике, облученной в ампуле P1 при температуре 490°C , и равна $(6,6 \pm 0,6) \cdot 10^{11}$ Бк/кг, чем в образцах, облученных в ампуле A3 при температуре 657°C , равная $(1,7 \pm 0,3) \cdot 10^{11}$ Бк/кг. Рентгеноструктурный анализ показал радиационное изменение фазового состава литиевой керамики с образованием новых фаз.

Масс-спектрометрическим методом регистрировалось изменение потока трития при термоциклировании образца литиевой керамики в процессе реакторного облучения. Рассматривались случаи ступенчатого нагрева и охлаждения, а также генерация трития при постоянной температуре. В качестве примера на рис. 5 приведена кинетика выделения трития, наработанного в процессе реакторного эксперимента в 10-ой кампании. Продолжительность облучения в этом эксперименте составила 20 суток.

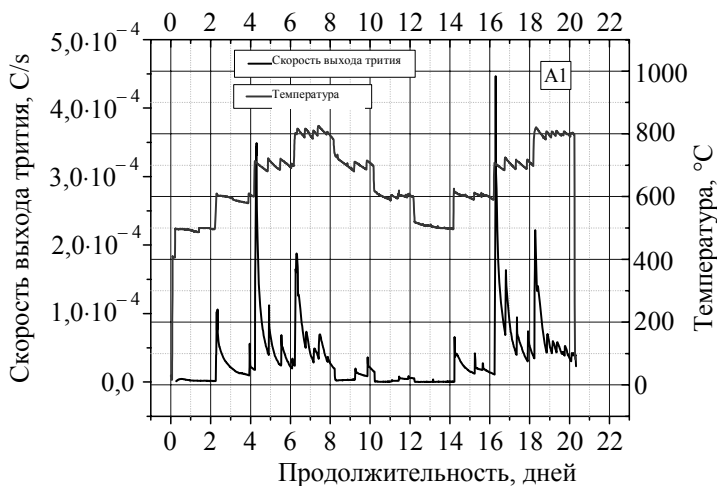


Рис. 5. Диаграмма изменения температуры образцов литиевой керамики и скорости выхода трития из активной ампулы А1 за 10 кампанию

2.5.2. Термодесорбционные эксперименты по исследованию выделения остаточного трития из литиевой керамики и расчет баланса наработанного трития

Определение остаточного трития и гелия из образцов Li_2TiO_3 проводилось методом термодесорбции. Количества остаточного трития были определены для образцов облученной литиевой керамики из всех ампул и приведены в табл. 1. Результаты в пределах ошибки измерений совпали с данными, полученными методом жидкостной сцинтилляции. Данные по интегральному ко-

личеству трития, наработанного в керамике за все время облучения, приведены в табл. 2.

Таблица 1

Баланс остаточного трития в шариках из различных партий шариков облученной литиевой керамики

Ампула	Удельная активность трития (T_2) Бк/кг
A1	$(1,3 \pm 0,1) \cdot 10^{11}$
A2	$(1,4 \pm 0,1) \cdot 10^{11}$
A3	$(1,5 \pm 0,2) \cdot 10^{11}$
П1	$(1,2 \pm 0,1) \cdot 10^{11}$
П2	$(1,3 \pm 0,1) \cdot 10^{11}$
П3	$(1,3 \pm 0,1) \cdot 10^{11}$

Таблица 2

Общее количество наработанного (выделившегося) трития за все время облучения в ампулах А1, А3 (кюри)

Расчет	Эксперимент	
	Ампула А1	Ампула А3
250 ± 40	265 ± 20	255 ± 20

На рис. 6 и 7 приведены два типичных ТДС спектра выделения трития и гелия из шариков облученной керамики ампулы А3, полученные при скорости нагрева $6^\circ\text{C}/\text{мин}$.

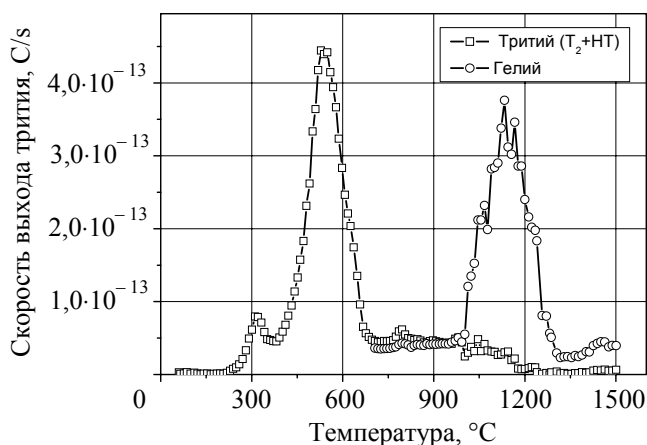


Рис. 6. ТДС спектр из «серых» шариков ампулы А3

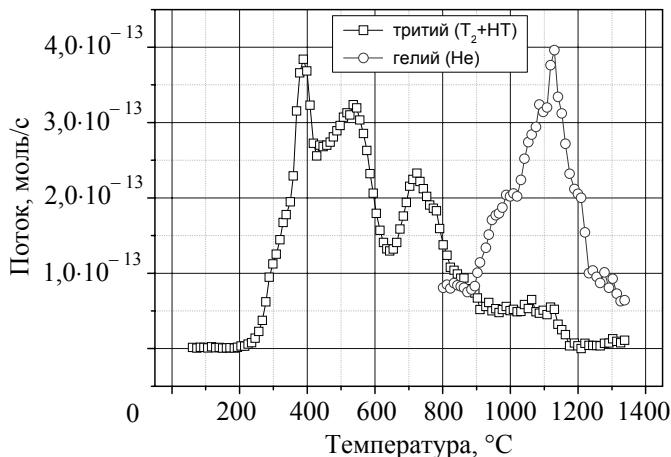


Рис. 7. ТДС спектр из «темных» шариков ампулы А3

Анализ данных ТДС спектров позволяет сделать следующие выводы:

В ТДС спектрах разных типов шариков из различных ампул наблюдается пик выделения трития при температуре гранул примерно 550 °С; для темных шариков «вес пика» составляет около 50 % от общего количества выделяемого трития; для светло-серых более 90 %; пик выделения гелия наблюдался при температуре около 1150 °С.

Полученные ТДС кривые были описаны диффузионными пиками выделения газа. Результаты наилучшего приближения экспериментальных ТДС пиков к расчетным диффузионным пикам приведены на рис. 8 и в табл. 3. Они удовлетворительно совпали со значениями эффективного коэффициента диффузии трития, рассчитанного для этой керамики из кинетических кривых выхода трития в процессе реакторного облучения [28] (на момент его окончания).

Таблица 3

Результаты моделирования выделения трития и гелия из облученной литиевой керамики

	$D_0, \text{ м}^2/\text{с}$	$E_D, \text{ кДж/моль}$
Тритий	$(1,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$	63 ± 3
Гелий	$(1,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$	215 ± 8
Тритий (из кинетических кривых выхода [28])	$6 \cdot 10^{-7}$	69 ± 3

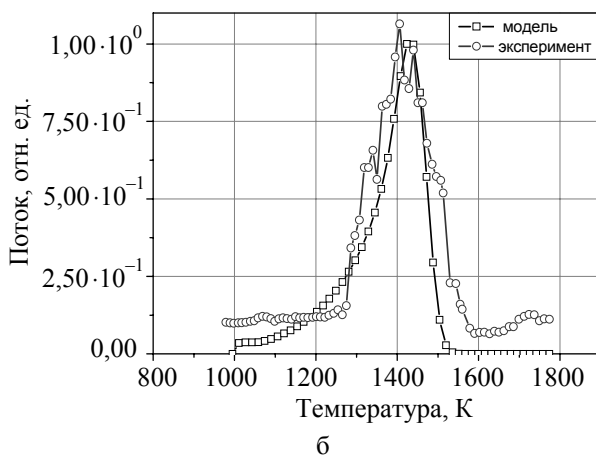
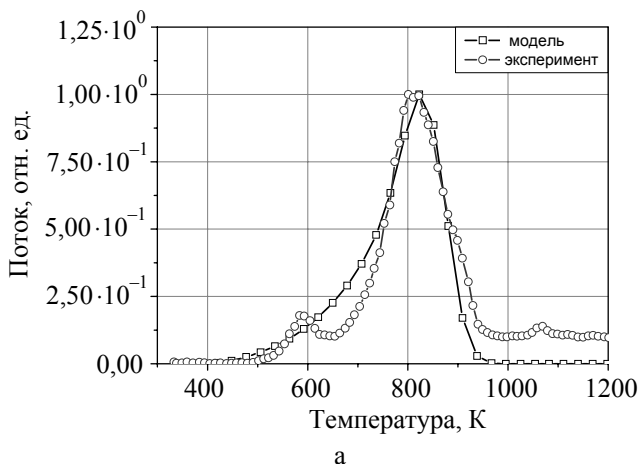


Рис. 8. Результаты моделирования выделения трития и гелия из облученной литиевой керамики: а – выделение трития; б – выделение гелия

2.6. Определение эффективных коэффициентов диффузии трития в литиевой керамике

Дегазация образца в виде сферы рассмотрена в рамках классического механизма диффузии (т. е. подчиняющегося законам диффузии Фика и закону растворимости Генри), с учетом наличия источников (генерация за счет ядерной реакции) и стоков (радиоактивный распад трития), при граничных условиях 1-го рода.

При использовании 2-го закона Фика для решения задачи выделения трития из твердого тела за счет диффузии следует учитывать наличие нескольких осложняющих обстоятельств: образование трития в ходе ядерной реакции (наличие источника); радиоактивный распад трития (сток); обеднение тритием приповерхностного слоя (толщина которого равна пробегу отдачи

атомов трития) образца за счет эффекта отдачи (отдача эффективно уносит тритий из приповерхностного слоя сферической гранулы).

Данные по выделению НТ и T_2 по данным ступенчатого охлаждения от высоких температур (при которых дегазация гранул была достаточно большой) были пересчитаны в коэффициент диффузии тритона (T^+) по кристаллической решетке метатитаната лития, а затем уточнены по данным ступенчатого нагрева.

Обработка полученных в работе данных в рамках модели классической диффузии показала, что за год облучения литиевой керамики в реакторе энергия активации диффузии существенно уменьшилась, что свидетельствует об уменьшении глубины потенциальных ям, по которым осуществляется диффузия тритона (T^+) по матрице твердого тела и выделение трития (в виде НТ и T_2) из образца. При этом величина предэкспоненциального (энтропийного) множителя тоже уменьшилась, что свидетельствует об уменьшении числа диффузионных путей, доступных для диффузии, вероятно, вследствие создания радиационных дефектов, действующих как ловушки диффундирующего трития. Оценки параметров аррениусовской зависимости коэффициента диффузии T^+ дали значения: $D_{01} = 0,1 \text{ см}^2/\text{с}$ и $E_{D1} = 130 \text{ кДж/моль}$ для начальной стадии выгорания лития (в начальных кампаниях реакторного эксперимента) и $D_{02} = 0,006 \text{ см}^2/\text{с}$ и $E_{D2} = 69 \text{ кДж/моль}$ в последних кампаниях. Таким образом, облучение тритиевой керамики в реакторе привело к уменьшению энергии активации диффузии трития почти в два раза и уменьшению предэкспоненциального (энтропийного) множителя диффузии более, чем на порядок. В графическом виде температурные зависимости коэффициента диффузии трития для двух стадий выгорания лития представлены на рис. 9.

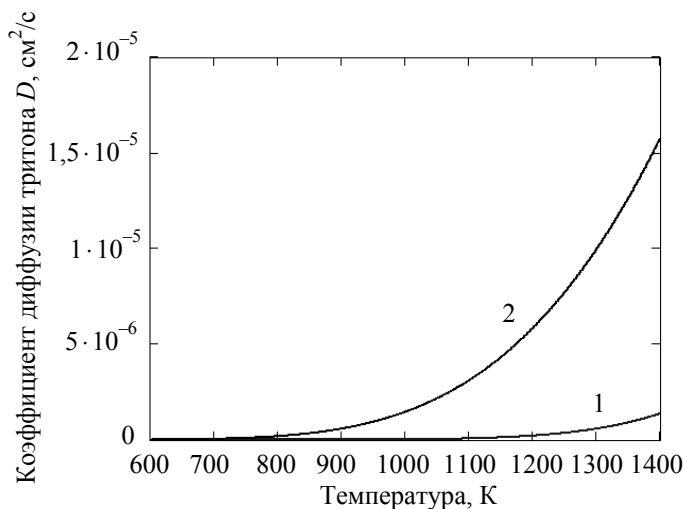


Рис. 9. Температурная зависимость коэффициента диффузии трития по объему литиевой керамики для различных стадий выгорания ${}^6\text{Li}$: 1 – начальные кампании реакторного облучения; 2 – конечные кампании реакторного облучения

Для полуколичественной оценки характера изменения коэффициента диффузии трития при постоянной температуре, например, 500 °С, в ходе реакторного эксперимента (выгорания лития) была предложена эмпирическая формула:

$$D(t_r) = 1,59 \cdot 10^{-10} + 1,28 \cdot 10^{-7} \cdot \left[1 - e^{-0,018 \cdot t_r} \right], \quad (2)$$

где t_r – время облучения литиевой керамики.

График этой функции $D(t_r)$ представлен на рис. 10. Из полученной зависимости следует, что коэффициент диффузии трития активно увеличивается только первые 10 месяцев реакторного облучения метатитаната лития, затем эффективный коэффициент диффузии стабилизируется на значении примерно $1,3 \cdot 10^{-7}$ см²/с и в дальнейшем не меняется или меняется очень слабо.

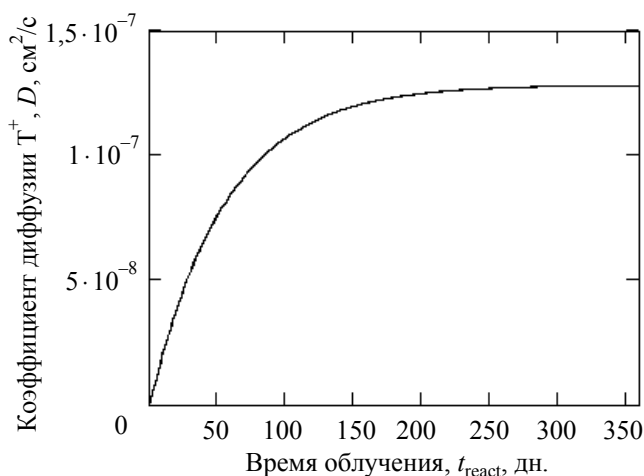


Рис. 10. Примерная зависимость, описывающая изменение коэффициента диффузии трития в метатитанате лития во время реакторного эксперимента

2.7. Сравнительный анализ полученных результатов

В детальном эксперименте Беатрис II [19] не было обнаружено какого-либо изменения коэффициента диффузии трития в Li₂O вплоть до степеней выгорания лития 5 %. В работе [30] методом термодесорбционной спектроскопии, изучен процесс выделения трития из титаната лития с природным содержанием изотопов ⁶Li и ⁷Li в режиме линейного нагрева образца. Гранулы облучали в вакуумированной ампуле потоком нейтронов $(2 \div 3,4) \cdot 10^{13}$ н·см⁻²·с⁻¹ в течение 20÷24 ч. После облучения образцы переносили в установку для термодесорбционной спектроскопии и ионизационной камерой измеряли временную зависимость потока трития из образца в условиях его линейного нагрева. На 90 % поток из образца представлял собой водород (в виде молекул T₂ и HT), при высоких температурах превалировало выделение молекул воды (в виде молекул НТО). По мнению авторов работы, полученные ими данные свидетельствуют о том, что процесс выделения трития из титаната лития лимитиру-

ется процессом молизации (т. е. образованием молекул НТ или T_2) на поверхности литиевой керамики. Анализ кривых ТДС в рамках модели десорбции, формально подчиняющейся химической кинетике 2-го порядка, дал среднее значение энергии активации десорбции 92 кДж/моль. Полученное значение попадает в интервал энергий активации объемной диффузии трития, измеренных в нашей работе для различных стадий выгорания лития-6: $69 < E_D < 130$ кДж/моль. Частотный множитель десорбции, измеренный в работе $k_0 = 3 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$, что в пересчете на коэффициент диффузии (с учетом постоянной решетки метатитаната лития 0,415 нм) дает величину $D_0 = 5,2 \text{ см}^2/\text{с}$, что заметно превышает измеренные в настоящей работе значения $D_0 = 0,1$ для начальной стадии облучения и $D_0 = 0,006 \text{ см}^2/\text{с}$ для конечной стадии облучения.

Можно также сравнить наши результаты с постреакторным выделением трития из монокристалла Li_2TiO_3 [31]. В этой работе показано, что энергия активации выделения трития не является постоянной величиной, а увеличивается при росте температуры от 92 кДж/моль в интервале 493–533 К до 139 кДж/моль при 543–583 К. По мнению авторов, процессом, ответственным за кинетику термостимулированного газовыделения является выделение трития из радиационных дефектов, служащих центрами захвата трития. Отжиг таких радиационных дефектов способен существенным образом повлиять на динамику выделения трития из облученной тритием литиевой керамики. Каких либо эффектов, связанных с пористостью образцов Li_2TiO_3 , в работе [31] не обнаружено.

В работе [32] методом ступенчатого нагрева было показано, что энергия активации диффузии трития в $LiAlO_2$ равна 141,5 кДж/моль, $D_0 = 0,13 \text{ см}^2/\text{с}$, а время удержания трития в Li_2O с ростом температуры падает с энергией активации 56 кДж/моль [33]. Отметим, что полученные в этой работе значения D_0 практически совпадают с рассчитанными нами из данных по ступенчатому охлаждению титаната лития.

Состояние трития в литиевых керамиках разного состава изучались во многих работах, например [34, 35]. Было показано, что тритий в кристаллических решетках может находиться в трех видах: T^+ , T^0 и H^- , причем каждый вид характеризуется собственным коэффициентом диффузии. Тритий способен к обмену с ионом лития в решетке, причем обычно он располагается в литиевой вакансии, хотя способен мигрировать и по междоузлиям. Важное значение имеет недавно открытый эффект восстановления T^+ до T^0 при его попадании в литиевую вакансию. В макродефектах типа микропор и дислокаций тритий, по-видимому, находится в молекулярной форме. Выделение трития происходит в виде молекул НТ и T_2 , а при высоких температурах – в виде НТО.

Наиболее близкой к нашим исследованиям, по-видимому, является работа [31], в которой было изучено изотермическое выделение трития из монокристаллов титаната лития с различными размерами граней (1–2 мм), предварительно облученных в реакторе тепловыми нейтронами до дозы $4 \cdot 10^{18} \text{ н}/\text{см}^2$. Показано, что в интервале температур 250–1100 °С газовыделение контролируется объемной диффузией трития. Параметры температурной зависимости

коэффициента диффузии: $D_0 = 0,1 \text{ см}^2/\text{с}$ и $E_D = 104 \text{ кДж/моль}$. Наши данные, пересчитанные на аналогичную дозу, очень хорошо согласуются с результатами данной работы.

3. Общие выводы и заключение

Анализ экспериментальных результатов по миграции трития в материалах на примере бериллия и литиевой керамики позволяет сделать следующие выводы:

– Разброс в экспериментальных данных по параметрам взаимодействия изотопов водорода с материалами (растворимость, удержание, диффузия, проницаемость), особенно для бериллия, является существенной и решающей проблемой термоядерного материаловедения.

– Мало или практически отсутствуют экспериментальные данные по высокодозному облучению материалов и накоплению трития.

– Мы должны понимать механизм удержания и проникновения трития в плазмобращенных материалах для предсказания накопления и утечек трития в реакторе ИТЭР и др. ТЯР.

– Необходимо продолжить исследования по имитации влияния плазменных потоков и излучения на материалы с использованием исследовательских установок: токамаков, реакторов и ускорителей – ввиду отсутствия высокоинтенсивных источников термоядерных нейтронов для выбора материалов будущих ТЯР.

– Целесообразно продолжить изучение синергетических эффектов одновременного воздействия различного вида излучения, температуры, механических нагрузок и пр. на параметры взаимодействия трития с материалами.

– Необходимо разработать специальные технические условия для внутриканальных экспериментов, включая интервал температур, среду облучения, конструктивные особенности облучательных устройств, сертифицированную аппаратуру и методику измерений, например, аналогичную сертификационному тесту для материалов ИТЭР.

– Необходимо создание базы данных для выбора конструкционных и функциональных материалов будущих реакторов термоядерного синтеза.

– Необходимо проведение международного эксперимента по аттестации методик измерения параметров взаимодействия изотопов водорода с материалами ТЯР с унифицированными образцами.

– **НУЖНЫ НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ** (на основе лития или другого материала с самовосстанавливающейся поверхностью, нано-структурированные и низко-активированные материалы для будущих ТЯР).

Список литературы

1. Causey R. Hydrogen isotope permeation through beryllium, International Workshop on Beryllium technology (BeWS-8), Lisbon, Portugal, December 5–7, 2007, presentation and book of Abstract, S6-0001, 2007.
2. Jones P. M., Gibson R. Hydrogen in beryllium, *J. Nucl. Mater.* 1967. Vol. 21. P. 353–361.
3. Abramov E., Riehm M. P., Thompson D. A., Smeltzer W. W. Deuterium permeation and diffusion in high purity beryllium, *J. Nucl. Mater.* 175, 90–95, 1990.
4. Tazhibaeva I. L., Shestakov V. P., Chikhray E. V., Romanenko O. G., Klepikov A. Kh., Saksaganskiy G. L., Prokofiev Yu. G., Mazaev S. N. Deuterium permeation through beryllium with surface element composition control, Proceedings of the 18-th Symposium on Fusion Technology, Karlsruhe, Germany, 1994, *J. Fusion Engineering and Design.* 1995. Vol. 30, N 1/2. P. 427–430.
5. Tazhibaeva I. L., et al. Study of hydrogen retention and release in irradiated samples of beryllium and graphite, *VANT, Fusion Series*, 1996, issue 1. P. 29–36.
6. Klepikov A. Kh., Tazhibaeva I. L., Shestakov V. P., Romanenko O. G. et al. Hydrogen release from reactor irradiated beryllium, *J. Nucl. Mater.* 1996. Vol. 233–237. P. 837–840.
7. Tazhibaeva I. L., Shestakov V. P., Chikhray E. V., Romanenko O. G., Klepikov A. Kh. Simulation of Hydrogen Transfer Processes in Structural Materials in Thermodesorption and Permeation Experiments, *VANT, Fusion Series*, 1996, issue 1. P. 42–45.
8. Yang K., Xian X. P., Can M. Z., Wan X. I. Tritium diffusion in beryllium oxide, *Scripta Metal.* 1988. Vol. 22. P. 355–359.
9. Swansiger G. Summary Abstract: tritium solubility in high purity beryllium, *J. of Vac. Sci. And Tech.* (1986) A4. P. 1216–1217.
10. Macaulay-Newcombe R., Thompson D. A. The effects of surface contamination on absorption and desorption of deuterium properties in beryllium and beryllium oxide. *Journ. of Nucl. Mat.* 212–215 (1994) 942–947.
11. Fowler, D., Chandra, Elleman T. S., Payne A. W., Vergese K. Tritium diffusion in Al_2O_3 and BeO, *J. Am. Ceram. Soc.*, 60, 1977. P. 155–161.
12. Palmer A. R., Roman D., Whitfield H. J. The diffusion of tritium from irradiated beryllium oxide powder. *J. Nucl. Mater.* 14 (1964) 141–146.
13. Roux N., Abassin J. J., Briec M., Cruz D., Flament T., Schuster I. Compatibility behaviour of Beryllium with $LiAlO_2$ and $LiZrO_3$ ceramics and 316L and 1.4914 steels in SIBELLIUS. *J. Nucl. Mater.* 191–194 (1992) 168–172.
14. Hsu W., Causey R., Mills B., Ehrenberg J., Phillips V. Transient release of deuterium from beryllium after plasma ion implantation, *J. Nucl. Mater.* 1990. Vol. 176–177. P. 218–225.
15. Anderl R. A., Longhurst G. R., Oates M. A., Pawelko R. J. Tritium and helium retention and release from irradiated beryllium, 3-rd Inter. Workshop on beryllium Tech. for Fusion, 1997, Mito City, Japan.
16. Pisarev A. A. Tritium solubility in beryllium, *Fusion Technology.* 1995. Vol. 28, № 3, part 2. P. 1262–1267.

17. Kupriyanov I., et al. Influence of Irradiation Conditions on Tritium Release from Irradiated Beryllium, VANT, Fusion Series, 1996, issue 4, 2003. P. 55–61.
18. Rabaglino E. Recent progress in the modelling of helium and tritium behaviour in irradiated beryllium pebbles / E. Rabaglino, C. Ronchi, A. Cardella // Fusion Engineering and Design. 2003. Vol. 69. P. 455–461.
19. Hollenberg G., Watanabe H., Hastings I., Berk S. BEATRIX II: a multinational solid breeder materials experiments // J. Nucl. Mater. 1992. Vol. 191–194. P. 23–29.
20. Tliksa J., Vitiš A., Kizānea G. Effects of external energetic factors on tritium release from the EXOTIC 8-3/13 neutron-irradiated beryllium pebbles // J. Fusion Engineering and Design. 2009. Vol. 58–59. P. 842–1846.
21. Hegeman J., van der Laana J., Kawamura H., Möslang A. The HFR Petten high dose irradiation programme of beryllium for blanket application // J. Fusion Engineering and Design. 2005. Vol. 75–79. P. 769–773.
22. Капышев В., Демидов В., Животнов С. Исследование свойств литий-содержащих керамик, предполагаемых к использованию в бланкетах российских проектов термоядерных реакторов, и оценка их влияния на технологические системы этих реакторов // ВАНТ. С. Термоядерный синтез. 2003. Вып. 2. С. 17–24.
23. Cao X., Shen W., Wan J, Tan H. In situ tritium release experiment from solid breeder LiAlO_2 in swiping // J. Fusion Technol. 1995. Vol. 28. P. 550–555.
24. Chikhray Y., Shestakov V., Kulsartov T., Tazhibayeva I., Kawamura H., Kuykabayeva A. Measurement System for In-pile Tritium Monitoring from Li_2TiO_3 Ceramics at WWRK // J. Nuclear Materials 367–370. 2007. P. 1028–1032.
25. Тажибаева И., Кенжин Е., Чаков П., Аринкин Ф., Гизатулин Ш., Бекмухамбетов Е., Шестаков В., Чихрай Е., Кульсартов Т., Куйкабаева А., Kawamura H., Tsuchiya K. Использование реактора ВВР-К для длительных радиационных испытания литиевой керамики Li_2TiO_3 для бланкета ТЯР // ВАНТ, С. Термоядерный синтез. 2007. Вып. 2. С. 3–10.
26. Maksimkin O., Kulsartov T., Tazhibayeva I., Kawamura H. Study of $\text{Li}_2\text{TiO}_3+5\text{mol}\% \text{TiO}_2$ lithium ceramics after long-term neutron irradiation // J. Nuclear Materials. Vol. 386–388. 2009. P. 286–289.
27. Тажибаева И., Кульсартов Т., Кенжин Е., Максимкин О., Доронина Т., Сильнягина Н., Турубарова Л., Цай К., Желтов Д., Каширский В., Чихрай Е., Шестаков В., Куйкабаева А., Kawamura H., Tsuchiya K. Структура, состав и свойства облученной в реакторе ВВР-К литиевой керамики и $\text{Li}_2\text{TiO}_3 + 5\%$ мол. TiO_2 для твердотельного керамического бланкета термоядерного реактора // ВАНТ, Серия Термоядерный синтез. 2008. Вып. 1. С. 3–12.
28. Тажибаева И., Шестаков В., Кенжин Е., Чихрай Е., Кульсартов Т., Куйкабаева А., Бекман И., Чаков П., Гизатулин Ш., Kawamura H., Tsuchiya K. Нарботка трития в литиевой керамике Li_2TiO_3 для бланкета термоядерного реактора // ВАНТ. Спец. выпуск. 2008, С. 100–108.
29. Tazhibayeva, Beckman I., Shestakov V., Kulsartov T., Chikhray E., Kenzhin E., Kiykabayeva A., Kawamura H., Tsuchiya K. Mechanism of Tritium accumulation and release from Li_2TiO_3 ceramics during long-term irradiation at WWR-K reactor, J. Nucl. Mater. 2011. Vol. 411. P. 121–126.

30. Oyaidzu M., Morimoto Y., Sasaki M., Kimura H., Munakata, K., Nishikawa M., Kawamoto K., Okada M., Okuno K. ESR Study on Annihilation Process of Radiation Defects Induced in Solid Tritium // *Breeding Materials by Neutron Irradiation*. 2004. Vol. 108. P. 42–45.

31. Botter F., Mougain J., Rasneur B., Tistchenko S., Kopasz J. Mechanism of tritium release from lithium ceramics irradiated with neutrons // *16th Symp. on Fusion Technology*. Chile. 1990. C. 23–27.

32. Raffray A. R., Cho S., Abdou M. A. Modeling of tritium transport in ceramic breeder single crystal // *J. Nucl. Mater.* 1994. Vol. 210. P. 212–220.

33. Badawi A., Raffray A. R. Analysis of tritium release from LiAlO_2 in the TEQUILA experiment, using the MISTRAL code // *Fus. Eng. Des.* 1991. Vol. 17. P. 73–78.

34. Kawamura H., Tsuchiba K., Nakamichi M., Fujita J., Sagawa H., Nagao Y., Gohar Y., Ikeajima Y., Saito T., Sakurai S., Hisa I., Kumahara H., Nemoto N. Tritium release behavior from lithium titanate pebbles at low irradiation temperature // *Proceeding of the 20th Symposium on Fusion technology*. France, 1998. P. 1289–1292.

35. Tanufuji T., Yamak I. D., Jitsukawa S. Tritium release from neutron-irradiated Li_2O sintered pellets: isothermal annealing of tritium traps // *J. Nucl. Mater.* 2004. P. 1266–1269.