

# 材料中氢同位素行为热脱附谱实验方法研究

夏体锐, 杨洪广, 占勤, 韩志博, 何长水

(中国原子能科学研究院, 北京 102413)

**摘要:**材料中氢同位素行为研究是确保聚变堆安全性和经济性的关键问题和重要研究方向。为研究材料中氢同位素的扩散、释放、居留等特性,建立了一种联合四极质谱仪(QMS)的热脱附谱(TDS)实验方法,解决了TDS系统超高真空、低氢同位素质谱本底、线性升温速率控制以及灵敏度标定等关键科学技术问题。通过涡轮分子泵和二级溅射离子泵实现了优于 $1 \times 10^{-7}$  Pa的超高真空,本底 $H_2$ 分压降至 $1 \times 10^{-9}$  Pa。通过MCGS直流PID控温程序实现样品升温速率在1~100 K/min范围可调,采用漏率可变的特制通导型玻璃漏孔标定TDS系统的氘气脱附速率灵敏度,确定该灵敏度系数 $\alpha$ 和最小可检测氘气热脱附速率(脱附速率灵敏度)分别为 $6.22 \times 10^{24} s^{-1} \cdot A^{-1}$ 、 $1.24 \times 10^{-10} s^{-1}$ 。采用镀镍Zr-4合金吸氘样品验证了TDS方法的有效性,初步分析了Zr-4中的氘热脱附特性。

**关键词:**材料;氢同位素行为;热脱附谱

中图分类号:TL621

文献标志码:A

文章编号:1000-6931(2012)S0-0510-07

## Thermal Desorption Spectroscopy for Investigating Hydrogen Isotope Behavior in Materials

XIA Ti-rui, YANG Hong-guang, ZHAN Qin, HAN Zhi-bo, HE Chang-shui

(China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China)

**Abstract:** The behavior of hydrogen isotope generated in fusion reactor materials is the key issue for safety and economic operation of fusion reactors and becomes an interesting field. In order to investigate the mechanism of hydrogen isotope such as diffusion, release and retention, a high-sensitivity thermal desorption spectroscopy (TDS) in combination with a quadruple mass spectrometer (QMS) was developed. A major technical breakthrough in ultrahigh vacuum (UHV), low hydrogen background, linear heating and sensitivity calibration of TDS system was made. UHV of  $1 \times 10^{-7}$  Pa and low hydrogen background of  $1 \times 10^{-9}$  Pa were obtained by combining turbo molecule pump and sputter ion pump. Specimens can be linearly heated up to 1 173 K at the rate of 1 to 50 K/min under the MCGS PID software. Sensitivity calibration of the TDS system was accomplished using a special deuterium leak in the detector mode of QMS second electron multiplier. The desorption sensitivity coefficient and the minimum detection limit of deuterium

desorption rate are  $6.22 \times 10^{24} \text{ s}^{-1} \cdot \text{A}^{-1}$  and  $1.24 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1}$ , respectively. The measurement was also routinely conducted on a specimen of standard, deuterium-containing Zr-4 alloy maintained in the laboratory, so as to validate the TDS method.

**Key words:** materials; hydrogen isotope behavior; thermal desorption spectroscopy

氢同位素(H、D、T)及氦( $^3\text{He}$  和  $^4\text{He}$ )在材料中的扩散、输运、居留等特性是影响国际热核聚变实验堆(ITER)和商业示范聚变电站(DEMO)相关的氦增殖材料、等离子体第一壁材料及其内部构件、阻氦渗透涂层、储氦材料等的关键问题<sup>[1]</sup>。

热脱附谱(TDS)是研究材料中氢同位素及氦的渗透、扩散、溶解与释放特性的一种重要方法<sup>[2-3]</sup>。TDS通过加热促使材料中各“位置”的元素释放出来,由于不同“位置”元素具有不同的结合能,所以TDS通常包含多个峰,每个峰对应不同的动力学过程。通过TDS可分析材料中气体的脱附动力学过程,确定特定释放气体的化学形式,研究速率控制步(速率控制机制)并测定相关动力学参数,如脱附速率、反应级数和速率常数指前因子等,还可计算脱附气体量(居留量)及脱附激活能。

TDS实验方法的难点在于装置研制和根据TDS计算脱附动力学和热力学参数,该分析方法依赖于理论模型及复杂的灵敏度系数标定。由于氦价格昂贵,且对人体有一定的辐射危害,导致氦在材料中的行为研究存在一定的困难。氘、氚作为氢的同位素,其原子电子结构相同、化学性质相似,因此用氢或氘模拟氦的研究具有可行性和安全性。本文针对材料中氢同位素行为研究的TDS实验方法需求,开展TDS系统的机械设计、超高真空及低氢同位素本底获得、样品线性升温以及氦脱附速率灵敏度标定方法的研究,建立针对材料中氢同位素热脱附行为研究的TDS实验方法,开展镀镍Zr-4吸氦合金样品对TDS方法的验证,初步分析该样品中氦气的热脱附特性。

## 1 TDS系统研制

### 1.1 TDS系统设计

#### 1) TDS系统功能及设计要求

TDS的主要功能是在优于  $10^{-5} \sim 10^{-7} \text{ Pa}$  真空范围内,采用线性升温加热方式对样品进行加

热,利用QM探测高真空下特定脱附气体的离子流强度信号随时间或温度的变化,此外,通过搭载了分子漏孔的过程阀实现大气压进样和四极质谱分析。根据对国内外先进TDS装置进展分析及本文的技术要求,TDS装置的设计准则是:(1)全金属系统,实现优于  $1 \times 10^{-7} \text{ Pa}$ 的超高真空,质谱背景噪声低于  $1 \times 10^{-15} \text{ A}$ ; (2)采用全金属插板阀将样品准备室与样品室隔离,避免样品室在进样时暴露于大气,在进样前始终保持超高真空;(3)样品加热系统可实现高温加热以及宽范围、可调升温速率;(4)配备独立的标定漏孔,实现不定期对氦气、氦气的灵敏度系数的标定,确保高灵敏度分析需求<sup>[4-9]</sup>。

#### 2) TDS系统机械设计及其系统组成

CIAE-TMT-TDS-01系统示意图如图1所示,采用电解内抛光奥氏体无磁不锈钢材料,通过金属面密封VCR接头和高密封波纹管阀、全金属插板阀及角阀连接,配备了机械泵、涡轮分子泵、二级溅射离子泵、真空测量等仪器设备。该系统主要由4部分组成:四极质谱(QMS)系统、TDS进样系统、玻璃漏孔系统以及样品加热系统。

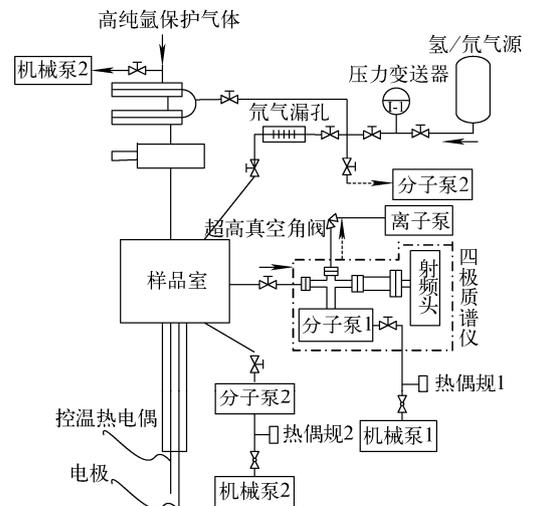


图1 CIAE-TMT-TDS-01装置示意图

Fig. 1 Flow diagram of TDS system (CIAE-TMT-TDS-01)

### (1) QMS 子系统

TDS 系统中核心部件为 QMS,其对真空室中从样品中热脱附的气体进行分析,探测并记录该脱附气体的离子流强信号随时间或质荷比的变化。CIAE-TMT-TDS-01 系统中采用先进的高灵敏度四极质谱仪(HPR 30 型,英国 HIDEN),由离子源、分析器和离子检测器 3 部分组成。本文将原厂离子源前端的进样过程阀改为波纹管密封阀后,可实现低于  $2 \times 10^{-5}$  Pa 线性工作压力下的高真空进样检测分析,同时将该过程阀安装在样品室上实现大气压进样,采用抽速为 61 L/s 的涡轮分子泵作为主抽气泵,在动态模式下检测气体。

### (2) 进样子系统

TDS 进样系统由样品准备室和样品室组成,其设计如图 2 所示,样品室是一六面体真空腔体,设计漏率小于  $2 \times 10^{-10}$  Pa · L · s<sup>-1</sup>,每个面通过 DN70 法兰分别与抽速为 71 L · s<sup>-1</sup> 的涡轮分子泵(Hipace 80 型,德国 Pfeiffer)、全金属插板阀(Series 48 型,瑞士 VAT)、QMS 进样过程阀、通导型玻璃漏孔系统进样阀、QMS 波纹管进样阀(BM 系列,美国 Swagelok)以及样品加热系统连接,以实现样品室抽真空和进行气体或固体样品进样功能。该样品室与 QMS 系统间仅有 1 个波纹管密封阀,最大程度缩短了分析气体与 QMS 离子源的距离,从而有效提高了检测灵敏度。

### (3) 灵敏度标定子系统

将特制的通导型玻璃漏孔接入 TDS 系统

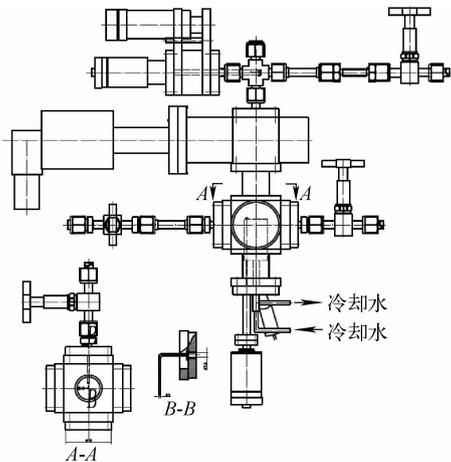


图 2 TDS 系统的进样子系统设计

Fig. 2 Design of sampling system for TDS

的样品室,实现优于  $5 \times 10^{-7}$  Pa 的超高真空,对 TDS 的氘气分析灵敏度系数进行标定。通导型玻璃漏孔经过权威计量机构标定,标定氘压在 5~300 kPa 范围内,确定氘气的漏率(脱附速率)-压力关系,以纯 D<sub>2</sub> 为标定气体,选择量程为 1~100 kPa 的压力变送器(CYB-20S 型,北京维斯特中航机电)监测漏孔的上游氘气压力,通过加热储氘铀床及调节压力变送器的阀门,在 5~100 kPa 范围内改变漏孔的氘气压力,从而实现漏孔脱附速率在一定范围内可调。

### (4) 样品加热子系统

样品加热系统(图 3)由  $\phi 0.3$  mm 及电阻为 10~19  $\Omega$  的高温电热合金镍铬丝、水冷铜套、99%氧化铝陶瓷坩埚和 K 型热偶组成,钼热屏蔽层可提高加热效率并在水冷铜套联合作用下,避免坩埚加热引起周围真空器壁的高温除气,特别是降低不锈钢腔体在 973 K 温度以上释放大 量氢气对氘脱附行为 TDS 研究的影响。

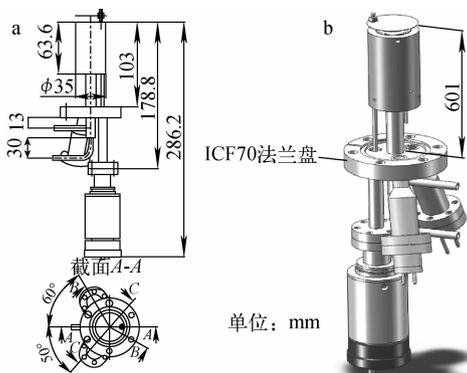


图 3 TDS 系统的样品加热子系统设计

Fig. 3 Design of heating system for TDS

a——平面图;b——3D 图

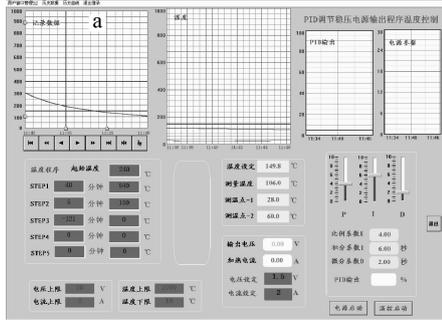
## 1.2 TDS 系统超高真空及低氘同位素本底获得

从提高 TDS 系统真空度及降低水汽、氢同位素本底的角度出发,在 QMS 上配备抽速为 34 L/s 的二级钛溅射离子泵(VacIon 40 型,美国瓦里安),通过 VAT 超高真空角阀(漏率低于  $2 \times 10^{-10}$  Pa · L · s<sup>-1</sup>)控制离子泵与 QMS 的连接,在不运行离子泵条件下,实现 QMS 系统、样品室及玻璃漏孔系统的稳定真空度分别优于  $1 \times 10^{-7}$ 、 $1 \times 10^{-7}$  及  $5 \times 10^{-7}$  Pa,在离子泵稳定工作条件下真空度达  $10^{-8}$  Pa,且将本底中的氢、水汽、氮气、二氧化碳分别降低至约为

$2 \times 10^{-13}$ 、 $1 \times 10^{-13}$ 、 $1 \times 10^{-14}$ 、 $4.5 \times 10^{-14}$  A 水平,其中  $H_2$  的有效氮气本底分压可降至约  $1 \times 10^{-9}$  Pa。

### 1.3 TDS 系统线性升温软件设计

基于 MCGS 控制软件,编制 MCGS PID



控温软件,采用直流(30 A,30 V)加热方式实现不同的线性升温速率,最高加热温度为 1 173 K,该直流电源 PID 控温程序界面如图 4a 所示。在 20 K/min 升温速率下,测温与 PID 模糊控温如图 4b 所示,线性吻合较好。

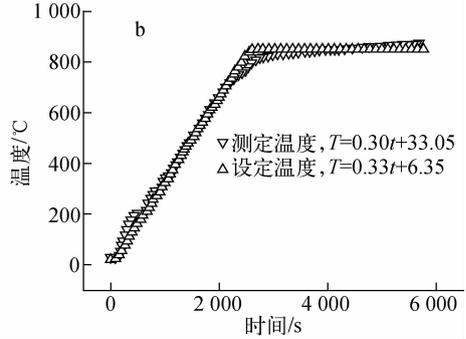


图 4 TDS 系统程序线性升温软件设计

Fig. 4 Design of linearly heating software

a——直流电源 MCGS PID 控温程序界面;b——样品加热测温与 PID 模糊控温的对比

## 2 TDS 系统氦气热脱附速率灵敏度标定实验

### 2.1 灵敏度标定实验条件

根据 TDS 系统上 HPR30 型 QMS 的气体分析特性,选择特制的通导型玻璃漏孔进行标定实验,当氦气处于低压( $<100$  kPa)时漏率与压力较好地符合二次多项式关系,如图 5 所示。通过加热储氦铀床或镍镓铝床,在 5~100 kPa 范围内改变漏孔的氦气压力,实现氦原子漏率在  $4.04 \times 10^{12} \sim 5.45 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$  范围内可调。

### 2.2 灵敏度标定实验原理

TDS 方法利用 QMS 探测并记录脱附气体

的离子流强度信号随时间或质荷比的变化,在离子流强与脱附的氢同位素(或 He)分压之间存在线性关系,即式(1),气体从固体样品脱附的速率如式(2)<sup>[10-12]</sup>。

$$I(A) \propto p_{He}(\text{torr}) \quad (1)$$

$$L(t) = \frac{dN}{dt} = \frac{dp(t)}{dt} +$$

$$\frac{S}{V}p(t) = \frac{dp(t)}{dt} + \frac{p(t)}{\tau} \quad (2)$$

式中: $L$  为脱附速率; $p$  为氦分压; $S$  为分子泵抽速; $V$  为真空室体积; $\tau$  为泵时间常数。

在动态抽气 QMS 系统中,压力随时间变化很小,通过连接 QMS 的阀门调节稳定分子泵抽速从而稳定  $\tau$ 。

当 QMS 系统保持恒定抽速、工作在线性响应范围内时,QMS 探测到的离子流强度  $I$  正比于热脱附速率  $dN/dt$ ,即:

$$I = \alpha \cdot \frac{dN}{dt} \quad (3)$$

式中: $\alpha$  为比例系数(脱附速率标定因子); $N$  为材料在  $t$  时间内脱附的分子数。

根据上述理论公式推导,当系统工作压力低于  $1.33 \times 10^{-4}$  Pa 时,涡轮分子泵具有相对稳定的抽速,气体向 QMS 系统的漏率  $Q$ 、真空室压力  $p$ 、分子泵抽速  $S$  具有如式(4)所示的关系。

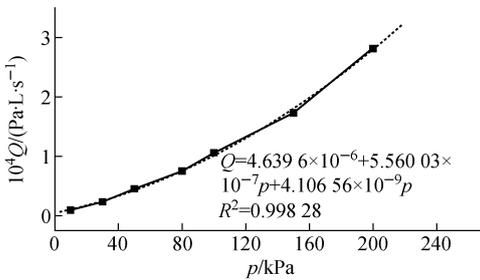


图 5 漏孔漏率  $Q$  与  $D_2$  分压关系及其二次多项式拟合曲线

Fig. 5 Relationship curve between leak rate and partial pressure

采用 QMS 测定系统中特定气体的分压  $p$  (QMS 真空室压力), 即可获得系统中特定气体的漏率  $Q$ 。

$$Q = p \cdot S \quad (4)$$

因为测定材料中的气体脱附速率, 也就是测定气体对系统的放气速率(漏率), 所以, 采用漏孔对气体脱附速率灵敏度系数进行标定是一种有效的方法。测定不同漏率(脱附速率) $Q$ 下对应的气体离子流强度  $I$ , 根据数据作  $Q-I$  曲线, 根据式(5)即可获得脱附速率的灵敏度系数  $\alpha$ 。

$$Q_g = \alpha_{Q,g} I_g + b_{Q,g} \quad (5)$$

最终, 利用该灵敏度系数  $\alpha$ , 可将 TDS 实验中 QMS 对特定气体的离子流强度转换为气体脱附速率, 绘制速率对温度的 TDS 谱, 服务于动力学及热力学分析。

### 2.3 灵敏度标定实验结果与分析

在本底真空  $p_0$  优于  $7.0 \times 10^{-7}$  Pa 并基本稳定的条件下, 对不同氦压进行一系列漏率标定实验, 由 QMS 的软件检测质量数 4、3、2 的离子流强信号响应, 对比分析质量数 4、3、2 在氦气注入前和后的离子流强度信号变化, 从不同氦压对应的离子流强度信号 3D 图(图 6a)可知, 氢气质量峰基本维持在本底水平, 即  $7 \times 10^{-13}$  A, 质量数 3 ( $\text{HD}^+$ ,  $\text{H}_3^+$  (离子分子反应  $\text{H}_2^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_3^+ + \text{H}$ )) 对应的离子流强度在标定过程中变化很小 ( $3.23 \times 10^{-16} \sim 9.675 \times 10^{-14}$  A), 而质量数 4 ( $\text{D}_2^+$ ) 变化范围为  $5.38 \times 10^{-16} \sim 8.6 \times 10^{-12}$  A, 即前者仅为后者的 1%, 因此忽略质量数 3 的质量歧化对氦气标定实验的影响。此外, 通过对所示的随着氦气压力增大而呈现线性变化的离子流强度进行分析, 表

明该标定方法下所获得的灵敏度系数具有很好的线性度。

根据质量数 4 对应的离子流峰值, 绘制如图 6b 所示的氦气漏率  $Q$  与离子流强  $I$  的  $Q-I$  曲线, 并进行最小二乘法线性拟合, 根据 TDS 实验方法中脱附速率灵敏度系数计算原理公式, 表达式符合如式(6)所示的线性关系, 得到氦气脱附速率-离子流灵敏度系数  $\alpha$  为  $6.22 \times 10^{24} \text{ s}^{-1} \cdot \text{A}^{-1}$ 。

$$Q = 6.22 \times 10^{24} I + 6.19 \times 10^{11} \quad (6)$$

最小可检漏率(氦气脱附速率灵敏度)是反映 QMS 灵敏度和仪器噪声的综合指标。QMS 在检测氦气时, 最小可检离子流  $I_{\min}$  在数值上等于 2 倍噪声电流 ( $2I_n$ ), 本标定试验中背景噪声为  $1 \times 10^{-15}$  A, 根据  $Q-I$  线性关系, 计算氦气的最小可检热脱附速率  $Q_{\min}$ 。

$$Q_{\min} = 6.22 \times 10^{24} \times 2I_n = 1.24 \times 10^{10} \quad (7)$$

TDS 装置对氦气脱附速率检测的最小值, 即氦气脱附速率灵敏度为  $1.24 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ 。

### 2.4 灵敏度标定稳定性实验结果与分析

为验证全谱模式与多离子扫描(MID)模式下氦气灵敏度的一致性和长期稳定性, 在与全谱模式完全形同的条件下, 采用 MID 模式进行灵敏度系数标定稳定性实验。在 70 kPa  $\text{D}_2$ 、 $3.42 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$  下进行长达 4 h 的稳定性实验, 数据多达 520 个, 发现离子流强度呈水平状态, 数值波动在 0.1% 以内。氦气脱附速率灵敏度系数与离子流强之间存在线性关系, 实验结果如图 7 所示, 因此, 氦气脱附速率灵敏度也处于很好的稳定状态。将  $Q-I$  数据进行最小二乘法拟合, 得到的表达式符合如式(8)所示的

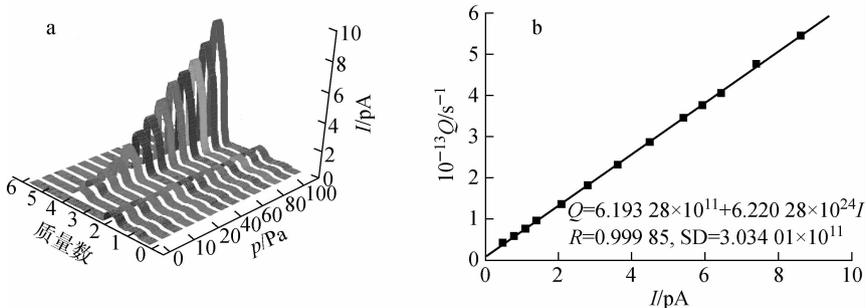


图 6 灵敏度标定结果曲线

Fig. 6 Sensitivity calibration curve

a——QMS 中质量数 4 的离子流强度与漏孔氦气分压的关系曲线; b——QMS 中质量数 4 的离子流强与氦气漏率标定曲线

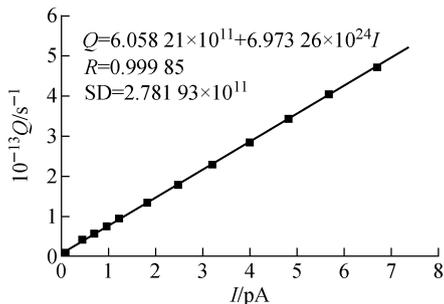


图 7 氘气脱附速率标定稳定性实验曲线  
Fig. 7 Calibration stability experiment curve of deuterium thermal desorption spectroscopy

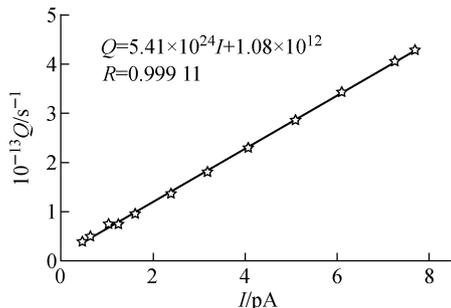


图 8 氘气脱附速率标定重复性实验曲线  
Fig. 8 Calibration repetition experiment curve of deuterium thermal desorption spectroscopy

线性关系,则氘气漏率-离子流灵敏度系数  $\alpha$  为  $6.97 \times 10^{24} \text{ s}^{-1} \cdot \text{A}^{-1}$ 。氘气脱附速率稳定性实验的灵敏度系数略高于之前所得到的灵敏度系数值  $6.22 \times 10^{24} \text{ s}^{-1} \cdot \text{A}^{-1}$ ,偏差仅为 11%,表明稳定性较好。

$$Q = 6.97 \times 10^{24} I + 6.06 \times 10^{11} \quad (8)$$

在  $1 \times 10^{-15} \text{ A}$  背景噪声下,获得 MID 模式下标定的最小可检氘气脱附速率(脱附速率灵敏度)为  $1.39 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ ,对比实验前的  $1.24 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ ,偏差仅为 11%。

### 2.5 灵敏度标定稳定性实验结果与分析

TDS 长期工作后,其氘气脱附速率灵敏度结果的重复性是 TDS 的一个重要性能指标。仪器运行约 2 月后,进行灵敏度系数重复性实验,结果如图 8 所示。

得到氘气脱附速率灵敏度系数、最小可检氘气脱附速率(脱附速率灵敏度)分别为  $5.41 \times 10^{24} \text{ s}^{-1} \cdot \text{A}^{-1}$ 、 $1.08 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ ,与之前的数据对比,偏差约为 22%,表明需定期进行 TDS 灵

敏度系数标定。

### 2.6 TDS 方法有效性验证实验结果与分析

加热过程中释放氘气的离子流强随温度的变化如图 9a 所示,根据已标定的氘气脱附速率-灵敏度系数  $\alpha$  的数值 ( $6.22 \times 10^{24} \text{ s}^{-1} \cdot \text{A}^{-1}$ ),利用式(6)将氘气的离子流强度转换为热脱附速率,得到如图 9b 所示的 TDS,镀镍 Zr-4 合金样品中的氘气在  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  左右开始释放,峰值位于  $740 \text{ }^\circ\text{C}$ ,对应的释放速率为  $4.75 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ ,释放的氘气来自于镀镍 Zr-4 合金样品的  $\alpha$  相区。

### 3 结论

1) 成功研制了一套超高真空、高灵敏度 TDS 装置/系统,实现了优于  $1 \times 10^{-7} \text{ Pa}$  的超高真空,背景噪声低于  $1 \times 10^{-15} \text{ A}$ ,本底中的氢、水汽、氮气、二氧化碳分别降低至约为  $4.5 \times 10^{-13}$ 、 $5 \times 10^{-13}$ 、 $5 \times 10^{-14}$ 、 $4.5 \times 10^{-14} \text{ A}$ 。通过设计的 MCGS 直流电源 PID 控温程序,实现了

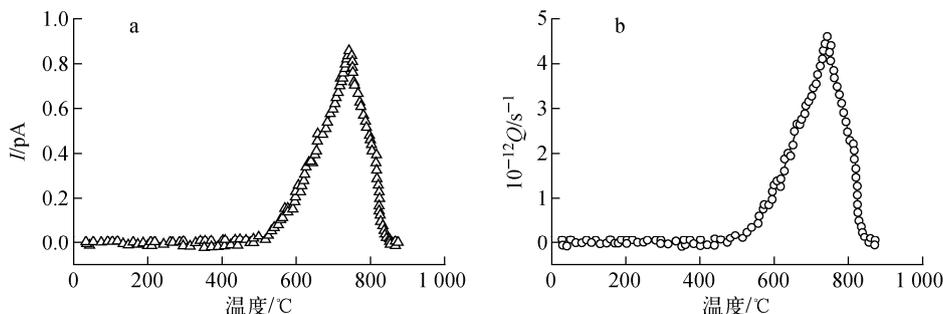


图 9 含氘 Zr-4 合金样品的 TDS

Fig. 9 TDS of deuterium containing Zr-4 alloy

a——释放 D<sub>2</sub> 的离子流强度与温度的关系曲线; b——D<sub>2</sub> 热脱附速率与温度的关系曲线

对样品的线性升温加热,升温速率在 1~100 K/min范围可调。

2) 完成了对 TDS 进行氘气脱附速率灵敏度系数标定,得到氘气脱附速率灵敏度系数、最小可检氘气脱附速率(脱附速率灵敏度)分别为  $6.22 \times 10^{24} \text{ s}^{-1} \cdot \text{A}^{-1}$ 、 $1.24 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ ,实现了高灵敏度分析,建立了 TDS 实验分析方法。稳定性实验表明,氘气脱附速率灵敏度偏差仅为 11%,重复性较好。TDS 长期运行后的标定重复性偏差为 22%,表明需对 TDS 的灵敏度系数进行定期的标定。

3) 开展了镀镍 Zr-4 合金样品的 TDS 实验,验证了 TDS 实验方法的有效性,发现合金样品中的氘气在 450 °C 左右开始释放,峰值位于 740 °C,对应的释放速率为  $4.75 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ ,释放的氘气来自于镀镍 Zr-4 合金样品的  $\alpha$  相区。证明了所建立的 TDS 系统及其分析方法的有效性。

#### 参考文献:

- [1] POITEVIN Y, BOCCACCINIB L V, DELL'ORCO G, et al. The test blanket modules project in Europe: From the strategy to the technical plan over next 10 years[J]. *Fusion Eng Des*, 2007, 82(15-24): 2 164-2 170.
- [2] MUNAKATA K, SHINOZAKIA T, INOUE K, et al. Tritium release from lithium silicate pebbles produced from lithium hydroxide[J]. *Fusion Eng Des*, 2008, 83(7-9): 1 317-1 320.
- [3] 杨本福,曹小华,罗顺忠. 用热解吸法研究锂陶瓷中氘扩散行为[J]. *核技术*, 2001, 24(3): 21-325.
- YANG Benfu, CAO Xiaohua, LUO Shunzhong. A study on tritium releasing behavior from lithium ceramics by thermo-desorption method[J]. *Nucl Tech*, 2004, 24(4): 321-326(in Chinese).
- [4] NICHOLL S I, TALLEY J W. Development of thermal programmed desorption mass spectrometry methods for environment applications[J]. *J Chemosphere*, 2006, 63(1): 132-141.
- [5] TAKUJI O, YASUHISA O. Thermal desorption behavior of hydrogen isotopes: Interacting with radiation defects in  $\text{Li}_2\text{O}$ [J]. *Fusion Eng Des*, 2005, 75-79(Suppl.): 835-839.
- [6] ZHU Deqiong, TAKUJI O, SATORU T. Effect of grain size on hydrogen isotope behavior in  $\text{LiNbO}_3$ [C]// *Proceedings of 9<sup>th</sup> Tritium Science and Technology*. Japan: National Institute for Fusion Science (NIFS), 2011.
- [7] ZHU Deqiong. Behavior of hydrogen isotopes in ternary lithium oxides as a function of grain size [C]// *Proceedings of the 3<sup>rd</sup> China-Japan Workshop on the Tritium and Breeding Blanket Technology*. Kunming, China: Southwestern Institute of Physics, 2010.
- [8] 刘超卓. 含氘钛膜的制备、表征及退火行为研究[D]. 上海:复旦大学现代物理研究所,2007.
- [9] 汪小琳. 国防科学研究中的核化学与放射化学进展[J]. *核化学与放射化学*, 2009, 31(增刊): 64-74.
- WANG Xiaolin. Progress on nuclear and radiochemistry in the scientific research of national defense[J]. *Journal of Nuclear and Radiochemistry*, 2009, 31(Suppl.): 64-73(in Chinese).
- [10] 程贵钧,王维笃,杨本福,等. 金属氟化物中 $^3\text{He}$ 的热解吸方法[J]. *原子能科学技术*, 2005, 39(4): 372-376.
- CHENG Guijun, WANG Weidu, YANG Benfu, et al. Thermo-desorption method for  $^3\text{He}$  release from metal tritides[J]. *Atomic Energy Science and Technology*, 2005, 39(4): 372-376(in Chinese).
- [11] ALVANI C, CASADIO S, CASADIO S. Kinetics of tritium release from irradiated  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  pebbles in out-of-pile TPD tests [J]. *Fusion Eng Des*, 2003, 69(1-4): 275-280.
- [12] OLIVER B M, GARNER F A, GREENWOOD L R, et al. High-sensitivity quadrupole mass spectrometry system for the determination of hydrogen in irradiated materials[J]. *J Nucl Mater*, 2000, 283-287(2): 1 006-1 010.