

解 説

核融合炉ブランケットデータベース(1) (Li₂O 固体増殖材)

二村 嘉明*・堀井 一宏**・河村 弘**

富山大学水素同位体機能研究センター

〒930 富山市五福 3190

日本原子力研究所**

〒311-13 茨城県東茨城郡大洗町成田町新堀 3607

Date Base for Tritium Breeding Blanket of Fusion Reactor (1) (Li₂O Solid Breeding Material)

Yoshiki FUTAMURA*, Kazuhiro HORII**,
Hiroshi KAWAMURA**

Hydrogen Isotope Research Center, Tyama University*

Gofuku 3190, Toyama 930, JAPAN

Japan Atomic Energy Research Institute**

3607 Shinbori, Narita, Oarai-machi

Higashi-ibaraki-gun, Ibaragi-ken, Japan

Abstract

This compilation of data for Li₂O ceramic breeding material is part of a study to construct a database for breeding blanket material for a fusion reactor, consisting of breeding material, neutron multiplier material, construction material, coolant material, purge gas, etc. Data in this compilation are collected from as many papers and reference books as possible.

Nevertheless, there may be more data taken from past experiments than those collected in this compilation. So authors are going to continue collecting these types of data.

Data are arranged in a matrix from to clear properties of lack data and to be easily used. This database is expected to be very useful and necessary for designing and analysing breeding blankets.

1. はじめに

核融合炉ブランケットを設計する場合には、まず第一に、ブランケットを構成するトリチウム増殖材、中性子増倍材、構造材、冷却材およびパージガス等として使用される物質それぞれに関する物理特性、機械特性、化学的特性、安定性および両立性、トリチウムとの相互作用および照射効果等の諸特性に係るデータが必要かくべからざるものである。

現在、これらのデータは部分的には収集・整理され、その精度等が明らかになっているものもある。しかし全般的に観れば、多数の研究者によって種々の値が求められたり、一つしかデータがなかったり、全くデータのないものも見受けられる。このような状況下でブランケット設計に必要なデータベースを作成することは、十分意義あることである。筆者等は、このデータベース作成の第一歩として、ブランケット固体増殖材 Li_2O に係るデータを収集・整理し、発表することにした。

これによって、データのある項目、ない項目が明らかになるとともに、それらが何時得られたものであるかも明らかになり、ブランケット設計および特性解析等に強力な助人を提供することになる。

しかし筆者等だけでは、その調査範囲、調査能力に限界があり、データが存在するにも係わらず、見落として収集していないものがある恐れがある。したがって、ブランケットに関心があり、且つ、関係がある方々の協力を得ることにより、データなしとした項目へのデータ提供、データがある項目への新しいデータの提供、データの修正提供およびデータの扱い方等に関するいろいろの指摘等を筆者等は期待している。このようなデータの提供やいろいろな指摘等によって、より良い有用なデータベースを作成していくことが出来ると信じている。

2. 固体増殖材 Li_2O のデータ収集・整理方法

データ収集に際しては、収集するデータ項目をブランケット設計および特性解析上の必要性の観点から選定し、その項目のデータが載っている文献類を広く調査した。

その調査した主要な文献は、以下の通りである。

- (1) ITER Solid Breeder Blanket Materials Data Base by M.C.Billone, W.Dienst, T.Flament, P.Lorenzette, K.Noda, N.Roux, May 1993, ANL ANL/FPP/TM-263
- (2) 核融合炉トリチウム増殖材料の増殖・回収性能評価
核融合特別研究総合総括藩（事業責任者：住田健二，高橋洋一），1989年3月
- (3) ITER Material Evaluation and Data Base by D.Smith, I.V.Altovsky, V.R.Barabash, J.Beaston, M.Billone, J.L.Boutard etc (total 22 Authors) From two Specialist Meetings on Material Data base held at the ITER site in Garching in June 1988 and February 1990.

3.2 データの表示

データベースの簡便な利用および相互の容易な比較ができ、データの使用範囲、データ導出時の条件等が容易に把握できるように、データ導出に係る文献名を挙げるとともに、データを式表示する場合には、可能な限りその式表示をブラケット運転（条件）内でグラフ表示することにする。グラフ表示できない場合には、データ相互の比較の為、ブラケット通常運転条件（例えば、600℃、室温（RT）下での計算値を原則的に表示することにする。なお、Li₂Oの特性が他の固体増殖材の特性と際立っている場合には、それを明示する為に、Li₂Oを含む固体増殖材の特性をグラフ表示して、相互比較し易いようにする。

4. Li₂O（セラミック増殖材）データ

データ表の見方を次に示す。

項 目：収集するデータの特性項目

データ数：同一項目でデータがいくつもある場合に、(1), (2), (3), …をつけて値を示す。（註）の値はある条件下で式表示の式を使用して計算した値である。

データ：数値に（ ）のある値は外挿値又は推定値である。

単 位：原則としてC.G.S.単位であるが、使用した単位を示す。

式：環境条件の影響を受けるものを式で表示する。

条 件：式表示の成立条件又は式を使用して数値計算した場合の条件を示す。

グラフ(Fig.)：データをグラフで示す又は式の値をグラフで示す。

参考文献：データ収集に関係した文献を示す。

4.1 物理的特性 (Physical properties)

項 目	データ数	データ	単 位	式	条 件 (又 備 考)	グラフ Fig.	参 考 文 献
4.1.1 結晶構造	(1)	面心立方格子					
4.1.2 分子量	(1)	式 示	$\frac{g}{g\text{-mol}}$	$30.0314 - 2.002 \delta$	δ : stom fraction Li-6 in Li	—	2)
	(註)	28.2296		$30.0314 - 2.002 \times 0.9$	Li-6 90%濃縮 $\delta = 0.9$	—	
4.1.3 密 度	(1)	式 示	$\frac{g}{cm^3}$	$2.0338 (1 - 0.06665 \delta)$	δ = atom fration Li-6 in Li	—	1)
	(2)	2.02	〃			—	(2)
	(3)	1.529	〃		80%TD, 10 μ m粒径 Li-6 90%濃縮, 室温	—	(3)
	(註)	1.529	〃		80%TD, $\delta = 0.9$		
	(註)	天然存在比Li-6 : 7.5%, Li-7 : 92.5% Li-6密度 : 0.815 δ ¹⁾ , Li-7 密度 : 0.950 (1 - δ) ¹⁾					

核融合炉ブランケットデータベース

項目	データ数	データ	単位	式	条件 (又 備考)	グラフ Fig.	参考文献
4.1.4 融点	(1)	1423	℃				(2)
	(2)	1432±6	℃				(3)
	(3)	1432	℃				2)
4.1.5 熱伝導度	(1)	式 示	$\frac{W}{m \cdot K}$	$K = (1 - P)^{1.96}$ $[39.79(1 + 7.067 \times 10^{-3}T)^{-1}]$	0.066 ≤ P ≤ 0.292 P = porosity 473 ≤ T < 1173K 密度 = 93.4%TD, 89.7%TD 79.8%TD, 70.8%TD の時KをFig.4.1.1に示す	4.1.1	3)
				Be, SS316のKをFig.4.1.2に示す	4.1.2	(3)	
	(2)	3.54	℃		P=0.2 密度=80%TD 600℃		(3)
	(3)	式 示	℃	$K = K_0 (1 - P) / (1 - Bp)$ $K_0 = (-3.59 + 0.01828T)$ $B = 2.16 - 8 \times 10^{-4}T$	P=71~93%TD T=473~1173	4.1.3	4)
(4)	図 示			密度80%TDの各種固体増殖材の熱伝導度	4.1.3	(2)	
4.1.6 熱膨張	(1)	34	10 ⁶ /K		単結晶：熱膨張率	—	(2)
	(2)	図 示	%	$\Delta L/L = 1.87 \times 10^{-3} \times$ $(1 + 4.49 \times 10^{-4}T)(T - 298)$	線膨張率 298 ≤ T ≤ 1223K	4.1.4	1)
			1/K	$\alpha = 1.605 \times 10^{-5} \times$ $(1 + 1.072 \times 10^{-3}T)$	Instantaneous. coef. 298 ≤ T ≤ 1223K	—	1)
		1/K	$\alpha_m = 1.87 \times 10^{-5} \times$ $(1 + 4.49 \times 10^{-4}T)$	Mean coef. 298 ≤ T ≤ 1223K	—	1)	
	(3)	図 示		単結晶Li ₂ Oの熱膨張率(%)		4.1.5	
	(4)	式 示	1/K	$8.388 \times 10^{-7}T^2 + 2.539 \times 10^{-3}T$ $+ 6.315 \times 10^{-1}$	密度=85%TD, K=273~1273 TD=2.01 (g/cm ³)		6)
	(5)	式 示	1/K	$1.357 \times 10^{-8}T^2 + 1.149 \times$ $10^{-5} \cdot T + 4.664 \times 10^{-3}$	単結晶, TD=2.01 (g/cm ³) T=273~1273		7)
セラミック増殖材, Be, SS2316の線膨張率の比較図						4.1.6	(3)
4.1.7 比熱	(1)	式 示	$\frac{KJ}{kg \cdot K}$	$C_p = 2.5179 + 3.328 \times 10^{-4} \cdot T$ $8.382 \times 10^4 / T^2$	306 ≤ T ≤ 1073K	—	1)
		1.692	℃	上式による	T=300K		
(2)	1.8	℃			T=300K Li ₂ O	—	(2)
4.1.8 熱容量	(1)	式 示	$\frac{J}{mol \cdot K}$	$C_p = 75.24 + 9.95 \times 10^{-3} \cdot T$ $- 25.05 \times 10^5 / T^{-2}$	T=306~1073K	—	8)
		80.64	℃		T=873K Li ₂ O		
	(2)	式 示	℃	$C_p = 63.44 + 23.42 \times 10^{-3}T$ $- 14.09 \times 10^5 / T^{-2}$	T=373~1125K		10)
Li ₂ Oセラミックの熱容量の計算式をTable4.1.1に示す							
4.1.9 硬度		(調査中)					

Tsble 4. 1. 1 Heat Capacity of Li₂O

Authors	Ref.	Year	Method	Temperature range	Hart capacity = $C_p / J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	Remark
T.Tanifuji et al.	8	1978	Adiabatic method	306-1073 K	$C_p = 75.24 + 9.95E-3 \cdot T - 25.05E5 / T^2$	
C.H.Shomate et al.	9	1955	Drop	425-1045 K	$C_p = 62.51 + 25.44E-3 \cdot T - 14.14E5 / T^2$	
E.N.Rodigina et al.	10	1961	Drop	373-1125 K	$C_p = 63.44 + 23.42E-3 \cdot T - 14.09E5 / T^2$	
I.Barin et al.	11	1973	*	298-1843 K	$C_p = 69.58 + 17.68E-3 \cdot T - 19.04E5 / T^2$	* ... estimation from JANAF
H.L.Jhonston and T.W.Bauer	12	1951	Adiabatic method	16-300 k	_____	

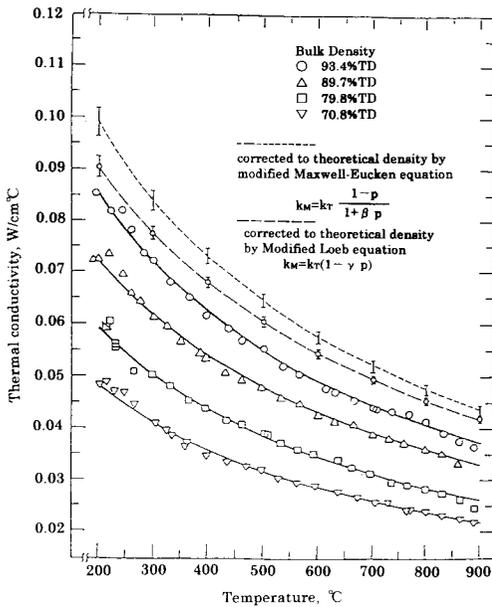


Fig. 4.1.1 Thermal conductivity data for porous Li₂O

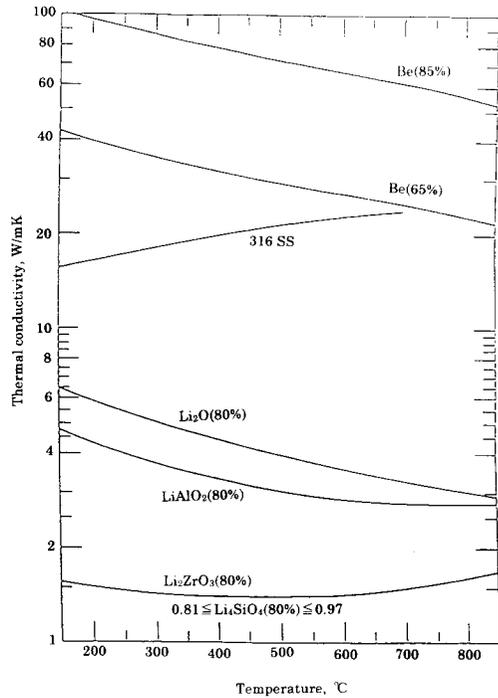


Fig.4.1.2 Comparison of thermal conductivities of solid breeder ceramics, Be, and 316 SS

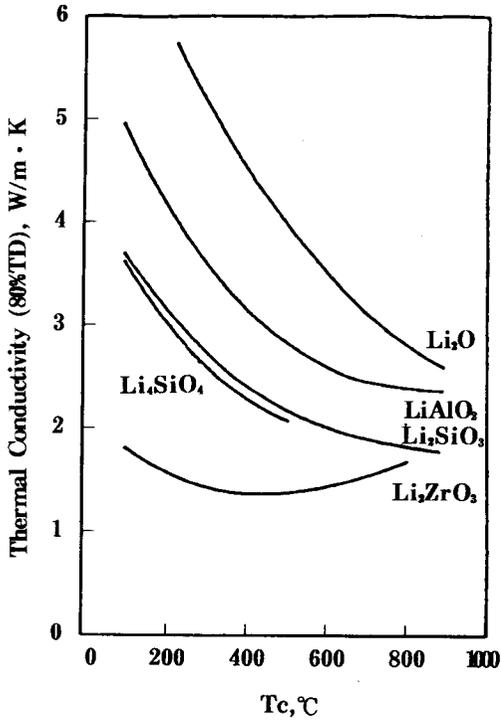


Fig.4.1.3 Thermal Conductivity of Solid Breeder Materials (80%TD)⁵⁾

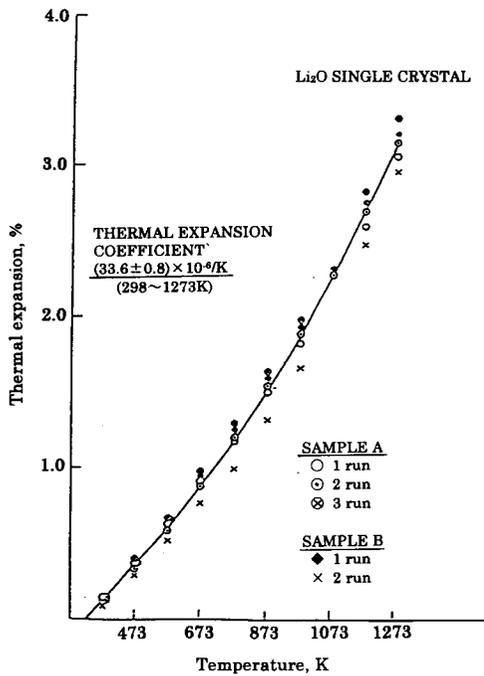


Fig.4.1.5 Thermal expansion of single-crystal Li₂O

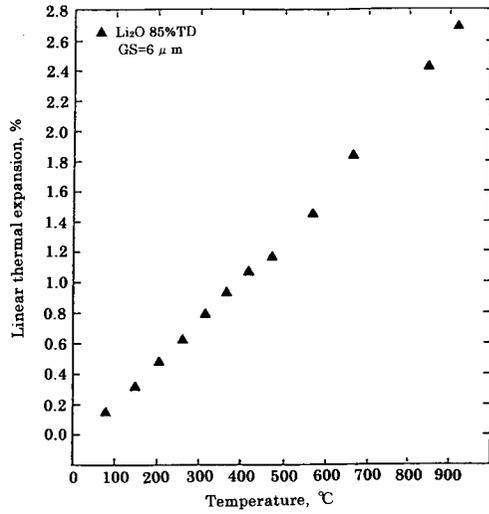


Fig.4.1.4 Thermal expansion of sintered Li₂O

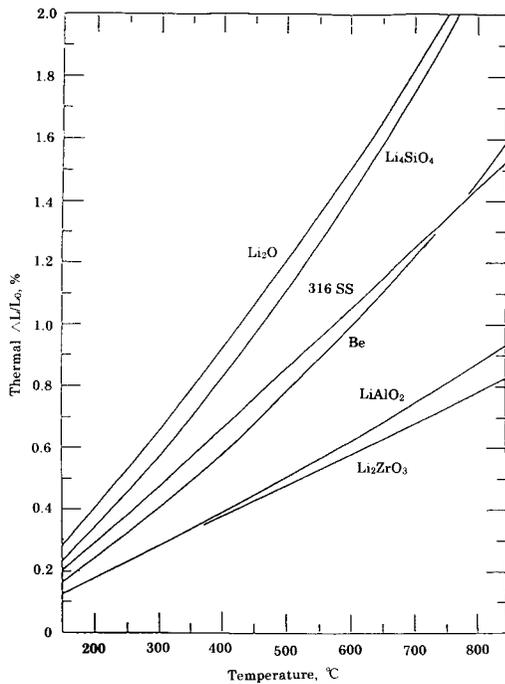


Fig.4.1.6 Comparison of the linear thermal expansion strain (referenced to 25°C) for ceramic breeders, Be, and 316 SS

4. 2 機械特性 (Mechanical properties)

項目	データ数	データ	単位	式	条件 (又 備考)	グラフ Fig.	参考文献
4.2.1 ヤング率 E	(1)	式 示	GPa	$E=141\exp(-3.5p) \times [1-2.3 \times 10^{-4}(T-293)]$	$0.07 \leq P \leq 0.20$ $T = 293 \text{ K}$	—	(3) (4)
	(2)	70.0	MPa		室温 (R.T)	—	(3)
	(3)	(60.7)	MPa		$T=600^\circ\text{C}$		(3)
	(4)	図 示	GPa	ヤング率をFig.4.2.1に示す。同図に他のセラミック増殖材. Be, PCA, HT9の値も比較の為に示す。		4.2.1	(13)
	ヤング率のporosity依存性をFig.4.2.2に示す。						4.2.2
4.2.2 ポアリン比 (v)	(1)	0.19			93%TD, ペレット, $T=293\text{K}$		(13)
	(2)	0.16			単位結晶, $293 \leq T \leq 1603\text{K}$		(15)
	(3)	0.19			80%TD, 10 μ 粒径, 90%Li-6濃縮		(3)
4.2.3 引張強度		21	MPa		600 $^\circ\text{C}$	4.2.3	(13)
		図 示	〃	Li ₂ O及び他のセラミック増殖材の引張強度をFig.4.2.3に示す		4.2.3	(2) (13)
4.2.4 圧縮強度	(1)	図 示	MPa	$\sigma_c=800dg^{-0.3}\exp(-10p) \times \ln(2000/T)$	dg: 粒径 (μm)	4.2.4	(13) (4)
	(2)	(65.8)	〃				(3)
	(3)	(28.4)	〃		600 $^\circ\text{C}$		(3)
	(4)	図 示	〃		Li ₂ O及び他のセラミック増殖材の圧縮強度を示す	4.2.5	(13) (4)
	圧縮強度のprosiy依存性をLi ₂ SiO ₃ を例としてFig.4.2.6に示す						4.2.6
4.2.6 曲げ強度	(1)	式 示	MPa	$\sigma_b=195dg^{-0.3}\exp(-4.3p) \times \ln(2000T)$	dg: 粒径 (μm)	4.2.7	(13)
	(2)	図 示	〃		dg=10 μm , p=20% $T=293\text{K}$	4.2.7	(13)
	(3)	50.1	〃		室温, 粒径10 μm , 80%TD		(3)
	(4)	(21.6)	〃		600 $^\circ\text{C}$., 粒径10 μm , 80%TD		(13)
4.2.7 クリープ クレープ レート	(1)	式 示	1/S	$\dot{\epsilon}=8.8 \times 10^2 (1-p^{2/3})^n \times \exp(-4.04 \times 10^4/T) \sigma^n$	$n=5.9 \quad T < 973\text{K}$ $n=5.9 [1-1.1 \times 10^{-3}(T-973)]$ $973 \leq T \leq 1123$ $n=4.9 \quad T > 1123$ $0.07 \leq p \leq 0.21$ $973 \leq T \leq 1223\text{K}$ $4 \leq \sigma \leq 45 \text{ MPa}$		(13)
	(2)	図 示	$\frac{\mu\text{m}}{\text{m}\cdot\text{s}}$		700 $^\circ\text{C}$ 及び800 $^\circ\text{C}$ に於ける80%TD, 10 μm 径のLi ₂ Oのthermal creep rateをFig.4.2.8, Fig.4.2.9に示す。	4.2.8	(13)

項目	データ数	データ	単位	式	条件 (又備考)	グラフ Fig.	参考文献
	(3)	4.0	$\frac{\mu\text{m}}{\text{m}\cdot\text{s}}$		800°C, 20MPa,		(3)
	(4)	図示		Li ₂ O及び他のセラミック増殖材の圧縮クリーププレートを示す	80%TD	4.2.10	(2)
4.2.8 耐熱衝撃性		LiAlO ₂ より劣っている。		熱歪によるき裂の発生 $R' = \sigma_t \cdot K (1 - \nu) / E \alpha$ σ_t : 引張強度 K: 熱伝導度 ν : ポアソン比 E: ヤング率 α : 熱膨張係数	σ_t は増殖材間で差がないのでK/E α の値で耐熱衝撃性を評価できる。 K/E α の値をTable4.2.1に示す。LiAlO ₂ が最も優れている。		(2)

Table 4. 2. 1 Material Properties related to the Generation of Thermal Crock in Ceramic Breeding Matereals

Material	K (600°C) (W/mK)	α (600°C) (10 ⁻³ K)	E (R.T) (GPa)	K (E α) (10 ⁻⁶ m ² /s)
Li ₂ O	3.5	3.3	70	1.5
LiAlO ₂	2.6	1.2	80	2.7
Li ₂ SiO ₂	2.0	2.1	55	1.7
Li ₄ SiO ₄	1.9	3.6	50	1.1
Li ₂ ZrO ₃	1.4	1.1	70	1.8

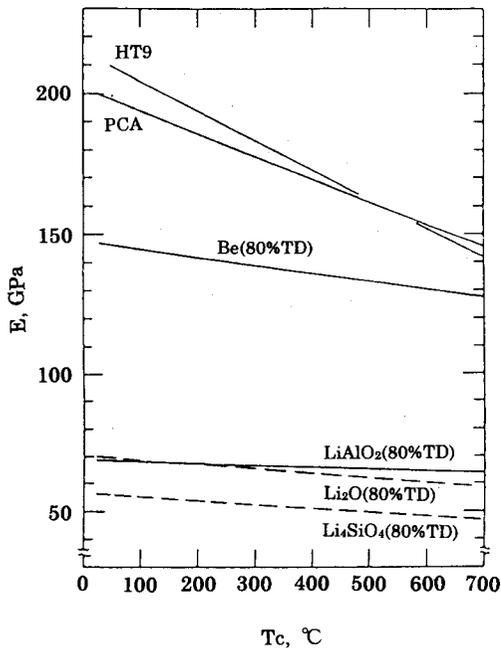


Fig.4.2.1 Comparison of Young's Modulus⁽³⁾ for Various Materials

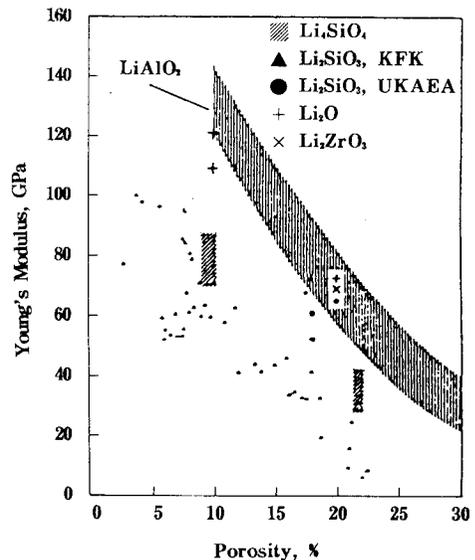


Fig.4.2.2 Young's Modulus of Breeder Ceramics⁽⁴⁾

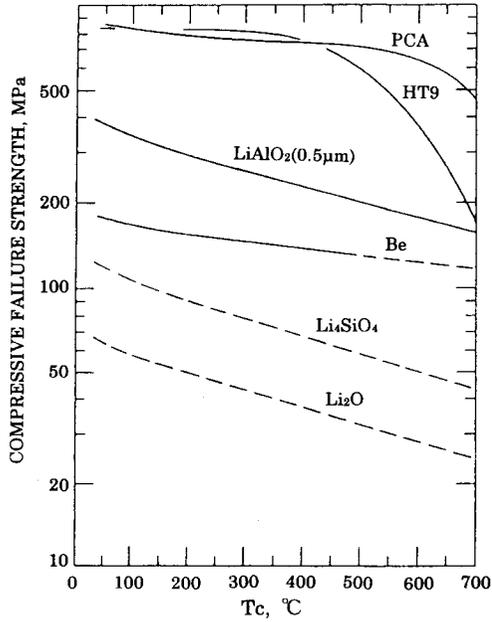


Fig.4.2.3 Comparison of Tensile Strength¹³⁾ for Solid Breeder Materials

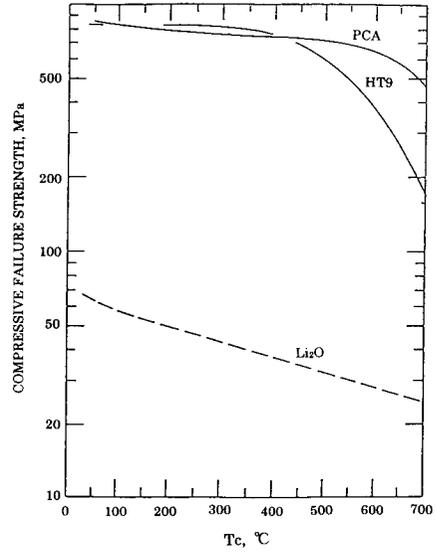


Fig.4.2.4 Estimated compressive failure strength for 80%-dense, 10µm-grain diameter Li₂O. PCA and HT9 curves are shown for reference purposes.

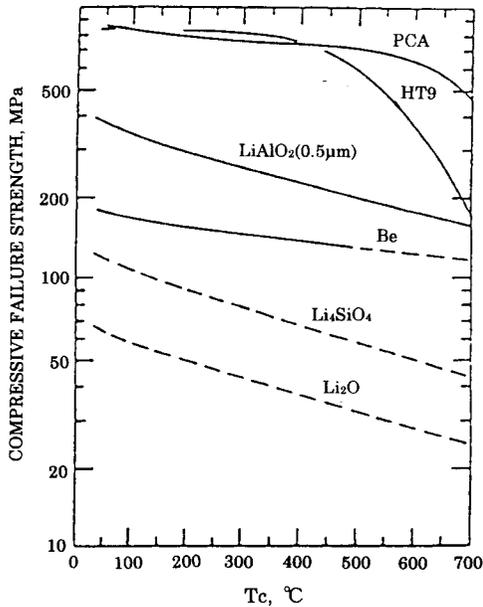


Fig.4.2.5 Comparison of Compressive Strength¹³⁾ for Various Materials

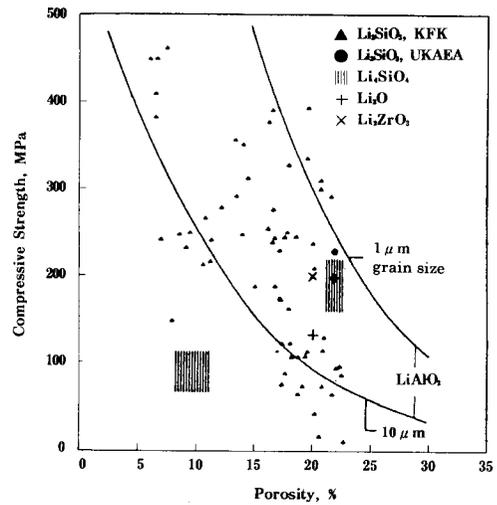


Fig.4.2.6 Compressive Strength of Breeder Ceramics

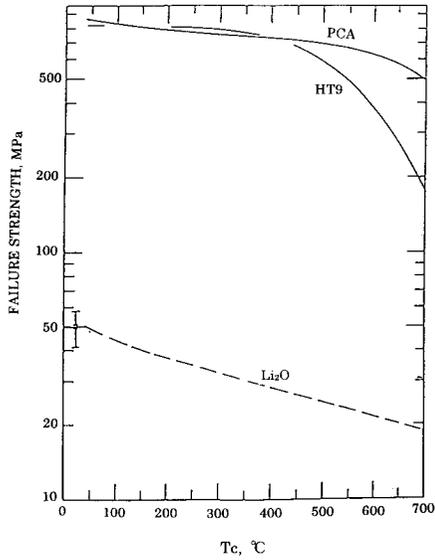


Fig.4.2.7 Bending failure strength of 80%-dense, $10\mu\text{m}$ -grain-diameter Li_2O . PCA and HT9 tensile failure strengths are shown for reference purposes.

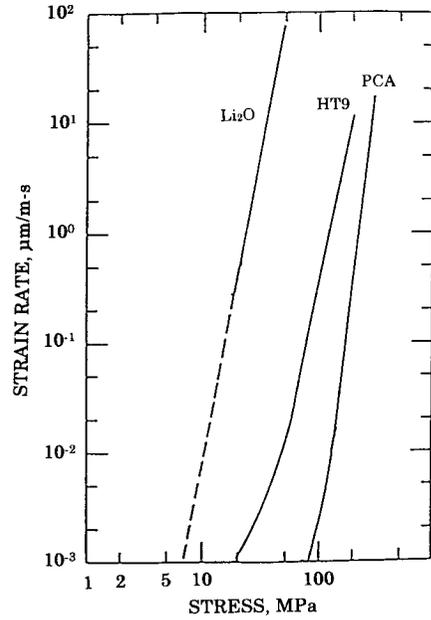


Fig.4.2.8 Secondary thermal creep rate of 80%-dense, $10\mu\text{m}$ -grain-diameter Li_2O at 700°C . PCA and HT9 curves are shown for reference purposes.

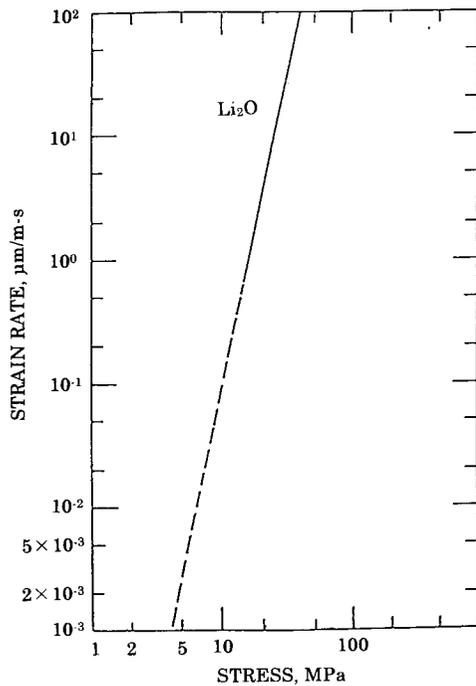


Fig.4.2.9 Secondary thermal creep rate of 80%-dense, $10\mu\text{m}$ -grain-diameter Li_2O at 800°C .

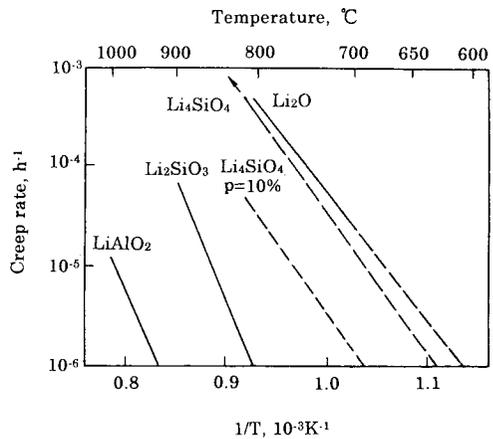


Fig.4.2.10 Compressive Creep Rate of 80% TD Ceramic Breeding Materials

4. 3 化学的安定性及び両立性 (Chemical stability and compatibility)

項目	データ数	データ	単位	式	条件 (又 備考)	グラフ Fig.	参考文献
4.3.1 Li ₂ Oと水との両立性	(1)	(Li ₂ Oと水の反応性)					2)
		発熱反応		Li ₂ O+H ₂ → 2 LiOH+125KJ/mole. LiOH			
	(2)	表示 (Table4.3.1)		600℃のLi ₂ Oを98℃の高温水に水に投入した場合の相互作用			(2)
	(3)	表示 (Table4.3.2)		98℃の高温水を600℃のLi ₂ Oに投入した場合の相互作用			
	(4)	反応する		Li ₂ Oと水との反応性, ΔH (KJ/mol, Li) 25℃に於ける : -64			(2)
(註) Li ₂ O (高温) との反応性 : 反応する							
4.3.2 Li ₂ Oと構造材との両立性	(1)	(Li ₂ OとSS316の相互作用)					19)
		式 示	mm (損耗料)	$d=1.06 \times 10^3 \times \exp(-5920/T) t^{0.5}$	773 ≤ T ≤ 1073K 100 ≤ t ≤ 5600h		20) 21)
	(2)	(Li ₂ Oと構造材料との反応性下限温度)					
		550 500 600 600	℃ ℃ ℃ ℃		SS316 インコネル800 インコネル600 HT 9		
	(3)	図 示		反応時間100時間で規格化されたセラミック増殖材と構造材との化学反応をFig.4.3.1に示す		4.3.1	
化学反応の観点から推奨されるセラミック増殖材の温度限界値を次のとおり, Li ₂ O : 680℃, Li ₄ SiO ₄ : 910℃, Li ₂ SiO ₃ : 990℃							(2)

Table 4. 3. 1 Interaction between Water and 600℃ Ceramics thrown in 98℃ water¹⁷⁾

Breeder Material	Chemical Heat Release	H ₂ generation mol H ₂ /g Material	Time to reach peak temp. (s)
Li ₂ O	Mild	2.7 × 10 ⁻³	90
LAiO ₂	None	None
Li ₂ ZrO ₃	None	None
Li ₄ SiO ₄	None	None
Lithium	Large	7.2 × 10 ⁻²	3

Table 4. 3. 2 Interaction between 600°C Ceramics and 98°C Water injected to 600°C Ceramics¹⁸⁾

Blanket Material	MassWater (g) Mass Blanket (g)	Peak temp.(°C)	Gas released (Mole/Mole water)	H ₂ Released (Mole/Mole water)
Lithium Oxide	3.0/50	625	0.275	0
Lithium Aluminate	3.3/50	600	1.0	0
Lithium Zirconate	3.1/50	600	1.0	0
Lithium Silicafé	3.0/50	600	1.0	0

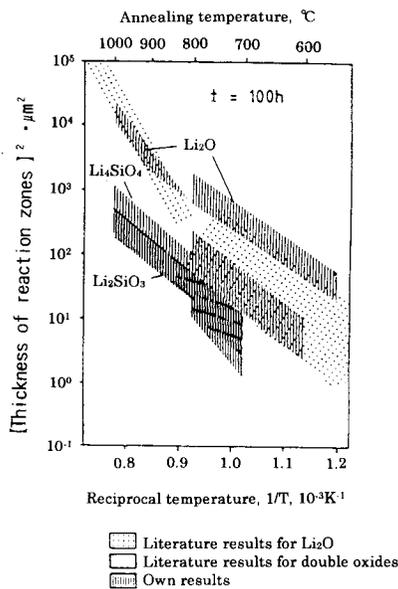


Fig4.3.1 Chemical reaction between breeder ceramics²¹⁾ and structure materials during reaction time normalized to 100 hr.

4. 4 トリチウム溶解性及び移行 (Tritium solubility and transport)

項目	データ数	データ	単位	式	条件 (又備考)	グラフ Fig.	参考 文献
4.1.1 Liの質量 移行	(1)	式示	g/hr	$W = (29.9/2) F \times \frac{\sqrt{K \cdot P_{H_2O}}}{P_{total}}$ F: He スイープガス流量(mol/h) K: (P _{LiOH}) ² /P _{H₂O} 平衡定数 Li ₂ O(S)+H ₂ O(g)→2LiOH(g) P _{H₂O} : 水蒸気圧 (atm) P _{total} : 全スイープガス圧(atm)			23) 24)
				平衡定数K		4.4.1	
	(2)	図示		Li ₂ Oの重量損失と温度との関係		4.4.2	

項目	データ数	データ	単位	式	条件 (又 備考)	グラフ Fig.	参考文献	
	(3)	(Liの質量移行のプロセス)						
		高温蒸発プロセス		$\text{Li}_2\text{O} (\text{S}) + \text{T}_2\text{O} (\text{g}) \rightarrow 2 \text{LiOT} (\text{g})$				
		ガス相移行プロセス		$\text{LiOT} (\text{g}) [\text{高温T}] \rightarrow \text{LiOT} (\text{g}) [\text{低温}]$				
		低温凝縮プロセス		$2 \text{LiOT} (\text{g}) = \text{Li}_2\text{O} (\text{s}) + \text{T}_2\text{O} (\text{g})$				
	(4)	(Liの質量移行の依存性)						
		図示		Li_2O 燃焼度依存性		4.4.3	24)	
		図示		Li_2O 重量損失速度はスイープガス流速に比例する。		4.4.4	25)	
	図示		Li_2O 重用損失速度は H_2O 蒸気圧の平方根に比例する。		4.4.5	25)		
4.4.2 増殖材内 トリチウム 放出時の 化学形	(1)	表示 (Table 4.4.1)		中性子照射されたりチウム化合物中に放出されるトリチウムの化学形を示す。酸化物結晶では90%以上のトリチウムがHTO(g)の化学形で放出される。				
4.4.3 トリチウム 拡散係 数	(1)	図示	$\frac{\text{cm}^2}{\text{S}}$	$D=4.03 \times 10^{-9} \times \exp[-95.1(\text{KJ/mol})/RT]$ $573 \leq T \leq 1173\text{K}$		4.4.6	26)	
	(2)	図示	◇	Li_2O 単結晶の拡散係数と照射量との関係 (註) 同じ温度では照射量が大きい程拡散係数は小さい。		4.4.7	27)	
	(3)	0.857	$\frac{\text{mm}^2}{\text{S}}$		600°C, 80% TD, Li-6 90%濃縮		(3)	
	(4)	$\sim 8 \times 10^{-8}$	$\frac{\text{cm}^2}{\text{S}}$		600°C		(2)	
	(5)	表示 (Table 4.4.2) 及び図示		酸化物セラミック増殖材中のトリチウム拡散係数をTable4.4.2とFig .4.4.8に示す。		4.4.8	(2) 28) 29)	
		1.5×10^{-9}	$\frac{\text{cm}^2}{\text{S}}$		600°C, Fig.4.4.8より求める		30) 31)	
	(註)	図示		$\frac{\text{cm}^2}{\text{S}}$	Li_2O を含む増殖中のトリチウム拡散係数をまとめてFig.4.4.9に示す。		4.4.9	32)
4.4.4 水蒸気の 吸着及び 吸収 (Li_2O) (註)吸着 ・吸収を 溶解と 同意に解 する。	(1)	式示	$\frac{\text{mol} + \text{H}_2\text{O}}{\text{ton} - \text{Li}_2\text{O}}$	$56.3 \times 10^{-2} \times \exp(13800/RT) P_{\text{H}_2\text{O}}^{0.5}$	水蒸気吸着量		(2)	
	(2)	大		$(\sim 10^{-4} \text{mol H}_2\text{O/mol})$	水蒸気吸着量 (500°C, 100Pa, 0.57m ² /g)		(2)	
	(3)	小		$(\sim 10^{-5} \text{mol fraction})$	水蒸気吸収量 (900K, 10 ⁻⁴ atm)		(2)	

核融合炉ブランケットデータベース

項目	データ数	データ	単位	式	条件 (又 備考)	グラフ Fig.	参考 文献
	(4)	図 示		一定蒸気圧の場合のLi ₂ Oへの水蒸気吸着量		4.4.10	33)
低温において吸着が主な範囲では表面積依存性があるが、高温において吸収が主な領域では粒径依存性は見られない。							
4.4.5 水蒸気溶解度 (Li ₂ O)	(1)	式 示	ppm	$S_{OH} = 10^{-A} (9.864 \times 10^{-6} P_{H_2O})^B$ $A = 23.667 - 2.502 \times 10^{-2} T + 9.62 \times 10^{-6} T^2$ $B = 0.427 + 1.7 \times 10^{-4} T$ $2 \leq P_{H_2O} \leq 2000 \text{ Pa}$ $713 \leq T \leq 1123 \text{ K}$	(OH) ppm.		34)
	(2)	図 示		Li ₂ Oへの水蒸気溶解度		4.4.11	(1)
	(3)	図 示		Li ₂ Oへの水酸化物の溶解度リミット		4.4.12	(1)
4.4.6 水素溶解度 (Li ₂ O)	(1)	図 示			Li ₂ Oへの水素溶解度	4.4.11	
	(2)	図 示			Li ₂ Oへの水素、重水素、吸収量の温度依存性	4.4.13	35)
	(3)	図 示			Li ₂ Oへの水素、溶解度	4.4.14	37)
	(4)	図 示			種々のセラミックへの水素溶解度	4.4.15	36)
4.4.7 トリチウム溶解度 (Li ₂ O)	(1)	図 示			Li ₂ O結晶へのトリチウム溶解度	4.4.16	37)
	(2)	図 示			Li ₂ Oへのトリチウム溶解度、HT-H ₂ 混合ガス	4.4.17	38)
4.4.8 H ₂ O, Hの溶解度の比較		図 示			Li ₂ OへのH ₂ O, Hの溶解度	4.4.18	(1)
4.4.9 脱 離		-----		(データ、参考文献調査中)			
4.4.10 残留トリチウム	(1)	図 示		Li ₂ O中のトリチウム残留量 (773, 973.1173K)		4.4.19	39)
	(2)	図 示		Li ₂ O及び種々のセラミック増殖材中のトリチウム残留量(973K)		4.4.20	40)
	(註)			照射温度とともにトリチウム拡散は速くなるので残留量は低下する。照射量とともに残留量が増えるのは照射欠陥に捕獲されるためと考えられる。			
4.4.11 残 留 ヘリウム	(1)	25	%		照射温度500℃, 燃焼度1%atom	4.4.21	39)
		25	%		照射温度700℃, 燃焼度1%atom	○ 上	○ 上
		10	%		照射温度900℃, 燃焼度1%atom	○ 上	○ 上
		14	%		照射温度500℃, 燃焼度2%atom	○ 上	○ 上
		22	%		照射温度700℃, 燃焼度2%atom	○ 上	○ 上
		5	%		照射温度900℃, 燃焼度2%atom	○ 上	○ 上
		13	%		照射温度500℃, 燃焼度3%atom	○ 上	○ 上
		23	%		照射温度700℃, 燃焼度3%atom	○ 上	○ 上
		7	%		照射温度900℃, 燃焼度3%atom	○ 上	○ 上
			(註)		% : 残留量 / 発生量		
	(2)	図 示		Li ₂ Oに残留しているHeガス量	4.4.21		

Table 4. 4. 1 Chemical Composition of Tritium Released by Heating in Vacuum.

Material	Neutron fluence cm ⁻²	Upper temp K	% of total tritium			
			HTO	HT	CH ₃ T ³	Retention
Li ₂ O unirradiated		975	95.4	3.8	0.3	0.5
Li ₂ O	5.4×10 ¹⁵	873	99.1	0.4	0.3	0.2
	3.6×10 ¹⁶	873	98.0	0.9	1.0	0.1
	3.1×10 ¹⁶	873	97.6	1.8	0.5	0.1
	8.9×10 ¹⁷	873	93.4	5.6	0.8	0.1
Li ₂ O pellet (76.5%TD)	5.4×10 ¹⁵	1073	95.4	3.5	0.5	0.6
Li ₂ SiO ₃	2.5×10 ¹⁶	1073	97.1	2.5	0.4	0.01
Li ₂ ZrO ₃	2.5×10 ¹⁶	1173	99.0	0.7	0.3	—

Table 4. 4. 2 Diffusion Coefficient of Tritium in Oxide Ceramic Breeder Materials.

Material	Neutron fluence	log D ₀	Q	Temp. range
	cm ⁻²	cm ² s ⁻¹	kJmol ⁻¹	K
Li ₂ O	8.1×10 ¹⁶	-4.1±0.5	77.4± 5.6	570-690
Y-LiAlO ₂	2.5×10 ¹⁶	-4.7±0.5	90.3± 1.0	630-920
Li ₂ SiO ₃	2.5×10 ¹⁶	-4.7±0.8	81.1±11.7	650-840
Li ₂ SiO ₄	2.5×10 ¹⁶	-6.7±0.1	43.8± 0.9	530-850
Li ₂ ZrO ₃	2.5×10 ¹⁶	-4.9±0.2	75.0± 2.2	540-730
Li ₈ ZrO ₆	2.5×10 ¹⁶	-5.5±0.3	57.8± 3.0	500-670

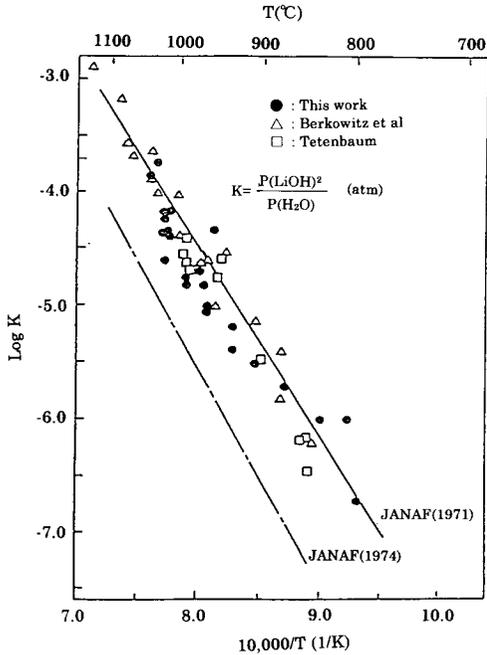


Fig.4.4.1 Equilibrium constant for the reaction Li₂O(s)+H₂O=2LiOH(g)

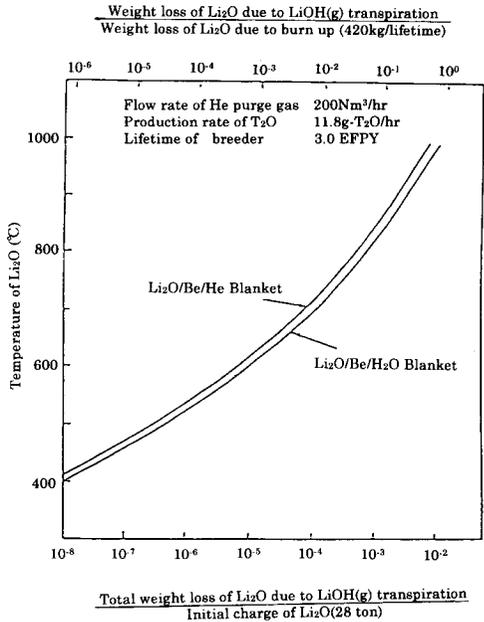


Fig.4.4.2 Relationship between weight loss of Li₂O and temperature.

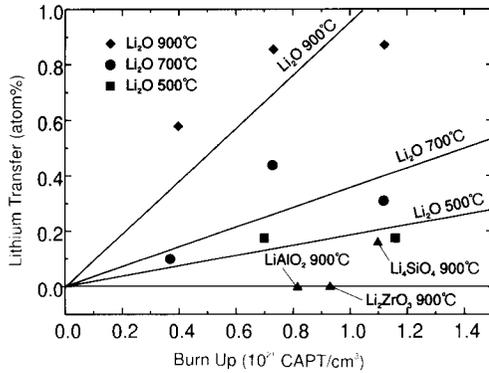


Fig.4.4.3 Burn up dependency of Li-Transfer for Li_2O , Li_2ZrO_3 , LiAlO_2 and Li_4SiO_4 .

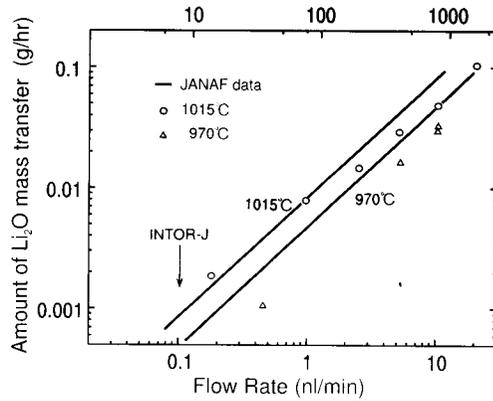


Fig.4.4.4 Effective Flow rate on Li_2O Mass-Transfer⁽²⁾.

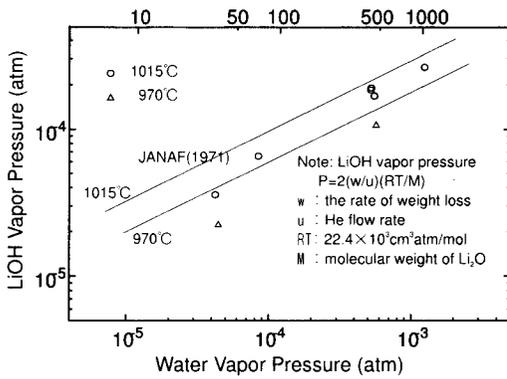


Fig.4.4.5 Effect of Water Vapor on $\text{LiOH}(\text{g})$ Vapor pressure⁽²⁾.

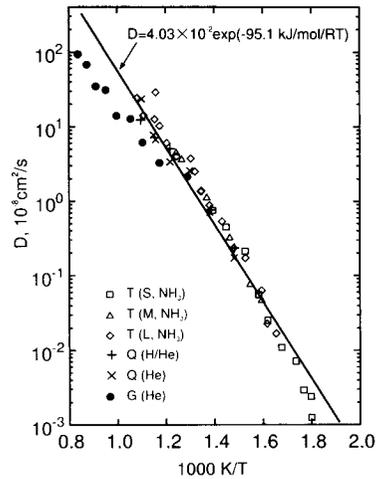


Fig.4.4.6 Lattice diffusion coefficient for lightly-irradiated Li_2O from Tanifuji(T), Quanci(Q) and Guggi(G).

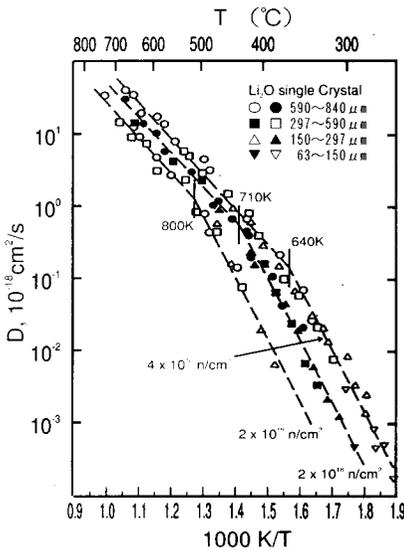


Fig.4.4.7 Lattice diffusion coefficient for Li_2O vs. fluence (from Tanifuji).

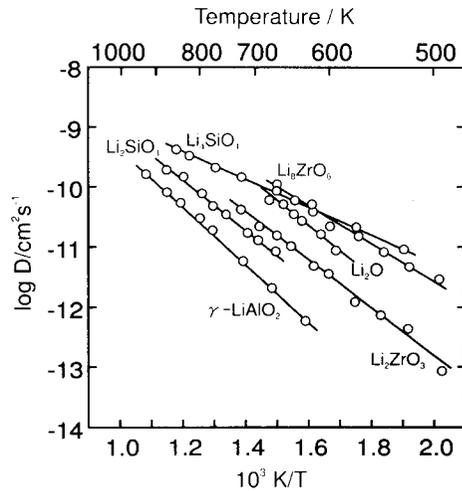


Fig.4.4.8 Diffusion Coefficient of T in Oxide Ceramic Breeding Materials.

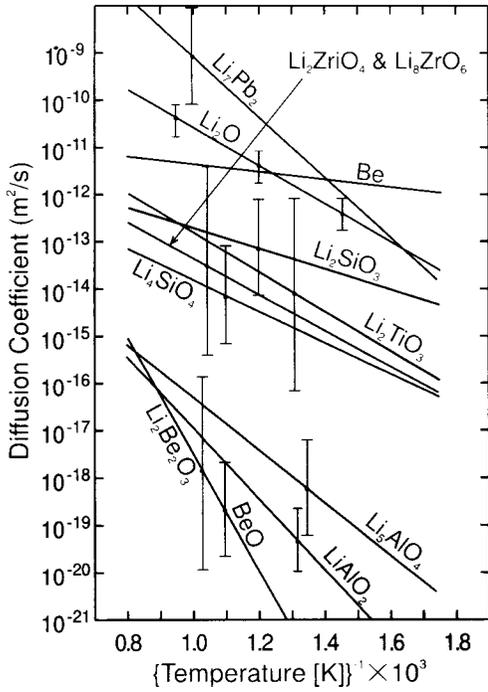


Fig.4.4.9 Summary of Tritium Diffusion Coef. in Breeding Materials¹⁵⁾.

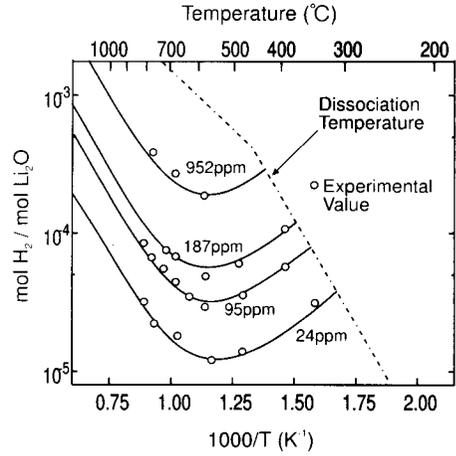


Fig.4.4.10 Water Vapor Adsorption to Li_2O ³³⁾.

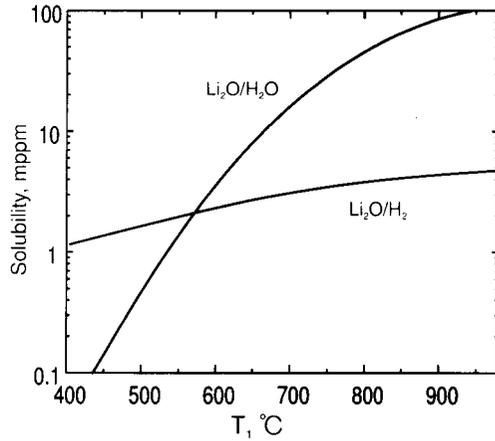


Fig.4.4.11 Hydrogen solubility in Li_2O at 10 Pa of H_2 or H_2O .

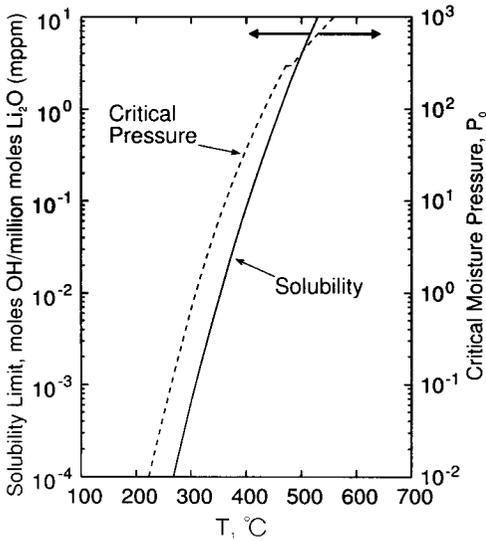


Fig.4.4.12 Hydroxide solubility limit and critical moisture pressure in Li_2O .

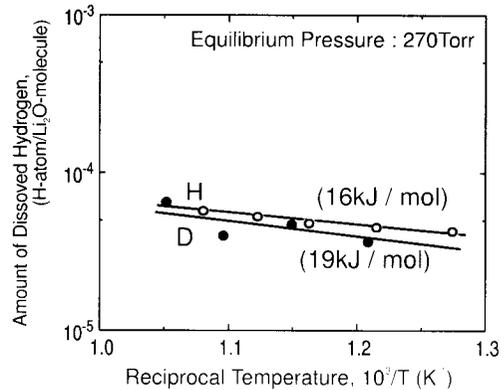


Fig.4.4.13 Temperature Dependency of Hydrogen and Heavy Hydrogen Absorption for Li_2O ³⁶⁾.

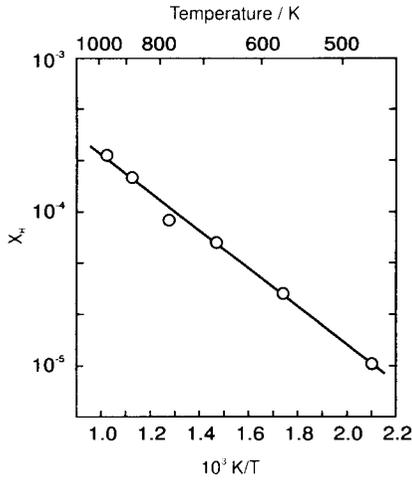


Fig.4.4.14 Hydrogen Solubility for Li_2O (0.1MPa)³⁷.

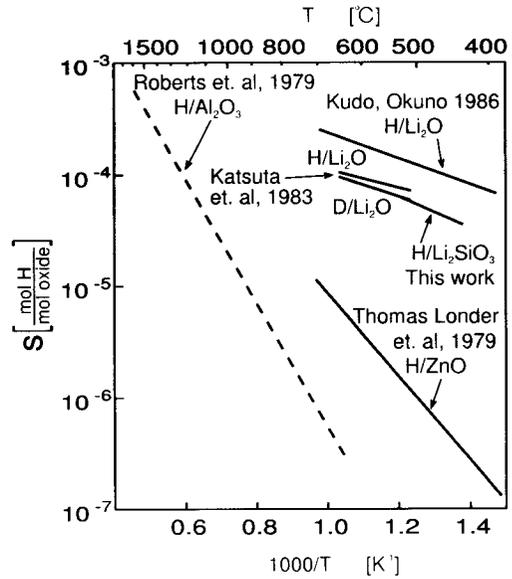


Fig.4.4.15 Hydrogen Solubility for Various Ceramics³⁶.

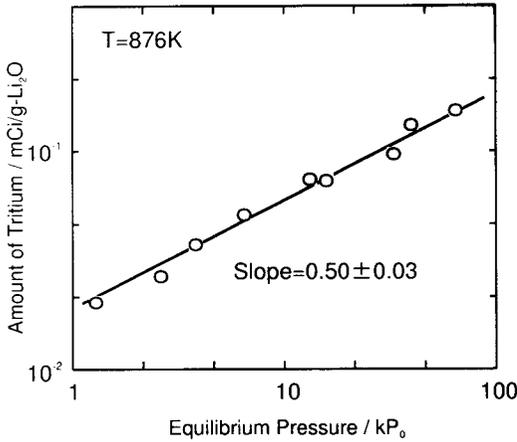


Fig.4.4.16 Tritium Solubility for Li_2O Crystal³⁷.

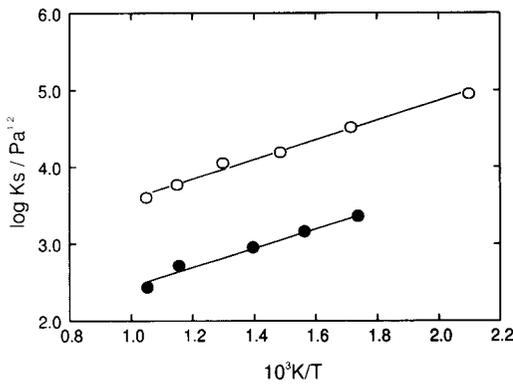


Fig.4.4.17 Hydrogen (○), Tritium (●), Solubility for Li_2O ³⁶.

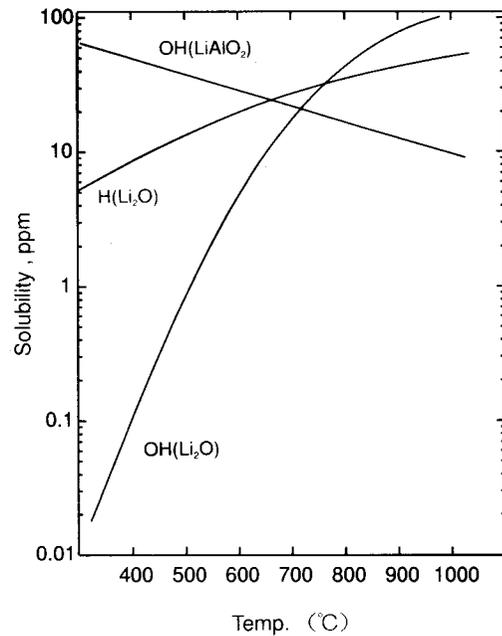


Fig.4.4.18 Solubility Correlations for the $\text{Li}_2/\text{H}_2\text{O}$, Li_2/H_2 and $\text{LiAlO}_2/\text{H}_2\text{O}$

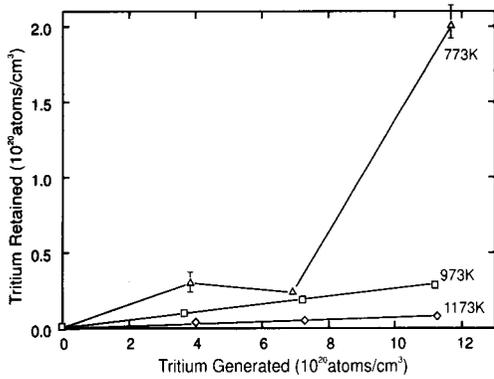


Fig.4.4.19 Tritium Retention in Li_2O ³⁹¹.

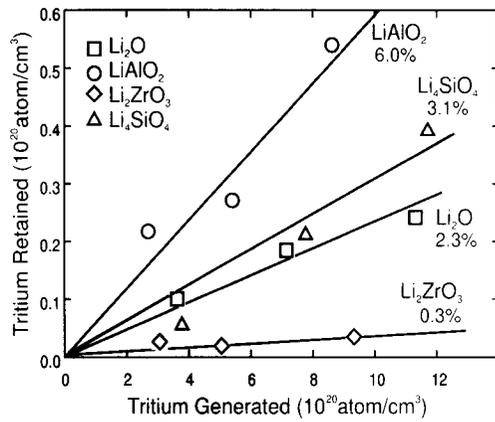


Fig.4.4.20 Tritium Retention in Li_2ZrO_3 , Li_2O , Li_4SiO_4 , and LiAlO_2 at 700°C ⁴⁰⁾.

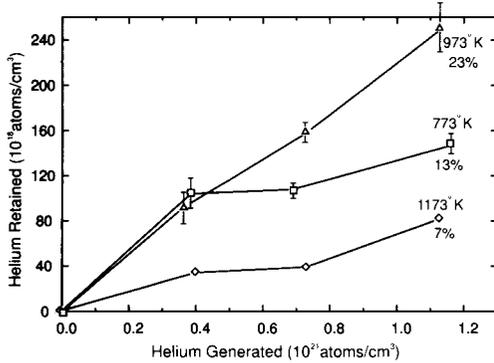


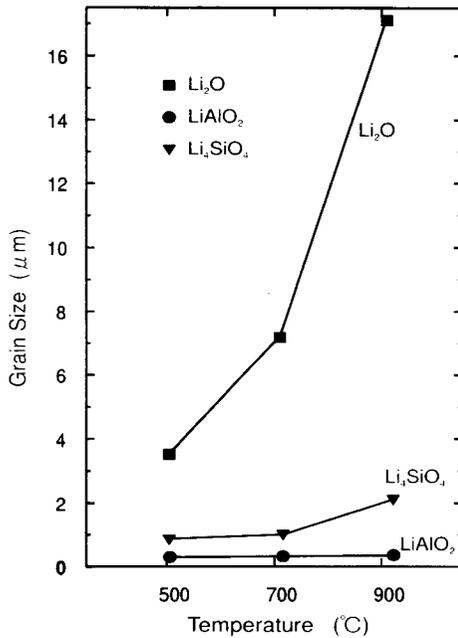
Fig.4.4.21 Helium retention in Li_2O ³⁹¹.

4.5 照射効果 (Radiation effects)

項目	データ数	データ	単位	式	条件 (又備考)	グラフ Fig.	参考文献
4.5.1 粒成長	(1)	3.5→3.5	μm		照射温度 500°C ⁶ Li燃焼度1%atom		(1), 41)
		3.5→7.0	μm		照射温度 700°C , 燃焼度1%atom		(1), 41)
		3.5→17.0	μm		照射温度 900°C , 燃焼度1%atom		(1), 41)
	(2)	図示			105 Full power days 照射時の粒成長と照射温度の関係	4.5.1	41)
(註)				LiAlO_2 及び Li_2ZrO_2 の値も Fig.4.5.1に示す。			
4.5.2 スウェリ ング	(1)	-1.0	$\Delta V/V(\%)$		燃焼度1%, 照射温度 500°C	4.5.2	42)
		-3.5	$\Delta V/V(\%)$		燃焼度2%, 照射温度 500°C	4.5.2	42)
		-2.8	$\Delta V/V(\%)$		燃焼度3%, 照射温度 500°C	4.5.2	42)

核融合炉ブランケットデータベース

項目	データ数	データ	単位	式	条件 (又備考)	グラフ Fig.	参考文献												
		5.0	$\Delta V/V(\%)$		燃焼度 1%, 照射温度700℃	4.5.2	(4)												
		7.5	$\Delta V/V(\%)$		燃焼度 2%, 照射温度700℃	4.5.2	(4)												
		7.0	$\Delta V/V(\%)$		燃焼度 3%, 照射温度700℃														
		6.0	$\Delta V/V(\%)$		燃焼度 1%, 照射温度900℃	4.5.2	(4)												
		6.0	$\Delta V/V(\%)$		燃焼度 2%, 照射温度900℃	4.5.2	(4)												
		6.0	$\Delta V/V(\%)$		燃焼度 3%, 照射温度900℃	4.5.2	(4)												
(2)		-3.0	$\Delta V/V(\%)$		燃焼度 10^{21} capture/cm ³ 照射温度500℃		(3)												
		7.3	$\Delta V/V(\%)$		燃焼度 10^{21} capture/cm ³ 照射温度700℃		(3)												
(3)	図示		$\Delta V/V(\%)$		照射温度700℃に於ける体積 スウェリングと燃焼度との関係	4.5.3	(2)												
(4)	図示				照射温度700℃に於ける直径 スウェリングと燃焼度との関係	4.5.4	(2)												
(註)				燃焼度 10^{21} cap/cm ³ に於ける照射温度とスウェリングの関係				(3)											
				<table border="1"> <thead> <tr> <th>照射温度</th> <th>Li₄SiO₂</th> <th>LiAlO₂</th> <th>Li₂ZrO₃</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>500℃</td> <td>1.5$\Delta V/V(\%)$</td> <td>0.4 (%)</td> <td>0.8 (%)</td> </tr> <tr> <td>700℃</td> <td>1.4</td> <td>0.6 (%)</td> <td>0.5 (%)</td> </tr> </tbody> </table>				照射温度	Li ₄ SiO ₂	LiAlO ₂	Li ₂ ZrO ₃	500℃	1.5 $\Delta V/V(\%)$	0.4 (%)	0.8 (%)	700℃	1.4	0.6 (%)	0.5 (%)
照射温度	Li ₄ SiO ₂	LiAlO ₂	Li ₂ ZrO ₃																
500℃	1.5 $\Delta V/V(\%)$	0.4 (%)	0.8 (%)																
700℃	1.4	0.6 (%)	0.5 (%)																



←
Fig.4.5.1 The grain size of irradiated Li₂O, Li₄SiO₄, Li₂ZrO₃ and LiAlO₂. The indicated grain size was determined by a liner intercept method. 105 full power days. (1% atom ⁶Li burn-up)

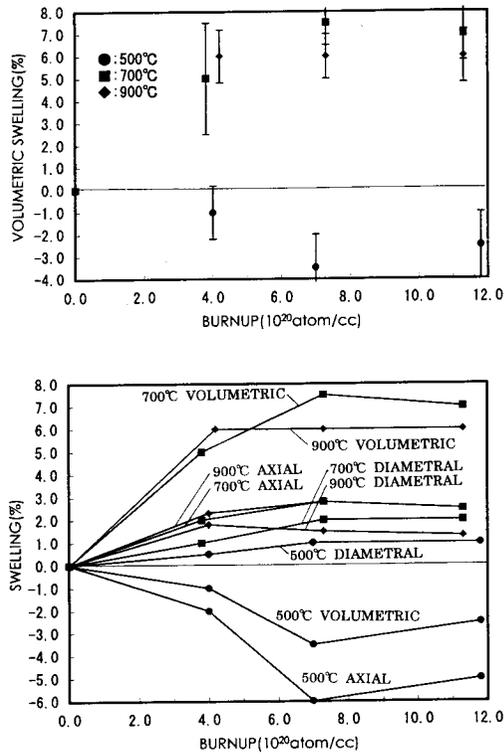


Fig.4.5.2 Relationship between burnup and swelling

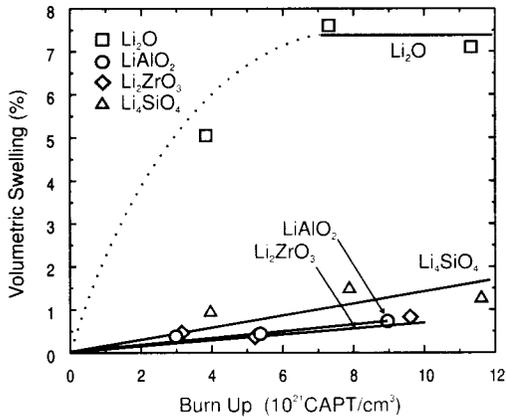


Fig.4.5.3 Volumetric Swelling of Li_2ZrO_3 , Li_2O , Li_4SiO_4 and LiAlO_2 at 700°C (40) ..

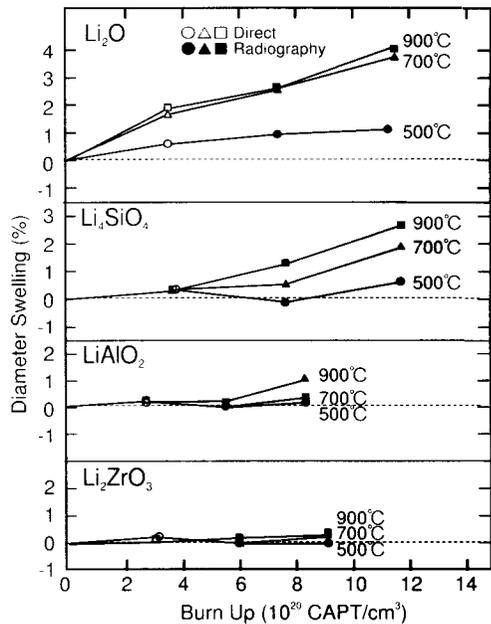


Fig.4.5.4 Diameter Swelling of Li_2O , LiAlO_2 , Li_4SiO_4 and Li_2ZrO_3 at 500°C , 700°C , 900°C .

4. 6 その他 (Miscellaneous properties)

項目	データ数	データ	単位	式	条件 (又備考)	グラフ Fig.	参考文献
4.6.1 トリチウム滞留時間	(1)	式示	h	$\tau = \exp(2,273 \times 10^4 T - 34.83)$ dg: $\sim 16 \mu\text{m}$ p: $\sim 20\%$ $593 \leq T \leq 773\text{K}$ He+0.1% H_2 , パージガス	h=時間 dg: 粒径, p: ポロシテイ		44)
	(2)	図示			Li_2O 中のトリチウム滞留時間	4.6.1	(1)
	(3)	320	℃		滞留時間が1日の場合の最低温度		(3)
	(註)				滞留時間1日の場合の温度, Li_2SiO_4 : 390℃, Li_2ZrO_3 : 320℃ LiAlO_2 : 450℃		
4.6.2 蒸気	(1)	式示	Pa	$\text{Log} P_{\text{Li}} = - (18.19 \times 10^3 / T) + 12.09$			(1), 45)
				$\text{Log} P_{\text{LiO}} = - (19.85 \times 10^3 / T) + 11.21$			45)
				$\text{Log} P_{\text{Li}_2\text{O}} = - (20.60 \times 10^3 / T) + 13.40$			45)
	(2)	表(Table 4.6.1)				蒸気分子: 原子であるLi, O_2 LiO , Li_2O の分圧データを示す。	46)
(註)					Li_2 , Li_3O , Li_2O_2 の蒸気分子種も検出されている。	47)	

Table 4. 6. 1 Li_2O Vapor Pressure

Authors	Ref.	Year	Temp. Range	Vapor Pressure P/Pa	Remark
lkeda et al.	46	1979	1316-1603 K	$\begin{cases} \log P_{\text{Li}} = - (19.02 \times 10^3 / T) + 12.22 \\ \log P_{\text{O}_2} = - (17.80 \times 10^3 / T) + 10.62 \end{cases}$	Pt Cell
kuda et al.	47	1978	1352-1663 K	$\begin{cases} \log P_{\text{Li}} = - (18.19 \times 10^3 / T) + 12.09 \\ \log P_{\text{LiO}} = - (19.85 \times 10^3 / T) + 11.21 \\ \log P_{\text{Li}_2\text{O}} = - (20.60 \times 10^3 / T) + 13.40 \end{cases}$	Pt Cell
lkeda et al.	46	1979	1350-1500 K	$\log P_{\text{Li}} = - (17.48 \times 10^3 / T) + 11.65$	Ni Cell
			1250-1375 K	$\log P_{\text{Li}} = - (22.32 \times 10^3 / T) + 16.64$	Nb Cell
			1230-1450 K	$\log P_{\text{Li}} = - (19.26 \times 10^3 / T) + 13.43$	Ta Cell
			1250-1375 K	$\log P_{\text{Li}} = - (19.94 \times 10^3 / T) + 14.82$	Mo Cell

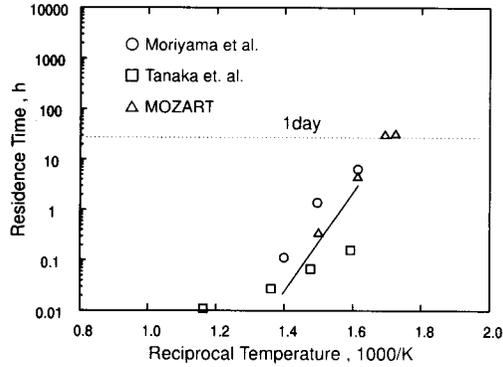


Fig.4.6.1 Residence times for Li_2O

5. データの検討評価

データベース(1)では、収集したデータの検討評価は実施しないで、現存するデータを収集することに専念した。今後、 Li_2O 以外の増殖材、中性子増倍材、構造材および冷却材等に係るデータを収集する計画である。データを収集していけば、データが多く得られている項目、データがほとんどない項目がわかり、且つ、その理由も分かってくる。この時点で、データの検討・評価を実施するのが妥当と考えている。

6. あとがき

ブランケットデータベースの作成の一環として、固体増殖材の一つである Li_2O セラミック増殖材に関して所定項目のデータを収集し、大別された特性に従って分類整理した。即ち、材料別にデータを収集し、それらを特性別に分類整理し、データをマトリックス形式でまとめた。一方では、項目毎に、利用可能な数種の増殖材それぞれについて、データを収集し、分類整理して行く方法がある。しかし、いずれの方法を採用しても、一定方針の基に実施して行けば、最終的には同じものに到達することが出来ると考えている。

筆者等が本方法を採用したのは、現時点では Li_2O の採用見通しが一番濃厚であり、データも他に比べて比較的良く揃っているから、これらを収集し、マトリックス形式で分類整理して一つのモデルを作り、後はこれにならってデータを整理分類していくことにした為である。結果的には、この考え方は正しかったと思っている。しかし、収集データには不十分な点もあると考えられるから、これからも、より完全なものにするために関係者の協力得て、データの収集は続行して行くことにしている。

こうして出来たデータベースによって、ブランケットに係るデータ取得の実状およびその内容を系統的に把握することができる。したがってこのデータベースは、ブランケットの設計、特性解析および安全解析等に対して最適のデータを提供するとともに、データベースをより完成されたものにするには、何をすべきかを示唆するものであると考える。

謝 辞

本データベース作成の動機づけおよび作成に際して絶えず御助言いただいた、富山大学の渡辺教授に深甚な謝辞を表します。

参考文献

- 1) J.W.Davis, "Materials Handbook for Fusion Energy System" U.S. Department of Energy Report. DOE/ TIC-10122 (1980-1986)
- 2) D.J.Suiter, "Lithium Based Ceramics for Tritium Breeding Applications" McDonnell Douglas Astronautics Company Report MDC E2677 (UC-20) , June 1983
- 3) T.Takahashi and T.Kikuchi, "Porosity Dependence on Thermal Diffusivity and Thermal Conductivity of Li_2O from 200 to 900°C", J.Nucl. Mater, 91 (1980) 93.
- 4) T.Takahashi and T.Kikuchi *ibid.*
- 5) C.E.Johnsen, K.R. Kummerer, E.Roth, *ibid.*, 155-157 (1988) 188.
- 6) G.W.Hollenberg, Presented at 84th Annual Meeting of America Ceramic Society (May 3-5, 1982)
- 7) T.Kurasawa et al, J.Nucl. Mater. 107 (1982) , 334
- 8) T.Tanifuji, K.Shiozawa, S.Nasu, J.Nucl. Mater. 78 (1978) , 422
- 9) C.H.Shomata, A.J.Cohen, J.Am.Chem. Soc. 77 (1955) , 285
- 10) E.N.Rodingina, K.Z.Gomelskii ; Russ. J.Phys. Chem. (1961) , 898
- 11) I.Barin, O.Knacke, "Thermochemical Properties of Inorganic Substances" (Springer, Berlin, 1973)
- 12) H.L.Jhonston, T.W.Bauer, J.Am. Chem. Soc. 73 (1951) 1119
- 13) M.C.Billone and W.T.Grayhack. "Summary of Mechanical Properties Data and Correlations for Li_2O , Li_4SiO_4 , LiAlO_2 , and Be", Argonne National Laboratory Report ANL/FPP/TM-218, April 1988
- 14) W.Dienst, H.Zimmerman, J.Nucl. Mater, 155-157 (1988) , 476
- 15) S.Hull, et, "The Elastic Properties of Lithium Oxide and Their Variation with Temperature", J.Nucl. Mater, 160 (1988) , 125
- 16) D.W.Jeppson, et al, Nucl. Techn./ Fusion, 4 (1983) , 277
- 17) D.W.Jeppson and R.F.Keough ; J.Nucl. Mater. 103-104 (1981) , 56
- 18) D.L.Porter, J.R.Krsul, M.T.Lang, L.C.Walters, and M.Tetenbaun, "Neutron Irradiation and Compatibility Testing Li_2O " J.Nucl. Mater. 122-123 (1984) , 929
- 19) P.Hofman and W.Dienst, "Chemical Compatibility Between Lithium-Based Oxide Ceramics and Stainless Steels" J.Nucl. Mater. 141-143 (1986) , 289

- 20) O.K.Chopra and D.L.Smith, Oak Ridge National Laboratory Report, DOE/ ER-0045 / 8 (1982) , 507-513
- 21) P.Hoffman and W.Dienst ; Compatibility Studies of Metallic Materials with Lithium-Based Oxides, J.Nucl. Mater. 155-157 (1988) 485
- 22) O.D.Slagle and G.W.Hollenberg, Proc. 2nd Int. Specialist Workshop on Modeling Tritium Behavior in Fusion Ceramic Blanket (1989) pp181-199
- 23) T.Kobayashi et al. "Japanese contribution to IAEA INTUR Workshop, Phase Two A, Part 3 " JAERI-M 87-219 (1988)
- 24) G.W.Hollenberg and D.L.Baldwin, et al, "Lithium oxide transport and lithium ceramic stability during actual high burnup irradiation, "Proceeding of the International Symposium, Fusion reactor blanket and fuel cycle technology, (1986) 90
- 25) T.Kobayashi, et al, JAERI-M 87-219 (1988)
- 26) M.C.Billone, H.Altaya, and J.P.Kopasz, "Modeling of Tritium Behavior in Li_2O " Argonne National Laboratory, ANL/ FPP/ TM-260, August 1992
- 27) G.W.Hollenberg, "Pellet Integrity and Swellong of Lithium Ceramics" in Fusion Reactor Materials Semi-annual Progress Report for Period Ending September 30, 1986, DOE/ ER-0313/ 1 (June 1989) 373-380
- 28) H.Kudo, K.Okuno, J.Nucl. Mater, 101 (1981) 38
- 29) H.Kudo, K.Okuno, J.Nucl. Mater, 133/ 134 (1985) 192
- 30) K.Okuno, H.Kudo, J.Nucl. Mater, 116 (1983) 82
- 31) H.Kudo, K.Okuno, J.Nucl. Mater, 155-157 (1988) 524
- 32) UCLA-ENG-86-44 (1987)
- 33) K.Munakata, M.Nishikawa and K.Yoneda, Fusion Technol. (1989) in press.
- 34) M.Tetenbaum, A.K.Fischer, and C.E.Johnson, "An Investigation of the solubility of LiOH in Solid Li_2O " Fusion Techn. 7 (1985) 53.
- 35) H.Katsuta, S.Konishi and H.Yoshida, J.Nucl. Mater, 116 (1983) 244
- 36) M.Glugia, K.H.Simon and R.D.Penzhorn, J.Nucl. Mater. 155-157 (1988) , 513
- 37) H.Kudo, K.Okuno, and S.Ohira, J.Nucl. Mater. 155 & 157 (1988) , 524
- 38) S.Ohira, T.Hayashi, K.Okuno and H.Kubo, Fusion Eng. Des. 8 & 9 (1989) in press.
- 39) D.L.Baldwin and G.W.Hollenberg "Measurement of Tritium and Helium in Fast Neutron Irradiated Ceramics Using High Temperature Vacuum Extraction" J.Nucl. Mater. 141-143 (1986) 305
- 40) C.E.Johnson, K.R.Kummerer and E.Roth, J.Nucl. Mater. 155-157 (1988) 188
- 41) G.W.Hollenberg, "Fast Neutron Irradiation Results on Li_2O , Li_4SiO_4 , Li_2ZrO_3 ,

- and LiAlO_2 ” J.Nucl. Mater. 123 (1984) 896
- 42) G.W.Hollenberg, “Pellet Integrity and Swelling of Lithium Ceramics” in Fusion Reactor Materials Semi-annual Progress Report for Period Ending September 30, 1986, DOE/ER-0313/1 (June 1989) 373-380
- 43) G.W.Hollenberg and D.L.Baldwin, J.Nucl. Mater. 1338134 (1985) 24
- 44) M.Briec, J.J.Abassin, et. al “The MOZART Experiment ; In-Pile Tritium Extraction from Lithium Oxide, Aluminates, Zirconates, “Proc. 15th SOFT, Fusion Techn (1988) 1105.
- 45) H.Kudo, C.H.Wu and H.R.Inle, “Mass-spectrometric atudy of the vaporization of $\text{Li}_2\text{O}(\text{s})$ and Thermochemistry of Gaseous LiO , Li_2O , Li_3O and Li_2O_2 ,” J.Nucl. Mater. 78 (1978) 380.
- 46) Y.Ikeda, H.It,o G.Matsumoto, S.Nasu, Mass Spectroscopy 27 (1979) 263
- 47) H.Kudo, C.H.Wu, H.R.Ihle, J.Nucl. Mater. 78 (1978) 380.