

Li₄SiO₄ 氚增殖陶瓷高温热稳定性

杨 茂, 赵林杰, 龚 宇, 冉光明, 王君妍, 肖成建, 王和义

(中国工程物理研究院核物理与化学研究所, 四川 绵阳 621900)

摘 要: 正硅酸锂陶瓷锂密度高、释氚性能好, 是国际热核聚变实验堆主要的氚增殖剂候选材料。熔融法工艺简单、产量高, 是生产固态氚增殖剂的优选方案。本工作采用固相法合成陶瓷粉体, 通过熔融喷雾工艺制备获得结构均匀、晶粒尺寸小(3.88 μm)、力学性能(压碎强度 20.7 N)好的 Li₄SiO₄ 陶瓷小球。高温退火实验结果表明, Li₄SiO₄ 陶瓷小球结构及性能稳定性随退火时间和退火温度的增加而降低, 退火过程中晶粒 2 次融合生长, 气孔呈裂纹状分布于晶粒边沿, 晶粒内闭孔数量及尺寸增加, 而压碎强度急剧下降。Li₄SiO₄ 陶瓷微观结构退化是一种固有的结构不稳定性, 与退火过程中晶粒生长与致密化的相对速率相关。

关键词: 氚增殖剂; 正硅酸锂; 晶粒生长; 热稳定性

中图分类号: TM285 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2026)06-2036-09

网络出版时间: 2026-05-12



氘-氘聚变反应是实现聚变商用发电的最优方案之一^[1]。作为氘氘聚变的燃料, 氘含量充足, 可直接从海水中提取; 氚是氢的放射性同位素, 半衰期为 12.3 年, 在自然界中含量非常少, 因此聚变堆中利用中子与锂的核反应生成氚^[2], 实现燃料氚的自持。正硅酸锂(Li₄SiO₄)的锂密度高、化学稳定性好、释氚性能优异, 被认为是最具有应用前景的氚增殖材料^[3-5]。目前, 中国国内外已建立较成熟的 Li₄SiO₄ 陶瓷小球生产工艺, 如熔融喷雾法^[6-8]、湿法(溶胶-凝胶法^[9]、凝胶成型法^[10]和乳液法^[11])和挤出-滚圆法^[12]。熔融喷雾法工艺简单、产量高, 生产的陶瓷小球密度高、球形度好, 是实现氚增殖材料批量生产的首选方案。然而, 由于制备过程中快速降温, 陶瓷小球内含有较大的热应力和微裂纹, 致使其力学性能差。因此, 通常需要通过后处理改善陶瓷的微观结构, 以提高力学性能。

在聚变堆运行期间, 氚增殖材料将长期在高温、热梯度及高剂量辐照环境下服役, 严苛的运行环境将导致材料结构和性能的退化^[13]。因此, 氚增殖材料需具有较好的热稳定性, 以延长其使用寿命和保证聚变堆的安全运行。通常通过长时间高温退火实验和高温热循环实验, 考核 Li₄SiO₄ 陶瓷的热稳定性。Piazza 等^[14,15]将 Li₄SiO₄ 陶瓷小球在 970 $^{\circ}\text{C}$ 是火 96 d, 发现

小球压碎强度从 8.9 N 降至 4.1 N, 比表面积同时降低。Gu 等^[6]对 Li₄SiO₄ 陶瓷小球在氘气氛条件下的高温退火研究表明, 由于退火过程中晶粒生长, 使小球压碎强度降低。值得注意的是, 生产工艺对 Li₄SiO₄ 陶瓷小球的热稳定性起着重要作用。Gong 等^[17]发现, 通过溶胶-凝胶和水热结合的方法制备的 Li₄SiO₄ 小球, 在热循环实验中表现出良好的稳定性; 而熔融法制备的小球, 其压碎强度随着热循环次数的增加急剧下降。研究结果均表明, Li₄SiO₄ 陶瓷热稳定性在长时间退火过程中会发生恶化, 但目前对 Li₄SiO₄ 陶瓷结构及性能退化过程的认识还不足。

通过高温退火实验, 分析表征 Li₄SiO₄ 陶瓷小球结构及性能退化过程, 采用熔融喷雾法制备 Li₄SiO₄ 陶瓷小球, 研究退火温度对陶瓷小球微观结构及力学性能的影响, 分析高温下压碎强度演变, 系统研究陶瓷小球在长时间高温条件下的结构和性能稳定性。结果表明, 退火过程中陶瓷晶粒 2 次融合长大, 球形气孔融合形成沿晶粒边沿分布的细长裂纹状孔隙结构, 使陶瓷力学性能下降。

1 实验

1.1 样品制备

以碳酸锂(Li₂CO₃)和二氧化硅(SiO₂)为原料,

收稿日期: 2025-07-25。 修订日期: 2025-11-04。

基金项目: 国家自然科学基金(12305291)。

第一作者: 杨 茂(1991—), 男, 博士, 助理研究员。

Received date: 2025-07-25. Revised date: 2025-11-04.

First author: YANG Mao (1991—), male, Ph.D., Assistant Researcher.

E-mail: yangmao43@caep.cn

采用固相法和熔融喷雾工艺制备 Li_4SiO_4 陶瓷小球。按化学计量比称量好原料,通过行星磨均匀混合,然后在 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 4 h , 获得 Li_4SiO_4 粉体。将焙烧后粉体二次球磨, 然后加入铂金坩埚中, 加热粉体直至熔融并从坩埚底部管口流出。熔融液滴经高速气流吹散雾化, 在表面张力作用下, 熔融液滴在下落过程中冷凝成球, 即获得 Li_4SiO_4 陶瓷小球。

通过长时间高温热处理实验,分析 Li_4SiO_4 陶瓷小球结构及性能稳定性。将 Li_4SiO_4 陶瓷小球分别在 500 、 600 、 700 、 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 100 h 。为分析时间累积效应,将 Li_4SiO_4 陶瓷小球在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 分别保温 20 、 50 、 200 h 和 500 h 。此外,将 Li_4SiO_4 陶瓷小球以升温累积的方式,在高温下分别保温 100 h , 具体热处理参数见表 1。

表 1 Li_4SiO_4 陶瓷小球长时间高温热退火实验参数
Table 1 Long time annealing experiment parameters for Li_4SiO_4 pebbles

Sample No.	Annealing conditions
LTA-A	$500\text{ }^\circ\text{C}$ annealing for 100 h
LTA-B	$500\text{ }^\circ\text{C}$ annealing for 100 h , $600\text{ }^\circ\text{C}$ annealing for 100 h
LTA-C	$500\text{ }^\circ\text{C}$ annealing for 100 h , $600\text{ }^\circ\text{C}$ annealing for 100 h , $700\text{ }^\circ\text{C}$ annealing for 100 h
LTA-D	$500\text{ }^\circ\text{C}$ annealing for 100 h , $600\text{ }^\circ\text{C}$ annealing for 100 h , $700\text{ }^\circ\text{C}$ annealing for 100 h , $800\text{ }^\circ\text{C}$ annealing for 100 h
LTA-E	$500\text{ }^\circ\text{C}$ annealing for 100 h , $600\text{ }^\circ\text{C}$ annealing for 100 h , $700\text{ }^\circ\text{C}$ annealing for 100 h , $800\text{ }^\circ\text{C}$ annealing for 100 h , $900\text{ }^\circ\text{C}$ annealing for 100 h

1.2 样品表征

利用 Hitachi S-4800 型扫描电子显微镜(SEM)

和微型计算机断层扫描(Micro-CT)对陶瓷小球进行微观形貌和结构表征分析; 使用 NETZSCH TMA 402 型热膨胀分析仪测试陶瓷小球在氮气气氛下从室温升至 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 的直径变化, 升温速率为 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$; 采用 Agilent 5110 型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)分析陶瓷小球锂含量; 使用三思纵横 UTM4202S 型万能试验机测定陶瓷小球[粒径为 $(1.00\pm 0.05)\text{ mm}$]常温和高温($300\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$)在线压碎强度, 高温测试流程: 将陶瓷小球置于样品台中央, 加热至目标温度后保温 10 min , 启动压力载荷直至小球破碎, 关闭加热, 冷却至室温后再开始下一组测试, 每个温度点逐次测试 10 颗小球。

2 结果与讨论

2.1 退火工艺

采用熔融喷雾工艺生产的 Li_4SiO_4 陶瓷小球粒径分布在 $0.6\sim 1.4\text{ mm}$, 平均粒径为 1.003 mm , 小球球形度好, 通过对超过 4000 颗小球进行统计分析, 平均球形度为 0.956 。 Li_4SiO_4 陶瓷小球表面及内部微观结构如图 1 所示。由图 1 可见, 陶瓷小球表面结构均匀光洁, 无裂纹及杂质颗粒; 断面结构均匀致密, 且晶粒尺寸小。由于熔融生产过程中快速冷却引起的热应力, 导致陶瓷小球内部可能存在缺陷及微裂纹。从不同方向(XY, XZ, YZ)的 CT 图上均能观察到显著的微裂纹, 有的裂纹甚至贯穿整个球体。大量的微裂纹导致陶瓷小球力学性能差。因此, 需进一步对陶瓷小球进行热退火处理, 改善其微观结构, 提高力学性能。

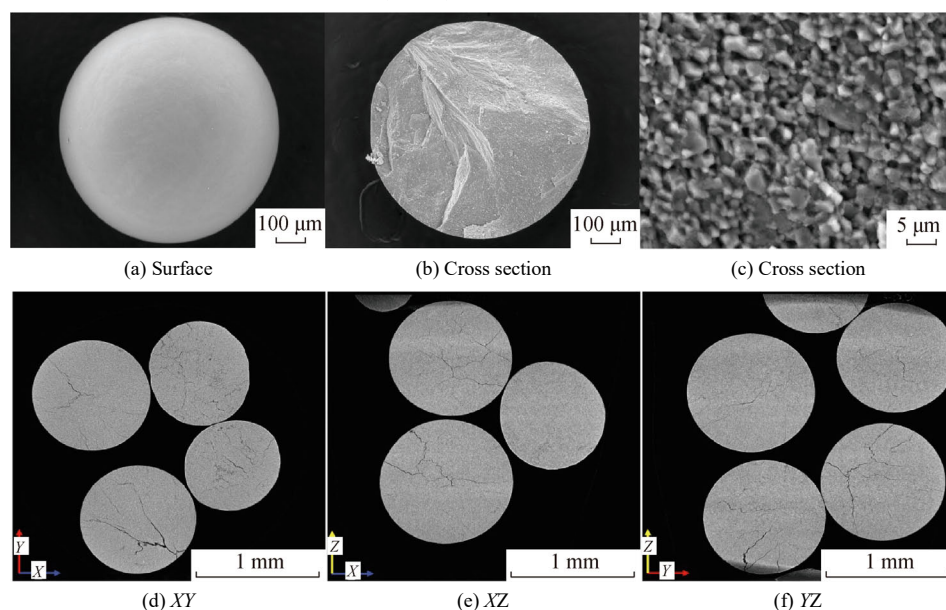


图 1 Li_4SiO_4 陶瓷小球微观结构及 Micro-CT 结构

Fig. 1 Microstructure and Micro-CT structure of the Li_4SiO_4 pebbles

图 2 为 Li_4SiO_4 陶瓷小球在不同温度下退火 2 h 的微观结构。由图 2 可见, 在热处理过程中陶瓷晶粒融合长大, 且晶粒生长速率随退火温度的升高而显著增加。 Li_4SiO_4 陶瓷小球在 600 °C 退火后微观结构致密均匀, 晶粒尺寸小, 平均晶粒尺寸为 3.88 μm 。从小球显微 CT 结构(图 3)可知, 退火处理改善陶瓷微观结构, 小球内部微裂纹较退火前减少。同时, 由于高温退火过程中陶瓷结构致密化, 导致小球内气孔尺寸增加。陶瓷致密化过程通常伴随着微观结构的粗

化^[18,19]: 晶粒和气孔尺寸增加, 而数量减少。退火前 Li_4SiO_4 陶瓷小球中含有大量的微小气孔, 在高温退火过程中, 部分小孔收缩形成尺寸更大的封闭球形气孔。由图 2 还可以看出, 陶瓷晶粒尺寸及气孔尺寸均随着退火温度的升高而增大。在 800 °C 退火后, 部分晶粒异常长大, 最大晶粒尺寸达 150 μm 。同时, 由于晶粒异常生长, 一些气孔不能及时扩散和迁移, 被截留在晶粒内部, 最后形成晶粒内气孔。在 1000 °C 退火后, 陶瓷晶粒尺寸高达数百微米。

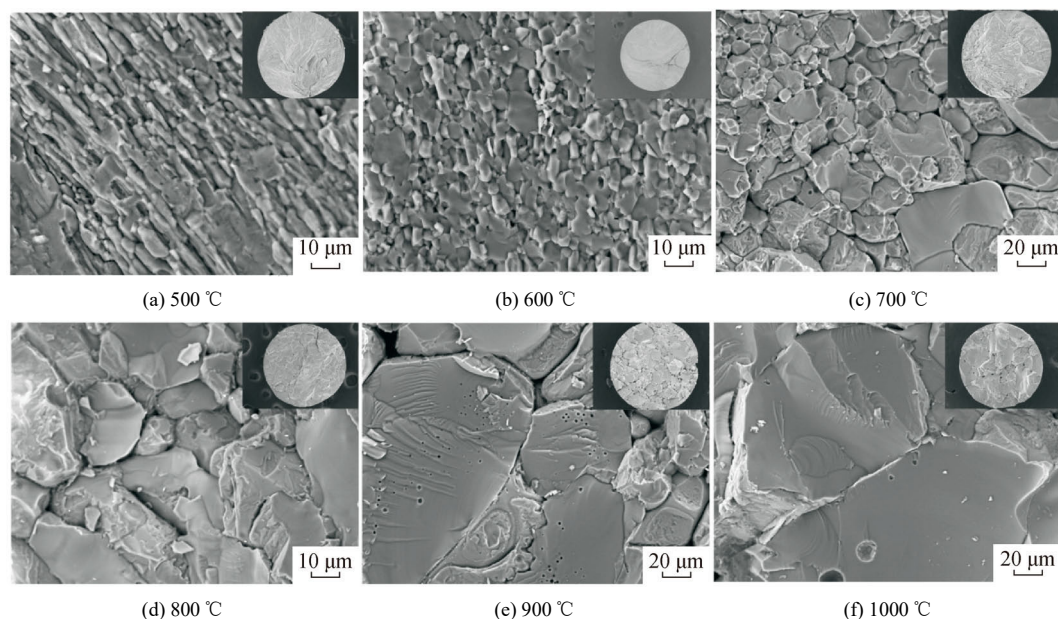


图 2 高温热退火 Li_4SiO_4 陶瓷小球微观结构
Fig. 2 Microstructure of the annealed Li_4SiO_4 pebbles

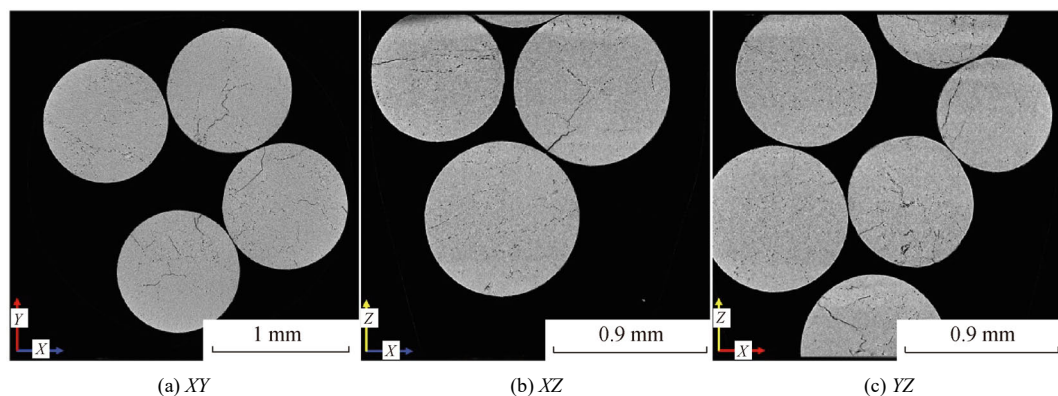
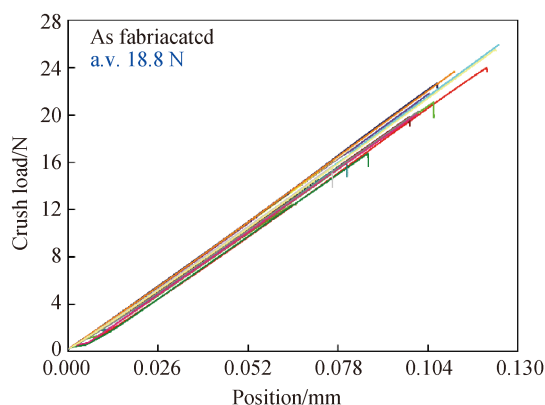


图 3 600 °C 退火 2 h Li_4SiO_4 陶瓷小球 CT 结构
Fig. 3 Micro-CT structure of Li_4SiO_4 pebbles annealed at 600 °C for 2 h

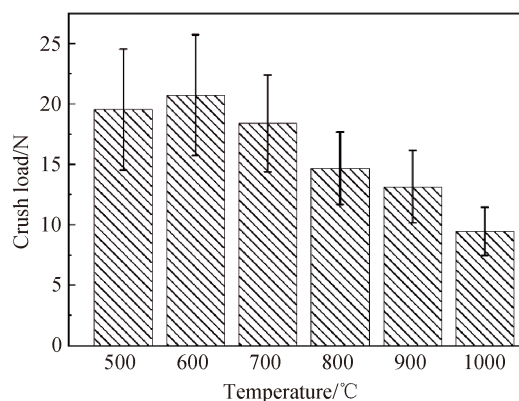
图 4 为 Li_4SiO_4 陶瓷小球退火前及退火后压碎强度。由图 4a 可见, 由于生产过程中产生的应力、缺陷及微裂纹, 熔融法制备的陶瓷小球力学性能较差, 平均压碎强度为 18.8 N。热退火后, 陶瓷微观结构

改善, Li_4SiO_4 陶瓷小球力学性能提高, 压碎强度增加。由图 4b 可见, Li_4SiO_4 小球在 600 °C 退火后拥有最好力学性能, 平均压碎强度为 20.7 N。然而, 随着退火温度的升高, 压碎强度降低, 在 1000 °C 退

火小球的压碎强度仅有 9.45 N。根据小球微观结构随退火温度的演变规律,可推测压碎强度的变化是由于晶粒尺寸及气孔尺寸的增大所致。在一定密度下,陶瓷晶粒尺寸越小,力学性能越好^[20]。对于熔融法制备的陶瓷小球,不同温度退火小球间的密度差异较小,但晶粒尺寸随退火温度的升高而呈现倍数的差异,因此,压碎强度的变化主要是由退火过程中晶粒的生长引起。此外,退火过程中气孔尺寸的增大也会导致力学性能退化。因此,根据上述微观结构和压碎强度演变规律,可知最佳退火温度为 600 °C,以下对 Li_4SiO_4 陶瓷小球的性能考核均使用 600 °C 退火后小球。依据氙增殖包层设计方案^[21,22],氙增殖球床的最高温度可达到 900 °C,因此必须考虑聚变堆运行期间 Li_4SiO_4 陶瓷小球在长时间高温环境下的结构及性能演变。



(a) Load-displacement curves of fabricated pebbles



(b) Crush load of annealed Li_4SiO_4 pebbles

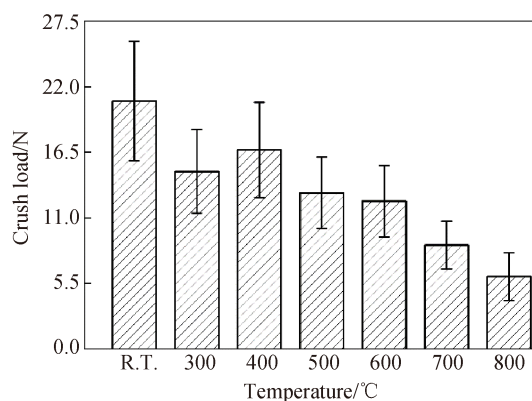
图 4 Li_4SiO_4 陶瓷小球压碎强度-位移曲线及不同温度退火后压碎强度

Fig. 4 Load-displacement curves of fabricated pebbles and crush load of Li_4SiO_4 pebbles annealed at different temperatures

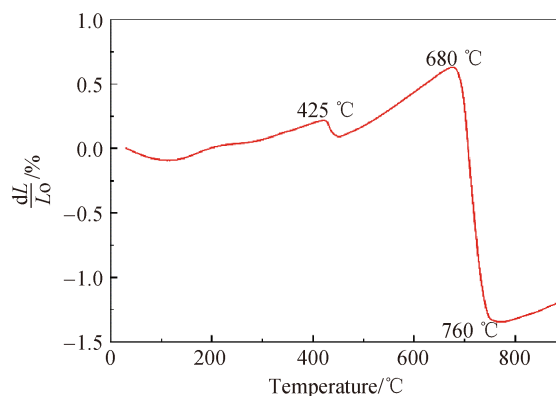
2.2 高温力学性能

Li_4SiO_4 陶瓷小球在高温下的压碎强度及热膨胀曲线如图 5 所示。由图 5 可见,小球在高温下的

压碎强度均低于室温,在 400 °C 下压碎强度最佳,平均压碎强度为 16.7 N。 Li_4SiO_4 陶瓷小球在高温下的压碎强度变化趋势与 Li_2TiO_3 陶瓷小球一致^[23],压碎强度随着温度的升高而快速降低。在 800 °C 时,压碎强度仅为 6 N,较室温下衰减幅度达 70%。高温下,热膨胀引起的热应力对小球力学性能的恶化起着重要作用。根据热膨胀曲线(图 5b), Li_4SiO_4 小球热膨胀系数随温度的升高而增加。 Li_4SiO_4 陶瓷小球在 680 °C 后显示出较明显的收缩(1.35%),这可能是由于高温下陶瓷的烧结致密化所致。此外,随着温度的升高,陶瓷断裂前产生塑性变形,陶瓷强度对既存缺陷的敏感性降低,断裂受塑性变形控制^[23]。当陶瓷由于位错运动而产生塑性变形时,变形应力对温度的变化很敏感。因此,由于热应力和塑性变形共同作用, Li_4SiO_4 陶瓷小球的压碎强度随着温度升高而显著降低。



(a) Crush load under high temperatures



(b) Thermal expansion curves of Li_4SiO_4 pebble

图 5 Li_4SiO_4 陶瓷小球高温压碎强度和热膨胀曲线
Fig. 5 Crush load of Li_4SiO_4 pebbles under high temperatures and thermal expansion curves of Li_4SiO_4 pebble

2.3 长时间高温热稳定性

图 6 为 Li_4SiO_4 陶瓷小球在不同温度下长时间退火后的微观结构和相对密度。由图 6 可见,在长时

间高温退火过程中, Li_4SiO_4 小球微观结构变得不稳定, 伴随着显著的晶粒生长和气孔生长。陶瓷晶粒快速生长, 部分晶粒异常生长, 即使在 500°C 退火 100 h 后, 最大晶粒尺寸仍可达 $50\ \mu\text{m}$ 。此外, 气孔大小和形态都发生了改变, 原来孤立的球形气孔形成了裂纹状相互连接的细长气孔, 分布于晶粒边缘。气孔尺寸明显增加, 500°C 退火后部分气孔长度超

过 $50\ \mu\text{m}$ 。虽然陶瓷小球微观结构在 500°C 和 600°C 退火后显著改变, 晶粒尺寸和气孔尺寸增加, 而压碎强度却略有提高。由图 7 可见, 在 500°C 和 600°C 退火后小球压碎强度分别为 $23.4\ \text{N}$ 和 $20.8\ \text{N}$ 。从陶瓷断裂面结构可知, 压碎强度的提升与断裂方式的改变有关, 长时间退火后, 小球断裂方式由沿晶断裂转为穿晶断裂。

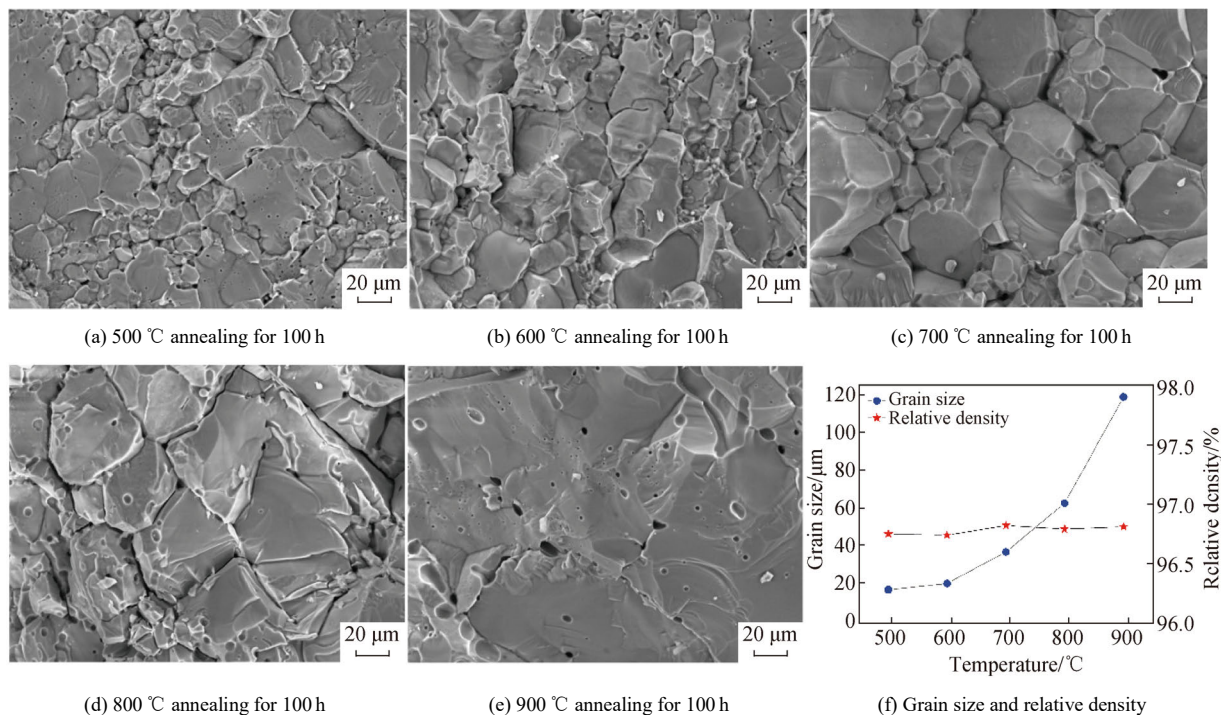


图 6 Li_4SiO_4 陶瓷小球高温退火 100 h 后微观结构及相对密度

Fig. 6 Microstructure and relative density of Li_4SiO_4 pebbles after long time annealing at high temperatures for 100 h

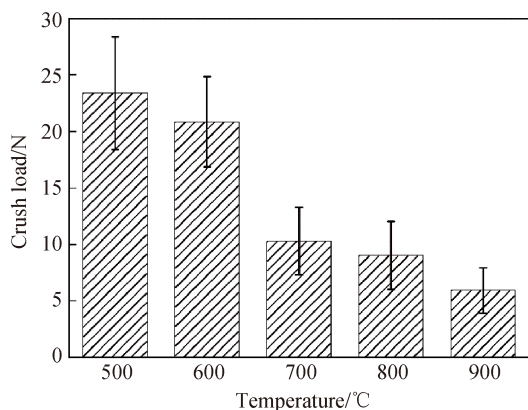


图 7 Li_4SiO_4 陶瓷小球高温退火 100 h 后压碎强度

Fig. 7 Crush load of Li_4SiO_4 pebbles after long time annealing at high temperatures for 100 h

由图 6 还可以看出, 温度的升高促进了陶瓷微观结构的演变, 晶粒和气孔进一步生长, 在 700°C 退火后, 晶粒尺寸和气孔长度达数十微米。同时,

裂纹状气孔可能进一步融合与连接, 形成贯穿整个小球的大尺寸裂纹。根据显微 CT 结果(图 8), Li_4SiO_4 陶瓷小球在 500°C 退火后, 其气孔和微裂纹与退火前无明显变化。然而, 在 700°C 退火后, Li_4SiO_4 小球内气孔增大, 裂纹尺寸和数量显著增加, 大裂纹穿透整个小球内部。晶粒、气孔和裂纹长度的增大导致力学性能的快速恶化。 700°C 退火后, 小球压碎强度骤降为 $10.3\ \text{N}$; 900°C 退火后, 压碎强度低至 $5.9\ \text{N}$ 。 Li_4SiO_4 小球微观结构演变结果表明, 在长时间高温环境下陶瓷结构不稳定, 并发生结构退化。陶瓷微观结构退化是一种固有的微观结构不稳定性, 与烧结最后阶段致密化和晶粒生长动力学之间的竞争相关^[24], 微观结构的演变取决于晶粒生长与致密化的相对速率。根据 Li_4SiO_4 陶瓷小球长时间高温退火后微观形貌和热膨胀曲线可知, 温度的升高显著促进晶粒生长, 晶粒尺寸呈量级增长(图 6f);

而小球的收缩非常小, 最大的收缩量也仅有 1.35%, 小球表观密度未见明显增加, 表明致密化速率缓慢。随着温度的升高, 晶粒生长速率与致密化速率比值

随温度的升高而增大。显然, 晶粒生长与致密化速率比值的增加将进一步降低陶瓷结构的稳定性, 促使小球结构及性能均发生退化。

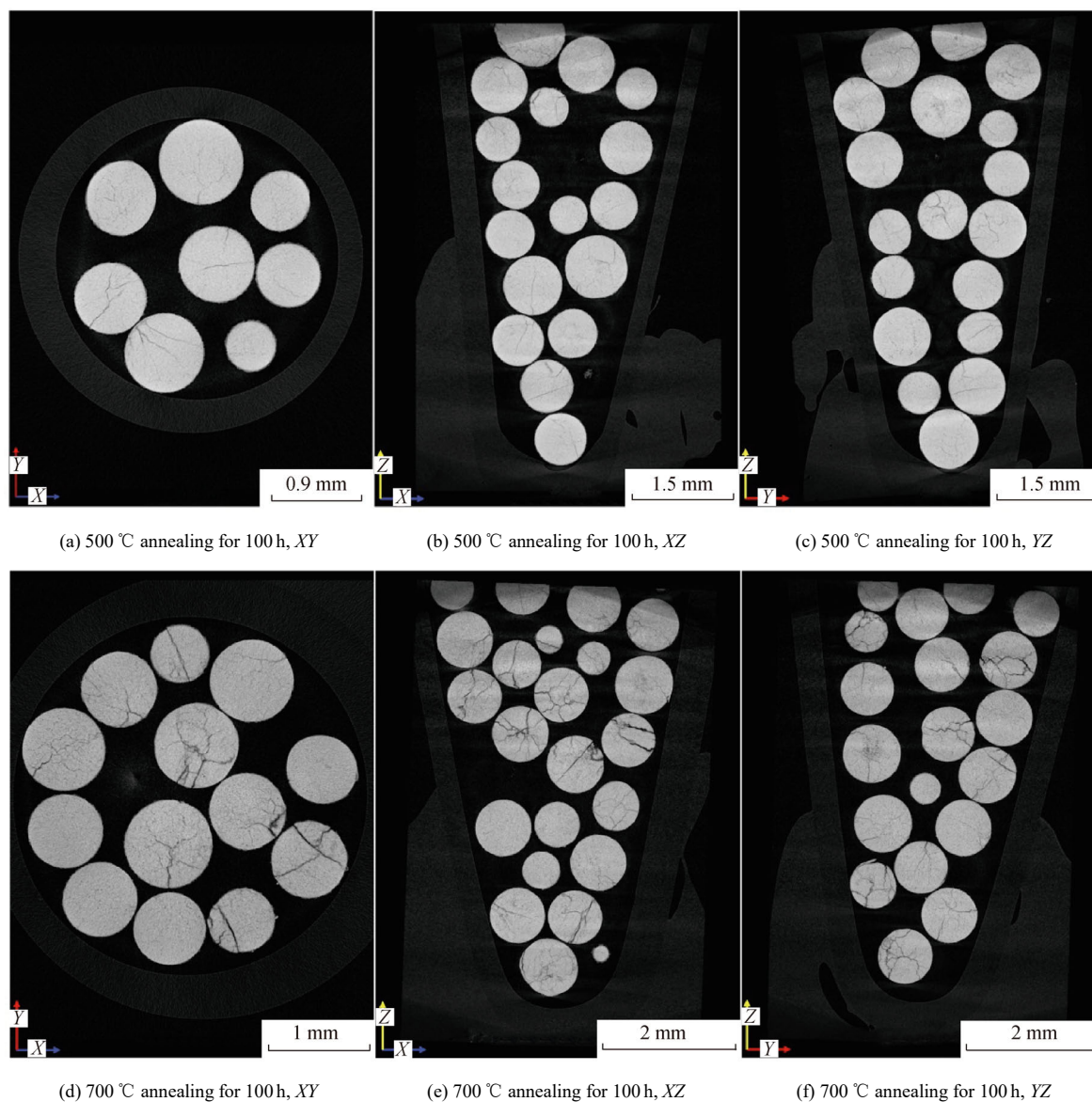


图 8 Li_4SiO_4 陶瓷小球高温退火 100 h 后 Micro-CT 结构

Fig. 8 Micro-CT structure of Li_4SiO_4 pebbles after long time annealing

图 9 为 Li_4SiO_4 陶瓷小球在 700 °C 退火不同时间的微观结构和压碎强度。由图 9 可见, 即使仅退火 20 h, Li_4SiO_4 小球晶粒及气孔均显著生长, 平均晶粒尺寸达 38 μm , 是退火前的 10 倍, 而压碎强度较退火前降低了 44%。随着退火时间的延长, 微观结构退化加剧, 力学性能恶化。此外, 气孔形态演化与高温退火结果一致, 形成了裂纹状相互连接的细长气孔, 分布于晶粒边缘。

时间和温度累积对 Li_4SiO_4 陶瓷小球微观结构

和力学性能的影响如图 10 所示。由图 10 可见, 长时间热退火后小球结构和性能退化, 晶粒 2 次融合生长, 气孔呈裂纹状分布于晶粒边沿, 晶粒内闭孔数量及尺寸增加, 而压碎强度急剧下降。与在单一温度下退火 100 h 的小球相比, 无论是晶粒尺寸、气孔形态, 还是压碎强度都没有明显差异, 时间及温度的累积对结构及性能的影响较小, 表明退火温度是影响陶瓷结构和性能稳定的关键因素。

在长时间的高温热退火过程中, 锂可能会蒸发,

锂的损失将导致结构和性能的变化^[25]。表 2 为 Li_4SiO_4 陶瓷小球在不同条件退火后 Li 含量, 在 500 °C 和 700 °C 退火 100 h 小球的锂含量几乎没有变化, 表明锂在该温度下蒸发较弱。即使在 700 °C 退火 500 h, 锂含量仅减少 0.07%(质量分数), 说明小球

微观结构的改变不是由锂蒸发引起的。退火温度升高至 900 °C, 锂含量减少为 23.04%, 锂损失达 3.36%, 而累积退火小球(LTA-E)的锂含量为 23.01%。由此可推断, 在低于 800 °C 的温度下, 锂的蒸发可以忽略, 进一步升高温度, 锂蒸发显著增强。

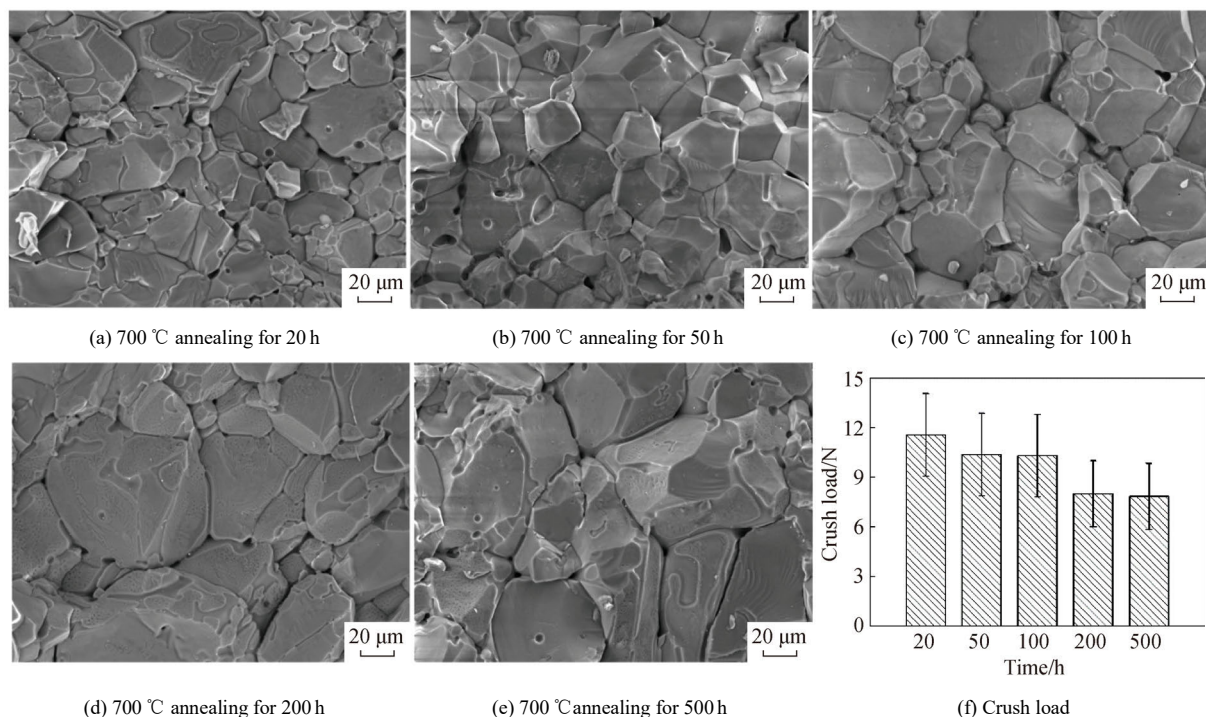


图 9 Li_4SiO_4 陶瓷小球 700 °C 退火不同时间后微观结构及压碎强度

Fig. 9 Microstructure and crush load of the Li_4SiO_4 pebbles annealed at 700 °C for different times

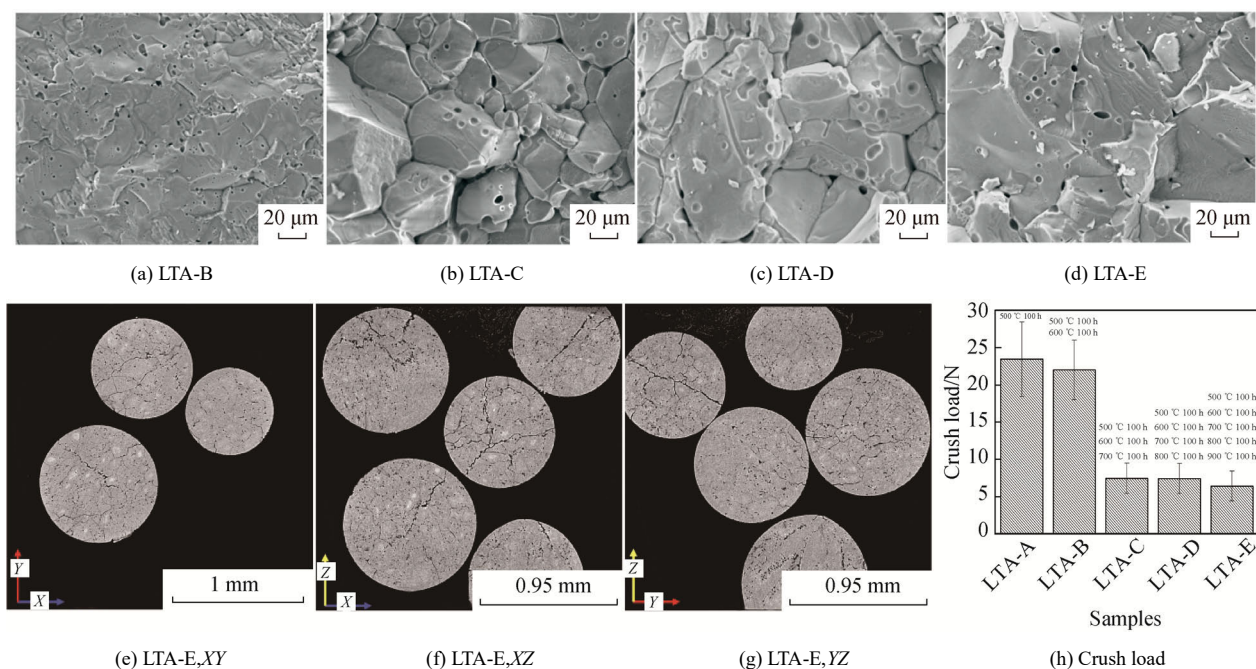


图 10 Li_4SiO_4 陶瓷小球在不同温度长时间热退火后微观结构、Micro-CT 结构及压碎强度

Fig. 10 Microstructure, Micro-CT structure and crush load of Li_4SiO_4 pebbles after long time annealing at different temperatures

表 2 Li_4SiO_4 陶瓷小球的 Li 含量Table 2 Chemical analysis of Li_4SiO_4 pebbles

Annealing conditions	Lithium content/%
600 °C annealing for 2 h	23.84
500 °C annealing for 100 h	23.83
700 °C annealing for 100 h	23.83
700 °C annealing for 500 h	23.76
800 °C annealing for 100 h	23.71
900 °C annealing for 100 h	23.04
LTA-E	23.01

3 结论

温度是 Li_4SiO_4 陶瓷小球结构和性能演变的关键控制因素, 退火温度的升高将促使晶粒及气孔快速生长, 而压碎强度明显降低。由于高温热应力和塑性变形, Li_4SiO_4 陶瓷小球高温压碎强度随着温度的升高而降低, 800 °C 压碎强度仅为 6 N。在长时间高温退火过程中, Li_4SiO_4 小球结构和性能稳定性降低, 并伴随着显著的晶粒生长和气孔增大, 沿晶粒边缘形成了裂纹状相互连接的细长气孔。 Li_4SiO_4 小球结构的退化取决于晶粒生长与致密化的相对速率, 其比值随退火温度的升高而降低。退火温度高于 700 °C, Li_4SiO_4 小球晶粒生长加剧, 力学性能骤降。因此, 在氚增殖剂包层模块(TBM)的设计和运行中, 应考虑 Li_4SiO_4 小球在长时间高温下的结构和性能退化。

参考文献:

- [1] POST R F, RIBE F L. Fusion reactors as future energy sources[J]. Science, 1974, 186(4162): 397–407.
- [2] GIANCARLI L M, ABDU M, CAMPBELL D J, et al. Overview of the ITER TBM program[J]. Fusion Eng Des, 2012, 87(5/6): 395–402.
- [3] BOCCACCINI L V, GIANCARLI L, JANESCHITZ G, et al. Materials and design of the European DEMO blankets[J]. J Nucl Mater, 2004, 329: 148–155.
- [4] ROUX N, JOHNSON C, NODA K. Properties and performance of tritium breeding ceramics[J]. J Nucl Mater, 1992, 191: 15–22.
- [5] KNITTER R, CHAUDHURI P, FENG Y J, et al. Recent developments of solid breeder fabrication[J]. J Nucl Mater, 2013, 442(1/3): S420–S424.
- [6] KNITTER R, ALM B, ROTH G. Crystallisation and microstructure of lithium orthosilicate pebbles[J]. J Nucl Mater, 2007, 367: 1387–1392.
- [7] FENG Y J, FENG K M, CAO Q X, et al. Fabrication and characterization of Li_4SiO_4 pebbles by melt spraying method[J]. Fusion Eng Des, 2012, 87(5/6): 753–756.
- [8] ZHAI Y W, HU J, DUAN Y B, et al. Characterization of tritium breeding ceramic pebbles prepared by melt spraying[J]. J Eur Ceram Soc, 2020, 40(4): 1602–1612.
- [9] WU X W, WEN Z Y, XU X G, et al. Fabrication of Li_4SiO_4 pebbles by a Sol-gel technique[J]. Fusion Eng Des, 2010, 85(2): 222–226.
- [10] YANG M, GONG Y C, YU X H, et al. Fabrication of Li_4SiO_4 ceramic

pebbles with uniform grain size and high mechanical strength by gel-casting[J]. Ceram Int, 2016, 42(2): 2180–2185.

- [11] KOLB M H H, MUKAI K, KNITTER R, et al. Li_4SiO_4 based breeder ceramics with Li_2TiO_3 , LiAlO_2 and LiXLaYTlO_3 additions, part I: Fabrication[J]. Fusion Eng Des, 2017, 115: 39–48.
- [12] JAYA RAO G, MAZUMDER R, DIXIT D, et al. Fabrication and characterization of Li_4SiO_4 pebbles by extrusion spherodization technique: Effects of three different binders[J]. Ceram Int, 2019, 45(3): 4022–4034.
- [13] GIERSZEWSKI P, DONNE M D, KAWAMURA H, et al. Ceramic pebble bed development for fusion blankets[J]. Fusion Eng Des, 1995, 27: 167–178.
- [14] PIAZZA G, REIMANN J, GÜNTHER E, et al. Behaviour of ceramic breeder materials in long time annealing experiments[J]. Fusion Eng Des, 2001, 58: 653–659.
- [15] PIAZZA G, REIMANN J, GÜNTHER E, et al. Characterisation of ceramic breeder materials for the helium cooled pebble bed blanket[J]. J Nucl Mater, 2002, 307: 811–816.
- [16] GU S X, QI Q, ZHANG Y C, et al. Mechanical strength stability of tritium breeding materials under high temperature deuterium conditions[J]. Ceram Int, 2020, 46(1): 1195–1202.
- [17] GONG Y C, FENG Y J, YANG M, et al. Preparation of fine-grained Li_4SiO_4 pebbles by a combined Sol-gel and hydrothermal method and their thermal cycling behavior[J]. J Nucl Mater, 2019, 516: 118–124.
- [18] MAYO M J, HAGUE D C, CHEN D J. Processing nanocrystalline ceramics for applications in superplasticity[J]. Mater Sci Eng A, 1993, 166(1/2): 145–159.
- [19] LU K. Sintering of nanoceramics[J]. Int Mater Rev, 2008, 53(1): 21–38.
- [20] YANG M, WANG H L, CHEN R C, et al. Comparison of the microwave and conventional sintering of Li_2TiO_3 ceramic pebbles[J]. Ceram Int, 2018, 44(16): 19672–19677.
- [21] IHLI T, BASU T K, GIANCARLI L M, et al. Review of blanket designs for advanced fusion reactors[J]. Fusion Eng Des, 2008, 83(7/9): 912–919.
- [22] WU X H, CAO Q X, LIAO H B, et al. Design and fabrication R&D progress of CN HCCB TBM[J]. Fusion Eng Des, 2021, 173: 112797.
- [23] YANG M, ZHAO L J, RAN G M, et al. Grain growth mechanism and thermal stability of Li_2TiO_3 pebbles fabricated by wet method[J]. Ceram Int, 2023, 49(23): 38995–39002.
- [24] THOMPSON A M, HARMER M P. Deterioration of a classical final-stage microstructure: A study in alumina[J]. J Am Ceram Soc, 1992, 75(4): 976–980.
- [25] IPPONSUGI A, KATAYAMA K, HOSHINO T. Li mass loss and structure change due to long time heating in hydrogen atmosphere from Li_2TiO_3 with excess Li[J]. Nucl Mater Energy, 2020, 25: 100777.

作者贡献声明:

杨 茂: 论文构思、设计研究方法和实验方案、撰写初稿、调查研究、分析/综合数据并推导结论、审阅与修订

赵林杰: 调查研究、数据管理、分析/综合数据并推导结论、验证;

龚 宇: 调查研究、数据管理、验证

冉光明: 调查研究、数据管理、审阅与修订

王君妍: 软件使用、绘制图表、审阅与修订

肖成建: 提供资源、项目管理、监督指导

王和义: 监督指导、审阅与修订

Thermal Stability of Li_4SiO_4 Breeder Pebbles

YANG Mao, ZHAO Linjie, GONG Yu, RAN Guangming, WANG Junyan, XIAO Chenjian, WANG Heyi
(Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, Sichuan, China)

Extended Abstract

Introduction Lithium orthosilicate (Li_4SiO_4) is considered as the most promising tritium breeder because of its high lithium density, good chemical stability and promising tritium release property. During the operation of a fusion reactor, the tritium breeders can be exposed to harsh condition for a long time, such as high temperature, thermal gradient and irradiation, which causes the degradation of the structure and property. In this work, Li_4SiO_4 pebbles were fabricated by a melt spraying method. The effect of annealing temperature on the microstructure and mechanical property of ceramic pebbles was investigated. The evolution of crush load at high temperatures was analyzed. In addition, the thermal stability of Li_4SiO_4 pebbles was also examined by long-time annealing experiments at high temperatures.

Methods Li_4SiO_4 pebbles were fabricated by a melt spraying process. Firstly, Li_4SiO_4 powder was synthesized by a solid-state reaction. Lithium carbonate and silicon dioxide were mixed by grinding, and the ground powders were calcined at 850 °C for 4 h. Li_4SiO_4 ceramic powder was added into a platinum crucible, and heated until the powder melted to liquid. The melt liquid flowed out of the crucible, the droplet size was adjusted *via* spraying gas flowrate. During flying, the liquid droplets cooled down and formed spherical pebbles due to the surface tension. Finally, Li_4SiO_4 ceramic pebbles could be obtained by thermal annealing.

The microstructure of Li_4SiO_4 pebbles was determined by scanning electron microscopy (SEM). The crush load was measured by a universal testing machine, the pebble size was (1.00 ± 0.05) mm. The chemical analysis was performed by inductively coupled plasma–optical emission spectrometry (ICP–OES).

Results and discussion Li_4SiO_4 pebbles with uniform microstructure and excellent properties are fabricated by a melt spraying process. The suitable annealing temperature is 600 °C, and the grains grow up and the mechanical properties deteriorate significantly with further increasing the temperature. The fabricated pebbles annealed at 600 °C for 2 h display a dense and homogeneous structure with an average grain size of 3.88 μm , and the crush load is 20.7 N. The crush load at a high temperature decreases with the increase of temperature due to the thermal stress and plastic deformation, and the crush load at 700 °C is 8.7 N. According to the results of the long-time annealing experiments, the temperature is a key factor affecting the thermal stability of Li_4SiO_4 pebbles. The pebbles show a good mechanical property stability with moderate grain growth by annealing at 500–600 °C. However, significant structure and property degradation occur due to rapid grain growth by annealing at 700 °C. The microstructure degradation can be an inherent microstructural instability related to the competition between the densification and the grain growth kinetics, which is enhanced *via* increasing the annealing temperature.

Conclusions Li_4SiO_4 pebbles with a fine structure and impressive property were fabricated by a melt spraying process. The pebbles displayed a dense and homogeneous structure with an average grain size of 3.88 μm , and the crush load was 20.7 N by annealing at 600 °C for 2 h. The crush load at high temperatures decreased with the increase of temperature. Besides, the Li_4SiO_4 pebbles could become unstable and deteriorate during the long-time annealing at high temperatures, accompanied by significant grain growth and pore evolution. The original isolated spherical pores could deteriorate to produce a crack-like interconnected pore network. Furthermore, the lithium evaporation was enhanced until the temperature reached 900 °C. The degeneration of structure and properties of Li_4SiO_4 pebbles at > 700 °C could be considered in the design and operation of TBM.

Keywords tritium breeder; lithium orthosilicate; grain growth; thermal stability