

Si₃N₄ 陶瓷在高温熔盐-水氧环境下的腐蚀行为

邱子豪, 田志林, 郑丽雅, 李 斌

(中山大学 材料学院, 深圳 518107)

摘 要: 熔盐电解是核能领域乏燃料干法后处理的关键技术。高温下熔盐会对盛装乏燃料的坩埚造成严重的腐蚀, 因此, 研发具有耐高温和抗腐蚀的坩埚材料是发展干法后处理技术的关键。Si₃N₄ 凭借其优异的高温热学和力学性能, 成为干法后处理工艺中坩埚的理想候选材料。然而在实际服役条件下, Si₃N₄ 面临高温熔盐和水氧的侵蚀, 其失效行为尚不明确。因此, 本工作选取 Si₃N₄ 为研究对象, 在氩气和水氧(5%H₂O-10%O₂-85%Ar)环境中, 开展了 LiCl-KCl 和 NaCl-2CsCl 熔盐对 Si₃N₄ 的腐蚀行为研究。研究发现, 在氩气环境中, Si₃N₄ 在 LiCl-KCl 熔盐中出现轻微的晶界腐蚀, 而 NaCl-2CsCl 熔盐对其腐蚀并不明显。在 5%H₂O-10%O₂-85%Ar 水氧耦合环境中, LiCl-KCl 熔盐优先腐蚀 Si₃N₄ 中的晶界相, 而 NaCl-2CsCl 熔盐的腐蚀比氩气环境更为严重。高温水氧环境显著加剧了熔盐对 Si₃N₄ 陶瓷的腐蚀程度, 同时晶界相成为 Si₃N₄ 最易受到腐蚀的部位。此外, LiCl-KCl 和 NaCl-2CsCl 熔盐在 Si₃N₄ 表面的润湿性与抗腐蚀性之间并无直接关联。上述研究结果揭示了 Si₃N₄ 在高温熔盐-水氧环境下的腐蚀机制, 为乏燃料干法后处理工艺中关键材料的选择提供了参考。

关 键 词: Si₃N₄; 晶界相; 熔盐; 水氧; 干法后处理

中图分类号: TQ174; F416 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2024)03-0274-09

Corrosion Behavior of Si₃N₄ Ceramic in High-temperature Molten Salt-water Vapor Environment

QIU Zihao, TIAN Zhilin, ZHENG Liya, LI Bin

(School of Materials, Sun Yat-sen University, Shenzhen 518107, China)

Abstract: Molten salt electrolysis is the key technology for dry reprocessing of spent fuel in the nuclear energy industry. High-temperature molten salt can cause severe corrosion to crucible materials used for spent fuel, so the selection of the crucible material with good resistance to high temperature and corrosion is crucial for the development of the dry reprocessing method. Si₃N₄ is considered as a promising candidate for the crucible used in dry reprocessing, primarily due to its excellent high-temperature thermal and mechanical properties. However, its resistance to high-temperature molten salts and water vapor has not been fully investigated. In this work, the corrosion behavior of

收稿日期: 2023-08-29; 收到修改稿日期: 2023-11-08; 网络出版日期: 2023-11-10

基金项目: 国家自然科学基金(52202078, 52202126); 广东省基础与应用基础研究基金(2021A1515110293, 2022A1515012201, 2021B1515020083); 国家万人计划领军人才支持经费(2022WRLJ003)
National Natural Science Foundation of China (52202078, 52202126); Guangdong Basic and Applied Basic Research Foundation (2021A1515110293, 2022A1515012201, 2021B1515020083); Leading Talent Project of the National Special Support Program (2022WRLJ003)

作者简介: 邱子豪(2000—), 男, 硕士研究生. E-mail: qiuzh28@mail2.sysu.edu.cn

QIU Zihao(2000—), male, Master candidate. E-mail: qiuzh28@mail2.sysu.edu.cn

通信作者: 田志林, 副教授. E-mail: tianzhlin@mail.sysu.edu.cn; 李 斌, 教授. E-mail: libin75@mail.sysu.edu.cn

TIAN Zhilin, associate professor. E-mail: tianzhlin@mail.sysu.edu.cn; LI Bin, professor. E-mail: libin75@mail.sysu.edu.cn

Si_3N_4 in LiCl-KCl and NaCl-2CsCl molten salt under Ar atmosphere and water vapor (5% H_2O -10% O_2 -85%Ar) was investigated. The results show that in argon atmosphere, Si_3N_4 undergoes slight grain boundary corrosion in LiCl-KCl molten salt, while NaCl-2CsCl molten salt presents weak corrosion on Si_3N_4 . In 5% H_2O -10% O_2 -85%Ar water vapor environment, LiCl-KCl molten salt prefers to attack the grain boundary phase. Si_3N_4 shows serious corrosion degradation in the NaCl-2CsCl molten salt compared with the corrosion level in argon atmosphere. The water vapor environment significantly promotes the corrosion of Si_3N_4 in the molten salt environment, while the grain boundary phase is the most susceptible site for the corrosion of Si_3N_4 . In addition, no direct correlation is found between the wettability and corrosion resistance of LiCl-KCl and NaCl-2CsCl molten salts. Results of this work elucidate the mechanism of high-temperature molten salt-water vapor-induced degradation of Si_3N_4 , offering guidelines for the selection of crucibles in the dry reprocessing of spent fuel.

Key words: Si_3N_4 ; grain boundary phase; molten salt; water vapor; dry reprocessing

随着化石能源无节制的开发使用, 自然环境受到严重污染, 而作为清洁、安全、经济的核能, 受到越来越广泛的关注^[1]。核电站利用核反应堆中核裂变所释放出的热能进行发电, 但核反应堆运行过程中会生成大量放射性的乏燃料, 处理和合理利用乏燃料是核工业面临的巨大挑战, 所以, 发展先进的核燃料循环技术具有重要意义^[2]。目前发展较为成熟的后处理技术以 PUREX (Plutonium Uranium Extraction) 流程的水法工艺为主^[3], 但在其工艺过程中可能发生大量化学反应, 放出大量的热量和气体, 存在着爆炸和着火的隐患。随着快堆技术不断发展, 干法后处理法更适合处理高燃耗、高辐照和高钚量的快堆乏燃料^[4]。其中熔盐电解法最具有应用前景, 以美国阿贡国家实验室开发的熔融盐电解精炼法^[5]和俄罗斯原子反应堆研究所开发的氧化物电解沉积技术^[6]为主。熔盐电解法通常采用氯化物熔盐体系(如 LiCl-KCl^[7]和 NaCl-2CsCl^[8])作为介质进行高温电解, 操作的环境温度一般分别为 500^[9]和 650 °C^[10]。高温下乏燃料溶解在熔盐中, 在电场作用下沉积在阴极。与此同时, 高温和熔盐会严重腐蚀电解装置的坩埚, 对后处理工艺构成安全隐患。因此, 提升坩埚材料的抗腐蚀性成为熔盐电解发展的技术瓶颈, 受到越来越多的关注^[11]。研究人员最初采用成本较低的石墨作为坩埚, 但石墨的抗氧化性较差, 坩埚中会产生孔洞。此外, LiCl 等熔盐具有非常强的吸潮特性, 其在熔盐电解过程中会带入大量的水蒸气, 也会对坩埚造成强烈的腐蚀。为解决上述问题, 研究人员采用在石墨坩埚表面涂覆一层 ZrO_2 、 Y_2O_3 或 SiC 涂层的方案^[12-14], 这虽然一定程度上改善了抗熔盐腐蚀性能, 但石墨与陶瓷结合较差, 长期使用可能会产生剥落, 给干法后处理

工艺带来新的隐患。

Si_3N_4 陶瓷具有强度高、耐化学腐蚀性能好、抗热震性好等优点^[15-17], 是极端环境热结构部件的优选材料, 有望在熔盐电解等恶劣腐蚀环境下长期服役。Takeuchi 等^[13]通过热力学计算发现, Si_3N_4 陶瓷对氯化物表现出良好的稳定性, 具有优异的抗腐蚀性能。Herrmann^[18]研究了添加不同烧结助剂的 Si_3N_4 陶瓷在水热条件下的腐蚀行为。结果显示, 以 Al_2O_3 和 Y_2O_3 为烧结助剂的 Si_3N_4 在 200 °C 下, 晶界相会形成氢氧化物, 从而表现出较为优异的耐腐蚀性能。前期研究显示, Si_3N_4 陶瓷具有良好的抗熔盐和水氧腐蚀性能。然而, 目前尚不明确 Si_3N_4 陶瓷在高温熔盐且含有水氧环境下的腐蚀行为, 这限制了其在核能领域的应用。

因此, 本工作系统探究了 Si_3N_4 陶瓷在惰性和水氧气氛下, 在 LiCl-KCl 和 NaCl-2CsCl 熔盐中的腐蚀行为。通过研究高温熔盐在 Si_3N_4 陶瓷表面的润湿行为, 并对比腐蚀前后样品显微结构和成分的变化, 揭示了高温熔盐和水氧环境对 Si_3N_4 陶瓷的腐蚀机理。研究结果为干法后处理工艺中坩埚材料的设计和选材提供了理论依据和实验支持。

1 实验方法

1.1 熔盐制备

实验使用的原料为 10 mm×10 mm×4 mm 的 β - Si_3N_4 陶瓷块体(广州百乐, 密度 3.2 g/cm³), 无水 LiCl(纯度>99%, 阿拉丁), CsCl(纯度>99%, 阿拉丁), NaCl(纯度>99%, 国药集团上海有限公司), KCl(纯度>99%, 国药集团上海有限公司)。首先, 将 LiCl

和 KCl 在 400 °C 马弗炉中煅烧 1 h, 去除水分和易挥发的杂质。接着, 将二者按照按摩尔比 59 : 41 进行研磨混合, 从而得到 LiCl-KCl 熔盐。此外, 将 NaCl 和 CsCl 在 400 °C 煅烧 1 h 后, 然后按照摩尔比 1 : 2 进行研磨混合, 以获得 NaCl-2CsCl 熔盐。

1.2 实验过程

使用自主搭建的装置进行接触角测量和腐蚀实验, 实验装置如图 1 所示。接触角测量装置由摄像机、水蒸气发生装置和管式炉等部分组成。管式炉两端采用同轴双视窗法兰, 视窗装有滤波片, 一端配备摄像机用于观察炉内样品, 另一端安装密集 LED 冷光源, 以消除高温热辐射对拍摄图像干扰。计算机配有接触角测量软件, 可以对接触角进行数据处理, 也能自动定时拍摄。

腐蚀实验装置主要由水蒸气发生装置、配气室和管式炉等组成, 高温水氧气体由水蒸气发生装置产生, 采用氩气作为载气将水蒸气带入炉内, 水氧气体流经的管路均缠有加热带, 加热温度均设置在 120 °C, 防止水蒸气冷凝。实验过程中, 将表面抛光的 Si_3N_4 陶瓷完全浸没在装满 LiCl-KCl 熔盐的氧化铝坩埚中。分别在纯氩气 (X1- Si_3N_4) 和 5% H_2O -10% O_2 -85%Ar (X2- Si_3N_4) 的管式炉中加热至 500 °C 并保温 100 h。同样将浸没在 NaCl-2CsCl 共晶熔盐中的 Si_3N_4 陶瓷在纯氩气 (Y1- Si_3N_4) 和 5% H_2O -10% O_2 -85%Ar (Y2- Si_3N_4) 的环境中加热至 650 °C 并保温 100 h。腐蚀结束后, 用沸水煮沸 5 min, 以去除样品表面的熔盐, 然后将其烘干并进行表征。为了研究氧气气氛对 Si_3N_4 陶瓷的腐蚀, 将 Si_3N_4 陶瓷置于马弗炉中加热至 650 °C, 保温 100 h 后取出样

品进行表征。

1.3 样品表征

采用 X 射线衍射仪 (XRD, D8 Advance, Bruker, 德国) 分析腐蚀前后 Si_3N_4 陶瓷的相组成。采用超景深显微镜 (LY-WN-HPCCD20, 成都励扬精密机电有限公司, 中国) 表征腐蚀后 Si_3N_4 陶瓷的表面形貌。利用扫描电子显微镜及能谱仪 (SEM, Sigma 300, Zeiss, 德国) 表征 Si_3N_4 陶瓷腐蚀后表面的微观结构和腐蚀产物的相组成。采用高温黏度计 (Bct1700, 上海欢澳, 中国) 测试 LiCl-KCl 和 NaCl-2CsCl 熔盐的黏度。

2 结果与讨论

2.1 Si_3N_4 陶瓷的成分和显微结构

图 2 展示了 Si_3N_4 的显微结构照片, 观察可知 Si_3N_4 较为致密, 由随机分布的长柱状晶粒和晶界相组成。晶界相位于晶粒之间, 与晶粒之间结合良好。利用图像处理软件, 随机选取 70 个轴向和径向方向的晶粒, 分别测量其长度和直径, 获得晶粒尺寸分布如图 3 所示。长柱状晶粒的平均长度约为 1 μm , 直径约为 0.26 μm 。

图 S1 为 Si_3N_4 的断口照片, 可以看出 Si_3N_4 陶瓷的断口不平整, 呈现出较多的长柱状晶粒形貌, 说明 Si_3N_4 断裂时, 裂纹沿着长柱状晶粒扩展, 长柱状晶粒起到了一定的增韧作用。断口形貌中未发现明显的孔洞, 说明样品较为致密, 这也为材料的后续腐蚀研究奠定了基础。

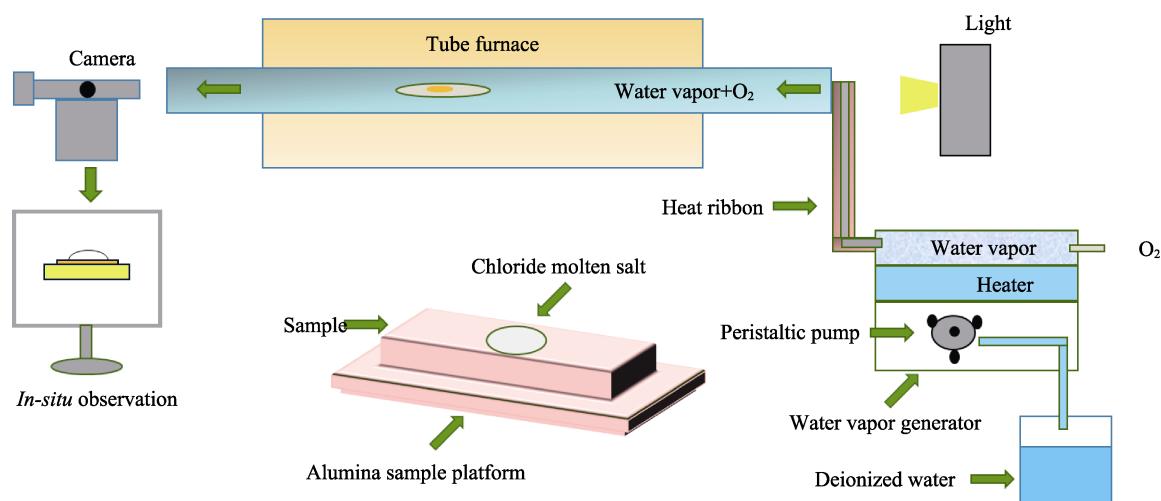


图 1 接触角测量和腐蚀装置示意图

Fig. 1 Schematic diagrams of contact angle measurement and corrosion apparatus

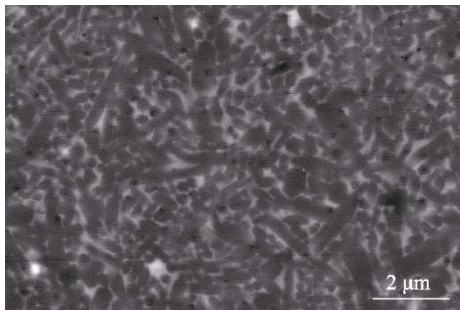


图 2 Si₃N₄ 陶瓷的显微结构照片
Fig. 2 Microstructure of Si₃N₄ ceramic

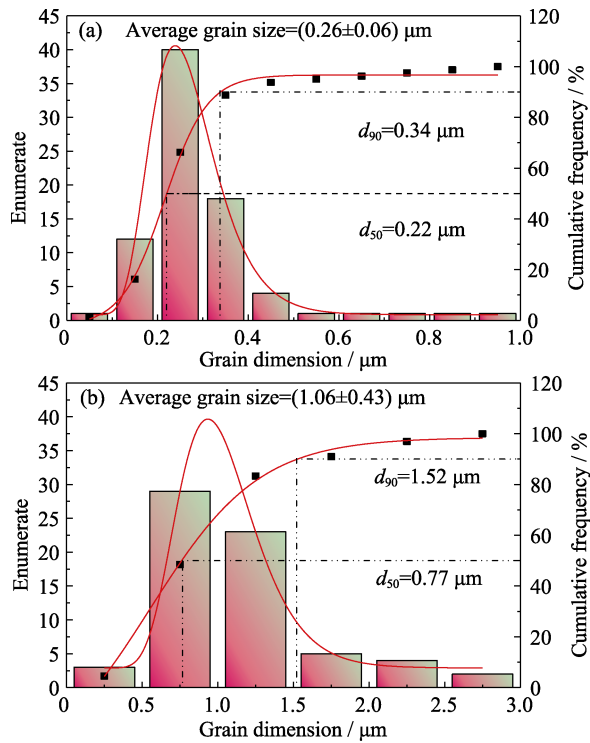


图 3 Si₃N₄ 陶瓷晶粒(a)直径和(b)长度的尺寸统计
Fig. 3 Size distributions of (a) diameter and (b) length of Si₃N₄ grains

Si₃N₄ 陶瓷烧结过程中往往需要添加 Al₂O₃ 和 Y₂O₃ 等烧结助剂以促进样品的致密化。烧结助剂通常与 Si₃N₄ 或者其表面的氧化膜反应, 形成富含 Y 和 Al 的玻璃态晶界相。Liu 等^[19]添加 Y₂O₃ 作为烧结助剂, 利用气压烧结制备了 Si₃N₄ 陶瓷, 在晶粒间的晶界相中发现了 Y₅Si₃O₁₂N。Cinibulk 等^[20]使用 Y-Si-Al-O-N 作为烧结助剂, 发现了 YSiO₂N、Y₄Si₂O₇N₂ 和少量的 Y₂SiO₅ 和 β-Y₂Si₂O₇ 晶界相。Pierce 等^[21]采用 Y₂O₃ 和 SiO₂ 作为烧结助剂, 发现了 Y₂Si₂O₇ 晶界相。晶界相不仅显著影响样品的致密化和高温力学性能, 而且对 Si₃N₄ 陶瓷的抗腐蚀性能也有重要作用。

图 4 为本研究所采用 Si₃N₄ 陶瓷的能谱面扫结

果, 从图中可以发现, Si₃N₄ 陶瓷的晶界相主要分布在晶粒间的三叉晶界和晶粒间的薄膜中, 晶界相主要富含 Al、Y、O 元素, 能谱分析结果如表 1 所示, 晶界相中存在 Y、Al、Si、O、N 几种元素, 这些元素在高温下往往形成液相, 进而促进 Si₃N₄ 的致密化, 因此晶界相可能为上述元素形成的 Y-Si-Al-O-N 玻璃相。

2.2 熔盐在 Si₃N₄ 表面的润湿性

高温熔盐对材料的腐蚀要经历熔盐的熔化、润湿、铺展、渗透等过程。因此, 探明熔盐在样品表面的润湿行为对于研究熔盐的腐蚀性具有重要作用。本研究自主搭建了高温接触角测量装置, 采用摄像机原位观测熔盐在样品表面的变化过程。图 5 和图 6 分别为 LiCl-KCl 熔盐和 NaCl-2CsCl 熔盐在 Si₃N₄ 表面随温度变化的照片。可以发现, LiCl-KCl 熔盐从 420 °C 开始出现熔化现象, 熔盐逐渐在样品表面润湿铺展开来, 接触角逐渐变小, 480 °C 以上, 熔盐铺展面较广, 接触角变化不明显, 至 500 °C 时熔盐完全铺展开。而 NaCl-2CsCl 熔盐从 560 °C 开始出现熔化现象, 600 °C 以上变化不明显, 至 650 °C 时完全铺展。

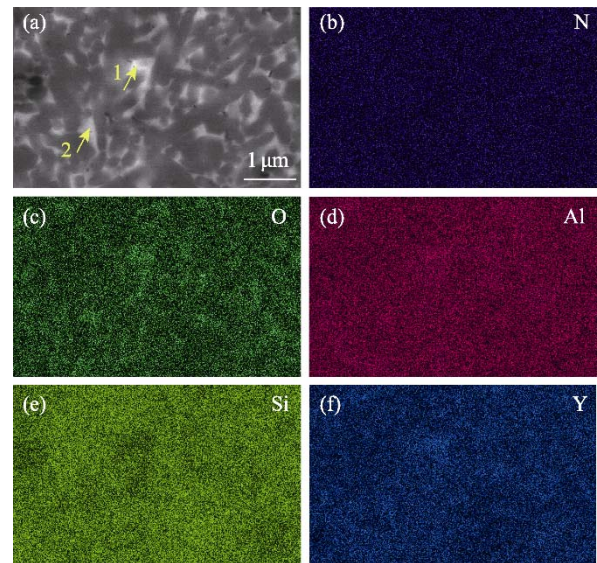


图 4 Si₃N₄ 的元素分布
Fig. 4 Elemental distributions of Si₃N₄

表 1 Si ₃ N ₄ 陶瓷晶界相的元素组成					
Table 1 Composition of grain boundary phase in Si ₃ N ₄					
Element/(%, in atom)	N	O	Al	Si	Y
1	32.77	13.73	3.55	44.72	5.23
2	27.10	12.44	4.90	47.63	7.93

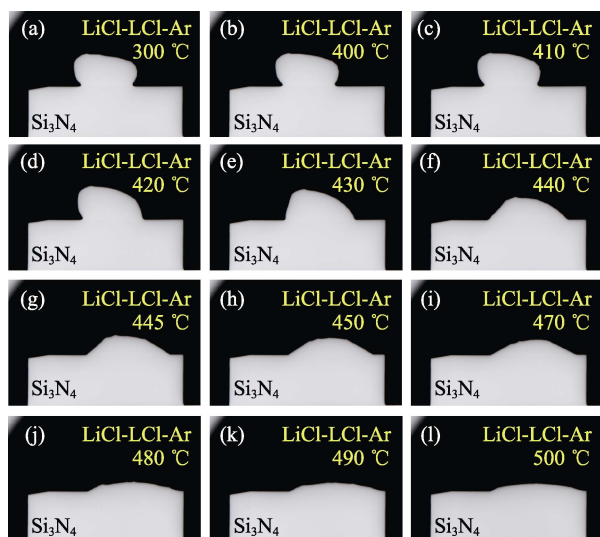


图 5 LiCl-KCl 熔盐在 Si_3N_4 陶瓷表面随温度升高的变化过程

Fig. 5 Evolution of LiCl-KCl on the Si_3N_4 with the increase of temperature

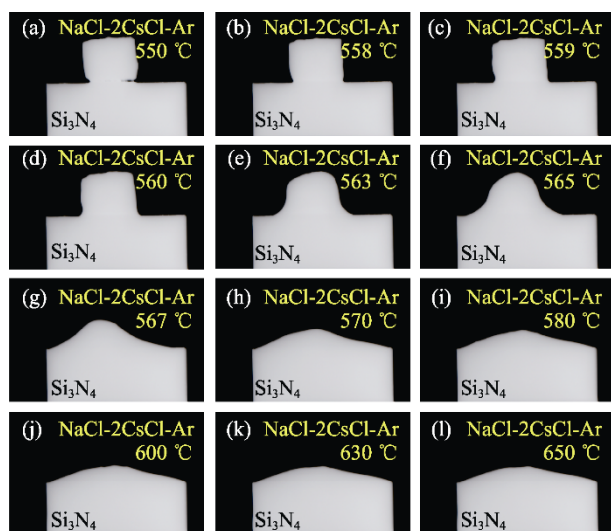


图 6 NaCl-2CsCl 熔盐在 Si_3N_4 陶瓷表面随温度升高的变化过程

Fig. 6 Evolution of NaCl-2CsCl on the Si_3N_4 with the increase of temperature

图 7 为 LiCl-KCl 和 NaCl-2CsCl 熔盐在 Si_3N_4 表面接触角随温度变化的曲线。随着温度升高, 接触角均不断减小, 呈现出较好的润湿性, 这也与熔盐随温度升高黏度降低的特性有关。通常认为, 接触角越小, 熔盐与样品的相互作用越完全。相比 LiCl-KCl 熔盐, NaCl-2CsCl 熔盐的接触角更小。

为了探究熔盐的黏度随温度的变化, 采用高温黏度计测试了 LiCl-KCl 和 NaCl-2CsCl 熔盐的黏度随温度变化的曲线, 如图 8 所示。可以发现, NaCl-2CsCl 熔盐的黏度随温度上升而下降, 在 450 °C 左右出现明显下降的转折点; LiCl-KCl 熔盐

在 500 °C 左右出现黏度下降的转折点。高温下, 二者黏度相差较小, 流动性较强, 这将促进对坩埚材料的腐蚀传质。

2.3 Si_3N_4 陶瓷在氩气熔盐环境中的腐蚀行为

首先, 探究 Si_3N_4 陶瓷在氩气气氛中的熔盐腐蚀行为, 将 Si_3N_4 陶瓷放入装满 LiCl-KCl 或 NaCl-2CsCl 熔盐的坩埚中, 分别升温至 500 和 650 °C, 之后保温 100 h, 模拟材料在高温熔盐环境中的腐蚀。腐蚀结束后, 将样品取出, 用沸水煮 5 min 以去除样品表面和内部的熔盐。图 9 为 Si_3N_4 陶瓷腐蚀

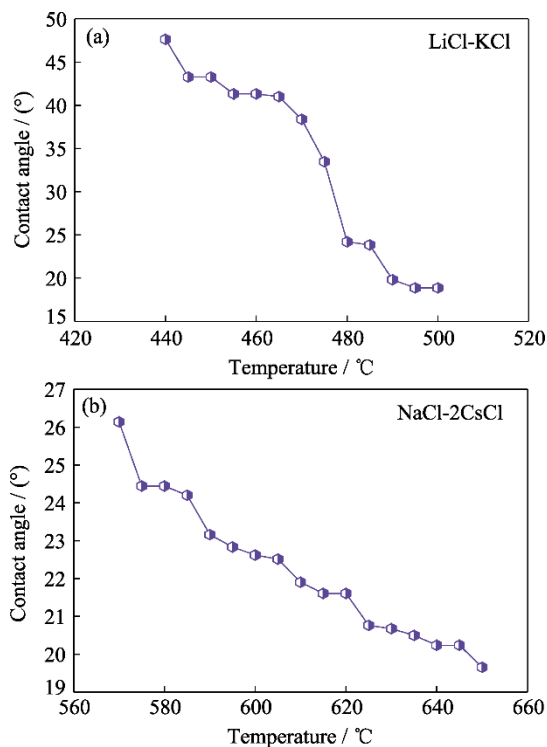


图 7 (a) LiCl-KCl 和(b) NaCl-2CsCl 熔盐在 Si_3N_4 陶瓷表面的接触角

Fig. 7 Contact angles of (a) LiCl-KCl and (b) NaCl-2CsCl molten salt on Si_3N_4

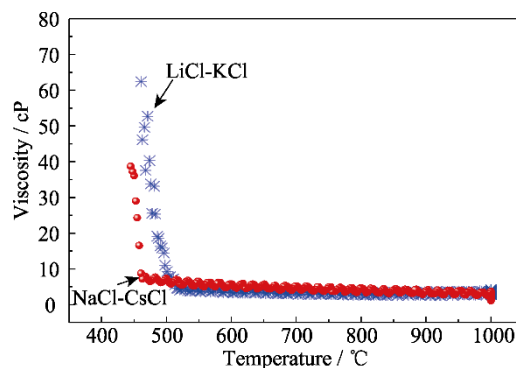


图 8 LiCl-KCl 和 NaCl-2CsCl 熔盐的黏度随温度的变化

Fig. 8 Temperature-dependent viscosity of LiCl-KCl and NaCl-2CsCl molten salts

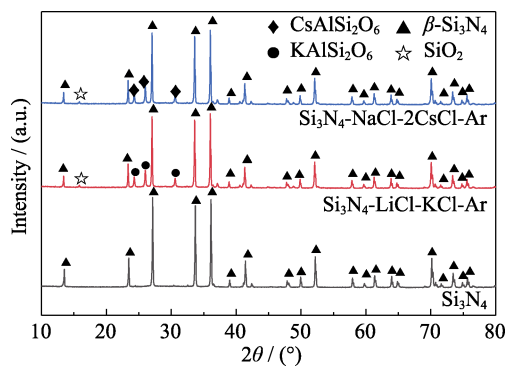


图9 Si_3N_4 陶瓷在氩气气氛 LiCl-KCl 和 NaCl-2CsCl 熔盐中腐蚀 100 h 后的 XRD 图谱

Fig. 9 XRD patterns of Si_3N_4 after corrosion in LiCl-KCl and NaCl-2CsCl molten salt under Ar atmosphere for 100 h

后的 XRD 图谱, 经 LiCl-KCl 和 NaCl-2CsCl 熔盐腐蚀后, 样品均出现了新的衍射峰, 经判定发现其主要成分为 KAlSi_2O_6 和 $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ 硅酸盐。

图 10 为 Si_3N_4 陶瓷在氩气气氛 LiCl-KCl 和 NaCl-2CsCl 熔盐中腐蚀后表面的扫描照片, 图 10(a) 中可以看到 Si_3N_4 陶瓷的晶粒形貌, 部分晶粒间的晶界相消失, 取而代之的是一些缝隙, 说明在惰性气氛 LiCl-KCl 中, Si_3N_4 陶瓷的晶界相最容易受到腐蚀, 而 Si_3N_4 陶瓷晶粒的抗腐蚀性较好, 没有发生明显的腐蚀。图 10(b) 与图 10(a) 的区别在于, 没有发现晶界之间的缝隙, 样品表面腐蚀较轻。尽管 NaCl-2CsCl 熔盐的腐蚀温度比 LiCl-KCl 高 150°C , 但仍未造成 Si_3N_4 陶瓷的晶界腐蚀。这说明 Si_3N_4 陶瓷在惰性气氛中具有较好的抗 NaCl-2CsCl 熔盐腐蚀性能。

图 11 为 Si_3N_4 陶瓷在氩气气氛 LiCl-KCl 和 NaCl-2CsCl 熔盐中腐蚀后的能谱面扫结果。从图中可以看出, LiCl-KCl 熔盐腐蚀 Si_3N_4 陶瓷晶界相留下的缝隙处出现 Si 元素富集。晶界处原子排列混乱, 是腐蚀最容易发生的位置, 腐蚀产物容易在晶界处聚集。 NaCl-2CsCl 熔盐在惰性气氛下腐蚀性较弱。能谱面扫结果显示, 部分位置出现 Cs 元素富集, 这

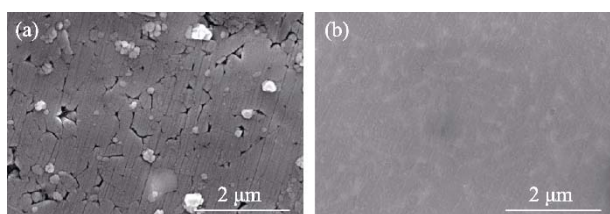


图 10 Si_3N_4 陶瓷在氩气气氛中经过(a) LiCl-KCl 和(b) NaCl-2CsCl 熔盐腐蚀 100 h 后的表面形貌

Fig. 10 Surface microstructures of Si_3N_4 after corrosion in (a) LiCl-KCl and (b) NaCl-2CsCl molten salt under Ar atmosphere for 100 h

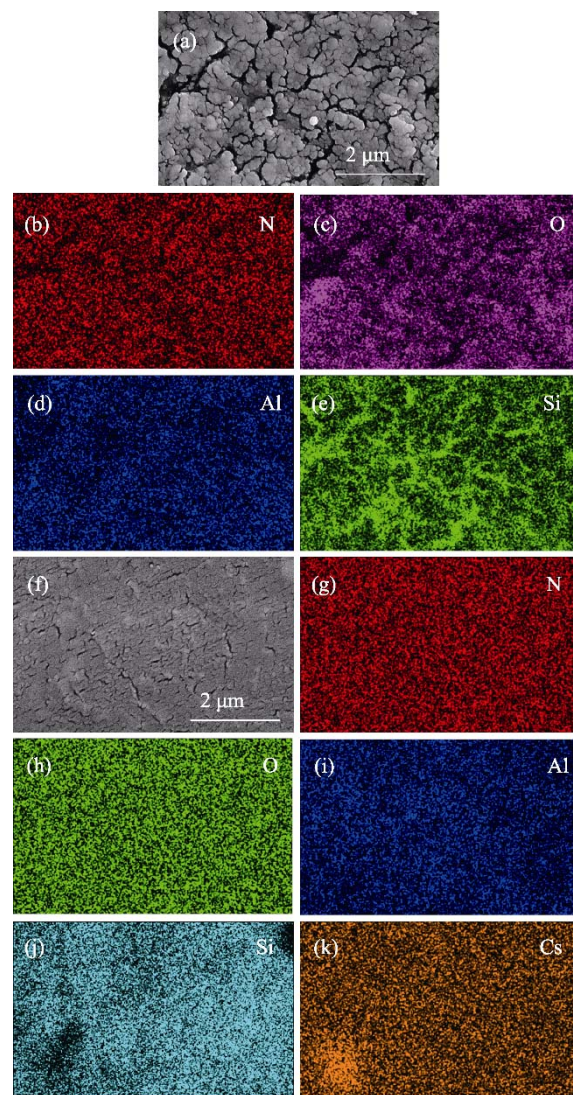


图 11 Si_3N_4 陶瓷在氩气气氛中经过(a~e) LiCl-KCl 和(f~k) NaCl-2CsCl 熔盐腐蚀 100 h 后的能谱面扫描分析

Fig. 11 EDS mappings of Si_3N_4 after corrosion in (a~e) LiCl-KCl and (f~k) NaCl-2CsCl molten salt under Ar atmosphere for 100 h

可能来自于腐蚀产物 $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ 硅酸盐。

2.4 Si_3N_4 陶瓷在水氧气氛熔盐环境中的腐蚀行为

LiCl 熔盐有非常强的吸潮性, 如图 S2 所示。 LiCl 熔盐在室温放置 2 h 后, 样品增重约 46%, 呈现融化状态。因此, 在 LiCl 作为熔盐电解的过程中, 需要关注水氧对坩埚材料的腐蚀问题。本研究自主搭建了水氧腐蚀系统, 将水氧气体通入管式炉进行腐蚀实验。图 12 展示了 Si_3N_4 陶瓷在 5% H_2O -10% O_2 -85% Ar 气氛 LiCl-KCl (500°C) 和 NaCl-2CsCl (650°C) 熔盐中腐蚀 100 h 后的 XRD 图谱。图中显示, LiCl-KCl 在水氧环境下腐蚀 Si_3N_4 陶瓷未生成明显的腐蚀产物, 而 NaCl-2CsCl 熔盐腐蚀 Si_3N_4 陶瓷则生成了 $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ 硅酸盐和 SiO_2 。

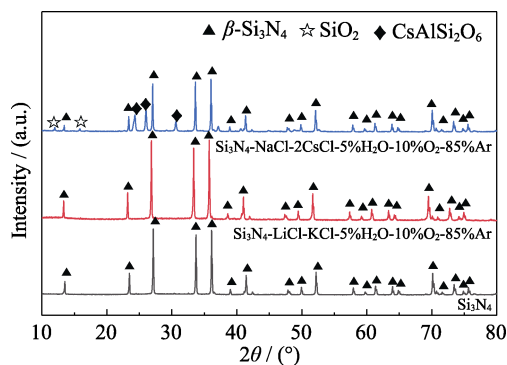


图 12 Si_3N_4 陶瓷在 5% H_2O -10% O_2 -85%Ar 气氛 LiCl-KCl 和 NaCl-2CsCl 熔盐中腐蚀 100 h 后的 XRD 图谱

Fig. 12 XRD patterns of Si_3N_4 after corrosion in LiCl-KCl and NaCl-2CsCl molten salt under 5% H_2O -10% O_2 -85%Ar atmosphere for 100 h

采用扫描电镜进一步探究 Si_3N_4 陶瓷在高温水氧 LiCl-KCl 和 NaCl-2CsCl 熔盐环境下腐蚀后的形貌, 如图 13 所示。可以发现, 经 LiCl-KCl 腐蚀后, 样品表面变得不平整, 呈现大量长柱状晶粒的形貌。晶粒之间结合松散, 表层的晶界相已全部消失, 这说明水氧环境促进了熔盐对晶界相的腐蚀; 同时, 高温水蒸气自身也会腐蚀晶界相。腐蚀产物可能由于表面腐蚀剧烈, 难以附着在样品表面, 因此未被检测到。图 14 展示了腐蚀前后样品质量的变化。可以发现, 在氩气和水氧环境下, LiCl-KCl 腐蚀 Si_3N_4 陶瓷发生失重, 而 NaCl-2CsCl 腐蚀 Si_3N_4 陶瓷却发生增重。这一结果验证了腐蚀产物剥落会造成样品未增重。图 13(b)展示了 Si_3N_4 陶瓷在水氧和 NaCl-2CsCl 熔盐环境下腐蚀后的形貌。样品表面腐蚀严重, 暴露出大量晶粒, 且与长柱状晶粒形貌不一致, 晶粒之间结合较为紧密, 可能含有腐蚀产物。

Si_3N_4 陶瓷经高温水氧熔盐腐蚀后的能谱分析结果如图 15 所示, LiCl-KCl 熔盐腐蚀 Si_3N_4 后, 表面以 Si_3N_4 晶粒为主。而 NaCl-2CsCl 熔盐腐蚀 Si_3N_4 后, 表面晶粒则含有大量 Cs、O、Si 元素, 这可能是腐蚀产物 $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ 硅酸盐。由此可见, 在水氧条

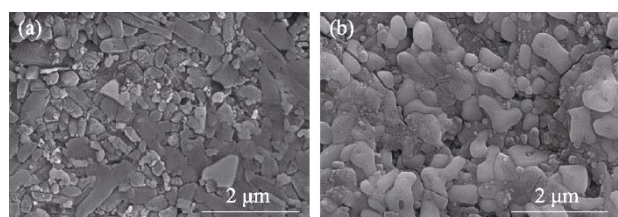


图 13 Si_3N_4 陶瓷在 5% H_2O -10% O_2 -85%Ar 气氛中经过(a) LiCl-KCl 和(b) NaCl-2CsCl 熔盐腐蚀 100 h 后的表面形貌

Fig. 13 Surface microstructures of Si_3N_4 after corrosion in (a) LiCl-KCl and (b) NaCl-2CsCl molten salt under 5% H_2O -10% O_2 -85%Ar for 100 h

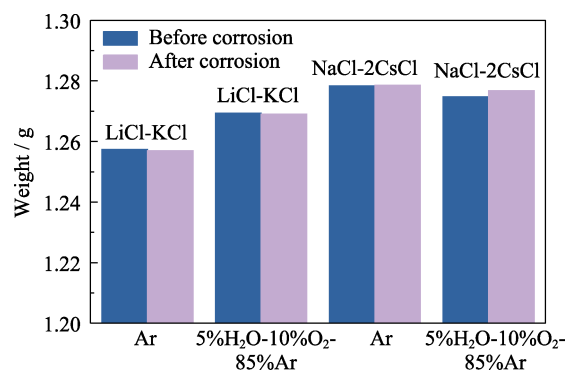


图 14 腐蚀反应前后 Si_3N_4 陶瓷的质量变化

Fig. 14 Weight change of Si_3N_4 before and after corrosion

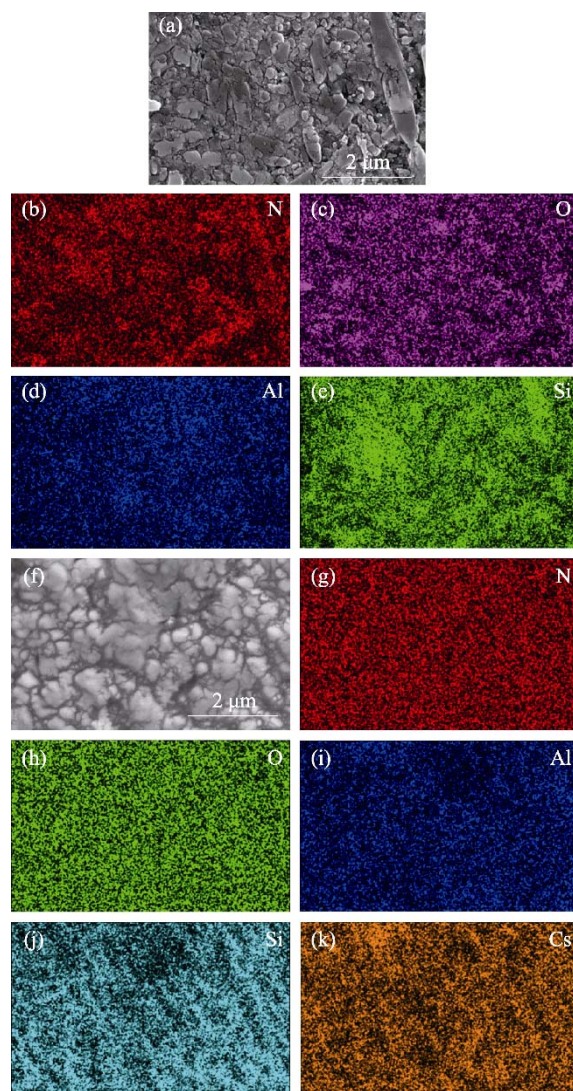


图 15 Si_3N_4 陶瓷在 5% H_2O -10% O_2 -85%Ar 气氛中经过(a-e) LiCl-KCl 和(f-k) NaCl-2CsCl 熔盐腐蚀 100 h 后的能谱面扫描分析

Fig. 15 EDS mappings of Si_3N_4 after corrosion in (a-e) LiCl-KCl and (f-k) NaCl-2CsCl molten salt under 5% H_2O -10% O_2 -85%Ar for 100 h

件下, Si_3N_4 在 NaCl-2CsCl 熔盐中腐蚀较为严重, 水氧环境提高了 NaCl-2CsCl 熔盐的腐蚀活性。

对 4 种条件下腐蚀后的 Si_3N_4 陶瓷表面进行了

三维超景深表征, 结果如图 S3 所示。可以发现, Si_3N_4 在惰性气氛和 5% H_2O -10% O_2 -85%Ar 环境中腐蚀后, 表面较为平整, 这表明 Si_3N_4 陶瓷抗 LiCl-KCl 和 NaCl-2CsCl 熔盐腐蚀性能较为优异。然而, 在 5% H_2O -10% O_2 -85%Ar 水氧条件下, 样品表面出现了沟壑, 说明晶界相是决定 Si_3N_4 陶瓷抗腐蚀性能的关键因素。为了对比熔盐给晶界相带来的腐蚀, 进一步研究了 Si_3N_4 陶瓷在空气中的氧化行为。图 16 展示了 Si_3N_4 陶瓷经 650 °C 氧化 100 h 后的表面形貌。可以观察到, 样品表面没有明显的腐蚀产物, XRD 结果也表明表面未出现大量的氧化产物, Si_3N_4 陶瓷表现出良好的抗氧化性。由此可见, 氧化环境不能引发 Si_3N_4 陶瓷和晶界相的腐蚀, 而熔盐和水氧会加速 Si_3N_4 陶瓷的晶界相腐蚀。

Al_2O_3 和 Y_2O_3 作为烧结助剂会形成玻璃相富集在晶界处, Al_2O_3 具有较高的反应活性, 其抗水蒸气腐蚀性能较差, 并易与碱金属形成硅酸盐产物, 是引起晶界腐蚀的重要因素。此外, 氧化钇稳定氧化锆(YSZ)陶瓷是目前航空发动机热障涂层的关键材料, 通过添加一定量的 Y_2O_3 来形成四方相结构的稳定氧化锆。Gabriel 等^[22]采用透射电镜观察到, YSZ 陶瓷中的 Y 元素倾向于在晶界处富集。在高温环境下, 低熔点的沙尘和火山灰可能被吸入航空发动机形成低熔点熔盐, 其更倾向于与 Y 元素反应生成磷灰石相的产物, 导致严重的晶界腐蚀。本工作中, Si_3N_4 晶界相中 Y 元素的富集可能促进了熔盐对

其优先腐蚀。因此, 为提高 Si_3N_4 陶瓷的抗氯化物熔盐腐蚀性能, 需要设计抗腐蚀性更强的晶界相, 以缓解和预防晶界腐蚀导致的材料失效问题。

此外, 虽然高温下 LiCl-KCl 和 NaCl-2CsCl 熔盐在 Si_3N_4 陶瓷表面的润湿行为存在一定差异, 但两者在高温下的接触角和黏度均较为相近。然而, 在氩气气氛中, LiCl-KCl 和 NaCl-2CsCl 熔盐却表现出不同的腐蚀行为。此外, 高温水氧环境显著加剧了 NaCl-2CsCl 熔盐对 Si_3N_4 的腐蚀。因此, 在长时间作用下, 熔盐的润湿行为对 Si_3N_4 腐蚀的影响相对较小, 而水氧含量和熔盐与样品的反应程度对腐蚀起着决定性的作用。

3 结论

本研究系统探究了 Si_3N_4 陶瓷在氩气气氛和 5% H_2O -10% O_2 -85%Ar 水氧环境下, 在 LiCl-KCl 和 NaCl-2CsCl 熔盐中的腐蚀行为, 结果表明:

1) 随温度升高, LiCl-KCl 和 NaCl-2CsCl 熔盐在 Si_3N_4 陶瓷表面的接触角逐渐减小, NaCl-2CsCl 的接触角相较于 LiCl-KCl 更低, 表现出更好的润湿性。然而, LiCl-KCl 和 NaCl-2CsCl 熔盐在 Si_3N_4 表面的润湿性与抗腐蚀性之间并没有直接的相关性。

2) 在纯氩气环境下, LiCl-KCl 熔盐主要腐蚀 Si_3N_4 陶瓷的晶界相, 生成 KAlSi_2O_6 ; 相比之下, NaCl-2CsCl 的腐蚀性较弱, Si_3N_4 陶瓷表现出较好的抗腐蚀性, 晶界相基本不受影响。

3) 在 5% H_2O -10% O_2 -85%Ar 环境下, LiCl-KCl 和熔盐表现出较强的腐蚀性, Si_3N_4 陶瓷的晶界相容易受到腐蚀, 进而暴露出晶粒的形貌。在高温水氧气氛的作用下, NaCl-2CsCl 腐蚀性增强, Si_3N_4 陶瓷的晶界相也更易受到腐蚀。由此可见, 高温水氧可以促进熔盐对 Si_3N_4 陶瓷的腐蚀。

补充材料

本文相关补充材料可登录 <https://doi.org/10.15541/jim20230391> 查看。

参考文献:

- [1] BORGES SILVERIO L, LAMAS W D Q. An analysis of development and research on spent nuclear fuel reprocessing. *Energy Policy*, 2011, **39**(1): 281.
- [2] ROTHWELL G. Spent nuclear fuel storage: what are the relationships between size and cost of the alternatives? *Energy Policy*, 2021, **150**: 112126.
- [3] Chen H Y, TAYLOR R, JOBSON M, *et al.* Development and validation of a flowsheet simulation model for neptunium extraction in an advanced PUREX process. *Solvent Extraction and*

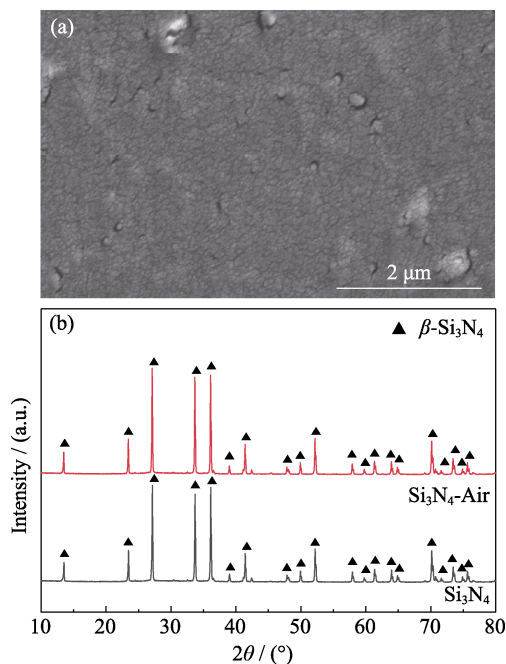


图 16 Si_3N_4 陶瓷在 650 °C 氧化 100 h 后的(a)形貌和(b) XRD 图谱

Fig. 16 (a) Surface microstructure and (b) XRD pattern of Si_3N_4 after oxidation at 650 °C for 100 h

- Ion Exchange*, 2016, **34(4)**: 297.
- [4] LEE C H, KIM T J, PARK S, *et al.* Effect of cathode material on the electrorefining of U in LiCl-KCl molten salts. *Journal of Nuclear Materials*, 2017, **488**: 210.
- [5] SIMPSON M. Developments of spent nuclear fuel pyroprocessing technology at Idaho National Laboratory. 2012. INL/EXT-12-25124.
- [6] HOSHIKAWA T, KAWAMURA F, SAWA T, *et al.* A new concept of nuclear fuel reprocessing by applying ion-exchange technology. *Progress in Nuclear Energy*, 1998, **32(3)**: 365.
- [7] JANG J, LEE M, KIM G Y, *et al.* Cesium and strontium recovery from LiCl-KCl eutectic salt using electrolysis with liquid cathode. *Nuclear Engineering and Technology*, 2022, **54(10)**: 3957.
- [8] ZHANG H, JIANG K, LI W, *et al.* Electrochemical extraction of fission element samarium from molten NaCl-2CsCl eutectic salt using the liquid gallium cathode. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2023, **11(23)**: 8685.
- [9] YOO T S, FREDRICKSON G L, TESKE G M. Uranium exchange kinetics in a molten LiCl-KCl/Cd system at 500 °C. *Journal of Nuclear Materials*, 2018, **508**: 521.
- [10] SONG Y, JIAO S, HU L, *et al.* The cathodic behavior of Ti(III) ion in a NaCl-2CsCl melt. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2016, **47(1)**: 804.
- [11] TAKEUCHI M, ARAI Y, KASE T, *et al.* Corrosion study of a highly durable electrolyzer based on cold crucible technique for pyrochemical reprocessing of spent nuclear oxide fuel. *Journal of Nuclear Materials*, 2013, **432(1)**: 35.
- [12] SAKAMURA Y, INOUE T, IWAI T, *et al.* Chlorination of UO₂, PuO₂ and rare earth oxides using ZrCl₄ in LiCl-KCl eutectic melt. *Journal of Nuclear Materials*, 2005, **340(1)**: 39.
- [13] TAKEUCHI M, KATO T, HANADA K, *et al.* Corrosion resistance of ceramic materials in pyrochemical reprocessing condition by using molten salt for spent nuclear oxide fuel. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2005, **66(2)**: 521.
- [14] ZHANG B, XIE W Q, LIN H Z. Preparation of SiC coated graphite composite powders by nitriding combustion synthesis. *Journal of Advanced Ceramics*, 2023, **12(10)**: 1930.
- [15] RILEY F L. Silicon nitride and related materials. *Journal of the American Ceramic Society*, 2000, **83(2)**: 245.
- [16] AN L Q, SHI R W, MAO X J, *et al.* Fabrication of AlON transparent ceramics with Si₃N₄ sintering additive. *Journal of Advanced Ceramics*, 2023, **12(7)**: 1361.
- [17] XU S S, ZHOU X N, ZHI Q, *et al.* Anisotropic, biomorphic cellular Si₃N₄ ceramics with directional well-aligned nanowhisker arrays based on wood-mimetic architectures. *Journal of Advanced Ceramics*, 2022, **11**: 656.
- [18] HERRMANN M. Corrosion of silicon nitride materials in aqueous solutions. *Journal of the American Ceramic Society*, 2013, **96(10)**: 3009.
- [19] LIU M Q, NEMAT-NASSER S. The microstructure and boundary phases of *in-situ* reinforced silicon nitride. *Materials Science and Engineering: A*, 1998, **254(1)**: 242.
- [20] CINIBULK M K, THOMAS G, JOHNSON S M. Grain-boundary-phase crystallization and strength of silicon nitride sintered with a YSiAlON glass. *Journal of the American Ceramic Society*, 1990, **73(6)**: 1606.
- [21] PIERCE L A, MIESKOWSKI D M, SANDERS W A. Effect of grain-boundary crystallization on the high-temperature strength of silicon nitride. *Journal of Materials Science*, 1986, **21(4)**: 1345.
- [22] GABRIEL S-S, JUAN S, SOKRATES T P, *et al.* Localization of yttrium segregation within YSZ grain boundary dislocation cores. *Physica Status Solidi A*, 2018, **215**: 1800349.

补充材料

Si₃N₄ 陶瓷在高温熔盐-水氧环境下的腐蚀行为

邱子豪, 田志林, 郑丽雅, 李 斌
(中山大学 材料学院, 深圳 518107)

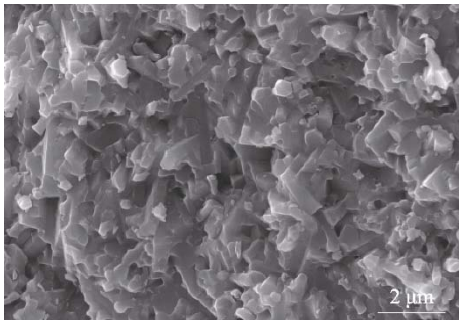


图 S1 Si₃N₄ 陶瓷的断口形貌
Fig. S1 Fracture surface of Si₃N₄

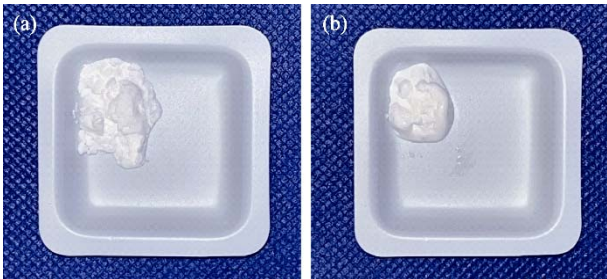


图 S2 (a)原始 LiCl 粉末和(b)室温放置 2 h 后的状态
Fig. S2 Photos of LiCl raw powder(a) and laid for 2 h at room temperature(b)

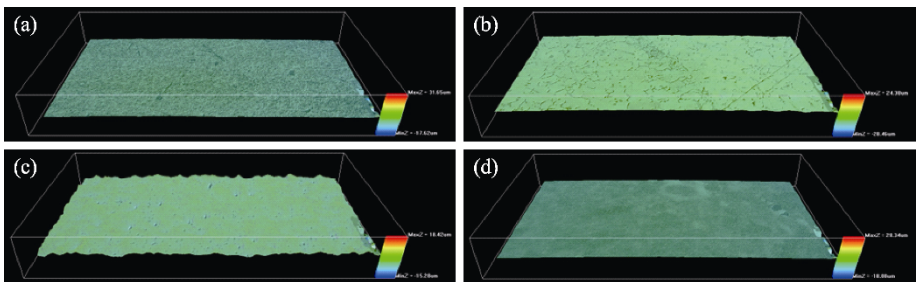


图 S3 Si₃N₄ 陶瓷(a) X1-Si₃N₄, (b) X2-Si₃N₄, (c) Y1-Si₃N₄, (d) Y2-Si₃N₄ 在氩气和水氧气氛 LiCl-KCl 和 NaCl-2CsCl 中腐蚀 100 h 后表面的三维形貌

Fig. S3 3D morphologies of the surface of (a) X1-Si₃N₄, (b) X2-Si₃N₄, (c) Y1-Si₃N₄, (d) Y2-Si₃N₄ after corrosion for 100 h