

8YSZ 陶瓷在模拟压水堆水环境中的耐腐蚀性能

范武刚¹, 曹雄², 周响², 李玲², 赵冠楠², 张兆泉¹

(1. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050; 2. 上海核工程研究设计院股份有限公司, 上海 200233)

摘要: 8%(摩尔分数)Y₂O₃ 稳定 ZrO₂(8YSZ)陶瓷具有优异的氧离子电导率和低热导率, 在燃料电池、热障涂层、隔热等领域都有重要应用。然而它作为压水堆的堆内隔热或结构材料, 在事故条件下的水腐蚀机制和耐腐蚀性能目前尚不明确。本研究在 350 °C/17.4 MPa, 0.3 μg/L 溶解氧(DO)的动水循环模拟压水堆水环境中, 系统考察了 8YSZ 陶瓷的质量、物相、显微结构、力学性能以及溶液成分随腐蚀时间的变化, 并探讨了腐蚀机制。研究发现 8YSZ 陶瓷的质量随腐蚀时间的延长先增大后减小, 并会受表面粗糙度的影响。增重归因于水分子进入陶瓷后形成了 Zr-OH 和 Y-OH 团簇, 而失重是由金属阳离子析出和晶粒溶解所导致的。物相分析显示立方结构的 8YSZ 腐蚀后未往四方相或单斜相转变, 这与四方相或部分稳定的氧化锆的相变失效不同。表面及断面形貌变化显示水分子可沿缺陷或微裂纹进入陶瓷内部, 破坏晶界, 使受腐蚀影响区域由穿晶断裂变为沿晶断裂。腐蚀前后 8YSZ 陶瓷的压缩强度和抗弯强度未明显改变, 而维氏硬度略有降低, 这与陶瓷表层形成的大量腐蚀坑有关。表面抛光样品腐蚀 1050 h 时的单位面积的质量变化率为 $-0.108 \times 10^{-3} \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, 腐蚀坑深度仅为 30.8 μm。这些结果表明 8YSZ 陶瓷具有优良的耐水腐蚀性能, 有望用于压水堆内的隔热或结构材料。

关键词: 8YSZ 陶瓷; 亚临界水; 腐蚀行为; 微观结构; 力学性能

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2024)07-0803-07

Anticorrosion Performance of 8YSZ Ceramics in Simulated Aqueous Environment of Pressurized Water Reactor

FAN Wugang¹, CAO Xiong², ZHOU Xiang², LI Ling², ZHAO Guannan², ZHANG Zhaoquan¹

(1. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. Shanghai Nuclear Engineering Research and Design Institute Co., Ltd., Shanghai 200233, China)

Abstract: 8% (molar fraction) Y₂O₃ stabilized ZrO₂ (8YSZ) ceramics have important applications in fuel cells, thermal barrier coatings, as well as thermal insulation due to their excellent oxygen ionic conductivity and low thermal conductivity. However, their corrosion resistance to water and their behaviors as thermal insulation or structural material in pressurized water reactors during accidents are not fully understood. This study systematically examined the mass, crystal phase, microstructure, mechanical properties, and solution composition of 8YSZ ceramics over time in a dynamic water environment at 350 °C/17.4 MPa with 0.3 μg/L dissolved oxygen, aiming to simulate a pressurized water reactor environment. It is found that the mass of 8YSZ ceramics increases firstly and then decreases with corrosion duration time. The mass change is influenced by the surface roughness. The weight gain is attributed to the

收稿日期: 2023-11-03; 收到修改稿日期: 2024-01-10; 网络出版日期: 2024-01-22

基金项目: 国家重大科技专项基金(2017ZX06002004)

National Science and Technology Major Project of China (2017ZX06002004)

作者简介: 范武刚(1978-), 男, 副研究员. E-mail: fanwugang@mail.sic.ac.cn

FAN Wugang (1978-), male, associated professor. E-mail: fanwugang@mail.sic.ac.cn

通信作者: 张兆泉, 研究员. E-mail: zhangzq@mail.sic.ac.cn

ZHANG Zhaoquan, professor. E-mail: zhangzq@mail.sic.ac.cn

formation of Zr-OH and Y-OH clusters by the entry of water molecules into the ceramics, whereas the weight loss is caused by the metal cations leaching and the dissolution of grains. Phase analysis demonstrates that the cubic 8YSZ after corrosion does not undergo any phase transformation towards tetragonal or monoclinic phases, which is different from the degradation mechanism of tetragonal or partially stabilized zirconia. Changes in surface and cross-section morphology indicate that water molecules enter the interior of the ceramics along defects or microcracks, producing grain boundary damage and changing the fracture mode in the corrosion-affected region from transgranular to intergranular fracture. Compressive and flexural strengths of this ceramics after corrosion do not change significantly, while the Vicker's hardness decreases slightly, which are related to the formation of pits in the surface layer. As a consequence, depth of the corrosion pit after 1050 h is only 30.8 μm , and the mass change rate of per unit surface area is $-0.108 \times 10^{-3} \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, consolidating excellent water corrosion resistance of 8YSZ ceramic. Therefore, 8YSZ ceramics are promising for thermal insulation or structural materials in pressurized water reactors.

Key words: 8YSZ ceramic; subcritical water; corrosion behavior; microstructure; mechanical property

纯氧化锆在高温下会发生相变导致其力学性能劣化,一般通过掺入稳定剂如 Y_2O_3 、 MgO 、 CaO 等可使氧化锆保持稳定的四方或立方相结构^[1]。钇稳定氧化锆(YSZ)因具有化学性质稳定、离子电导率高、热导率低、热膨胀系数大等特性,已被广泛应用于固体氧化物燃料电池、热障涂层、氧传感器等领域^[2-4]。同时,由于 $\text{Zr}(\sigma_a=0.184 \times 10^{-28} \text{ m}^2)$ 和 $\text{Y}(\sigma_a=1.28 \times 10^{-28} \text{ m}^2)$ 的热中子吸收截面(σ_a)小,抗辐照性能好,YSZ 陶瓷作为核反应堆隔热材料、放射性废料载体及四代堆内的结构材料也受到了广泛关注^[5-8]。近年来,日本和加拿大的超临界水堆均采用 YSZ 陶瓷作为堆内隔热材料^[9-10]。考虑到堆内的服役工况和严格的核安全要求,研究和评价事故状态下 YSZ 陶瓷在反应堆一回路水环境中的耐腐蚀性能是一个不可或缺的一环^[11-12]。

目前,研究 3%~5%(摩尔分数) Y_2O_3 稳定的 ZrO_2 及 Mg 稳定的四方相 ZrO_2 陶瓷作为生物及牙科陶瓷的耐水热腐蚀性能的方法和模型较为成熟^[13-14]。研究发现,在 30~300 $^{\circ}\text{C}$ 的潮湿和水热环境中四方相到单斜相的转变是四方相氧化锆陶瓷失效的主要机制^[15]。对于热导率更低、全稳定的 8%(摩尔分数) Y_2O_3 稳定的氧化锆(8YSZ)陶瓷,研究大多关注其作为热障涂层材料在超高温水蒸汽中的耐腐蚀性能,而对其在接近 374 $^{\circ}\text{C}$ /22.1 MPa 的亚临界水中的腐蚀性能和机理的报道还很少^[16-17]。除化学组成(包括稳定剂和烧结助剂)外,显微结构、应力等均可能影响 8YSZ 陶瓷的耐腐蚀性能^[18]。

本研究在 350 $^{\circ}\text{C}$ /17.4 MPa 的动水循环中模拟压水堆一回路的水环境,考察 8YSZ 致密陶瓷的腐蚀速率、物相、微结构及力学性能变化,并探讨 8YSZ 陶瓷在动态亚临界水中的腐蚀机制。

1 实验方法

1.1 8YSZ 陶瓷制备

采用 $D_{50}=200 \text{ nm}$ 的商业 8%(摩尔分数) Y_2O_3 稳定 ZrO_2 粉体为原料,在马弗炉中升温至 1200 $^{\circ}\text{C}$ 并煅烧 2 h 使晶粒发育更加完善,然后加入一定量的去离子水进行砂磨处理。再在砂磨过的氧化锆浆料中添加质量分数 0.8% 的聚乙烯醇(PVA)黏结剂,经过机械搅拌均匀后进行离心喷雾造粒。造粒粉末过 425 μm (40 目)筛后,在 50 MPa 压力下采用钢模干压成型,再经 200 MPa 冷等静压处理。成型坯体放入马弗炉中升温至 1500 $^{\circ}\text{C}$ 并烧结 2 h,升降温速率为 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,最终得到 8YSZ 陶瓷样品。

1.2 表征与测试

通过阿基米德排水法测定样品的密度,烧结致密度(R.D.)为实测密度与理论密度的比值(8YSZ 的理论密度为 5.90 g/cm^3)。通过精度为 0.1 mg 的分析天平(ME204, Mettler Toledo)测得样品腐蚀前后的质量。利用 X 射线衍射仪(XRD; D8, Bruker)对样品进行物相分析, Cu 靶, $\lambda=0.15406 \text{ nm}$, 靶电压 40 kV, 靶电流 30 mA。利用拉曼光谱仪(Raman; inVia, Renishaw, 激发波长 532 nm)分析腐蚀前后样品表面。采用场发射扫描电镜(SEM, Magellan 400, FEI)观察样品腐蚀前后的表面和断面形貌。利用万能材料试验机(Instron-5566, Canton)测试样品的三点抗弯强度,样品尺寸为 3 mm×4 mm×36 mm,加载速率为 0.5 mm/min,取 9 根试样的平均值。采用万能材料试验机(CMT-5305, SHSAS)测试样品的室温压缩强度,样品尺寸为 $\phi 5 \text{ mm} \times 12.5 \text{ mm}$,加载速率为 0.2 mm/min,取 3 根试样的平均值。采用维氏硬度

仪(Wilson-Wolpert Tukon2100B)测试样品的维氏硬度(HV), 并根据压痕法计算断裂韧性(K_{IC}), 压头载荷为 10 kg。采用探针式轮廓仪(Dektak, Bruker)测量样品的表面粗糙度。

1.3 亚临界水腐蚀实验

样品分别在 350 °C/17.4 MPa 的亚临界水循环回路动态腐蚀 350, 700 和 1050 h, 浸泡样品的 316 不锈钢釜体的容积为 5 L。循环回路中去离子水的流速为 10 L/h, 溶解氧质量浓度为 0.3 $\mu\text{g/L}$, 釜内温度波动 <1 °C, 在线监测温度和压力。样品从釜中取出后在去离子水中超声清洗 5 min, 然后在 80 °C 烘箱中烘干 2 h。采用 $\phi 17.6$ mm \times 2.2 mm 的圆片样品(S1)和 8.0 mm \times 8.0 mm \times 6.2 mm 的方形样品(S2)研究腐蚀过程对样品质量及微观形貌的影响, 两种样品的表面积分别为 6.08 和 3.26 cm^2 , 质量分别为 3.20 和 2.32 g。依次采用 W20, W2.5, W1, W0.5 的金刚石研磨膏对 S1 样品的 2 个圆形面进行抛光(抛光面比例为 80%), 而 S2 样品仅对 2 个 8.0 mm \times 8.0 mm 的表面抛光(抛光面比例为 39%)。探针轮廓仪测得抛光后的表面粗糙度 R_a 为 0.2 μm , 未抛光表面的粗糙度 R_a 为 4~5 μm 。

2 结果与讨论

2.1 腐蚀前后质量变化分析

S1 和 S2 陶瓷样品的实测密度为 5.72 g/cm^3 , 对应的致密度为 96%。图 1 为圆片和方形 8YSZ 陶瓷样品的质量变化比例及单位表面积的质量变化速率。两种样品随着腐蚀时间延长, 质量均经历了先增重再失重的过程, 但二者之间仍存在差别。抛光面占比 80% 的样品 S1 经过初期 350 h 腐蚀后增重很小, 仅为 0.0031%, 腐蚀 700 h 后增重 0.0343%, 变化较明显, 经过 1050 h 腐蚀后失重变为 0.0341%。方形的 S2 样品经过初期 350 h 腐蚀后质量增加了 0.192%, 显著高于 S1 样品, 而腐蚀 700 h 后增重比例下降到 0.143%, 腐蚀 1050 h 后失重为 0.0662%, 均大于 S1 样品。从图 1 还可以看出质量变化速率曲线与样品的质量变化率曲线趋势相似。单位表面积的质量变化速率($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)可以避免样品外形因素对质量变化率的影响^[19], 便于与文献中的数据比较。腐蚀 1050 h 时, S1 和 S2 样品的单位表面积的质量变化速率分别为 -0.108×10^{-3} 和 -0.388×10^{-3} $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 。

两种样品的质量变化趋势的差异与抛光面所占比例不同有关。抛光面比例高的样品质量变化更小, 表明降低表面粗糙度可以提高陶瓷的抗亚临界水腐

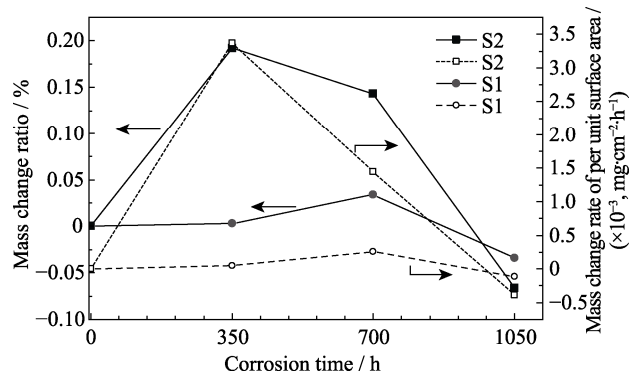


图 1 8YSZ 陶瓷的质量变化比例和单位表面积的质量变化速率

Fig. 1 Mass change ratio and mass change rate of per unit surface area of 8YSZ ceramics

蚀性能。

在水热条件下, 吸附在 YSZ 陶瓷表面的水分子与 ZrO_2 或 Y_2O_3 可形成 Zr-OH 或 Y-OH 团簇, 并沿晶界扩散进入晶粒内部造成四方相失稳, 这是氧化锆低温老化的主要机制^[14-15]。虽然在 300~400 °C 范围 ZrO_2 和 Y_2O_3 发生水解反应生成 Zr(OH)_4 和 Y(OH)_3 的吉布斯自由能变化为正值, 但由于 8YSZ 中存在大量氧空位, 且腐蚀回路中溶解氧(DO)的质量浓度为 0.3 $\mu\text{g/L}$, H_2O 在氧化锆表面分解得到的 OH^- 或 O^{2-} 能被氧空位捕获, 因此样品产生增重^[20]。腐蚀 350 和 700 h 时产生的增重可能是由于部分陶瓷表面结构损伤后, 水分子在毛细作用下通过微裂纹渗入陶瓷内部引起的。腐蚀 1050 h 后, 陶瓷发生碎裂, 出现颗粒剥落, 进而造成失重^[21]。

2.2 物相分析

图 2 为腐蚀前和腐蚀不同时间后 S1 样品的 XRD 谱图。腐蚀前的样品为纯立方相(JCPDS 27-0997), 腐蚀不同时间后的样品没有出现四方相(JCPDS 42-1164)和单斜相(JCPDS 37-1484)氧化锆的衍射峰^[22]。但从 $2\theta=28^\circ\sim 38^\circ$ 谱图中(图 2(b))可以发现, 腐蚀 350 h 样品的衍射峰略向低角度方向偏移, 表明晶格间距变大, 这可能与水腐蚀造成立方相向密度更小的四方相转变有关。

由于四方相和立方相 YSZ 的衍射峰谱图差异很小^[23], 为了进一步确认水腐蚀对物相的影响, 对腐蚀的 8YSZ 陶瓷样品表面进行 Raman 光谱分析(图 3)。通过 Raman 谱图可以看出, 水腐蚀前的 8YSZ 陶瓷为立方相^[24], 经过 1050 h 动水循环腐蚀后仍具有稳定的立方相结构, 这与 XRD 分析结果一致, 表明 8YSZ 陶瓷结构在亚临界水中的物相稳定性很高。

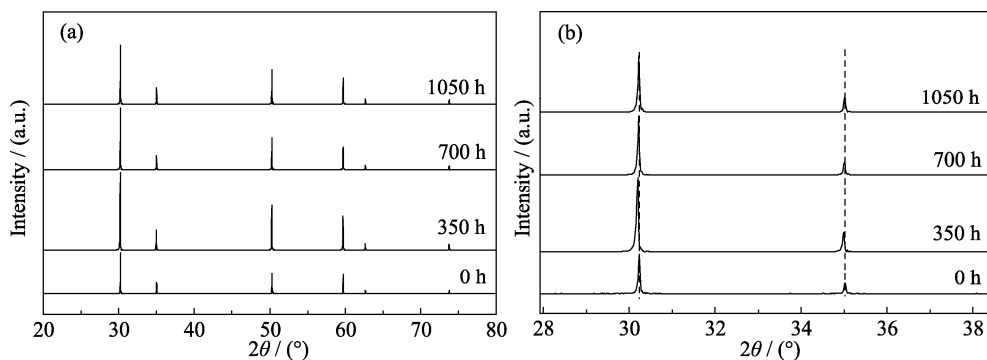


图 2 8YSZ 陶瓷腐蚀前及腐蚀不同时间后的 XRD 谱图

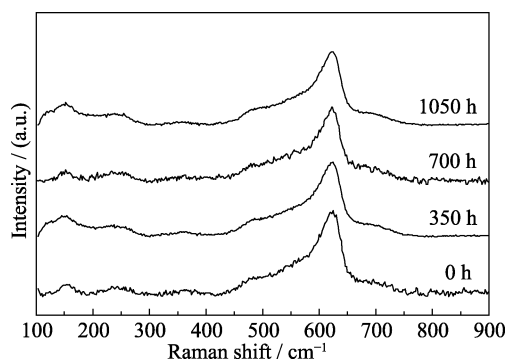
Fig. 2 XRD patterns of 8YSZ ceramics before and after corrosion for different periods
(a) $2\theta=20^{\circ}\sim 80^{\circ}$; (b) $2\theta=28^{\circ}\sim 38^{\circ}$ 

图 3 8YSZ 陶瓷腐蚀前及腐蚀不同时间后的 Raman 谱图

Fig. 3 Raman spectra of 8YSZ ceramics before and after corrosion for different periods

2.3 微观结构分析

图 4(a, c, e, g) 为 S1 样品腐蚀不同时间后的表面 SEM 照片。腐蚀前 8YSZ 陶瓷表面存在一些气孔和较浅的凹陷, 这与样品未达到完全烧结致密和抛光造成的颗粒剥落有关。350 h 腐蚀形成的黑色凹坑的数量增加, 但仍有一些区域没有明显腐蚀的痕迹。经过 700 h 腐蚀后, 凹坑数量进一步增多, 由陶瓷颗粒剥落后新产生的腐蚀坑数量也随之增加。经过 1050 h 腐蚀后, 凹坑更加明显, 并且部分小凹坑之间已趋向连通。这表明随着腐蚀时间延长, 陶瓷的腐蚀程度逐渐加剧。

图 4(b, d, f, h) 为 S1 样品腐蚀前后的断面 SEM 照片, 从图中可以看出腐蚀前陶瓷较为致密, 但晶粒内部存在一些闭气孔, 断裂方式基本上都是穿晶断裂, 表明晶界处结合力很强。经过 350 h 腐蚀后, 从表面向内的一层开始转变为沿晶断裂, 表明晶界受到了侵蚀。经过 700 h 腐蚀后, 沿晶断裂的晶粒比例进一步提高, 并且出现较深的腐蚀坑, 这与表面形貌的结果相一致。腐蚀 1050 h 后形成了一个约几十微米的沿晶断裂层, 这促进了晶粒的剥离及脱落, 从而形成更大的凹坑。图 4(h) 中箭头标出了部分被明显破坏的晶界, 晶粒周围已可见缝隙。断面 SEM

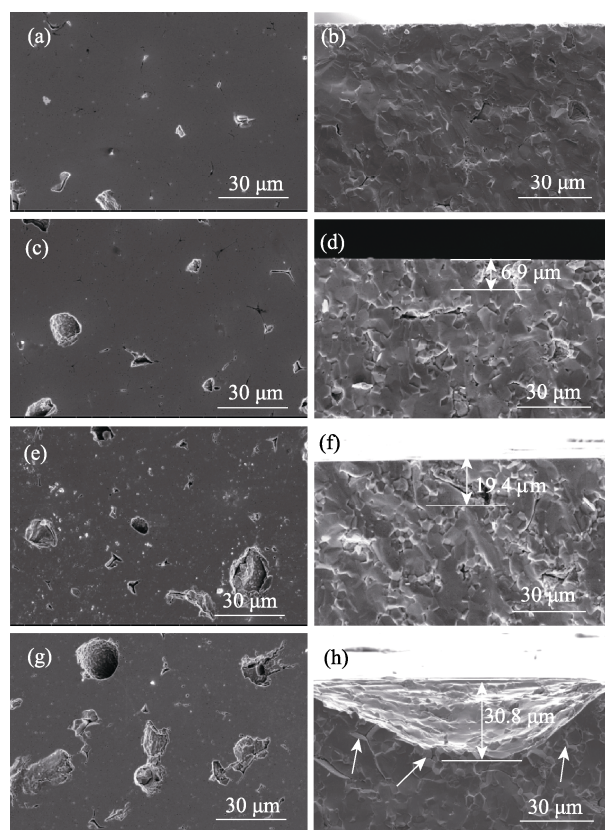


图 4 8YSZ 陶瓷腐蚀前及腐蚀不同时间后表面(a, c, e, g)和断面(b, d, f, h)的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images for surfaces (a, c, e, g) and cross sections (b, d, f, h) of 8YSZ ceramics before and after corrosion for different periods
(a, b) 0 h; (c, d) 350 h; (e, f) 700 h; (g, h) 1050 h

照片中还标出了对应不同腐蚀坑的深度。随着腐蚀时间延长, 受腐蚀影响的区域增多, 腐蚀坑的深度也从 $6.9\ \mu\text{m}$ 逐步增大到 $30.8\ \mu\text{m}$ 。

2.4 腐蚀对力学性能的影响

图 5(a) 中, 8YSZ 陶瓷腐蚀前的维氏硬度在 $1\ \text{GPa}$ 左右, 随着腐蚀时间延长, 维氏硬度逐渐降低, 表明陶瓷表层的损伤程度在持续加剧, 这和 SEM 观察到的形貌变化一致。另外, 从图 5(a) 中可

见, 初始腐蚀 350 h 后样品的硬度下降相对明显。采用压痕法计算得到的断裂韧性(图 5(b))与金刚石压头在陶瓷表面压出的裂纹长度相关。腐蚀 1050 h 后产生的不规则分布的大量凹坑和缺陷阻碍了裂纹扩展或者使裂纹尖端发生偏转, 从而裂纹韧性较腐蚀 700 h 略有增加。这表明亚临界水腐蚀会破坏陶瓷表层, 也使压痕法得到的断裂韧性无法反映陶瓷本体的性能。

三点法所得到的弯曲强度与陶瓷的抗拉性能相关, 陶瓷内部和表面裂纹的拉伸应变很小。从图 5(c)中看出初始弯曲强度的平均值为 232 MPa, 与文献值接近^[25]。经过 1050 h 腐蚀后, 弯曲强度的平均值减小到 210 MPa, 降低了约 9.5%, 且弯曲强度和腐蚀时间的相关性较小, 说明 8YSZ 陶瓷腐蚀后内部结构未受到影响。根据 XRD 和 Raman 测试结果可以排除腐蚀导致的相变增韧因素, 说明弯曲强度主要受到陶瓷块体内部裂纹的影响。另外, 被腐蚀区域内

晶粒的断裂方式的转变也可能降低抗弯性能。图 5(d)为 8YSZ 陶瓷抗压强度随腐蚀时间的变化情况。随着腐蚀时间延长, 抗压强度先减小再增加。初期下降可能是由于出现的腐蚀坑洞降低了载荷面积, 并形成应力集中。随着腐蚀凹坑深度增加, 在压应力下陶瓷内部裂纹较难扩展, 并且长时间腐蚀所形成的内部孔洞在大的应力梯度下趋向于阻止裂纹扩散。

2.5 水化学分析

对腐蚀不同时间的釜内溶液进行元素分析, 发现腐蚀 350 h 时溶液中的 Zr 离子质量浓度达到 0.04 mg/L, 对应的 Y 离子质量浓度为 0.01 mg/L(表 1)。而腐蚀 700 和 1050 h 后 Zr 离子的质量浓度为 0.01 mg/L, Y 离子未检出, 表明腐蚀后期易于溶解的 Zr 和 Y 离子更少, 但更大的可能性是颗粒物剥落。这与后期样品开始失重以及微观腐蚀凹坑增大的结果一致。同时, 由于水热腐蚀程度加剧, 来自于不锈钢釜体材料的 Fe、Cr、Ni 等杂质增加。

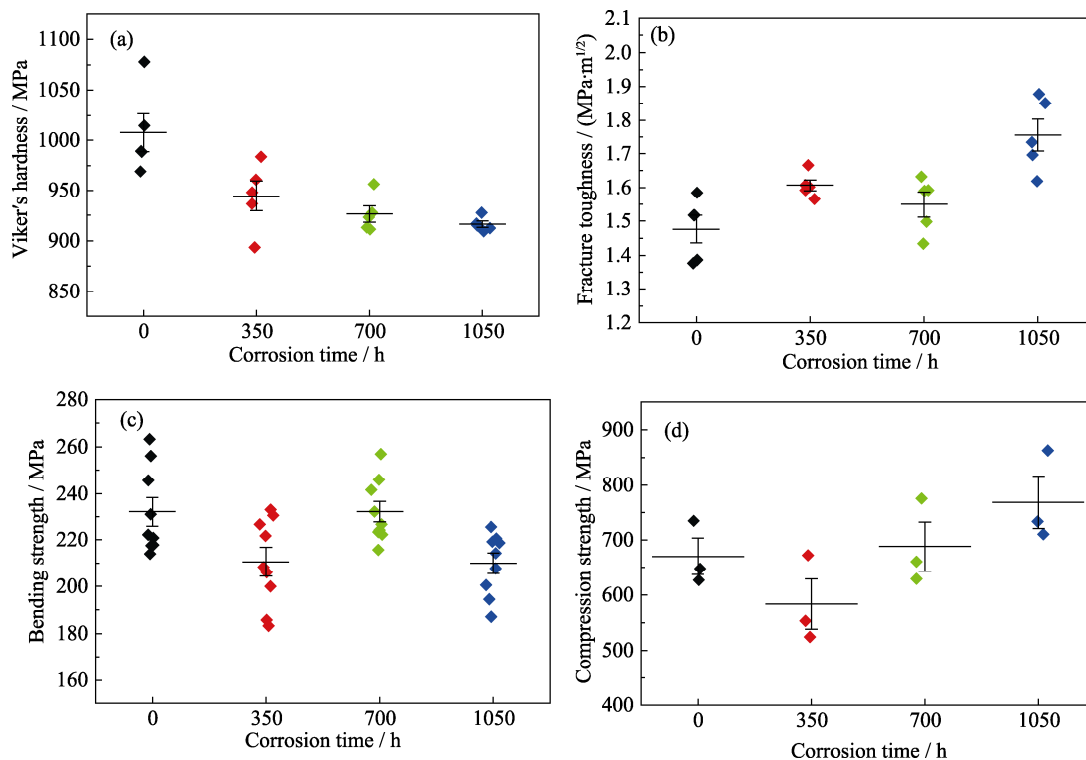


图 5 8YSZ 陶瓷腐蚀前及腐蚀不同时间后的力学性能

Fig. 5 Mechanical properties of 8YSZ ceramics before and after corrosion for different periods

(a) Viker's hardness; (b) Fracture toughness; (c) Bending strength; (d) Compression strength

表 1 腐蚀前后回路水中化学成分的含量(mg/L)

Table 1 Contents of chemical compositions in water circulation before and after corrosion tests (mg/L)

Corrosion time/h	Zr	Y	Fe	Cr	Ni
0	0	—	0	—	0
350	0.04	0.01	—	—	0.01
700	0.01	—	0.01	0.01	0.05
1050	0.01	—	0.01	0.02	0.09

2.6 8YSZ 陶瓷在动态循环水中的腐蚀机制

结合分析 8YSZ 陶瓷腐蚀不同时间的质量、微观结构和物相变化的数据, 提出了 8YSZ 陶瓷在亚临界水中的腐蚀机制, 如图 6 所示。在初始阶段水分子吸附在晶粒表面, 形成 Zr-OH 和 Y-OH 团簇, 导致样品质量增大。粗糙度更高的样品由于表面积更大、缺陷更多而增重更为明显。随后 Zr-O 和 Y-O

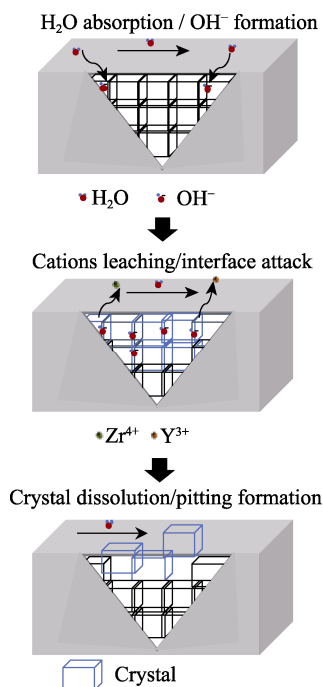


图 6 8YSZ 陶瓷在动态亚临界水中的腐蚀机制示意图

Fig. 6 Schematic drawing of corrosion mechanism for 8YSZ ceramics in dynamic subcritical water

键断裂^[26], 并按照非化学计量比溶解到水中(表 1), 表层的部分晶界开始破坏, 腐蚀坑也开始出现。随着腐蚀时间进一步延长, 表层的晶界被严重破坏, 断裂模式也发生改变, 腐蚀坑深度也随之增加。腐蚀后样品的微观特征符合固相烧结陶瓷的特征^[27]。

材料的耐腐蚀性能不仅与本身的组成和结构有关, 还与腐蚀条件密切相关。相比较于静态腐蚀, 动水循环系统加速了腐蚀产物的输运过程, 更有利于腐蚀动力学。因此, 溶液中虽然检测出 Zr 和 Y 离子, 但未观察到有腐蚀产物沉积在陶瓷表面^[28]。

3 结论

本研究系统考察了 8YSZ 致密陶瓷在动态亚临界水中的耐腐蚀性能, 提出了腐蚀机制。立方相 8YSZ 具有优异的结构稳定性, 腐蚀 1050 h 未检测出相变。在亚临界水作用下, 腐蚀初期 8YSZ 陶瓷的质量增大, 这与形成 Zr-OH 和 Y-OH 有关, 增重程度受表面粗糙度的影响。腐蚀失重归因于金属阳离子溶解及晶粒析出。腐蚀还造成晶界破坏, 并使受腐蚀影响的表层的断裂模式从穿晶断裂转变为沿晶断裂。从力学性能和微观结构的变化趋势可以发现, 致密的 8YSZ 陶瓷的腐蚀是从表面逐渐向陶瓷内部扩展, 因此对表层缺陷或微裂纹敏感的维氏硬度降低, 而抗压性能受腐蚀影响程度较小。8YSZ 陶瓷在亚临界动

水循环系统中腐蚀 1050 h 后的腐蚀深度约为 30.8 μm , 单位面积的质量变化速率为 $-0.108 \times 10^{-3} \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, 显示出优异的耐亚临界水腐蚀性能, 有望用作压水堆内隔热或结构材料。

参考文献:

- [1] MANICONE P F, ROSSI IOMMETTI P, RAFFAELLI L. An overview of zirconia ceramics: basic properties and clinical applications. *Journal of Dentistry*, 2007, **35**(11): 819.
- [2] HUNT C, ALLEMEIER J K, DRISCOLL D, *et al.* Molybdenum oxide and nickel nitrate as cooperative sintering aids for yttria-stabilized zirconia. *Materials*, 2020, **13**(12): 2875.
- [3] BATISTA R M, MUCCILLO E N S. Structure, microstructure and electrical conductivity of 8YSZ containing NiO. *Ceramics International*, 2011, **37**(6): 1929.
- [4] WEI L, ZHANG J, YU F, *et al.* A novel fabrication of yttria-stabilized-zirconia dense electrolyte for solid oxide fuel cells by 3D printing technique. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, **44**(12): 6182.
- [5] DEY S, DRAZIN J W, WANG Y, *et al.* Radiation tolerance of nanocrystalline ceramics: insights from yttria stabilized zirconia. *Scientific Report*, 2015, **5**: 7746.
- [6] SICKAFUS H M, HARTMANN T, YASUDA K, *et al.* Radiation damage effects in zirconia. *Journal of Nuclear Materials*, 1999, **274**: 66.
- [7] SVITLYK V, WEISS S, HENNIG C. Stability of doped zirconia under extreme conditions: toward long-term and secure storage of radioactive waste. *Journal of the American Ceramic Society*, 2022, **105**(12): 7831.
- [8] KURAKHMEDOV A E, ALIN M, TEMIR A M, *et al.* Study of the effect of doping ZrO₂ ceramics with MgO to increase the resistance to polymorphic transformations under the action of irradiation. *Nanomaterials*, 2021, **11**: 3172.
- [9] WU J, YOSHIKI O. Improved single pass core design for high temperature super LWR. *Nuclear Engineering and Design*, 2014, **267**: 100.
- [10] BARRETT F, HUANG X, GUZONAS D. Characterization of TiO₂-doped yttria-stabilized zirconia (YSZ) for supercritical water-cooled reactor insulator application. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2013, **22** (5): 734.
- [11] GUO S, XU D, LIANG Y, *et al.* Corrosion characterization of ZrO₂ and TiO₂ ceramic coatings via air plasma spraying on 316 stainless steel in oxygenated sub- and supercritical water. *Journal of Supercritical Fluids*, 2020, **157**: 104716.
- [12] PARK J Y, KIM I H, JUNG Y I, *et al.* Long-term corrosion behavior of CVD SiC in 360 °C water and 400 °C steam. *Journal of Nuclear Materials*, 2013, **443**(1/2/3): 603.
- [13] NOWICKA A, EL-MAGHRABY H F, ŠVANČÁRKOVÁ, *et al.* Corrosion and low temperature degradation of 3Y-TZP dental ceramics under acidic conditions. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, **40** (15): 6114.
- [14] RTSZHU D, LIANG J, ZHANG X. Progress on hydrothermal stability of dental zirconia ceramics. *Journal of Inorganic Materials*, 2020, **35** (7): 759.
- [15] FRANGAN K, CHEVALIER J, ZHANG F, *et al.* Is a zirconia dental implant safe when it is available on the market? *Ceramics*, 2019, **2**(4): 568.
- [16] SUN C, HUI R, QU W, *et al.* Progress in corrosion resistant materials for supercritical water reactors. *Corrosion Science*, 2009,

- 51(11):** 2508.
- [17] CHEN K, SEO D, CANTEENWALLA P, *et al.* The effect of high-temperature water vapour on degradation and failure of hot section components of gas turbine engines. *Coatings*, 2021, **11**: 1061.
- [18] SEBERT-TIMMER A, BICHLER L. Degradation of SPS-fabricated YSZ and Nd₂O₃-YSZ ceramics in supercritical water. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2016, **25(4)**: 1426.
- [19] ASTM G2/G2M-19. Standard test method for corrosion testing of products of zirconium, hafnium, and their alloys in water at 680 °F (360 °C) or in steam at 750 °F (400 °C).
- [20] HERRMANN M, KLEMM H. Corrosion of ceramic material. In: Vinod K S. *Comprehensive hard materials*. Amsterdam: Elsevier, 2014: 413.
- [21] SIEBERT-TIMMER A, BICHLER L, MONDAL K. Degradation of spark plasma sintered yttria stabilized zirconia (YSZ) and CeO₂-YSZ ceramics in supercritical water. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2015, **12(6)**: 1103.
- [22] GHATEE M, SHARIAT M H, IRVINE J T S. Investigation of electrical and mechanical properties of 3YSZ/8YSZ composite electrolytes. *Solid State Ionics*, 2009, **180(1)**: 57.
- [23] KONTOYANNIS C G, ORKUALA M. Quantitative determination of the cubic, tetragonal and monoclinic phases in partially stabilized zirconia by Raman spectroscopy. *Journal of Materials Science*, 1994, **29**: 5316.
- [24] SOBOL A A, VORONKO Y K. Stress-induced cubic-tetragonal transformation in partially stabilized ZrO₂: Raman spectroscopy study. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2004, **65(6)**: 1103.
- [25] TAKEUCHI T, KONDOH I, TAMARI N, *et al.* Improvement of mechanical strength of 8 mol% yttria-stabilized zirconia ceramics by spark-plasma sintering. *Journal of the Electrochemical Society*, 2002, **149(4)**: A455.
- [26] FRANKEL G S, VIENNA J D, LIAN J, *et al.* A comparative review of the aqueous corrosion of glasses, crystalline ceramics, and metals. *npj Materials Degradation*, 2018, **2**:15.
- [27] HERRMANN M. Corrosion of ceramics in aqueous environments. In: Pomeroy M. *Encyclopedia of materials: technical ceramics and glasses*. Amsterdam: Elsevier, 2021: 921.
- [28] CHEN X, FAN W, ZHANG Z. Thermos-physical properties and corrosion behaviors of monoclinic Gd₄Al₂O₉ ceramic exposed to pressurized water at 360 °C. *Chemical Physics Letters*, 2023, **823**: 140523.