

鈳合金腐蝕行為的研究(1940-1995)

Part I. 鈳合金發展的沿革、腐蝕測試 種類及氧化膜的特性

謝文斐*, 開執中*, 蔡春鴻*

The Studies on the Corrosion Behavior of Zirconium Alloys (1940-1995)

Part I. The Development of Zircalloys, the Factors in Corro- sion Tests, and Characteristics of Oxide Film

W.F.Hsieh, J.J.Kai*, and C.H.Tsai**

摘 要

本文簡要地回顧過數十年來鈳合金腐蝕研究工作的進展。內容主要包含三部份：鈳合金發展的沿革、各種影響腐蝕測試的因素及特性、最後並詳細討論過去文獻中對於氧化膜特性的理解。

關鍵詞：鈳合金、腐蝕測試、氧化膜

ABSTRACT

The present work critically reviewed the corrosion behavior on zirconium alloys. Three import topics are described: the development of zirconium alloys, the various characteristics and factors affect corrosion behavior and corrosion tests, and the properties of oxide film are also discussed.

Key words: zirconium alloys, corrosion tests, oxide film.

前言

鈳合金成為反應器爐心燃料護套及結構的主要材料，已有數十年的時間，對於鈳與鈳合金腐蝕的研究，更早自 1940 年代即已展開。數十年間的研究成果可說是十分豐富。鈳合金的

腐蝕現象自 1950 年代開始就一直是一些學術期刊，如：Journal of Nuclear Materials 或 Journal of Electrochemistry Society，或是某些學術會議，如：Zirconium in the Nuclear Industry 的重頭戲之一。數十年來相關的文獻眾多，許多實驗結果

*清華大學核子工程與工程物理研究所

National Tsing Hua University, Department of Nuclear Engineering and Engineering Physics.

頗有差異、而各家學說更是互有所長；因此在下面的敘述中，將對於腐蝕研究中所發生的問題、各種實驗、或各主要的學說及主張採取重點式的描述，並且盡量採用目前較為眾人所接受者加以說明，同時強調其特點及中心思考的所在，以期對整個腐蝕研究有全面性的廣闊視野，這是本系列論述的目的。

綜觀整個鋯合金腐蝕的研究趨勢，如果用時間來區隔的話，大致可以把 1970 年代中期當作是一個分界點。在 1975 年前，或稱之為「前期」，此時鋯合金腐蝕的研究方向，主要以均勻腐蝕(uniform corrosion)為主。在 1975 年後，部份沸水式反應器中有瘤狀物發現的問題逐漸被重視，所以研究方向遂轉向結瘤腐蝕(nodular corrosion)現象的探討。到最近五年來的腐蝕研究，則多已將均勻腐蝕與結瘤腐蝕共同討論，企圖為鋯合金腐蝕現象作一個統合性的整理，而這也正是鋯合金腐蝕研究不可避免的趨勢。

一、鋯合金發展的沿革

西元 1789 年，也就是法國大革命那一年，Klaproth 發現鋯 (zirconium) 的存在；1824 年，Berzelius 利用還原法，才第一次製成不純的金屬狀態的鋯；遲到 1925 年 Van Arkel 及 de Boer 二人，利用碘化物分解程序，才得到高純度的鋯金屬^[1]；而大量商業化生產的 Kroll 製程法，則更遲至 1946 年，才在美國 Oak Ridge 國家實驗室中發展成功。

二十世紀初，金屬鋯被發現對於鹽酸(HCl)有抗腐蝕性，所以早期鋯的用途之一，就在抗鹽酸腐蝕的保護作用。然而這種現象隨著原子能的研究及應用而產生了巨大的轉變。鋯開始步上廣闊的歷史舞台，直到今日數以百萬計的鋯合金燃料護套，置身於反應器爐心中，有效地扮演著第一道圍阻體的角色，為核能發電帶來安全及保

障。

1.1 鋯成為核能工業的一員

在選擇反應器爐心燃料護套及結構材料方面的考量，一般說來是有下面幾個因素是較為重要的^[2]：

- 1.單位體積內低熱中子吸收截面(cross section)。
- 2.足夠的強度潛變(creep)抗性及延展性，並足以在輻射環境下完成任務。
- 3.低腐蝕速率。
- 4 不致於和燃料及分裂產物產生化學反應。
- 5.容易加工處理。

在最早的一系列研究後，發現可以滿足上述條件的材料其實很有限。自然界中，低熱中子吸收截面的元素並不多，鈹(beryllium)具有所有元素中最低的中子吸收截面，但是自然界中數量太少，造成價格太過昂貴，且加上機械性質不佳，其腐蝕抗性不好更不易被加工，因此不被考慮。鎂(magnesium)也因腐蝕問題，及高溫下的機械性質而遭淘汰；另一個潛在的選擇是鋁(aluminum)，但是因其先天的低熔點造成高溫的機械強度不足，而無法入選。早期的研究發現：鋯是符合上述各條件的要求，只是中子吸收截面稍高，後來由美國 Oak Ridge 國家實驗室所進行的進一步的研究指出：鋯之所以具有較高的熱中子吸收截面，是因為未能將鋯與鉛(halfium)兩種元素分開之故，致使當時所認為的「純鋯」中子吸收截面太高；只要成功地分離鋯和鉛之後，就可以得到一極低中子吸收截面的材料(熱中子吸收截面為 0.18b)^[3]。至於鉛則因為其熱中子吸收截面相當高(138b)，因此成為某些反應器中控制棒的材料。從此鋯成為輕水式及重水式反應器爐心，燃料護套(fuel cladding)及結構材料的主力，今天一般所通常使用的反應器級(reactor grade)鋯金屬，其中鉛的含量則被嚴格限制在 100ppm

以下。

金屬鈳的某些基本特徵如下^[4]：

(1) 相變化

鈳在室溫到 863 °C 間為六方最密堆積(hexagonal)結構，此時為 α 相；在 863-1852 °C 時為 β 相，此時結構為體心立方堆積(body center cubic)結構，1852 °C 以上為液體。

(2) 密度

金屬鈳的密度為：6.49 g/cm³。

(3) 熱傳特性

從室溫到 863 °C 間，熱容量是： $C_p = 5.463 + 0.002144 \times T - 1.6 \times 104/T^2$ 其中的 T 是絕對溫度。此外鈳金屬的熱傳導係數則和溫度有關，可以以下列公式表示： $K = 30.8(\sigma - 0.000327)T + 3.81$ 此式中的 K 是熱傳係數， σ 則是電傳係數(1/n $\Omega \cdot m$)，T 為絕對溫度。以上式算出來在 25 °C 時 K 為 21.1 W/m $\cdot$ K；200 °C 時為 19.6 W/m $\cdot$ K。

(4) 化學特性

室溫下塊狀的金屬鈳並不和氧或空氣產生化學反應，但是將金屬鈳製成粉末狀或海綿體(sponge)時，則會有自發性的氧化反應。在高溫下(700 °C 以上)鈳和氮形成鈳化氮(ZrN)，和碳形成鈳化碳(ZrC)。金屬鈳具有抗熱硝酸溶解的作用，但是仍會受到熱濃硫酸或磷酸的攻擊，此外金屬鈳對於氫氟酸的抗性很差。一般而言，金屬鈳所形成的離子是正四價，即 Zr⁴⁺。

(5) 金屬提煉

經過許多改良，今天金屬鈳錠的製作主要是利用 Kroll 製程。基本上這是由 Kroll 所發展的鈦(titanium)金屬的特殊製程所稍加改良的製程^[3]。首先將 ZrO₂ 製成 ZrCl₄，接下來以鎂金屬來還原 ZrCl₄，如此則可以得到海綿狀的金屬鈳，最後將海綿狀的金屬鈳置入電弧熔煉爐(arc-melting furnace)中，此時需利用氦氣(helium)控制

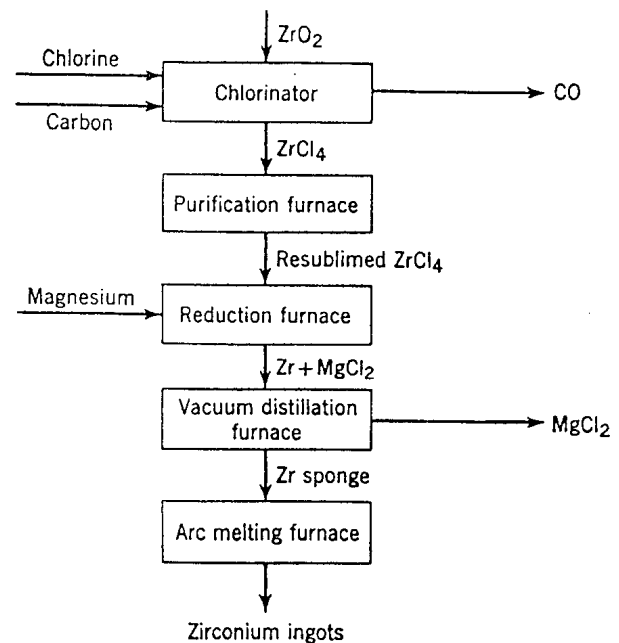


圖 1 提煉金屬鈳所使用的 Kroll 製程^[3]

Fig.1 Kroll zirconium processes as practiced at Albany, Oregon^[3].

環境，如此才可以得到高純度的金屬鑄錠(metal-ingot)，圖 1 顯示 Kroll 製程的加工流程。

選定鈳作為主要材料時，最初並未有採用以鈳為主要元素的合金概念。當時所使用的金屬鈳都是以由 Van Arkel 及 de Boer 所發展成功的熱線(hot-wire)法所製成的結晶棒(crystal bar)當為「純鈳」來進行研究。研究結果發現「純鈳」並無法達成腐蝕上的要求。當再深入探討其鈳金屬的純度與腐蝕行為間之作用後發現：許多雜質成份會影響「純鈳」腐蝕行為。雖然曾經一度有企圖利用降低雜質含量來改進腐蝕抗性，但是其結果卻發現：降低雜質含量雖然所費不貲，但是在氧氣中的腐蝕抗性的改進成效上卻並不穩定；此外在水及水蒸氣的腐蝕研究上，也發現「純鈳」的表現無法符合理想；在上述這種情況下，以純鈳作為反應爐燃料護套的概念，遂被鈳合金的所取代。

1.2 鈳合金的產生及其家族

在鋯中加入少量其他溶質元素，就形成鋯合金(zirconium alloy)。早期的研究發現：一些溶質或雜質元素的存在，對腐蝕抗性的強弱有影響，如：氮、碳、氧、鋁等元素的存在，會妨害腐蝕抗性，而鐵(iron)、鉻(chromium)、鎳(nickel)等元素的出現，則有增強腐蝕抗性的情形^[5]。當時因為實際冶金過程中，最難排除的雜質元素是氮、碳及鋁等元素，但是當在鋯金屬中加入適當量的錫(tin)後，發現可以有效地降低合金中上述元素的含量，也因此改善了腐蝕行為。其於上述的思考：鋯一合金(Zircaloy-1)被發展出來，這種合金是在金屬鋯中加入 2.5%的錫。但是實際上這種合金只是個過渡產品，很快地鋯二合金(Zircaloy-2)取代了鋯一合金的地位。鋯二合金是由鋯一合金中加以改善：降低其中錫的含量，並加入適量的鐵、鉻、鎳溶質元素，以改善合金的腐蝕抗性。鋯二合金直到今天仍被使用於沸水式反應器(boiling water reactor，通常簡稱為 BWR)，並且成為許多新合金特性的參考標準。

鋯二合金的腐蝕抗性在 360 °C 水中，是相當不錯的，但在 400 °C 水蒸汽下，則顯得較低。鋯合金為差，為此同時也為了改進 300 °C 水中的腐蝕狀態，降低錫量到 0.5% 甚或更低的鋯三合金(Zircaloy-3)曾被發展^[6]，但是並未被廣泛接受採用。

在鋯二合金發展成功之後，隨著壓水式反應器(pressurized water reactor 通常簡稱為 PWR)的發展成功，鋯二合金在初期也使用於壓水式反應器中，但是隨後某些破裂燃料檢測時發現鋯管內部有氫化物的形成^[7]，如此一來低氫吸收量的鋯合金的發展成為鋯合金發展的另一條路，使得今日世界廣泛使用的鋯四合金(Zircaloy-4)被發展問世。

由於早期的研究^[8]指出高鎳含量鋯二合金，其吸氫量較為嚴重，所以降低鎳含量成為改

善吸氫量的首要目標，因此有“無鎳的鋯二合金”(nickel free Zircaloy-2)被發展出來，但是這也只是個過渡性產品；其他相關的研究^[9]則進一步地指出：若再多加入過渡元素溶質，將有助於鋯合金在 400 °C 水蒸汽中的腐蝕；因此增加鐵的含量，以補充“無鎳的鋯二合金”中過渡元素溶質的量，這就成了目前壓水式反應器燃料護套的主要材料：鋯四合金。

今天鋯二及鋯四兩種合金的成份規範，主要是根據美國測試及材料學會(American Society for Testing and Materials，通常簡稱為 ASTM)所提供的規範，這些內容主要是記載於 ASTM B350-73 文獻中。以鋯二合金為例各種合金成份如下：錫(1.2-1.7 %)、鐵(0.07-0.2 %)、鉻(0.05-0.15 %)、鎳(0.03-0.08 %)、且鐵+鉻+鎳(0.18-0.38 %)。至於鋯四合金中的合金成份規範則為：錫(1.2-1.7 %)、鐵(0.18-0.24 %)、鉻(0.07-0.13 %)、鎳(低於 0.007 %)，且鐵+鉻+鎳(0.28-0.37 %)。

鋯合金早期的發展中，另一個發展分歧點是發生在：鈮(niobium)的加入鋯金屬中，鈮在其中所扮演的角色與錫類似，都具有降低鋯合金中氮、碳、鋁等雜質元素含量的作用，雖然效果不及錫。鋯一鈮合金系統目前為蘇俄及加拿大等國所採取，此系列合金中，通常鈮的加入量為：2.5 或 1 %，而形成 Zr-2.5Nb 或 Zr-1Nb 合金，此系列合金的最大優點在於：其機械強度較強，此種情況在 Zr-2.5Nb 合金特別明顯；但其均勻腐蝕抗性方面的變因較多，一般需要採取某些適當的熱處理後，才可改善其腐蝕抗性^[2]。

1.3 新型合金的發展及應用

自 1980 年代後，提高反應器中爐水的溫度，提高核燃料的燃耗(burn-up)以及延長燃料在爐中的時間，已成為燃料營運上的共同趨勢。針

對此趨勢，鋳合金中諸多問題中，以腐蝕抗性部份最受重視及注目，而新型鋳合金的研究及發展上，對此方面也頗多著力於此。

針對上述問題最簡單的處理方法是：在現有的 ASTM 的規範內，能否製成滿足上述的要求的鋳合金，而不必再大費周章地發展新型的合金？許多早期的研究^[5,7]指出：降低錫，增加鐵、鉻的含量，將有助於腐蝕抗性的提升。目前由於冶金技術的進步，嚴格地控制合金溶質元素含量到規範值附近已非困難。所以目前將鋳合金中錫含量降低到 ASTM 規範的下限附近(1.2 %)，同時降低碳及增加矽(silicon)的含量，已成為改良鋳合金腐蝕抗性的共識^[10,11]，也成為近期生產的鋳二或鋳四合金的共同特色。

目前新型鋳合金的發展，許多爐內(in-pile)及爐外(out of pile)的腐蝕測試都仍在進行中^[12-16]，但是各種新型鋳合金中，目前比較可能進行商業化的鋳合金主要有兩種^[17]，一是西屋(Westinghouse)公司的 ZIRLO^[15]及西門子(Siemens)公司的 ELS-DUPLEX^[18]。ZIRLO 這種合金是由 Zr-1 % Nb-1 % Sn-0.1 % Fe 的鋳合金，經由適當的熱處理而成，其腐蝕抗性部份，不管是爐內或爐外測試較傳統的鋳四合金為佳^[15]。至於西門子公司所發展的 ELS-DUPLEX 則是一種雙層結構的鋳合金，外層與水接觸的是由 extra Low Sn(ELS)的 Zr-Sn-Fe-Cr 合金所構成，內層則是傳統的鋳四合金，這種設計主要的原因是：ELS 的機械強度較傳統的鋳四合金為差，但其腐蝕抗性又遠優於鋳四合金^[18]。至於使用“複合材料”的觀念於鋳管中，在 1980 年代也曾成功地使用於燃料護套作用(pellet cladding interaction)問題的解決上^[19]。含錫量低於 0.5 % 會引發機械強度的不足，此點也曾被許多其他研究者^[15,16]所證實。此外如：ABB 燃燒工程公司、法馬通(Framatome)等公司所發展的新型鋳管，都是引用

這種雙層合金的概念^[17]。惟目前仍多屬測試階段，離實際商業化廣泛使用仍有一段距離。

二、鋳合金腐蝕測試

鋳合金自 1950 年代後開始使用於反應器中，作為核燃料護套的主要材料。在多年的燃料運轉經驗中，鋳合金所主要發生的腐蝕現象主要有下列幾種：均勻腐蝕，結瘤腐蝕。

均勻腐蝕現象在各種反應器的鋳合金表面都可以被發現，是屬於普遍而無法避免的基本現象。至於結瘤腐蝕則是在某些沸水式反應器中出現，一般認為這種局部加速的腐蝕現象是在有水蒸汽相存在時，比較可能發生；結瘤腐蝕是自均勻腐蝕生成的氧化膜中，突然在局部區域發展成個別的瘤狀物生成，同時這些瘤狀物會逐漸由小而大，直到瘤狀物蓋滿表面為止。爐內的均勻腐蝕現象一般認為與爐外測試下所得者無異，但是爐外測試實驗如果想得到相同的瘤狀物生成於鋳合金表面，則一般須利用提高過熱水蒸氣溫度(例如提高到 450 °C 以上)，才容易使原先均勻腐蝕的鋳合金表面出現結瘤腐蝕。

反應器爐心設計使用的狀態：對鋳一錫系列的合金而言，主要的環境是：高溫(280-350 °C)高壓：(1100 或 2200 psi)，及高中子通量或高輻射劑量(可至 $10^{22}\#/cm^2$ 以上的中子劑量)。上述水蒸汽的溫度及壓力，在反應器爐心外的模擬系統中，都可以被建立；但是對於中子照射這些輻射傷害效應，則不易被模擬。因此鋳合金腐蝕的研究結果報告，大致分為實際測量的爐內測試及不考慮輻射效應的爐外測試兩大類。

2.1 爐內測試

爐內測試就是把試片置於實際運轉的反應器中，當反應器經一段時間的運轉後，將之取出以評估其腐蝕抗性，或是在熱室(hot cell)中直接

由橫切面上度量鋁管表面生成的氧化膜厚度。

爐內測試所得到的腐蝕結果，將之與爐外測試結果比較，經常被發現在均勻腐蝕行為方面，如果沸水式反應器的冷卻水中有高含量的氧存在時，則不管在前後過渡期都會有腐蝕輻射加速的現象產生^[2]，換句話說鋁合金爐內均勻腐蝕後的氧化膜厚度，是爐外測試的數倍厚。這種均勻腐蝕的腐蝕加速現象，主要有下列幾種假說^[2,20,21]解釋：

(1) 氧化膜受到輻射傷害才造成輻射加速

主要原因有各種輻射傷害所生成的缺陷效應^[22]，或是缺陷造成氧化膜脆裂^[23]，或是氧化膜的導電性受輻射而改變^[24,25]。

(2) 氧化膜型態的改變

例如有相變化(phase transformation)發生在氧化膜中或成核(nucleation)現象生成^[26]。

(3) 鋁金屬側受輻射傷害

主要內容是鋁合金有脆裂及潛變發生^[21]。

(4) 輻射影響水中的化學份子

如輻射可以使水分子因游離分解作用而生成各種原本不存在水中的份子，而這些新份子則具有加速作用^[27,28]。

1954 年時在當時發現腐蝕加速時的情況是：反應器爐心中，分裂產物(fission product)直接與水與鋁合金接觸，由於分裂產物強大的輻射損傷率及輻射傷害間距，因此除了上述第一種說法外，也曾有輻射傷害造成氧化膜溶解的主張^[29]提出，雖然很快地就不被重視。但是輻射傷害損及氧化膜的保護性概念，卻修改成上面的第一種思考。然而點缺陷的生成與累積，經計算後發現：只憑點缺陷之累積對於腐蝕現象的影響是可以忽略的^[2]。另一個主張認為氧化膜會脆化的說法，則無法解釋為何腐蝕加速作用只在當水中含有較高的氧時，加速腐蝕現象才會發生^[21]；致於氧化膜內導電性的改變主要討論的是兩個部

份：一是離子傳導部份，這部份主要指的是氧離子的擴散^[27]，另一個是電子傳導及氫還原的部份^[24,25]；這些都是討論腐蝕反應所不可或缺的部分，也是討論鋁合金腐蝕機制所必需面對的問題，這個方向曾引起廣大的注意。此部份在後面將有更仔細的介紹與說明。

第二種說法主張輻射將導致鋁合金表面的二氧化鋁產生相變化^[26]，由比較具保護性的單斜(monoclinic)結構變成不具保護性的立方(cubic)堆積結構，但這種說法被證明其反應太慢，不足以形成此輻射加速現象^[30,31]，而輻射改變成核態的作用則無法解釋為何輻射加速現象與冷卻水中氧含量的高低有關。

第三個說法是認為輻射促進金屬脆化及潛變等情形，雖然這些情況有助於解釋腐蝕速率的增加，但是卻仍無法解釋為何加速作用與水中的氧含量的高低有關。

第四個說法關於輻射水化學加速作用的主張，約 1964 年即被提出，目前仍受到注意^[28]。在反應器爐心中鋁合金所須要面對的輻射傷害的來源，以中子及 γ -射線較受重視，然而 γ -射線的輻射損傷部份，因為其須藉由康普頓效應才能使材料產生位移原子(displacement atom)，藉由能量轉移公式算出： γ -射線能量至少要在 700KeV 之上，才能使得材料遭受輻射傷害，如此一來當 γ -射線所生成的輻射傷害和與高能中子所產生的輻射傷害比較，其結果發現 γ -射線所產生的輻射傷害程度，在數量級是可以被忽略的^[28]。因此一般反應器爐心中輻射傷害的計算，都以高能中子作為主要的考量。

當原子受到中子的撞擊後，會產生下列的反應例如：彈性散射(elastic scattering)、非彈性散射(inelastic scattering)、吸收(absorption)等反應。這些反應會對於受撞擊原子產生不同程度的影響，有些是受撞擊原子在原位強烈振動，將所得

到的能量以熱能狀態排除，也有些受撞擊的原子進入受激態(excited state)，進行許多回到基態的反應，此外又有原子會被撞離開原位置，成為帶能量的粒子，這些都不一而足；但是對於上面第四個現象而言，輻射傷害對腐蝕現象的影響，主要所須要思考的，反而是在水或腐蝕條件的改變。當輻射效應產生被游離的離子後，這些離子將使其前進路徑上的水分子都受到游離，這種複雜的交互過程後，將產生各種不同型態的分子，這使得原先單純的水中充滿許多輻射生成產物，這些產物中經常被納入考慮的有雙氧水(H_2O_2)、氫氣(H_2)、氫氧根離子(OH)、及 HO_2 等分子。這些各種不同的分子在水中，有著各種不同的分解或互相間的合成反應產生，其中某些分子對於均勻腐蝕反應有加速作用^[21,28]。例如：上述諸多種分子中，雙氧水就一直被認為是反應器爐水中，對於均勻腐蝕行為影響最大的輻射水解產物^[28]，此時雙氧水被認為是以觸媒的角色存在。有研究^[32,33]指出：雙氧水分子在鋁合金表面，因為接觸二氧化鋁會產生分解，同時這種傾向會隨著溫度之上升而加強。所以一般認為鋁合金表面越是存在小凹陷或不平坦區域，則雙氧水越容易在此被分解。由於輻射水解現象會產生一些如雙氧水及氫氧根等作用如氧一樣的強氧化劑，這將使得腐蝕電位 $E(\text{corrosion potential})$ 值上升。但是目前對於輻射造成水分子水解後的各種生成產物，如何促進腐蝕反應中陰極反應速率的上升，對此部份的機制仍未得到充份的了解。

由於許多輻射水解的產物如氧或雙氧水等分子，當與氫作用時，會反應生成較不具腐蝕性的分子，因此八〇年代後，有氫水化學(hydrogen water chemistry)施加於沸水式反應器的構想提出。只在沸水式反應器中考慮是因為反應器種類的差異，造成反應器爐心環境水或水蒸汽中氫含量有巨大的差異，在壓水式反應器中的氫含量原

本即高達數十 ppm，但是沸水式反應器水中的氫含量則只在 ppb 左右，因此希望以爐心環路中因為氫量的提升，導致反應器爐心結構材料的腐蝕現象的減緩，這就是氫水化學的基本思考。然而目前有發現^[34]指出：由於一些無法克服的困難（主要來自於沸水式反應器中一水及水蒸汽共存特性）使得氫水化學的效果，或許只能局限於某些區域，無法對每個區域都產生保護作用。

2.2 爐外測試

由於爐內測試數據的稀少性，爐外測試乃成為一般研究鋁合金腐蝕的主要研究方式。通常爐外腐蝕測試是在高溫高壓釜(autoclave)中進行，亦有以模擬系統建立環路(circular loop)進行者，以高溫水或過熱水蒸汽(superheated steam)進行實驗。一般說來進行腐蝕測試的各種實驗要求及對各步驟的規範，經過長期的累積經驗，目前是主要以 ASTM 針對鋁合金所制定的腐蝕測試規範^[35]，作為鋁合金均勻腐蝕測試的實驗依據。

爐外測試由於主要採取模擬加速的效果，故一般實驗的溫度都較傳統反應器爐心爐水為高。如果以純水來進行均勻腐蝕的爐外實驗，一般所設定的水溫是在 360°C ，如果是以水蒸汽來作進行研究的話，則通常是以 400°C 及 500°C 的過熱水蒸汽來進行。此時系統的壓力的設定，通常是在 1500psi，即 10.3MPa（這是 314.5°C 的飽和水蒸汽壓力）。

對於均勻腐蝕的爐外測試，一般說來其程序的爭議性不大，也較容易比較出各種不同狀態鋁合金的腐蝕抗性的差異性，但是對於結瘤腐蝕測試，就有一些分歧。在 1980 年代初期，以 500°C 過熱的水蒸汽，1500psi 的壓力，進行時間為 24 小時的高溫高壓釜測試，就已經被世界各實驗室研究人員所廣泛採用；雖然有研究^[36]指出：

改變水蒸汽的溫度及壓力，將可以改善結瘤腐蝕的鑑別力，其中溫度越高(如 520 °C 以上)效果越明顯，壓力方面則只要保持某壓力之上(如 1300psi 以上)，則壓力因素並不明顯。然而奇異 (General Electric Corp. 即 GE) 公司，獨自發展一套兩階段式的鑑別法^[36]：第一階段是將水蒸汽溫度設定為 410 °C，停留時間為 8 小時；第二段是升高水蒸汽溫度到 510 °C，停留時間為 16 小時後取出。由於奇異公司在商用鋁合金市場上的巨大影響力，此種方式也曾得到一些與奇異公司往來密切的研究者的採用^[13,37]。

由於各種系統的不同，多少造成爐外腐蝕結果間的不同。一般說來各不同系統間的考量因素主要有下列幾種：

(1)溫度

過熱水蒸汽溫度的高低會影響腐蝕行為的表現。如在 400 °C 水蒸汽下會生成均勻腐蝕的氧化膜，但在 500 °C 則易有結瘤腐蝕的情況出現在鋁合金表面^[38,39]。

(2)壓力

水蒸汽的壓力也對腐蝕行為有影響。一般腐蝕實驗取 1500psi，但壓力越大，腐蝕抗性好壞的差異性越大^[36]。

(3)時間長短

各種實驗有自數十天到數百天者。

(4)系統的流程

當系統為環路時，則流量對腐蝕行為會有影響。通常對鋁合金來說，系統中的流量大則其腐蝕抗性較好，反之系統的流量小則腐蝕抗性變差，因此靜態式的高溫高壓釜測試，將是一個比較極端的腐蝕結果。這種現象可以歸因於腐蝕產物氫，是否被系統中的水或水蒸汽所帶走，還是容易聚積於氧化鋁表面。

(5)升降溫程序

對於結瘤腐蝕而言，升溫越快則鋁合金表面

越容易長出瘤狀物^[36]。其他因素如系統中的氧及氫的含量，也會影響腐蝕的結果^[40]。

目前以鋁合金腐蝕的研究而言，在結合爐內及爐外測試結果方面，仍缺乏一個可靠的連繫及相互的回饋，這些工作中一般說來：爐外測試多只能得到定性的描敘，而應用於反應器爐內，則雖然某些方面，如結瘤腐蝕抗性的增強上，得到一些成功，但是對於定量方面的推測及評估，則仍得更多的研究及探討。

2.3 鋁合金腐蝕的評估

由於鋁合金腐蝕對於鋁管本身安全有相當的影響，因此對於鋁合金腐蝕行為的評估，就成為一個受重視的問題。過去文獻^[41]整理鋁合金腐蝕的主要因素有下列幾項：一、氧化膜的溫度，二、熱通量大小，三、水化學狀態，四、輻射傷害作用。上述四項進一步加以說明可以發現：前一、二項主要是考慮鋁管及氧化膜間的熱傳問題。這部份的重點是在燃料的溫度或鋁管的溫度，水溶液的溫度，氧化膜的溫度以及其間燃料丸的產熱率(heat generation rate)及各處熱通量的大小等問題，這些問題的計算目前利用單水道(single-channel)^[42,43]及複水道(multi-channel)^[41]兩種模式來進行計算。因為這些計算十分複雜，目前多利用電腦程式進行運算，才能得到較佳的結果。此外由於氧化膜在成長過程中分成兩個區域，而且實際上鋁管的使用期間包含這兩個區域，故在計算評估氧化膜成長速度時，也要用不同方式分別處理之，即面對前過渡期(pre-transition)以一個近三次方的經驗公式處理，對後過渡期(post-transition)則以以一線性關係式(linear)處置之。同時這些式子都是以溫度作為主要變數的方程式，因此可以發現溫度對整個腐蝕行為影響的重要性。此外上面第四點是關於輻射效應的部份，目前這一問題並無適當的處理方

式，一般只是利用乘上一個特殊因數(factor)加以思考而納入整個計算之中^[42,43]。但目前這個因數卻被認為是造成各不同程式間，評估均勻腐蝕的結果差距的最大的影響因素所在^[41]。

目前大致而言許多模式及程式，都有相當的可用性及其可信度，計算值與實際測量值的差異約在 20-30 % 左右^[41]。

三、氧化膜的特性

鋁合金的腐蝕行為表現，最終是由氧化膜的某些特性來表現出來，因此氧化膜的性質的研究，就成為鋁合金腐蝕研究上不可或缺的一部份。關於氧化膜特性之研究，早在 1960 年代即已展開，至今仍綿延不絕，而所採用的方法也各具長處，這些部份將會仔細加以說明。

3.1 二氧化鋁的結構

圖 2 是鋁與氧的相圖^[44]；圖中可以發現在一大氣壓的環境中，隨溫度的高低，一共有三種 ZrO_{2-x} 相存在它們分別是：立方堆積的 γ 相 ZrO_{2-x} (1525 °C)、體心立方堆積結構的 β 相 ZrO_{2-x} (1205 — 2377 °C)、及低溫穩定的 α 相 ZrO_{2-x} 單斜結構 (1205 °C 以下)。在鋁合金表面上生成的二氧化鋁，其結構經各家的鑑定分析，有各種不同的說法^[45-52]，但以低溫穩定的 α 相 ZrO_{2-x} 為主流，雖然也有少數文獻支持氧化膜中亦含有 β 相 ZrO_{2-x} 或 γ 相 ZrO_{2-x} 。

在某些特殊條件下，高溫穩定相可能會出現在低溫環境中。例如在 α 相 ZrO_{2-x} 中加入少數的 Y_2O_3 ，即可以使 ZrO_{2-x} 粉末中出現立方堆積的 β 相 ZrO_2 結構^[52]。又如在壓應力的作用之下^[51,53]，或是當 ZrO_2 的晶粒小於一臨界值時^[54]，都可使得高溫穩定相的 β 相結構出現在室溫中。

氧化膜的成長動態過程就目前文獻整理的結果^[28]，水中或是水蒸汽中生成的氧化膜其過程如下：

空氣中形成的氧化膜 任何鋁合金表面都會存在有一層厚度約為 2-3 納米(nm)的氧化膜^[55]，過去曾經認為這是一層非晶質層，但現在普遍地接受這是由於這層氧化膜的晶粒的太小，超過傳統電子顯微鏡的解析度之故。

10-100 納米厚的氧化膜 此種厚度的氧化膜是在空氣所形成的氧化膜之下，重新生長而成的^[56]，此時的氧化膜已經是完全是晶體化，且其晶粒大小隨氧化膜厚度的上升而增加^[57]。

100 納米以上到過渡期 當氧化膜厚度成長到 100 納米以上時，額外層的氧化物開始成長。當氧化膜更厚時，即使在純鋁的前過渡期時，連續層晶體都會開始穩定發展。這種晶體的成長，平均晶粒大小及結晶程度都會上升，最後導致形成氧化膜中強烈晶體圖形的(crystallographic feature)特徵，而這些高度結晶化的氧化膜結構中則含有許多空泡(void)^[56]，這種空泡的出現與氧化膜的破裂及過渡期似乎有密切的關連^[28]。當氧化膜厚度在 200 納米之前，單一晶粒上表面所生成的二氧化膜厚度大致是仍一致的，但是對於不同方向的鋁金屬晶粒，其表面上生成的氧化膜厚度卻不相同。這種界面的平坦性及氧化膜厚度的均勻性指出了：電場對初期氧化作用所扮演的角色^[2]。200 納米厚度以上，氧化膜開始出現斑駁的顏色，最後擴散到整個氧化膜表面，且這些斑駁的區域很快地轉換成灰色及黑色。一般相信空缺是使氧化膜產生不透光性的主因，所以氧化膜顏色的變化應與氧化膜中空缺濃度梯度(vacancy concentration gradient)的發展有密切的關係；這時在腐蝕增重圖上所出現的反曲點，就被認為是整個氧化行為由電場控制轉換成空缺控制^[58]。

Assessed Zr-O Phase Diagram at 1 atm

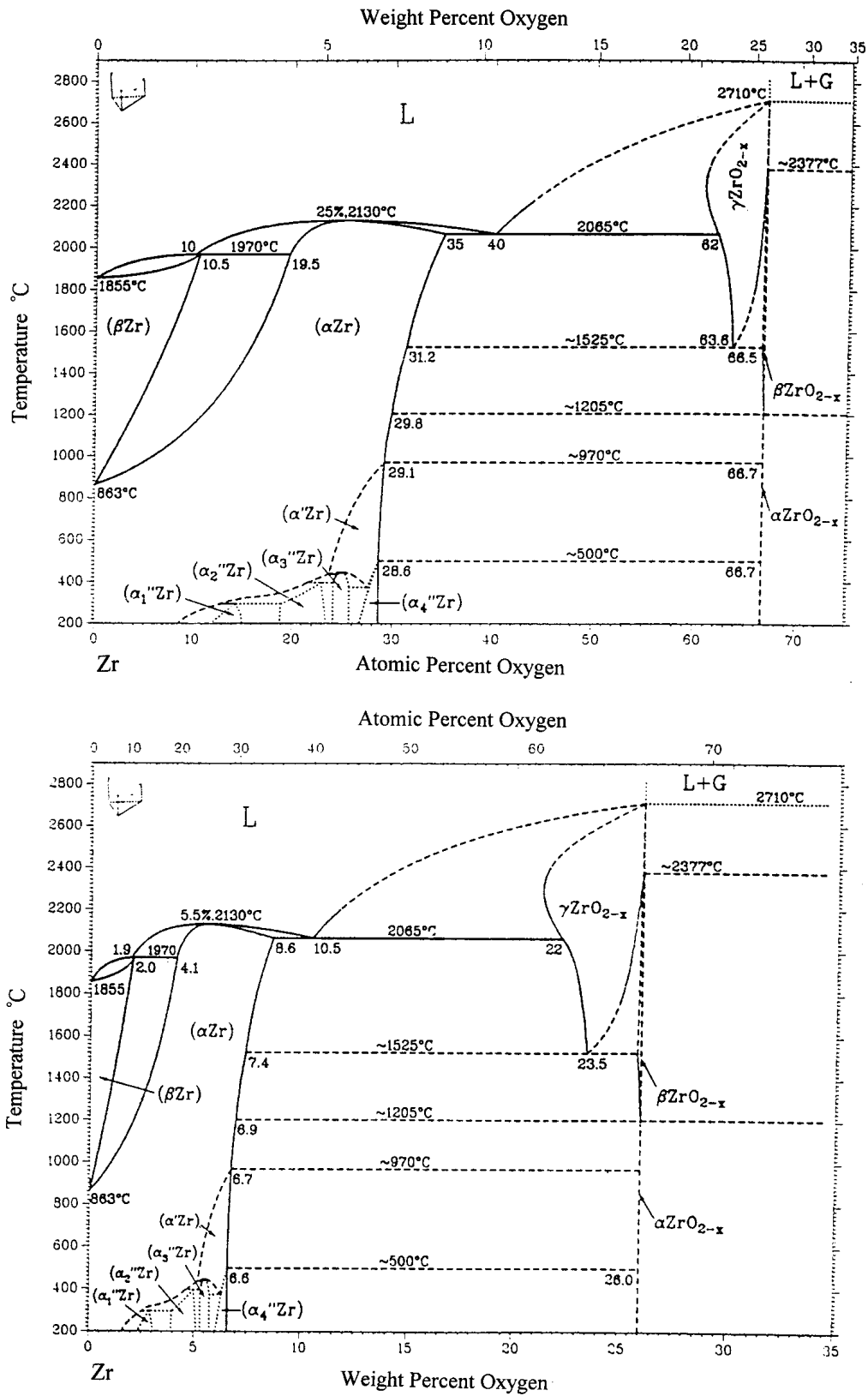


圖 2 鈳金屬與氧的相圖^[44]

Fig.2 Zr — O phase diagram^[44]

當氧化膜厚度大於 2 微米(μm)以上 腐蝕行為上逐漸進入後過渡期，此時的氧化膜呈現很強烈的纖維狀(texture)結構，也就是說氧化膜中氧化物的方向呈現纖維狀型態，且長軸的方向總是垂直於金屬表面，同時此種結構和原先鋁金屬基地的晶粒排列方向無關^[59-63]。此種氧化物在鋁及某些情況下的鋁合金中，甚至會呈現柱狀結構(columnar structure)，這些柱狀結構的氧化物都是單晶，且其大小皆很相近。但是上述這種柱狀氧化物並不常在 300-360 °C 的反應器水中被觀察到^[2,28]，而且這種結構的出現和鋁合金溫度的高低有關，溫度越高則柱狀組織越發達，當高溫或者是接近於冷卻水流失狀態(loss of coolant accident，即 LOCA)才較會有出現的機會^[64]。至於為何氧化物的型態會逐漸轉變為柱狀組織，目前的假說^[51,53]是形成柱狀組織才可以降低氧化膜中的壓應力。而隨著氧化膜增厚而發展的壓應力就決定了柱狀組織的發展。

關於輻射傷害對於氧化膜組織及結構的影響的相關研究，目前有系統的研究並不多見，有研究^[56]指出：經中子照射過後的氧化膜，由於會有鐵質元素擴散進入氧化膜中的現象，這將造成氧化膜中二氧化鋁結構的改變。因為鐵質具有穩定體心長方堆積結構的現象，會促成此種結構體積的增加。上述現象也在一些相關的研究中得到支持。如有研究^[66]指出：經輻射照射後的鋁合金，經均勻腐蝕測試後，若以 X-光繞射光譜分析其生成的氧化物的結構，經與未照射者比較可以發現到：經照射者其氧化膜中所含的體心長方堆積結構數量較多。此外也有研究^[67]指出：輻射傷害有加速鋁合金表面氧化膜成核(nucleation)的作用；但對於氧化物的成長(growth)作用卻有相反的效果。這導致輻射傷害後所生成的氧化物晶粒的大小，反而小於未經照射的鋁合金表面所生成的氧化物。

氧化膜的結構自 1950 年代即開始被研究探討，研究的方式主要有兩種，一種是非破壞性的，一種則是破壞性檢測。非破壞性檢測法主要是利用如 X-光或萊曼光譜(Raman spectrum)等方式為之，以測定其氧化膜的結構^[51,53,68,69,70]。第二種破壞性檢測，如利用掃描式電子顯微鏡(scanning electron microscope)作氧化膜橫截面的結構觀察，利用劈裂法使氧化膜內部的結構顯露出來^[56,64]。或是利用穿透式電子顯微鏡(transmission electron microscope)來對氧化膜的細微結構進行觀察。過去關於穿透式電子顯微鏡試片的製作方法，主要是利用化學溶液將鋁合金的金屬基地溶解，而留下表面的氧化膜^[45,46,71,72]，過去的文獻指出有兩種類型的化學溶液可以使用，一種是 50%的硝酸、和 5%到 10%的氫氟酸、加上清水而成的溶液；另一種是 10%的溴、加在乙酸乙酯的有機溶液中而成。由於早期各家研究並未正式討論實驗上可能產生污染或干擾的原因，所以許多研究結果的都受到質疑。例如氧化膜底層是否有非晶質層存在^[45,46]，或是其他結構的二氧化鋁，就是一個長久爭論的問題。目前有文獻^[73]指出：由於化學溶液對氧化膜的不完全的溶解作用或再析出的可能性，對上述二種化學溶液而言，以 50%硝酸 5%-10%氫氟酸加上水，這種溶液是較不會發生的實驗及觀察上的誤差，但是上述的說法仍受到一些質疑^[74]。

利用氧化膜剝離法進行電子顯微鏡的分析，所觀察到鋁合金上氧化膜的結構，是否與仍保有金屬基地的氧化膜相同呢？因為原本的氧化膜中存在有很大的壓應力，但是氧化膜剝離法觀察時，基本上被觀察的氧化膜是不承受任何應力的；除了應力因素外，氧化膜剝離法所能觀察到的區域，也受到電子束穿透力強烈的限制，這些限制的或許該利用、同時保有金屬基地及氧化膜組織的橫截面電子顯微鏡技術(cross section

TEM)來解決。

雖然早在 1974 年就有文獻^[75]進行這方面的探討，但受技術及儀器的限制，被採用的並不廣，直到 1990 年後研究^[60-63,76,77]才廣泛採用此法。這種方法可以同時探討氧化膜的結構、氧化膜中析出物的行為、及金屬與氧化膜的界面，可說是對鋯合金氧化物行為研究的一大利器。

3.2 孔隙度與裂縫

鋯合金上生成的氧化膜，其孔隙度的大小及多寡，及裂縫的大小或寡，都會左右的腐蝕抗性的強弱。氧化膜在過渡期時，氧化膜逐漸成為空孔狀的氧化膜。在後過渡期，水溶液藉由毛細管現象進入原先緻密性具保護性的氧化膜中。利用電子顯微鏡觀察：主要有兩種缺陷會在氧化膜中出現，一是裂縫(crack)，另一種是空孔(pore)。

當溫度在 400 °C 或以下的水或水蒸汽腐蝕時，此時後過渡期是處在週期性的腐蝕型態，此時裂縫存在於氧化膜中是很常見的，至於小空孔也有相當數量的存在。當腐蝕環境是在更高溫且低壓的情況下，此時的過渡期表現地較平緩，不會有突然的變化，這時的氧化膜中裂縫就小而少，但是空孔大小的分佈就變得更多而廣泛^[78,79]。這種現象暗示著裂縫及空孔在氧化膜內形成的相互競爭現象。

氧化膜中產生裂縫及空孔的原因，目前仍是眾說紛紜^[28]，若依說裂縫及空孔在氧化膜外側、中央、及內側來分類的話，則大致有下列三種假說：

(1) 裂縫及空孔在氧化膜的外表面生成^[80-82]

此種說法認為氧化膜中的壓應力在金屬與氧化物界面為最大，而逐漸向氧化膜外遞減，所以可能使氧化物的表面應力的型態成為拉伸的應力型態^[80]。至於為何氧化膜外側的應力型態會轉變成拉伸，又有兩種說法：一是由於冷卻時所

受的熱應力作用，其次是主張由於氧化膜中三晶界交會處有小裂縫緩慢發展，當遇到此處有拉伸應力時，它將使氧化膜裂縫向下成長^[81]。另一種假說認為空孔的形成由於表面二氧化鋯的局部溶解及再析出，而在氧化膜表面形成空孔^[82]。

(2) 裂縫及空孔在氧化膜中間生成^[56,83]

此說法主要有兩種，其一是由於某些晶粒方向的從優成長(preferential growth)形成結晶圖畫的空孔(crystallographic voids)於氧化膜內部，而這些氧化物逐漸互相連接而延伸到表面^[56]。此外有相變化說認為：由於巨大的壓應力存在，造成金屬與氧化膜界面處所新生成的二氧化鋯是高溫穩定相的立方、或體心長方堆積結構的 ZrO_2 ，而不是低溫穩定相的單斜結構。當新的氧化物生成後，舊的氧化物被往外推，當壓應力的大小不再能夠支持，將使得氧化膜內產生相變化，由體心長立方堆積換成單斜結構的二氧化鋯，而空孔及裂縫就在相化中伴隨著產生^[83]。

(3) 裂縫及空孔是產生在氧化膜底部^[84]

這種解釋主要是因為鋯合金在高溫的氧化時會有一個很脆的、同時又很深的氧擴散區形成，而當在熱應力下則可能導致氧化膜裂縫的形成。

用來測量及評估氧化膜中裂縫及空孔特性的方法，除了利用掃描式電子顯微鏡觀察複印模之方法外^[85]，也有使用穿透式電子顯微鏡觀察者^[62,63]，除此之外也有一些非破壞性檢測法，如：交流電容阻抗(AC impedance)測量法^[71,86,87]，此法利用等效電位法，計算氧化膜阻抗的不同，而推測氧化膜的特性；此外也有利用毛細管原理而測量氧化膜的孔隙度者^[76]，但是對鋯合金上生成的氧化膜，除非使用特殊設計的水銀孔隙計外^[78,79]，其他研究所得的結果皆有限^[28]利用交流電容阻抗法時常會發現到氧化膜似乎是由兩層不同性質的二氧化鋯膜所組成^[76,71]；一是外層的多

孔性(porous)非緻密且不具保護性的氧化膜，而在其下則有一層緻密性且具有保護性的氧化膜。此層氧化層有文獻^[28,76]稱為障礙層(barrier layer)，也有文獻將之稱為活化層(active layer)。這層二氧化鋯層其實是動態過程的，也就是說因為腐蝕反應不斷地在進行著，今天的所形成的障礙層，明天可能就會而形成具有空孔性的外表層。關於障礙層或活化層的概念，將在氧化膜與金屬界面行為部份進行更仔細的介紹。

3.3 氧化膜中析出物的角色

鋯合金的腐蝕反應，基本上是一個電化學反應，因此電子的傳導就成為一再被討論的重點，而且由於二氧化鋯本身的電阻太高^[88,89]，因此電子或電洞在氧化膜中的可移動性、或傳導性就特別的重要。研究^[90]指出：鋯合金上氧化膜的陰極還原電流，主要還是依循著鋯合金中的析出物的位置。一般說來^[91]： ZrO_{2-x} 是屬於 n-型的半導體，而在二氧化鋯中、電子及電洞的傳導證據都存在，尤其是當有鐵的氧化物存在於氧化膜表面時^[88]。目前討論氧化膜中的溶質作用可以用半導體制來討論，其中析出物在氧化膜中的變化，則可以較單純地視為傳導路徑的改變。

過去對於析出物在氧化膜中的變化，公開討論地並不多。如有研究^[92]利用非晶質的 $Zr_2(Fe, Ni)$ ，研究析出物在氧化時的行為，其結果指出：雖然鐵會有氧化現象，但是鎳仍可以保持不氧化狀態，直到整個析出物陷入氧化膜中。目前發現的結果是：析出物上方形成的氧化膜，比較於單純沒有析出物的區域，通常表現出有較大的空孔存在其上。

此外有研究^[93-95]直接探討氧化膜中的析出物在氧化各階段的變化情形，其結果指出：大部份的析出物氧化地比鋯基地為慢，但最後仍然被氧化。其次是析出物中的鐵質濃度的變化，在氧

化行為中特別是在過渡期時改變較大，通常會有鐵偏析到析出物與基地界面的情形，偶而還會有析出形成金屬的鐵的情形，然後才會溶入基地中。對於鋯四合金表面氧化膜中析出物的整個氧化動態過程是如此：當前過渡期時，小析出物開始氧化，但大析出物則較慢才進行氧化，而大析出物會有鐵的偏析情況發生於析出物表面。過渡期及其後，除了上述情況外，有些析出物開始有非晶質轉換的情形，而且此時析出物鐵/鎳比值已下降，表示鐵已經被排除進入基地。而當氧化膜再度增厚時，析出物的型態也類似。這結果顯示析出物在過渡期後已呈現穩定狀態。

關於輻射照射對於析出物的作用，研究^[94,95]指出：當析出物已呈現非晶質後，接近外表面的氧化層中，小析出物呈現選擇性地非晶質化。同時具有較低的鐵/鎳比值。而大析出物則具有較高的鐵/鎳比值。此外在氧化膜與金屬界面處，可以觀察到有鐵附著於表面的非晶質化析出物存在，以及鐵在大析出物中的偏析情形出現。

綜合上述說法：析出物在氧化膜中的行為變化，和在氧化膜中位置，析出物本身的大小，及是否有輻射有關，其中尤其以析出物與氧化膜與金屬界面間的距離最為重要^[93]。此外析出物被氧化後，其所出現的氧化物結構，為體心長方或立方堆積的二氧化鋯，同時這些二氧化鋯的大小及形狀，也和基地中形成者不同。至於這些棒狀小的氧化物其大小甚至約只在數納米左右^[93]。

3.4 金屬與氧化膜界面

金屬與氧化膜界面，一直是鋯合金研究的一個備受注意的問題，某些文獻^[28]中明白地指出：金屬與氧化膜界面的行為，可能是解開鋯合金腐蝕行為及吸氫行為的關鍵所在。目前已經被廣泛地接受：鋯合金表面生成的氧化膜，由於形成氧化膜後，體積膨脹(P.B ratio=1.56，即金屬氧化

物與原金屬的體積比例)，這種體積膨脹使得氧化膜因而形成巨大的壓應力。壓應力的分佈，一般認為其大小將由金屬與氧化膜界面附近為最大值然後向外側遞減^[2]。對於氧化膜中應力的分佈情況，有研究^[51,55]認為氧化膜中的壓力是在過渡期達到最大值，然後遞減向下。但是也有研究^[76]指出氧化膜內部的壓應力會隨氧化膜的厚度之上升而下降，雖然在過渡期有突然的上升現象，但最後仍要下降。

巨大壓應力的存在，使得鋁合金上生成的氧化膜的許多現象都變得複雜，而許多研究^[45,46,62,76,96]由於觀察狀態中是否有應力存在，而變得不一致。在 1960 年代後期的氧化膜剝離法就是一例，有研究^[45,46]主張二氧化鋁膜是單斜結構，亦有主張^[45,46]：鋁合金上生成的氧化膜除了單斜結構的二氧化鋁外，也具有非晶質層，另有^[97,98]主張：氧化膜中也有體心長方、或立方堆積的二氧化鋁結構存在。而上述諸多說法的共同點即是：巨大的壓應力使得這些高溫穩定相在低溫下變成介穩定相。

金屬與氧化膜界面間的氧化物型態，此方面的探討在 1970 年代開始，至今藉由橫截面電子顯微鏡的觀察^[76,61-63]，得到許多重要的結果：在界面附近的氧化物，其型態與腐蝕的種類有關：

(1)水或水蒸汽的均勻腐蝕

氧化物主要是柱狀的單斜結構。

(2)氧的均勻腐蝕

除柱狀結構氧化物外，並可有長方堆積的二氧化鋁存在，而部份界面則存在著非晶質層。

(3)水蒸汽的結瘤腐蝕

主要是等軸方向性(equiaxed grain)二氧化鋁，在界面附近則是非晶質層的二氧化鋁因氫的作用而存在。上述參考圖 3 所示。

藉由交流電容阻抗法或水銀孔隙度測量法，都可以發現到鋁合金表面上所生成的氧化

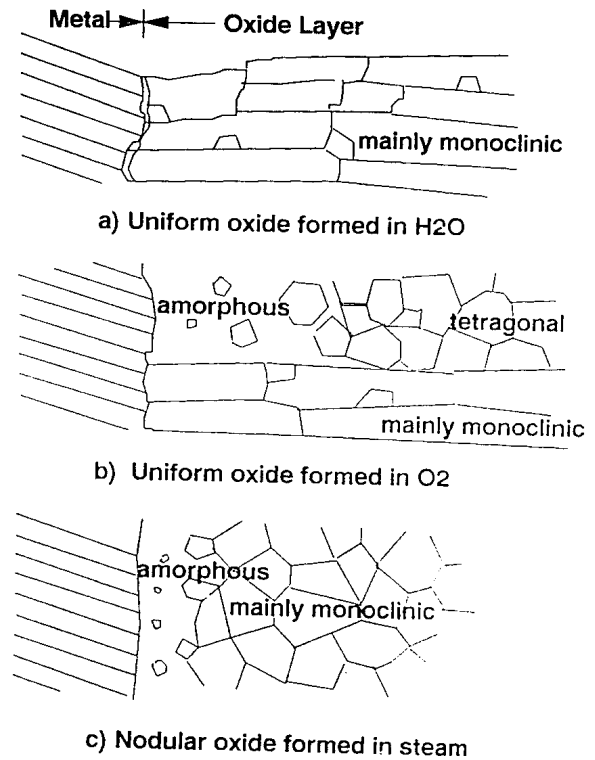


圖 3 鋁合金表面生成氧化物的形態與界面的關係^[76]。

Fig.3 The morphologies of metal-oxide interface formed in different corrosion tests^[76].

膜，在金屬與氧化膜界面處存在著是一層緻密而且具有保護性的氧化層，此層氧化層的空孔性遠比外層氧化膜為低。因為氧在氧化膜的前進原本都是循著二氧化鋁的晶界進行擴散行為，而這種方式由於速率很低，所以被認為是整個氧化反應的瓶頸反應所在，如果此時氧化膜中出現空孔或是裂縫，這些都會成為氧擴散行為的捷徑(short circuit)的所在，如此一來將大大加速整個氧化反應。所以空孔的多少及裂縫的存在就與腐蝕抗性的強弱有極大的關係，由於外層是多孔性的二氧化鋁膜保護性差，所以此層緻密的氧化膜應為決定腐蝕行為的關鍵，因而有些研究^[28,76]稱呼此層為障礙層。目前有研究^[99]認為實際上氧化膜中的裂縫、或空孔將會深入至金屬與氧化物界面處附近，如此一來將使得裂縫或空孔前端，由於氧離子較容易擴散而導致氧化速率加快，造成新鮮的

二氧化鋯形成。但是這又會造成裂縫與空孔與界面的距離加大，如此一來就造成任何時刻只有少數的裂縫十分接近界面區域，由於這些裂縫的所在位置並非固定不變，如此就造成了界面附近氧化膜的動態變化^[28]，也就是此層氧化層被稱為活化層的原因。此外有研究^[108]指出：在 Zr-2.5Nb 合金中所出現的障礙層，其厚度比鋯一鈦系列的 Zircaloy 為厚，這對於解釋為何 Zr-Nb 合金的腐蝕行為一直依循著二次方程式進行，同時也對於 Zr-2.5Nb 合金的吸氫量何以較低，作了令人鼓舞的解釋。

目前有研究^[65]認為：由於中子輻設射傷害的影響，將擾亂氧化膜與金屬界面附近新生成的氧化物品粒的大小。而且這種現象是和輻射傷害所產生的缺陷有關；但是這方面仍待更多的實驗證據來支持。

參考文獻

1. A.E.Van Arkel and J.H. de Boer, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, Vol. 148 (1925) 345.
2. B.Cox, "Oxidation of Zirconium and Its Alloys", in *Advances in Corrosion and Technology*, Vol. 5, Mars G. Fontana and Roger W. Staehle (eds), Plenum press, New York and London, (1976) Chap. 3.
3. M.Benedict, T.H. Pigford, and H. W. Levi, "Zirconium and Hafnium", in *Nuclear chemical Engineering*, 2nd edition, McGraw-Hill Inc., New York, (1981) chap. 7.
4. International Atomic Energy Agency: "Zirconium: Physical-Chemical Properties of Its Compounds and Alloys", *Atomic Energy Rev.*, Special Issue, No. 6 (1976)
5. S.Kass, "The Development of Zircalloys", *Proc. of USAEC Symposium on Zirconium Alloys Development*, Castlewood, Calif., GEAP-4089 (1962).
6. J.M.Markowitz, "Internal Zirconium Hydride Formation in Zircaloy Fuel Element Cladding Under Irradiation", WAPD-TM-351 (1963).
7. F.Forscher, S.Kass, and K.Goldman, "Mechanical Properties and Corrosion Behaviour of Zircaloy-3", *Proc. of Metallurgy Information Meeting*, Ames, Iowa, TID-7526 (1956) 69.
8. W.Yeniscavich, R.A.Wolfe, and R.M.Lieberman, *J.Nucl.Mater.*, Vol.3 (1959) 271.
9. S.Kass and W.W.Kirk, *Trans.A.S.M.*, Vol.55 (1959) 137.
10. R.A.Graham, J.P.Tosdale, and P.T.Finder, in *Zirconium in the Nuclear Industry: Eighth International Symposium*, ASTM STP 1023, Philadelphia (1989) 334.
11. R.A.Graham and C.M.Eucken, in *Zirconium in the Nuclear Industry: Ninth International Symposium*, ASTM STP 1132, Philadelphia (1991) 279.
12. G.P.Sabol et al., in *Zirconium in the Nuclear Industry: Eighth International Symposium*, ASTM STP 1023, Philadelphia (1989) 227.
13. T.Isobe and Y.Matsuo, in *Zirconium in the Nuclear Industry: Ninth International Symposium*, ASTM STP 1132, Philadelphia (1991) 346.
14. T.Isobe Y.Matsuo, and Y.Mae, in *Zirconium in the Nuclear Industry: Tenth International Symposium*, ASTM STP 1245, Philadelphia (1994) 437.
15. G.P.Sabol et al., in *Zirconium in the Nuclear Industry: Tenth International Symposium*, ASTM STP 1245, Philadelphia (1994) 724.
16. P.Rudling et al., in *Zirconium in the Nuclear*

- Industry: Tenth International Symposium, ASTM STP 1245, Philadelphia (1994) 599.
17. 林文昌, “壓水式核燃料護套發展現況”, Proc. of 核燃料與材料學術委員會學術研討會論文集, 論文 No.2, 桃園龍潭, 民國 83 年 9 月 16 日, 第 3 頁.
 18. L.F.Van Swam, F.Garzarolli, and E.Steinberg, “ Advanced PWR Cladding”, Proc. of ANS Topical Meeting on LWR Performance, West Palm Beach, Florida, April17-21 (1994) 303.
 19. J.S.Armijo, L.F.Coffin, and H.S.Risenbaum, in Zirconium in the Nuclear Industry: Tenth International Symposium, ASTM STP 1245, Philadelphia (1994) 3.
 20. R.C.Asher, UKAEA, internal report (1969)
 21. B.Cox, J.Nucl.Mater., Vol.28 (1968) 1.
 22. P.J.Harrop and J.N.Wanklyn, J.Nucl.Mater., Vol.22 (1967) 350.
 23. P.J.Harrop and J.N.Wanklyn, J.Nucl.Mater., Vol.21 (1967) 310.
 24. P.J.Harrop, M.J.M.Wilkin, and J.N.Wanklyn, J.Nucl.Mater., Vol.16 (1965) 290.
 25. J.N.Wanklyn, Electrochem. Tech., Vol.4 (1966) 81.
 26. J.R.Johnson, Trans. AIME, Vol.212 (1958)13.
 27. R.J.Davis, J.Electrochem. Soc., Vol.113 (1966) 1222.
 28. B.Cox et al., “ Corrosion of zirconium alloys in nuclear power plants”, IAEA, IAEA-TECDOC-684, Vienna, (1993).
 29. G.H.Jenks, USA Report, ORNL-3039 (1962).
 30. M.C.Wittels and F.A.Sherrill, J.A.Phys., Vol.27 (1956) 463.
 31. J.Adam and M.D.Rogers, J.Nucl.Mater., Vol.9 (1963) 211.
 32. J.Takagi and K.Ishigure, Nucl.Sci.Eng., Vol.89 (1985) 177.
 33. C.L.Lin et al., in “ Decomposition of hydrogen peroxide in aqueous solution at elevated temperatures”, Water Chemistry of Nuclear Reactor System 5, Vol.1, British Nuclear Engery Society, London (1989) 145.
 34. D.D.Macdonald, T.K.Yeh and A.T.Motta, “ Simultaneous radiolysis, ECP, and crack growth modeling of components in BWR coolant systems”, NACE Corrosion'95 annual conference, paper No.2.
 35. Annual Book of ASTM Standard, G2, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, (1990)
 36. B.Cheng et al., in Zirconium in the Nuclear Industry: Seventh International Symposium, ASTM STP 939, Philadelphia (1987) 257.
 37. K.Ogata et al., in Zirconium in the Nuclear Industry: Eighth International Symposium, ASTM STP 1023, Philadelphia (1989) 291.
 38. A.B.Johnson Jr., in Application-Related Phenomena for Zirconium and Its Alloys, ASTM STP 458, Philadelphia, (1969) 271.
 39. A.W.Urquhart, D.A.Vermilyea, and W.A.Rocco, J.Electrochem.Soc., Vol.125, No.2 (1978) 199.
 40. L.Lunde and K.Videm, in Zirconium in the Nuclear Industry: Forth International Symposium, ASTM STP 681, Philadelphia (1979) 40.
 41. Ph.Billot and A.Giordano, in Zirconium in the Nuclear Industry: Ninth International Symposium, ASTM STP 1132, Philadelphia (1991) 539.
 42. A.M.Grade et al., Water Corrosion of Zircaloy Fuel Rods“, EPRI-NP-2789, Combustion Engi-

- neering Inc., Dec. (1982)
43. F.Garzarolli, "Progress in Understanding PWR Fuel Rod Waterside Corrosion", Orlando, ANS Conference, April (1985)
44. T.B.Massalski et al., Binary Alloys Phase Diagrams, ASM, Metals Park, Ohio, (1986) 1800.
45. R.A.Ploc, J.Nucl.Mater., Vol.28 (1968) 48.
46. D.L.Douglass and J. van Landuyt, Acta Met., Vol.13 (1965) 1069.
47. I.I.Korovkov, D.V.Ignatov, A.I.Yevslynkin, and V.S.Yemelyanov, Proc. of U.N. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy, 2nd, Geneva (1958) 140.
48. C.M.Swartz, D.A.Vaughan, and G.G.Cocks, U.S. At. Energy Comm. Report BMI-793 (1952).
49. D.L.Douglass and H.A.Fisch, J.Electrochem. Tech., Vol.3 (1964) 787.
50. G.Beranger et al., J.Nucl.Mater., Vol.19 (1966) 290.
51. C.Roy and G.David, J.Nucl.Mater., Vol.37 (1970) 71.
52. P.F.Becher, Acta Met., Vol.34 (1986) 1885.
53. R.Penelle et al., J.Nucl.Mater., Vol.38 (1971) 340.
54. R.C.Gravic, High Temperature Oxides, Vol.5-II, (1970) 118.
55. F.Garzarolli et al., "Review of PWR Fuel Rod Waterside Corrosion Behaviour", EPRI-NP-1472, EPRI, Palo Alto (1980).
56. R.A.Ploc, J.Nucl.Mater., Vol.82 (1979) 411.
57. A.T.Motta, D.R.Olander, and A.J.Machiels, in Effects of Irradiation on Materials: 14th International Symposium, ASTM STP 1046, Philadelphia, (1990) 457.
58. B.Cox, J.Nucl.Mater., Vol.25 (1968) 310.
59. B.Cox and A.Donner, J.Nucl.Mater., Vol.38 (1971) 329.
60. M.Harada, M.Kimpara, and K.Abe, in Zirconium in the Nuclear Industry: Ninth International Symposium, ASTM STP 1132, Philadelphia (1991) 368.
61. H.J.Beie et al., in Zirconium in the Nuclear Industry: Tenth International Symposium, ASTM STP 1245, Philadelphia (1994) 615.
62. B.Wadman et al., in Zirconium in the Nuclear Industry: Tenth International Symposium, ASTM STP 1245, Philadelphia (1994) 579.
63. 開執中, "鋁合金表面氧化膜與金屬界面之行為研究 III", 國科會報告, 民國 84 年 11 月.
64. G.J.Yurek, J.V.Cathcart, and R.E.Pawel, J.Oxid. Metals, Vol.10 (1976) 225.X.Iltis, F.Lefebvre, and C.Lemaignan, J.Nucl.Mater., Vol. 224 (1995) 109.W.F.Hsieh et al., submitted to Mater.Chem.&Physic. (1996)W.F.Hsieh, unpublished datas.
68. J.Godlewski, in Zirconium in the Nuclear Industry: Ninth International Symposium, ASTM STP 1132, Philadelphia (1991) 416.
69. J.Godlewski, in Zirconium in the Nuclear Industry: Ninth International Symposium, ASTM STP 1245, Philadelphia (1994) 663.
70. U.Dobler et al., in Zirconium in the Nuclear Industry: Tenth International Symposium, ASTM STP 1245, Philadelphia (1994) 644.
71. G.P.Sabol, S.G.McDonald, and G.P.Airey, in Zirconium in Nuclear Applications, ASTM STP 551, Philadelphia (1974) 435.
72. Y.Ding and D.O.Northwood, in Proc. 24 Annual Technical Meeting of International Metal-

- lographic Society, Monterey, CA, 1991, Microstruct. Sci., 19 (1992) 18.
73. B.Cox, J.Nucl.Mater., Vol.202 (1993) 286.
74. W.F.Hsieh, J.J.Kai, and C.H.Tsai, submitted to Nucl.Sci.J., (1996).
75. A.W.Urquhart and D.A.Vermilyea, in Zirconium in Nuclear Applications, ASTM STP 551, Philadelphia (1974) 463.
76. F.Garzarolli et al., in Zirconium in the Nuclear Industry: Ninth International Symposium, ASTM STP 1132, Philadelphia (1991) 395.
77. B.D.Warr et al., in Zirconium in the Nuclear Industry: Ninth International Symposium, ASTM STP 1132, Philadelphia (1991) 740.
78. B.Cox, J.Nucl.Mater., Vol.27 (1968) 1.
79. B.Cox, J.Nucl.Mater., Vol.29 (1968) 50.
80. Outlook on Materials, Special Report to the Readers of Nucleonics Week, Jan. (1990).
81. J.N.Wanklyn and D.R.Silvester, J.Electrochem.Soc., Vol.105 (1958) 647.
82. B.Cox and V.Fidleris, in Zirconium in the Nuclear Industry: Eighth International Symposium, ASTM STP 1023, Philadelphia (1989) 245.
83. B.Cox, "Are Zirconia Corrosion Films a Form of Partially Stabilised Zirconia(PSZ)?", Rep. AECL 9382, AECL, Chalk River Nuclear Lab. (1987).
84. R.E.Pawel, ASTM STP 633, Philadelphia (1977) 119.
85. B.Cox, J.Nucl.Mater., Vol.148 (1987) 332.
86. T.Kubo and M.Uno, in Zirconium in the Nuclear Industry: Ninth International Symposium, ASTM STP 1132, Philadelphia (1991) 476.
87. T.Kubo and M.Uno, J.Nucl.Sci.Technol., Vol.28, No.2 (1991) 35.
88. P.J.Shirvington, J.Nucl.Mater., Vol.37 (1970) 177.
89. P.J.Shirvington and B.Cox, J.Nucl.Mater., Vol. 35 (1970) 211.
90. N.Ramasubramanian and T.Trottier, J.Electrochem.Soc., Vol.118 (1971) 1979.
91. N.Ramasubramanian, J.Electrochem.Soc., Vol. 37 (1969) 1237.
92. R.A.Ploc, in Zirconium in the Nuclear Industry: Eighth International Symposium, ASTM STP 1023, Philadelphia (1989) 498.
93. D.Pecheur et al., J.Nucl.Mater., Vol.189 (1992) 318.
94. D.Pencheur et al., in Zirconium in the Nuclear Industry: Ninth International Symposium, ASTM STP 1245, Philadelphia (1994) 687.
95. X.Iltis, F.Lefebvre, and C.Lemaignan, J.Nucl. Mater., Vol.224 (1995) 121.
96. J.Godlewski, in Zirconium in the Nuclear Industry: Ninth International Symposium, ASTM STP 1132, Philadelphia (1991) 416.
97. B.X.Zhou, in Zirconium in the Nuclear Industry: Eighth International Symposium, ASTM STP 1023, Philadelphia (1989) 360.
98. A.J.G.Maroto et al., J.Nucl.Mater., Vol.205 (1993) 79.
99. B.Cox, "Some Factors Which Affect the Rate of Oxidation and Hydrogen Absorption of Zircaloy-2 in Steam", Rep. AERE-R4348, U.K. Atomic Energy Authority, Atomic Energy Est., Hawell (1963).