

鋯合金腐蝕行為的研究(1940-1995)

Part II. 均勻腐蝕

謝文斐*, 開執中*, 蔡春鴻*

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

Part II. Uniform Corrosion

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

摘 要

本文簡要地回顧過數十年來，鋯合金腐蝕研究工作中對於均勻腐蝕現象的討論。內容主要包含四部份：均勻腐蝕現象與行為、影響均勻腐蝕抗性的因素、均勻腐蝕的各種機制、最後並討論氫氧化鋰對於均勻腐蝕行為的影響。

關鍵詞：均勻腐蝕、機制、氫氧化鋰

ABSTRACT

The present work critically reviewed the uniform corrosion behavior of zirconium alloys. Four important topics are described: the phenomena and behavior, the various factors affect uniform corrosion resistance, the mechanisms of uniform corrosion, and the effects of LiOH on uniform corrosion behavior are also discussed.

Key words: uniform corrosion, mechanisms, LiOH effects.

前言

對於鋯—錫系列合金(如鋯二及鋯四合金)的均勻腐蝕研究，早自一九五〇年代即已暗中展開，隨著原子能和平用途的推廣，鋯合金的研究結果才得以公開進行及互相討論，均勻腐蝕的研究在一九六〇年代為極盛，有許多重要的結果發現，然而到一九七〇年代初期後，均勻腐蝕的研究漸有中衰之勢，這種情況的主要原因是因為許多當初所注意的問題，已經在六

零年代間的研究中得到解答，雖然當時仍留下不少問題，但是這些多為學理上的探討，對鋯合金實際的應用上並無可慮之處。所以 Cox 先生所整理，在 1976 年出版的重要著作：*Oxidation of zirconium and its alloys* 一書，就代表著 1975 年前，對於鋯合金均勻腐蝕現象的了解程度，至於所留下的問題，一般說來多不具有實際應用上的急迫性，或是受限於當時的儀器、設備或實驗技巧，關於後者有些在 1990 年

*清華大學核子工程與工程物理研究所

National Tsing Hua University Departemnt of Nuclear Engineering and Engineering Physics.

代後得到改善，因而得到較大的進展。

一、現象及行為

鋳合金的均勻腐蝕，主要是指鋳合金與氧產生化學反應，生成二氧化鋯，此層二氧化鋯大致上是均勻地分佈在鋳合金表面。氧化膜的顏色與厚度有關，隨氧化膜厚度的增加，顏色逐漸由淺而深最後形成黑色氧化膜^[1]，正確地說鋳合金表面所生成的二氧化鋯膜，即使氧化膜的顏色已經呈現黑而有光澤的現象，此時二氧化鋯的成份仍是： ZrO_{2-x} ，因為 ZrO_2 真正的顏色是白色的。

均勻腐蝕的腐蝕現象，可以參考如圖 1 所示，其中最大的特點就在於有「過渡期」(transition)發生。鋳合金均勻腐蝕現象，剛開始時的腐蝕增重是以一個近三次方式呈現，但在腐蝕增重量增加到 $30-40\text{mg}/\text{dm}^2$ 後(即氧化膜厚度在 2-3 微米，可由公式 $1\text{ mg}/\text{dm}^2 = 69.3\text{ 納米}$ 換算)，腐蝕現象逐漸改以線性成長。這種氧化速度的急速變化，稱為「過渡期」。這種存在著過渡期的特徵，與「純鋯」中被稱為「破裂」(breakaway)後的急速加速腐蝕現象是類似的。比較不同的是在於「純鋯」在破裂後，氧化膜開始變成灰白色，同時失去防禦性及附著性。但是對鋳一錫系列合金而言，即使是在後過渡期(post-transition)、氧化膜仍然只是由光亮的黑色逐漸地轉變成均勻的灰黑色，同時氧化膜的附著性也保持的很好，也不會有明顯的破裂現象發生^[1,2]。至於鋳一鈮系列合金則另有特點：它的腐蝕行為並不會有過渡期的存在^[2]，此系列合金的腐蝕行為，基本上是依一個二次方式進行到底。若仔細比較鋳一錫系列合金(如鋳二及鋳四合金)與鋳一鈮系列合金之腐蝕行為，則可以發現：初期鋳一鈮系列合金的均勻腐蝕進行較快，但當鋳二及鋳四合金在過渡期後，腐蝕速

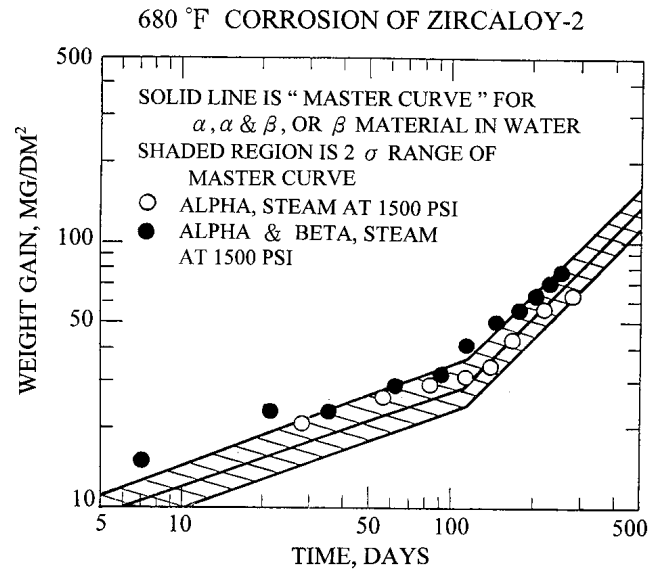


圖 1 典型的鋳合金的均勻腐蝕增重圖(以 680 °F 為例)^[1]

Fig.1 The weight gain of Zircaloy-2 tested in 680 °F, 1500psi steam^[1].

度會開始以線性加快。所以一般情況下，約在數年的均勻腐蝕後，鋳二、鋳四合金的均勻腐蝕增重會超過鋳一鈮系列的合金^[1]。總括整理過去使用鋳二或鋳四合金的反應爐經驗發現：即使大部份鋳合金的使用期限是在後過渡期的線性加速腐蝕中，鋳合金的均勻腐蝕表現仍然不需要令人擔心。

過去文獻^[1-3]收集了大量的爐外腐蝕測試數據，討論在不同水溫下，鋳一錫系列合金的腐蝕行為，如：前過渡期的氧化膜增重、溫度及時間的關係式如下：

$$W^3 = K_c \times t$$

W 是腐蝕增重量 mg/dm^2 。

t 是腐蝕時間，單位是天。

K_c 是經驗常數，與溫度有關。

後過渡期之腐蝕增重方程式：

$$W = K_L \times t$$

其中的 W 是腐蝕增重量，單位是 mg/dm^2 。

t 是腐蝕時間，單位是天。

K_L 是關係常數，與溫度有關。

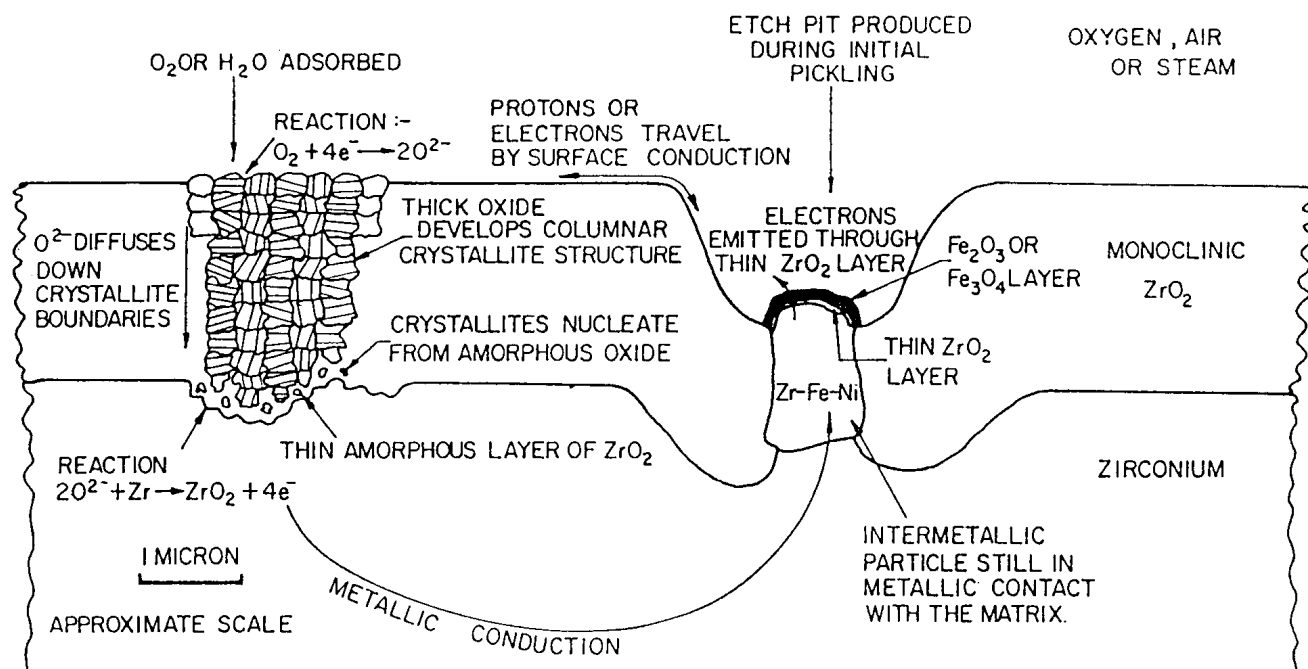


圖 2 均勻腐蝕反應時所發生的諸反應^[1]。

Fig.2 Schematic diagram of oxide film on Zircalloys and the processes occurring in it during oxidation in oxygen or water^[1]

根據 Hillner^[3]整理所得，均勻腐蝕的增重量可以由下列公式推算：

前過渡期：

$$W^3 = 6.36 \times 10^{11} \exp(-13636/t) \times t$$

後過渡期：

$$W = 1.12 \times 10^8 \exp(-12529/T) \times t$$

T 是絕對溫度

而上述公式中的過渡期發生的時間，則是

利用下面的公式：

$$W_t = 7.53 \times 10 \exp(-553.6/t)$$

$$t_t = 6.73 \times 10^{-7} \exp(11975/T)$$

W_t 是過渡期的腐蝕增重量(mg/dm²)

t_t 是開始腐蝕到產生過渡期的時間(天)。

以 316 °C 的水中為例： $W_t = 29.4 \text{ mg/dm}^2$

$$t = 454.66 \text{ (days)}$$

仔細深入分析鋳合金整個均勻腐蝕的動態過程，有一些複雜現象是值得探討的。在前過渡期中，當氧化膜厚度在 0.1-0.5 微米時，整個

腐蝕增重圖上會有「反曲點」(inflection point)出現。一般的研究^[1,4,5]認為此現象與氧化膜本身電導性的改變有關係。這個反曲點對於討論鋳合金均勻腐蝕機制，有其重要性^[1,6]。其次在探討鋳合金腐蝕行為中的過渡期，只有在使用 log-log 為尺度的腐蝕增重與時間的圖形中，才會呈現出有“點”的情形。自試片表面觀察觀察過渡期發生的現象，可以發現到整個過渡期的歷程基本上是由成核(nucleation)及擴展(spread)所構成。至於擴展速度的快慢則被發現與試片的形狀^[7]及實驗環境的溫度、壓力^[8]有關。在低溫時過渡期的成核位置較少，但是擴散的速度較快。但如果環境的壓力大時，過渡期會提早發生；至於後過渡期的情況，也會受到實驗環境的溫度及壓力所影響。前面所說明的腐蝕增重與時間間簡單的線性關係，也只有在高溫及低壓下才會出現^[2,7]。實際上個別的試片在低溫及高壓下，其均勻腐蝕的動態發展過

程，反而會呈現有循環的現象^[7,9,10]。所以嚴格說來：腐蝕增重圖上所顯示的腐蝕增重與時間的線性關係，通常只是代表一般過渡期何時發生的平均情況^[1]。

二、影響均勻腐蝕抗性的因素

過去曾進行過許多均勻腐蝕的相關研究，各研究間所討論的變因眾多，整理文獻^[1]中對於鋁合金均勻腐蝕抗性的差異，大致而言比較受重視的因素有下列幾項：

(一)表面處理及污染

最早關於鋁合金的研究就已經發現：粗糙的試片表面會造成均勻腐蝕速率大量增加，同時會引起氧化膜上生成白色斑點及表面腫脹的出現。最初並無一致的方式進行表面處理，但是逐漸地一套酸洗的標準程序規範被廣泛接受，才使得各實驗數據有合理的比較基礎，成為今天腐蝕實驗的基本要求^[11,12]。曾有一些研究^[13,14]注意到酸洗(pickling)程序中所使用的氫氟酸，所造成的氟化物殘留所可能引發的問題，但一般說來在一個標準酸洗規範被廣泛接受後，此已經不造成腐蝕實驗上嚴重的困擾^[1]。除酸洗程序外，另一種實驗室較常用的表面處理方式是電解拋光法。根據研究^[4]這兩種表面處理方式對於鋁二合金析出物的影響，有明顯的差異。酸洗程序造成只溶解含鎳的析出物，而會在表面上殘留含鉻的析出物，但是電解拋光法則會同時移走二者。上述這些差異，將影響鋁合金腐蝕行為的表現^[15]。

(二)金屬內的雜質

早在鋁—錫系列合金發展之初，一些雜質元素就被發現是有害於均勻腐蝕抗性。這些雜

質元素以碳、氮、氧、鋁等較為嚴重，此外也有一些雜質元素被發現有助於均勻腐蝕抗性的增強，各種雜質元素的影響，大多已經納入新型鋁合金的發展中考慮^[16,17]。

(三)環境中的雜質

除了鋁合金本身的雜質外，腐蝕測試環境中的雜質也曾引起注意^[1]。其中較受重視的是水或水蒸汽中所含的氣體：如氫氣、氧氣、氮氣的作用^[18,19]。其中氮氣早期曾被認為對純鋁有負面的影響，但對鋁合金則未見明顯作用。氧氣的影響，除非是在非常早期的腐蝕期間（如才剛開始進行高溫高壓釜的腐蝕測試），否則在無額外的輻射傷害時其作用並不明顯，而另一方面當氧氣大量添加到系統時，會導致氫氣吸收的減少。上述這些現象在沸水式及壓水式反應器環境中，皆有類似的情況發生。

(四)水或水蒸汽中的酸鹼值(pH值)的作用

目前發現^[20,21]：酸鹼值在 1-12 間，鋁合金的腐蝕表現和系統中水的酸鹼值是無關的。而且就算是系統中同時有各種離子，如硫酸根、硝酸根、或阿摩尼亞、或是鈉離子，對於腐蝕抗性都沒有明顯的影響。而當有氫氧化鋁(LiOH)存在，且此時酸鹼值大於 12 以上的環境中^[2]，則均勻腐蝕會有加速的現象，這部份將會在本論述的第四節中加以說明。

(五)壓力的作用

對於前過渡期而言，腐蝕環境中壓力的大小，對於 300 °C 下的腐蝕行為，其影響是可以被忽略的^[7]。當系統中的壓力提高時，有助於過渡時期的“擴展”作用。但是在後過渡期時，這種系統壓力的作用就不再明顯^[8,22]。

(六)氧化過程

如果腐蝕測試的溫度曾經由一個溫度改到另一個溫度，則腐蝕行為是否發生改變？例如過渡期的改變等問題。但這種問題由於十分複雜，目前並未有一致的共識存在^[1,2]。

(七)熱通量的效應

曾有一些理論^[23]及實驗^[24]考慮一個假說：腐蝕速率的快慢，是由金屬與氧化物界面的溫度所決定。在前面曾敘述目前使用電腦程式來計算腐蝕狀況的某些進展，基本上就是基於上述的主張而進行。但是有研究^[25]則指出：在前過渡期時熱通量的大小，對於鋁二合金的均勻腐蝕並無明顯的作用，熱通量的作用則是在後過渡期才明顯地出現。

(八)熱機械處理效應

早期鋁—錫系列合金的發展經驗中就已經發現：要避免均勻腐蝕表面產生白色氧化物斑點，當由 β 相冷卻下來時，冷卻速率超過一臨界速度是必要的，或者是進行直接的 β 相淬冷熱處理^[26,27]。目前對於鋁合金所採取的一般熱處理，大略是從 β 相淬冷後，後續的數次退火熱處理程序全部在 α 相內進行，以改變析出物的大小及分佈，也同時消除各種加工過程所造成的殘留應力^[1]。

目前關於熱機械處理(thermal mechanical heat treatment)與均勻腐蝕間關切的大致的看法如下^[1]：

(1)自 β 相淬冷的速度

淬冷(quenching)速度太高或太低，對於鋁合金的均勻腐蝕行為表現皆不利。

(2)冷加工的作用

一般說來冷加工量越大，其腐蝕抗性越差。

(3)退火熱處理的溫度

嚴重加工的材料，退火處理的效果越顯著，而且越是在高 α 相區域的溫度下進行退火，其效果越佳。對只經輕微加工的鋁合金，是否經退火處理與其腐蝕行為表現關係並不大。

(4)連續性的處理

對於連續性的熱機械處理，其作用一直引起是被廣泛注意，但是過去鋁合金對這方面並無一致性的標準，這種情況直到退火係數(annealing parameter)的出現^[28,29]，才有稍微的改善，退火係數的制定是爲了要使連續熱處理可以有一個定量性的共同討論標準，其定義爲：

$$A = t \exp(-40000/T) \quad [30]$$

A 是退火係數，所使用的單位是：小時

t 是退火時間

T 是退火的溫度（絕對溫度）

任何經 β 相淬冷後所再施加的熱處理，都可以利用上式來取得一個特別的值，來進行定量性的討論及比較，雖然對於上式中的活化能值的大小，曾有分歧發生^[30,31]。利用退火係數則可以表示整個連續熱處理的狀態，而且退火係數被發現對均勻腐蝕的影響比冷加工作用來得顯著^[30]。退火係數的大小與均勻腐蝕的行為表現有關，在退火係數值相差在一個數量級以上時，其作用頗爲明顯且清楚；但是如果兩種不同連續熱處理程序的退火係數值爲同一數量級時，退火係數對於析出物的大小及分佈情況的鑑別能力，就引起了廣泛的注意及爭論^[30]。

析出物的大小與分佈對於均勻腐蝕的影響一般說來是：當析出物越粗大時，同時析出物的間距越大時，其均勻腐蝕抗性就越好；如果析出物越細小，而且其間距越小時，其均勻腐

蝕表現抗性就會越差。

相較於析出物的大小與分佈與均勻腐蝕抗性的討論，另一種角度則是以基地內溶質的分佈來討論其與均勻腐蝕的抗性問題，無庸諱言的是：這方面的思考主要來自結瘤腐蝕方面研究的啓發。這其中的思考演變將在本系列的第三部份結瘤腐蝕部份中加以詳細的說明。目前對鋅合金有一種明顯的傾向，有些文獻^[2]稱之為"相反效應" (inverse effect)：某種鋅合金它的均勻腐蝕抗性越好，它的結瘤腐蝕抗性就越差；反之鋅合金的均勻腐蝕抗性差，其結瘤腐蝕抗性反而容易不錯。這種對全面性與局部性腐蝕所存在的相互競爭效應，正是鋅合金腐蝕行為上的一大特色。

鋅合金中所含的溶質元素，雖然受溶解度所限，大部份會形成析出物而在基地或晶界上析出，但是仍會少量的溶質元素溶入鋅基地中。這些溶質元素在基地中的量，被認為可能也是影響腐蝕行為的主因^[32]；過去探討基地中溶質的分佈的方法以文獻^[33-37]所及，有用間接方法及直接方式二者；間接方法通常是利用，例如利用計算平均析出物的大小及數目，因此可得到溶質在基地內含量的變化情形，這種方法由於比較簡單而且可行，所以得到一些研究者^[35-37]所採用。至於直接的方式探討溶質元素在鋅金屬基地內的分佈，則是利用原子探針(atom probe)直接測量各種溶質元素的含量差異^[33,34]；但是此種方法的進行也有某些困難存在，首先是溶質元素計數(counting)的問題，因為想要分析數量級在 ppm 左右的溶質元素的濃度，在統計學上需要收集百萬個計數，此數據才具有可信度，但是這卻非目前技術所能及，目前一個試片所能收集的計數通常約只在數萬左右，所製成的試片就會被強大的電場所摧毀。為此目前所發表的原子探針數據仍無法廣泛地

被接受，雖然有文獻^[33]指出：由於鐵質在基地中的含量較高，因而改善其結瘤腐蝕抗性，但後來卻發現上述數據只是統計上的誤差^[34]。所以目前討論溶質在金屬基地中的角色仍多採間接方法，只要收集足夠的資料，則此法仍可以被接受，此種間接方式所得到的一些推論，對於鋅合金腐蝕行為及對腐蝕反應定性式的描敘有不少貢獻。

三、均勻腐蝕的機制

鋅合金均勻腐蝕過程十分複雜，即使到今天，決定整個腐蝕行為的機制，也未得到一致性的確認。但是過去數十年間，有許多重要的機制被提出，這些機制及假說各自擁有其中心的思考所在，將在下面仔細介紹。

在討論鋅合金的機制之前，應先了解及廓清目前對整個均勻腐蝕行為的理解狀況，藉此多少可以判斷何種機制可能較接近真實，何種假說或主張較為合理。

就鋅-錫系列合金而言(以鋅二及鋅四合金為主)，整個氧化反應如圖 2 所示，水分子在鋅的氧化膜上方分解成氧離子和氫離子，然後氧離子藉由擴散行為前進到金屬與氧化物的界面處與金屬鋅產生氧化反應，其間氧離子的擴散主要是經由二氧化鋅的晶界區域^[38]。由於鋅與氧反應後生成的新二氧化鋅，其體積較原先鋅為大^[1]，因此它會在界面附近產生巨大的壓應力(compressive stress)^[39-41]，由 X-ray 的資料^[42]顯示：氧化膜中除單斜結構的二氧化鋅外，同時也有體心長方堆積結構(body center tetragonal structure)或立方晶體結構(cubic structure)的二氧化鋅存在。在氧化膜與金屬界面的二氧化鋅的結構，則仍無法有一致性的看法，甚至有主張非晶質層存在於此區域者^[43,44]。此外關於氧離子擴散到界面附近時其行為如何，目前也仍待更

進一步的探討。在整個氧化反應的陰極反應部份是電子傳導方面，當鋅與氧離子與金屬鋅形成二氧化鋅後，反應所生成的四個電子將循著最方便的路徑傳導出氧化膜外，目前認為這些最方便的路徑通常是析出物(precipitate)的所在^[2]。

在鋅—錫系列合金的均勻腐蝕行為現象中，最特殊處就是有過渡期存在，在過渡期後，鋅—錫合金由原先緩慢的近三次方式子，轉變成快速增長的線性增重，這種過渡期出現的早晚，對於鋅—錫系列合金均勻腐蝕行為的表現的好壞存在著絕對關係；因此討論鋅—錫系列合金，過渡現象的成因就成為各家機制的重心所在！

第一種說法：正整數比例說 此派^[45-47]的主要論點在於：氧化膜由在過渡期時出現變化，由原先的非正整數比例的 ZrO_{2-x} (non-stoichiometric) 變成正整數比例的 ZrO_2 ，而這種現象正是氧化膜產生過渡期的原因。依據上述的說法，正整數比例的二氧化鋅變化的形成是來自許多「起始」過程。有文獻^[45]認為：氧使得氧化物飽合是「起始」過程。另有文獻^[46]指出：氧擴散區域的穿透性引發氧化物整數正比例的變化。另外有許多文獻^[15,48,49]支持：氧化膜由非整數比例 ZrO_{2-x} 到正整數比 ZrO_2 時，伴隨著塑性(plasticity)的散失，導致氧化膜在成長的應力下因機械力的因素而破裂，因此降低了氧的擴散障礙，也因此增加了氧化的速度。然而上述的主張今天認為：隨正整數比例變化而喪失的塑性，並非唯一的原因造成過渡期或氧化膜的破裂，雖然這種情形對於大規模氧化膜破裂時有其貢獻^[50]。為此上述的說法在 1980 年代已幾乎無人提及！

第二種說法：相變化說(phase transformation) 這派^[51,52]的主張重點在於：過渡期時所發生的腐

蝕速率加快，是由於氧化膜中的結構，由原先較具保護性的立方堆積或體心立方堆積結構，轉換成比較不具保護性的單斜結構所致。這一派早期的主張認為：一些因素是造成此種轉換發生的原因，如氫化物在氧化物與金屬界面析出^[52]、或是隨著氧化膜成長而逐漸增加的應力^[15]。然而上述的說法逐漸地受到懷疑，主要是 X-光的測量結果^[53]發現：在氧化的各階段中(包含前、後過渡期)，單斜結構的二氧化鋅仍然佔大多數。所以後來此派的主張修正為：只有局部區域存在有體心長方堆積結構，當它們轉換成單斜結構時就造成過渡期；這些少數區域主要是指：有巨大壓應力存在的金屬與氧化物界面附近，此區域內的高溫不穩定相的體心長方堆積結構、被巨大的壓應力所穩定，當氧化膜長厚到一定厚度後，由於壓應力的大小無法再支持高溫相的穩定，因此就有相變化產生，由體心長方堆積結構轉換成單斜晶體結構，同時由於相變化造成體積膨脹，促成氧化膜的破裂及過渡期的生成^[54]。這種想法的中心思考一相變化部份，被許多 1990 年代後的文獻所證實^[55-57]，使得這派早期不被接受的機制，又重新被納入思考，成為考量鋅—錫系列合金腐蝕機制中不可或缺的一支。

第三派主張：晶格扭曲說 由於鋅與二氧化鋅的體積差異甚大，因此在鋅合金表面生成的氧化膜本身存在有巨大的壓應力，這是早已被接受的事實。基於上面的思考，曾有假說^[58]提出：由於鋅與二氧化鋅的界面的二氧化鋅結構仍為單斜晶體結構，為了保持界面間原子排列的一致性(coherence)，因此界面附近的晶格排列一定存在著原子排列的扭曲現象(distortion)，而這種扭曲現象正是導致氧離子擴散速度逐漸下降的原因所在，這也正是前過渡期氧化膜具有保護作用的原因。但是這種情形在

過渡期發生變化，在過渡期時氧化物和底層附近金屬的配合一致性消失，而整個氧化膜底層原子和金屬原子間扭曲程度減輕，因此使得氧離子的擴散速度加快，如此一來整個氧化速率也大大加快。同時也使得氧化膜由前過渡期中的 ZrO_{2-x} 轉變成後過渡期的 ZrO_2 的型式。上述的說法強調氧化物由扭曲的不穩定相，轉換成未形變的穩定相乃是此說法的精確所在。但是上述說法有一些弱點存在：假如果晶格間扭曲真的是決定腐蝕速率的因素，那麼即使是在過渡期及其後，界面附近原子間排列的扭曲程度應是逐漸的，緩和的，而非如腐蝕速率上所呈現的急劇加速^[50]。另一個此種說法的弱點是：形變和原子晶格間的扭曲可能導致擴散速度的加快，而非減慢^[59]。這一派主張的中心思考部份是集中在：金屬與氧化物的界面附近，這些工作在 1990 年代以前，雖然有一些實驗結果^[50]發表，但實驗所得並不足以說明界面附近的情況。此種晶格扭曲的說法在專門討論界面附近行為時，仍有其價值存在。

第四派主張：機械力破裂說 鋁合金表面的氧化膜中有壓應力存在，在金屬一側則會有拉伸應力存在。仔細分析氧化膜中應力的由來，則可能另有幾種不同的來源，例如：不同方向的晶粒間生成不同厚度的氧化膜、或是晶界附近由於較易氧化而導致厚度較大，或是由於析出物的存在而造成局部應力的不均勻性等。此外許多文獻^[60-62]則指出：氧化膜之所以會破裂、或是產生過渡期，都是由於氧化膜內的應力達到某一個臨界值之故。依據此派的主張：鋁合金上生成的氧化膜有應力存在，在前過渡期應力值會逐漸增加，然後在過渡期時導致氧化膜本身的破裂，因而降低了氧化膜本身的保護作用；後過渡期時氧化速率之所以快速增加，主要原因就在於氧離子可以直接深入氧

化膜的裂縫中，且在氧化膜底部形成單斜結構的二氧化鋁，此種由於體積膨脹所生成的應力將導致裂縫的繼續延伸。此外除了垂直的裂縫延伸外，由於過渡期是一種逐漸擴展的行為，因此某些側面性裂縫的存在及延伸的可能性的機制^[63,64]，也都被加以補足，以期使應力機械的機制更為完備及可信。基於上述的思考，當局部區域的應力先達到臨界值時，氧化膜必由此處先產生裂縫，所以鋁合金在原金屬晶界附近或晶粒內不均勻處，就會有起始裂縫產生。而所謂“晶粒內部的不均勻處”，又可能與析出物的大小及分佈有關，至於析出物的大小及分佈又與熱處理有關，因此這一派的主張可以對鋁合金熱處理與腐蝕行為間的關係進行邏輯推論。

第五種說法：再結晶說 此派說法^[65,66]主要的看法在於過渡期之所以產生，是因為氧化膜受應力所產生的物理化學程序所致，這個物理化學程序主要是指氧化物的再結晶現象；因為氧化膜有再結晶現象，使得原來緻密的氧化膜變成多孔性，而失去保護性。這現象同時還伴隨著使氧化膜由保護性的黑色，轉換成不具保護性的白色氧化物。這個再結晶程序會產生一些極為細小的空孔^[67]，而隨著膜的變厚，氧化膜逐漸呈現空孔性。因此氧化膜過渡期的本質就是：這些自動形成的小空孔的互相連接所造成。

上述各派的說法可說是各有所見，但是隨著時間的過去，1975 年後只有第四種機械力破壞說、及第五種再結晶說得到較多的支持，這其中又以再結晶說得到更多的實驗證據支持，在加拿大的 Chalk River 國家實驗室，以 Cox 先生為首的再結晶學說派，一直致力於此學說之補充，除了早期利用水銀孔隙計^[68,69]證明鋁合金氧化膜中孔隙及空孔的大小分佈外，更在 1985

年後以電子顯微鏡影像，證實有細小的空孔之存在^[70]，成為這派主張的有力證據。但是此說仍有一些待補充及不足的地方；1990 年後當許多研究者重新回頭探討鋁合金均勻腐蝕機制時，反而發現許多實驗結果是“再結晶說”所不易加以解釋的。如今各機制有互相融合其精神的趨勢，想要單靠再結晶說、或相變化說、或機械力破壞說、或晶格扭曲說來完整地描敘鋁合金氧化的全部過程及機制，將是一種不切實際的主張。

由上面各種機制中可以明白發現：許多機制都強調著應力的重要及影響，這是解開謎的第一把鑰匙。只要利用它再將一些已知的情況進行比對，那麼真正決定鋁合金腐蝕機制的決定因素，將非遙不可及的夢想。而這些已知的條件，主要的將是氧化膜的結構，特性等性質，這已在本系列論述的第一部份、介紹氧化膜的特性中作一詳細的說明。

四、氫氧化鋰(LiOH)的作用

氫氧化鋰是壓水式反應器中用來控制爐水中酸鹼性(或 pH 值)的鹼金屬化合物。早在 1960 年代，初期的爐外測試^[71,72]即已經發現：高濃度的氫氧化鋰在高鹼性環境下(酸鹼值大於 12 以上)，會有不利腐蝕抗性的情形出現，這將導致氧化膜提早破裂及氧化速率加快。但上述爐外測試的結果並未受到重視及注意，雖然曾有爐內測試結果^[73]發現：當在有氫氧化鋰的水質環境下，在沸騰成核區域(boiling nucleation area)，有加速腐蝕的情形發生；這種情況的主要原因在於：爐外測試所進行的條件(如：氫氧化鋰濃度在 0.1N 或以上，高鹼性環境—酸鹼值大於 10 以上)，並不會在正常操作的壓水式反應器的爐心環境中遇到。但是因為企圖降低冷卻水系統內腐蝕殘渣的傳送，可以利用提高氫氧化鋰的

濃度高於通常壓水式反應器的 2.2ppm 以上的構想外^[74]，氫氧化鋰被發現在氧化鋁薄膜中有被濃縮的情形^[2]，此二種情況使得氫氧化鋰對於均勻腐蝕的影響效應，有接受再進一步評估的必要。

鋁合金討論氫氧化鋰的作用時，需要將酸鹼值大小一併考量^[1,2,74,75]。在酸鹼值在 10-13 間時，當均勻腐蝕處於前過渡期時，鋁—錫系列合金的腐蝕行為表現和氫氧化鋰是否出現，其關係不大。但是氫氧化鋰的出現，卻被發現會縮短到過渡期的時間，並使得後過渡期的均勻腐蝕的速度明顯上升^[76]。此外當酸鹼值大於 13 以上時，當整個腐蝕行為會在開始腐蝕後立刻會以線性上升。某些研究^[74]分析氫氧化鋰的水溶液在 360 °C 腐蝕後的氧化膜，發現氧化膜呈現多孔性(porosity)，同時有大量的鋰元素存在於氧化膜中。另有研究^[77]在探討酸鹼值與氫氧化鋰濃度間的相互關係時指出：磷酸(H_3BO_3)的加入，可以使得水溶液的酸鹼值下降，將會使加速效果減緩許多，此外如加入碳酸鋰($LiCO_3$)、或硝酸鋰($LiNO_3$)等其他弱鹼性分子，也可使得加速作用式微^[78]。

討論氫氧化鋰的加速均勻腐蝕作用，從最早發現有此效應時，就有相關的機制提出^[79]。這個最早的機制可稱為“陰離子空缺說”。此機制主張鋰在 ZrO_{2-x} 膜中有取代性溶解作用，因此導致陽離子空缺數量的增加，這就造成氧離子擴散速率的加快，從而造成均勻腐蝕速率的上升。但是此機制和目前對鋁合金腐蝕現象的理解有差異，因為鋁合金腐蝕反應中，氧的擴散路徑主要是沿著裂縫或氧化鋁的晶界，氧離子在二氧化鋁晶粒內的擴散速率因為太低，對於整個腐蝕反應的貢獻一般來說是可以被忽略的，除非保守地主張此種情況是在界面附近發生。此外若依據此機制的說法，則氧化膜中鹼

金族元素的含量，也應和均勻腐蝕的速率呈現線性關係，但實驗結果卻非如此。第二種可稱為「相變化說」^[80]，此機制認為氫氧化鋁的出現，將改變氧化膜的再結晶現象，因為氫氧化鋁會使氧化膜的晶粒變小，而且加速由體心長方堆積轉換成單斜結構。上述的主張也和某些討論鋁合金氧化膜中相變化的文獻^[51,52]有抵觸。目前的發現是晶粒的大小、與高溫穩定相(體心長方堆積)的關係是，要二氧化鋁的晶粒須小於某一臨界值，高溫穩定相的體心長方堆積才會穩定存在，否則一定有存在其它因素存在(如一般通常所接受的壓應力)才行。但是氫氧化鋁的出現會使得氧化膜中的晶粒變小，卻得到一些研究的支持^[80]。第三種可稱為孔隙度增加說^[75]。此說主張氫氧化鋁和氧化膜的 ZrO_{2-x} 反應後，會在氧化物表面形成 LiO 產物。這些產物對氧化膜的再結晶及成長產生作用，並且反應生成氧化亞鋁(Li_2O)，接著這些氧化亞鋁溶解並造成孔隙，而在高氫氧化鋁濃度下時，孔隙度高的氧化膜會再生成 LiO 及 LiO_2 ，因而造成加速作用。孔隙增加說由於包括了近期對於氧化膜的一些研究^[75]。因此受到較大的注意，雖然部份反應的過程仍有歧義存在。

雖然早在 30 餘年即已展開氫氧化鋁對鋁合金均勻腐蝕的影響的研究，但是標準一致性的實驗方式，仍尚未獲得廣泛的同意^[74]。一般皆以 300-360 °C 為實驗測試溫度，進行高溫高壓水的腐蝕測試；至於水蒸汽的模擬加速測試則屬少見，這主要是溫度在 400 °C 時，早已超過純水的三相點；但已有研究^[74]進行這方面的探討，其建議的實驗條件是：對鋁四合金而言，以 415 °C，進行為期三天的高溫高壓釜爐外測試，其結果與爐內腐蝕結果趨勢較為一致。

在討論氫氧化鋁對鋁合金均勻腐蝕的影響時，還有一個特殊的地方是鋁—鈮系列合金，

比起鋁—錫系列合金來說，其加速現象更為明顯^[74]。對於上述現象的解釋，可能需要討論比較錫及鈮這兩種溶質元素在氧化膜中，對於氫氧化鋁的作用關係。根據假說^[81]，由於鈮會溶於氧化膜中，因此當鈮取代鋁時，就會生成鋁的空缺或是晶界上的負電荷，這將使得鋁離子的輸送獲得加速，但是錫則會在晶界上產生一個正電荷，而由於鋁離子量的多寡和氧化膜腐蝕加速度成正比例關係，因此鋁鈮系列合金的加速腐蝕情況，較鋁錫系列合金(如鋁四合金)明顯，這是目前比較被接受的說法。

參考文獻

1. 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.
2. B.Cox et al., "Corrosion of zirconium alloys in nuclear power plants", IAEA, IAEA-TECDOC-684, Vienna, (1993).
3. E.Hillner, in *Zirconium in the Nuclear Industry: Fifth Conference*, ASTM STP 633, Philadelphia (1977) 211.
4. P.J.Shirvington and B.Cox, *J.Nucl.Mater.*, Vol. 35 (1970) 211.
5. B.Cox, "The Morphology of Zirconia Film and Its Relation to Oxidation Kinetics", Atomic Energy of Canada Ltd. Report AECL-3285 (1969).
6. D.H.Bradhurst, P.J.Shirving, and P.M.Heuer, *J.Nucl.Mater.*, Vol.46 (1973) 53.
7. B.Cox, "Some Factors Which Affect the Rate of Oxidation and Hydrogen Uptake of Zir-

- caloy-2 in Steam”, UKAEA Report AERE-R438 (1963).
8. J.K.Dawson et al., J.Nucl.Mater., Vol.25 (1968) 179.
9. B.Griggs, H.P.Maffei, and D.W.Shannon, J. Electrochem.Soc., Vol.109 (1962)
10. S.Kass, Corrosion, Vol.23 (1967) 374.
11. C.V.Taylor and J.G.Goodwin, “ Effect of Temperature and Time on Zircaloy Oxide Formation and Its Removal by Pickling”, USAEC Report WAPD-TM-768 (1968).
12. S.Kass, Corrosion, Vol.16 (1960) 93.
13. S.Kass, Corrosion, Vol.17 (1961) 566.
14. E.Hillner and H.D.Cook, “ Fluorine Content of Zircaloy Corrosion Films”, USAEC Report WAPD-TM-1639 (1963).
15. H.A.Porte et al., J.Electrochem.Soc., Vol.107 (1960) 506.
16. G.P.Sabol et al., in Zirconium in the Nuclear Industry: Tenth International Symposium, ASTM STP 1245, Philadelphia (1994) 724.
17. P.Rudling et al., in Zirconium in the Nuclear Industry: Tenth International Symposium, ASTM STP 1245, Philadelphia (1994) 599.
18. E.Hillner, “ Hydrogen Absorption in Zircaloy-2 During Aqueous Corrosion: Effects of Environment”, USAEC Report WAPT-TM-411 (1964).
19. L.G.Rubenstein, J.G.Goodwin, and F.L.Shubert, Corrosion, Vol.118 (1962) 45.
20. R.A.Perkins and R.A.Busch, in Zirconium in the Nuclear Industry: Ninth International Symposium, ASTM STP 1132, Philadelphia (1991) 595.
21. N.Ramasubramanian, in Zirconium in the Nuclear Industry: Ninth International Symposium, ASTM STP 1132, Philadelphia (1991) 613.
22. J.K.Dowson, U.C.Baugh, and J.F.White, Electrochem.Tech., Vol.4 (1966) 137.
23. I.H.Dyce, Nucl.Eng., Vol.9 (1964) 253.
24. C.R.John, D.W.Koch, and T.M.Combell, Trans. ANS, Vol.9 (1966) 30.
25. H.Coriou et al., C.E.A. Report DM-114 (1961).
26. J.H.Schwab, Trans.AIME, Vol.221 (1961) 1129.
27. H.Demars, J.P.Givord, and M.Armand, Mem. Sci., Rev.Met., Vol.62 (1965) 269.
28. E.Steinberg, H.G.Weidinger, and A.-Schaa, in Zirconium in the Nuclear Industry: Sixth International Symposium, ASTM STP 824, Philadelphia (1984) 106.
29. D.Charquet, E.Steinberg, and Y.Millet, in Zirconium in the Nuclear Industry: Seventh International Symposium, ASTM STP 939, Philadelphia (1987) 431.
30. D.Charquet, J.Nucl.Mater., Vol.160 (1988) 186.
31. 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.
32. B.Cheng and R.B.Adamson, in Zirconium in the Nuclear Industry: Seventh International Symposium, ASTM STP 939, Philadelphia (1987) 387.
33. B.Wadman and H.O.Andren, in Zirconium in the Nuclear Industry: Eighth International

- Symposium, ASTM STP 1023, Philadelphia (1989) 423.
34. B.Wadman and H.O.Andren, in Zirconium in the Nuclear Industry: Ninth International Symposium, ASTM STP 1132, Philadelphia (1991) 461.
 35. J.J.Kai, C.H.Tsai, and W.F.Hsieh, in Effects of Radiation on Materials: 15th International Symposium, ASTM STP 1125, Philadelphia (1992) 355.
 36. W.F.Hsieh et al., NACE Annual Corrosion'94 conference paper No. 486, New Orleans, Mar. 8-14, (1993).
 37. Y.S.Lee et al. J.Nucl.Mater., Vol.205 (1993) 48.
 38. B.Cox, and J.P.Pemsler, J.Nucl.Mater., Vol.28 (1968) 73.
 39. C.Roy and R.Burgess, Oxid. Metals, Vol.2 (1970) 235.
 40. R.D.Waston, "Forming Uniform Thick Oxide Layers on Zircaloy-2 for Friction and Wear Application in High Temperature", Report AECL-2542 (1966).
 41. J.E.Draley, D.H.Bradhurst, and C.J.van Drunen, "Stress in Growing Oxide Films", USAEC Report ANL-6868 (1963).
 42. C.Roy and G.David, J.Nucl.Mater., Vol.38 (1971) 344.
 43. R.A.Ploc, J.Nucl.Mater., Vol.28 (1968) 48.
 44. D.L.Douglass and J. van Landuyt, Acta Met., Vol.13 (1965) 1069.
 45. E.S.Sarsikov et al., At.Energy. (USSR), Vol.5 (1958) 550.
 46. W.G.O'Driscoll, C.Tyzack, and T.Raine, Proc. of U.N. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy, 2nd, Geneva (1958) 1450.
 47. K.Hauffe, Oxidation of Metals, Plenum Press, New York (1965) 231.
 48. P.J.Harrop and J.N.Wanklyn, J.Electrochem. Tech., Vol.3 (1964) 1133.
 49. H.A.Porte, J.G.Schnizlein, R.C.Vogel, and D. F.Fischer, U.S. At.Energy Comm. Report ANL-6046 (1959)
 50. T.Ahmed and L.H.Keys, J.Less-Common Metals, Vol.39 (1975) 99.
 51. I.I.Korovkov, D.V.Ignatov, A.I.Yevsly-nkin, and V.S.Yemelyanov, Proc. of U.N. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy, 2nd, Geneva (1958) 140.
 52. C.M.Swartz, D.A.Vaughan, and G.G.Cocks, U.S. At. Energy Comm. Report BMI-793 (1952).
 53. D.L.Douglass and H.A.Fisch, J.Electro-chem. Tech., Vol.3 (1964) 787.
 54. G.Beranger et al., J.Nucl.Mater., Vol.19 (1966) 290.
 55. F.Garzarolli et al., in Zirconium in the Nuclear Industry: Ninth International Symposium, ASTM STP 1132, Philadelphia (1991) 395.
 56. J.Godlewski, in Zirconium in the Nuclear Industry: Ninth International Symposium, ASTM STP 1132, Philadelphia (1991) 416.
 57. J.Godlewski, in Zirconium in the Nuclear Industry: Ninth International Symposium, ASTM STP 1245, Philadelphia (1994) 663.
 58. B.G.Perfenov, V.V.Gersinov, and G.I.Venedictova, "Corrosion of Zirconium and Alloys", Atomizdat, Moskva (1959).
 59. P.Lacombe, G.Beranger, P.Boisot, and J.C. Nongue, Werkstoffe Korrosion, Vol.21 (1970)

- 1010.
60. B.Cox, Progr. Nucl. Energy, Vol.4 (1961) 166.
61. .H.Bradhurst and P.M.Heuer, J.Nu-cl.Mater., Vol.37 (1970) 35.
62. .Tolksdorf, Corrosion Sci., Vol.14 (1974) 565.
63. .H.Keys, G.Beranger, and P.Lacombe, J.Less-Common Metals, Vol.14 (1968)181.
64. .K.Dawson, G.Long, W.E.Snedden, and J.F. White, J.Nucl.Mater., Vol.25 (1968) 178.
65. C.Akutsu and S.Nomura, J.Electroche-m.Tech., Vol.4(3/4) (1966) 93.
66. A.E.Bib and J.R.Fascia, Trans.AIME, Vol.209 (1964) 415.
67. M.Armand, H.Demars, J.P.Givord and G.Trolier, J.Electrochem.Tech., Vol.4(3/4) (1966) 104.
68. B.Cox, J.Nucl.Mater., Vol.27 (1968) 1.
69. B.Cox, J.Nucl.Mater., Vol.29 (1968) 50.
70. B.Cox, J.Nucl.Mater., Vol.148 (1987) 332.
71. S.Kass, Corrosion, Vol.25, No.1 (1969) 30.
72. H.Coriou et al., J.Nucl.Mater., Vol.7, No.3 (1962) 320.
73. M.Noel, P.Beslu, and J.Thomazet, " E-xternal Cladding Corrosion in Water Power Reactors", IAEA (1986) 70.
74. R.A.Perkins and R.A.Busch, in Zirconium in the Nuclear Industry: Ninth International Symposium, ASTMSTP 1132, Philadelphia (1991) 595.
75. N.Ramasubramanian, N.Precoanin, and V.C. Ling, in Zirconium in the Nuclear Industry: Eighth International Symposium, ASTM STP 1023, Philadelphia (1989) 187.
76. A.M.Andrako, KAPL-M-6102, Knolls Atomic Power Laboratory, Schenectaday, N.Y., Sept. (1963).
77. D.R.Tice, G.Huddart, and I.L.Bramwell, Materials for Nuclear Reactor Core Application, BNES, London (1987) 57.
78. A.M.Andrako and H.A.Fisch, KAPL-2000-19, Knolls Atomic Power Laboratory, Schenectady, London, New York, Sept. (1962) III.6.
79. E.Hillner and J.H.Chirigos, J.N. WAPD-TM-307, Westinghouse Electric Corp., Bettis Atomic Laboratory, Pittsburg, Pa., Aug. (1962).
80. F.Garzarolli et al., " Fundamental Aspects of Corrosion on Zirconium Base Alloys in Water Reactor Environments", IAEA, (1990) 65.
81. J.C.Greenbank and S.Harper, Electro-hem. Tech., Vol.4, No.3-4 (1966) 142.