

鋯合金腐蝕行爲的研究(1940-1995)

Part III. 結瘤腐蝕

謝文斐*, 開執中*, 蔡春鴻*

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

Part III. Nodular 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結瘤腐蝕現象的討論。內容主要包含四部份：結瘤腐蝕現象與行爲、影響結瘤腐蝕抗性的因素、結瘤腐蝕的各種機制、最後並討論輻射傷害對於腐蝕行爲的影響。

關鍵詞：結瘤腐蝕、機制、輻射傷害

ABSTRACT

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

Key words: nodular corrosion, mechanisms, radiation damage.

前言

結瘤腐蝕現象最早是在沸水式反應器中被發現，但在 1975 年以前，相關的研究並不多見。結瘤腐蝕的研究在 1980 年代之後，由於提高反應器爐心水溫及高燃耗燃料的種種概念的提出，這些主張除了延長鋯合金在反應器爐心中的時間外，反應器爐心水溫的提高、對於原先設計

足以承受三年腐蝕反應的鋯合金，是否成為營運的限制，便成為一個重要的問題。於是在 1980 年代後，結瘤腐蝕的研究成為鋯合金研究的顯學之一，這股風潮直到 1990 年代才有稍見消退的跡象。在 90 年代後將均勻腐蝕與結瘤腐蝕共同討論，逐漸成為鋯合金腐蝕研究的特色之一。此外在 80 年代中期所強調的析出物電子傳導機制

*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.

也漸漸被溶質分佈機制所挑戰，這場機制之爭至今仍未見最後的結論。在過去十多年的研究，鎔合金結瘤腐蝕的研究已經逐步地擴展，由早期單純地討論熱機械處理對腐蝕抗性的影響，擴展到基地中的溶質元素對結瘤腐蝕抗性的影響，更進一步地探討氧化膜中析出物的型態變化。今後的腐蝕研究將會朝向更細微的部份進行，以期解開那些未知的謎。

一、結瘤腐蝕的現象與行爲

結瘤腐蝕是指在原本均勻腐蝕的氧化膜上，在局部區域逐漸生成一些瘤狀物，這些白色的瘤狀物會由小而大逐漸地擴張，最後可能會蓋滿整個鎔合金表面。結瘤腐蝕相對於均勻腐蝕，它是一種局部的加速腐蝕。後來的經驗發現在高氧含量水溶液環境中，結瘤腐蝕的情況較易發生，因此在高氧含量的沸水式反應器中所使用的鎔二合金，就是最容易受到結瘤腐蝕侵害的鎔合金，至於壓水式反應器中，除非是爐心水中氧含量過高，否則結瘤腐蝕現象通常是比較少見的^[1]。

結瘤腐蝕與均勻腐蝕的一個明顯的特點在於：在爐外測試中即使所採取的溫度、壓力皆與爐內環境相同，鎔合金表面只會有均勻腐蝕發生，並不會有瘤狀物生成。因此為模擬加速結瘤腐蝕反應，在 1975 年後，在 500 °C、1500psi 條件下，進行時間為 24 小時的水蒸汽的高溫高壓釜測試就被建議採用^[2,3]，此種情況下的腐蝕增重情況，可以參考如圖 1 所示^[4]。因為此環境下產生的白色瘤狀物與爐內所見者相近，然而爐外模擬測試的結果與實際爐內鎔合金結瘤腐蝕抗性是否存在一致性，以及整個腐蝕行爲的物理化學特性關係，則是個一直受到注意的事^[1]。

一般說來鎔—錫合金結瘤腐蝕抗性的強弱，即使是同一批鎔合金材料，也會因各反應器

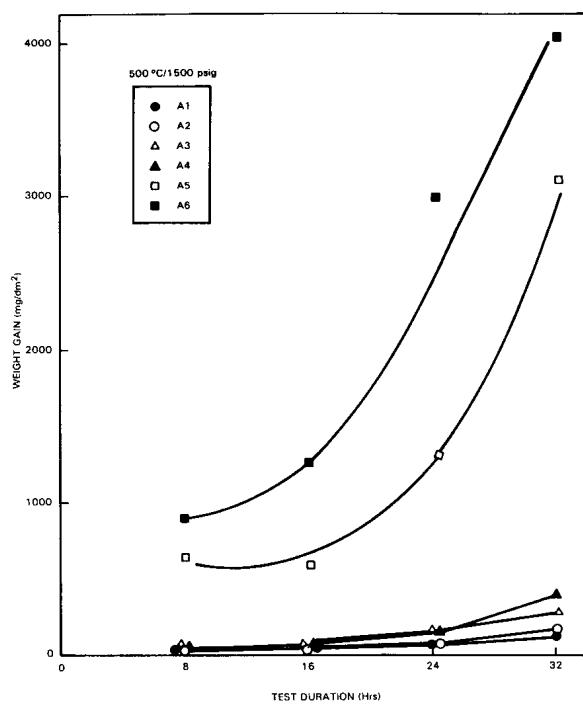


圖 1 典型的鎔合金結瘤腐蝕增重結果(以 500 °C，1500psi 為例)^[4]

Fig. 1 Weight gains of Zircaloy-2 samples as function of test during in 500 °C, 1500psi steam^[4].

中的一些差異而有重大的差別，這些因素主要有下列各項：

(1)加凡尼效應(galvanic effect)

這是由實際爐心的檢測發現到：如果鎔合金與附近的不銹鋼、或英高鎳(Inconel)合金、或其他鎳基合金有接觸的話，則鎔合金較易出現結瘤腐蝕；所以加凡尼效應被認為與結瘤腐蝕有關。此外爐心中格架(grids)所接觸附近地帶，也常是沸水式反應器中易於出現瘤狀物的區域之一^[5]，也是此種效應的證據之一。

(2)雜質作用

某些水中的雜質如銅離子等，被發現與結瘤腐蝕的瘤狀物的生成有重大關係，此外如鈣(calcium)、鎂、矽等元素在冷卻水中的含量，也具有類似的作用^[6]。

(3)輻射水化學效應

由於爐外測試並無法在相同條件產生結瘤腐蝕，因此輻射水化學對鋯合金結瘤腐蝕的效應絕對無法排除。

(4)局部功率及熱通量分佈

由於燃料護套中的鈾燃料濃縮程度的不同，造成產熱率及熱通量上的差異，這些也被認為是每根鋯管間結瘤腐蝕行為差異的原因^[1]。

爐外模擬測試普遍接受的水蒸汽溫度是 500 °C，雖然有文獻主張 520 °C 的水蒸汽進行實驗的鑑別力會更高^[4,7-9]。除此之外鋯合金對於水蒸汽中腐蝕的型態，也是一些文獻所注意。目前通常接受的爐外結瘤腐蝕生成的溫度下限值約在 430 °C 附近^[10,11]，當水蒸汽的溫度在此之下，氧化膜傾向於均勻腐蝕；在此溫度之上則氧化易於在表面形成瘤狀的氧化物；而在此臨界溫度附近的氧化膜，則是結瘤及均勻兩種腐蝕型態的混合。此臨界溫度的高低，與鋯合金的許多因素有關，也和各實驗系統間的差異有關，故一般結瘤腐蝕測試水蒸汽溫度都設定在 450 °C 以上。

二、熱機械處理及溶質的作用

在最初發現鋯合金結瘤腐蝕現象的同時，就發現一個特別的現象：在一些焊接的區域，鋯合金似乎對於結瘤腐蝕有免疫的特性^[1,2]。這個現象導致一個觀念：利用淬冷法自原先的 β 相急速冷卻，應該可以增強鋯合金的結瘤腐蝕抗性。由此開始，熱機械處理就成為討論結瘤腐蝕抗性的重要範圍。

許多的研究^[3,12-17]指出：急速淬冷對於結瘤腐蝕抗性之增強有極大的助益，也有文獻^[12,17]進一步指出：淬冷過程中的冷卻速率必須高於某個速率，才能保持其結瘤腐蝕抗性。一般鋯管的製作程序是：在淬冷熱處理之後，仍要經過一連串的加工及熱處理，而且這些退火熱處理通常是在 α 相區域中進行。這些熱處理程序都會抵減 β

相淬冷這項熱處理，對於結瘤腐蝕抗性所產生的好處。對於連續性的熱機械處理的總和反應是在退火係數(annealing parameter)被接受後，才有較一致性的定量的性討論^[10,18-23]。退火係數有其實際工程上的價值，但是它對於結瘤腐蝕機制方面，則無法有較深入的探討。

2.1 熱機械處理與析出物之關係

鋯合金的相變化溫度是建立鋯合金熱機械處理的重要基礎。早期的研究^[24-26]指出：對鋯二及鋯四兩種合金而言，980 °C 以上鋯合金是體心立方堆積結構(body center structure)的 β 相存在，至於溶質元素則是都完全溶解在 β 相中。當溫度在 980 到 808 °C 之間，鋯合金是以 α 相和 β 相共存；而當溫度是在 808 °C 以下，則鋯合金會以 α 相六方最密堆積結構出現，而溶質元素會以析出物的型式存在；鋯一錫合金中所含的溶質元素以錫、鐵、鉻、鎳為主，但是錫在鋯合金中是以固溶態(solid solution)和鋯互溶，所以除非在某些特殊的情況下，下面所討論的溶質元素以鐵、鉻、鎳等為主。

將鋯合金進行由 β 相淬冷的熱處理，因為冷卻速度的差別，淬冷後的結構會出現一些差異；當淬冷速度夠快時，由於急速地由高溫急冷到低溫，整個相變化來不及以擴散方式完成，因此鋯合金必須進行無擴散式(diffusionless)的相轉換，與鐵一碳系統中的麻鐵散轉換(martensitic transformation)相似^[26]，鋯合金會在原先的 β 相的晶粒內形成許多微氏 α 相板狀結構(widmanstatten structure)^[27-29]，而且當冷卻速率越高時，其板狀結構會越細^[30]。在淬冷作用中同時會有極細微的析出物以鏈狀排列地在晶界上析出^[17,31]，這是因為鋯合金中 α 相與 β 相間對於溶質元素，如鐵、鉻、鎳等元素的溶解度的差異所致。一般相信此時由於溶質元素由於並未完成其擴

散程序，因此鎔合金基地中的溶質元素是處於過飽和狀態，亦即是說經過 β 淬冷後基地中的溶質元素含量遠高於平衡相低溫穩定態所應有的含量。換一個角度來說此時溶質元素在基地中的分佈，相較於溶質元素以析出物的型態(因為析出物算是溶質元素的局部聚集)出現者，此種溶質元素的分佈應是比較均勻的^[32]。淬冷後析出物的分佈及大小排列與溶質元素分佈的狀態，成為一些結瘤腐蝕機制觀點爭執的所在。淬冷後的 α 相熱處理將使得溶質元素有足夠的時間進行擴散，進而形成析出物，因此原先基地中過飽合的溶質元素將逐漸消耗掉，但是對於某些鎔合金(如鎔二合金)而言，高 α 相溫度的退火熱處理可能對結瘤腐蝕抗性產生不同的影響^[32]，因為此時某些原先已經存在的析出物可能再重新溶解，如此又會造成基地中溶質含量又再度升高的情形。由於這些結果導致溶質機制觀點的思考，此將在討論鎔合金結瘤腐蝕機制中做更詳細的說明。

2.2 析出物的結構成份與溶質的分佈

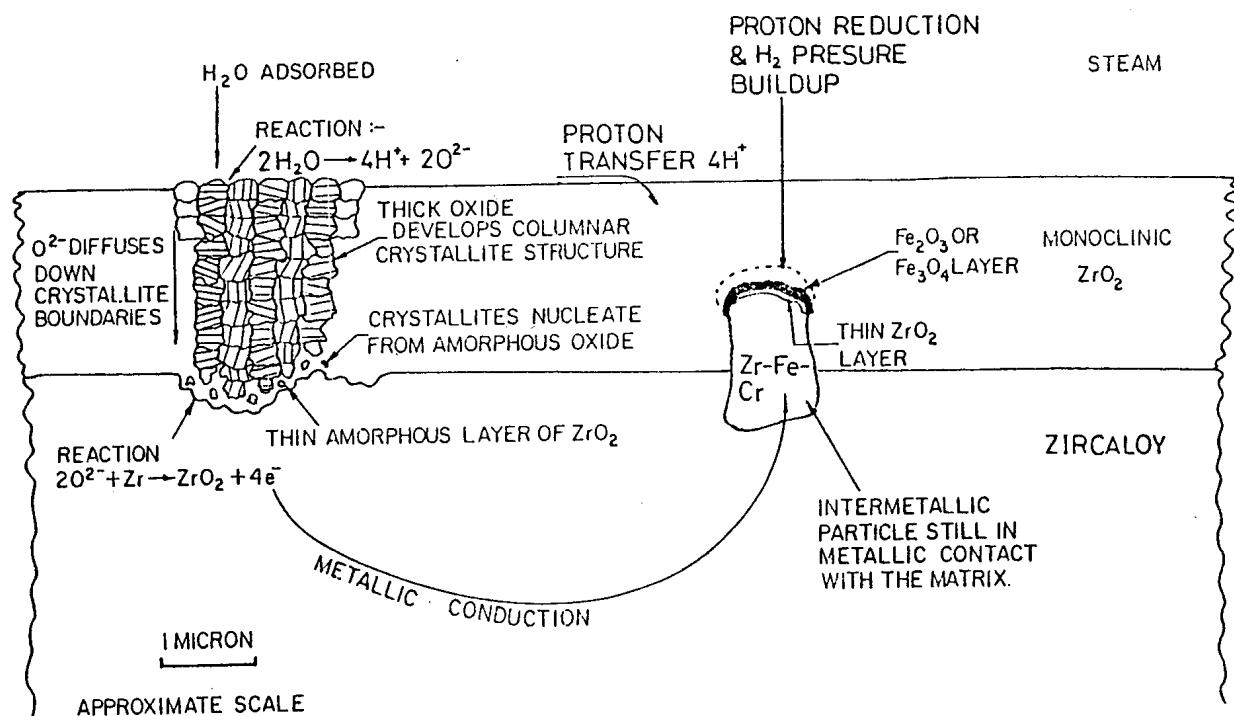
在溶質機制興起前，電子傳導機制是解釋結瘤腐蝕抗性差異的主流，這其中析出物則被視為是電子傳導的主要通路，因此許多研究^[31,33-43]針對鎔合金析出物的結構型態及成份也都進行探討。早在 1960 年代就有探討鎔合金析出物的成份研究被發表^[44]，但使用電子顯微鏡技術於析出物的分析、鑑定、及判別，則遲到 1970 年代才開始^[45]。經過許多研究^[46-52]的互相驗証及分析發現鎔四合金中，以 $Zr(Fe,Cr)_2$ 型析出物為主，其結構是面心立方堆積(face center cubic structure)或六方最密堆積(hexagonal structure)，甚或有文獻^[51,52]指出： $Zr(Fe,Cr)_2$ 析出物的面心立方堆積是高溫穩定相，但其轉換到低溫穩定相的六方最密堆積結構時，因為其間轉換的速率太

慢，所以會有兩種結構在同一析出物出現的情形發生^[47]，這是造成各文獻結果差異的原因。鎔二合金中除了含鐵鉻的 $Zr(Fe,Cr)_2$ 型析出物外，尚有含鎳的析出物，這是體心長方堆積(body center tetragonal structure)的 $Zr_2(Fe,Ni)$ 。偶而在某些特殊環境下，鎔合金中也會出現比較奇特的析出物，如經淬冷熱處理後在晶界上會形成的小析出物就被鑑定為 $Zr_4(Fe,Cr)$ ^[53]、或是在輻射傷害後有含錫析出物在基地中析出^[40]，但通常鎔合金中主要的析出物仍是 $Zr(Fe,Cr)_2$ 及 $Zr_2(Fe,Ni)$ 兩種。析出物中的溶質比例如 Fe/Cr 的比值、Ni/Fe 的比值，也是許多研究析出物的文獻^[39-44,49,50,54]的重點之一，但是其間的數據，由於各種不同的熱處理及鎔合金原始狀態的不同，鐵/鉻的值等尚未有一致的定論，這對於用間接方法探討基地中溶質分佈的方法，是比較麻煩的地方，目前多利用大量的統計數據來克服^[39-44]。

由於析出物的成長粗化及消失過程，都是由於溶質元素的擴散作用，因此討論溶質鐵、鉻、鎳等元素在鎔合金中擴散的速率大小，就與何種型式的析出物會先行析出及粗化有關。有研究^[18,49]指出：鎔基地的溶質元素中擴散速率較快的是鎳及鐵二種元素，最慢的是鉻，所以當鎔二合金自 β 相淬冷熱處理後，再經短時間 α 相退火熱處理， $Zr_2(Fe,Ni)$ 析出物的顆粒總是較大，因為它會先行析出的；而且如果施以當在高 α 相退火處理(如 760 °C)時， $Zr_2(Fe,Ni)$ 析出物卻會先行溶解，造成基地中溶質元素含量的改變^[33]。鎔基地中鐵和鉻的擴散速率不同，除了造成不同種類析出物析出的早晚外，也會在某些輻射傷害條件後，造成析出物成份及結構的變化，此部份將在輻射傷害的部份再加以詳細的說明。

三、結瘤腐蝕的機制

早在 1970 年代結瘤腐蝕被發現之初，對於

圖 2 Ramasubramanian 對於結瘤腐蝕現象的解釋^[56]Fig.2 Schematic of model of Ramasubramanian^[56] for nodular-oxidation in Zircaloys.

這種局部加速的腐蝕現象到底如何產生，就已經有些概念性的判斷^[2]，這些思考主要討論的是應力的角色與機械力破裂的可能性，但是這無法解釋何以淬冷此種熱處理方式可以大幅地提高結瘤腐蝕抗性，所以這只能說是：由均勻腐蝕行爲上轉換到結瘤腐蝕思考上的一次不成功接觸。隨後在 80 年代大量的研究提出了各種假說及機制^[17,36,55,56]，這些機制可以分成兩大主流：一是電子傳導機制(electron conduction mechanism)^[17, 36, 55,56]，以及溶質分佈機制(solutes distribution mechanism)^[33,42]，此外也有少數不同於上述的假說及主張^[57,58]，這也會一併在後面提及。

電子傳導機制強調的是鋯合金整個腐蝕反應中，電子所扮演的角色。綜觀整個腐蝕反應可以分成兩部份：一個是陽極氧化部份，此是涉及到氧離子如何進入鋯合金與氧化膜的界面，而和鋯金屬形成二氧化鋯的半反應；另一個是陰極部

份，這是電子如何傳導到氧化膜上方，還原氫離子成為氫原子、及氫分子的半反應。電子傳導機制認為電子的傳導部份或是說陰極反應的差異，是影響結瘤腐蝕抗性強弱的主要因素。如果電子容易被傳導到氧化膜上端，則結瘤腐蝕抗性較佳，否則鋯合金結瘤腐蝕抗性將較差，上述的電子傳導機制原則上可以用圖 2 加以說明。基於上述的思考析出物會是電子的導體，擔任著氧化膜中電子傳導路徑的主要工作。因此析出物的排列及型態分佈，將對結瘤腐蝕抗性有決定性的力量。以 β 相淬冷熱處理為例，由於析出物呈現鏈狀(chain)排列，因此電子將很容易地被傳導出氧化膜外，所以其結瘤腐蝕抗性很好，但是如果析出物呈現的是大析出物、且又均勻散佈的型態，則由於電子無法均勻地被傳導出氧化膜外，故其氫氣的還原反應易在析出物上方進行，因此氫氣將在氧化膜中累積造成氧化膜的壓力，當氫氣累

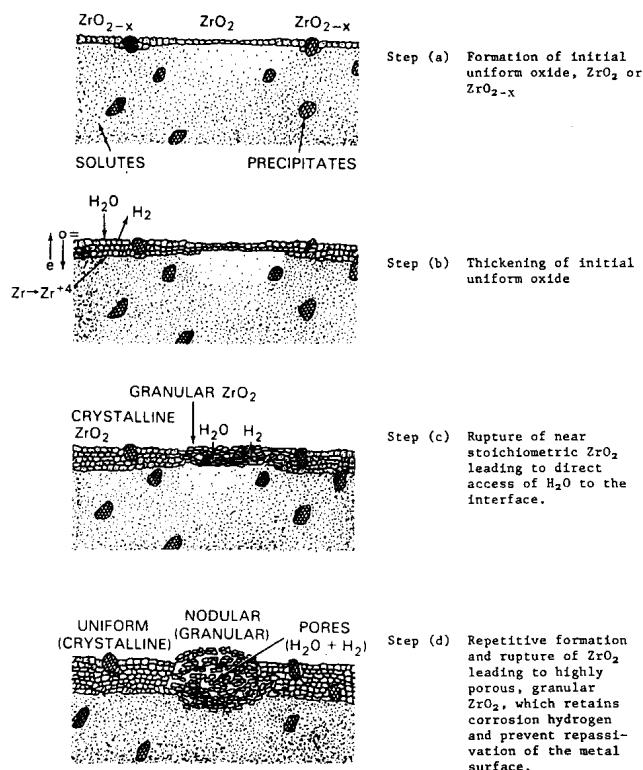


圖 3 Cheng 等所提出的溶質左右鋯合金結瘤腐蝕抗性的機制^[32]

Fig 3 Schematic of model of Cheng et al.^[32] for nodular-oxidation in Zircaloys.

積到氧化膜無法支撐時，氧化膜就會產生破裂^[36,55]，露出新鮮的鋯合金表面，因此而形成結瘤腐蝕。此種機制主張氫的還原位置和氧化膜破裂處是一致的，所以氧化膜所形成瘤狀物的位置，應在析出物的上方，這是一個可資證明上述機制是否正確的證據，但由於實際上結瘤腐蝕區域的大小，遠大於個別析出物的大小的規模，所以雖然有研究支持這種看法^[59]，但是尚待更多的實驗肯定。

溶質分佈機制強調的則是另一個觀點，這個機制的想法是來自於：對鋯二合金進行高 α 相範圍的退火熱處理，導致 $Zr_2(Fe,Ni)$ 型析出物的重新解離，而實驗結果發現這卻可以改善鋯二合金的結瘤腐蝕抗性^[33]；由於依據電子傳導機制，高 α 相溫度範圍的熱處理，所形成的析出物為巨大、且均勻分散的型式，其結瘤腐蝕抗性應該甚

差。因為實驗結果在此與電子傳導機制的推測衝突，所以必須有另一種新的觀點的機制來解釋此現象。Cheng 等所提出的溶質分佈機制可以用圖 3 來加以說明^[33]：鋯合金中的溶質元素如鐵、鉻、鎳等元素，由於其所具有的化學氧化價數(valence)和鋯元素不同，如鐵有亞鐵離子(Fe^{+2})與鐵離子(Fe^{+3})，形成正二價、或正三價離子，和四價的鋯離子不同，因此當溶質溶入基地鋯中時，如果氧化反應發生，此區域域生成的氧化膜將不是正整數比例的，即生成 ZrO_{2-x} ，這相較於"純鋯"區域所形成的 ZrO_2 而言， ZrO_{2-x} 區域將會具有更多的空缺存在。因此氧離子將比較容易由此進入鋯基地，所以此處的氧化速率將比較快，因而氧化膜的厚度將較"純鋯"區域為厚，如此一來當氧化膜厚度差異累積到一定厚度時，應力的產生使得氧化膜破裂，因此露出新鮮的金屬表面與水接觸，將更加速氧化的進行，當重複地造成氧化膜的形成、及破裂，會導致了多孔性及粒狀的 ZrO_2 ，其中包含了腐蝕反應所生成的氫氣，因而阻止了金屬表面的鈍化可能，如此即是結瘤腐蝕的過程。

溶質機制得到許多實驗^[41-44,60,61]的支持，之後 Taylor 等^[62-64]提出一個氧化膜的半導體機制，這個機制也提供某些現象的合理解釋，此機制的主張可以用圖 4 來加以說明之^[64]。這個半導體機制所強調的中心思考在於：氫氣在結瘤腐蝕中所扮演的角色。雖然不管是電子傳導機制或溶質分佈機制，氫都扮演著一定的角色。但是半導體機制則集中全力在探討：氫在那裡被還原？如果氫是在氧化膜上端被還原，那就只是單純的均勻腐蝕問題而無結瘤腐蝕的問題，如果氫在金屬與氧化膜界面生成 $ZrO(OH)_2$ ，則會引起瘤狀物的成核效應。此種看法主要是因為有研究^[65]指出氫分子在氧化膜中的運動的速率很快，因此很容易穿透氧化膜及金屬，而在鋯合金的後過渡期中

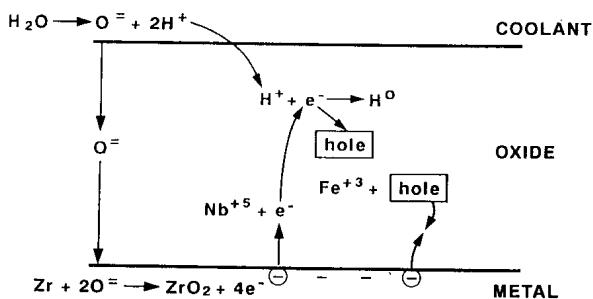


圖 4 Taylor 等所提出的關於鎔合金結瘤腐蝕的半導體機制^[64]

Fig.4 Schematic of model of Taylor et al.^[64] for nodular-oxidation in Zircaloys.

形成氫化物析出。因此半導體機制主張：電子是否容易被傳出氧化膜外，是決定鎔合金結瘤腐蝕抗性最重要的因素，當有溶質存在於鎔基地中時，例如鐵可以形成 Fe^{+2} 或 Fe^{+3} 等二價或三價離子，鈮則可以形成正五價的 Nb^{+5} 級子；當鎔形成二氧化鎔時其價數為正四價，和上述溶質元素有差異，因此當一個正五價的元素在鎔原子中存在時，如果氧化反應產生，將使新生成的氧化膜中多出一個電子；而如果溶質元素為正二價時，將使氧化膜形成兩個電洞，但是"純鎔"區域則因為無法形成多餘的電子或電洞，所以其傳導性最差。當質子由於電位被吸引而進行擴散行為時，如果氧化膜中富含其它溶質元素，那麼它的電子的傳導性就會較好，所以質子將不易在氧化膜中被還原；但如果氧化膜中是"純鎔"的話，則由於其傳導性較差，還原反應將傾向在金屬與氧化膜界面處進行，因而造成結瘤腐蝕行為。從另一個部份來闡述半導體機制可以發現：當基地中的非四價溶質元素太多，此時電子的傳導將不成爲問題，整個氧化反應的瓶頸反應將落在陽極反應的氧離子擴散程序上，如此一來又將不利於均勻腐蝕抗性，因此可以了解到結瘤腐蝕抗性和均勻腐蝕抗性所呈現的相互競爭性。半導體機制除了價數的看法外，還有關於溶質元素的離子半徑的規範，這是指：當不同價數的溶質元素所形成的離

子半徑，如果比鎔離子小太多的話，則其形成的氧化膜也不會具有防護性；在鎔合金中的鐵、鎳等溶質元素則會因離子半徑的大小與鎔離子相近，所以具有防護效果^[66]。

綜合上述的觀點，無疑對結瘤腐蝕的抗性及未來合金的發展，可以有一種新的看法，低價數的鐵、鎳及銅，和高價數的鈮、鉬等元素的加入，都有助於結瘤腐蝕抗性的增強。因為只要依據價數及離子半徑大小的規範，即可判定這些元素對抗結瘤腐蝕的價值，無怪乎此種機制地受到注目。

上面所談的是結瘤腐蝕的機制主要的兩派觀點，此外也有許多研究者提出其看法，這其中大部份是補充上述機制不足之處，如 Kuwae 等^[17]認為氫被還原成氫分子而且擴散到金屬和氧化物界面附近的晶界三分點上，導致壓力累積上升，直到氧化膜破裂，釋放出氫氣體、及接露出新鮮的金屬表面於水中，又如 Rudling^[67]認爲質子被還原成氫原子後可以自由活動，甚或於進入金屬內，由於鎔合金對氫的溶解度和溫度有關，所以當形成析出物後將使氧化膜受傷。其間主要的方式有兩種，首先氫化物形成後，其體積膨脹這會導致金屬側的形變，如此將減小界面附近的應力，導致在氧化物金屬界面生成的體心長方堆積的二氧化鎔、而相變化造成體積的膨脹，以致生成裂縫。第二種可能是：形成氫化物時體積的膨脹就直接造成局部氧化膜的破裂。此外有極少數的假說是與上述兩大主流無關而另闢見解，如來自中國大陸的 Zhou^[57]則認爲金屬晶粒內的應力場(恰好在氧化膜下方)隨金屬的晶粒方向會生成某種特殊的差排樣式(dislocation pattern)，而同晶格方向的晶粒將具有數量較大的差排，而這些差排就可視為使得氧離子得以擴散入金屬基地中的捷徑，因此導致局部的腐蝕速率加快，造成結瘤腐蝕生成。

或許今天回顧一下兩大主流觀點(電子傳導及溶質分佈)的主要看法的分歧點，可以大略分成下面幾點：

- 1.瘤核形成在析出物上(電子模式)或析出物間(溶質模式)
- 2.二次相析出物的角色，是當成電子傳導的捷徑(電子傳導模式)同時也是質子被還原的位置？還是說扮演著使基地中溶質耗盡的吸收源、而不利結瘤抗性之增強(溶質模代)？
- 3.溶質元素是形成二次相粒子而控制結瘤腐蝕反應中電子傳導的角色，還是說是形成電子或電洞當成氧化膜中電子傳導的主控者(溶質模式)？

對上述各派說法做個持平的看法，則半導體機制，可以說抓住了溶質分佈機制的精義，但另一方面又考量了電子傳導機制所未加仔細討論的地方，此機制可說是兼具兩家之長，而且半導體機制又暗示：均勻腐蝕行爲與結瘤腐蝕，其差異只在於氧化膜的傳導性及溶質元素離子半徑的大小，所造成氫在那裡還原，所以鎔合金的結瘤腐蝕抗性好，其均勻腐蝕抗性容易就較差，如果其均勻腐蝕抗性較好，其結瘤腐蝕抗性就會較差的一般觀察結果，可以由此機制得到解釋。

四、輻射效應對微結構的影響

輻射傷害對鎔合金來說，是一個不可避免的問題。因此在 1960 年代，就有討論輻射傷害效應的問題，但是深入探討輻射傷害對於鎔合金微結構的作用、及與腐蝕抗性之關係，則在 1980 年代後才有的現象。

綜合許多研究所得^[1]，諸多鎔合金輻射傷害研究的輻射傷害源至少有三種：電子、離子和中子。其中電子的輻射傷害作用，由於每次電子撞擊所能轉移的能量有限，導致產生的 Frankel-pair 只有一對，因此電子輻射傷害的研究，通常只能

在高能電子顯微鏡中利用高能電子進行現場立即(in-situ)的觀察，其結果與一般中子結果比較，其相似性較低。而離子則具有高傷害率，無活化的優點，雖也有傷害區域小(通常只在數十微米以內)及溫度遷移效應等缺點。至於中子的資料由於具有真實性故為輻射傷害研究的主流，但是活化等處理上的問題，則是一般實驗室所不易解決的問題。

4.1 中子輻射傷害

鎔合金在中子照射後的機械性質方面的改變，對於加拿大 CANDU 型電廠中壓力管(pressure tube)的影響，一直未被忽視。但是受中子照射後鎔合金內部微結構的變化情形，隨著結瘤腐蝕行爲中所討論的析出物大小及分佈型態，而引起關切。經高中子劑量的輻射傷害後，鎔合金微結構的變化情形在 1985 年後引發了研究的風潮。綜合諸多文獻^[53,68-72]的結果，大致上中子輻射對於鎔合金的效應主要有下列幾項：

1. 輻射導致析出物的變化

在中子輻射傷害下，小析出物會重新溶解，造成溶質元素重新進入基地中；如同鎔合金經 β 或 $\alpha + \beta$ 相淬火熱處理後，晶粒內及晶界上的析出物都有溶解的現象^[72]，而且若將被中子照射過後的鎔管，經適當的退火熱處理程序後，則在大析出物旁會重新析出一些小的含鐵析出物，此外大析出物也有成長的情形^[73]。上述種種現象皆是由輻射誘導溶解(radiation induced dissolution)所致，當高溫時溶質的再分佈，會使析出物在基地及晶界上重新析出，同時也可能使含錫的析出物析出。

2. 輻射導致退火作用

在中子輻射傷害下，鎔合金會進行退火反應，小晶粒會消失，同時晶粒內的差排密度會下降。

3. 輻射導致析出物非晶質化

在中子輻射傷害下，當照射溫度越低，照射劑量越高時，則鋯合金中的析出物越容易有非晶質化(amorphous transformation)的趨勢^[69,74]。以鋯二合金中所含的 $Zr_2(Fe,Cr)$ 及 $Zr(Fe,Cr)_2$ 兩種析出物比較， $Zr(Fe,Cr)_2$ 型析出物比較容易在析出物的外緣形成一圈非晶質層，而且常可以發現此圈非晶質層中有鐵匱乏(iron depletion)的情形發生；當照射劑量越高，則析出物或會有完全轉換成非晶質化之情形。目前對於鐵匱乏區與非晶質區同時存在的解釋是：因為各種溶質在鋯合金中的擴散速率不一，當溶質元素因濺射(sputtering)作用而離開析出物表面時，憑藉著中子所產生的大量空缺之助進行擴散，此時因為溶質鐵的擴散速率相對高於鉻，故導致非晶質區鐵質含量的下降，而亂度及化學成份的變化，則是造成析出物外圍有非晶質層形成的原因^[74]。此種非晶質層在鋯合金經α相退火後，則析出物型態自然會恢復成晶體狀。

4. 輻射影響差排及差排環

在某些長期暴露於中子輻射的鋯合金材料，有時會產生因輻射作用而造成的不等向性形變(anisotropic deformation)。這種現象被稱為輻射成長(radiation growth)，這種現象一般認為與鋯合金材料中的差排結構及差排環的變化有關^[75,76]。中子輻射傷害所產生大量的空缺及間隙原子，由於間隙原子的擴散速率比之空缺而言是極快的，因此空缺差排環是輻射傷害下常見的產物，一般認為 C-component 差排及差排環的存在及其數量，與輻射成長程度的嚴重性有密切的關係^[77]。此外輻射照射與差排、或差排環的研究在考量輻射加速潛變(radiation enhanced creep)作用，也具有相當的重要性，所以對於需要承受極長時間照射的反應器組件如壓力管等，有許多相關的研究在進行。這些研究甚至開始使用高分辨

電子顯微鏡^[78]來進行如差排及差排環等細微結構的分析工作。

4.2 電子與離子輻射

電子與離子對鋯合金微結構的作用，在 1985 年前並未受到廣泛的注意，然而其後由於中子輻射的活性問題，利用電子及離子輻射傷害作為輻射傷害源，以模擬中子輻射傷害情況就不失為一個變通的方法，所以電子與離子輻射傷害就被某些研究輻射傷害者^[39-44,60,79-81]所採用。

利用質子撞擊鋯合金，以了解離子輻射傷害對鋯合金微結構的改變，這方面的研究有許多與中子輻射傷害類似的地方。如質子輻射在與一般反應器相同溫度範圍下照射，導致的輻射退火效應，及小析出物的溶解及大析出物的粗化^[39-44]，或是質子輻射導致鋯合金結瘤腐蝕抗性的增強等現象^[42,61]，都可以在中子輻射方面觀察到相似的結果^[73]，尤其是輻射導致鋯合金的結瘤腐蝕抗性增強，是因為溶質分佈改變所致，後來被一些中子測試結果所肯定，更可說是模擬測試方法的一大成功。

但是析出物在中子照射下的非晶質化現象，對於離子及電子輻射，在照射溫度相當時卻無法發現有相同的現象發生。因此對這個由晶體到非晶質化的轉變，有一些研究集中探討其間的問題^[74]，並有下列的看法：

(1) 臨界溫度

對於某種特殊析出物的非晶質化難易程度，可以用臨界溫度的高低來表示，臨界溫度(T_c)的定義是：某一個特殊的溫度值，在此溫度之上任何實際上可達成的輻射照射量，都無法使這個析出物轉變成非晶質化。對於中子而言， T_c 的值大約是 $0.3T_m$ (T_m 是物質熔點的絕對溫度值)。至於鋯合金中所含的 $Zr(Fe,Cr)_2$ 或 $Zr_2(Fe,Ni)$ 兩種析出物而言，其非晶質化難易的程度會因輻

射種類不同而有不同。對電子輻射而言， $Zr_2(Fe,Ni)$ 較易進行非晶質轉換^[82]。而離子輻射較電子輻射不會造成析出物非晶質化。若降低照射溫度後，若在極低溫度下，則 $Zr_2(Fe,Ni)$ 將比 $Zr(Fe,Cr)_2$ 型析出物更易於非晶質化^[83,84]，但是在稍高溫度的情況下，則情形可能正好相反。以三種輻射傷害作比較，其中以電子輻射的 T_c 值最低，離子次之，中子最高。以析出物的種類來分：在中子輻射傷害下， $Zr_2(Fe,Ni)$ 析出物的 T_c 則明顯低於 $Zr(Fe,Cr)_2$ 。

(2)溶質元素

除了析出物非晶質化的情形，溶質的份佈情形及變化也是許多研究的焦點所在^[39-44]。其中有文獻^[74]指出：離子輻射傷害所導致的非晶質化轉換反應，並未同時伴隨著 Fe/Cr 比值的改變。而且離子輻射傷害所產生的非晶質化轉換，並非從周圍形成一圈非晶質層，而是一種整體性的轉換。

(3)非晶質化轉換的機制

結晶與非晶質化轉換反應，其實可以視成一種介穩定態(metastable state)。基本上這是輻射傷害與熱回復(thermal recovery)作用間的結果。討論其成因，以自由能(Gibb free energy)的觀點^[85]來看，造成非晶質化條件為： $G_c \geq G_a$ ，其中 G_c 是被輻射照射的晶體相，相對於未照射材料所增加的自由能；而 G_a 則是非晶質與結晶相間自由能的差異。至於輻射傷害所導致的自由能增加，通常是有兩種：一是由於點缺陷(point defects)濃度的增加。二是來自於化學失序狀態(chemical disordering)所導致的自由能變化。以電子輻射而言，由於通常在高能電子顯微鏡下進行，試片的表面效應，使得移動較快的間隙原子易擴散到表面，而留下過飽和的空缺濃度，此種情形在特別容易在低溫下發生。而另一方面，由於鋯及各溶質元素鐵、鉻、鎳間原子半徑差異很大，所以在

輻射傷害中，不易有回復產生。因此對電子輻射而言，兩種作用可謂兼具。而對中子輻射而言，由於中子輻射下的空缺濃度不高，而且同時與非晶質圈同在的鐵質匱乏現象，這明顯地是化學上的失序作用部份所造成的影響力較大。對離子輻射而言，目前難有定論，雖然較傾向於空缺濃度的影響^[74]。

參考文獻

1. B.Cox et al., "Corrosion of zirconium alloys in nuclear power plants", IAEA, IAEA-TECDOC-684, Vienna, (1993).
2. A.B.Johnson Jr., in Application-Related Phenomena for Zirconium and Its Alloys, ASTM STP 458, Philadelphia, (1969) 271.
3. A.W.Urquhart, D.A.Vermilyea, and W.A.Rocco, J.Electrochem.Soc., Vol.125, No.2 (1978) 199.
4. B.Cheng et al., in Zirconium in the Nuclear Industry: Seventh International Symposium, ASTM STP 939, Philadelphia (1987) 257.
5. R.B.Adamson, B.Cheng, H.A.Levin, and R.P. Tucker, "Zircaloy Corrosion in GE Plants", Zircaloy Corrosion (Proc. EPRI Workshop, Charlotte, NC), EPRI, Palo Alto (1986).
6. A.Garlick, R.Sumerling, and G.L.Shires, J.Br. Nucl.Engergy Soc., Vol.16 (1977) 77.
7. P.Rudling et al., in Zirconium in the Nuclear Industry: Tenth International Symposium, ASTM STP 1245, Philadelphia (1994) 599.
8. K.Ogata et al., in Zirconium in the Nuclear Industry: Eighth International Symposium, ASTM STP 1023, Philadelphia (1989) 291.
9. P.Rudling and A.J.Machiels, in Zirconium in the Nuclear Industry: Eighth International Symposium, ASTM STP 1023, Philadelphia

- (1989) 315.
- 10. R.A.Graham and C.M.Eucken, in Zirconium in the Nuclear Industry: Ninth International Symposium, ASTM STP 1132, Philadelphia (1991) 279.
 - 11. P.Rudling et al., in Zirconium in the Nuclear Industry: Eighth International Symposium, ASTM STP 1023, Philadelphia (1989) 213.
 - 12. F.Garzarolli et al., in Zirconium in the Nuclear Industry: Seventh International Symposium, ASTM STP 939, Philadelphia (1987) 417.
 - 13. L.Lunde and K.Videm, in Zirconium in the Nuclear Industry: Forth International Symposium, ASTM STP 681, Philadelphia (1979) 40.
 - 14. F.W.Trowse, R.Sumerling, and A.Garlick, in Zirconium in the Nuclear Industry: Third International Symposium, ASTM STP 633, Philadelphia (1977) 226.
 - 15. N.V.Bangaru, J.Nucl.Mater., Vol.131 (1985) 280.
 - 16. R.Kuwae et al., J.Nucl.Mater., Vol.119 (1983) 229.
 - 17. N.V.Bangaru, R.A.Busch, and J.H.Schemel, in Zirconium in the Nuclear Industry: Seventh International Symposium, ASTM STP 939, Philadelphia (1987) 341.
 - 18. 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.
 - 19. G.P.Sabol et al., in Zirconium in the Nuclear Industry: Eighth International Symposium, ASTM STP 1023, Philadelphia (1989) 227.
 - 20. T.Thorvaldsson et al., in Zirconium in the Nuclear Industry: Eighth International Symposium, ASTM STP 1023, Philadelphia (1989) 128.
 - 21. J.J.Schemel, D.Charquet, and J.F.Wadier, in Zirconium in the Nuclear Industry: Eighth International Symposium, ASTM STP 1023, Philadelphia (1989) 141.
 - 22. F.Garzarolli, E.Steinber, and H.G.Weidinger, in Zirconium in the Nuclear Industry: Eighth International Symposium, ASTM STP 1023, Philadelphia (1989) 202.
 - 23. C.T.Wang, C.M.Eucken, and R.A.Graham, in Zirconium in the Nuclear Industry: Ninth International Symposium, ASTM STP 1132, Philadelphia (1991) 319.
 - 24. M.Corchia and F.Righini, J.Nucl.Mater., Vol.97 (1981) 137.
 - 25. A.Miquet, D.Charquet, and C.H.Allibert, J.Nucl.Mater., Vol.105 (1982) 132.
 - 26. Dr.Delia and R.C.Guerra, J.Nucl.Mater., Vol.144 (1987) 196.
 - 27. R.A.Holt, J.Nucl.Mater., Vol.35 (1970) 322.
 - 28. D.Charquet and E.Alheritiere, in Zirconium in the Nuclear Industry: Seventh International Symposium, ASTM STP 939, Philadelphia (1987) 284.
 - 29. 林志維, “The Study of Thermal Mechanical Treated Zircaloy-4 Alloys”, 清華大學材工所碩士論文, (1987).
 - 30. S.L.Wadekar et al., J.Nucl.Mater., Vol.151 (1988) 162.
 - 31. G.Maussner, E.Steinberg, and E.Tenckhoff, in Zirconium in the Nuclear Industry: Seventh International Symposium, ASTM STP 939, Philadelphia (1987) 307.
 - 32. B.Cheng and R.B.Adamson, in Zirconium in the

鋯合金腐蝕行爲的研究(1940 ~ 1995)

Part III. 結瘤腐蝕

- Nuclear Industry: Seventh International Symposium, ASTM STP 939, Philadelphia (1987) 387.
33. P.Rudling et al., in Zirconium in the Nuclear Industry: Seventh International Symposium, ASTM STP 939, Philadelphia (1987) 292.
34. T.Andersson and T.Thorvaldson, in Zirconium in the Nuclear Industry: Seventh International Symposium, ASTM STP 939, Philadelphia (1987) 321.
35. K.Y.Huang and C.H.Tsai, J.Nucl.Mater., Vol. 136 (1985) 16.
36. J.J.Kai, W.I.Huang, and H.Y.Chou, J.Nucl. Mater., Vol.170 (1990) 193.
37. 黃克尤, “熱處理對鋯四合金的顯微結構與腐蝕抗性之影響”, 清華大學核工所博士論文, (1985).
38. 黃武穎, “熱機械處理與輻射傷害對鋯四合金析出物的影響”, 清華大學核工所碩士論文, (1987)
39. 周惠育, “輻射對鋯四合金微結構之影響”, 清華大學核工所碩士論文, (1988).
40. 謝文斐, “質子輻射對鋯二合金顯微結構之影響”, 清華大學核工所碩士論文, (1989).
41. 蕭禎傑, “質子輻射對鋯四合金微結構及腐蝕抗性之影響”, 清華大學核工所碩士論文, (1989).
42. 杜振雄, “輻射對鋯四合金管微結構之影響及結瘤腐蝕抗性機制之研究”, 清華大學核工所碩士論文, (1991).
43. 游家傑, “質子輻射對鋯四合金微結構及均勻腐蝕抗性之影響”, 清華大學核工所碩士論文, (1993).
44. G.Ösberg, J.Nucl.Mater., Vol. 7 (1962) 103.
45. J.B.Vander Sande and A.L.Bement, J.Nucl. Mater., Vol.52 (1974) 115.
46. Esa Vitikainen and P.Nenonen, J.Nucl.Mater., Vol.78 (1978) 362.
47. R.A.Versaci and M.Ipohtorski, J.Nucl.Mater., Vol.80 (1978) 180.
48. V.Krasevec, J.Nucl.Mater., Vol.98 (1981) 235.
49. P.Chemelle et al., J.Nucl.Mater., Vol.113 (1983) 58.
50. R.A.Versaci and M.Ipohtorski, J.Nucl.Mater., Vol.116 (1983) 321.
51. X.Y.Meng and D.O.Northwood, J.Nucl.Mater., Vol.132 (1985) 80.
52. X.Y.Meng and D.O.Northwood, J.Nucl.Mater., Vol.136 (1985) 83.
53. W.J.S.Yang et al., J.Nucl.Mater., Vol.138 (1986) 185.
54. D.Arias, T.Palacious, and C.Turrillo, J.Nucl. Mater., Vol.148 (1987) 227.
55. N.Ramasubramanian, J.Nucl.Mater., Vol.119 (1983) 208.
56. N.Ramasubramanian, in Proc. of IAEA Technical Committee Meeting on Fundamental Aspects of Corrosion of Zirconium-Base Alloys in Water Reactor Environments, IAEA, Vienna, IWGFPT/34, ISSN-2766 (1990) paper 2.
57. B.X.Zhou, in Zirconium in the Nuclear Industry: Eighth International Symposium, ASTM STP 1023, Philadelphia (1989) 360.
58. D.Charquet, R.Tricot, and J.F.Wadier, in Zirconium in the Nuclear Industry: Eighth International Symposium, ASTM STP 1023, Philadelphia (1989) 374.
59. N.Ramasubramanian and T.Trottier, J.Electrochem.Soc., Vol.118 (1971) 1979.

60. 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.
61. 蕭禎傑等, Nucl.Sci.J., Vol.27, No.1, February (1990) 45.
62. D.F.Taylor, J.Nucl.Mater., Vol.184 (1991) 65.
63. D.F.Taylor, B.Cheng, and R.B.Adamson, in Proc. of IAEA Technical Committee Meeting on Fundamental Aspects of Corrosion of Zirconium-Base Alloys in Water Reactor Environments, IAEA, Vienna, IWGFPT/34, ISSN-2766 (1990) paper 1.
64. D.G.Franklin and P.M.Lang, in Zirconium in the Nuclear Industry: Ninth International Symposium, ASTM STP 1132, Philadelphia (1991) 3.
65. T.Smith, J.Nucl.Mater., Vol.18 (1966) 323.
66. J.H.Harding, J.Nucl.Mater., Vol. 202 (1993) 216.
67. P.Ruding, "Corrosion Performance of Zircaloy-2 Cladding", EPRI Report NP-6707, Palo Alto, CA (1990).
68. R.W.Gilbert, M.Griffiths, and G.J.C.Carpenter, J.Nucl.Mater., Vol.135 (1985) 265.
69. M.Griffiths, R.W.Gilbert, and G.J.C.Carpenter, J.Nucl.Mater., Vol.150 (1987) 53.
70. O.T.Woo and G.J.C.Carpenter, J.Nucl.Mater., Vol.159 (1988) 397.
71. R.A.Herring and D.O.Northwood, J.Nucl.Mater., Vol.159 (1988) 386.
72. W.J.S.Yang and R.B.Adamson, in Zirconium in the Nuclear Industry: Eighth International Symposium, ASTM STP 1023, Philadelphia (1989) 451.
73. Y.Etoh et al., in Proc. International Topical Meeting on LWR Fuel Performance, Avignon, France, April (1991) 718.
74. A.T.Motta, T.Lefebvre, and C.Lemaignan, in Zirconium in the Nuclear Industry: Ninth International Symposium, ASTM STP 1132, Philadelphia (1991) 718.
75. H.J.Willard,Jr., in Zirconium in the Nuclear Industry: Sixth International Symposium, ASTM STP 824, Philadelphia (1984) 452.
76. R.A.Holt and R.G.Fleck, in Zirconium in the Nuclear Industry: Ninth International Symposium, ASTM STP 1132, Philadelphia (1991) 218.
77. M.Griffiths, J.Nucl.Mater., Vol.170 (1990) 294.
78. M.Griffiths et al., J.Nucl.Mater., Vol.205 (1993) 273.
79. W.F.Hsieh et al., NACE Annual Corrosion'94 conference paper No. 486, New Orleans, Mar. 8-14, (1993).
80. Y.S.Lee et al. J.Nucl.Mater., Vol.205 (1993) 48.
81. T.Y.Yang, G.P.Yu, and L.J.Chen, J.Nucl.Mater., Vol.150 (1987) 67.
82. A.T.Motta and D.R.Olander, Avta Metallurgica et Materialia, Vol.38 No.11 (1990) 2175.
83. A.T.Motta and D.R.Olander, EPRI Report NP-6872, June (1990).
84. P.Pecheur et al., J.Nucl.Mater., Vol.205 (1993) 445.
85. 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.