

鋳合金碘應力腐蝕

宋游楠崑 陳仁宏

Iodine Stress Corrosion Cracking of Zircaloy

*N. K. Sungyu and J. H. Chen**

摘要

本研究探討鋳-4 合金於碘蒸汽環境下之應力腐蝕行為。以慢速固定拉伸速率試驗(CERT)於各種碘蒸汽濃度環境分別在 200, 250, 300 和 350°C 溫度進行應力腐蝕實驗, 並以延伸率變化作為應力腐蝕敏感指標(SCC Susceptibility Index)。結果顯示在 200 與 250°C 時有發生應力腐蝕現象, 此時應力腐蝕敏感指標亦產生和緩變化; 但在 300 及 350°C 時, 雖然敏感指標發生急遽變化, 卻是發生腐蝕反應為主, 且拉伸速率愈慢時, 腐蝕導致的應變量減少更加明顯。

關鍵詞: 鋳合金, 應力腐蝕, 碘蒸汽。

ABSTRACT

The iodine-induced stress corrosion cracking of Zircaloy-4 was investigated under various iodine pressure at temperatures of 200, 250, 300, and 350°C by a constant extension rate test (CERT). SCC susceptibility index was evaluated according to the change of elongation. The results showed that the SCC phenomenon occurred at temperatures of 200 and 250°C while SCC susceptibility index revealed mild reduction; However, the corrosion was dominant at 300 and 350°C and caused the obvious change of the SCC susceptibility index. The slower extension rate also enhanced the corrosion effect.

Key words: Zircaloy, stress corrosion cracking, iodine pressure.

一、前言

鋳合金具有中子吸收截面小及抗腐蝕能力強與適當強度等優點, 是一般輕水式反應爐採用之燃料護套及重要爐心材料。一般正常運轉狀況下, 鋳合金護套皆能符合功能需求, 但自 1960 年以來

常發現的燃料棒受損事故中分析, 發現燃料護套間互相作用現象 PCI(Pellet-Cladding Interaction)是導致燃料護套破損原因之一⁽¹⁾。

由於受損護套的斷面形態與鋳合金在碘環境下應力蝕裂之斷面形態類似, 因此鋳合金碘應力腐蝕被認為是 PCI 受損事故之肇因機構^(2,3)。其發生

* 核能研究所核子燃料及材料組

*Division of Nuclear fuel and Materials, Institute of Nuclear Energy Research

表 1 鋯-4 合金化學組成
Table 1. Chemical composition of Zircaloy-4

元素	Zr	Sn	Fe	Cr	Ni	C	N	O	H
含量 wt%	95.72	1.18	0.064	0.133	<0.009	0.07	0.37	0.16	16.7ppm

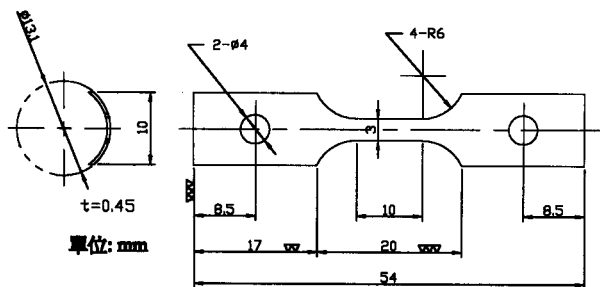


圖 1 鋯合金立伸試片。
Fig. 1 Dimension of Tensile Specimen.

機構是由破裂之燃料丸對鋯合金護套管產生局部之張應力，加上具腐蝕性之分裂產物碘之共同作用下而產生之應力腐蝕(SCC)⁽⁴⁻⁹⁾。如何避免或克服燃料棒受損之發生，則須對鋯合金之碘應力腐蝕現象加以研究，瞭解各種因素對鋯合金產生應力腐蝕之影響，進而始能對之研擬有效對策。

二、實驗方法

2.1 材料與試片

測試材料為鋯-4 合金（13mmφ 管材），其化學組成如表 1 所示。測試用試片係從上述之鋯-4 合金管切下剖半銑製而成，試片形狀尺寸如圖 1 所示。

2.2 實驗室系統與裝置

整套系統包括三大部份：(1) 鈍氣純化系統(2) 碘蒸汽產生器及 (3) 固定延伸速率拉力試驗機 (CERT)，整套系統之構造圖如圖 2 所示，並分述如下：

(1) 鈍氣純化系統

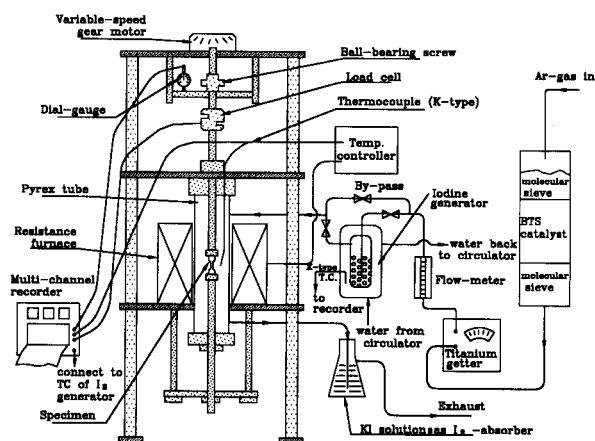


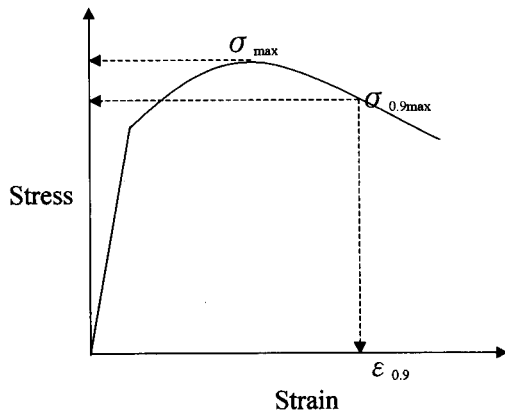
圖 2 實驗系統架構圖。
Fig. 2 Apparatus of CERT System.

實驗在高純度之鈍氣中進行，為確保使用鈍氣之高純度，再進入實驗區前，鈍氣須先經鈍氣純化系統予以純化。所使用之鈍氣純化系統包含二部份，第一部份由 molecular sieve 及 BTS catalyst 所組成，其作用在防止過量之氧及水氣進入 Titanium Getter，以維 Titanium Getter 之使用壽命，第二部份即 Titanium Getter，利用 Titanium 在高溫時與氧及水之高作用能力，將氧、水除去。

(2) 碘蒸汽產生器(Iodine Generator)

以 Pyrex 玻璃管燒製一雙層玻璃容器(Jacket Container)，內管盛以晶體碘(Crystalline I₂)，外管以恆溫水槽之水快速流經其間，控制碘產生器之溫度，以得所需之碘蒸汽壓力，本實驗以 HAAKE 循環式恆溫水槽控制溫度，控制誤差在 ±0.2 °C 間，碘蒸汽濃度與水浴溫度之關係為

$$\log P_{I_2}(\text{torr}) = 9.8109 - \frac{2901}{T(^{\circ}\text{C}) + 256}$$



$\epsilon^{\circ}_{0.9}$: 純氧環境之應變

$\epsilon_{0.9}$: 碘蒸汽環境之應變

應力腐蝕敏感指標(SCC Susceptibility Index):

$$0 \leq \epsilon_{0.9} / \epsilon^{\circ}_{0.9} \leq 1$$

圖 3 應力腐蝕敏感指標示意圖

Fig. 3 The definition of SCC susceptibility index

(3) CERT

由變速馬達，變速齒輪箱，配合鋼珠軸承螺桿 (Ball-bearing Screw)，組合成適合實驗需求之固定延伸速率拉力試驗機一套，以進行慢速之拉伸試驗。

2.3 實驗步驟

鋁 - 4 合金試片先後以丙酮，蒸餾水洗淨之後，裝上 CERT 系統之拉桿上，K-type 熱電偶置於離試片 2~3mm 之處，以供控溫於所需溫度，然後以外徑 35mm 之 Pyrex 玻璃管將之與外界隔開，再以加熱爐包裹玻璃管加熱。測試溫度分別為 200，250，300 和 350°C，拉伸速率則為 0.26mm/hr，0.54mm/hr 及 0.93mm/hr，換算為應變速率(strain rate)分別是 7.2×10^{-6} ， 1.5×10^{-5} ，及 $2.6 \times 10^{-5} S^{-1}$ 。

實驗時，系統以氫氣流經其間，流速約 100ml/min，不需碘蒸汽時，讓氣體流經旁通管 (Bypass)，需有碘蒸汽時，則令其流經碘蒸汽產生器，此時須注意控制碘產生器之後的氣體流徑 (Pathway)，使其維持在比碘產生器略高之溫度，以防碘蒸汽之凝結。本研究工作之碘分壓控制在 0-4torr 範圍。

應力腐蝕程度以試片之應力腐蝕敏感指標 (SCC Susceptibility Index) 來表示，其定義如圖 3 所示。藉由試樣之塑性應變 (Plastic Strain) 之變化來加以衡量，應力腐蝕敏感指標值採用拉伸過程中通過最高負荷 (Maximum Load) 後，負荷下降至 90% (Maximum Load) 點之塑性應變，以 $\epsilon_{0.9}$ 標示。為排除溫度變化造成延展性改變之材料本身特性，在不同溫度條件下，須作試片之空白試驗 (碘蒸汽濃度為 0)，所求得應變 (90% Maximum Load) 標為 $\epsilon^{\circ}_{0.9}$ ，再以 $\epsilon_{0.9} / \epsilon^{\circ}_{0.9}$ 比值來作為各溫度間相互比較之應力腐蝕敏感指標。 $\epsilon_{0.9} / \epsilon^{\circ}_{0.9} = 1$ 時表示完全無應力腐蝕現象，當 $\epsilon_{0.9} / \epsilon^{\circ}_{0.9} < 1$ 時表示有應力腐蝕作用，且愈小 (愈接近 0) 表示應力腐蝕作用愈嚴重。

三、結果與討論

各種測試條件包括拉伸速率為 0.26，0.54，0.93mm/hr，溫度分別是 200，250，300，350°C，及各種碘分壓 0，0.5，1，2，3，4torr 等狀況下之測試結果示於圖 4。各項參數對結果之影響分述如下：

(1) 溫度效應

由圖 4(a)~4(d) 顯示，當測試溫度從 200 上升至 350°C 時，應力腐蝕敏感指標 ($\epsilon_{0.9} / \epsilon^{\circ}_{0.9}$) 有隨溫度上升而呈現較顯著變化之趨勢，如在 200°C 時，最低指標值約為 0.85，但在 350°C 時，最低指標值已降至約 0.4。此外，較低的拉伸速率與較高的碘分

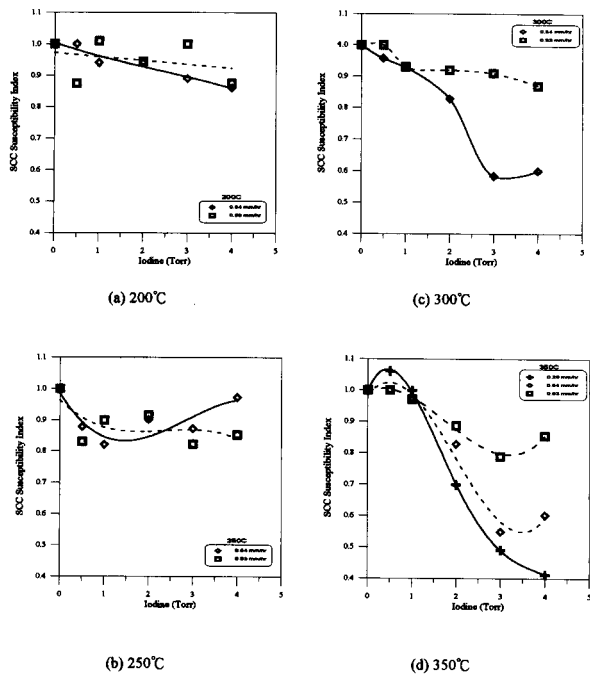


圖 4 鋁 -4 合金碘應力腐蝕指標 $\epsilon_{0.9}/\epsilon^{\circ}_{0.9}$ 與碘分壓之關係。

Fig. 4 The results of SCC susceptibility index $\epsilon_{0.9}/\epsilon^{\circ}_{0.9}$ against iodine pressure at various temperature.

壓，會有較明顯的溫度效應，如圖 4(c)和 4(d)所示。

(2) 碘分壓效應

碘分壓對指標值的影響是與測試溫度以及拉伸速度有關。當溫度是 200 與 250°C 時，碘分壓增加並未使指標值有明顯變化，如圖 4(a)與 4(b)所示。但在 300 與 350°C 時，碘分壓增加導致指標值的急遽下降現象，同時，在同一溫度下，發現拉伸速度愈慢碘分壓效應愈明顯之結果，如圖 4(c)與 4(d)所示。

(3) 拉伸速率效應

拉伸速率是影響應力腐蝕發生的重要因素之一。當拉伸速率太快時，環境因子未能有效發生作用，所以得到純拉伸試驗結果。反之，拉伸速率太慢時，變成腐蝕試驗之結果。本實驗選定之

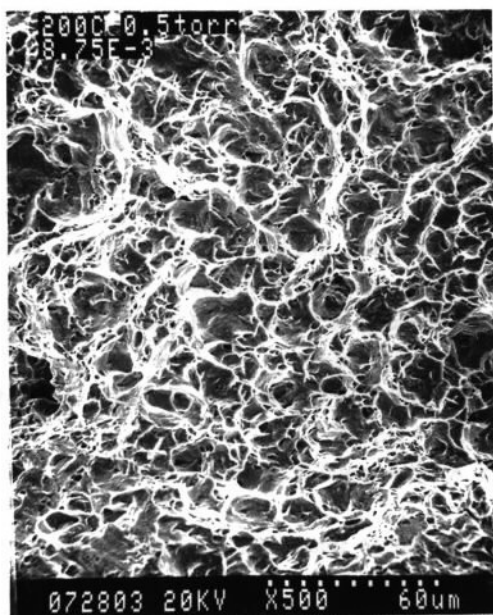
拉伸速率皆是落在會發生應力腐蝕之適當範圍內，因而可進一步精細評估速率變化之效應。

拉伸速率效應只在 300 與 350°C 較高溫度下顯現，如圖 4(c)與 4(d)所示。尤其在 350°C 時，三種速率分別是 0.26mm/hr($7.2 \times 10^{-6} S^{-1}$)，0.54mm/hr($1.5 \times 10^{-5} S^{-1}$)及 0.93mm/hr($2.6 \times 10^{-5} S^{-1}$)，其結果顯示應變速率愈慢時，應力腐蝕敏感指標 $\epsilon_{0.9}/\epsilon^{\circ}_{0.9}$ 變化愈顯著。

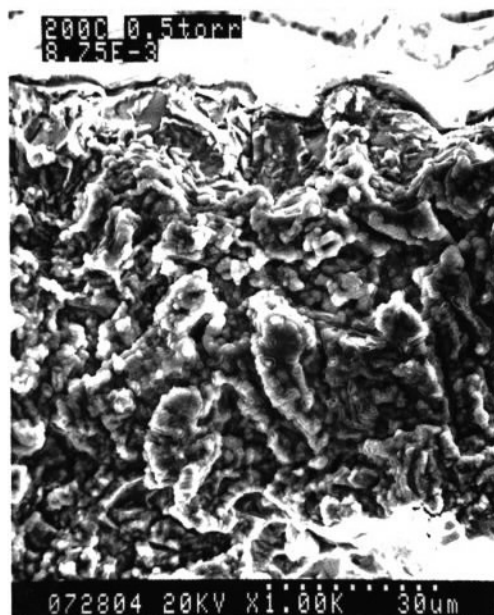
(4) 斷面形態

SEM 觀察試驗後試片斷面形態如圖 5 所示。圖 5(a)為典型空白試驗（氬氣氛）試片之斷面形態，主要特徵是佈滿延性斷裂所伴隨塑性變形之渦紋（Dimple）。圖 5(b)則為碘環境下指標值變化較少區域之試片斷面形態代表，主要特徵是 quasi-cleavage facets 與 flutes，此等特徵符合 Tomali⁽⁵⁾所觀察到鋁在碘環境中之破斷面形態，認為 quasi-cleavage 是應力腐蝕之直接結果，而 flute 則是應力蝕裂後局部延性破裂以連接下一次之應力蝕裂，產生此類特徵之測試條件主要在 200 與 250°C，而較高溫度如 300 與 350°C 時，只有在低碘分壓才發現有應力蝕裂斷面特徵。此外並非全部斷面皆為應力蝕裂區，主要是分佈在試片斷面邊緣區域，且應力蝕裂區域大小與指標值成反比趨勢。另外一種斷面形態，則是佈滿腐蝕產物，如圖 6 所示，以 EDS 鑑定成份為鋁、錫、鐵、鉻及碘等，皆為鋁 - 4 合金主要成份與碘，因此推測此等覆蓋物應是碘化鋁為主之腐蝕產物，此種斷面形態主要是發生在較高溫區的 300 與 350°C 中之指標值明顯降低的試片上。

由上述拉伸測試結果與 SEM 觀察得知，應力腐蝕敏感指標 $\epsilon_{0.9}/\epsilon^{\circ}_{0.9}$ 是可用來評估鋁合金碘應力腐蝕程度，尤其是在 200 與 250°C 較低溫度的測試，但是變化範圍不大，約在 1.0~0.8 之間。然而在較高測試溫度，如 300 與 350°C 時，雖然指標值



(a) 氬氣氛下斷面 (fracture morphology in Ar atmosphere)



(b) 碘環境下斷面(fracture morphology in iodine pressure)

圖 5 鋯-4 合金碘應力腐蝕試驗後斷面形態，(a) 氬氣環境呈現典型延性斷裂，(b) 碘蒸汽環境下則是脆性斷裂。

Fig. 5 SEM fractography of Zircaloy-4 after CERT test, (a) in argon atmosphere, (b) in iodine pressure.

有更明顯變化，但由 SEM 觀察斷面顯示覆蓋厚層碘化鋯腐蝕產物及較小斷裂截面來看，推測是由於高溫處有嚴重腐蝕反應，因而在拉伸過程中試

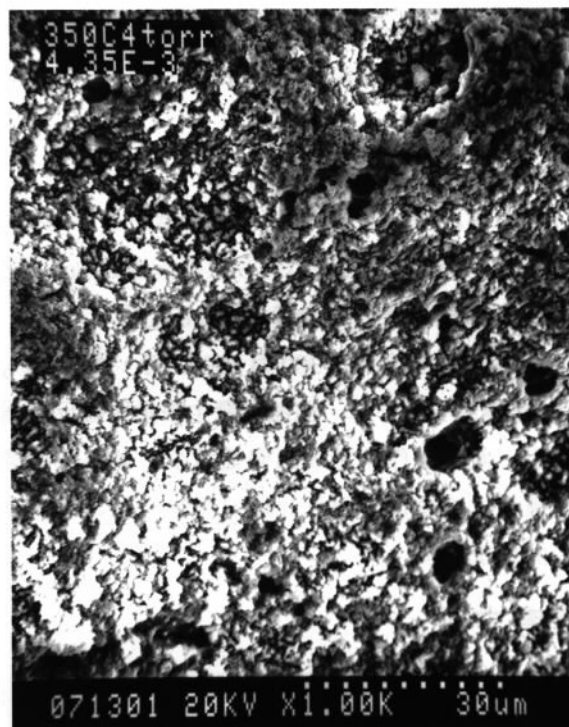


圖 6 較高溫度和碘分壓(350°C and 4 torr iodine pressure) 條件之斷面有厚腐蝕產物覆蓋。

Fig. 6 Specimen tested at higher temperature and iodine pressure, (350°C and 4 torr iodine pressure) showing the iodide corrosion product on the fracture surface.

片截面積遭受腐蝕變小，導致應變急遽下降，因此得到顯著變化的指標值，但此指標值反而不能代表應力蝕裂的發生，而僅是表示碘對鋯合金的嚴重腐蝕現象發生，如此可解釋當拉伸速率變慢時，試片曝露於碘環境的時間愈久，腐蝕現象自然更加嚴重，導致指標值下降更多之結果，如圖 4(d)所示。

相關的研究顯示⁽³⁾，鋯合金發生碘應力腐蝕之臨界碘濃度是非常小，大約只須 10^{-10} atm 的碘分壓在 300~600°C 溫度範圍內。因此本實驗的碘分壓範圍，應均會發生鋯合金應力蝕裂現象，如圖 5(b)所示之應力蝕裂斷面形態，但是過高的碘分壓在較高的溫度，如 350°C 時，卻引起嚴重的碘對鋯合金之腐蝕，雖然觀察到指標值明顯變化，實非應力蝕裂之代表指標。本實驗之 CERT 測試所使用的應

力腐蝕敏感指標 $\epsilon_{0.9}/\epsilon^{\circ}_{0.9}$ 應只限應用在 300°C 以下之低溫環境及低碘濃度之條件。

四、結論

- (1) 應力腐蝕現象主要發生在較低溫的 200 與 250°C 條件下，且應力腐蝕敏感指標 $\epsilon_{0.9}/\epsilon^{\circ}_{0.9}$ 之變化相當和緩，約介於 1.0~0.8 之間。
- (2) 反應溫度在較高的 300 與 350°C 時，雖 $\epsilon_{0.9}/\epsilon^{\circ}_{0.9}$ 指標值明顯下降，但卻是發生嚴重腐蝕反應為主，此腐蝕作用造成應變量減少，並導致指標值之大幅降低，而且此種效應隨拉伸速率變慢而更加明顯。

參考文獻

1. L. F. Coffin, in Zirconium in the Nuclear Industry :

- Fourth International Symposium, 72 (1979).
2. H. S. Rosenbaum, *Electrochem. Technol.*, 4, 153 (1966).
3. K. Kohashi and M. Yamawaki, *J. Nucl. Mater.*, 29,1 (1992).
4. R. E. Williford, *J. Nucl. Mater.*, 132, 52 (1985).
5. D. S. Tomalin, in *Zirconium in the Nuclear Industry: Third International Symposium*, 557 (1977).
6. E. Steinberg, M. Peehs and H. Stehle, *J. Nucl. Mater.*, 118, 286 (1983).
7. A. K. Miller, H. Ocken and A. Tasooji, *J. Nucl. Mater.*, 99, 254 (1981).
8. S. K. Hwang and H. T. Han, *J. Nucl. Mater.*, 161, 175 (1989).
9. E. Ciocan, M. Ignat and E. Gheorghiu, *J. Nucl. Mater.*, 255, 1 (1998).