

γ 射线和堆射线对铝的电化学腐蚀的影响

卢 大 容

本文重点研究了在 γ 射线和堆射线作用下对几种堆用铝材在不同浓度的铜、氯离子溶液中点蚀的影响。结果表明, 高能 γ 射线可以在低温高纯水内减缓点蚀的发生或将它转化为均匀腐蚀, 并稍有加速作用。同时研究了 γ 辐射加速所述各种铝材均匀腐蚀的机理以及堆射线对这些铝材的腐蚀和对金属偶 $\text{Cu}/0.1\text{ppmCu}^{++} + 0.2\text{ppmCl}^-$ 溶液/Al 的电化学行为的影响。

一、引 言

随着原子能科学技术的发展, 研究电离辐射对金属腐蚀与电化学行为的影响已成为十分迫切的任务。

低温水堆的铝材常常由于在加工制造时, 混入异金属的夹杂物(如 Cu, Fe 的微粒), 或由于堆内冷却回路水中含有活性离子(如 Cl^-)而引起不同严重程度的腐蚀问题^[1-3]。

在反应堆发展初期, 阿伦(A. O. Allen)^[4]曾认为 γ 辐射能减少铝在自来水中的点蚀。也有作者^[5-7]认为, γ 射线和堆射线在低温水堆中根本不影响铝的腐蚀。但最近几年来, 许多工作证明并不完全是这样^[8-10]。

大家知道, 重辐射(n, α)和轻辐射(γ, β)都能够改变金属电极过程的性质, 并且破坏其动力学的平衡。辐射可以促使电解液分解, 其中主要是水的分解, 产生强烈的氧化剂(H_2O_2 , HO_2 , OH)和还原剂(H , H_2)。同时, 由于吸收辐射能而增加了双电层区域的温度。另外它还能使某些金属表面上具有半导体性质的氧化薄膜的电导发生变化。以上这些辐射效应, 在不同的条件下对金属的腐蚀往往产生不同的影响。

本文目的是为了进一步研究 γ 射线和堆射线对铝的点蚀影响, 并探讨辐射对铝的电化学腐蚀过程的机理及其动力学。

二、 γ 射线对铝在含 Cu^{++} , Cl^- 离子的水中的点蚀影响

1. γ 射线对 Al_1 铝的影响

试验条件 所用辐射源为 21000 克镅当量的 $\text{Co}^{60[11]}$, 剂量率为 255 伦/秒。试验时间为一个月。积分剂量在 6×10^{21} 电子伏/毫升左右 (0.7×10^9 伦)。

铜、氯离子混合溶液用 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (二级纯) 加去离子水稀释配制。氯离子溶液用 NaCl (二级纯) 加去离子水稀释配制。铝的样品都经过 1 号砂纸磨光和化学处理, 它的面积与溶液体积比约为 2 厘米²/毫升。

每次试验是把 2—3 块样品分别放在试管中进行照射。总的腐蚀减重率取二次重复的数据的平均值。结果见表 1。

从上述结果可以看到:

(1) 铜、氯离子的浓度在 1 毫克/升以下时, γ 辐射使 Al_1 铝的点蚀完全转化为均匀腐蚀。虽然在 10 毫克/升铜、氯离子溶液中仍有点蚀出现, 但数量和深度都比未辐照 20°C 时少。

(2) 在 γ 辐射作用下, Al_1 铝的均匀腐蚀都有显著的增加。离子浓度越高, 均匀腐蚀也

表1 在 γ 射线作用下Al₁铝的腐蚀速率和点腐蚀数目

腐蚀介质,毫克/升	减重腐蚀率,毫克/分米 ² ·月			平均点腐蚀数 深度 ^[最大] _(平均) ,毫米		
	辐照	30±2℃*	20±2℃**	辐照	30±2℃	20±2℃***
去离子水	4.03	3.06	0.9	无	无	无
0.01 Cl ⁻	53.5	19.4	1.8	无	无	无
0.05 Cl ⁻	66.5	20.5	—	无	无	无
0.1 Cl ⁻	77.5	21.6	1.7	无	无	1 ^[0.06]
1 Cl ⁻	107	22.6	—	无	无	3 ^[0.07] (0.02)
10 Cl ⁻	201.5	30.5	—	10 ^[0.06] (0.02)	2 ^[0.04] (0.03)	10 ^[0.07] (0.03)
0.01 Cu ⁺⁺ + Cl ⁻	5.3	3.98	—	无	无	无
0.05 Cu ⁺⁺ + Cl ⁻	87.6	9.1	1.15	无	无	1—2(0.02)
0.1 Cu ⁺⁺ + Cl ⁻	89.2	21.1	1.54	无	无	6 ^[0.08] (0.02)
1 Cu ⁺⁺ + Cl ⁻	125	23.3	—	无	无	8 ^[0.08] (0.03)
10 Cu ⁺⁺ + Cl ⁻	207	33.7	—	8 ^[0.09] (0.04)	27 ^[0.028] (0.018)	>100 ^[0.14] (0.08)

* 剂量率为255伦/秒的 γ 射线辐照6小时后,可以使试验溶液升高7—9℃,即从室温21℃升到30℃。所以我们用温度为30±2℃的空白溶液做空白试验。

** 辐照时的温度(室温),以上试验都是在恒温槽中进行。

*** 20℃下的点腐蚀的结果是李文清同志帮助完成的。

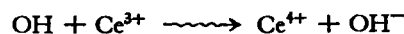
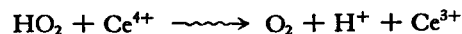
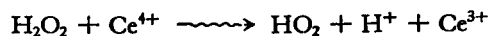
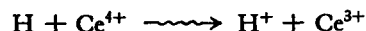
越严重。

(3) γ 辐射使Al₁铝的点腐蚀转化为均匀腐蚀,是溶液受辐照后温度上升到30℃的缘故^[12]。但是在未辐照30℃的试验中,铝的均匀腐蚀量远远低于辐照所增加的量。这说明均匀腐蚀量的增加,除了温度上升的因素以外,还存在其他的作用因素。

2. γ 辐射对Al₁铝腐蚀的影响因素

水辐解产物的作用 γ 辐射能使水发生分解,生成长寿生存物(H₂O₂, H₂)和短寿命生存物(OH, H, HO₂)。它们都是强烈的氧化剂和还原剂。

利用“化学测量法”^[13],我们测定了水的辐照产物(容器和剂量率与前相同)。CeSO₄在0.8N H₂SO₄中受到辐射时发生的变化过程已确定如下:



根据Ce³⁺离子浓度的变化,利用分光光度法(波长320毫微米,克分子消光系数5580°),我们测定了 γ 辐射时去离子水中水分解的总产额和长寿生存物H₂O₂的浓度(见表2)。

同样我们也测定了不同浓度的Cu⁺⁺ + Cl⁻和Cl⁻离子溶液中辐照分解后H₂O₂的含量(见表3)。

从上看到, γ 射线辐照时,水分解的产物是极少量的。H₂O₂的产量随Cu⁺⁺ + Cl⁻和Cl⁻离子浓度增加而增加。这主要是Cu⁺⁺, Cl⁻离子在辐射水分解时消耗了自由基,减少了自由基复合成长寿命自由基的反应^[14]。关于短寿命生存物的作用,有人做过实验^[15]与理论计算^[16],它们生存的时间只有几万分之一秒,在电化学反应中根本来不及参加双电层的电子交换。另

表 2 γ 射綫輻照离子水的分解产額
輻照 700 小时.

名 称	水分解产額, $\times 10^{-3}M$
水分解总产額	0.78
H ₂ O ₂ 产量	0.369
短期生存物	0.41

表 3 γ 射綫輻照不同浓度的 Cu⁺⁺, Cl⁻ 离子溶液的水分解产額

介质 Cl ⁻ 离子浓度, 毫克/升	輻照 700 小时后 H ₂ O ₂ 的含量, $\times 10^{-3}M$	介质 Cu ⁺⁺ + Cl ⁻ 离子浓度, 毫克/升	輻照 700 小时后 H ₂ O ₂ 含量, $\times 10^{-3}M$
0.01	0.47	0.01	0.46
0.05	0.67	0.05	0.718
0.1	1.23	0.1	0.855
1	1.29	1	1.12
10	1.69	10	1.175

外, 我們做了以下的試驗(見表 4), 来观察 H₂O₂ 能否加速 Al₁ 鋁的腐蝕.

从表 4 看到, 由 H₂O₂ 引起的均匀腐蝕量是很小的. 在 20°C 时, 其增加的最大值也不过是輻照腐蝕所增加量的 4%. 如果加上温度(30°C)的因素, 則最大值也只占 39%. 但还有 61% 的腐蝕量是由其他因素所引起.

金属表面上氧化薄膜的輻射电导增加 我們知道, 金属表面上的氧化薄膜是带有半导体性质的, 在一般情况下(指沒有輻照, 非高温或者高压的情况), 氧化薄膜对金属起絕緣保护作用, 但在离子化射綫作用下, 輻射强度和半导体的电导率成平方倍数的关系^[5], 为了証明氧化薄膜的輻射电化学效应, 我們做了以下的試驗.

(1) 无膜鋁的輻射腐蝕效应 首先我們选择了比較合适的脱膜液(它只溶解氧化膜而对鋁的侵蝕性較小)(見图 1) 来除去鋁表面的氧化薄膜. 用 0.01N NaOH 的溶液配成每升含 0.1 毫克 Cu⁺⁺ + Cl⁻ 离子的混合溶液. 这样的溶液保证了鋁的氧化膜完全溶解. 在无膜鋁的情况下, 我們进行了輻照与未輻照試驗的对比(見表 5).

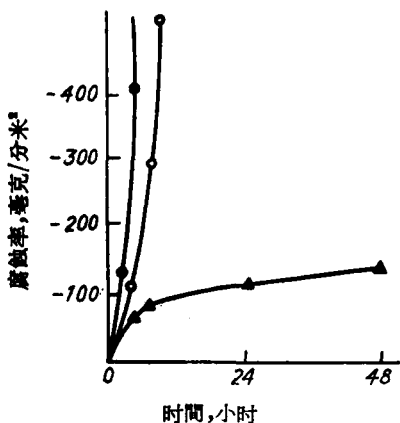


图 1 Al₁ 鋁在不同浓度的 NaOH 中的腐蝕率

●—1N; ○—0.1N; ▲—0.01N.

表 4 在不同浓度的 H₂O₂ 中鋁腐蝕速率

H ₂ O ₂ 浓度, M (溶液含有 0.1 毫克/升 Cu ⁺⁺ + Cl ⁻)	減重腐蝕率, 毫克/分米 ² ·月	
	30°C	20°C*
0	21.1	1.7
1 × 10 ⁻³	31.1	1.98
2 × 10 ⁻³	36.7	3.6
γ 輻照	89.2	—

* 20°C 下的实验是由李文清同志帮助完成的.

从表 5 看到, 輻照与未輻照的无膜鋁腐蝕速度差别不大. 这说明前面的 γ 輻照加速鋁的均匀腐蝕, 其主要原因是增加了鋁表面上氧化薄膜的电导率. 从而电化学

表 5 γ 射綫輻照时鋁在 0.01N NaOH 溶液中的腐蝕速率

样品号	減重腐蝕率, 毫克/分米 ² ·月	
	輻照	空白
1	166	152
2	136.8	140
3*	52.5	—
4*	57.3	58.2
5*	63.5	64

* 該样品輻照了 4 个月才达到 6×10^{21} 电子伏/毫升.

反应的面积大大增加, 所以点腐蝕的可能性减少, 而均匀腐蝕量大大增加.

(2) 在 γ 輻射作用下, 氧化膜厚度对鋁腐蝕的影响 根据公式

$$W = W_1 - W_2$$

求得阳极氧化处理的鍍膜鋁的減重腐蝕率. 式中 W——鋁腐蝕后的绝对損失量; W₁——鍍膜

后铝的基体重量; W_2 ——腐蚀后脱掉氧化物的铝重量。

$$W_1 = W_{Al+Al_2O_3} - W_{Al_2O_3}$$

式中 $W_{Al+Al_2O_3}$ ——镀膜后铝样品的重量;

$W_{Al_2O_3}$ ——氧化膜的重量。该值用金相法和脱膜法取得。

金相法: 用金相显微镜测得氧化膜的厚度, 再用如下公式计算求得膜的重量(同槽的各样品厚度误差小于 ± 2 微米):

$$W_{Al_2O_3} = \frac{dS\gamma}{10^4}$$

式中 γ ——氧化膜的比重, 2.7 克/厘米³[18]; S ——样品的面积, 厘米²; d ——氧化膜的厚度, 微米。

脱膜法: 每槽中留 2—3 块镀膜铝样品, 脱膜称重(脱膜液为 35 毫升 H_3PO_4 , 20 克 CrO_3 , $t = 100^\circ C$, 时间 20—30 分钟), 求得该槽中在规定时间内得到的氧化膜厚度。每片误差经过试验证明最大不超过 0.08 毫克/分米²。

氧化膜厚度对腐蚀速率的影响列于表 6。由表可看出, 氧化膜越厚, 铝的腐蚀就越少。天然膜与 1 微米的人工膜相差 100 倍[19], 所以腐蚀量也相差的比较多。

表 6 在 γ 射线作用下不同膜厚的铝腐蚀速率

溶液中 $Cu^{++} + Cl^-$ 离子的含量, 毫克/升	减重腐蚀率, 毫克/分米 ² ·月			
	天然膜	人工膜 1 微米	人工膜 15 微米	人工膜 30 微米
0.1	89.2	3.74	2.64	0.743
10	207	16.4	8.7	6.32

根据半导体物理的理论[20]得知, 在封闭系统中电极二端具有一定电位差时, 则经过该电极间受辐照的半导体的转载电流与它的厚度成反比。从这里可以看到: 我们的试验结果与该理论是一致的。在 γ 射线辐照时, 铝的腐蚀量随氧化膜厚度的增加而减少。

另外还可以看到, 辐射作用下, Cu^{++} 和 Cl^- 离子仍然对 Al_2O_3 铝有很大的侵蚀作用。每升含 10 毫克 $Cu^{++} + Cl^-$ 离子的溶液要比每升含 0.1 毫克 $Cu^{++} + Cl^-$ 离子的溶液对铝的腐蚀影响大的多。

3. γ 射线对铝合金¹⁾腐蚀的影响

试验条件 γ 射线的剂量率为 150 伦/秒。试验时间为一个月。积分剂量在 3.5×10^{21} 电子伏/毫升左右(0.4×10^9 伦)。其他条件与 1 同。

从试验结果(见表 7)看到: 未镀膜的铝合金与 Al_2O_3 铝的辐照腐蚀结果基本相同。但当 Cl^- 离子浓度大于 10 毫克/升以后, 铝合金的腐蚀量有所减少。这说明在中性盐溶液中, 随浓度的增高, 氧的溶解量减少。

另外还看到铝合金经过阳极氧化后, 辐照腐蚀量大大减少; 而且它还能防止点腐蚀的发生。但是, 它比起空白试验的腐蚀量, 还有所偏高(指 6.6 和 3.82 毫克/分米²·月相比)。

1) 合金的主要成分是 Mg, Si, Fe, 约占 1.5%。

表 7 在 γ 射綫作用下鍍膜和未鍍膜鋁合金的腐蝕速率和点腐蝕数目

腐蝕介质, 毫克/升	鋁 合 金				鍍膜鋁合金 (20 微米)			
	減重腐蝕率, 毫克/分米 ² ·月		平均点腐蝕数 [最大] 深度 (平均), 毫米		減重腐蝕率, 毫克/分米 ² ·月		平均点腐蝕数	
	輻 照	空 白	輻 照	空 白	輻 照	空 白	輻 照	空 白
离子水	1.48	0.903	无	无	0.915	—	无	无
0.1(Cu ⁺⁺ + Cl ⁻)	21.4	2.75	无	4 ^[0.053] _(0.018)	4.3	—	无	无
1(Cu ⁺⁺ + Cl ⁻)	43.4	22.5	2 ^[0.03] _(0.02)	9 ^[0.05] _(0.026)	6.6	3.82	无	无
10(Cu ⁺⁺ + Cl ⁻)	149	38	5 ^[0.072] _(0.07)	35 ^[0.09] _(0.06)	11.7	—	无	无
10(Cl ⁻)	75	35.03	4 ^[0.056] _(0.05)	20 ^[0.06] _(0.04)	7.7	—	无	无
自来水*	71.7	24.05	4 ^[0.47] _(0.29)	7 ^[0.56] _(0.3)	9.25	—	无	无
3%NaCl	50.4	20.18	6 ^[0.3] _(0.21)	18 ^[0.4] _(0.17)	7	—	无	无

* 自来水成分如下(毫克/升): pH 7.5; 游离 CO₂ 8.7; Fe 0.02; Al 0.1; Cu < 0.05; Pb < 0.05; B < 1; Mn < 3; Ni < 3; Cr < 3; Cl⁻ 60—70; SO₄⁻ 60; NO₃⁻ 11.1; 杂质(可溶性)535; 总硬度 247.

三、堆射綫对各种鋁材的腐蝕影响

1. 堆內沸水中鋁的腐蝕速度

我們选择的鋁样品有 A₀, A₁, 鋁合金三种。鍍膜的鋁样品膜厚 20 微米。每組試驗样品有 3 至 6 块。試驗溶液为含有 0.1 毫克/升 Cu⁺⁺ + 0.2 毫克/升 Cl⁻ 离子的水溶液。

試驗的样品面积与溶液体积比值 $A = 0.67$ 毫升/厘米²。但据文献报导^[21,22], A 值最好是采用 20—200 毫升/厘米²; 温度越高, 則 A 值也应相应提高。为了証实 A 值对試驗结果的影响, 我們用鋁合金做了 100°C (开堆时溶液的温度) 时的空白試驗。結果(見表 8)証明 A 值小于 20 毫升/厘米² 时, 鋁腐蝕的差别不很大, 但是与 A 值为 150 毫升/厘米² 相比, 腐蝕量減少了 3—5 倍。因此, 我們认为: 当 $A \sim 0.5$ 时不会影响我們的試驗結果。况且, 在低温水堆中实际采用的 A 值也都小于 20 毫升/厘米²。

表 8 不同 A 值对鋁腐蝕的影响

A , 毫升/厘米 ²	減重腐蝕量, 毫克/厘米 ² ·10 天
0.5	1.1
2	1.42
5	1.54
20	1.96
150	5.64

試样放在重水堆的垂直孔道内进行照射(见图 2)。空白試驗的比較样品放在活性区上部, 它除了不受輻照外, 其他条件与輻照样品相同。

在堆功率达到 3000 瓦时, 中子通量是 2.9×10^{13} 中子/厘米²·秒。开堆后試驗溶液温度可以很快升到 100°C, 停堆后温度降到室温(γ 强度 ~ 2000 伦/秒)。整个試驗时间为 3600 小时, 中子积分通量为 2.4×10^{19} 中子/厘米²。

腐蝕試驗结束后, 样品經過冷却, 然后进行金相显微鏡观察、照相、称重、脫膜、称重, 直到

表 9 堆射綫对不同鋁材在 100°C 时的腐蝕速率

鋁 材	未鍍膜的減重腐蝕率, 毫克/分米 ² ·月		鍍膜的減重腐蝕率, 毫克/分米 ² ·月	
	輻 照	空 白	輻 照	空 白
A ₀	4.89	4.87	3.14	2.34
A ₁	4.42	4.35	3.26	2.54
鋁合金	5.35	3.78	3.92	2.96

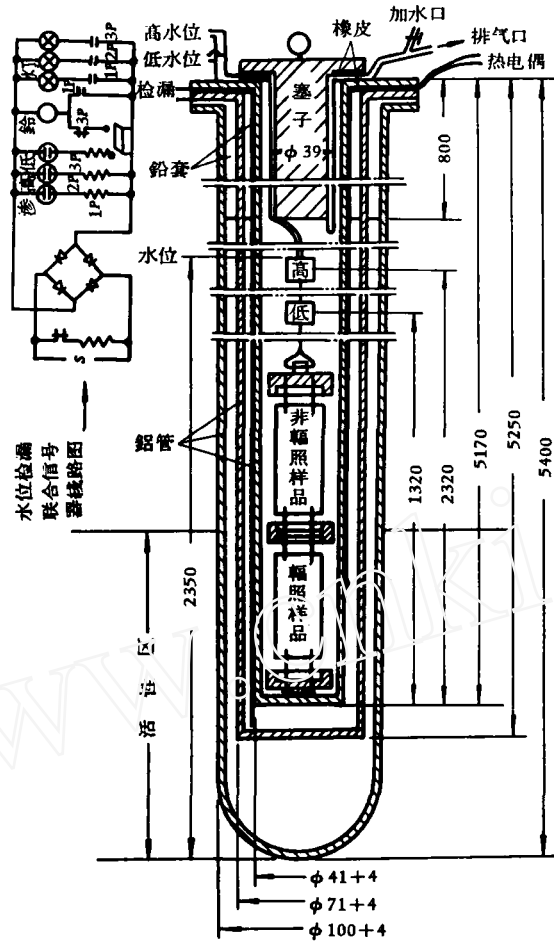
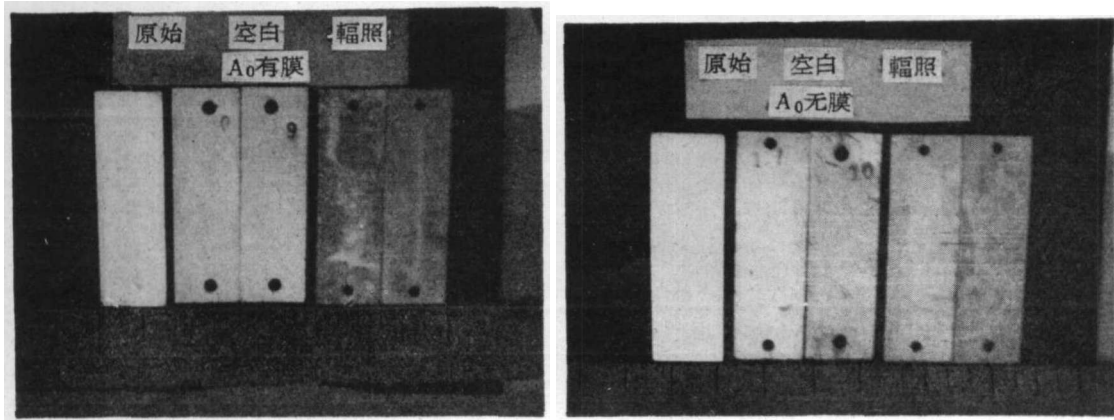


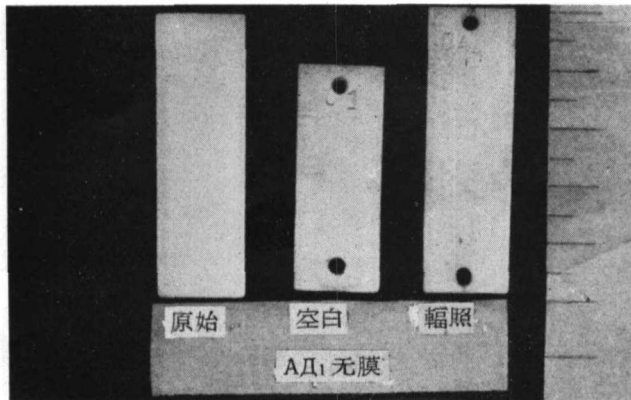
图2 重水堆静态腐蚀试验装置

衡重为至。最后求得铝试样的平均腐蚀减重率(方法与前同),结果见表9。

从表9中看到,辐照和未辐照相比,铝材的减重腐蚀率都稍微偏高一些。而镀膜铝与未镀膜铝相比,这种差别更为明显。



(A) (B)
图3 受堆栈照射后 A₀ 纯铝的腐蚀表面状态(五个月)
(A)镀膜(20微米); (B)未镀膜。



(A)



(B)

图 4 受堆射线照射后 Al₁ 铝的腐蚀表面状态(五个月)
(A)镀膜(20 微米); (B)未镀膜。



图 5 受堆射线照射后铝合金的腐蚀表面状态(五个月)

从表面观察结果看到: 受辐照的铝材表面都呈灰白色, 有一层薄的、灰白色的均匀腐蚀产物; 而未辐照的铝表面呈浅棕色 (见图 3, 4)。但值得注意的是未镀膜的铝合金在未辐照时, 样品虽然也呈浅棕色, 但表面上有十几个灰白色腐蚀斑点 (见图 5)。

在金相显微镜下观察, 未辐照的铝合金表面除了中间一块腐蚀斑点外, 其余地方都保持了原始化学处理后的表面。而辐照后的铝合金表面上却出现了均匀的腐蚀层 (见图 6)。

综合上述结果可以看到, 辐照与空白的、镀膜与未镀膜铝的减重腐蚀率都很小 (在 2.3—5.4 毫克/分米²·月之间)。如果根据前面讨论过的机理, 在堆内那么强的射线作用下, 辐照与未辐照的腐蚀差别应该更大。关于这个问题, 我们作了在该介质中辐射电化学行为的研究。

2. 堆射线对 Al-Cu 电化学腐蚀行为的影响

铝在含有铜、氯离子溶液中的腐蚀机理是铜最先起作用, 因为它的电位较正 (+0.34 伏), 很快地沉淀在铝的某一薄弱点上 (这过程往往只需要几个小时), 和铝形成微电偶。这样铜周围的铝就开始溶解。在溶液中氧 (O₂) 是铜阴极的去极化剂, 因而可以加速铝的阴极过程。在后期当铝表面被腐蚀产物复盖满时, Cl⁻ 就开始发挥作用, 它穿透氧化膜, 使 Al₂O₃ 变成疏松的 AlCl₃。这样, 电化学过程就可以继续进行。整个电化学过程可以认为是铝和铜的微电偶腐蚀。根据这个原理我们测量了铜-铝电偶在原介质中的腐蚀电流与时间的变化关系, 结果见图 7

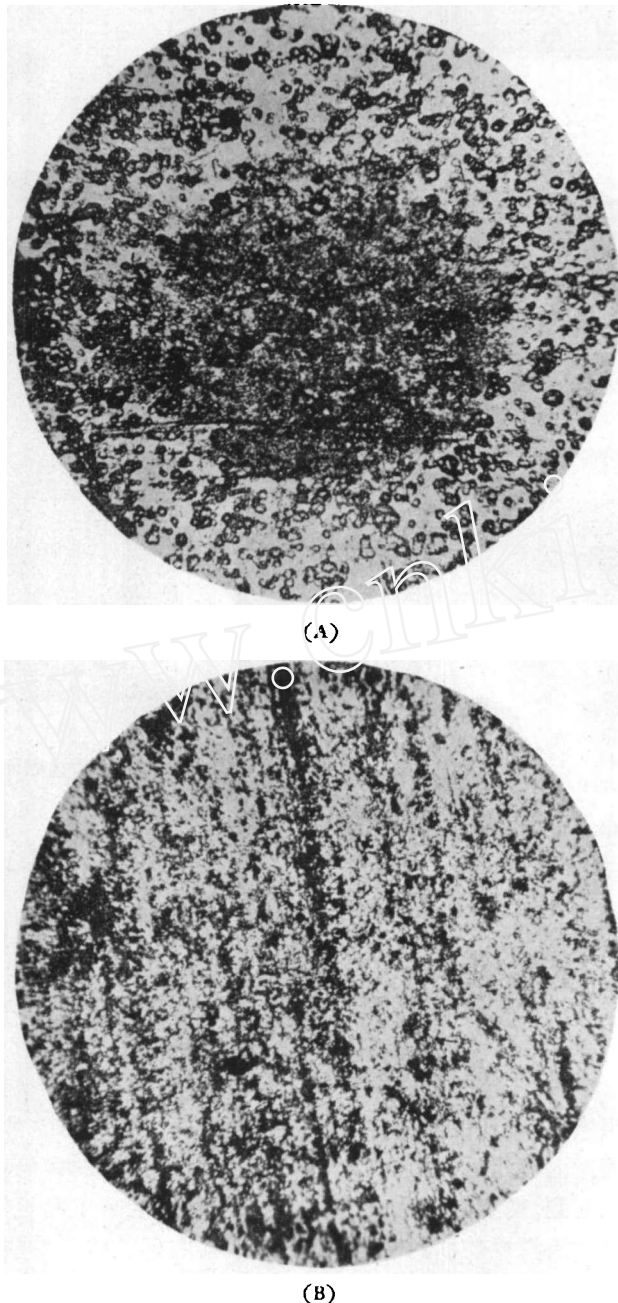


图6 堆射线辐照与未辐照铝合金的金相显微放大图(放大 1×90 倍)
(A)未辐照; (B)辐照。

(实验装置同前)。

从图7中看到: Cu-Al 金属偶入堆后, 立即受到 γ 射线的辐照, 此时腐蚀电流增加了一倍, 然后在辐照过程中保持不变。当堆功率达到2000瓦时, 腐蚀电流迅速上升, 比原始值约增加7.2倍。然后, 由于溶液吸收了辐射能, 使温度升到 100°C 以后, 腐蚀电流就下降, 一直降到比原始值还低。停堆后, 电流又有上升。在辐照罐出堆后, 腐蚀电流回到入堆前的电流值。

根据堆内的温度变化, 我们测量了未辐照时电流与时间的关系(见图7曲线3)。从曲线

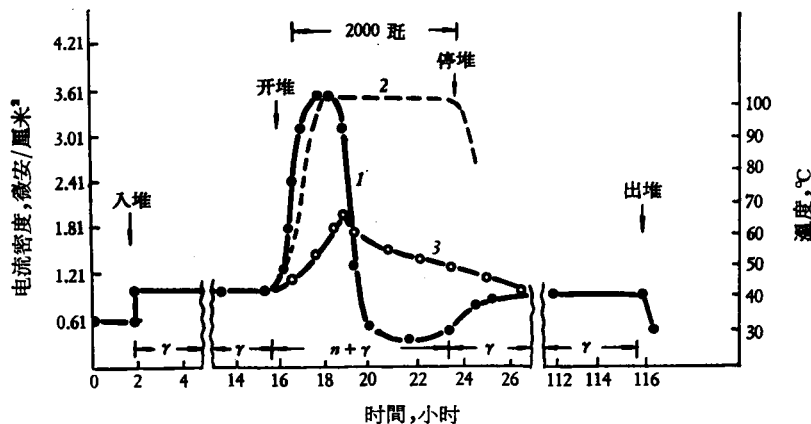


图 7 $\text{Cu}/0.1 \frac{\text{毫克}}{\text{升}} \text{Cu}^{++} + 0.2 \frac{\text{毫克}}{\text{升}} \text{Cl}^{-}/\text{Al}$
的腐蚀电流与时间的关系曲线

1——电流与时间的关系； 2——堆内温度与时间的关系； 3——未辐照时电流与时间的关系。

看到：由于温度上升所增加的腐蚀电流值远远低于辐照时的电流值。溶液温度上升到 100°C 后，水中溶解氧的含量减少，腐蚀电流也逐渐减少，但是比起辐照时电流下降的速度要慢的多。

从以上情况可以看到，在辐照作用下，Cu-Al 金属偶的腐蚀电流上升并不是由于温度增高而引起的。另外从图 5 的电流下降曲线还证明：在堆内水沸腾时（无氧水），水辐解的产物，包括长柄生存物和短期生存物都没有起作用。如果 H_2O_2 起了作用的话，那么在同一个容器中，辐照与未辐照的腐蚀电流变化应该一样。又如果短期生存物在起作用的话，那么在无氧的情况下，腐蚀电流不应该下降，甚至降到比入堆前还低。

我们认为：辐照时腐蚀电流上升和停止辐照时电流降到原始值，说明了主要是阴极上半导体氧化薄膜产生了辐射电导的结果。由于部分氧化薄膜变成了阴极，所以在含氧的介质中，去极化反应可以大大增加。

但是一当介质中无氧时，即使阴极的面积也在增加，但腐蚀电流仍然不能上升。

另外我们还认为：由于阴极 Cu 的中子吸收截面大，辐照时金属本身温度上升比较高，所以水沸腾时，许多气泡从铜表面析出，这时阴极的反应面积减小，腐蚀电流也随之下降。正因为阴极面积减小，所以在辐照到 100°C 的介质中金属偶的电流要比未辐照区下降的快。

停堆后温度下降，阴极表面的气泡也没有了，所以电流又回复到入堆时的数值。

四、初步结论

1. 研究了高能 γ 射线对 Al₃ 铝和铝合金在含 Cu^{++} 、 Cl^{-} 离子水中的点腐蚀影响。 γ 射线可以减缓点腐蚀的发生，甚至在低浓度 (<0.1 毫克/升) 的 Cu^{++} 、 Cl^{-} 离子溶液也可以避免点腐蚀的发生。试验还表明，在 γ 射线作用下，铝的点腐蚀减少，其主要原因是溶液温度上升到 30°C 的结果。

另外 γ 辐射加速了铝的均匀腐蚀。 Cu^{++} 、 Cl^{-} 离子浓度 (从 0.01 至 10 毫克/升) 越高，均匀腐蚀量也就越大。但是对于单一的 Cl^{-} 离子，在高含量情况下 (例如在自来水和 3% 的 NaCl 溶液中)，均匀腐蚀量有所降低。这主要是介质氧含量减少的原因。

2. 研究了 γ 辐射加速上述铝的均匀腐蚀机理。在本试验中初步肯定了水辐解产物对铝腐蚀的影响是很小的。同时还证明了 γ 辐射对无膜铝的腐蚀率没有影响。这说明了辐照腐蚀的

效应在很大程度上取决于具有半导体性质的氧化薄膜的电导增加。最后还说明了半导体的辐射电导率随半导体厚度的增加而降低。

3. 研究了堆射线对 A_0 , A_{D_1} , 铝合金三种铝腐蚀的影响。试验证明: 在 100°C 时, 由于氧的含量很少, 因而不论是辐照或未辐照, 镀膜和未镀膜的铝腐蚀率都在 $2-5$ 毫克/分米²·月之间。辐照和未辐照相比, 前者铝的腐蚀稍微偏高一些。

在研究堆射线对金属偶 $\text{Cu}/0.1 \frac{\text{毫克}}{\text{升}} \text{Cu}^{++} + 0.2 \frac{\text{毫克}}{\text{升}} \text{Cl}^-$ 溶液/Al 的电化学行为中证明: 射线能增加金属偶的腐蚀电流。但在 100°C 时, 由于氧含量的减少, 腐蚀电流也随着减少。同时还证明了在辐射作用下, 温度上升和水辐解产物对腐蚀电流的增减影响不大。

在本工作的进行过程中曾得到许维钧工程师的不少指导和李文清同志的很大帮助, 作者在此向他们表示感谢。

参 考 文 献

- [1] Pitting of Al in a Heavy-water reactor, *Nucleonics*, **10**, No. 7, 19 (1952).
- [2] T. F. Pulmer, W. M. Bavs, CRR-749, AECL-650.
- [3] Reactor Handbook III, Engineering, Selected Reference Material United States Atomic Energy Program, 1955.
- [4] A. O. Allen, USAEC Report, MDDC-962 (1947).
- [5] W. Primak and L. H. Fuchs, *Nucleonics*, **13**, No. 3, 38 (1955).
- [6] 川崎正之等, 日本申化学, 26卷, 第12页 (1958).
- [7] 野村末男等, 各种辐照对 2S Al 腐蚀影响, 日本第三の原子力会議論文集, 1卷, 131页, 2分册, 1958年.
- [8] М. Н. Фокина и др., Влияние электронного излучения на коррозии Fe, ЯИТ стали и Al в растворах хлористого натрия, Труды I всесоюзного совещания по радиационной химии, стр. 153, Изд. АН СССР, 1958.
- [9] R. Borasky and B. Mastal, Surface structure of pile irradiation 2S Al, USAEC Report, HW-37049 (1955).
- [10] И. Л. 罗申费尔德等编, 金属腐蚀及保护报告汇编, 140页, 机械工业出版社, 1959年.
- [11] А. X. Брегер и др., Установки для радиационно-химических исследований, Действие ионизирующих излучений на неорганических и органических системы, стр. 379, Изд. АН СССР, 1958.
- [12] G. S. Fulioke, Corrosion Effects of Heavy Metal Ion on Aluminum, HW-27434 (1955).
- [13] C. J. Hochanadel, *J. Phys. Chem.*, **56**, 587 (1952).
- [14] A. O. Allen, Radiation Damage to water, Nuclear Engineering, Part II, p. 238, 1954.
- [15] Д. В. Колоулина и др., Действие излучения на потенциал Pt-электрода в растворе серной кислоты, Труды II всесоюзного совещания по радиационной химии, стр. 176, Изд. АН СССР, Москва, 1962.
- [16] И. Л. Розенфельд и Е. К. Оше, О механизме обратимых радиационно-электрохимических эффектов на окисленных металлах, Коррозия металлов и сплавов (Сборник), стр. 280, Москва, 1963.
- [17] А. Ф. Иоффе, Полупроводники в науке и технике, том 1, Изд. АН СССР, Москва, 1957.
- [18] British Standard Institution, B. S., 1615, Anodized Aluminum, London, 1958.
- [19] Н. Д. Томашов, Теория коррозии и защиты металлов, Изд. АН СССР, 1959.
- [20] А. Ф. Иоффе, Полупроводники в современной физике, Изд. АН СССР, Москва, 1954.
- [21] Т. В. Акимов, Теория и методы исследования коррозии металлов, Изд. АН СССР, Москва, 1945.
- [22] Н. Н. Uhling, Corrosion Handbook, 1947.

(编辑部收稿日期 1964年5月13日)