

1962年全国腐蝕和防护科学技术會議

报 告 集

1962年全国腐蝕和防护科学技术會議报告集編輯委员会編

1962 年全国腐蝕和防护科学技术會議

报告集編輯委员会名单

石声泰 余柏年 沈增祚 繆紀生
蕭紀美 葉康民 左景伊 杜发一
郑純濤 史宗法 張銘勛

1962 年全国腐蝕和防护科学技术會議报告集

1962 年全国腐蝕和防护科学技术會議
报告集編輯委员会 編

上海科学技术出版社出版 (上海瑞金二路 450 号)
上海市书刊出版业营业许可证出 093 号

中华书局上海印刷厂印刷 新华书店上海发行所发行

开本 787×1092 1/16 印张 22 12/16 插页 4 排版字数 447,000
1964 年 5 月第 1 版 1964 年 5 月第 1 次印刷
印数 1—3,000

統一书号 15119·91 定价 (十四) 3.80 元

目 录

一、金属腐蚀和耐蚀金属材料

1. 金属辐射腐蚀国外研究情况介绍	余柏年	1
2. 几种有色金属的大气腐蚀试验	广州电器科学研究所	10
3. 工业大气对金属腐蚀的影响	广州电器科学研究所上海试验站	22
4. 在有微生物厌氧腐蚀的土壤中阴极保护作用的初步研究	吕人豪 孔祥荃 张寿清 区嘉辉	37
5. 金属的钝化与过钝化现象	华保定	55
6. 奥氏体铬-镍不锈钢在沸腾 65% 硝酸腐蚀中的影响因素	徐克薰	65
7. 铬锰氮不锈钢在硝酸和硫酸中的腐蚀和电化学行为	韩文安 左景伊	75
8. 铬锰氮不锈钢的晶间腐蚀性能的研究	周有铭 姚汉武	82
9. 熔盐法在钢铁上渗铬	石声泰 冯明仁 范耀檀 林联灏 曹铁梁	91
10. 金属间化合物 NiAl_3 , FeAl_3 和 NiFeAl_9 的腐蚀和电化学性质	陈俊明 戴亚芬	104
11. α 黄铜中砷对脱锌的抑制作用	陈俊明 朱相荣	117
12. 用外加电流防止海水腐蚀的研究	火时中	129
13. 含镁量高的铝镁合金在浓硝酸中的腐蚀稳定性的研究	朱永昌 蒋金助 常汝魁 赵淑瑞 吕惠彬 辛九范	142
14. 铝铸铁在碳酸氢铵溶液中的化学稳定性试验	徐康丁	154
15. 氨、碳酸铵及铜的水溶液对几种金属材料的腐蚀速度研究	杨守志 张芝祥 陈家鏞	165
16. 由电位变化观察镀锌层在硫酸中的腐蚀情况	赵永鎔 郝忠文	174
17. 电镀锌铜镍三元合金解决锌铜合金层的泛白点现象	上海市轻工业研究所	179
18. 梯形电镀试验仪——改良的赫尔电解池	广州电器科学研究所	190
19. 金属腐蚀强度变化的分析(摘要)	陈俊明	197
20. 自氯-氟化物溶液中电镀 Sn-Cd 和 Sn-Zn 合金(摘要)	第一机械工业部材料保护与热处理研究所 武汉大学化学系物理化学教研室	199
21. 化学镀锌总结报告(摘要)	锦西化学工业公司	201
22. 阴极保护用铅合金阳极材料的研究初步总结(摘要)		

.....	葉康民 林应新 凌金珠	204
23. 酸性鉛蓄電池柵架合金的耐腐蝕性能的研究(摘要).....	楊洪業	206
24. 低合金鑄鐵在礦水中耐蝕情況的初步探討(摘要).....	曾文中 羅俊明等	208
25. 電力機車整流器冷卻系統緩蝕劑——硼酸鈉(摘要).....		
.....	鐵道部鐵道科學研究院	211

二、耐蝕非金屬材料及其他

1. 在濕熱帶條件下金屬塗漆系統的選擇.....	何德泉	213
2. 防止黃銅腐蝕用的冷固型鈍化漆.....	華保定 劉德澤 李連甲 李桂芝	225
3. 石墨電極的行為和電偶腐蝕.....	左景伊 邱有德	233
4. 耐稀酸水泥的研究.....	何琬瑜 任德和	243
5. 混凝土碳化對鋼筋銹蝕的影響.....	洪定海 周永福 郭恒權	253
6. 研究水玻璃耐酸耐鹼水泥中幾個問題的探討.....	許麗霓	268
7. 水玻璃耐酸混凝土的耐稀酸、耐水和空氣穩定性問題.....	徐蘭洲	277
8. 化學藥物對光學儀器鏡片上霉菌毒力的測定.....	陳家平 陳曉雯	286
9. 工業器材的防霉.....	鍾耀明 區嘉輝	296
10. 試用聚氯乙烯塑料管總結報告.....	南京化學工業公司永利廠	306
11. 重有色濕法冶金工廠液槽防腐蝕內衬非金屬材料的選擇.....	張君丰	313
12. 氨鹼法碳化塔、吸收塔用無縫鋼管塗酚醛清漆耐腐蝕室內試驗報告.....		
.....	大連化學工業公司設計研究院	321
13. 對發展我國防銹封存材料的幾點建議(摘要).....	周靜舒	330
14. 國外包裝材料的進展(摘要).....	李少正	331
15. 建築結構防腐蝕設計中的幾個問題的探討(摘要).....	化學工業部技術司	332
16. 有侵蝕性的冶金廠房建築使用水泥的幾點體會(摘要).....	尹震華	334
17. 鋼筋在混凝土中的腐蝕試驗報告(摘要).....		
.....	建築工程第四工程局建築科學研究所	337
18. 用煤瀝青塑料做銅電解槽耐酸衬里(摘要).....	張文良	339
19. 瀝青塗料改性研究階段總結報告(摘要).....	蔣本文	341
20. 聚異丁烯板接縫熔接工藝問題(摘要).....	黃季爰 張婷婷	344
21. 環氧改性呋喃樹脂塗料的研究初步總結(摘要).....	張漢瀟 朱崇鈞	346
22. 瀝青瑪瑙脂熱穩定性的改善(摘要).....	黃季爰 寧汝惠	347
23. 硅漆的常溫干燥問題(摘要).....		
.....	林尙安 楊維增 黃世英 張遠和 余康 馮允公	348
24. “鑄型合瓷”的研究(摘要).....	梁鼎猷 陳建邦等	351

金属辐射腐蚀国外研究情况介绍

余 柏 年

(中国科学院应用化学研究所)

一、緒 言

在原子能愈来愈广泛地应用到人类生活中的时候。研究各种射线对材料性能的影响,特别是对耐腐蚀性能的影响,已成为普遍关注的问题。

辐射腐蚀是腐蚀学科中一个新的方向。国外在这方面研究工作的开展还不到十年。

二、金属在大气中的辐射腐蚀

Аллен А.^[1] 指出,当有放射性的辐射下,气体中的腐蚀并非研究的对象。他提出众所周知的事实,回旋加速器和阴极管的射出管内并没有腐蚀现象,虽然其中通过强有力的辐射流。这一事实似乎证明辐射对金属的大气腐蚀并无显著的影响。但是这种看法被以后的工作者所否定。Lintner^[2] 等研究了各种设备在放射性的潮湿大气

表 1 在相对湿度为 98% 的大气中、20°C 时辐照对各种金属腐蚀的影响

照 射 源	时间 (小时)	照射的金属	照射以后样品的外形	增重 (克/样品)	腐蚀速度 (克/米 ² 小时)
电子管 800 千伏;4.1 微安	16	铁	为连续的棕红色腐蚀产物膜所遮盖	0.0247	0.88
X光管 БФВ-70	30	铁	为连续的棕红色腐蚀产物膜所遮盖	0.0165	0.62
钴源 Co ⁶⁰	100	铁	为点腐蚀损坏所遮盖	0.0040	0.045
电子管 800 千伏;4.1 微安	16	铜	边缘为铸造的色彩,中间为棕红色腐蚀产物	0.0120	—
电子管 800 千伏;4.1 微安	16	铝	个别的白色腐蚀斑点	0.0023	—
电子管 800 千伏;4.1 微安	16	1X18H9T 钢	无可见的腐蚀痕迹	0.0000	0
电子管 400 千伏;4.1 微安	16	锌	为白色的腐蚀产物所遮盖	0.0053	—

注 在所有的试验中,另外布置一套平行的腐蚀试验,但是没有照射,此时金属保持原来的形式,并无任何变化。

中腐蚀加剧的原因,证明是由于表面吸收辐射微粒的能量时受热不均匀,引起了保护氧化膜的破损,使在金属表面上产生了添加的腐蚀原电池。Neumann^[3]等指出青铜在潮湿大气中受 α -及 β -射线作用发生显著的腐蚀。Бялобжеский^[4,5,6]经研究得到,辐射不仅能加强铁的大气腐蚀,并且也能加强铜、锌等的大气腐蚀,如表1所示。

从表中看到,对铝的腐蚀较少,而不锈钢完全未观察到腐蚀的加强。

照射强度的增加即剂率的增加,一般加强铁的腐蚀速度。但是 Бялобжеский 得到意外的结果,如表2所示。上面的样品为最强的电子流所照射,吸收了最大的能

表2 辐照强度对阿姆考铁在98%相对湿度的大气中腐蚀的影响

照 射 源	电 流	试验时间(小时)	增重(克/样品)
			$\frac{\text{上面}}{\text{下面}}$
电子管, 800 千伏	4.1 微安	10	$\frac{0}{0.0133}$
	1.0 微安	10	$\frac{0.0060}{0.0061}$
	0.4 微安	10	$\frac{0.0043}{0.0021}$
БФВ-70X光管, 50千伏	200 毫安	10	$\frac{0.0050}{0.0018}$
	50 毫安	10	$\frac{0.0006}{0.0000}$

量(4.1 微安时吸收 1.9×10^{19} 电子伏/厘米²·秒),但完全不腐蚀。这是由于吸收了大量能量后使样品加热,导致金属表面上水膜去除,而这层水膜为进行大气腐蚀过程所必需的。根据直接焊在样品上的热电偶,上面样品的温度经6分钟照射后已达到175°C;可是下边的样品(吸收能量为 6.8×10^{17} 电子伏/厘米²·秒)加热到31°C以后保持此温度不再变化。若将上面的样品用水冷却,那么在它照射的表面上就导致强烈的腐蚀。若在干燥的大气中(用P₂O₅来干燥),则在任何情况下都不会发生辐射腐蚀。因而在辐射下的大气腐蚀和通常的大气腐蚀一样,具有电化学腐蚀的机构。辐射腐蚀时也存在有临界湿度,但它的界限不是在一般情况下的50~70%,而是在10~30%的范围内。这证明辐射不改变大气腐蚀的性质,而仅提高它的强度。

辐射加速大气腐蚀的原因,可能是由于腐蚀介质组成的变化,或者是金属表面状态的变化。为了弄清哪一个因素起主要作用,作者在仪器中放两块样品,其间用5毫米厚的铅板隔开,然后用电子流照射。上面一块样品吸收了 2.8×10^{16} 电子伏/秒的能量,假如忽略了扩散的影响,则下面一块样品没有吸收什么。重复的试验指出,两块样品同样的遭受腐蚀。这显然证明对轻质点辐射加速大气腐蚀起主要作用的是大气辐射反应的产物,而不是金属表面状态的变化。这些大气辐射产物既包括长期生存产物如H₂O₂、N₂O₅、O₃等,又包括短期生存产物如OH、HO₂、O、NO₂等。它们都是很好的氧化剂,容易在金属的微阴极上还原,促进去极化过程,而加强了腐蚀。

Спицин 院士^[7] 等研究了阿姆考铁及二号钢的大气腐蚀。他们先将样品放在反应堆中, 经中子照射 48 小时后变成放射活性; 然后在相对湿度为 100% 的大气中进行腐蚀试验。30 天以后, 阿姆考铁的腐蚀比控制样品(没有活性的样品)大出 178 倍, 而二号钢的腐蚀比控制样品大出 103 倍。 β 照射加速大气腐蚀的原因, 既不是金属表面的阳极极化, 又不是大气辐射分解产物的阴极去极化作用, 因为剂量很小不可能生成很多的分解产物。作者们认为是由于氧化膜性质的变化, 离子晶格的变化或缺陷引起离子导电增加, 以及由于获得了补充电子产生辐射导电, 使腐蚀产物膜变得更电导性, 因而不阻止电子逸出金属, 故加强了阴极过程。

三、金属在电解液中的辐射腐蚀

Фокин 等^[8] 研究了氯化钠溶液中阿姆考铁和不锈钢的腐蚀速度。在快电子流(仿 β -射线)的作用下, 微分剂量为 6.6×10^{19} 电子伏/厘米²·秒时, 腐蚀速度增加 10 倍。他们认为腐蚀的加剧主要是由于电子照射作用所引起的阳极极化。利用锌保护器或阴极保护电流 150 微安/厘米², 可以将不锈钢在氯化钠溶液中的辐射腐蚀完全避免。他们又在电解液中引入还原剂, 当比钢的钝化状态破坏时的阳极电位更负时, 此种还原剂就氧化了。不锈钢在氯化钠和甲醛的溶液中当没有照射时, 钢的钝态被破坏; 而在辐照下就能防止腐蚀, 作者们认为是由于甲醛的辐射接触氧化。

Колотыркин 等^[9] 研究了硫酸溶液中不锈钢和镍在 γ -射线作用下的电化学及腐蚀行为, 微分剂量为 1.5×10^{15} 电子伏/厘米²·秒。作者们得到: 在 γ -射线的辐射作用下, 不锈钢在硫酸溶液中的腐蚀速度降低, 而镍的腐蚀速度反而增高。他们解释了这种差别的原因。当不锈钢被照射时, 电极电位朝正向转移 600~700 毫伏(1~3 小时), 可是镍电极受射线作用时, 虽亦导致电位朝正向移动, 但数值很小, 不超过 30~40 毫伏(即使试验延续了 20 小时)。比较钢和镍的阳极恒电位曲线, 可以知道镍的活化溶解区域一直到达 +0.15 伏。要使得镍钝化, 外加的极化电流值要超过 10^{-2} 安/厘米²; 而对于钢来说, 随着表面情况的不同, 极化电流只要 $10^{-5} \sim 10^{-7}$ 安/厘米² 就足够了。在照射的强度下, 所形成的辐射氧化组分的还原速度足以使钢转变成钝化状态, 但对镍来说比需要的电流值少几个数量级; 所以镍在照射下的腐蚀速度非但不减缓, 反而增大溶解速度 2~3 倍。这些结果证明, 金属在辐照溶液中的腐蚀行为在很大程度上依赖于它转向钝化的能力。如果氧化组分(水辐射分解产物)的还原速度超过了电极钝化所必须电流密度, 则辐射作用使金属由活化状态转变为钝化状态, 腐蚀速度降低。如果还原速度小于钝化电流密度, 则辐射将加速金属的溶解。

在停止辐照后, 镍与钢的电位行径也不同。对于镍是很快地回复到原来的数值; 而对于钢则电位几乎不变。作者们认为这是由于溶液中存在有不同性质的氧化剂。在镍的情况下效应很快消失, 可以解释成此时唯一的氧化组分是短寿命的辐射产物;

而在鋼的情況下由於在活性溶解區域有相當量的鐵轉入溶液中，為水的輻射產物所氧化，生成比較穩定的氧化劑，當停止照射後，其氧化性能並不馬上消失。

Розенфельд 等^[10] 在 3% 氯化鈉溶液中將強度為 15 微安/厘米² 的快電子流作用於 Zr-Al、Zr-Fe 及 Fe-Al 電偶上，使電流強烈上升，超過照射前電流的 15~20 倍。在停止照射後，電流強烈下降，幾乎回復到原始值。這種情況只有當陰極照射時才能觀察到，而當陽極照射時就沒有偶電流增大的效應。作者們分析了偶電流增大的原因，認為輻射升溫的影響並不強烈；長壽命的輻射產物亦不可能是產生這樣強大電流的原因。短壽命的輻射產物對增大電流並不起主要作用。他們認為輻射引起金屬上氧化膜電學性質的變化。大部分的金屬氧化物是半導體，其電學性質對於外界的作用很靈敏。假如認為電偶的電流決定於氧還原陰極反應的速度，而此反應被陰極上高電阻的半導體膜所控制，那麼照射能引起膜的輻射電導，增加陰極反應速度，使電偶電流強烈增加。

McIntosh^[11~12] 等研究了不銹鋼在沸騰硝酸中的腐蝕速度，發現某些金屬雜質的存在影響很大。能加速鋼腐蝕的這些金屬往往是氧化還原偶對中的氧化組分；它們的標準氧化電位 E^0 位於 1.3 伏到 1.6 伏之間，特別是 Cr(VI)、Ce(IV)、V(V) 及 Ru(VIII)。作者們認為加速不銹鋼腐蝕的原因在於這些金屬能夠提高溶液的氧化電位，這樣同時加速了陽極和陰極的去極化。陽極去極化是氧化鋼上保護膜中的含水氧化鉻，使成鉻酸鹽轉入溶液中，而陰極去極化是硝酸的還原和金屬氧化組分的還原。當溶液中存在有輻射活性產物（如 Cs¹³⁷ 及 Sr⁹⁰）時，輻射化學效應好像對溶液的氧化電位起了控制作用，因此亦對鋼的腐蝕行為起控制影響。輻射效應能促進氧化組分的還原，亦即防止鋼轉入過鈍化而腐蝕。作者們發現輻射效應隨著氧化-還原偶對中氧化電位的增加而加強。從 V(V)（氧化電位約 1.0 伏）的不被還原，經過 Cr(VI)（氧化電位約 1.3 伏）有時被還原，到 Ce(IV)（氧化電位約 1.6 伏）及 Ru(VIII)（氧化電位約 1.5 伏）很快被還原。

Бялобжеский 等^[13] 又研究了各種金屬在潮濕的四氯化碳中的腐蝕。未經輻照時，所有研究的金屬都不腐蝕，當被劑量為 0.37×10^{10} 電子伏/厘米³·秒的 X 射綫輻照 10 小時後，除去鈦及鉻略有輕微腐蝕外，其他如含鉬不銹鋼、ЯИТ 鋼、鋁、蒙乃爾、碳鋼及銅等均遭強烈腐蝕。作者們認為腐蝕作用的加劇是由於在輻射下部分的四氯化碳分解成鹽酸。同時水分經輻射分解生成 OH、HO₂ 等氧化劑作為強烈的陰極去極化劑，因此銅遭到的腐蝕損壞最為強烈。

Зив 等^[14] 研究了 α -射綫對於鉑和銻在溴氫酸中腐蝕速度的影響。他們選用了放射性比活度從 0.31 到 1 居里/毫升的 Po²¹⁰ 溶液作為輻射劑。發現鉑的腐蝕速度僅略微增長，而銻的腐蝕速度則增加約 100 倍。作者們認為腐蝕速度的增加是由於 α -射綫在溶液中形成的原子溴、過氧化氫及其他輻照產物的作用所致。

Аллен^[15] 試驗了鋁樣品在自來水及蒸餾水中的腐蝕速度。他用 γ -射綫照射，劑

率为 300,000 伦/小时,发现照射样品的重量变化比未照射的为小。作者认为照射的基本作用在于加强溶液的氧化能力,由于形成氧化性较强的自由基,这一效应能使铝上生成紧密的保护膜。

Аллен 又进行了铜和铁在 2 克当量的盐酸中的腐蚀试验,获得了相反的效应,亦即在照射的作用下腐蚀上升。铜和铁样品经过 5×10^7 伦的剂量照射后重量损失相应为 0.419 克及 5.23 克,而未照射的样品重量损失为 0.0392 克及 2.84 克。

Cartledge^[16] 研究了不锈钢在高温的硫酸铈酰水溶液中的腐蚀。发现钢的腐蚀可以被 TcO_4^- 离子所阻抑; TcO_4^- 比 CrO_4^{2-} 更有效,因为它对辐射无影响,而且用的量很少(10~15 毫克/升)。例如含铈的不锈钢在 250°C 放有 $0.004M$ KTcO_4 的硫酸铈酰溶液中,放经 14 小时以后,钢上遮盖着薄而黑的紧密层;而未保护的溶液中,钢上遮盖着疏松的棕红色氧化皮。

四、反应堆中的辐射腐蚀试验

已经知道,在原子核内各种粒子特别是快中子照射的影响下,使各种材料的物理性质及机械性质发生变化。这种变化的数值主要决定于质点的能量、积分剂量及照射时的温度。金属材料在重质点作用下机械性质的变化,与冷作硬化有些相象。在两种情况下性质变化的原因,是由于正规晶格的破坏,在晶格中出现了缺陷。某些实验数据指出,在核子作用下以及冷作所引起的塑性变形,两者间有本质上的不同。核子作用下所发生的破坏是非常复杂的。

Воронин^[17] 等研究了在第一个原子能发电站反应堆的工作情况下,辐照对奥氏体钢、铁素体钢及钼的机械性质的影响。辐照的积分中子数为 $0.9 \sim 3.4 \times 10^{20}$ 中子/厘米²,温度为 $450 \sim 650^\circ\text{C}$ 。照射后奥氏体钢、铁素体钢和钼的塑性强烈降低,而强度及硬度增加。

Конобеевский^[18] 等研究了铜、镍、阿姆考铁和铝在中子流照射下性质的变化。积分中子数为 $1.1 \sim 1.4 \times 10^{20}$ 中子/厘米²,照射温度为 $250 \sim 300^\circ\text{C}$ 。除去铝以外,所有的材料经照射后都强化。这表示升高强度极限、显微硬度,降低相对延伸率及截面收缩率,减少冲击韧性。三种强化金属中变化最大的是铁(延伸率减少到 $1/3$,冲击韧性减少到 $1/10$),最小的是铜。这是由于铜和铁、镍相比有较低的重结晶温度。对于铝来说变化不大,因为照射温度高于它的重结晶温度。

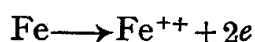
Pravdyuk^[19] 等研究了各种不锈钢、低合金钢和碳钢等受中子流辐照后机械性质的变化。和其他作者所得的结果一样,钢材经照射后强度极限及屈服点增加,而延伸率减低。他们又研究了积分中子流的大小和这些机械性能变化最大值间的关系。照射后的低合金钢在 $250 \sim 400^\circ\text{C}$ 温度范围内回火 2 小时,在相当程度上回复其原有的机械性质,即强度极限及屈服点下降,而延伸率上升。

Ибрагимов 等^[20] 研究了快中子照射对于铁、镍、钼及某些不锈钢性质及结构的影响。经照射后,强度、硬度及电阻升高而相对延伸率下降。性质变化的程度决定于照射材料的本质,而钢组成的变化并不起重要影响。为了研究辐射发生的缺陷对于温度的稳定性,他们将照射的样品在不同温度下退火 30 分钟。每次退火后测定其显微硬度及电阻,结果发现由于辐照所获得的硬度增长的退火温度区域(即消除硬度的温度区域)对体心立方晶格的金属(铁,钼)来说,比面心立方晶格的金属(镍,奥氏体钢)来得大。要完全消除由于辐射增长的硬度所需的退火温度决定于材料的熔融温度。当其他情况完全相同时(例如相同的晶格),熔融温度愈高,退火温度也愈高。

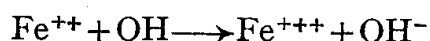
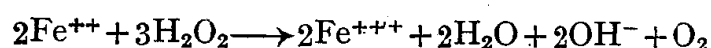
Герасимов^[21] 等研究了 ЯИТ 不锈钢在反应堆活性区域被 10^{12} 中子/厘米²·秒的中子流照射的电化学行为,电解液为 0.01N NaCl 及 0.01N Na₂SO₄。照射并不变更 ЯИТ 钢在 0.01N Na₂SO₄ 溶液中的阳极过程动力学。在钝化区域和在过钝化区域阳极过程的速度,照射后和未照射时一样。在 0.01N NaCl 溶液中,照射后 ЯИТ 钢的阳极极化曲线的性质仍旧保持。在钝化区域的阳极过程的速度实际上无变化,可是在过钝化区域的阳极极化曲线朝正向转移约 100~150 毫伏(比未照射时),在两种试验溶液中,照射下的阴极极化曲线,相应于氧离子化反应转向正值。这情况证明增大阴极过程的速度,即表示溶液中存在着辐射分解产物——短寿命的基团和过氧化氢。

增大阴极过程的速度,导致钢的稳定电位移向正值。由于这样,钝化状态的区域将减少;例如在氯化物溶液中,特别是当金属存在有拉伸引力时,在辐照作用下稳定电位朝正值转移,可能将钢引入过钝化区域,导致腐蚀速度增大。在硫酸钠溶液中照射时所建立的稳定电位相应于钝化状态区域,而在氯化物溶液中所建立的稳定电位接近于过钝化区域。

Бялобжецкий 等^[22] 在反应堆的实验管道中进行了金属腐蚀的研究。他们将置于 0.05N NaCl 溶液中的 Zr-Al、Zr-Fe、Fe-Al 等电偶放在热中子通量为 2×10^{12} 中子/厘米²·秒的实验管道中测量其偶电流。偶电流在堆内和堆外检验性实验中有相同的上升和下降特征;这证明反应堆内影响偶电流上升的主要原因是由于电解质吸收辐射能而自身变热了。对于 Zr-Fe 偶在堆中的偶电流上升得特别快,作者们认为是由于辐射产物直接和间接的去极化作用,铁首先变成二价铁离子:



二价铁离子和水的辐射产物作用生成三价铁离子:



三价铁离子是很好的阴极去极化剂,



因此电解液内有铁离子存在时会使 Zr-Fe 偶有显著的腐蚀效应。

五、其他輻射腐蝕問題

据日本鋼鐵杂志报导^[23], 为了選擇均匀反应堆的結構材料, 研究了三种鎳鉻不銹鋼(含鉬 0.13%、3% 和不含鉬的)在硫酸鈾酰和硝酸鈾酰中的腐蝕速度, 发现所有三种鋼的腐蝕速度都很小。 γ 射綫照射使这些鋼在硝酸鈾酰中的腐蝕速度增加。

英国 Dawson^[24] 发现在气体載热剂的反应堆中, 中子流及 γ 射綫照射对鎳的腐蝕速度无显著影响。但在均匀堆中, 鎳合金的腐蝕速度依赖于反应堆放出能量的大小。在能量大的反应堆中, 鎳合金的腐蝕速度很大。作者认为这是由于鎳上保护膜受裂解产物的輻射和撞击所致。

Primark^[25] 等发现某些能遭受硝酸腐蝕的金属及合金(即鎳、鈷、鉛、鋁、因康奈尔合金), 在反应堆中潮湿空气下輻照时会生成硝酸盐及盐基性硝酸盐。这种腐蝕可以使堆的某些部分遭受强烈損坏。

Lintner^[26] 等发现当有放射性存在时, 会增加一些材料在空气、水蒸汽及 3% NaCl 溶液中的腐蝕, 如 99.5% 鋁、Al-Mn、Al+3% Mg、Al-Cu-Mg、Al-Mg-Si、Al-Zn-Mg 及硅鋁明(12% Si)等。作者們认为其原因为: (1)放射性促进 H_2O_2 的生成, 因此加速腐蝕; (2) α -粒子穿入氧化膜, 使腐蝕介质能穿透; (3) α -粒子打击在金属上发生局部加热, 产生了局部电池。

比利时专利^[27] 指出, 在鎳鉻奧氏体鋼中加入 0.0001~0.5% 的稀土金属如鈾、鐳或者釷(較好的为 0.08% 鈾), 能减少对輻射的灵敏度。

日本 Gungj Shinoda^[28] 等研究了鈾酰盐对不銹鋼腐蝕的影响, 发现当样品在 680°C 加热 100 小时后, 含鉬及銅的 18-8 奧氏体鋼中碳化物沉淀极为显著, 而含鈮的不銹鋼經常显出較高的耐蝕性能。含銅及鉬的鋼耐应力腐蝕的性能差, 而含鈮的較好, 被鈮所稳定了的鋼加上应力后对耐蝕性几无影响。可以得出結論: 不銹鋼中含鉬及銅对鈾酰盐的腐蝕是不利的, 而鈮的存在經常是有利的。

波兰 Herczyusku^[29] 研究了金及鉑表面由于 Co^{60} 的 γ -射綫輻照后(剂率为 800,000 倫/小时)对阴离子及阳离子会增加吸附。发现对 $SO_4^{=}$ 及 Cs^+ 的吸附与時間成函数关系, 在比較短的照射時間下, 显著增加吸附; 繼續照射則回复到原有数值。这可以解釋为在照射的最初几小时, 生成了氧化层, 繼續照射时由于发生輻射退火而破坏了这一氧化层。

六、結 語

根据上面的叙述可以看到, 金属輻射腐蝕的研究工作, 国际上进行得还不多, 而且比較零星分散, 还没有在某一領域中比較系統的大量工作。

輻照有時增加腐蝕，有時阻抑腐蝕，隨金屬的性質、介質的情況和輻照的條件而定。解釋輻射腐蝕的機構，亦比較紛歧，尙無統一的見解。

腐蝕的現象本來是多种多样比較複雜的，引入了輻射的因素後，更使這一系統複雜化。它既影響金屬的性質，又能促使介質的成分變化，更重要的是會影響金屬和介質界面的性質。因此有必要弄清複雜系統中各種因素的影響，找出其控制因素，掌握其規律性，提出合理措施，延長金屬材料在輻射條件下的使用壽命。總之，輻射腐蝕是腐蝕及防腐工作者必須予以重視的新課題。

參 考 文 獻

- [1] А. Аллен, Сборные научные и технические основы ядерной энергетики под ред. К. Тудмена ИЛ Стр. 224 (1950).
- [2] Lintner K., Nachtigall E., Schmid E., Metall, 11, № 31 (1957).
- [3] B. Neumann & E. Schmid, Metall, 9/10, 349 (1955).
- [4] А. В. Бялобжеский, ДАН СССР, 119, 515~517 (1958).
- [5] А. В. Бялобжеский, ЖФХ, Том. XXXIII, 1256 (1959).
- [6] А. В. Бялобжеский, 金屬腐蝕及防護報告彙編, 機械工業出版社 (1959).
- [7] В. И. Спицин, К. Н. Яндушкин, С. А. Балежин, И. М. Кулешов, ДАН СССР, 143, 1406 (1962).
- [8] М. Н. Фокин, Т. В. Матвеева, Н. Д. Томашов, А. В. Бялобжеский, В. Д. Вальков, Труды I. Всесоюзного совещания по радиационной химии, 150-5 (1958).
- [9] Я. М. Колотыркин, Н. Я. Бунэ, Г. С. Тюриков, Труды I. Всесоюзного совещания по радиационной химии, 143~9 (1958).
- [10] И. Л. Розенфельд, Е. К. Оше, Труды I. Всесоюзного совещания по радиационной химии, 156~9 (1958).
- [11] A. V. McIntosh Chemistry & Industry, June 1, 687~692 (1957).
- [12] A. V. McIntosh & T. E. Evans, Peaceful Uses of Atomic Energy, Vol. 17 (1958).
- [13] А. В. Бялобжеский, В. И. Лукинская, Атомная энергия, Том. 11, Вып. 2, август, 170 (1961).
- [14] Д. М. Зив, И. А. Эррос, 原子能, 第3卷, 11期, 1071 (1958).
- [15] J. J. Harwood 主編, Влияние ядерных излучений на материалы (1961).
- [16] G. H. Cartledge, U. S. 2,837,474, June 3, 1958 从 C. A. 52 (1958) 17078 a.
- [17] И. М. Воронин, В. Д. Дмитриев, Ш. Ш. Ибрагимов, В. С. Ляшенко, Атомная энергия июнь (1960).
- [18] С. Т. Конобеевский, В. И. Кутайцев, Н. Р. Иравдюк, Мирное использование атомной энергии, Том. 7, 582 頁 (1955).
- [19] N. F. Pravdymk, S. T. Konobeevsky, A. D. Atayev & Y. I. Pohrovsky, Peaceful Uses of Atomic Energy, Vol. 5 (1958).
- [20] Ш. Ш. Ибрагимов, В. С. Ляшенко, А. И. Завьялов, Атомная энергия, Том. 8, вып. 5, 413~9 (1960).
- [21] В. В. Герасимов, В. Н. Александрова, Атомная энергия, Том. 10, фев, 164 (1961).
- [22] А. В. Бялобжеский, В. Д. Вальков, 原子能, 9期, 926~928 頁 (1961).
- [23] Kuroyanagi Takshi, Shinoda Nobaru, J. Iron & Steel Inst., Japan, 43 № 12 1312~7 (1957).
- [24] J. K. Dawson, Times Rev. Ind. 12 № 134 22~23 (1958).

- [25] W. L. Primark, L. H. Fuchs, Argonne National Lab. U. S. Atomic Energy Comm. Pubn. ANL-4763 (1952).
- [26] K. Lintner, E. Nachtigall, E. Schmid, Metall, **11**, № 1 31~35 (1957).
- [27] E. J. Kirschning, Belgain Patent, 595, 243, 从 Nuclear Sci. abs., Vol. 15 (1961) 21189.
- [28] Gungj Shinoda Tadao sano etc. Nippon 'kinzokn Gakkaishi **22** Oct. 500-3 (1958).
- [29] E. Herczyusku Naturwissenschaft **47** 224 (1960).

几种有色金属的大气腐蚀試驗

广州电器科学研究所

电工产品中广泛采用銅、鋁、鋅等有色金属和它們的合金，在选用这些金属时需要考虑的因素，除了物理性能、机械性能和工艺性能外，还必须考虑到它們的耐蚀性能。許多精密仪器设备的零件常常由于极輕微的腐蝕而导致整个設備无法繼續使用。在我国南方广大湿热地区，这种現象更为严重。为了弄清一些金属对我国南方气候的耐蚀性能，我們进行了大气暴露試驗。

一、試样及試驗条件

进行試驗的样品共有 18 种，它們的型号和組成成分見表 1。試样外形为长 7 厘米、直徑 1.0~1.4 厘米的圓棒，在制备时表面經過磨光处理，因此表面光滑、发亮、无斑点，每种相同样品共有 6 件，室內和室外各放一半。

样品試驗地点为广州电器科学研究所室內試驗棚(代号 K7)和室外暴露場(代号 K8)，試驗場地溫湿度記錄見图 1。

在进行試驗以前，所有样品都曾进行初始檢查，并称其重量。在試驗过程中定期記錄样品光泽度的变化，腐蝕点、斑、凹陷、附着物等的出現，并称其重量变化。样品表面的原始光泽度定为 100%，光泽度变化用肉眼观察，以百分比表示。

試驗时样品用塑料綫固定在与地面成 45° 的木制样品架上，在試样挂出后的第 10 天、第 20 天及第 30 天各进行外观檢查一次，以后从样品挂出之日起算，每隔三个月檢查一次，外观檢查方法按照广州电器科学研究所金属样品試驗規程 T.S.G 1001-59 进行，称重試驗每隔三个月进行一次。

样品試驗日期为 1960 年 10 月至 1962 年 10 月，共 2 年。

二、試驗結果

表 2、表 3 所列举的是各种金属的外观变化記錄。

表 4 是重量变化記錄。

图 2 至图 5 为各种金属的腐蝕-時間图。

表 1 样品名称及成分

样品序号	材料名称及型号	相当于苏联型号	合 金 成 分
1	铜 M-1	MO	Cu 为 99.96%, 余为杂质
2	黄铜 M-58	—	Cu 为 56.5~59.5%, Pb 0.1~3%, 余为 Zn
3	黄铜 MA-58	—	Cu 为 56~60%, Al 为 1.5~2.5%, Fe 为 0.5~1.5%, Mn 为 1~2%, 余为 Zn
4	黄铜 MO-63	—	Cu 为 62~64%, Pb 为 1~2%, 余为 Zn
5	黄铜 M-63	Л62	Cu 为 62~64%, 余为 Zn
6	青铜 BrOO-4-3	БрОЦ4-3	基本元素为 Cu, Sn 为 3.93%, Zn 为 3%, 余为杂质(0.046%)
7	青铜 BK-3-1	БрKMn3-1	基本元素为 Cu, Si 为 2.8~3.5%, Mn 为 1~1.5%
8	青铜 BA-10-3-1.5	БрАЖМn10-3-1.5	基本元素为 Cu, Al 为 10~16%, Fe 为 2.86%, Mn 为 1.62%, 余为杂质
9	锌白铜 NS-15	МНЦ 15-20	基本元素为 Cu, Ni 为 13.5~16.5%, Zn 为 18~22%, 杂质 < 0.9%
10	锌白铜 NS-20	—	基本元素为 Cu, Ni 为 20.94%, Zn 为 15.89%, 杂质为 0.3065%
11	铝 A-1	AO	Al 为 99.7%, 余为杂质
12	耐蚀铝合金 PA-2	—	基本元素为 Al, Mg 为 2.0~2.8%, Mn 为 1~1.6%, Si 为 0.7~1.2%
13	耐蚀铝合金 PA-4	—	基本元素为 Al, Cu 为 3.8~4.9%, Mg 为 0.7~1.2%, Mn 为 0.6~1.0%
14	杜拉铝 PA-7	Д16	基本元素为 Al, Cu 为 3.8~5.9%, Mg 为 1.2~1.8%, Mn 为 0.3~0.9%
15	铝合金 PA-12	AK 4	基本元素为 Al, Cu 为 1.9~2.5%, Mg 为 1.4~1.8%, Fe 为 1.3~1.6%, Ni 为 1.0~1.5%, Si 为 0.5~1.2%
16	铝合金 Z-41	ЦАМ4-1	基本元素为 Zn, Al 为 3.5~4.3%, Cu 为 0.7~1.2%, Mg 为 0.02~0.05%
17	铝合金 Z-43	ЦАМ4-3	基本元素为 Zn, Al 为 3.5~4.5%, Cu 为 2.5~3.5%, Mg 为 0.02~0.05%
18	铝合金 Z-40	—	基本元素为 Zn, Al 为 3.5~4.3%, Cu ≤ 0.1%, Mg 为 0.02~0.05%

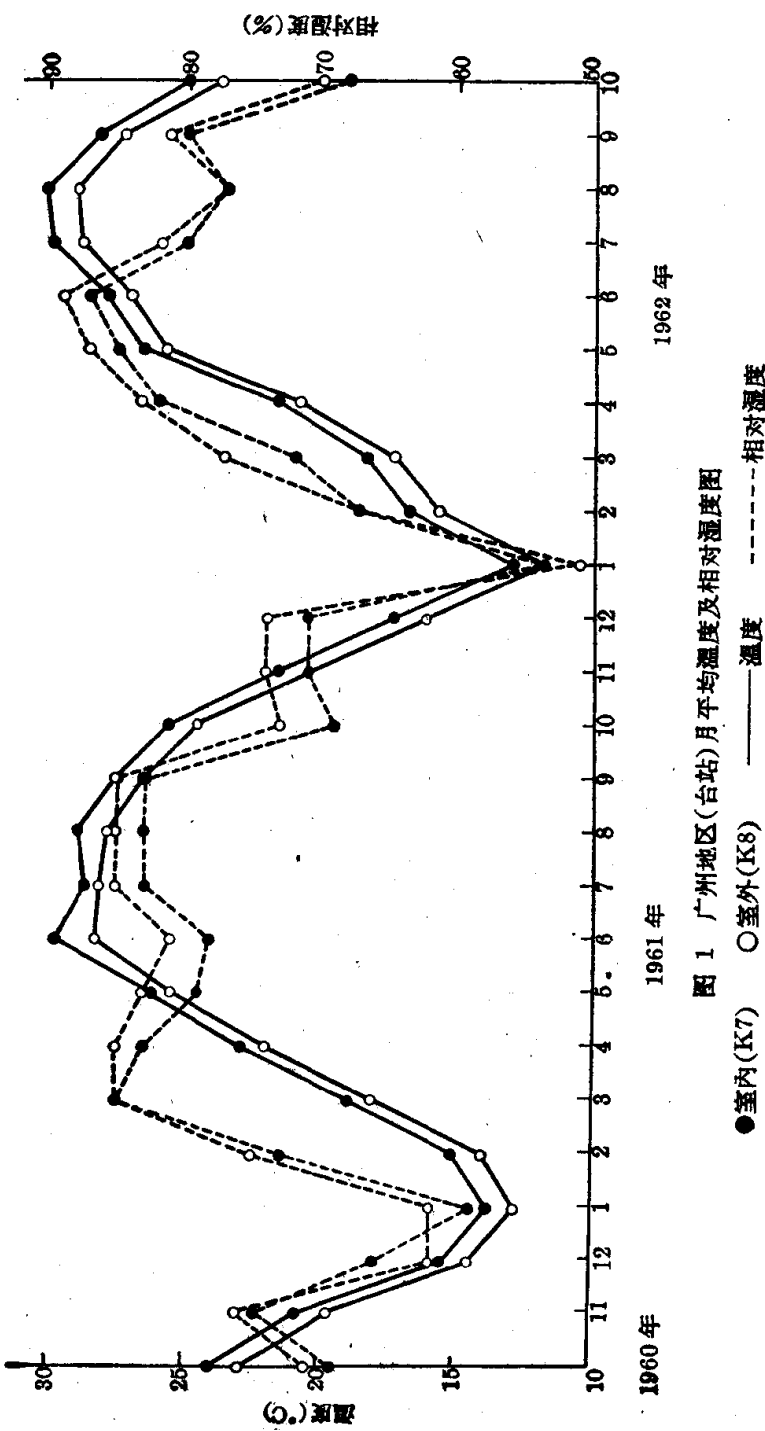


图 1 广州地区(台站)月平均温度及相对湿度图

●室内(K7) ○室外(K8) ————温度 - - - - -相对湿度

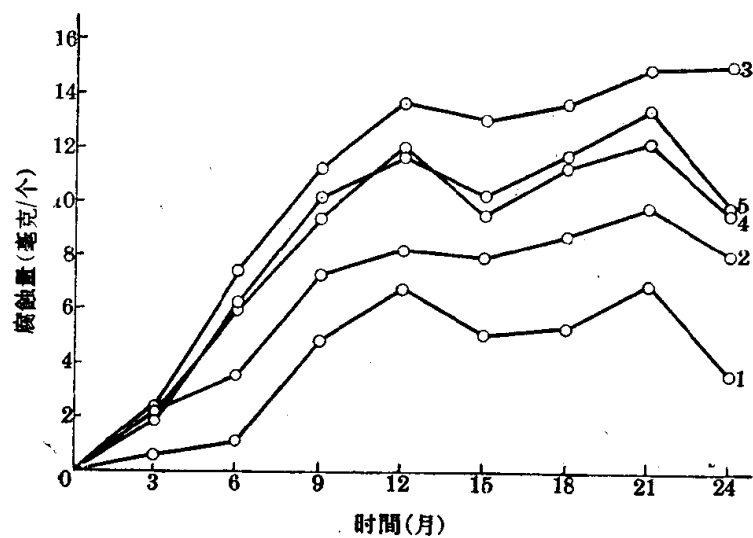


图 2 銅及銅合金腐蝕-時間图(一)

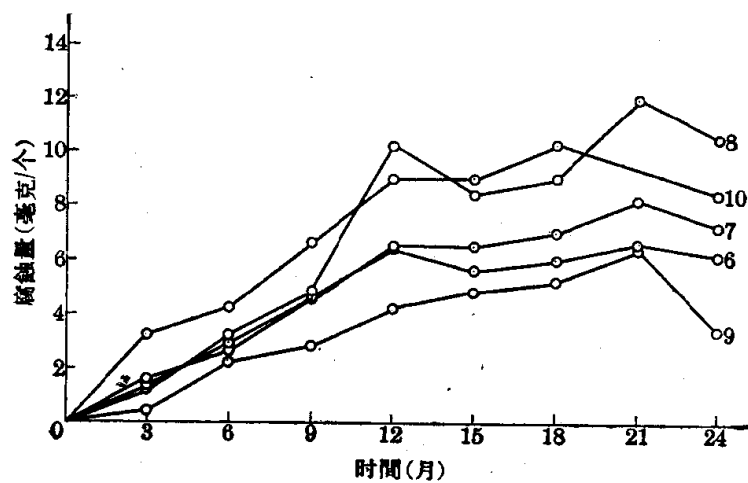


图 3 銅及銅合金腐蝕-時間图(二)

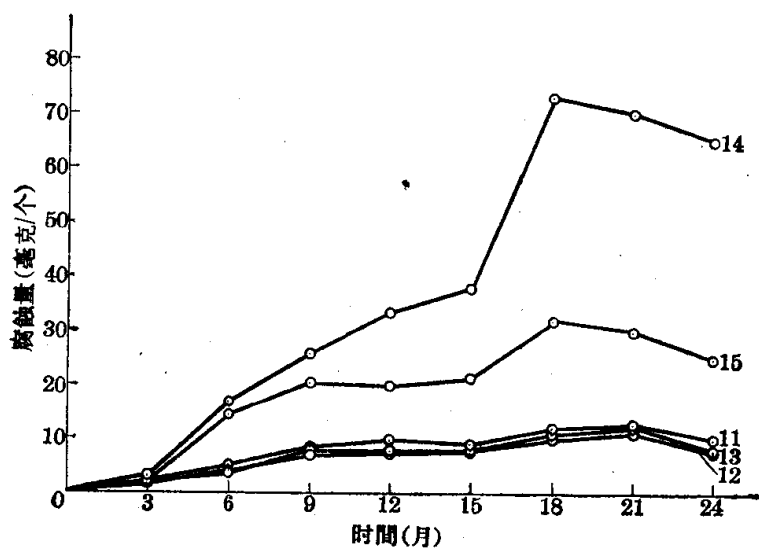


图 4 鋁及鋁合金腐蝕-時間图