

利用穆斯堡尔谱对普碳钢在海洋 各腐蚀区带锈层的研究*

李言涛 侯保荣

(中国科学院海洋研究所)

李久青

(北京科技大学)

穆斯堡尔效应 (Mössbauer Effect) 是一种固体中原子核对 γ -射线的无反冲共振吸收或发射的现象, 即 γ -射线的共振荧光现象。利用穆斯堡尔谱研究腐蚀过程和腐蚀产物, 近年来越来越受到国内外有关学者的重视 (Meisel, 1980)。穆斯堡尔谱是一种非破坏性结构测试手段, 它不仅能研究晶态产物, 也能研究非晶态产物, 比 X 衍射等方法优越得多 (夏元复等, 1984)。自 70 年代末起, 国内外开始出现一些关于海水中钢铁腐蚀产物研究的报道 (Peev, 1978; 马如璋等, 1981; 吴继勋等, 1982; 陈俊明等, 1982; 郑裕芳等, 1983), 而用 ME 对在整个海洋环境中各个不同腐蚀区带钢铁的腐蚀产物的研究迄今还尚未见报道。作者于 1994 年 10 月在埕岛海区对挂片的腐蚀锈层的结构组成进行了穆斯堡尔谱分析, 以探讨在各不同区带的腐蚀产物的差异及腐蚀机理, 为开发耐海水腐蚀钢和普碳钢的防腐提供了理论依据。

一、材料与 方法

1. 材料与锈样 选用普碳钢 (A₃ 钢) 为研究材料, 其化学成分为: C(0.16%), Si(0.20%), Mn(0.46%), S(0.036%), P(0.006%)。

A₃ 钢试片暴露地点为东营海港埕岛码头, 该地区呈不规则全日潮。外海挂片试验利用钢制支架固定试片, 使其处于不同的海洋腐蚀区带; 海泥埋片试验在当地废弃码头岸边进行, 锈样取自这些试片在飞溅区、潮差区、全浸区和海泥区腐蚀两年后取下的挂片。

2. 方法 (1) 取样: 试片从现场支架上取下后用塑料袋密封, 带回实验室后用酒精浸泡脱水, 再装入塑料袋置于干燥器中备用。在 MEC APLEX CH-2540 手套箱中剥取锈层。箱内经抽真空-充氮-抽真空-充高纯氮, 取样过程中氮始终维持正压, 以免样品氧化。颗粒状样品先在酒精中研成细粉, 然后搅拌在真空油脂中, 并压制成薄片。(2)

* 中国科学院海洋研究所调查研究报告第 2708 号。

收稿日期: 1995 年 8 月 4 日。

测试: 穆斯堡尔谱仪采用等加速方式, 实验采用透射几何和多路定标记录, 放射源为 $^{57}\text{Co}(\text{Pd})$, 室温下进行。用标准吸收体 $\alpha\text{-Fe}$ 作为速度定标, 所有测谱数据均经过叠迭处理, 以提高信噪比, 并使背景平直。测量结果用最小二乘法原理, 按洛伦兹线型进行拟合, 所得同质异能移位数据均相对于标准吸收体 $\alpha\text{-Fe}$ 求得。

二、结果与讨论

1. 锈层的外观形貌 外海挂片及海泥埋片腐蚀两年后取得试片的外观形貌如表 1。

表 1 不同腐蚀区带锈层形貌

	飞溅区	潮差区	全浸区	海泥区
腐蚀程度	严重	较重	较轻	轻微
锈层厚度	厚	较厚	较薄	薄
锈层表面形貌	锈层致密, 与基体结合牢固, 难以剥离。内外层区分不明显, 外层为深褐色、致密; 内层为黑色, 有小气泡鼓起。敲击锈层则大片脱落	锈层分层明显, 可分数层。外锈层棕黄色、平整, 偶呈泡状, 略微疏松, 锈层由外向内颜色加深, 中层为黑褐色, 内层为黑色	试样表面海生物附着牢固, 间隙中有黄锈。锈层为黑褐色, 干燥后难以剥落, 只能分内、外两层, 内层为黑色	试样外附着海泥, 刚出泥时外层呈蓝黑色, 空气中干燥后为深黄色, 极易剥离, 内层为较细黑色粉末

2. 穆斯堡尔谱分析 图 1 为标准吸收体 $\alpha\text{-Fe}$ 的穆斯堡尔谱。图 2—5 分别为 A_3 钢在飞溅区、潮差区、全浸区和海泥区的内、中、外层铁锈的穆斯堡尔谱, 经计算机拟合解

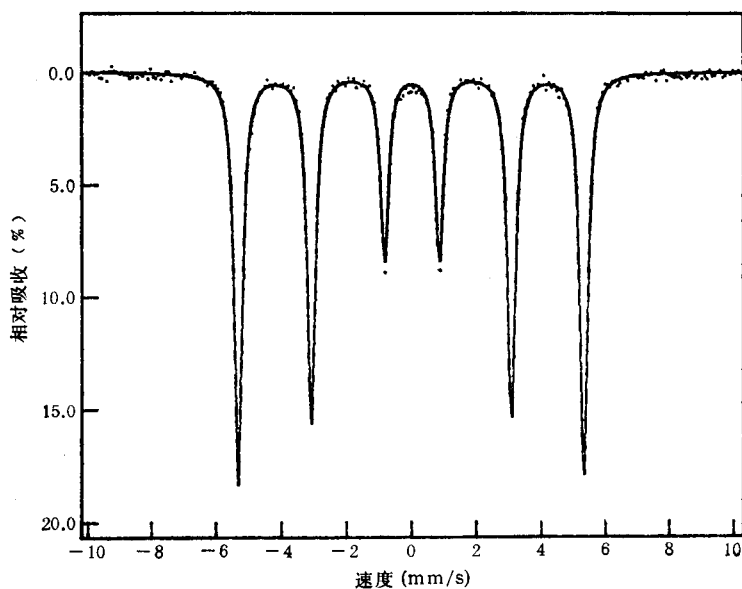


图 1 标准吸收体 $\alpha\text{-Fe}$ 的穆斯堡尔谱

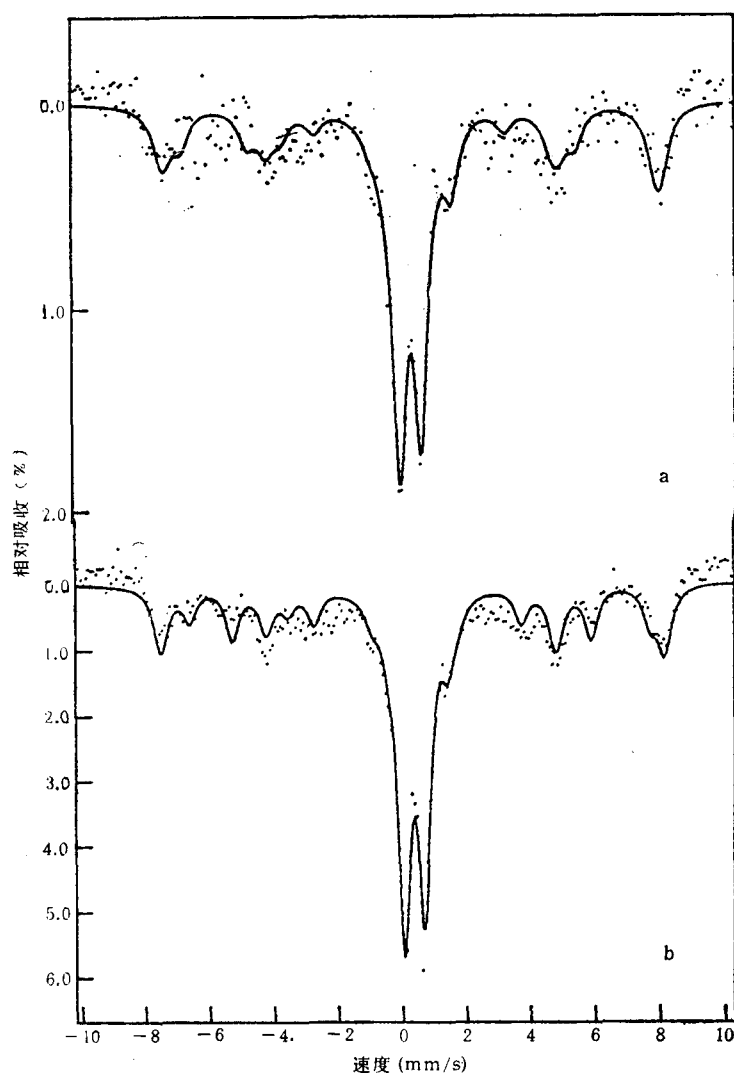


图2 飞溅区锈层的穆斯堡尔谱
a. 内锈层; b. 外锈层

谱后得到的穆斯堡尔参数见表2。

图6为各腐蚀区带锈层各组成成分的物相面积比例统计。由图可看出,除了全浸区A₃钢的锈层由 α -Fe₃O₄(A), α -Fe₃O₄(B), α -FeOOH和 β -FeOOH四种化学成分组成外;飞溅区、潮差区和海泥区的锈层内还有 α -FeO[也可能是Fe(OH)₂]组分(吴继勋等,1982),这是由于钢铁在这些腐蚀区带(除海泥区)主要是由氧扩散控制的阴极氧去极化腐蚀。飞溅区和潮差区由于干湿交替形成的锈层结构致密,层次性好,氧气难以扩散至各锈层内部;而全浸区由于海洋生物附着,形成的锈层疏松,没有明显的层次性,且处于浅海地区,海水中氧气充足,致使其在腐蚀初始阶段形成的腐蚀产物 α -FeO[或Fe(OH)₂]全部被氧化为 α -FeOOH或 α -Fe₃O₄。海泥区A₃钢锈层内的 α -FeO含量最高,这主要是由于它们是在缺氧状态下形成的,也可能是由硫酸盐还原菌腐蚀生成的FeS的不完全

表 2 A₃ 钢在海洋腐蚀各区带锈样的穆斯堡尔参数

腐蚀区带		同质异能移 (mm/s)	四极劈裂 (mm/s)	超精细磁场 (T)	鉴别相	物相面积 (%)
飞 溅 区	外 锈 层	0.3209	0.0106	48.616	α -Fe ₃ O ₄ (A)	23.55
		0.5810	-0.0262	44.485	α -Fe ₃ O ₄ (B)	10.24
		0.4096	-0.0969	34.702	α -FeOOH	16.58
		0.3573	-0.6338		β -FeOOH	46.52
		0.7504	1.3018		α -FeO	3.11
	内 锈 层	0.3074	-0.0038	47.258	α -Fe ₃ O ₄ (A)	26.05
		0.6677	0.0013	45.868	α -Fe ₃ O ₄ (B)	11.79
		0.3500	0.0100	31.379	α -FeOOH	11.63
		0.3316	0.6707		β -FeOOH	45.39
		0.8626	1.5079		α -FeO	5.24
潮 差 区	外 锈 层	0.2946	-0.0406	48.129	α -Fe ₃ O ₄ (A)	32.93
		0.6677	0.1192	46.524	α -Fe ₃ O ₄ (B)	10.62
		0.3899	-0.0935	35.251	α -FeOOH	19.13
		0.3457	0.6475		β -FeOOH	35.33
		0.7736	-1.2413		α -FeO	1.98
	中 锈 层	0.2998	-0.0174	48.425	α -Fe ₃ O ₄ (A)	27.17
		0.6677	-0.0704	45.807	α -Fe ₃ O ₄ (B)	20.51
		0.3891	-0.0902	34.284	β -FeOOH	34.75
		0.3681	0.6253		β -FeOOH	11.90
		0.5139	1.5903		α -FeO	5.67
	内 锈 层	0.2998	-0.0174	48.425	α -Fe ₃ O ₄ (A)	17.88
		0.6677	-0.0704	45.807	α -Fe ₃ O ₄ (B)	15.68
		0.3699	-0.0768	35.945	α -FeOOH	43.22
		0.3713	0.6642		β -FeOOH	20.87
		0.5222	1.6647		α -FeO	2.34
全 浸 区	外 锈 层	0.2856	0.0521	48.782	α -Fe ₃ O ₄ (A)	4.48
		0.7227	-0.1081	45.828	α -Fe ₃ O ₄ (B)	7.08
		0.4082	-0.0871	35.442	α -FeOOH	12.59
		0.3624	0.6543		β -FeOOH	75.85
	内 锈 层	0.2605	0.0493	49.056	α -Fe ₃ O ₄ (A)	6.44
		0.7670	-0.0870	45.682	α -Fe ₃ O ₄ (B)	5.03
		0.4216	-0.1618	36.857	α -FeOOH	9.05
		0.3552	0.6619		β -FeOOH	79.48
海 泥 区	外 锈 层	0.3094	-0.0730	47.419	α -Fe ₃ O ₄ (A)	11.37
		0.6560	-0.0540	46.428	α -Fe ₃ O ₄ (B)	9.66
		0.5608	-0.6228	36.232	α -FeOOH	7.63
		0.3382	0.6712		β -FeOOH	57.09
		1.1493	2.1244		α -FeO	13.35
	内 锈 层	0.2986	0.0293	48.492	α -Fe ₃ O ₄ (A)	10.60
		0.6241	-0.1817	45.460	α -Fe ₃ O ₄ (B)	7.87
		0.3765	-0.2361	36.577	α -FeOOH	7.21
		0.3590	0.6767		β -FeOOH	65.62
		1.1232	2.0390		α -FeO	8.70

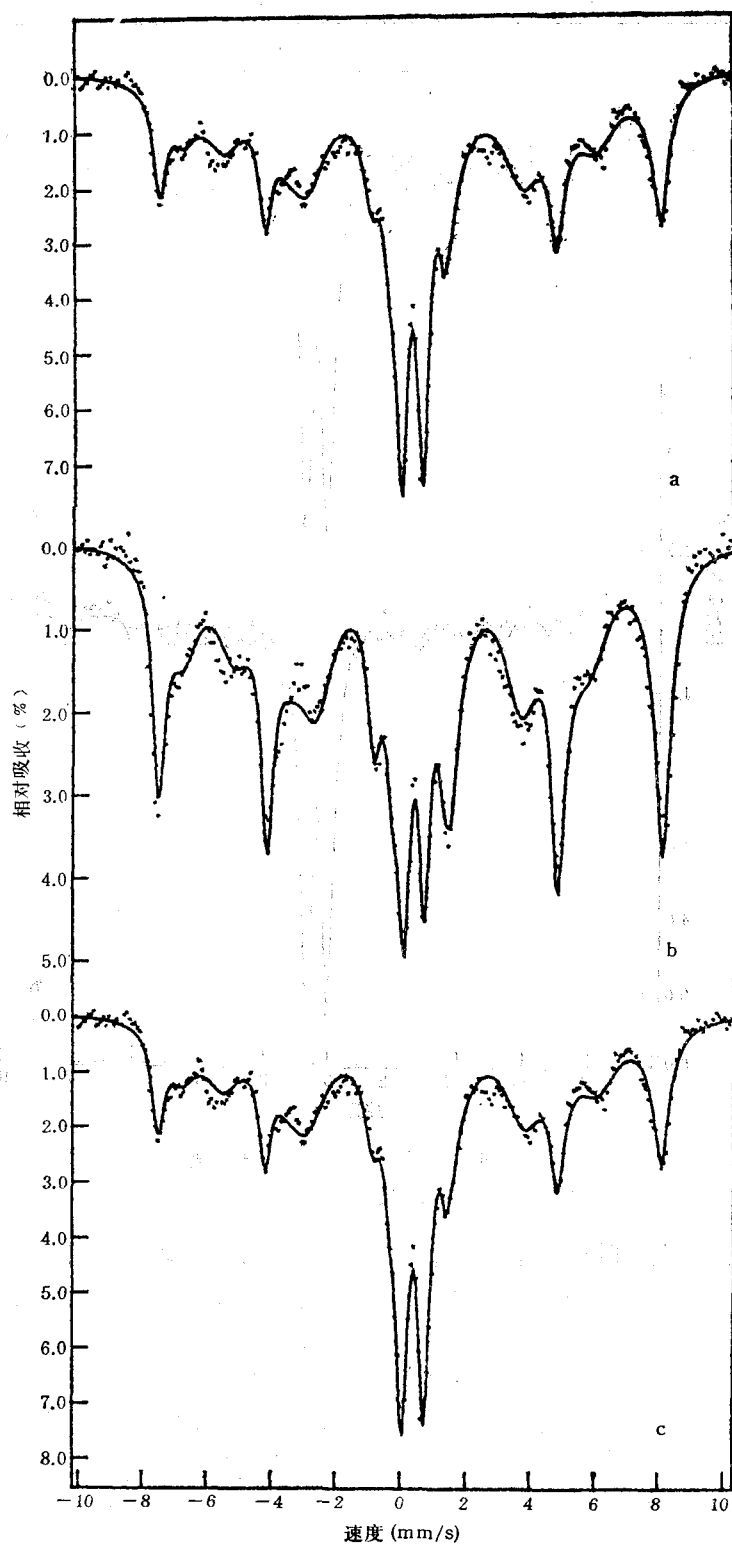


图3 潮差区锈层的穆斯堡尔谱
a. 内锈层; b. 中锈层; c. 外锈层

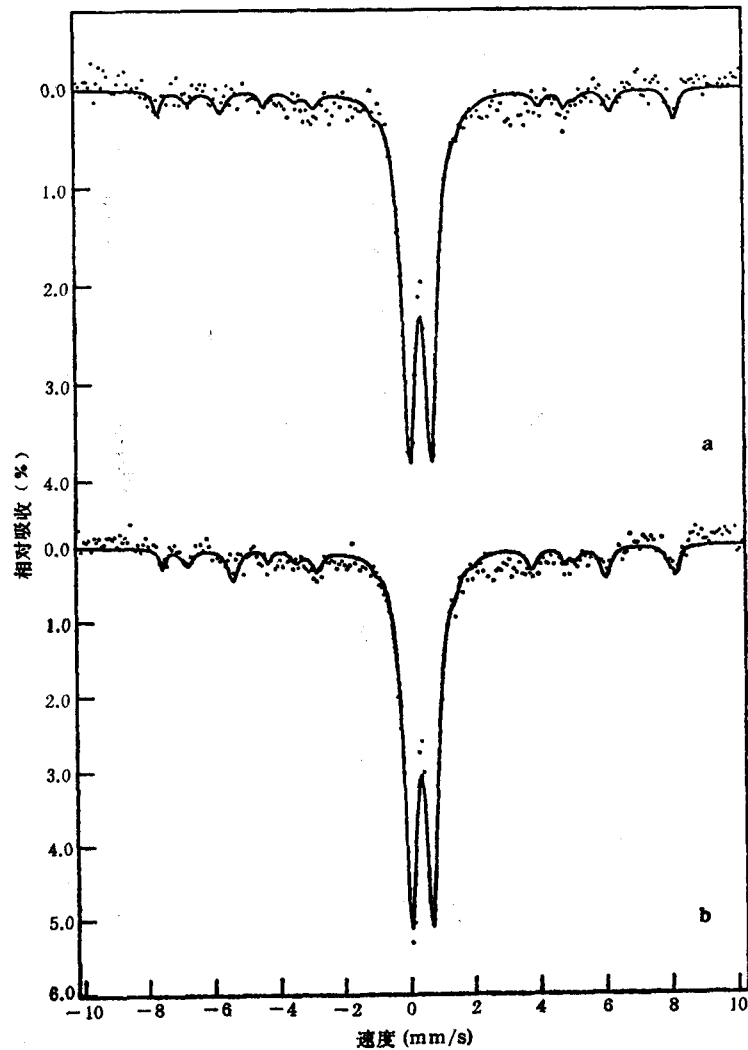


图4 全浸区锈层的穆斯堡尔谱

a. 内锈层; b. 外锈层

氧化形成的,这一点可以从取样时试片上带有明显 H_2S 气味得到证明,不过从其同质异能移和四极劈裂数据看,与吴继勋等(1982)报道中的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 相近,因此,此处的 $\alpha\text{-FeO}$ 极有可能是没有转化的中间态 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 。

其次,在飞溅区和潮差区这两个干湿交替的腐蚀区带, A_3 钢锈层中 Fe_3O_4 所占的比例明显高于全浸区和海泥区,而 FeOOH , 尤其是 $\beta\text{-FeOOH}$ 所占比例则与前者正相反。在干湿交替的腐蚀环境中钢铁的腐蚀机理模式如下:处于干湿交替过程的铁锈层在湿润条件下可作为强烈的氧化剂而发生作用,即锈层中 $\text{Fe}(\text{III})$ 还原;而当锈层处于干燥条件下,即外部湿度下降时,锈层和底部基体的钢的局部电池成为开路,在大气中氧的作用下锈层重新氧化为 $\text{Fe}(\text{III})$ 的氧化物。在此模式中,阳极反应 ($\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$) 发生在金属/ Fe_3O_4 界面上,阴极反应 ($6\text{FeOOH} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{OH}^-$) 发生在

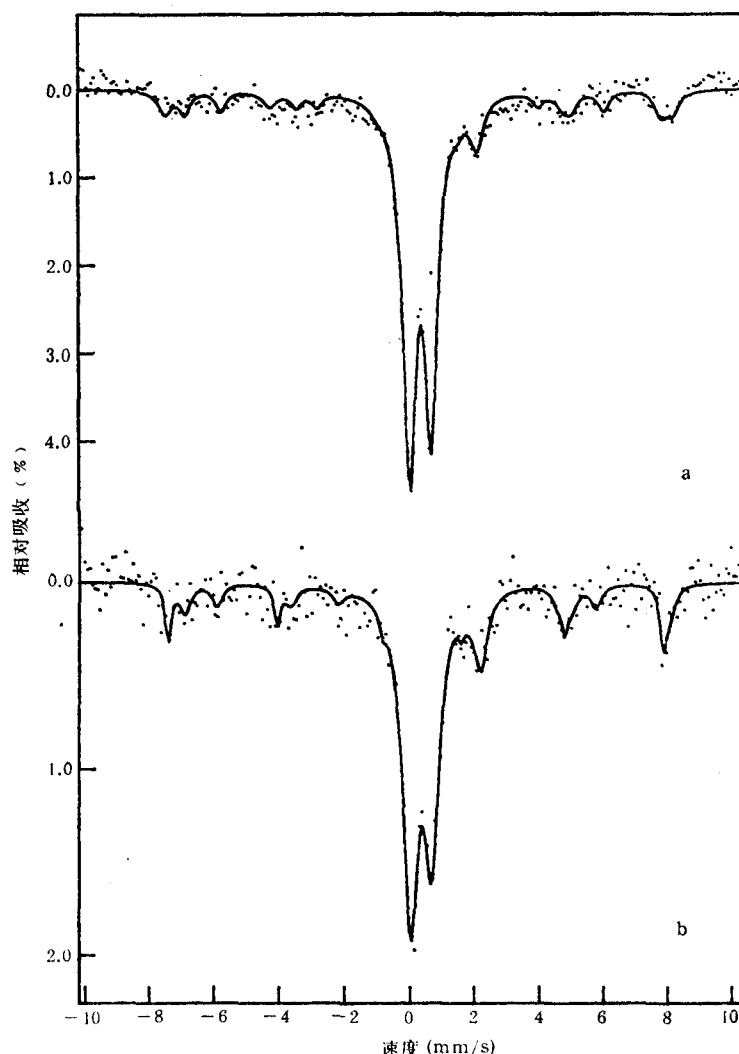


图5 海泥区锈层的穆斯堡尔谱

a. 内锈层; b. 外锈层

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeOOH}$ 界面上,因此锈层中发生了 Fe(III) 的还原反应,参与了阴极过程,加速了钢铁的腐蚀,由此可看出,氧扩散过程并非是控制腐蚀 Fe(III) 的唯一因素。潮差区因氧浓差电池作用受到保护而使其腐蚀程度大大小于飞溅区。全浸区生成的 FeOOH 与干湿交替区通过大气氧化生成的 FeOOH 的电化学活性及作为底层的 Fe_3O_4 的导电性不同,不能发生还原反应(西方笃,1994)。海泥区生成的 FeOOH 可能具有与全浸区的 FeOOH 相同的性质。

另外,各腐蚀区带的内、外锈层组成一致,其各组分的含量也相差不大,其中的 $\beta\text{-FeOOH}$ 为主要组分,最高可达 80%,这是海洋环境中氯离子作用的结果。从总体上看,内锈层的 $\text{FeOOH}(\alpha\text{-FeOOH} + \beta\text{-FeOOH})$ 的含量略高于外层,在锈层的穆斯堡尔谱中没有发现 Fe(OH)_2 特征峰,这对于飞溅区和潮差区等干湿交替区没有影响;而对于全浸

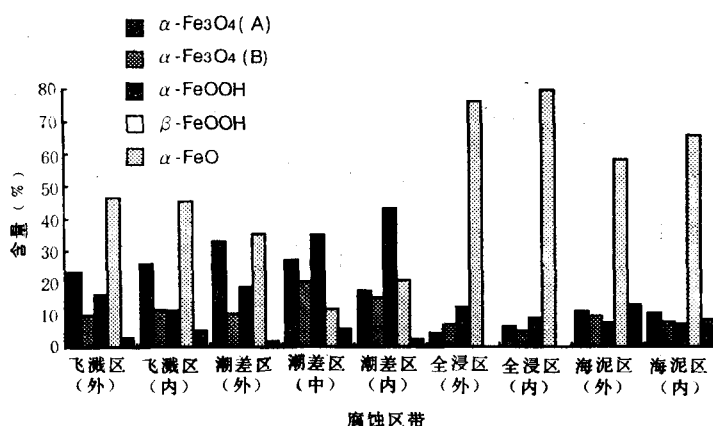


图6 海洋腐蚀各区带 A₃ 钢锈层组成及含量的平面示意图

区和海泥区来说,样品离开腐蚀环境时若保护不佳,与空气充分接触会引起锈层中的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 的氧化、脱水分解,发生如下反应: $\text{Fe}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{FeOOH} + \text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{FeOOH} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, 最终转化为 FeOOH 和 Fe_3O_4 , 这可能是产生全浸区和海泥区小量 Fe_3O_4 的主要原因。另外同前所述,海泥中 $\alpha\text{-FeO}$ 的穆斯堡尔谱参数十分接近于文献(吴继勋等,1982;陈俊明等,1982)中 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 的参数,所以,不能排除 $\alpha\text{-FeO}$ 为剩余的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 的可能性。

三、结 论

(1) 在海洋各腐蚀区带, A₃ 钢锈层除全浸区不含 $\alpha\text{-FeO}$ 外,其余各区带的锈层均由 $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4(\text{A})$, $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4(\text{B})$, $\alpha\text{-FeOOH}$, $\beta\text{-FeOOH}$ 和 $\alpha\text{-FeO}$ 组成。

(2) 在飞溅区和潮差区, A₃ 钢锈层中 Fe_3O_4 含量明显高于全浸区和海泥区,这说明锈层参与了阴极过程,加速了钢铁的腐蚀,因此在干湿交替的腐蚀区带,氧扩散过程不是唯一的腐蚀控制因素。

(3) 各腐蚀区带 A₃ 钢内、外锈层组成一致,且组分含量也相差不大,其中 $\beta\text{-FeOOH}$ 是主要组分,这是海洋环境中腐蚀的特征产物。

(4) 锈层中没有发现不稳定腐蚀产物 $\text{Fe}(\text{OH})_2$, 这可能是由于现场保护不佳的缘故,其氧化脱水可能是全浸区和海泥区锈层中 Fe_3O_4 的来源。但从海泥区 $\alpha\text{-FeO}$ 的穆斯堡尔参数看,此处的 $\alpha\text{-FeO}$ 极有可能是转化剩余的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 。

参 考 文 献

- 马如璋等,1981,用穆斯堡尔谱学等方法研究低合金钢在海水中锈层的相组成,中国腐蚀与防护学报,1(3): 49。
 吴继勋等,1982,低合金钢海水腐蚀产物离海后的稳定性的穆斯堡尔谱研究,中国腐蚀与防护学报,2(3): 42。
 陈俊明等,1982,铁锈物理化学,中国腐蚀与防护学报,2(2): 1—10。
 郑裕芳等,1983,穆斯堡尔谱研究铸铁在模拟海水中的腐蚀产物,核仪器和方法,3(4): 88。
 夏元复等,1984,穆斯堡尔效应及其应用,原子能出版社,274—275。
 西方笃、侯保荣等,1994,乾濕繰り返し環境における炭素鋼の腐蝕速度のモニタリングとその腐蝕機構,材料と環境,43(4): 190。

- Evans U. R., 1969, The corrosion mechanism of steel in atmosphere, *Corrosion Science*, **9**:813.
Evans U. R., 1965, The corrosion and oxidation of metals, *Nature*, **206**:980.
Meisel W., 1980, Application of the Mössbauer Effect for corrosion, *J. Physique*, **41**:C1—63.
Peev T., 1978, Corrosion product of α -Fe in the Black Sea, *Radio chem. Radioanal. Letters*, **33**(4): 265.

STUDY OF RUST LAYERS FORMED ON CARBON STEEL IN VARIOUS CORROSION ZONES IN MARINE ENVIRONMENT BY MÖSSBAUER EFFECT*

Li Yantao and Hou Baorong

(Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences)

Li Jiuqing

(Beijing Science and Technology University)

ABSTRACT

The phase composition of the rust layer of carbon steel (A_3 steel) in the various corrosion zones in marine environment was determined by Mössbauer spectroscopy for the first time. The inner and outer layer rusts of A_3 steel in the same corrosion zone have similar composition. With the exception of seawater, apparently the layer of rust in the various corrosion zones basically consist of α - Fe_3O_4 (A) α - Fe_3O_4 (B), α - $FeOOH$, β - $FeOOH$ and α - FeO . Moreover, the rusts in the splash zone and tidal zone play a part in the cathodic process, so the corrosion rate of carbon steel is greatly accelerated by the wet/dry cycles.

* Contribution No. 2708 from the Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences.