

钢铁在海水、海泥中锈层的穆斯堡尔谱的研究

I. A₃ 钢室内模拟与实海挂片锈层的穆斯堡尔谱*

侯保荣 李言涛
(中国科学院海洋研究所)

李久青
(北京科技大学)

钢在海水中的腐蚀产物相组成研究报道较少。马如璋等(1981, 1982)对低合金钢在海水中的腐蚀锈层进行了研究,他们所采用的穆斯堡尔谱等方法,很适宜研究钢的腐蚀产物(Simmons, 1976; Vertes, 1989)。目前,由于石油工业的发展,大量的石油平台、栈桥及钢柱码头不断涌现,这些构造物的钢桩一般是从大气区经过飞溅区、潮差区和海水全浸区插入海泥区,大量研究表明,在海水、海泥跃变区钢铁腐蚀严重,作者采用穆斯堡尔谱对 A₃ 钢在室内模拟和实海锈层相的组成进行了初步的研究,以探讨在不同腐蚀环境中钢铁的腐蚀产物和腐蚀机理,为钢铁的防腐和耐海洋腐蚀钢的开发提供理论依据。

一、实验方法

1. 样品制备

(1) 模拟实验:取东营港埕岛码头的海泥放于实验室模拟海洋腐蚀实验槽中,将实验用 A₃ 钢(成分如表 1 所示),一部分用导线连接起来(即电连接),另一部分单独挂片于模拟的海水区和海泥区中。所取海泥实际上是海砂,颗粒为 10—20 目。实验周期为半年,然后取样。

(2) 实海实验:实验地点在东营港埕岛码头。试验包括海水挂片和海泥埋片,海水挂片利用支架将样品固定,海泥埋片在当地废弃码头岸边进行。试样周期为两年,然后取样。

2. 穆斯堡尔谱分析

将试样分别从各自位置取出后用酒精脱水,装入塑料袋,并置于干燥器中备用。剥取锈层的工作在 MEC APLEX CH-2540 手套箱中进行,箱内经抽真空→充氩→抽真空→充高纯氮。取样过程中氮始终维持正压,避免样品氧化。用小刀按层次取样,取下的锈物放入试管内,用橡皮塞塞紧,密封保存。为做穆斯堡尔谱分析,颗粒状样品先在酒精中研磨成细粉,然后搅入真空油脂中以防氧化。穆斯堡尔仪采用等加速方式,实验采取透射几何,放

* 中国科学院海洋研究所调查研究报告第 3153 号。
本课题为国家自然科学基金资助项目,49476288 号。
收稿日期:1997 年 3 月 7 日。

射源为 $^{57}\text{Co}(\text{Pd})$,实验在室温下进行。所有的测谱均用 $\alpha\text{-Fe}$ 标准样品作速度标定,数据经过褶叠处理以提高信噪比,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 $\alpha\text{-Fe}$ 而言。

表 1 实验用钢的化学成分(%)

钢 种	C	Mn	Si
A ₃	0.14—0.22	0.40—0.65	0.12—0.30

二、结果与讨论

根据拟合所得穆斯堡尔谱图计算得到的数据见表 2。表 2 中亚谱面积 Area 代表相对含量。

结果表明,在室内模拟条件下的海水区内,无论是电连接还是单独挂片的 A₃ 钢,其内、外锈层均由 $(\text{FeM})_2\text{O}_3$ 和 $\beta\text{-FeOOH}$ 组成(其中 M 为钢中杂质元素,取代了晶格中 Fe 的位置),各相的相对含量都呈现这样一个规律:内锈层中 $(\text{FeM})_2\text{O}_3$ 的含量比外锈层中的高,而内锈层中 $\beta\text{-FeOOH}$ 则比外锈层要低些。在海泥区,由于试样上锈层较薄,晶粒细而均匀,没有分出明显内外层,称之为混合层。电连接试样和单独挂片试样的混合层均由 $\beta\text{-FeOOH}$ 组成。

在实海实验中, A₃ 钢的内、外锈层均由 $\alpha\text{-FeOOH}$, $\beta\text{-FeOOH}$, $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4(\text{A})$, $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4(\text{B})$ 组成,外锈层中 $\beta\text{-FeOOH}$ 的相对含量比内锈层中的小;而外锈层中不同晶位的 Fe_3O_4 的相对含量之和要比内锈层中的大。在海泥区内, A₃ 钢的内、外锈层均由 $\alpha\text{-FeOOH}$, $\beta\text{-FeOOH}$, $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4(\text{A})$, $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4(\text{B})$, $\alpha\text{-FeO}$ 组成,外锈层中 $\beta\text{-FeOOH}$ 的相对含量比内锈层中的小;不同晶位的 Fe_3O_4 的相对含量之和要比内锈层中的大,而且外锈层中 $\alpha\text{-FeO}$ 的相对含量也比内锈层中的大。另外,海水区内的锈层相和海泥区的锈层相比, A₃ 钢内、外锈层均呈现海水区内的 $\alpha\text{-FeOOH}$ 和 $\beta\text{-FeOOH}$ 的相对含量之和比海泥区的大;而不同晶位的 Fe_3O_4 相对含量之和比海泥区小的趋势。

由以上结果可看出,在室内模拟条件下,锈层相的组成相对来说较为简单,这可能是由于实验周期为半年,在较短的时间内试样氧化不充分,腐蚀不甚严重的缘故;另外,由于所处环境在实验室内,所取海泥实质上为海砂,环境和实海中大不相同,故而形成锈层相与实海中的锈层相差别较大,内、外层锈层相 $\beta\text{-FeOOH}$ 的相对含量也表现出与实海中完全不同的变化趋势。

结果还表明,模拟条件下,电连接和单独挂片试样的锈层相差异不大,也没有明显的规律可寻。

在实海海泥区出现了 $\alpha\text{-FeO}$,这可能是由于海泥区供氧不足而使 Fe 氧化成 Fe^{2+} 的机会增多,从而导致海泥区中锈层相的 FeOOH 总的含量减少, Fe_3O_4 的含量增多。

表 2 穆斯堡尔谱拟合数据表

暴露条件			锈层	同质异能移位 $\delta_{is}(\text{mm/s})$	四极分裂 $QS(\text{mm/s})$	超精细磁场 $B_{hf}(\text{T})$	亚谱面积 $\text{Area}(\%)$	物 相
室内模拟	单独挂片	海水区	外锈层	0.37	0.60		55.49	$\beta\text{-FeOOH}$
			内锈层	0.33	-0.012 3.28	49	44.51	$(\text{FeM})_2\text{O}_3$
		海泥区	混合层	0.37	0.65		54.83	$\beta\text{-FeOOH}$
			混合层	0.34	-0.018 3.29	48	45.17	$(\text{FeM})_2\text{O}_3$
	电连接片	海水区	外锈层	0.37	0.57		100	$\beta\text{-FeOOH}$
			内锈层	0.35	-0.023 3.28	48	70.26	$\beta\text{-FeOOH}$
			内锈层	0.36	0.66		29.74	$(\text{FeM})_2\text{O}_3$
			内锈层	0.34	-0.019 3.28	48	45.99	$\beta\text{-FeOOH}$
		海泥区	混合层	0.36	0.66		54.01	$(\text{FeM})_2\text{O}_3$
			混合层	0.36	0.66		100	$\beta\text{-FeOOH}$
实海实验	海水区	外锈层	外锈层	0.41	-0.087	35	12.59	$\alpha\text{-FeOOH}$
			外锈层	0.36	0.65		75.85	$\beta\text{-FeOOH}$
			外锈层	0.29	0.052	49	4.48	$\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4(\text{A})$
			外锈层	0.72	-0.11	46	7.08	$\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4(\text{B})$
		内锈层	内锈层	0.42	-0.16	37	9.05	$\alpha\text{-FeOOH}$
			内锈层	0.36	0.66		79.48	$\beta\text{-FeOOH}$
			内锈层	0.26	0.049	49	6.44	$\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4(\text{A})$
			内锈层	0.77	-0.087	46	5.03	$\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4(\text{B})$
		海泥区	外锈层	0.56	-0.62	36.2	7.63	$\alpha\text{-FeOOH}$
			外锈层	0.34	0.67		57.99	$\beta\text{-FeOOH}$
			外锈层	0.31	-0.73	47	11.37	$\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4(\text{A})$
			外锈层	0.66	-0.54	46	9.66	$\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4(\text{B})$
			外锈层	1.2	2.1		13.35	$\alpha\text{-FeO}$
			内锈层	0.38	-0.24	37	7.21	$\alpha\text{-FeOOH}$
			内锈层	0.36	0.68		65.62	$\beta\text{-FeOOH}$
			内锈层	0.30	0.29	49	10.60	$\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4(\text{A})$
			内锈层	0.62	-0.18	46	7.87	$\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4(\text{B})$
			内锈层	1.1	2.0		8.70	$\alpha\text{-FeO}$

三、结 论

1. 在室内模拟条件下, A₃ 钢的电连接和单独挂片试样在海水区内、外锈层均由 β -FeOOH 和 $(\text{FeM})_2\text{O}_3$ 组成, 且内锈层中 $(\text{FeM})_2\text{O}_3$ 的含量比外锈层中的高, 而其 β -FeOOH 的相对含量则比外锈层中的要低。

2. 实海实验中, 海水区 A₃ 钢内、外锈层均由 α -FeOOH, β -FeOOH, α -Fe₃O₄(A), α -Fe₃O₄(B) 组成, 在海泥中 A₃ 钢锈层除上述相外, 还出现了 α -FeO, 且外锈层中的 α -FeO 的相对含量比内锈层中的大。海水区和海泥区相比, 海水区内的 α -FeOOH 和 β -FeOOH 的相对含量之和比海泥区的大, 不同晶位的 Fe₃O₄ 的相对含量之和比海泥区的小。

参 考 文 献

- 马如璋、吴继勋, 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结成, 中国腐蚀与防护学报, 1(8):48。
马如璋、吴继勋、杨德钧, 1982, 低合金钢海水腐蚀产物内锈层的颗粒度的研究, 北京钢铁学院学报, 1(4):70。
Simmons, G. W. *et al.*, 1976, Corrosion and Interfacial Reactions in "Application of Mossbauer Spectroscopy", led by R. L. Cohen, Academic Press New York, 100-120。
Vertes A. *et al.*, 1989, Mossbauer spectroscopy and its application to corrosion studies, *Electrochemical Acta*, 34 (6): 721-758。

**STUDY ON RUST LAYER ON STEEL IN
SEAWATER AND SEAMUD BY MOSSBAUER EFFECT
I. MOSSBAUER SPECTRA OF RUST LAYER
ON A₃ STEEL AT ROOM AND SEA ***

Hou Baorong , Li Yantao

(Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences)

Li Jiuqing

(Beijing Sciences and Technology University)

ABSTRACT

Data on the phase composition of the rust layers on A₃ steel in seawater and seamud obtained with the methods of electrically-connectedly hanging plates (EHP) and individually hanging plates (IHP) was analyzed by Mossbauer spectroscopy, for comparison with that on A₃ steel in the corresponding zone at sea. In simulated conditions indoor, the rust layers on A₃ steel in EHP and IHP were composed of β -FeOOH and (FeM)₂O₃ in seawater, β -FeOOH in seamud. At sea, the rust layers on A₃ steel were composed of α -FeOOH β -FeOOH, α -Fe₃O₄ (A) and α -Fe₃O₄ (B) in seawater, α -FeOOH, β -FeOOH, α -Fe₃O₄ (A), α -Fe₃O₄ (B) and α -FeO in seamud.

* Contribution No. 3153 from the Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences.