

低合金钢在海洋各腐蚀区带的 锈层研究*

李言涛 李延旭 侯保荣 张经磊

(中国科学院海洋研究所 青岛 266071)

提要 1995 年 5 月通过对低合金钢——16Mn 钢在埕岛海区挂片两年(1992 年 10 月—1994 年 10 月)的腐蚀产物的穆斯堡尔谱测定,研究了低合金钢在飞溅区、潮差区、全浸区和海泥区四个不同海洋腐蚀区带的锈层组成和含量。锈层中的 FeOOH 和 Fe_3O_4 的不同含量说明了内锈层中的 $\beta\text{-FeOOH}$ 作为氧化剂参与了阴极作用,加速了干湿交替区低合金钢的腐蚀。另外由于 16Mn 钢的合金元素的影响,基体表面锈层组成简单,结构致密,形成良好的阻挡层,减缓了钢铁的腐蚀速度。

关键词 低合金钢 海洋腐蚀 锈层 穆斯堡尔谱

学科分类号 TG172.5

穆斯堡尔效应(Mossbauer 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。利用穆斯堡尔谱学研究腐蚀过程和腐蚀产物虽起步较晚,但已越来越受到重视(夏元复等,1984)。在海洋腐蚀方面,陈俊明等(1982)利用 CEMS 研究了海水腐蚀后二种不同耐蚀性低合金钢试样的阻挡层铁锈;马如璋等(1981)研究了悬挂在东海中三年的普碳钢和低合金钢的腐蚀产物。以上研究报告全是注重于海水中钢铁的腐蚀产物研究,对于在海洋环境各个不同腐蚀区带钢铁的腐蚀产物的 ME 研究尚未见报道。作者于 1995 年 5 月对在埕岛海区外海挂片两年的腐蚀产物利用穆斯堡尔谱法分析了其构造和组成,以探讨在各个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理论依据。

1 材料与方 法

1.1 实验材料

采用海洋钢铁设施常用的低合金钢(16Mn 钢)为研究材料,其化学成分为: C 0.16%, Si 0.40%, Mn 1.45%, Cu<0.005%, S 0.025%, P 0.029%, Cr<0.001%。

16Mn 钢试片暴露地点为东营港埕岛码头,该地呈不规则全日潮。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,海泥埋片试验则在当地废弃码头岸边

* 国家自然科学基金资助项目, 49476288 号。李言涛,男,出生于 1968 年 6 月,助理研究员,E-mail: yti @ ms. qdio. ac. cn

收稿日期: 1996-10-20, 收修改稿日期: 1998-04-10

进行,锈样取自飞溅区、潮差区、全浸区和海泥区腐蚀两年(1992年10月—1994年10月)后取下的挂片。

1.2 实验方法

1.2.1 取样 试片从支架上取下后用塑料袋密封,带回后取出试样用酒精浸泡脱水,再装入塑料袋置于干燥器备用。在 MEC APLEX CH-2540手套箱中剥取锈层。箱内抽真空—充氩—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。用小刀按层次取样,取下锈样放入试管中密封保存。测谱时,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。

1.2.2 测试 穆斯堡尔谱的测定装置和方法同文献(李言涛等,1996)。所有的测谱用 α -Fe标准样品作为速度定标,数据经过褶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,按洛仑兹线型进行拟合,所得同质异能移位数据均相对于 α -Fe而言。

2 结果与讨论

2.1 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,形貌检查如表1。

表1 不同腐蚀区带锈层形貌

Tab.1 The profile of rust layer in various corrosion zones

腐蚀区带	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
锈层外观形貌	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。铲除附着物锈层为黑褐色,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

2.2 穆斯堡尔谱分析

根据标准吸收体 α -Fe的穆斯堡尔谱,测得的16Mn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,经计算机拟合解谱后得到的穆斯堡尔参数见表2。

表2中的穆斯堡尔谱峰面积正比于铁原子在该相中的数量,可以 $Area \propto N \times f$ 式表示。 $Area$ 为谱峰面积, N 为某相中铁原子数, f 为对应相中的 ^{57}Fe 核的无反冲因子数。由于精确测定 f 值很困难,在计算时一般假设两相的 f 值相等,通过换算可知各相占锈层总量的百分数,因此谱峰面积实际上就是各物相占总锈层的相对含量。

由表2各腐蚀区带锈层成分的物相面积可以发现16Mn钢的锈层主要由 α - Fe_3O_4 (A)、 α - Fe_3O_4 (B)、 β - FeOOH 和 α - FeO 四种化学成分组成,其中 β - FeOOH 在各区带锈层的含量均占优势,最高可达到100%(全浸区内锈层),这主要是氯离子作用的结果,也是海洋环境下钢铁腐蚀的典型产物,表现为:

表2 16Mn钢在海洋腐蚀各区带锈样的穆斯堡尔参数

Tab.2 The Mossbauer parameters of rust layer on 16Mn steel in various marine corrosion zones

腐蚀区带		同质异能位移 (mm/s)	四极分裂 (mm/s)	超精细磁场 (T)	鉴别相	物相面积 (%)
飞溅区	外锈层	0.3465	0.0067	48.233	α -Fe ₃ O ₄ (A)	11.04
		0.6869	0.0786	44.468	α -Fe ₃ O ₄ (B)	3.85
		0.3609	0.6524	—	β -FeOOH	85.11
	内锈层	0.2818	-0.0192	47.901	α -Fe ₃ O ₄ (A)	30.20
		0.6821	0.1540	45.868	α -Fe ₃ O ₄ (B)	11.04
		0.3589	0.6915	—	β -FeOOH	58.76
潮差区	外锈层	0.2942	-0.0405	48.299	α -Fe ₃ O ₄ (A)	28.87
		0.5999	0.1686	46.486	α -Fe ₃ O ₄ (B)	9.09
		0.3559	0.6233	—	β -FeOOH	62.04
	中锈层	0.2968	-0.0179	48.184	α -Fe ₃ O ₄ (A)	31.44
		0.6048	0.3305	45.868	α -Fe ₃ O ₄ (B)	8.95
		0.3604	0.6166	—	β -FeOOH	59.60
	内锈层	0.1478	0.0024	46.913	α -Fe ₃ O ₄ (A)	17.29
		0.6677	0.0013	45.868	α -Fe ₃ O ₄ (B)	18.76
		0.3538	0.7335	—	β -FeOOH	60.83
		0.8003	1.3517	—	α -FeO	3.12
全浸区	外锈层	0.2881	-0.0606	48.297	α -Fe ₃ O ₄ (A)	10.77
		0.7601	0.0443	46.303	α -Fe ₃ O ₄ (B)	5.87
		0.3642	0.6290	—	β -FeOOH	83.36
	内锈层	0.3587	0.6599	—	β -FeOOH	100.00
海泥区	外锈层	0.3057	0.6982	—	β -FeOOH	72.27
		1.2462	2.1854	—	α -FeO	23.73
	内锈层	0.3447	0.7014	—	β -FeOOH	80.67
		1.2040	2.1823	—	α -FeO	19.33

1) 在潮差区内锈层中检测到了 α -FeO,这是由于16Mn钢在该区主要是由氧扩散控制的阴极氧去极化腐蚀,潮涨潮落引起的干湿交替使形成的锈层结构致密,层次较好,氧气难以充分扩散至锈层内部。飞溅区虽也处干湿交替状态,但内外锈层区分不明显,氧气易于渗入钢板内部而使FeO氧化。全浸区则因海生物附着,形成的锈层疏松没有明显的层次性,而且挂样地点为浅海区,海水中氧气较为充足,致使腐蚀初始阶段形成的中间产物Fe(OH)₂氧化,在取样时离开海水环境导致进一步氧化和脱水而生成了FeOOH和Fe₃O₄。海泥区16Mn钢锈层内的 α -FeO则是由于处于缺氧状态下,硫酸盐还原菌对腐蚀的阴极过程的促进作用形成的。整个反应过程为 $4\text{Fe} + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeS} + 3\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^-$,Fe(OH)₂脱水和FeS的不完全氧化导致 α -FeO的形成。这可从取样时试片上有明显的H₂S气味和 α -FeO与Fe(OH)₂的同质异能位移和四极劈裂数据(吴继勋,1982)相近得到验证。

2) 在飞溅区和潮差区这两个干湿交替的腐蚀区带,16Mn钢锈层Fe₃O₄所占的比例明

显高于全浸区,而 β -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型如下:处于干湿过程的铁锈层在湿润条件下具有一定氧化剂作用,即锈层中的Fe(III)还原为Fe(II)。另一方面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Fe(III)。在此模型中,阳极反应($\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e$)发生在金属/ Fe_3O_4 界面上,阴极反应($6\text{FeOOH} + 2e \rightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{OH}^-$)发生在 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeOOH}$ 界面上,因此锈层中发生了 $\text{Fe}^{3+} + e \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ 的还原反应,参与了阴极过程,加速了钢铁的腐蚀,在此情况下氧扩散过程并非控制腐蚀的唯一因素。潮差区因氧浓差电池作用受到保护而使其腐蚀程度明显低于飞溅区。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(西方笃等,1994),其外锈层中的 Fe_3O_4 主要来自于腐蚀中间产物 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 的氧化。海泥区生成的FeOOH可能具有与全浸区的FeOOH相同的性质。

3) 各腐蚀区带的内外锈层组成基本一致,但各组分的含量相差较大,在飞溅区和潮差区,内锈层的 β -FeOOH含量低于外锈层,而 α - Fe_3O_4 (A位和B位)的含量则正好相近。这说明主要是内锈层的FeOOH作为氧化剂参与了阴极过程。在全浸区则只是在外锈层有少量 α - Fe_3O_4 ,而在内锈层全是 β -FeOOH,因此海水全浸区主要是氧去极化腐蚀,受氧到达阴极表面的扩散过程的控制。在海泥区锈层组成仅为 β -FeOOH和 α -FeO,其中内锈层的 β -FeOOH含量略高于外锈层。与普通碳钢锈层组成不同(李言涛等,1996),在各部分锈层没出现 α -FeOOH和 γ -FeOOH,可能与低合金钢的微量合金元素有关,同时在锈层中 Fe_3O_4 的含量较低,且形成的致密内锈层作为阻挡层(陈俊明等,1982),也可能是由于其中的合金元素的保护作用,从而减缓了低合金钢的腐蚀速度,增强了其耐海水腐蚀性能。

3 结 论

3.1 在海洋各腐蚀区带,16Mn钢的锈层主要是由 α - Fe_3O_4 (A), α - Fe_3O_4 (B), β -FeOOH和 α -FeO四种化学成分组成。

3.2 在飞溅区和潮差区,16Mn钢锈层含有一定量 Fe_3O_4 ,且内锈层的 Fe_3O_4 含量高于外锈层,而 β -FeOOH的含量低于外锈层,说明了主要是内锈层中的 β -FeOOH作为氧化剂参与了阴极过程,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。

3.3 各腐蚀区带16Mn钢的内外锈层组成基本一致,但组分含量相差较大,其中 β -FeOOH是主要成分,最高可达100%(全浸区内锈层),这是海洋环境中腐蚀的特征产物。

3.4 由于16Mn钢中的合金元素的作用,降低了锈层中的 Fe_3O_4 含量,也即减缓了锈层对钢铁的加速腐蚀。同时生成的阻挡层锈层结构致密,对基体起到了一定的保护作用,这均减少了16Mn钢的腐蚀速度,提高了16Mn钢的耐蚀性能。

参 考 文 献

- 马如璋 吴继勋, 1981. 用穆斯堡尔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): 48—63
- 李言涛 侯保荣 李久青, 1996. 利用穆斯堡尔等对普碳钢在海洋各腐蚀区带锈层的研究. 海洋科学集刊, 37: 51—60

- 西方笃 侯保荣 水流徽等, 1994. 乾湿繰り返し環境における炭素鋼の腐食速度と腐食機構. 材料と環境, 43(4): 188
- 吴继勋 杨德钧, 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—46
- 陈俊明 蔡振月 王志杰等, 1982. 铁锈物理化学. 中国腐蚀与防护学报, 2(2): 1—10
- 夏元复 叶纯灏 张 健, 1984. 穆斯堡尔效应及其应用. 北京: 原子能出版社. 274—275

STUDY ON RUST LAYERS ON LOW ALLOY STEEL IN VARIOUS MARINE CORROSION ZONE

LI Yan-tao, LI Yan-xu, HOU Bao-rong, ZHANG Jing-lei

(*Institute of Oceanology, The Chinese Academy of Science, Qingdao, 266071*)

Abstract In May 1995, Mossbauer Spectroscopies for corrosion substances formed on a low alloy (16Mn) steel, exposed in Chengdao sea area for 2 year from Oct. 1992 to Oct. 1994, were derived. The phase composition and content of the rust layers on the 16Mn steel in four different marine corrosion zones (i.e. splash zone, tide zone, seawater zone and seamud zone) were analyzed and studied. In every corrosion zone, the rust layer of the 16Mn steel is mainly composed of four kinds of chemical compositions including α -Fe₃O₄(A), α -Fe₃O₄(B), β -FeOOH and α -FeO. β -FeOOH is the dominant composition, which is a typical corrosion substance of steel in marine environments. The different contents of β -FeOOH and α -Fe₃O₄ in rust layers illustrate that β -FeOOH in the inner rust layer is involved in the cathodic process as the oxidant, accelerating the corrosion of the low alloy steel under wet/ dry cycle conditions. On the other hand, for the alloy elements in the 16Mn steel, the rust layers with simple composition and fine and close textures form a good barrier layer, lowering the corrosion rate of steel and increasing the resistance of the 16Mn steel against marine corrosion.

Key words Low alloy steel Marine corrosion Rust layer

Subject classification number TG172.5