

钢铁在海水、海泥中锈层的穆斯堡尔谱的研究

Ⅱ. A₃ 钢与 16Mn 钢在海水、海泥中锈层的穆斯堡尔谱*

侯保荣 李言涛 李久青
(中国科学院海洋研究所) (北京大学)

穆斯堡尔谱学对于研究钢的腐蚀产物是非常有用的 (Simmons, 1976; Vertes, 1989)。Peev 等人 (1978) 在实验中用穆斯堡尔谱学研究了 α -Fe 粉在海水中的腐蚀产物。马如璋等人 (1981) 对低合金钢在海水中的腐蚀锈层用穆斯堡尔谱学和 X 射线分析等方法进行过研究。但关于锈层的相组成目前尚有一些分歧, 尤其是钢在海泥中锈层的相组成目前还很不清楚。本文将对 A₃ 钢和 16Mn 钢在海水、海泥区锈层相组成进行初步的分析研究。

一、实验方法

将实验用钢 (成分如表 1 所示) 制成实海全浸、海泥埋片试样, 在东营港埕岛码头分别浸泡和深埋 2 年, 然后取样。试样取出后用酒精脱水, 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。穆斯堡尔谱仪采用等加速方式, 实验采取透射几何, 放射源为 ⁵⁷Co (Pb), 实验是在室温下进行的。所有的测谱均用 α -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。

表 1 实验用钢的化学成分 (%)

钢 种	C	Mn	Si	S	P
A ₃	0.14—0.22	0.40—0.65	0.12—0.30		
16Mn	0.12—0.20	0.20—1.60	0.20—0.55	0.045	0.045

* 中国科学院海洋研究所研究报告第 3154 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。

二、结果与讨论

根据拟合所得穆斯堡尔谱图计算得到数据见表2。表2中亚谱面积Area正比于铁原子在这相中的多少,可以用下式表示:

$$\text{Area} \propto N * f$$

N 为某相中铁原子数, f 为对应相中的 ^{57}Fe 核的无反冲因数。要精确定 f 值是很困难的,所以在计算时往往假设两相的 f 值相等。通过换算,很容易知道各相占锈层总量的百分数,这样,Area实际上就是各相占总锈层的相对含量了。

结果表明,在海水区内, A_3 钢的内外锈层均由 $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 $\beta\text{-FeOOH}$ 、 $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4$ (A位)、 $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4$ (B位)组成(A位是四面体晶位, Fe^{3+} 占据晶格核心;B位是八面体晶位, Fe^{2+} 或 Fe^{3+} 占据晶格核心)。且外锈层中 $\beta\text{-FeOOH}$ 的相对含量比内锈层中的小,而在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, A_3 相对含量之和要比内锈层的大,而且外锈层中 $\alpha\text{-FeO}$ 的相对含量也比内锈层中的大。另外,海水区的锈层相和海泥区内的锈层相相比, A_3 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 的相对含量之和比海泥区的要小的趋势。

表2 穆斯堡尔谱拟合数据表

条件	钢种	锈层	同质异能移位 $\delta_a(\text{mm/s})$	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
海 水 区	A_3	外锈层	0.29	0.052	49	4.5	$\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4(\text{A})$
			0.72	-0.11	46	7.1	$\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4(\text{B})$
			0.41	-0.087	35	13	$\alpha\text{-FeOOH}$
			0.36	0.65		76	$\beta\text{-FeOOH}$
		内锈层	0.26	0.049	49	6.4	$\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4(\text{A})$
			0.77	-0.087	46	5.0	$\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4(\text{B})$
			0.42	-0.16	37	9.1	$\alpha\text{-FeOOH}$
			0.36	0.66		79	$\beta\text{-FeOOH}$
	16Mn	外锈层	0.29	-0.61	48	11	$\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4(\text{A})$
			0.76	0.044	46	5.9	$\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4(\text{B})$
			0.36	0.63		83	$\beta\text{-FeOOH}$
		内层	0.36	0.66		100	$\beta\text{-FeOOH}$

续表 2

条 件	钢 种	锈 层	同质异能移位 $\delta_{is}(\text{mm/s})$	四极分裂 QS(mm/s)	超精细磁场 Bhf(T)	亚谱面积 Area(%)	物 相
海 泥 区	A ₃	外 锈 层	0.31	-0.73	48	11	$\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4(\text{A})$
			0.66	-0.54	46	9.7	$\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4(\text{B})$
			0.56	-0.62	36.2	7.6	$\alpha\text{-FeOOH}$
			0.34	0.67		58	$\beta\text{-FeOOH}$
			1.2	2.1		13	$\alpha\text{-FeO}$
		内 锈 层	0.30	0.29	49	11	$\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4(\text{A})$
			0.62	-0.18	46	7.9	$\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4(\text{B})$
			0.38	-0.24	37	7.2	$\alpha\text{-FeOOH}$
			0.36	0.68		66	$\beta\text{-FeOOH}$
			1.1	2.0		8.7	$\alpha\text{-FeO}$
	16Mn	外 锈 层	0.31	0.70		76	$\beta\text{-FeOOH}$
			1.2	2.2		24	$\alpha\text{-FeO}$
		内 锈 层	0.34	0.70		81	$\beta\text{-FeOOH}$
			1.2	2.2		19	$\alpha\text{-FeO}$

由表 2 还可看出:在海水区内,16Mn 钢的外锈层由 $\beta\text{-FeOOH}$ 、 $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4(\text{A})$ 、 $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4(\text{B})$ 组成,内锈层则全部由 $\beta\text{-FeOOH}$ 组成,且外锈层中 $\beta\text{-FeOOH}$ 的相对含量比内锈层中的小。在海泥区内,16Mn 钢的内外锈层均由 $\beta\text{-FeOOH}$ 、 $\alpha\text{-FeO}$ 组成,外锈层中的 $\beta\text{-FeOOH}$ 的相对含量较内锈层中的小,而 $\alpha\text{-FeO}$ 的相对含量则较内锈层的大。而且 16Mn 钢的锈层相无论是内锈层还是外锈层都有这样一个趋势;海水区中的 $\beta\text{-FeOOH}$ 含量比海泥区中的大。

由以上结果可看出,在相同暴露条件下 A₃ 钢和 16Mn 钢这两种材料的锈层相的组成有一定差异。和 A₃ 钢相比,16Mn 钢在海水区内的锈层相没有 $\alpha\text{-FeOOH}$;在海泥区内的锈层相除没有 $\alpha\text{-FeOOH}$ 外,还没有 $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{A}, \text{B})$ 。分析原因,可能是 16Mn 钢中 Mn 的含量较 A₃ 钢中的高,从而腐蚀生成 Fe 的氧化物要稍难一些,从而锈层相的组成就要简单一些。

另外,同海水区相比,两种钢在海泥区中的锈层相中均出现了 $\alpha\text{-FeO}$,这可能是由于海泥区内供氧不足而使 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 总的含量增多。

三、结 论

1. 在相同暴露条件下(海水区或海泥区), A_3 钢和 16Mn 钢锈层相的组成和相对含量不同。在海水区, A_3 钢内外锈层均由 α -FeOOH, β -FeOOH, α -Fe₃O₄(A), α -Fe₃O₄(B) 组成; 16Mn 钢外锈层由 β -FeOOH, α -Fe₃O₄(A), α -Fe₃O₄(B) 组成, 内锈层仅由 β -FeOOH 组成。在海泥区, A_3 钢内外锈层均由 α -FeOOH, β -FeOOH, α -Fe₃O₄(A), α -Fe₃O₄(B), α -FeO 组成, 16Mn 钢的内外锈层则由 β -FeOOH, α -FeO 组成。

2. A_3 钢和 16Mn 钢在海水区和海泥区内均有外锈层中 β -FeOOH 的相对含量比内锈层中的小, 而外锈层中不同晶位的 Fe₃O₄ 的相对含量之和比内锈层中的大的趋势。由于供氧不足, 海泥区中的锈层相中出现了 α -FeO, 两种钢的外锈层中的 α -Fe₃O₄ 的相对含量比内锈层中的大。

3. 海水区和海泥区相比, A_3 钢的内外锈层表现为海水区的 α -FeOOH 和 β -FeOOH 的相对含量之和比海泥区内的大, 而不同晶位的 Fe₃O₄ 的相对含量之和则比海泥区内的小。16Mn 钢的锈层相 α -FeO 的相对含量要比 A_3 钢中的含量大。

参 考 文 献

- 马如璋、吴继勋等, 1981, 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, 北京钢铁学院学报, 1: 85.
- Peev, T. *et al.*, 1978, Corrosion products of α -Fe in the Black Sea, *Radio Chem. Radioanal. Letters*, 33(4): 265.
- 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: 721-758.

**STUDY ON RUST LAYER ON STEEL IN SEAWATER
AND SEAMUD BY MOSSBAUER EFFECT
II. MOSSBAUER SPECTRA OF RUST LAYER ON A₃ AND 16 Mn
STEEL IN SEAWATER AND SEAMUD***

Hou Baorong, Li Yantao

(Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences)

Li Jiuqing

(Beijing Sciences and Technology University)

ABSTRACT

Analysis of the phase composition of the rust layers of A₃ and 16Mn steel in seawater and seamud by Mossbauer spectroscopy showed that in the same environment, the phase composition and amount are different.

The amount of β -FeOOH of the outer rust layer on A₃ and 16Mn steel in seawater and seamud is less than that of the inner rust layer, but the amount of Fe₃O₄ of the outer layer is more than that of the inner layer. The amount of FeOOH on A₃ steel in seawater is more than that in seamud. The amount of β -FeOOH on 16Mn steel in seawater is also more than that in seamud. The amount of α -FeO on 16Mn in seamud is more than that on A₃ steel.

* Contribution No. 3154 from the Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences.