# 钢大气腐蚀锈层的红外、拉曼光谱研究

### 杨晓梅

宁夏大学物理电气信息学院, 宁夏 银川 750021

摘 要 运用红外光谱、拉曼光谱分析的方法, 对碳钢 A<sub>3</sub> 和低合金钢 10CrMoAl 经青岛大 气腐蚀的锈 层样 品,进行了比较测试,综合分析得出锈层中主要组成物相为  $\alpha$  Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\succ$  FeOOH,  $\alpha$  FeOOH,  $\delta$  FeOOH, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 以及各组成物相相对含量随腐蚀时间的变化情况。

主题词 红外吸收光谱;激光拉曼光谱;钢;大气腐蚀;锈层 中图分类号:TG1723 文献标识码:A 文章编号:10000593(2006)12-2247-04

## 引 言

据统计我国每年因大气腐蚀引起的金属材料损失约占腐 蚀总量的一半以上,在钢材的大气腐蚀研究中,碳钢和低合 金钢的腐蚀尤为重要。各发达国家已经积累了大量的各种材 料的大气腐蚀数据(ISO 草案 DP9223-9226),我国则比较缺 乏。为获得全面而系统的环境腐蚀数据,原国家科委和国家 自然科学基金委组织了全国环境腐蚀试验研究网站,研究表 明<sup>[1,2]</sup>,碳钢和低合金钢在不同地区,随着时间变化,其腐蚀 速度有很大差异。关于其耐蚀机理,一般均认为与其腐蚀产 物——绣层的组成及其结构密切相关。因此对试样的大气腐 蚀锈层的分析,探讨锈层的组成物相及锈层对大气腐蚀速度 的影响乃是十分重要的课题。青岛属于腐蚀较严重的地区, 本文以青岛腐蚀站带锈样品为研究对象,运用红外吸收光谱 和拉曼散射光谱分析的方法,分别进行了比较测试及分析, 为大气腐蚀试验课题提供有用的测试信息。

## 1 实验样品

本文完成了两类钢大气腐蚀锈层的两种光谱测试分析。 一类是碳钢 A<sub>3</sub> 经青岛试验站大气腐蚀 4 年后形成的锈层试 样;另一类是低合金钢 10CrMoAl 经青岛试验站大气腐蚀 2 年、4年后形成的锈层试样。低合金钢 10CrMoAl 是我国自 己研制的耐候钢,带锈试样的制备及其试验规程均与 ISO 的 DIS8565 国际标准一致。两类分析试样基体的化学成分列于 表1中,青岛大气腐蚀站气候特征及环境因素见文献[3]。

Table 1 The chemical composition of rest body(wt%)

| <br>型号         | 试样状态 | С    | S      | Р     | Mn   | Si   | Cr   | Mo  | Cu   | Al   |
|----------------|------|------|--------|-------|------|------|------|-----|------|------|
| A <sub>3</sub> | 热轧   | 0 02 | 0. 009 | 0 015 | 0 60 | 0 30 |      |     |      |      |
| 10C rMoAl      | 热轧   | 0 09 | 0.002  | 0 012 | 0 50 | 0 40 | 1.00 | 0 3 | 0 09 | 0 57 |

## 2 测试系统及条件

## 2.1 红外吸收光谱的测试系统及条件

各锈层样品的红外吸收光谱,均是在室温条件下利用北 京师范大学分析测试中心的傅里叶变换红外光谱仪(170SX 型)测得,测量光谱区域波数为400~1400 cm<sup>-1</sup>,设定扫描 次为20次,实际分辨率为2 cm<sup>-1</sup>,波数精度为001 cm<sup>-1</sup>。 实验中各称取一定量的绣层粉末样品,分别加入适量的 KBr 粉末,充分研细并混合均匀后,利用模具加压至 5~10 t• cm<sup>-2</sup>之间,制成透明的样品压片,再分别置于光谱仪样 品室中测试,得到各样品的吸收光谱图。

#### 2 2 拉曼散射光谱的测试系统及条件

各锈层样品的激光拉曼光谱图,均在室温条件下利用北 京大学重点实验室激光拉曼光谱仪( $DilO_2$ 型)测得,全部采 用  $Ar^+$ 激光器输出的 514 5 nm 波长线作为激发线,功率为

作者简介:杨晓梅,女,1963年生,宁夏大学物理电气信息学院副教授

收稿日期: 2005-07-10, 修订日期: 2005-10-20

基金项目: 宁夏高校科学技术研究项目(Lg0421)资助

<sup>© 1994-2012</sup> China Academic Journa Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

100 mW。实测光谱范围为 100~1 000 cm<sup>-1</sup>,选定积分时间 为 2 s,规定扫描次数为 20 次。该系统中离轴抛物镜焦距为 500 mm,孔径为 f/6,光栅为全息光栅 1 800 g·mm<sup>-1</sup>,入 射/出射狭逢宽度范围在 0~2 mm,其中  $S_1 = 100 \ \mu m$ (可 调), $S_2 = 200 \ \mu m$ (固定), $S_3 = 100 \ \mu m$ (可调),波长重复性 为±0 1 cm<sup>-1</sup>,分辨率为 2 cm<sup>-1</sup>,色散率为 20 cm<sup>-1</sup>· mm<sup>-1</sup>。

实验中秤取一定量锈层粉末样品,充分研细后利用模具 加压至 5~10 t<sup>•</sup> cm<sup>-2</sup>制成样品压片,分别置于光谱仪样品 室中,采用背向照射方式,测得各样品的激光拉曼光谱。在 测试样品时,样品不能完全置于聚焦透镜的焦点上,应前置 2 mm 左右,以免损坏样品。

## 3 测试结果

### 3.1 锈层红外吸收光谱

为便于比较,将青岛腐蚀试验站各锈层样品的红外吸收 光谱绘于一起 (如图 1),图1 中编号 A<sup>#</sup> 的曲线为碳钢 A<sub>3</sub> 经 青岛大气腐蚀 4 年形成的绣层的红外 光吸收谱,编号 C<sup>#</sup> 和 B<sup>#</sup> 的曲线分别为低合金钢 10CrM oAl 经青岛大气腐蚀 2 年 和 4 年形成绣层的红外吸收光谱。





#### 3.2 锈层激光拉曼散射光谱

图 2 为碳钢 A<sub>3</sub> 经青岛大气腐蚀 4 年锈层的实测激光拉 曼光谱,图 3 和图 4 分别为低合金钢 10CrMoAl 经青岛大气 腐蚀 2 年、4 年锈层的实测激光拉曼光谱,拉曼光谱未作任 何平滑和背景扣除处理。

4 结果分析与讨论

#### 4.1 锈层红外吸收光谱的定性分析[35]

以下从定性和半定量两个方面,对实测的红外吸收光谱 图进行综合分析及讨论。由红外吸收光谱的分析得知各锈层 中所含物相成分相同。详细结果如下:



(2) 腐蚀锈层中含有羟基氧化铁 & FeOOH。





Fig 3 Laser Raman spectra of the atmospheric corrosion rusty layer sample of low-alloy steel 10 CrMoAl in Qingdao two years





#### 4 2 锈层红外吸收光谱的半定量分析[3]

根据实测红外吸收光谱图,可得到锈层中各物相特征吸 收峰位的吸光度值,由此可计算出各物相的相对浓度比,有 关数据列于表 2 中。

○19腐蚀锈层中含有羟基氧化铁,FeOOH ○1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing 申表函数据可知hts 投低合金钢 1967MoA小青岛腐蚀锈 层中羟基氧化铁  $\succ$  FeOOH,  $\delta$  FeOOH 和  $\alpha$  FeOOH 的相对含 量满足关系:  $\succ$  FeOOH >  $\delta$  FeOOH >  $\alpha$  FeOOH, 碳钢 A<sub>3</sub> 青 岛腐蚀锈层物相满足关系:  $\succ$  FeOOH >  $\alpha$  FeOOH >  $\delta$ FeOOH, 这或许与青岛大气氯离子(CI<sup>-</sup>)含量较高有关。 (2)锈层中各物相的相对含量随腐蚀时间而变化。 4 3 锈层激光拉曼光谱的定性分析

各标准物相(铁的氧化物和羟基氧化物)激光拉曼光谱的 特征峰位参阅文献[6~8]。由实测的激光拉曼光谱可得到各 锈层的拉曼峰位置分布,详细结果如表 3 所示。

Table 2 The absorbance of characteristic absorption peaks and relative density ratio of the main component rust phases

| 型号        | 腐蚀时间 | ¥ FeOOH<br>1 021 cm <sup>-1</sup> | œFeOOH<br>797 cm <sup>−1</sup> | & FeO OH<br>1 112 cm <sup>-1</sup> | 各物相相对浓度比<br>(ンーFeOOH): (&FeOOH): (&FeOOH) |
|-----------|------|-----------------------------------|--------------------------------|------------------------------------|---|
| 碳钢 A3     | 4 年  | 0 431                             | 0 377                          | 0 366                              | 1: 0 875: 0 849                           |
| 低合金钢      | 4 年  | 0 260                             | 0 202                          | 0 209                              | 1: 0 777: 0 804                           |
| 10C rMoAl | 2年   | 1.010                             | 0 660                          | 0 790                              | 1: 0 653: 0 782                           |

Table 3 Frequencies of Raman peaks of the rusty layer of

| atmosphere corrosion samples |      |  |  |  |  |  |
|------------------------------|------|--|--|--|--|--|
| 型号                           | 腐蚀时间 | 拉曼峰位置/ cm <sup>-1</sup>                              |  |  |  |  |
| 碳钢 A <sub>3</sub>            | 4年   | 219 4, 261 6, 270 2, 278 8,<br>398 2, 412 3, (Fig 2) |  |  |  |  |
| 低合金钢 10CrM oAl               | 2年   | 221 2, 251 4, 283 5, 297 8,<br>395 3, 412 2(Fig 3)   |  |  |  |  |
|                              | 4年   | 218 4, 260 2, 270 2, 283 6, 396 3, 409 5( Fig 4)     |  |  |  |  |

(1) 锈层中含有铁的氧化物  $re_2O_3$ 。各锈层拉曼光谱中 含有  $re_Fe_2O_3$  明显的特征强峰(图 2 有 219 4, 278 8 cm<sup>-1</sup>, 图 3 有 221 2, 297. 8 cm<sup>-1</sup>, 图 4 有 218 4, 283 6 cm<sup>-1</sup>),与 标准氧化物  $re_Fe_2O_3$  的特征峰(225, 295 cm<sup>-1</sup>)相一致,光谱 强度有差别,2 个特征强峰的出现,标志着  $re_Fe_2O_3$ 存在,由 于  $re_Fe_2O_3$  特征峰 295 cm<sup>-1</sup>与  $re_FeOOH$  特征峰 255 cm<sup>-1</sup>相 互影响,特征峰发生位移,形成宽拉曼带。

(2) 锈层中含有羟基氧化铁  $\succ$  FeOOH。各拉曼光谱中含 有  $\bigstar$  FeOOH 明显的特征强峰(图 2 有 261 6 cm<sup>-1</sup>,图 3 有 251.4 cm<sup>-1</sup>,图 4 有 260 2 cm<sup>-1</sup>),与标准羟基氧化铁  $\succ$ FeOOH 的特征峰(255 cm<sup>-1</sup>)相符,光谱强度有差别,特征 强峰的出现,标志着羟基氧化铁  $\succ$  FeOOH 的存在。

(3) 锈层中含有羟基氧化铁 œ FeOOH。各拉曼光谱中含 有 œ FeOOH 明显的特征强峰(图 2 有 398 2 cm<sup>-1</sup>,图 3 有 395.3 cm<sup>-1</sup>,图 4 中 396 3 cm<sup>-1</sup>),与标准羟基氧化铁 ¥ FeOOH 的特征强峰(397 cm<sup>-1</sup>)+分吻合,特征强峰的出现, 标志着羟基氧化铁 œ FeOOH 的存在。该特征 峰属于 œ FeOOH 中 O − H 弯曲振动特征峰。 (4) 锈层中含有羟基氧化铁 & FeOOH。各拉曼光谱中含 有 & FeOOH 明显的特征强峰(图 2 有 412 3 cm<sup>-1</sup>,图 3 有 412 2 cm<sup>-1</sup>,图 4 有 409 5 cm<sup>-1</sup>),与标准羟基氧化铁 &FeOOH 的特征强峰(413 cm<sup>-1</sup>)十分吻合,特征强峰的出现, 标志着羟基氧化铁 & FeOOH 的存在。由于羟基氧化铁 &FeOOH和 & FeOOH 结构相似,两物相的拉曼特征强峰很靠 近,实际只相差 16 cm<sup>-1</sup>。

# 5 结 论

振动拉曼光谱与红外吸收光谱都是研究分子的振动,但 其产生的机理完全不同。振动拉曼光谱是由于分子的感生电 偶极矩的变化所引起,谱线的强度和分子的极化率  $\alpha$  的变化 有关,而红外吸收光谱是由于分子固有偶极矩的变化所引起 的,它的强度与分子的固有偶极矩的变化有关。当分子产生 振动时,感生电偶极矩与固有偶极矩的变化不完全一样。在 各锈层的激光拉曼光谱中出现  $\alpha$  Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 明显的特征强峰,在 各锈层红外吸收光谱中出现 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 明显的特征强峰,而在红 外,拉曼 两 种光谱中均出 现羟基 氧化铁 ¥ FeOOH,  $\alpha$ FeOOH,  $\alpha$  FeOOH 的特征强峰。根据红外吸收光谱和激光 拉曼光谱的综合分析得出:碳钢 A<sub>3</sub>、低合金钢 10CrMoAl 经 青岛大气腐蚀锈层的主要组成为  $\alpha$  Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\gamma$  FeOOH,  $\alpha$ FeOOH,  $\delta$  FeOOH, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,并且各组成物相的相对含量随 腐蚀时间而变化。

致谢:钢铁研究总院于敬敦先生提供实验样品,北京师范大学分析测试中心、北京大学重点实验室提供帮助,作者 表示衷心感谢。

#### 参考文献

- LIANG Cai-feng, HOU Went tai, et al(梁彩凤, 候文泰, 等). Corrosion Science and Protection Technology(腐蚀科学与防护技术), 1995, 7(3): 183.
- [2] HOU Wen+tai, YU Jing-dun, et al(候文泰, 于敬敦, 等). Journal of Corrosion and Protection in China(中国腐蚀与防护学报), 1994, 6
  (2): 137.
- [3] YANG Xiao-mei(杨晓梅). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2000, 20(3): 347.
- [4] Yamashita M, Miyuki H, Mastsuda Y, et al. Corros. Sci., 1994, 34(2): 283.
- [5] Raman A, Kuban B, Razvan A. Corros. Sci., 1991, 31(12): 1295.
- [6] Dunnwald J, Otto A. Corros. Sci., 1989, 29(10): 1167.
- [7] HU Tao, LU Xin, YAN Yan, et al(胡 涛, 路 欣, 阎 研, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24 (9): 1072.
- [8] JING Gui, Deuine T M. Corros. Sci., 1994, 34(4) : 441.

# Study on the Infrared Spectra and Raman Spectra of Steel Rusty Layer with Atmospheric Corrosion

YANG Xia<del>o</del> mei

College of Physics and Electrical Information, Ningxia University, Yinchuan 750021, China

**Abstract** In the present study two methods, infrared and Raman spectral analyses, were used to measure the rusty layer of samples with atmospheric corrosion from Qingdao. The main component rust phase of the rusty layer was observed, showing that the relative content of the rust phase varies with the change in corrosion time. The main component rust phases of the rust y layer were found to be  $\oplus$  Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\succ$  FeOOH,  $\oplus$  FeOOH,  $\oplus$  FeOOH and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, with the relative content of each rust phase of A<sub>3</sub>(1) rusty layer sample exhibiting the following relation:  $\pm$  FeOOH>  $\oplus$  FeOOH>  $\oplus$  FeOOH, and the relative contents of other rusty layer samples were found to follow the relation:  $\pm$  FeOOH>  $\oplus$  FeOOH>  $\oplus$  FeOOH.

Keywords Infrared absorption spectroscopy; Laser Raman spectroscopy; Steel; Atmospheric corrosion; Rusty layer

(Received Jul. 10, 2005; accepted Oct. 20, 2005)