

原位生长的纯 γ -FeOOH和 α -FeOOH锈膜对Q235钢保护性能的研究

谢颖, 李瑛*, 孙挺, 王福会

东北大学理学院, 沈阳 110004;

中国科学院金属研究所, 金属腐蚀与防护国家重点实验室, 沈阳 110016

* 联系人, E-mail: liying@imr.ac.cn

2008-01-14 收稿, 2008-04-12 接受

国家自然科学基金重大项目(批准号: 50499330)资助

摘要 用化学方法在 Q235 钢表面原位制备了纯 γ -FeOOH 和 α -FeOOH 锈膜, 利用动电位极化曲线和交流阻抗谱等电化学测量技术, 考察了纯 γ -FeOOH 和 α -FeOOH 锈膜的电化学性能, 评价了在 0.25 mol/L Na_2SO_4 水溶液中纯 γ -FeOOH 和 α -FeOOH 锈膜对 Q235 钢的保护作用, 并根据两种膜的化学特性和结构特点, 确立了相应的腐蚀历程. 研究表明, 原位生长在 Q235 钢表面的纯 γ -FeOOH 锈膜因参与阴极反应而促进了膜下基材的腐蚀, 对基材无保护作用; 原位生长在 Q235 钢表面的纯 α -FeOOH 锈膜为多孔结构, 并具有较高的阴极反应活性, 腐蚀过程受电解质在多孔膜中的扩散过程控制, 锈膜亦参与了腐蚀反应, 促进了膜下基材的腐蚀, 对基材无保护作用.

关键词

纯 γ -FeOOH 锈膜
纯 α -FeOOH 锈膜
原位生长
保护性能

所有结构材料在自然环境中都将随服役期的延长发生腐蚀, 并在表面形成腐蚀产物膜. 金属的腐蚀与产物膜的组成、微观结构、厚度等很多因素有关, 其中腐蚀产物膜的组成是重要的影响因素之一. 研究表明, 碳钢之所以在各种大气环境中随暴露时间的延长表现出不同的腐蚀规律, 也是由于腐蚀产物膜的组成随暴露时间而改变所致^[1-6]. 并且, 在众多的腐蚀产物中, γ -FeOOH和 α -FeOOH在腐蚀过程中起到了至关重要的作用. Leidheiser等人^[5]研究了暴露不同时间的钢表面腐蚀产物膜结构, 发现最初形成的腐蚀产物是 γ -FeOOH, 随后转化为 α -FeOOH和 γ -Fe₂O₃的混合物, 腐蚀产物膜的保护能力也随之增加. Misawa等人^[6]研究发现, 在半乡村大气中暴露2.5年的低碳钢表面形成的腐蚀产物膜分为内外锈层, 内外锈层的主要成分分别为 γ -FeOOH和 α -FeOOH. 并认为外锈层的 γ -FeOOH在大气环境中易转化为 α -FeOOH, 且在转化过程中能够阻止腐蚀性介质的渗透, 因而具有保护能力; 内锈层因与大气环境隔离,

γ -FeOOH无此转化过程, 因而无保护能力. Yamashita等人^[7], Kamimura等人^[8]和Hara等人^[9]还利用产物膜中 α -FeOOH与 γ -FeOOH所占百分比的比值来评价产物膜的保护性能, 发现两者的比值越大, 腐蚀速率越小. 综上, 研究人员认为含有 α -FeOOH的腐蚀产物膜的保护能力高于含有 γ -FeOOH的, 但纯 α -FeOOH及产物膜中的每种成分对膜保护性能的贡献和作用机制尚不十分明确.

实际上, 自然环境中材料表面形成的腐蚀产物膜的保护能力是多种氧化物协同作用的结果, 但每种氧化物均具有其独特的物理化学性质, 若要探明决定腐蚀产物膜的保护能力的关键因素, 就需要了解每种氧化物独自的保护性能和在腐蚀过程中的演化规律, 进而了解其对产物膜保护性能的贡献和各组分间的协同作用规律. γ -FeOOH 和 α -FeOOH 是结构钢服役过程中形成的腐蚀产物膜的两种主要成分, 因此本文选用应用广泛的 Q235 钢, 采用化学方法在其表面原位制备纯 γ -FeOOH 和 α -FeOOH 膜, 利用电

化学手段考察这两种膜的电化学性能, 评价这两种膜对 Q235 钢的保护作用, 探讨两种膜下 Q235 钢的腐蚀规律, 为进一步研究各组分对锈膜保护性能的协同作用、找出腐蚀产物膜生长、转化及结构变化的普遍规律奠定基础。

1 实验

1.1 试样的准备

实验材料选择 Q235 钢, 成分见表 1。将材料加工成 15 mm×10 mm×2 mm 试样, 丙酮除油后, 用 SiC 水磨砂纸从 400# 依次打磨至 1000#, 经蒸馏水和无水乙醇清洗干净, 冷风吹干后待用。

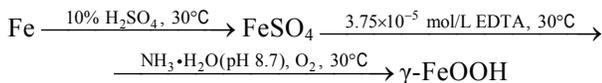
表 1 Q235 钢的化学组成(质量分数, wt%)

型号	C	S	P	Mn	Si	Cu
Q235	0.176	0.023	0.019	0.57	0.233	0.033

1.2 纯 γ -FeOOH 和 α -FeOOH 锈膜的制备及表征

γ -FeOOH 是一种橙色针状物质, 为热力学的亚稳态 FeOOH, α -FeOOH 是一种土黄色短棒状物质, 为热力学稳态 FeOOH [10~12]。FeOOH 的结构通常用 FeO₆ 八面体结构单元来描述, γ -FeOOH 是以 FeO₆ 八面体结构单元的边缘相连形成了八面体单元的褶皱层, 层间由氢键连接, 使其表现为层结构。而 α -FeOOH 是以 FeO₆ 八面体结构单元的顶点相连, 使其表现为环结构 [12,13]。

γ -FeOOH 锈膜的制备: 在恒温 30°C 的条件下, 向试样表面滴加 10% (质量分数) 的硫酸 1 mL, 与钢样表面反应生成 FeSO₄, 反应 30 min 后, 再向试样表面滴加 3.75×10⁻⁵ mol/L 的 EDTA 溶液 0.5 mL, 静置 10 min 后滴加 pH 8.7 的氨水溶液 1 mL, 同时通入 O₂ 氧化; 待钢样表面干燥时, 再滴加 pH 8.7 的氨水溶液, 反复此操作, 直到钢样表面氧化物经墨绿色变成棕黄色。相应的化学反应历程如下:



α -FeOOH 锈膜的制备: 恒温 50°C 的密闭条件下, 向上述制得的 γ -FeOOH 膜表面滴加 0.3 mol/L 的 FeSO₄ 溶液, 同时通入高纯氮气隔离氧气, 当钢样表面变成土黄色即可 [14], 相关反应历程如下:



利用美国 FEI 公司的 XL30-FEG 型扫描电子显微

镜 (SEM) 观测锈膜的表面和截面形貌, 用荷兰 Panalytical 公司的 X-射线衍射仪和美国 Nicolet 公司的 MAGN-IR 560 SPECTROMETER 红外光谱仪对氧化膜的成分进行表征。

1.3 电化学测试

电化学测试采用美国阿美特克公司的 PAR2273 电化学综合测试系统。实验采用三电极体系, 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE), 辅助电极为铂电极, 本文所给电位都是相对于饱和甘汞电极的电位。腐蚀介质为分析纯试剂和蒸馏水配制的 0.25 mol/L Na₂SO₄ 水溶液, 经恒温水浴控制在 (30±1)。动电位极化曲线测试的扫描速度为 0.333 mV/s。电化学阻抗谱 (EIS) 测试频率范围为 100 kHz 到 10 mHz, 激励信号为 5 mV。Mott-Schottky (M-S) 曲线测试频率为 1000 Hz, 测试电位范围为 -1 V 到 -0.2 V, 激励信号为 5 mV。

2 结果与讨论

2.1 锈膜的成分分析

Q235 钢表面锈层的 XRD 谱分析结果表明, Q235 表面原位生成了纯 γ -FeOOH 和纯 α -FeOOH 锈膜, 见图 1(a) 和 (b)。

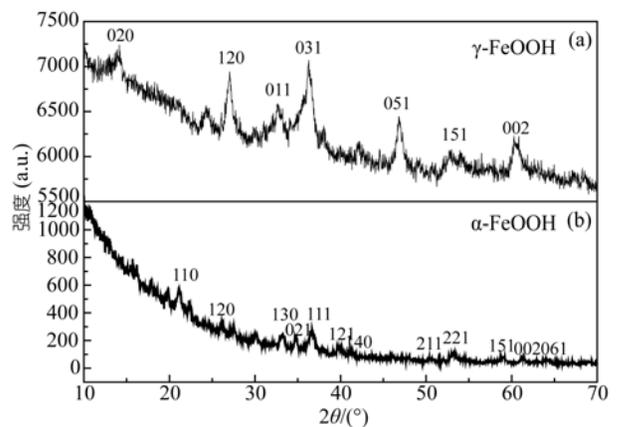


图 1 原位生长的 γ -FeOOH 锈膜(a)及 α -FeOOH 锈膜(b)的 XRD 测试结果

Q235 表面原位生长的锈膜的红外光谱结果分别如图 2(a) 和 (b) 所示。图 2(a) 中 1150 cm⁻¹, 1022 cm⁻¹ 和 744 cm⁻¹ 处的吸收峰是 γ -FeOOH 的特征吸收峰, 468 cm⁻¹ 处亦对应为 γ -FeOOH 的吸收峰; 1636 cm⁻¹ 处对应水的弯曲振动峰, 说明存在吸附水。由此可以进一步断定在 Q235 表面的确形成了高纯 γ -FeOOH 膜。图 2(b) 中在 887 cm⁻¹, 795 cm⁻¹, 625 cm⁻¹ 处出现

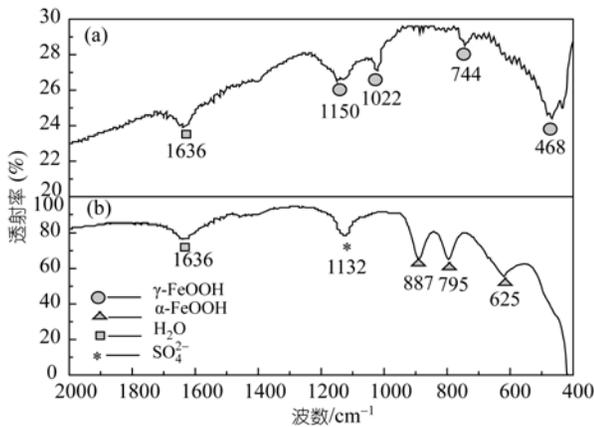


图2 原位生长的 γ -FeOOH 锈膜(a)及 α -FeOOH 锈膜(b)的 IR 分析结果

了 α -FeOOH 的特征吸收峰, 1132 cm^{-1} 处出现了 SO_4^{2-} 的吸收峰, 说明在由 γ -FeOOH 向 α -FeOOH 的过程中, SO_4^{2-} 有残余, 无其他氧化物生成, γ -FeOOH 全部转变成目标氧化物 α -FeOOH^[15,16].

2.2 锈膜的表现形貌观察

图 3(a)和 4(a)分别为 Q235 钢表面原位生成的 γ -FeOOH 和 α -FeOOH 膜表面形貌的 SEM 结果, 右上

角为局部放大的照片. 可以看出, 所制备的锈膜表面均匀. γ -FeOOH 膜较致密, α -FeOOH 膜为多孔结构膜. 图3(b)和4(b)分别为在Q235表面原位制备的 γ -FeOOH 和 α -FeOOH 膜的截面照片, 厚度分别为大约 $15\text{ }\mu\text{m}$ 及 $20\text{ }\mu\text{m}$. 与 γ -FeOOH 膜相比, α -FeOOH 膜有较多的裂纹和孔隙.

2.3 原位生长的 γ -FeOOH 锈膜及 α -FeOOH 锈膜对 Q235 钢腐蚀行为的影响

为了研究纯 γ -FeOOH 和纯 α -FeOOH 锈膜本身的电化学行为, 同时考察氧化物膜对水和其他阴阳离子传输行为的阻挡作用, 实验选用了对 Q235 钢无明显腐蚀作用的 $0.25\text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$ 水溶液作为电解质溶液, 分别测量了原位生长有两种膜的 Q235 钢的极化曲线和交流阻抗谱, 同时与 Q235 裸钢的测试结果比较. 考虑到 γ -FeOOH 及 α -FeOOH 在阴极极化过程中的还原反应, 以开路电位为起始电位, 分别向阴阳极方向扫描测量极化曲线, 实验结果见图 5. 在强阳极极化区, 与 Q235 裸钢相比, 覆盖有两种膜的 Q235 钢的单阳极极化曲线没有发生明显变化, 说明膜的存在没有影响 Q235 钢的阳极反应历程, 但阳极电流

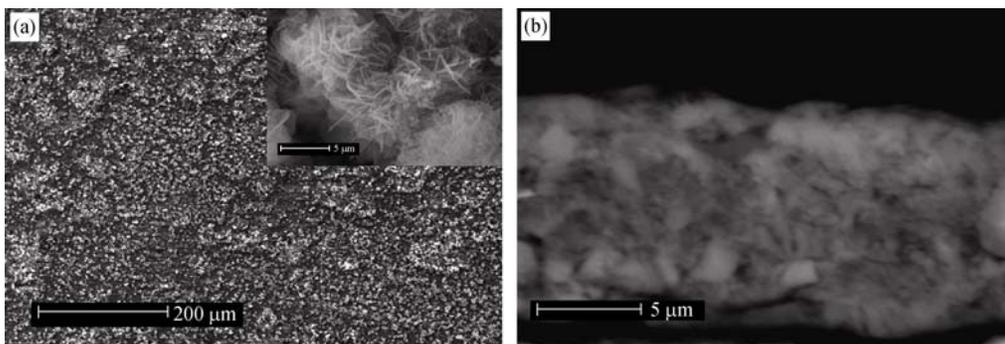


图3 γ -FeOOH 锈膜的表现形貌(a)及截面形貌(b)的 SEM 观察结果

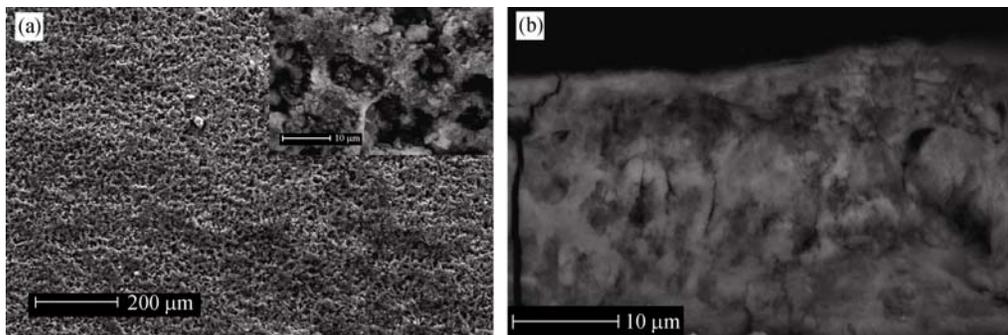


图4 α -FeOOH 锈膜的表现形貌(a)及截面形貌(b)的 SEM 观察结果

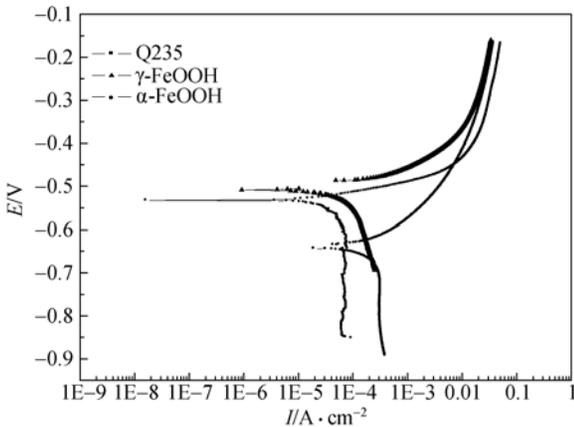


图5 原位生长有 γ -FeOOH 和 α -FeOOH 锈膜的 Q235 钢及 Q235 裸钢在 0.25 mol/L Na_2SO_4 溶液中的极化曲线测试结果

密度略有降低, 说明在 Q235 钢表面形成的锈层对腐蚀介质的传输起到了阻滞作用, 一定程度上抑制了阳极反应的进行. 在强阴极极化区, 与 Q235 裸钢相比, 表面覆膜的 Q235 钢的单阴极极化曲线差异显著. 对纯 γ -FeOOH 膜, 阴极反应由无膜时的扩散过程控制转变为有膜时的电化学过程控制, 阴极电流密度

也大幅度增加; 对纯 α -FeOOH 锈膜, 反应仍为扩散过程控制, 但极限扩散电流密度大幅度增加, 锈层的存在明显地促进了阴极反应.

由于上述极化曲线是通过测量单阳极和单阴极方式获得的, 虽然该方式可以准确反映电极体系的阴阳极特征, 但却不能提供准确的自腐蚀电流密度. 而自腐蚀电流密度可以很直观地反映氧化膜对基材的保护作用, 为此我们测量了覆盖两种膜的 Q235 钢及 Q235 裸钢在开路电位下的交流阻抗谱, 如图 6 所示, 利用反应转移电阻评价两种氧化物膜的保护作用.

从 Nyquist 图和 Bode 图可以看出, 原位生长有 γ -FeOOH 膜和 Q235 裸钢的 EIS 谱都为单容抗弧, 说明反应只受电极电位控制, 采用图 7 的等效电路进行拟合. 而原位生长了 α -FeOOH 锈膜的 Q235 钢明显表现出两个时间常数特征. 根据腐蚀产物膜有缺陷或多孔结构, 其 Nyquist 图谱由两个半圆组成^[17,18], 高频半圆对应锈层本身的性质, 低频半圆对应扩散过程或极化过程, 反映了电解质在溶液及多孔膜中的扩散过程或电化学过程, 因此采用图 8 的等效电路分析. 各阻抗谱的拟合结果见表 2.

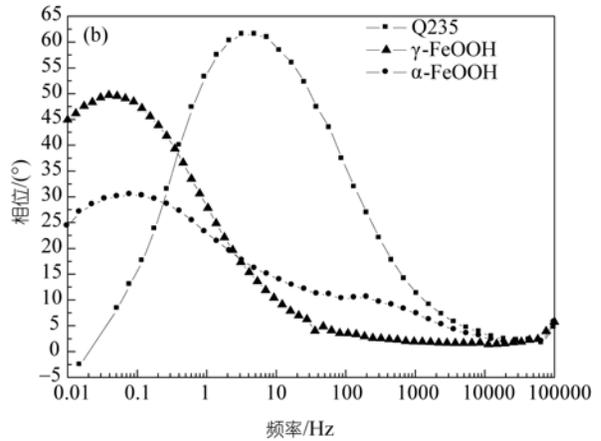
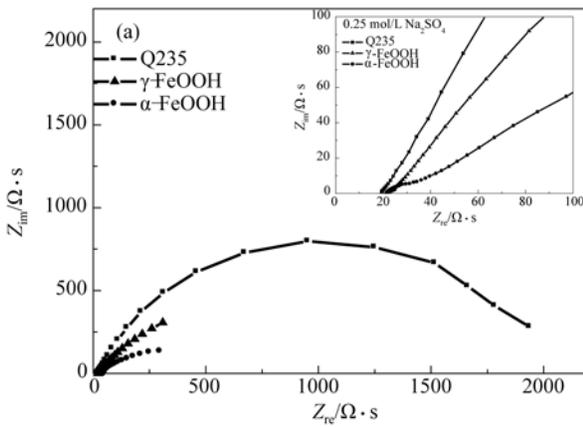


图6 原位生长有 γ -FeOOH 和 α -FeOOH 锈膜的 Q235 钢及 Q235 裸钢在 0.25 mol/L Na_2SO_4 溶液中的交流阻抗谱 (a) Nyquist 图; (b) Bode 图

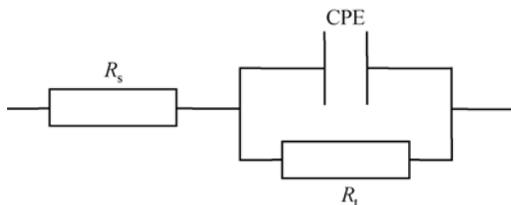


图7 原位生长有 γ -FeOOH 锈膜的 Q235 钢及 Q235 裸钢的交流阻抗拟合等效电路图

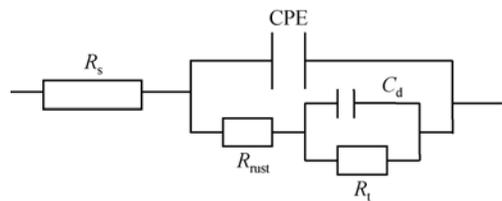


图8 原位生长有 α -FeOOH 锈膜的 Q235 钢的交流阻抗拟合等效电路图

表2 原位生长有 γ -FeOOH和 α -FeOOH锈膜的Q235钢及Q235裸钢在0.25 mol/L Na₂SO₄溶液中的交流阻抗拟合结果

试样	$R_s/\Omega \cdot \text{cm}^2$	$R_{rust}/\Omega \cdot \text{cm}^2$	$C_d/\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$	$R_t/\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$	$CPE/\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$	n
Q235	20.68	—	—	2148	0.00027	0.79
with γ -FeOOH	22.52	—	—	2105	0.01289	0.65
with α -FeOOH	21.89	150	0.0080	1062	0.0020	0.39

从拟合结果可知,覆盖了两种膜的Q235钢的转移电阻(R_t)值皆比Q235裸钢的小,说明锈膜的覆盖并未使Q235钢的腐蚀速率减小,反而加速了腐蚀.这一结果进一步证实,纯 γ -FeOOH和 α -FeOOH锈膜的存在不但不会抑制基材Q235钢的腐蚀,反而对钢的腐蚀有促进作用,由此可知在大气腐蚀过程中,腐蚀产物膜中的 γ -FeOOH向 α -FeOOH的转换不是腐蚀产物膜保护性能提高的根本原因.

2.4 γ -FeOOH锈膜和 α -FeOOH锈膜的电化学反应机制分析

根据Evans模型^[19,20],表面覆盖 γ -FeOOH锈膜的Q235钢主要发生如下反应:

阳极反应



阴极反应



Fe^{2+} 也可与 γ -FeOOH反应生成 Fe_3O_4 :



在有足够氧存在的条件下, Fe_3O_4 可与氧反应生成更稳定的 α -FeOOH:

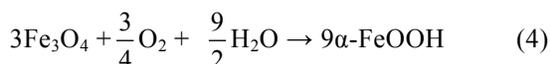


图9为在未除氧的介质中阴极极化20 min后Q235钢表面原位生长的 γ -FeOOH锈膜的XRD分析结果.此时锈膜已转化为

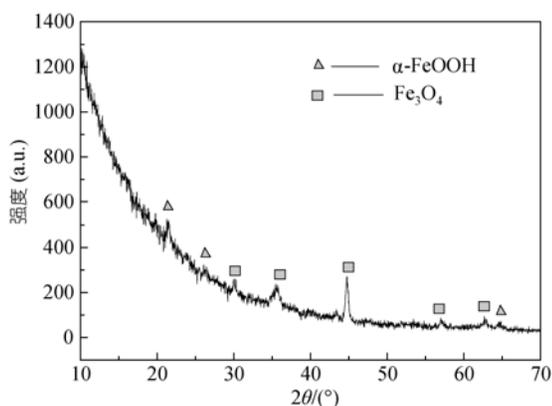


图9 未除氧的0.25 mol/L Na₂SO₄水溶液中阴极还原20 min后Q235钢表面原位生长的 γ -FeOOH锈膜的XRD分析结果

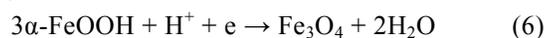
Fe_3O_4 和 α -FeOOH,这与Stratmann等人^[21]所证实的 Fe_3O_4 不可能再氧化成 γ -FeOOH相符.

同样根据Evans模型^[19,20],表面覆盖 α -FeOOH锈膜的Q235钢的腐蚀过程可用下列反应表示:

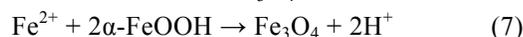
阳极反应



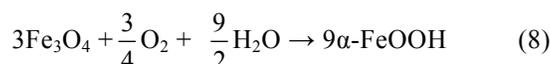
阴极反应



Fe^{2+} 可与锈层反应生成 Fe_3O_4 :



但与 γ -FeOOH膜不同,在有氧的情况下, Fe_3O_4 可以被氧化回 α -FeOOH:



从上述反应历程可以看出,当体系中存在足够氧时,电极体系在腐蚀过程中形成的 Fe_3O_4 将起到催化剂的作用,促进腐蚀后期不断有新的 α -FeOOH生成,这一方面会维持锈膜的原成分,同时会在一定程度上促进体系阴极反应的加剧,进而加速材料的腐蚀.从通氧和除氧的介质中在-0.75 V阴极极化40 min后 α -FeOOH锈膜的XRD分析结果(图10)可以看出,通氧条件下,锈膜的主要成分是 α -FeOOH,同时含有少量的 Fe_3O_4 ;而在除氧条件下,锈膜的成分以 Fe_3O_4 为主.XRD的这一结果证实了所提出的表面覆

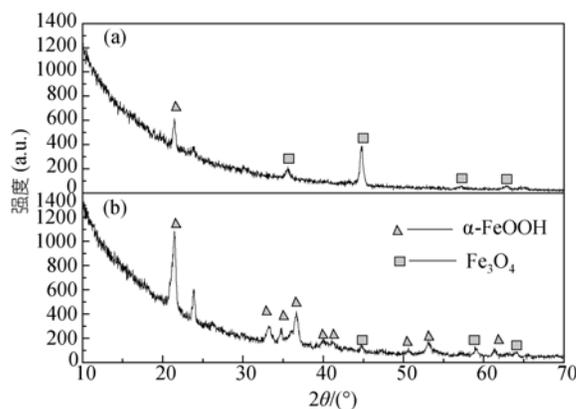


图10 除氧(a)及通氧(b)的0.25 mol/L Na₂SO₄水溶液中阴极还原40 min后Q235钢表面原位生长的 α -FeOOH锈膜的XRD分析结果

盖 α -FeOOH 锈膜的 Q235 钢在介质中腐蚀过程的可靠性。

2.5 γ -FeOOH 锈膜和 α -FeOOH 锈膜对电极体系腐蚀历程的影响机制分析

为了进一步考察 γ -FeOOH 锈膜和 α -FeOOH 锈膜对电极体系腐蚀历程的影响, 研究同时获取了除氧后覆盖有两种膜的 Q235 钢的单阴极极化曲线, 结果如图 11 所示。

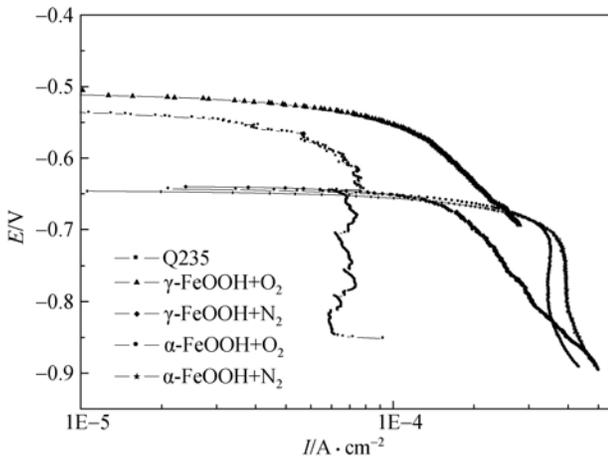


图 11 原位生长有 γ -FeOOH 和 α -FeOOH 锈膜的 Q235 钢及 Q235 裸钢在 0.25 mol/L Na_2SO_4 溶液中通 N_2 除氧及未除氧的阴极极化曲线测试结果

从除氧和不除氧情况下覆盖 γ -FeOOH 膜的 Q235 钢的阴极极化曲线可以看出, 在相同电位下, 氧气存在时阴极电流密度明显高于无氧时, 说明氧对阴极反应有一定的贡献, 阴极反应电流密度为氧和 γ -FeOOH 还原反应加和的结果; 随着阴极反应的进行, γ -FeOOH 不断减少, 同时, 阴极还原产物 Fe_3O_4 在氧作用下将不断转化成 α -FeOOH, 最终 γ -FeOOH 完全转变成 α -FeOOH, 此后的腐蚀行为与覆盖 α -FeOOH 膜的腐蚀行为一致。为此, 测定了在 -0.75 V 阴极电位下通氧和除氧条件, 分别覆盖两种膜的 Q235 钢的电流-时间曲线, 结果见图 12。反应初期相同阴极电位下覆盖 α -FeOOH 膜的 Q235 钢的阴极电流密度高于覆盖 γ -FeOOH 膜的, 随着反应的进行, 两种氧化物膜的阴极电流密度趋于一致, 且除氧条件下的略低。而在除氧条件下, 覆盖 α -FeOOH 膜的 Q235 钢的阴极极化电流密度明显高于覆盖 γ -FeOOH 膜的, 说明 α -FeOOH 的阴极活性高于 γ -FeOOH。

根据极化曲线和电流-时间曲线可得, γ -FeOOH

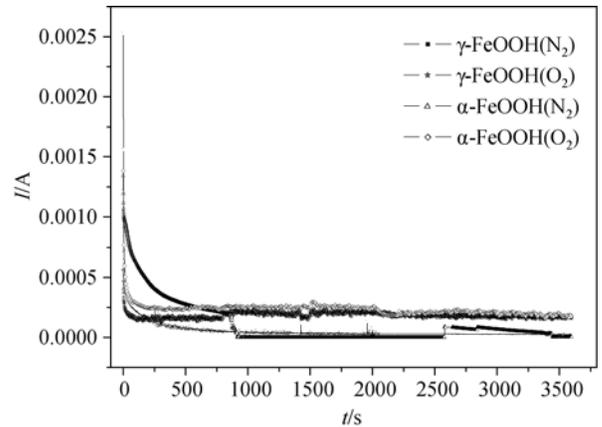


图 12 -0.75 V 下通氧和除氧条件下表面分别覆盖有纯 γ -FeOOH 锈膜和纯 α -FeOOH 锈膜的 Q235 钢在 0.25 mol/L Na_2SO_4 溶液中的电流-时间曲线

和 α -FeOOH 的阴极反应分别受电化学及扩散过程控制, 并且当介质中有足够氧时, α -FeOOH 阴极电流密度反而减小; 反应初期 α -FeOOH 阴极电流密度有氧时要比除氧条件下的低。所得结果似乎与前面提到的当腐蚀体系中有氧存在时, 阴极反应产物 Fe_3O_4 将作为催化剂加速阴极反应速度相矛盾。实际上, 氧化物的化学反应除决定于其本身的化学特性外, 还与其微观结构有关。两种氧化膜表面和截面 SEM 结果表明, γ -FeOOH 膜较致密, 而 α -FeOOH 膜则为多孔结构, 存在较多贯穿的孔隙, 不同的微观结构特征导致了截然不同的腐蚀行为。分别覆盖 γ -FeOOH 膜和 α -FeOOH 膜的电极体系模拟图见图 13。

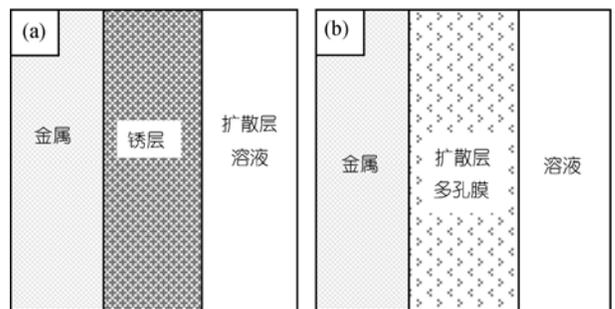


图 13 覆盖了 γ -FeOOH 锈膜(a)及 α -FeOOH 锈膜(b)的 Q235 钢电极体系模拟图

对于较致密的 γ -FeOOH 膜, 其电极行为决定于氧化膜的导电性能, 利用 M-S 曲线对该氧化膜半导体性能分析, 结果(图 14)表明, 该氧化膜具 p 型半导体特征, 载流子密度为 $2.5 \times 10^{17}\text{ cm}^{-3}$, 此时阴极反应受电化学过程控制。而对于多孔结构的 α -FeOOH 膜,

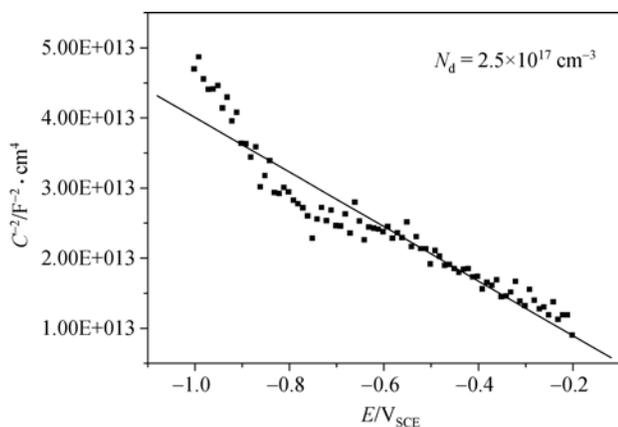


图 14 Q235 表面原位生长的 γ -FeOOH 膜在 0.25 mol/L Na_2SO_4 中的 M-S 曲线

介质可以很容易地穿过孔隙接触到 Q235 基体, 阴极反应比较容易, 此时决定阴极反应速度的控制步骤是侵蚀性介质和腐蚀产物在孔隙中的扩散. 故而在相同阴极电位下, α -FeOOH 膜表现出较高的阴极电流密度, 显示扩散步骤控制的特征. 此外, 与 α -FeOOH 相比, Fe_3O_4 的密度 (5.24 g/cm^3) 大于 α -FeOOH 的 (4.28 g/cm^3), 即从 α -FeOOH 转化为 Fe_3O_4 将出现氧化膜的体积收缩, 而后 Fe_3O_4 再度转化为 α -FeOOH 时又将出现体积膨胀. 这种变化随机发生在氧化膜表面, 随着这种过程的进行, 氧化膜的多孔结构将发生改变, 图 15 是阴极极化 40 min 后 α -FeOOH 膜的 SEM 结果, 可以看出这种变化使氧化膜的孔被填充, 而变得更为致密, 进而氧向氧化膜内部的传输受阻, Fe_3O_4 向 α -FeOOH 的转化也难以进行, Fe_3O_4 的催化作用被抑制. 综上所述, 在有氧条件下体系的阴极反应速度反而变慢.

综合上述研究结果可知, 尽管 α -FeOOH 为 FeOOH 的稳定态, Q235 钢表面原位生长的 α -FeOOH 膜也要发生氧化还原反应, 对基材无保护作用. 这与大气环境中自然生成的 α -FeOOH 的研究不同. 因为, 虽然在大气中自然形成的 α -FeOOH 和实验室制备的

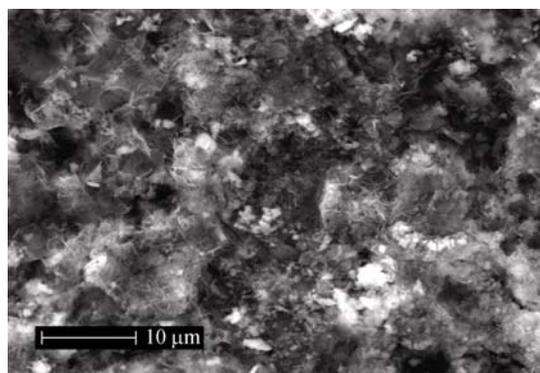


图 15 Q235 表面原位生长的 α -FeOOH 膜阴极极化 40 min 后的 SEM 结果

α -FeOOH 都是由 γ -FeOOH 转变而来, 但在自然环境中获得的 α -FeOOH 只是作为腐蚀产物膜中的一种组分与其他多种氧化物共存, α -FeOOH 具有多孔结构, 其他组分可以占据其孔隙位置, 与以 γ -FeOOH 为主的腐蚀产物膜相比, 含有 α -FeOOH 的腐蚀产物膜更为致密, 对基材有更好的保护作用.

3 结论

在碳钢(Q235 钢)表面原位制备的纯 γ -FeOOH 和纯 α -FeOOH 锈膜保持了分子形态的结构特征, 原位生长的纯 α -FeOOH 锈膜为多孔结构, γ -FeOOH 为针状结构, 比较致密. 从对两种氧化膜阴极电化学历程的分析结果可以看出, 尽管两者的阴极电化学历程较相近, 但其对 Q235 钢腐蚀历程的影响却截然不同. 覆盖 γ -FeOOH 膜的 Q235 钢的阴极腐蚀历程以电化学反应步骤为主, 而覆盖 α -FeOOH 膜的 Q235 钢的阴极腐蚀历程受扩散过程控制, 在腐蚀反应发生的初期, 两者都参与阴极反应, 对基材均无保护作用. 但对于 α -FeOOH 膜, 随着腐蚀反应的进行以及大气中氧的参与, 氧化膜的结构将发生细微的变化, 原来的多孔结构会逐渐致密化, 膜的保护能力会有一定程度的提高. 但从现有的实验数据可以看出, α -FeOOH 的出现不是自然大气中氧化膜保护能力提高的本质原因.

参考文献

- 1 梁彩凤, 侯文泰. 碳钢、低合金钢 16 年大气暴露腐蚀研究. 中国腐蚀与防护学报, 2005, 25(1): 1—6
- 2 何建新, 秦晓洲, 易平, 等. Q235 钢海洋大气腐蚀暴露试验研究. 表面技术, 2006, 35(4): 21—23
- 3 王成章, 张伦武, 汪学华, 等. 热带海洋大气环境中钢腐蚀异常原因分析. 装备环境工程, 2005, 2(2): 68—75
- 4 王成章, 汪学华, 秦晓洲. 碳钢及低合金钢在重庆和万宁地区大气腐蚀规律研究. 装备环境工程, 2006, 3(2): 23—28
- 5 Leidheiser H, Musić S. The atmospheric corrosion of iron as studied by Mössbauer spectroscopy. Corros Sci, 1982, 22: 1089—1096 [doi]
- 6 Misawa T, Asami K, Hashimoto K, et al. The mechanism of atmospheric rusting and the protective amorphous rust on low alloy steel.

- Corros Sci, 1974, 14(4): 279—289[doi]
- 7 Yamashita M, Miyuki H, Matsuda Y, et al. The long term growth of the protective rust layer formed on weathering steel by atmospheric corrosion during a quarter of a century. Corros Sci, 1994, 36(2): 283—299[doi]
 - 8 Kamimura T, Hara S, Miyuki H, et al. Composition and protective ability of rust layer formed on weathering steel exposed to various environments. Corros Sci, 2006, 48: 2799—2812[doi]
 - 9 Hara S, Kamimura T, Miyuki H, et al. Taxonomy for protective ability of rust layer using its composition formed on weathering steel bridge. Corros Sci, 2007, 49: 1131—1142[doi]
 - 10 Smith D C, McEnaney B. The influence of dissolved oxygen concentration on the corrosion of grey cast iron in water at 50°C. Corros Sci, 1979, 19(6): 379—394[doi]
 - 11 Raman A, Nasrazadani S, Sharma L. Morphology of rust phases formed on weathering steels in various laboratory corrosion tests. Metallography, 1989, 22: 79—96[doi]
 - 12 Majzlan J, Mazeina L, Navrotsky A. Enthalpy of water adsorption and surface enthalpy of lepidocrocite (γ -FeOOH). Geochim Cosmochim Acta, 2007, 71: 615—623[doi]
 - 13 Kwon S K, Shinoda K, Suzuki S, et al. Influence of silicon on local structure and morphology of γ -FeOOH and α -FeOOH particles. Corros Sci, 2007, 49: 1513—1526[doi]
 - 14 Ishikawa T, Takeuchi K, Kandori K, et al. Transformation of γ -FeOOH to α -FeOOH in acidic solutions containing metal ions. Colloid Surface A, 2005, 266: 155—159[doi]
 - 15 Ristić M, Musić S, Godec M. Properties of γ -FeOOH, α -FeOOH and α -Fe₂O₃ particles precipitated by hydrolysis of Fe³⁺ ions in perchlorate containing aqueous solutions. J Alloy Compd, 2006, 417: 292—299[doi]
 - 16 Raman A, Kuban B. Infrared spectroscopic analysis of phase transformation processes in rust layers formed on weathering steels in bridge spans. Corros Eng, 1988, 44(7): 483—488
 - 17 Bousselmi L, Fiaud C, Tribollet B, et al. The characterization of the coated layer at the interface carbon steel-natural salt water by impedance spectroscopy. Corros Sci, 1997, 39(9): 1711—1724[doi]
 - 18 Santana R J J, Motesdeoca A C, González G J E. EIS characterization of the layer of corrosion products on various substrates in differing atmospheric environments. Mater Corros, 2006, 57(4): 350—356[doi]
 - 19 Evans U R. Mechanism of rusting. Corros Sci, 1969, 9: 813—821[doi]
 - 20 Evans U R, Taylor C A J. Mechanism of atmospheric rusting. Corros Sci, 1972, 12(3): 227—246[doi]
 - 21 Stratmann M, Bohnenkamp K, Engell H J. An electrochemical study of phase-transitions in rust layers. Corros Sci, 1983, 23(9): 969—985[doi]

《中国科学 G 辑：物理学 力学 天文学》简介

《中国科学 G 辑：物理学 力学 天文学》(中文版)和 *Science in China Series G: Physics, Mechanics & Astronomy* (英文版)是中国科学院和国家自然科学基金委员会共同主办、《中国科学》杂志社出版的学术刊物。力求及时报道物理学、力学和天文学基础研究与应用研究等方面具有创新性和高水平的最新研究成果。月刊，中文版每月 20 日出版，英文版每月 1 日出版。

《中国科学 G 辑：物理学 力学 天文学》与其英文版 *Science in China Series G: Physics, Mechanics & Astronomy* 是两个相对独立的刊物。前者被《中国科学引文数据库》《中国期刊全文数据库》、《中国科技论文与引文数据库》和《中国数字化期刊群》等收录；后者被 Current Contents, Engineering Index, Index to Scientific Reviews, Mathematical Reviews, MathSciNet, Science Citation Index 等收录。

《中国科学 G 辑：物理学 力学 天文学》设有以下 3 个栏目：

评述：综述所研究领域的代表性成果和研究进展，评论研究现状，提出今后研究方向的建议。要求作者在该领

域从事过系统的研究工作，或者所做工作与该领域的研究紧密相关。

论文：报道物理学、力学和天文学各领域具有创新性、高水平 and 重要科学意义的科研成果。

快报：简明扼要地及时报道物理学、力学和天文学各领域具有创新性和新颖性的最新科研成果。

请使用在线投稿的方式，访问 www.scichina.com 或 phys.scichina.com，点击“作者投稿系统”，进入“学术期刊管理系统”，首次投稿时需注册一个“作者账户”。注册完成之后，按照提示与引导进行投稿。建议作者推荐 3~5 位该领域的国内外专家作为评审人，作为稿件送审时的重要参考，同时也可提出要求回避的审稿人。投稿时不需交纳审稿费。

稿件将由编委会组织同行专家进行评审，并做出录用与否的决定。评审过程大约需要 60~90 天。评审结束后，无论录用与否，编辑部将及时向作者转达评审意见。作者若在 90 天内没有收到编辑部有关稿件的取舍意见，请及时与编辑部联系。