

# 耐候钢表面锈层稳定化研究现状

刘涛, 王胜民, 侯云波, 赵晓军

(昆明理工大学 材料科学与工程学院, 昆明 650093)

**摘 要:** 耐候钢表面形成的致密保护性锈层使其具有良好的抗大气腐蚀性能, 经锈层稳定化处理后再使用是耐候钢最具有现实意义的使用方式。耐候钢表面锈层的组织结构、形成机理及过程、保护机理的研究, 对于锈层稳定化处理技术和处理剂的开发具有基础性作用。首先, 全面综述了近年来耐候钢表面锈层的研究进展, 耐候钢经过基体铁的溶解、锈的还原、锈的再氧化等过程, 形成了以  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\alpha\text{-FeOOH}$ 、无定形的羟基氧化物 ( $\text{FeO}_x(\text{OH})$ ,  $x=0\sim 1$ ) 为主的连续致密内锈层, 以  $\beta\text{-FeOOH}$ 、 $\gamma\text{-FeOOH}$  为主的疏松多孔外锈层, 内外锈层构成了耐候钢表面锈层。相较于普碳钢, 耐候钢表面锈层具有连续致密、阳极钝化、离子选择性等特性, 使得耐候钢具有良好的抗大气腐蚀性能。然后, 归纳了目前国内外主要的锈层稳定化处理方法及其优缺点, 主要有氧化物涂膜处理、氧化铁-磷酸盐系处理、喷丸+高温氧化处理等方法, 但存在应用范围狭窄、有污染等问题。最后, 基于合金元素在耐候钢中的作用提出了锈层稳定化处理剂组分的设计思路, 并从应用范围、绿色环保、缩短稳定化周期等提出了耐候钢表面锈层稳定化处理剂研究的进一步建议。

**关键词:** 腐蚀; 耐候钢; 锈层; 保护机理; 稳定化; 合金元素; 成分设计; 绿色环保

**中图分类号:** TG178 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)10-0240-09

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.10.032

## Research Status on Surface Rust Layer Stabilization of Weathering Steel

LIU Tao, WANG Sheng-min, HOU Yun-bo, ZHAO Xiao-jun

(School of Material Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

**ABSTRACT:** The weathering steel has good resistance to atmospheric corrosion due to its compact and protective rust layer. It is the most practical way to reuse weathering steel after the rust-stabilizing treatment. The research on the structure, formation mechanism and process, and protection mechanism of the surface rust layer on weathering steel plays a fundamental role in the development of rust layer stabilization treatment and rust stabilizer. Firstly, the research progress of surface rust layer on weathering steel in recent years is reviewed. The weathering steel forms the compact inner rust layer with  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\alpha\text{-FeOOH}$  and amorphous oxyhydroxide ( $\text{FeO}_x(\text{OH})$ ,  $x=0\sim 1$ ) and the loose outer rust layer with  $\beta\text{-FeOOH}$  and  $\gamma\text{-FeOOH}$  through the dissolution of the matrix iron, the reduction of rust, and the reoxidation of rust. The inner rust layer and the outer rust layer forms the surface rust layer on the weathering steel. Compared with carbon steel, the surface rust layer of weathering steel has the characteristics including continuous compactness, anode passivation and ion selectivity which provided the weathering steel with good resistance to atmospheric corrosion. Next, the rust layer stabilization treatment method at home and abroad and their advantages and disadvantages are summarized, mainly including oxide coating treatment, iron oxide-phosphate treatment, shot peening +

收稿日期: 2018-06-04; 修订日期: 2018-07-20

Received: 2018-06-04; Revised: 2018-07-20

作者简介: 刘涛 (1993—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为金属表面工程。

**Biography:** LIU Tao (1993—), Male, Master, Research focus: metal surface engineering.

通讯作者: 王胜民 (1977—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为金属表面工程。邮箱: wsmkm2000@sina.com

**Corresponding author:** Wang Sheng-min (1977—), Male, Doctor, Professor, Research focus: metal surface engineering. E-mail: wsmkm2000@sina.com

high temperature oxidation treatment and so on, but there are still a few problems, including the narrow application range, pollution, etc. Finally, the design idea of the rust stabilizer composition based on the role of alloying elements in weathering steel is proposed, and the further suggestion for the study on the rust stabilizer of weathering steel is proposed from the scope of application, environmental protection, and shortening of the stabilization period.

**KEY WORDS:** corrosion; weathering steel; rust layer; protection mechanism; surface stabilizing treatment; alloying element; composition design; environmentally friendly

钢材在使用过程中因腐蚀造成大量损耗,我国每年由于钢铁腐蚀造成的经济损失高达 5000 亿元,约占 2000 年国民生产总值的 6%<sup>[1]</sup>。大气腐蚀又是造成钢铁材料腐蚀最主要的原因之一,由其带来的损失占到了钢铁材料总腐蚀损失的 50%以上<sup>[2]</sup>。耐候钢,即耐大气腐蚀钢,是通过添加少量合金元素,如 Cu、P、Cr、Ni、Mn、Mo、Al、V、Ti 等,使金属基体表面形成保护层,以提高耐大气腐蚀性能的一类低合金钢<sup>[3]</sup>。研究和实践应用表明,耐候钢表面的保护层是具有一定厚度、致密性好、附着牢固的锈层,它能够阻碍锈蚀介质,如水分、CO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub> 等向基体扩散和发展,保护锈层下面的基体,减缓腐蚀速度<sup>[4]</sup>。所以,耐候钢的耐大气腐蚀性能可以达到普碳钢的 2~8 倍,并且在大气环境中服役时间愈长,效果愈显著<sup>[5]</sup>。

## 1 耐候钢的表面锈层

### 1.1 表面锈层的组成与结构

目前,大多数的研究者认为,稳定后的耐候钢表面锈层分为内外两层:内锈层连续致密,外锈层疏松多孔,锈层的耐蚀性能主要源于内层,合金元素也主要是通过内锈层中富集、沉淀来提升耐候钢的耐大气腐蚀能力<sup>[6-13]</sup>。根据物相分析,内锈层主要包括 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、α-FeOOH 和无定形的羟基氧化物 (FeO<sub>x</sub>(OH), x=0~1),外锈层主要包括 β-FeOOH、γ-FeOOH,其中 β-FeOOH 只有当大气环境中含有 Cl<sup>-</sup>时才会生成<sup>[14-18]</sup>。其表面锈层结构如图 1 所示。

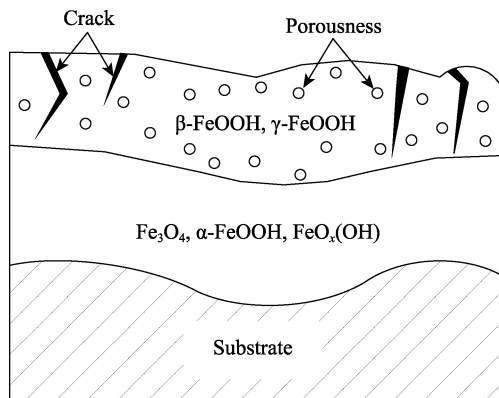
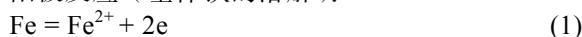


图 1 耐候钢表面锈层结构<sup>[16-19]</sup>  
Fig.1 Rust layer structure on weathering steel<sup>[16-19]</sup>

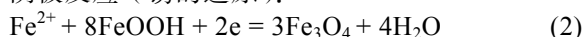
### 1.2 表面锈层形成原理及形成过程

耐候钢表面保护性锈层的形成是一个循序渐进、逐步形成稳定、致密膜层的过程,在自然环境中,耐候钢表面要生成稳定的保护性锈层大致需要 3~10 a<sup>[19-20]</sup>。钢在大气中的腐蚀行为本质上是在薄液膜下的电化学过程<sup>[21-22]</sup>,Evans 等人<sup>[23]</sup>提出了钢在大气中的电化学腐蚀机理,他们认为钢在大气中的电化学腐蚀过程主要包括基体铁的溶解、锈的还原和锈的再氧化,相应的反应式如下。

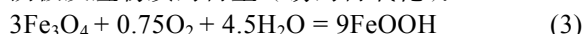
阳极反应 (基体铁的溶解):



阴极反应 (锈的还原):



阴极反应物质的再生 (锈的再氧化):



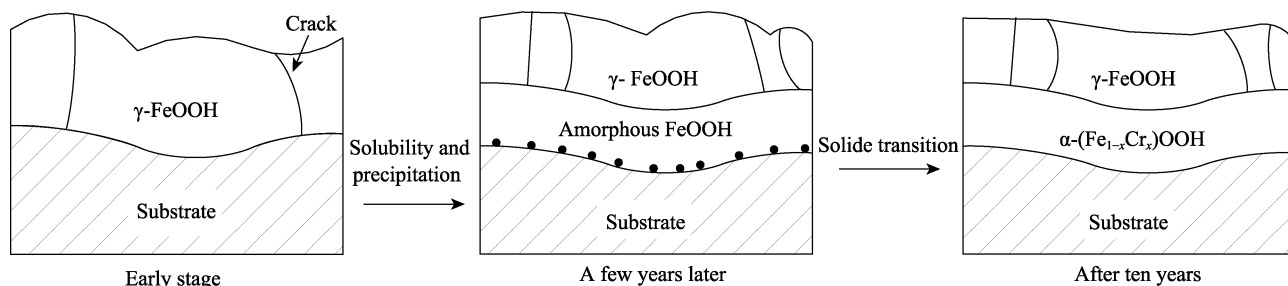
根据耐候钢经大气腐蚀后生成的锈层组成,从材料热力学角度研究耐候钢表面稳定锈层的形成过程。首先生成的是吉布斯自由能最高、热力学状态不稳定的 FeO,随着腐蚀的进行,逐渐向吉布斯自由能降低、热力学稳定状态发展,生成以 Fe(OH)<sub>2</sub>、γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、γ-FeOOH 为主的中间腐蚀产物,最后通过溶解和沉淀等方式生成热力学状态最稳定、保护性能最好的 α-FeOOH<sup>[24-28]</sup>。同时,在此形成过程中,由于 Cu、Cr、Ni 等合金元素在锈层中富集,促进了锈层中 α-(Fe<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>)OOH 等非晶态羟基氧化物的生成,加速了锈层的致密化进程,提升了锈层的保护能力。图 2 给出了耐候钢在典型工业大气环境中锈层的形成过程<sup>[29-30]</sup>。

### 1.3 表面锈层保护机理

耐候钢和普碳钢的耐蚀能力差别巨大的主要原因在于其表面锈层的形貌、结构、性质等的不同。耐候钢表面锈层由于富集有大量的合金元素,使得内锈层连续致密,并呈现出阳离子选择性等特性,因此耐候钢表面锈层能对基体起到更好的保护作用。其保护性作用主要体现在以下四个方面。

#### 1.3.1 物理阻挡作用

耐候钢锈层呈现出连续、致密、裂纹少、缺陷少等优点<sup>[31-32]</sup>,锈层颗粒之间构成纳米网状结构,该结构相当于一道防护墙树立于基体和腐蚀性物质之间,很好地避免了基体与水 and 空气的接触,阻挡了氧气和

图2 耐候钢锈层的形成过程<sup>[29-30]</sup>Fig.2 Growth process of rust layer on weathering steel<sup>[29-30]</sup>

水的进入,从而使得锈层具有良好的保护性,减缓了耐候钢的腐蚀<sup>[33]</sup>。同时,耐候钢内锈层中富集有大量Cr、Cu等合金元素,腐蚀前期尤其在锈层裂纹等缺陷处富集明显,合金元素的沉淀析出促使了裂纹等缺陷的愈合,隔断了空气、水分与基体间直接接触的通路,使得锈层更加致密,减缓了基体腐蚀<sup>[34-37]</sup>。

### 1.3.2 电化学保护

钢在大气中的腐蚀行为本质上是在薄液膜下的电化学过程,在腐蚀前期,大气中的氧气溶于薄液膜中,由于 $O_2/H_2O$ 的标准电极电位是1.23 V,Fe的标准电极电位是-0.44 V,因此 $O_2/H_2O$ 和Fe构成原电池,发生钢的电化学腐蚀<sup>[19-20]</sup>。据研究,锈层电阻能够表征锈层抑制腐蚀性介质传输的能力,电阻越大,抑制能力越强,对基体的保护效果越好<sup>[38]</sup>。通过对耐候钢表面锈层进行电化学研究,发现耐候钢表面锈层由于富集有大量Cu、Cr等合金元素,从而增大了阳极极化率,促进了阳极钝化,提高了基体自腐蚀电位和锈层电阻,降低了腐蚀电流密度,使得锈层呈现出阳极钝化、高电阻等特性,因此减缓了基体钢的腐蚀<sup>[39-41]</sup>。

### 1.3.3 缓蚀剂保护

耐候钢锈层中由于合金元素的富集,不仅形成了对耐候钢基体有良好机械保护作用的致密锈层,一些合金元素还伴随着基体钢的腐蚀,一同在大气的作用下发生了氧化。以耐候钢中常见的P元素为例,其伴随着钢的腐蚀逐渐被氧化成 $PO_4^{3-}$ ,从而作为缓蚀剂存在于锈层之中。一方面,络合薄液膜中的 $H^+$ ,调整液膜与基体界面的pH值,抑制电化学腐蚀阴极还原反应,并阻碍锈层的溶解;另一方面,在钢的阳极溶解过程中结合 $Fe^{2+}$ 和 $Mn^{2+}$ 等离子,形成难溶的磷酸盐,抑制阳极溶解反应<sup>[42-43]</sup>。

### 1.3.4 离子选择性保护

由于耐候钢锈层中Cr、Cu、Ni等元素的富集,随着腐蚀过程的进行,一些合金元素也一同发生了氧化反应,生成了Cu(I)、Cr(III)和Ni(II)等离子。这些离子与铁的氧化物之间发生作用,Cu(I)取代Fe(III)位置,从而出现了在 $Fe_3O_4$ 颗粒局部的一些格点上产生一定数目的电子空穴,Cr(III)与 $O^{2-}$ 结合共同占据

在 $\alpha-FeOOH$ 晶胞中 $FeO_3(OH)_3$ 八面体双键的空位上,Ni(II)取代反尖晶石氧化物中的Fe(II)形成 $NiFe_2O_4$ 等现象,使得耐候钢锈层具有阳离子选择性特征,能够选择性地阻挡 $Cl^-$ 等腐蚀性阴离子的穿透,防止这些离子到达耐候钢基体,从而对耐候钢基体起到保护作用<sup>[20,43-44]</sup>。

## 2 耐候钢表面锈层稳定化处理

耐候钢在自然裸露条件下使用最理想,也最经济,但是在该使用条件下,其表面生成致密稳定的保护性锈层所需要的时间较长,并且在使用前期通常出现锈液流挂与飞散等环境污染的问题。日本作为一个处于典型海洋大气环境中的岛国,大气中含有大量的 $Cl^-$ ,导致耐候钢在自然裸露条件下使用时,表面很难生成稳定致密的保护性锈层,因此日本在1955年后期就开始了耐候钢表面锈层稳定化处理的研究。所谓耐候钢表面锈层的稳定化处理,就是在耐候钢构件使用前对其表面进行前处理,以加快表面稳定致密锈层的形成,并减轻甚至消除保护性锈层形成过程中锈液流挂、飞散等环境污染问题。随着日本耐候钢表面稳定化处理技术的发展与应用,越来越多的国家开始了该技术的研究。目前国内外针对耐候钢表面锈层的稳定化处理研究工作主要集中在以下几个方面。

### 2.1 氧化物涂膜处理

氧化物涂膜处理<sup>[29,45]</sup>(单层或双层)是在耐候钢表面涂上一层有机涂料,该涂料中主要含有氧化物、疏水性载色剂、促进锈层形成的添加剂和用于成膜的有机物。该有机涂料涂覆在耐候钢表面,形成一层有机薄膜,不但能够作为载体承载涂料中促进锈层形成的添加剂,促进保护性锈层的形成,还能够使基体钢的腐蚀过程发生在薄膜之下,避免锈液流挂、飞散,污染周围环境。然而该方法中,有机膜随着时间的延长将发生老化,在老化过程中仍可能出现有机物飞散等污染周围环境的情况。

### 2.2 有机-无机复合膜处理

基于耐候钢表面锈层的物理阻挡作用和缓蚀剂

作用机制<sup>[43,46]</sup>，研究者们通过在耐候钢表面涂上一层具有物理阻挡作用的有机膜和具有缓蚀作用的磷化膜，对耐候钢基体进行复合处理。刘丽宏等<sup>[47]</sup>开发了一种 Zn-Ca 系磷化化学转化膜+丙烯酸树脂-SiO<sub>2</sub>（简称 B-Si）的复合膜处理技术。B-Si 有机膜可以增强对水、氧及其他腐蚀性离子的渗透和扩散阻力，能够达到抵御外部腐蚀性物质侵入钢表面的功能，从而能够减缓钢的腐蚀。Zn-Ca 磷化膜在阴、阳离子交界处与 OH<sup>-</sup> 结合，降低了阴极区的 pH 值，增强了有机涂膜的耐久性，减缓了铁锈的生长速度，减缓了钢的腐蚀进程。但是，该处理方法工序较繁琐且需要在 120 °C 固化，难以在实际现场应用中推广。

### 2.3 含铬处理剂处理

铬元素不仅能够还原 Fe<sup>3+</sup>，和铜共同作用生成铁铬铜的多元合金氧化物，细化  $\alpha$ -FeOOH，减缓基体的腐蚀<sup>[48-49]</sup>，而且还会部分取代  $\alpha$ -FeOOH 中铁的位置，从而形成一层含有存在二元合金元素的羟基氧化物（ $\alpha$ -(Fe<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>)OOH）的保护性锈层，也正是由于  $\alpha$ -(Fe<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>)OOH 的存在，使得锈层组织细小致密并具有良好的稳定性，进而能够起到有效的物理阻挡作用，减缓基体的腐蚀<sup>[50-51]</sup>。同时，分析发现，Cr 的存在会明显加速腐蚀产物向稳定性、保护性更好的  $\alpha$ -FeOOH 转化<sup>[52-53]</sup>。基于此，徐小连等人<sup>[54]</sup>公开了一种耐候钢用表面稳定处理剂，该处理剂的组分包含有硫酸铬或铬酸锶等，通过刷涂或喷涂的方式可以促进耐候钢表面锈层的形成，很好地减轻锈液流挂问题。刘建容等人<sup>[55]</sup>公开了一种耐候钢表面锈层稳定化处理剂及其制备方法，处理剂的组分有铬酸钡、焦磷酸铜等，周浸实验结果表明，其可缩短锈层稳定化时间超过 50%。然而，该系列处理剂中均含有铬，不符合国家现行的“绿色”发展理念。

### 2.4 环保型无铬处理剂处理

随着人们愈发重视环境保护，锈层稳定化处理不仅需要解决稳定前期的锈液流挂、飞散造成的污染，而且对于处理剂本身的绿色环保要求也越来越高。处理剂中的铬酸或者铬盐虽对锈层的防护性能能够起到积极作用，但时刻威胁着周边的生态。针对此，日本川崎制铁公司开发了一种环保型无铬处理剂<sup>[56-57]</sup>，该处理剂主要含有绿色环保的微细铁氧化物和钼酸，其中微细铁氧化物的功能相当于铸造中的形核剂，加速保护性锈层的形成，而钼酸则分散在锈层中与其他离子形成难溶性钼酸盐作为缓蚀剂，减缓基体钢的腐蚀。该处理方法经实验证实，能促进保护锈层形成，但由于采用丁醛树脂成膜，固化时间较长。黄先球等人<sup>[58]</sup>公开了一种不含铬及亚硝酸盐的裸钢锈层稳定表面处理剂，它主要包含磷酸铜等，主要利用铜能活化阴极、促使阳极发生钝化的原理，同时铜能够在内

锈层富集，使得锈层更加致密，从而减缓了基体的腐蚀。但是，由于处理剂本身含有大量的 Cl<sup>-</sup> 等腐蚀性离子，可能会造成基体钢长期遭受其侵蚀而损失较大。

### 2.5 氧化铁-磷酸盐系处理

氧化铁-磷酸盐系处理剂处理一般分为两步：首先在耐候钢表面涂覆一层底漆，再配合一道面漆。底漆主要成分是磷酸（磷酸盐）和氧化铁等促进锈层形成的无机物，其中加入磷酸或磷酸盐的目的在于让 Fe<sup>2+</sup> 产生沉淀，从而吸附在耐候钢表面，起到物理阻挡作用。Fe<sup>2+</sup> 在涂膜中被氧化为 Fe<sup>3+</sup>，由此还能加速  $\alpha$ -FeOOH 的形成。为保证底漆能够达到理想的促进效果，通常还需要配以面漆使用。一般来说，面漆是氧化铁和丙烯酸混合制成的涂料。如刘建容等人<sup>[59-61]</sup>设计了一种新的表面复合处理剂，其主要成分包括具有缓蚀剂作用的磷酸盐、铁的氧化物 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 以及配合使用的树脂，经 NaCl 喷淋试验发现，该处理剂对耐候钢表面锈层有良好的加速稳定效果。该系列处理剂面漆采用丙烯酸等有机物，随着有机物的老化，为保证底漆的持久有效，可能需要多次涂刷面漆，不利用降低耐候钢的使用成本。

### 2.6 喷丸+高温氧化处理

经过喷丸处理过的耐候钢，在 200 ~ 600 °C 高温氧化处理 0.5 ~ 6 h 时，不仅能促进稳定锈层的形成，而且还可以使耐候钢表面的氧化膜呈现出均匀一致的红褐色外观。如曹建梅等人<sup>[62]</sup>公开了一种耐候钢快速稳定化方法。该方法包括如下步骤：1）将耐候钢进行表面喷丸处理，使耐候钢的表面粗糙度为 1.5 ~ 2.5  $\mu$ m；2）将上述喷丸处理后的耐热钢在 200 ~ 600 °C 下高温氧化 0.5 ~ 6 h，即得致密的红褐色氧化层。喷丸处理一方面可以改变耐候钢表面的应力状态，使得表面应力状态呈现出压应力，另一方面可以达到细化晶粒的目的。高温氧化喷丸处理过的耐候钢，其表面能够生成一层颜色均匀的锈层。该方法工序简单，成本较低，环境友好，能加快锈层稳定化。但是，该处理方法需要有喷丸及热处理设备，同时经过该处理方法形成的锈层不能提升耐候钢的长期腐蚀性能，经长时间腐蚀后，一部分预生成铁的氧化物将会残留在最后的锈层中而产生缺陷，以至于降低锈层的致密程度，减弱腐蚀过程的扩散控制，加速腐蚀<sup>[63]</sup>。

## 3 锈层稳定化处理剂成分设计思路

耐候钢表面锈层稳定化处理的目的在于加快其表面形成稳定的保护性锈层，缩短形成稳定的保护性锈层的时间，解决在使用早期出现锈液流挂、飞散等问题。由 1.1 和 1.2 节可知， $\alpha$ -FeOOH 是耐候钢表面锈层具有优良耐蚀性能的关键原因，而且  $\alpha$ -FeOOH



由  $\gamma$ -FeOOH 逐渐转化而来。研究发现, 锈层中  $\alpha/\gamma^*$  ( $\alpha$  特指  $\alpha$ -FeOOH 含量,  $\gamma^*$  指  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\gamma$ -FeOOH、 $\beta$ -FeOOH 的总含量) 的比值与钢的腐蚀速率密切相关, 在工业大气环境中, 当锈层中  $\alpha/\gamma^* > 1$  时, 腐蚀速率小于 0.01 mm/a, 因此  $\alpha/\gamma^*$  值可以用来评估其保护性能<sup>[64]</sup>。鉴于此, 可以发现锈层稳定化处理技术的核心就是促进锈层由  $\gamma$ -FeOOH 向  $\alpha$ -FeOOH 转变, 从而加速形成以  $\alpha$ -FeOOH 为主的保护性锈层。据以上研究分析, 要求处理剂应至少具有以下两种功能<sup>[65]</sup>: 1) 加速耐候钢表面生成以  $\alpha$ -FeOOH 为主的稳定致密锈层; 2) 能够防止或减轻锈液流挂、飞散的现象。所以, 为达到稳定化处理的效果, 可以考虑处理剂加入以下组分。

1) 成膜试剂。成膜试剂一般选用聚乙烯醇缩丁醛树脂或丙烯酸环氧树脂等有机成膜剂<sup>[66-67]</sup>, 作用在于在室温环境中形成有机网络, 包裹、粘附处理剂中的无机成分并附着在耐候钢基体表面上。同时, 由于膜的存在, 可以很好地改善锈液流挂、飞散等污染问题, 但是需要解决好其自身老化而带来的污染。

2) 促进剂。促进剂一般采用添加适量的铬盐或镍盐, 如硫酸铬、硫酸镍。因为铬能够促使耐候钢锈层随着腐蚀的进行由初期的不稳定状态转变为稳定状态, 耐蚀性得到增强, 同时, 铬能够促进内锈层中  $\alpha$ -FeOOH、 $\alpha$ -( $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x$ )OOH 的生成, 使得锈层结构更加稳定、致密, 提升锈层对腐蚀介质传递过程的阻碍能力<sup>[41,49]</sup>。镍的加入能够促进锈层中  $\text{Fe}_2\text{NiO}_4$  等纳米级网络结构的形成, 从而提高锈层的耐腐蚀性能<sup>[44,68]</sup>。当然, 为实现绿色发展, 应尽可能地选择能够代替铬盐的促进剂。

3) 缓蚀剂。耐候钢中的磷等合金元素会随着大气腐蚀, 逐渐被氧化成相应的酸根离子, 在锈层中与  $\text{Fe(II)}$ 、 $\text{Mo(VI)}$  等金属阳离子形成难溶性盐<sup>[44,46]</sup>, 从而起到缓蚀剂作用。故处理剂中的缓蚀剂一般采用难溶性钼酸盐、磷酸盐。其中, 磷酸盐的加入能够很好地改善界面 pH 值, 抑制阴极还原反应, 阻碍锈层的溶解, 促进形成难溶的磷化膜<sup>[42]</sup>。钼酸盐的加入也能够起到缓蚀剂的作用, 达到增强锈层耐腐蚀能力的目的, 特别适用于工业大气环境中<sup>[46,69]</sup>。

4) 改性剂。改性剂的主要作用在于修复表面锈层内部的裂纹等缺陷, 使得锈层内部缺陷更少, 更加致密。因此一般采用添加适量的铜盐、铬盐等, 这些合金盐的加入, 使得锈层内部富集更多的合金元素, 从而减少锈层中的缺陷, 提升锈层的致密程度, 增大腐蚀性介质的扩散阻力, 减缓基体腐蚀<sup>[70-71]</sup>。

5) 钝化剂。钝化剂主要是利用阳极钝化保护机理, 添加适量的铜盐, 如硫酸铜、硝酸铜等, 铜盐的加入能使铜元素在锈层中发生二次析出, 从而活化阴极、钝化阳极, 减缓电化学腐蚀<sup>[39-41,68]</sup>。

6) 诱导剂。从热力学角度出发研究锈层的形成

过程,  $\text{FeO}$ 、 $\text{Fe(OH)}_2$ 、 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\gamma$ -FeOOH、 $\alpha$ -FeOOH 依次生成<sup>[24-26]</sup>。在自然条件下此过程相对漫长, 一般需要 3~10 a。但是基于此锈层形成过程, 在处理剂中添加适量的铁氧化物, 如  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\gamma$ -FeOOH 等, 去诱导锈层转化过程, 或许能够缩短锈层稳定化周期, 加速锈层形成稳定且保护性好的  $\alpha$ -FeOOH。

7) 调色剂。由于耐候钢在自然裸露条件下生成的稳定锈层呈美丽的巧克力色, 并且在园林景观中使用得越来越多, 故在稳定化处理时应尽可能使耐候钢表面呈现出自然稳定后的颜色<sup>[29,72]</sup>。调色剂一般采用添加适量的铁红, 从而使得涂覆在耐候钢表面的处理剂呈巧克力色。

## 4 锈层稳定化处理发展趋势

### 4.1 适用范围更广

目前对于耐候钢的耐大气腐蚀性能的研究大多是在单一的环境中, 如在工业大气环境中或海洋大气环境中, 缺少环境变迁等交替环境中的研究。随着我国经济的快速发展, 基础设施建设进程加快, 耐候钢的应用也在快速发展, 服役环境也随之复杂多变。如应用在高铁设施领域, 服役环境就可能是海岸大气、工业大气、乡村大气等交替型大气环境。所以耐候钢表面锈层稳定化处理技术就必须考虑到复杂多变的服役环境, 开发出能在复杂多变大气环境中服役的处理剂。

### 4.2 绿色、环保

目前在海洋大气环境中实用性最好的耐候钢表面稳定化处理剂一般添加有铬盐, 如硫酸铬。但随着国家“绿色”发展理念的提出, 再加上可持续发展战略的进一步推进, 绿色、环保成为了当今社会发展的趋势, 更是人心所向。在保证实用性的前提下, 开发更加绿色、环保的处理剂有非常广阔的发展前景。

### 4.3 稳定化处理周期更短, 实用性更佳

自然条件下, 耐候钢表面生成稳定锈层需要较长的时间, 现有的锈层稳定化技术一般能加速稳定锈层形成至 1 a 左右<sup>[16]</sup>, 在此基础上如能进一步缩短锈层稳定化周期, 则可明显拓宽耐候钢的应用领域。除此之外, 某些稳定化处理方式存在处理工序繁琐、需要专用设备、处理剂(溶剂)采用无水乙醇等问题, 使得这些处理剂或处理方法实践性差, 难以得到推广使用。由此可见, 开发处理周期更短、实用性更佳的锈层稳定化处理技术将是又一发展趋势。

## 5 结语

综上所述, 耐候钢不仅比普碳钢具有更优良的抗

蚀性能,而且比不锈钢成本更低,所以耐候钢的发展与应用将是必然趋势。稳定化后再使用是耐候钢最有现实意义的使用方式。基于我国的大气环境特点,大气种类多样,既有典型的工业性污染大气环境,又有富含  $\text{Cl}^-$  的海洋大气环境等,系统地发展耐候钢的同时,尽快开发和研究在大气环境变迁条件下适用的表面锈层稳定化处理剂是非常有必要的。

## 参考文献:

- [1] 柯伟. 中国腐蚀调查报告[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 248.  
KE We. China corrosion survey report[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 248.
- [2] 曹楚南. 中国材料的自然环境腐蚀[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 2.  
CAO Chu-nan. Material corrosion in natural environment of China[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 2.
- [3] HARA S, KAMIMURA T, MIYUKI H, et al. Taxonomy for protective ability of rust layer using its composition formed on weathering steel bridge[J]. Corrosion science, 2007, 49(3): 1131-1142.
- [4] 吴晓东, 孙霞飞. 一种耐候钢耐蚀性能的分析[J]. 热加工工艺, 2014, 43(8): 69-72.  
WU Xiao-dong, SUN Xia-fei. Analysis on corrosion-resistant of weathering steel[J]. Hot working technology, 2014, 43(8): 69-72.
- [5] 张全成, 王建军, 吴建生, 等. 锈层离子选择性对耐候钢抗海洋性大气腐蚀性能的影响[J]. 金属学报, 2001, 37(2): 193-196.  
ZHANG Quan-cheng, WANG Jian-jun, WU Jian-sheng, et al. Effect of ion selective property on protective ability of rust layer formed on weathering steel exposed in the marine atmosphere[J]. Acta metallurgica sinica, 2001, 37(2): 193-196.
- [6] 刘国超, 董俊华, 韩恩厚, 等. 耐候钢锈层研究进展[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2006, 18(4): 268-272.  
LIU Guo-chao, DONG Jun-hua, HAN En-hou, et al. Progress in research on rust layer of weathering steel[J]. Corrosion science and protection technology, 2006, 18(4): 268-272.
- [7] TANAKA H, MIYAFUJI A, ISHIKAWA T, et al. Influence of Ni(II), Cu(II) and Cr(III) on the formation, morphology and molecular adsorption properties of  $\alpha$ -FeOOH rust particles prepared by aerial oxidation of neutral Fe(II) solutions[J]. Advanced powder technology, 2018, 29(1): 9-17.
- [8] GONG L H, XING Q, WANG H H. Corrosion behaviors of weathering steel 09CuPCrNi welded joints in simulated marine atmospheric environment[J]. Anti-corrosion methods and materials, 2016, 63(4): 295-300.
- [9] WANG J, WANG Z Y, KE W. A study of the evolution of rust on weathering steel submitted to the Qinghai salt lake atmospheric corrosion[J]. Materials chemistry and physics, 2013, 139(1): 225-232.
- [10] 张思勋, 崔文芳, 董杰, 等. 一种耐海水腐蚀型超低碳贝氏体钢的研究[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2011, 32(2): 250-253.  
ZHANG Si-xun, CUI Wen-fang, DONG Jie, et al. Development of an ultra-low carbon bainitic steel with resistance to marine corrosion[J]. Journal of Northeastern University (Natural science), 2011, 32(2): 250-253.
- [11] 王志奋, 吴立新, 孙宜强, 等. 09CuPCrNi 耐候钢干湿交替加速腐蚀的锈层结构与形成机理[J]. 腐蚀与防护, 2012, 33(2): 110-114.  
WANG Zhi-fen, WU Li-xin, SUN Yi-qiang, et al. Structure and formation mechanism of rust scales on 09CuPCrNi weathering steel in wet-dry cyclic corrosion[J]. Corrosion & protection, 2012, 33(2): 110-114.
- [12] XIAO X M, PENG Y, MA C Y, et al. Effects of alloy element and microstructure on corrosion resistant property of deposited metals of weathering steel[J]. Journal of iron and steel research, international, 2016, 23(2): 171-177.
- [13] USAMI A, KIHARA H, KUSUNOKI T. 3%Ni weathering steel plate for uncoated bridges at high airborne salt environment[J]. Shinnittetsu giho, 2003, 87: 21-23.
- [14] 杨景红, 刘清友, 王向东, 等. 耐候钢及其腐蚀产物的研究概况[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2007, 27(6): 367-372.  
YANG Jing-hong, LIU Qing-you, WANG Xiang-dong, et al. The progress of investigation on weathering steel and its rust layer[J]. Journal of Chinese society for corrosion and protection, 2007, 27(6): 367-372.
- [15] WU W, CHENG X Q, HOU H X, et al. Insight into the product film formed on Ni-advanced weathering steel in a tropical marine atmosphere[J]. Applied surface science, 2018, 436: 80-89.
- [16] 刘弘, 杨善武, 张旭, 等. 耐候钢表面预处理对其腐蚀行为的影响[J]. 材料热处理学报, 2015, 36(5): 178-183.  
LIU Hong, YANG Shan-wu, ZHANG Xu, et al. Influence of surface pre-treatment on corrosion behavior of weathering steel[J]. Transactions of materials and heat treatment, 2015, 36(5): 178-183.
- [17] 陈小平, 王向东, 刘清友, 等. 耐候钢锈层组织成分及其耐腐蚀机制分析[J]. 材料保护, 2009, 42(1): 18-20.  
CHEN Xiao-ping, WANG Xiang-dong, LIU Qing-you, et al. Composition of rusted layers in atmosphere and anticorrosion mechanisms of weathering steels[J]. Materials protection, 2009, 42(1): 18-20.
- [18] ASAMI K, KIKUCHI M. In-depth distribution of rusts on a plain carbon steel and weathering steels exposed to coastal-industrial atmosphere for 17 years[J]. Corrosion science, 2003, 45(11): 2671-2688.
- [19] 石振家, 王雷, 陈楠, 等. 耐候钢表面锈层及其稳定化处理现状与发展趋势[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2015, 27(5): 503-508.

- SHI Zhen-jia, WANG Lei, CHEN Nan, et al. Research status and development on surface rust layer and stabilizing treatment of weathering steels[J]. Corrosion science and protection technology, 2015, 27(5): 503-508.
- [20] 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[J]. Corrosion science, 1994, 36(2): 283-299.
- [21] 汪川, 曹公旺, 潘辰, 等. 碳钢、耐候钢在 3 种典型大气环境中的腐蚀规律研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2016, 36(1): 39-46.
- WANG Chuan, CAO Gong-wang, PAN Chen, et al. Atmospheric corrosion of carbon steel and weathering steel in three environments[J]. Journal of Chinese society for corrosion and protection, 2016, 36(1): 39-46.
- [22] 徐小连, 徐承明, 陈义庆, 等. 耐候钢及其表面处理技术的开发[J]. 鞍钢技术, 2007(3): 18-21.
- XU Xiao-lian, XU Cheng-ming, CHEN Yi-qing, et al. Development weather-resistant steel and its surface treatment technique[J]. Angang technology, 2007(3): 18-21.
- [23] EVANS U R, TAYLOR C A J. Mechanism of atmospheric rusting[J]. Corrosion science, 1972, 12(3): 227-246.
- [24] 张全成, 吴建生, 陈家光, 等. 暴露 1 年的耐大气腐蚀用钢表面锈层分析[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2001, 21(5): 297-300.
- ZHANG Quan-cheng, WU Jian-sheng, CHEN Jia-guang, et al. Analysis on the corrosion rust of weathering steel exposed in atmosphere[J]. Journal of Chinese society for corrosion and protection, 2001, 21(5): 297-300.
- [25] 杨晓芳, 郑文龙. 暴露 2 年的碳钢与耐候钢表面锈层分析[J]. 腐蚀与防护, 2002, 23(3): 97-98.
- YANG Xiao-fang, ZHENG Wen-long. Analysis on the corrosion rust of weathering steel and carbon steel exposed to atmosphere for two years[J]. Corrosion & protection, 2002, 23(3): 97-98.
- [26] 肖葵, 董超芳, 李晓刚, 等. 大气腐蚀下耐候钢的初期行为规律[J]. 钢铁研究学报, 2008, 20(10): 53-58.
- XIAO Kui, DONG Chao-fang, LI Xiao-gang, et al. Atmospheric corrosion behavior of weathering steels in initial stage[J]. Journal of iron and steel research, 2008, 20(10): 53-58.
- [27] HOERLÉ S, MAZAUDIER F, DILLMANN P, et al. Advances in understanding atmospheric corrosion of iron. II. mechanistic modelling of wet-dry cycles[J]. Corrosion science, 2004, 46(6): 1431-1465.
- [28] ISHIKAWA T, TAKEUCHI K, KANDORI K, et al. Transformation of  $\gamma$ -FeOOH to  $\alpha$ -FeOOH in acidic solutions containing metal ions[J]. Colloids and surfaces A: Physicochem eng aspects, 2005, 266(1): 155-159.
- [29] 刘丽宏, 齐慧滨, 卢燕平, 等. 耐候钢的腐蚀及表面稳定化处理技术[J]. 腐蚀与防护, 2002, 23(12): 515-518.
- LIU Li-hong, QI Hui-bin, LU Yan-ping, et al. Corrosion properties and surface rust scale stabilizing treatments of weathering steels[J]. Corrosion & protection, 2002, 23(12): 515-518.
- [30] 吴红艳. 低成本超细晶耐候钢的开发研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2008.
- WU Hong-yan. Research and development of low cost and ultra-fine grain weathering steel[D]. Shenyang: Northeastern University, 2008.
- [31] 陈小平, 王向东, 米丰毅, 等. 耐候钢的腐蚀过程及锈层形成机理[J]. 腐蚀与防护, 2013, 34(12): 1093-1097.
- CHEN Xiao-ping, WANG Xiang-dong, MI Feng-yi, et al. Corrosion process and rust formation of weathering steel[J]. Corrosion & protection, 2013, 34(12): 1093-1097.
- [32] 田文亮, 王伟, 宋凤明. 碳钢及耐候钢在模拟工业大气环境中的腐蚀性能研究[J]. 宝钢技术, 2017, 193(3): 20-24.
- TIAN Wen-liang, WANG Wei, SONG Feng-ming. Atmospheric corrosion of carbon steel and weathering steel under simulated industrial atmosphere environment[J]. Baosteel technology, 2017, 193(3): 20-24.
- [33] ISHIKAWA T, TAHARA A, MAEDA A, et al. Characterization of rust on Fe-Cr, Fe-Ni, and Fe-Cu binary alloys by fourier transform infrared and  $N_2$  adsorption[J]. Corrosion, 2006, 62(7): 559-567.
- [34] 张全成, 吴建生, 郑文龙, 等. 耐候钢表面稳定锈层形成机理的研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2001, 13(3): 143-146.
- ZHANG Quan-cheng, WU Jian-sheng, ZHENG Wen-long, et al. Formation mechanism of protective rust on weathering steel[J]. Corrosion science and protection technology, 2001, 13(3): 143-146.
- [35] YAMASHITA M, ASAMI K, ISHIKAWA T, et al. Characterization of rust layer on weathering steel exposed to the atmosphere for 17 years[J]. Corrosion engineering, 2011, 50(11): 521-530.
- [36] MA Y T, LI Y, WANG F H. Weather ability of 09CuPCrNi steel in a tropical marine environment[J]. Corrosion science, 2009, 51(8): 1725-1732.
- [37] ISHIKAWA T, KANDORI K, KUMAGAI M, et al. Characterization of rust on weathering steel by gas adsorption[J]. Corrosion, 2001, 57(4): 346-352.
- [38] 王树涛, 高克玮, 杨善武, 等. 结构钢在模拟海洋大气环境中的腐蚀行为研究[J]. 材料热处理学报, 2009, 30(3): 61-66.
- WANG Shu-tao, GAO Ke-wei, YANG Shan-wu, et al. Investigation on corrosion behavior of structural steel in simulative ocean-atmosphere environment[J]. Transactions of materials and heat treatment, 2009, 30(3): 61-66.
- [39] HAO X H, DONG J H, WEI J, et al. Effect of Cu on corrosion behavior of low alloy steel under the simulated bottom plate environment of cargo oil tank[J]. Corrosion science, 2017, 121: 84-93.
- [40] 徐小连, 钟彬, 艾芳芳, 等. 桥梁用耐候试验钢在中性干湿交替环境中的腐蚀行为[J]. 腐蚀与防护, 2012,

- 33(1): 38-41.  
XU Xiao-lian, ZHONG Bin, AI Fang-fang, et al. Corrosion behavior of weathering test steel for bridge under neutral wet/dry alternate condition[J]. Corrosion & protection, 2012, 33(1): 38-41.
- [41] 张飘飘, 杨忠民, 陈颖, 等. 含铬耐候钢在模拟海洋大气环境中的腐蚀行为[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2017, 37(2): 93-100.  
ZHANG Piao-piao, YANG Zhong-min, CHEN Ying, et al. Corrosion behavior of Cr bearing weathering steel in simulated marine atmosphere[J]. Journal of Chinese society for corrosion and protection, 2017, 37(2): 93-100.
- [42] HAO L, ZHANG S X, DONG J H, et al. Atmospheric corrosion resistance of MnCuP weathering steel in simulated environments[J]. Corrosion science, 2011, 53(12): 4187-4192.
- [43] 柯伟, 董俊华. Mn-Cu 钢大气腐蚀锈层演化规律及其耐候性的研究[J]. 金属学报, 2010, 46(11): 1365-1378.  
KE Wei, DONG Jun-hua. Study on the rusting evolution and the performance of resisting to atmospheric corrosion for Mn-Cu steel[J]. Acta metallurgica sinica, 2010, 46(11): 1365-1378.
- [44] CHEN X H, DONG J H, HAN E H, et al. Effect of Ni on the ion-selectivity of rust layer on low alloy steel[J]. Materials letters, 2007, 61(19): 4050-4053.
- [45] 李明, 刘丽宏, 李晓刚. 耐候钢锈层稳定化处理技术及其评价方法[J]. 全面腐蚀控制, 2006, 20(4): 5-9.  
LI Ming, LIU Li-hong, LI Xiao-gang. Review on methods of rust stabilizing surface treatment and test for weathering steel[J]. Total corrosion control, 2006, 20(4): 5-9.
- [46] HAO L, ZHANG S X, DONG J H, et al. A study of the evolution of rust on Mo-Cu-bearing fire-resistant steel submitted to simulated atmospheric corrosion[J]. Corrosion science, 2011, 54: 244-250.
- [47] 刘丽宏, 李明, 李晓刚, 等. 耐候钢表面锈层稳定化处理用新型涂层研究[J]. 金属学报, 2004, 40(11): 1195-1199.  
LIU Li-hong, LI Ming, LI Xiao-gang, et al. A new coating stabilizing surface rust of weathering steel[J]. Acta metallurgica sinica, 2004, 40(11): 1195-1199.
- [48] 汪兵, 刘志勇, 陈吉清, 等. Cr 含量对耐候钢耐候性的影响[J]. 材料保护, 2014, 47(5): 61-63.  
WANG Bing, LIU Zhi-yong, CHEN Ji-qing, et al. Effect of Cr content on corrosion resistance of weathering steel[J]. Materials protection, 2014, 47(5): 61-63.
- [49] 郝献超, 肖葵, 张汉青, 等. 模拟海洋大气环境下 Cu 和 Cr 对耐候钢耐腐蚀性能的影响[J]. 材料保护, 2009, 42(1): 21-23.  
HAO Xian-chao, XIAO Kui, ZHANG Han-qing. Influence of alloying elements Cu and Cr on the corrosion resistance of weathering steels in simulated ocean atmospheric environment[J]. Materials protection, 2009, 42(1): 21-23.
- [50] 刘建容, 黄先球, 张万灵, 等. 耐候钢表面稳定化处理技术[J]. 武钢技术, 2012, 50(3): 59-62.  
LIU Jian-rong, HUANG Xian-qiu, ZHANG Wan-ling, et al. Surface stabilizing treatment technology for weather resistance steel[J]. Wuhan iron and steel corporation technology, 2012, 50(3): 59-62.
- [51] YAMASHITA M, MISAWA T. Long-term phase change of rust layer on weathering steel with considering Cr-substituted ultra-fine goethite[J]. Corrosion engineering, 2000, 49(2): 96-98.
- [52] 杨海洋, 黄桂桥, 丁国清, 等. 合金元素对耐候钢耐腐蚀性能的影响[J]. 环境技术, 2015(2): 25-27.  
YANG Hai-yang, HUANG Gui-qiao, DING Guo-qing, et al. Effect of alloying elements on the corrosion resistance of weathering steel[J]. Environmental technology, 2015(2): 25-27.
- [53] 谭何灵, 周成, 刘希辉, 等. Cr 对 Q420 钢在高盐度大气环境下耐蚀性的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2017, 37(3): 267-272.  
TAN He-ling, ZHOU Cheng, LIU Xi-hui, et al. Effect of Cr on corrosion resistance of Q420 steel in atmosphere with high salinity[J]. Journal of the Chinese society for corrosion and protection, 2017, 37(3): 267-272.
- [54] 徐小连, 徐承明, 王永, 等. 一种耐候钢用表面稳定处理剂: 中国, CN102268663A[P]. 2011-12-07.  
XU Xiao-lian, XU Cheng-ming, WANG Yong, et al. Surface stabilizing treatment agent for weathering-resistant steel: China, CN102268663A[P]. 2011-12-07.
- [55] 刘建容, 张万灵, 黄先球, 等. 耐候钢表面锈层稳定化处理剂及其制备方法: 中国, CN103173754A[P]. 2013-06-26.  
LIU Jian-rong, ZHANG Wan-ling, HUANG Xian-qiu, et al. Treating agent for stabilizing rust layer on surface of weathering-resistant steel and method for preparing same: China, CN103173754 A[P]. 2013-06-26.
- [56] 张朝生. 新开发耐候钢表面保护锈层的特性[J]. 腐蚀与防护, 2002(8): 334.  
ZHANG Chao-sheng. Characteristics of newly developed weathering steel surface protection rust layer[J]. Corrosion & protection, 2002(8): 334.
- [57] 张朝生. 耐候钢人工促进保护性锈层处理技术[J]. 腐蚀与防护, 2003(3): 127.  
ZHANG Chao-sheng. Weathering steel artificially promotes protective rust layer treatment technology[J]. Corrosion & protection, 2003(3): 127.
- [58] 黄先球, 郎丰军, 庞涛, 等. 裸钢锈层稳定表面处理剂: 中国, CN103924231B[P]. 2016-03-02.  
HUANG Xian-qiu, LANG Feng-jun, PANG Tao, et al. Stable surface treatment agent of bare steel rust layer: China, CN103924231B[P]. 2016-03-02.
- [59] 张万灵, 刘建容, 黄先球, 等. 耐候钢锈层稳定化处理的研究[J]. 湖北理工学院学报, 2014, 30(3): 11-13.  
ZHANG Wan-ling, LIU Jian-rong, HUANG Xian-qiu, et al. Research on rust layer stabilizing treatment of weathering resistance steel[J]. Journal of hubei polytechnic



- university, 2014, 30(3): 11-13.
- [60] 刘建容, 张万灵, 何锐. 耐候钢锈层稳定化的表面处理技术[J]. 武汉工程职业技术学院学报, 2014, 26(2): 16-19.
- LIU Jian-rong, ZHANG Wan-ling, HE Rui. On surface treatment of weathering steel rust layer stabilization[J]. Journal of wuhan engineering institute, 2014, 26(2): 16-19.
- [61] 刘建容, 张万灵, 黄先球, 等. 耐候钢锈层稳定化处理大气曝晒(喷淋)试验[J]. 武钢技术, 2014, 52(3): 33-36.
- LIU Jian-rong, ZHANG Wan-ling, HUANG Xian-qiu, et al. Weathering steel rust stabilization treatment of atmospheric exposure(spray) test[J]. Wuhan iron and steel corporation technology, 2014, 52(3): 33-36.
- [62] 曹建梅, 李辛庚, 王学刚, 等. 一种耐候钢快速稳定化方法: 中国, CN105112623A[P]. 2015-12-02.
- CAO Jian-mei, LI Xin-geng, WANG Xue-gang, et al. Rapid stabilization method for weathering resistant steel: China, CN105112623A[P]. 2015-12-02.
- [63] 韩军科, 严红, 黄耀, 等. 耐候钢表面氧化皮的结构特征及其对大气腐蚀性为的影响[J]. 金属学报, 2017, 53(2): 163-173.
- HAN Jun-ke, YAN Hong, HUANG Yao, et al. Structural features of oxide scales on weathering steel and their influence on atmospheric corrosion[J]. Acta metallurgica sinica, 2017, 53(2): 163-173.
- [64] KAMIMURA T, HARA S, MIYUKI H, et al. Composition and protective ability of rust layer formed on weathering steel exposed to various environments[J]. Corrosion science, 2006, 48(9): 2799-2812.
- [65] 夏茂森. 改性耐大气腐蚀钢表面稳定锈层结构与性能的研究[D]. 济南: 山东大学, 2004.
- XIA Mao-sen. Study on the properties and structure of stable rust layer of modified weathering steel[D]. Jinan: Shandong university, 2004.
- [66] 高立军, 杨建炜, 于东云, 等. 耐候钢新型表面锈层稳定剂处理及其耐 3.5%NaCl 溶液周浸腐蚀性能[J]. 表面技术, 2017, 46(8): 234-239.
- GAO Li-jun, YANG Jian-wei, YU Dong-yun, et al. A new rust stabilization treatment of weathering steel and its periodic immersed corrosion resistance in 3.5% NaCl solution[J]. Surface technology, 2017, 46(8): 234-239.
- [67] 王建军, 郑文龙, 陈家光, 等. 表面涂层改性技术在提高耐候钢抗海洋性大气腐蚀中的应用[J]. 腐蚀与防护, 2004, 25(2): 53-56.
- WANG Jian-jun, ZHENG Wen-long, CHEN Jia-guang, et al. Application of coating on weathering steel to resist marine atmosphere corrosion[J]. Corrosion & protection, 2004, 25(2): 53-56.
- [68] KIMURA M, KIHARA H, OHTA N, et al. Control of  $\text{Fe}(\text{O},\text{OH})_6$  nano-network structures of rust for high atmospheric corrosion resistance[J]. Corrosion science, 2005, 47(10): 2499-2509.
- [69] 刘丽宏, 齐慧滨, 卢燕平, 等. 耐大气腐蚀钢的研究概况[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2003, 15(2): 86-89.
- LIU Li-hong, QI Hui-bin, LU Yan-ping, et al. A review on weathering steel research[J]. Corrosion science and protection technology, 2003, 15(2): 86-89.
- [70] 陶鹏, 孙金全, 董彩常, 等. 海洋大气环境中含稀土耐候钢暴露 1 年的耐蚀性能研究[J]. 装备环境工程, 2017, 14(5): 21-24.
- TAO Peng, SUN Jin-quan, DONG Cai-chang, et al. Corrosion resistance of weathering steel of RE exposed in marine atmospheric environment for one year[J]. Equipment environmental engineering, 2017, 14(5): 21-24.
- [71] 张全成. 大气腐蚀过程中耐候钢表面保护性锈层的表征及其改性研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2002.
- ZHANG Quan-cheng. Characterization and modification of the protective rust layer on weathering steel during atmospheric corrosion[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2002.
- [72] 宫艳敏, 胡勇胜, 吴在生, 等. 浅谈耐候钢在景观设计中的应用[J]. 现代园艺, 2013(6): 76.
- GONG Yan-min, HU Yong-sheng, WU Zai-sheng, et al. Application of weathering steel in landscape design[J]. Modern gardening, 2013(6): 76.