doi: 10.11933/j.issn.1007−9289.20190125001

耐候钢锈层的稳定化处理及锈层形成

刘 涛，王胜民，赵晓军
(昆明理工大学 材料科学与工程学院，昆明 650093)

摘 要: 针对裸耐候钢保护性锈层生成时间较长及环境污染等问题，提出了一种含有合金元素的锈层稳定化处理剂，并采用喷淋的方式对耐候钢表面进行预处理。通过干湿交替腐蚀实验 (CCT)，对比了裸钢试样和预处理试样在模拟工业大气环境下的腐蚀规律。采用增重法评价了试样的耐蚀性；采用 XRD 分析了试样表面锈层的物相组成；采用 SEM、电化学阻抗法 (EIS) 和吸水-脱水实验对锈层的致密性进行了表征和分析。结果表明，预处理试样的耐蚀性能优于裸钢试样；耐候钢经该处理剂处理后不改变耐候钢表面的腐蚀产物类型，但能够促进腐蚀产物中 α-FeOOH 相的生成；且经处理后耐候钢表面锈层的裂纹、孔洞等缺陷减少，致密性提高。

关键词: 耐候钢；锈层；稳定化处理；大气腐蚀；耐蚀性能

中图分类号: TG178 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007−9289(2019)06–0098–07

Stabilization Treatment and Formation of Rust Layer on Weathering Steel

LIU Tao, WANG Shengmin, ZHAO Xiaojun
(Faculty of Material Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: To speed up the formation of protective rust layer and to avoid environmental pollution, the rust stabilizer containing alloy elements was proposed and used to pretreat the samples by spraying it on the surface of weathering steel. Corrosion behaviors of bare and treated samples in simulated industrial atmosphere were studied by wet/dry cyclic corrosion test (CCT). The weatherability of the samples was evaluated by mass gain method. The composition of the rust layer on the surface of samples were analyzed by XRD. The compactness of the rust layer of samples was characterized and analyzed by SEM, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and absorption-dehydration method. Results show that the weatherability of the pretreated samples is better than that of the bare. The new rust stabilizer does not change the type of corrosion products on weathering steel, while can promote the formation of α-FeOOH. Additionally, the new rust stabilizer can reduce the defects such as cracks and holes to promote the compactness of the rust layer. Therefore, the action mechanism of the new rust stabilizer is to promote the formation of the α-FeOOH in the rust layer and improve the compactness of the rust layer.

Keywords: weathering steel; rust; stabilizing surface treatment; atmospheric corrosion; corrosion resistance

0 引 言

耐候钢，即耐大气腐蚀钢，因其良好的耐大气腐蚀性能和低的维护成本，在集装箱、桥梁、输电铁塔等领域得到广泛应用[1-2]。耐候钢具有良好耐大气腐蚀性能的主要原因在于其在大气腐蚀过程形成了一层连续致密的保护性锈层[3-4]。耐候钢表面锈层的物相组成、致密程度等决定了耐大气腐蚀性能的优劣。表面保护性锈层的形成是一个循序渐进、逐步形成、稳定化的过程，在自然环境中此过程需要 3~10 年的时间，然而在保护性锈层形成的前期存在锈液流挂与飞散等环境污染

收稿日期: 2019-01-25；**修回日期:** 2019-11-17

通信作者: 王胜民 (1977—)，男 (汉)，教授，博士；**研究方向:** 金属表面工程；**E-mail:** wsmkm2000@sina.com

基金项目: 国家自然科学基金 (51561017)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (51561017)

引用格式: 刘涛, 王胜民, 赵晓军. 耐候钢锈层的稳定化处理及锈层形成[J]. 中国表面工程, 2019, 32(6): 98-104.
LIU T, WANG S M, ZHAO X J. Stabilization treatment and formation of rust layer of weathering steel[J]. China Surface Engineering, 2019, 32(6): 98-104.

问题[5-6]。所以，如何加速保护性锈层的形成过程、缩短锈层的形成及稳定化时间，解决耐候钢使用前期的环境污染问题成为人们热切关心的问题；耐候钢表面锈层稳定化处理技术及处理剂的研究也随之展开。直接裸露使用是耐候钢最理想的使用方式，但是经锈层稳定化处理后再使用更具有现实意义。

目前，耐候钢表面锈层稳定化处理主要有氧化物涂膜处理、氧化铁-磷酸盐系处理、喷丸+高温氧化处理等技术方法[7-10]，但也存在应用范围狭窄、成本高、工艺繁琐等问题。鉴于此，文中基于合金元素对耐候钢耐大气腐蚀性能的影响提出了直接添加合金元素的锈层稳定化处理剂，对耐候钢进行预处理，采用干/湿交替腐蚀实验研究了在模拟工业大气环境中该处理剂对耐候钢耐大气腐蚀性能的影响。

1　试　验

1.1　材料与模拟溶液

试样基材为热轧 09CuPCrNi-A 耐候钢板，其化学成分如表 1 所示，金相显微组织如图 1 所示，该试样基材为典型铁素体+珠光体组织。采用线切割将基材分成两种规格的试样进行干/湿交替腐蚀实验 (CCT)：一种是 10 mm×10 mm×5 mm 的试样用于观察腐蚀后锈层形貌和电化学阻抗谱测试；另一种是 30 mm×30 mm×5 mm 的试样用于测定试样在腐蚀过程中的质量增加。

表 1　耐候钢的化学元素组成

Table 1　Compositions of the tested weathering steel　(*w*/%)

Element	C	Cu	Ni	Cr	Si	Mn	P	S
Component	0.01	0.3	0.15	0.5	0.36	0.43	0.09	0.007

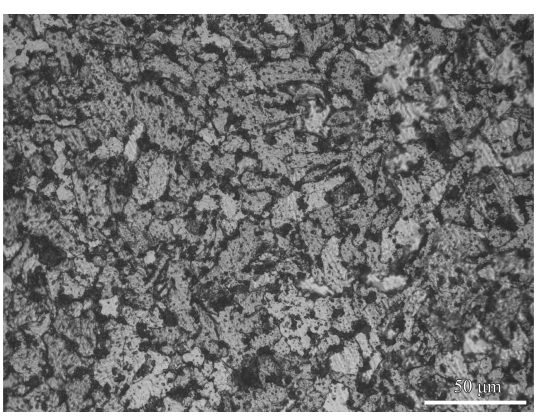


图 1　耐候钢金相显微组织

Fig.1　Microstructure of the tested weathering steel

首先将线切割成的试样进行清洗和预磨，然后采用金相镶嵌料进行封样处理，电化学阻抗谱试样的测试面积为 10 mm×10 mm，质量增加测定试样的裸露面积为 30 mm×30 mm，并且电化学阻抗谱测试试样背面用铜导线引出，最后经 SiC 砂纸打磨至 600 号、无水乙醇擦洗、冷风吹干后放入干燥皿备用。模拟工业大气环境所用腐蚀溶液为分析纯试剂和去离子水配制成的质量分数为 0.052% $NaHSO_3$溶液[11-12]。

1.2　处理剂及其使用方法

新型锈层稳定化处理剂的主要组分如表 2 所示，其以硫酸铬、硝酸铜为主要稳定剂，以水为溶剂。各组分的主要作用如下：硝酸铜提供 Cu 元素，阻碍锈的结晶，加速锈层中缺陷的愈合，促进锈层致密化；硫酸铬提供 Cr 元素，加速腐蚀产物向稳定性、保护性更好的 α-FeOOH 转化；*X* 的作用在于增加转化层与基体的结合强度；*Y* 的加入能够促进试样基体表面发生均匀腐蚀；水为溶剂。处理剂各组分充分混合、搅拌后，采用喷淋方法对试样基材表面进行处理，经自然干燥后试样表面将会形成一层均匀的转化层。该处理剂主要组分均为常见易得试剂，配制使用方便。

表 2　锈层稳定化处理剂主要组分

Table 2　Compositions of the rust stabilizer　(*w*/%)

Component	$Cu(NO_3)_2$	$Cr(OH)SO_4$	*X*	*Y*	H_2O
Value	1.1−2.8	0.3−1.6	0.7−1.5	0.5−1.2	Allowance

1.3　干湿交替腐蚀实验

干湿交替腐蚀实验具体实施步骤如下[13-15]：①采用精度为 0.1 mg 的电子天平称量试样初始质量；②采用微量进样器将腐蚀溶液按照 40 μL/cm^2 的量滴加到试样表面并铺展均匀；③放置试样于室内干燥 12 h；④再次称重试样，然后用去离子水洗去表面沉积盐，以防止大颗粒结晶盐影响锈层结构；⑤重复步骤②~④。

每 12 h 为一个试验周期，即 1 CCT。每组试验采用 5 个平行试样，根据试样经过不同干/湿交替周期后的质量称量结果对腐蚀过程腐蚀动力学进行分析，腐蚀增重计算公式如下：

$$\Delta W = \frac{M_n - M_0}{S} \tag{1}$$

式中，ΔW 指试样单位面积的质量增加，mg/cm²；M_n 指经过 n 次干/湿交替试验后试样的质量，mg；M_0 指试样的初始质量，mg；S 指试样的表面积，cm²。

1.4 锈层物相分析和形貌观察

将不同试样经干湿交替腐蚀实验 60 CCT 后的表面锈层用刻刀刮除收集，取等量锈层并研磨成粉末后采用 X'Pert Powder 型 X 射线衍射仪进行物相分析，靶材为 Cu 靶，管电压为 40 kV，管电流为 40 mA，扫描速度为 5°/min，2θ 的扫描范围为 10°~50°。采用 XL30 ESEM-TMP 型扫描电镜观察不同试样经干/湿交替腐蚀实验 60 CCT 后的锈层表面形貌。

1.5 电化学阻抗谱测试

试样采用 CHI660E 型电化学工作站和标准三电极体系测试阻抗谱，工作电极为干湿交替腐蚀 60 CCT 后的带锈试样，辅助电极为大面积 Pt 片，参比电极为饱和甘汞电极 (SCE)，电解质溶液为质量分数为 0.052% $NaHSO_3$ 溶液，测试温度为室温。采用正弦波激励信号，幅值 10 mV，频率范围为 10^{-2}~10^5 Hz，测试前先进行 0.5 h 的稳定，测量后采用 ZSimpWin 软件对测试数据进行拟合。

1.6 锈层吸水-脱水实验

采用锈层吸水-脱水实验[16-17]衡量锈层的致密程度，以单位面积锈层的吸水量和脱水速度来衡量锈层的致密程度并以此对锈层保护性能进行评价。具体实施步骤如下：①采用精度为 0.1 mg 的电子天平称量试样初始质量；②进行吸水实验，将试样浸入去离子水中，每间隔一段时间后取出称量，直到试样的质量基本稳定；③进行脱水实验，将试样置于室内干燥，每间隔一段时间后进行称量，直到试样的质量与初始质量基本相等。根据试验结果绘制吸水量与试验时间的关系曲线。

2 结果与讨论

2.1 腐蚀动力学

图 2 为耐候钢裸钢试样和预处理试样在模拟工业大气环境中的腐蚀增重曲线。分析发现，在该模拟条件下，两种试样的单位面积腐蚀增重均随着腐蚀时间的延长而增加，说明腐蚀过程一直在继续。在 60 CCT 的干湿交替腐蚀过程中，预处理试样的单位面积腐蚀增重量始终小于同期的裸钢试样，但腐蚀前期两者差距较小；随着腐蚀时间的延长，两者单位面积腐蚀增重量的差距逐渐增大，说明耐候钢基材经处理剂处理后并不能马上就提高耐蚀性能，也即在腐蚀前期效果不明显。因为该处理剂是基于合金元素对耐候钢耐大气腐蚀性能的影响，旨在利用合金元素来改善锈层的致密程度、物相组成等以提升锈层的保护性能，而锈层的演化是一个复杂的过程，因此处理剂的效果是随着腐蚀过程的发展而逐渐得到体现。经过 60 CCT 的干湿交替腐蚀实验，预处理试样的单位面积腐蚀增重量仅为裸钢试样的 50% 左右，可见锈层的保护性能已显著提升。

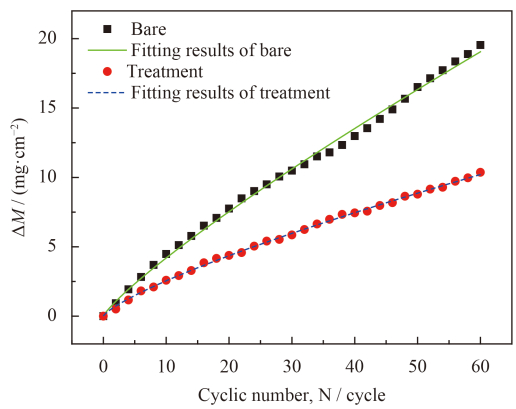


图 2 耐候钢在模拟工业大气中的腐蚀增重曲线

Fig.2 Corrosion mass gain of tested weathering steel in simulated industrial atmosphere

大量的研究表明，钢铁材料在大气环境中的腐蚀过程遵守幂指数规律[18-20]：

$$\Delta W = AN^n \tag{2}$$

式中，ΔW 指试样单位面积的质量增加量，A 指单位面积试样在单位腐蚀时间内的质量增加量，体现了第一个 CCT 过程中腐蚀速度的快慢；N 指 CCT 的周期数；n 指幂指数，一般为常数。n 值的大小能够反映试样大气腐蚀发展趋势，当 n<1 时，腐蚀速度随着腐蚀时间的延长而减缓；当 n>1 时，腐蚀速度随着腐蚀时间的延长而加快；当 n=1 时，腐蚀过程中的腐蚀速度保持稳定。

采用式 (2) 对耐候钢裸钢试样和预处理试样在模拟工业大气环境中的腐蚀增重曲线进行拟合，

见图 2，腐蚀增重曲线拟合结果见表 3。分析图 2 和表 3 可知，裸钢试样和预处理试样在 60 CCT 的干/湿交替腐蚀过程中均符合幂指数规律，两者的 n 值均小于 1 且预处理试样 n 值更小，说明随着腐蚀过程的进行，两者的腐蚀速度均不同程度的减缓，其原因是在腐蚀过程中逐渐形成的锈层对基体钢起到了一定的保护作用，从而抑制了腐蚀。通过对比同时期两种试样的单位面积增重量可以知道，经过相同时间的锈层生长，预处理试样形成的锈层对基体的保护作用更佳，抑制腐蚀效果更显著；其原因可能是处理剂中的 Cr、Cu 等合金元素进入了锈层并加速愈合了锈层中的缺陷，协同促进了致密的保护性锈层的形成。

表 3　试样在模拟工业大气中的腐蚀增重曲线拟合结果

Table 3　Fitting results of corrosion mass gain of tested weathering steel in simulated industrial atmosphere

Sample	Fitting equation	A	n	R^2
Bare	$\Delta W=0.59861\times N^{0.84517}$	0.59861	0.84517	0.996
Treatment	$\Delta W=0.42815\times N^{0.77463}$	0.42815	0.77463	0.998

2.2　锈层的物相组成

干湿交替腐蚀实验 60 CCT 后试样表面锈层的 XRD 谱图如图 3。分析发现，在模拟工业大气环境中，两种试样经干湿交替腐蚀实验 60 CCT 后的锈层物相组成主要为 γ-FeOOH (Lepidocrocite)、α-FeOOH (Goethite) 和 Fe_3O_4 (Magnetite)/γ-Fe_2O_3 (Maghemite)。因为 Fe_3O_4 和 γ-Fe_2O_3 结构类似，所以利用 XRD 不能够区分出它们[21]。

各物相的 XRD 衍射峰强度能够反映其相对含量[18, 22]，对比两种试样表面锈层的 XRD 谱图可以

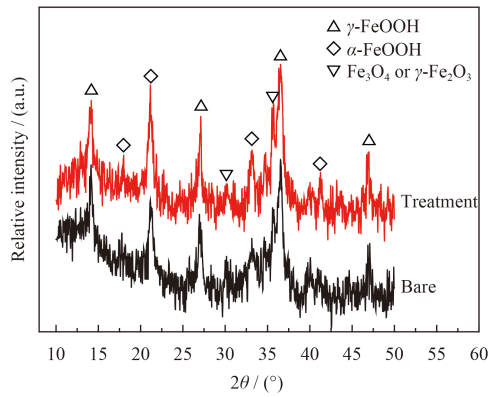


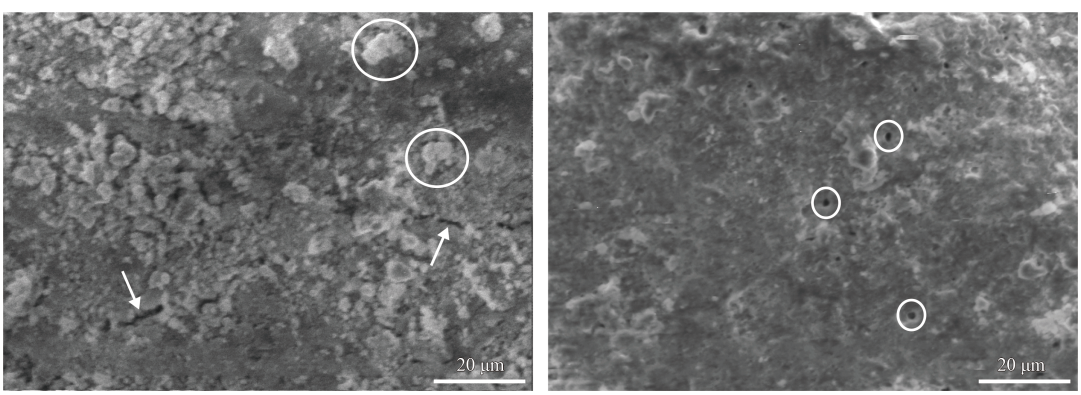
图 3　干湿交替腐蚀实验 60 CCT 后试样表面锈层的 XRD 图谱

Fig.3　XRD patterns of rust layer on different samples after 60 CCT

发现，预处理试样经干湿交替腐蚀实验 60 CCT 后的表面锈层中 α-FeOOH 相的相对含量更高，说明处理剂促进了锈层中 α-FeOOH 相的生成。α-FeOOH 是致密的针铁矿物相；具有阳离子选择性透过效应，可阻碍外界侵蚀性阴离子与基体金属接触；不导电；属于热力学稳定相，因此有利于提升锈层的保护性能[23-24]。所以，从锈层的物相组成上可以认为，预处理试样表面锈层保护性能更好。

2.3　锈层表面形貌

干/湿交替腐蚀实验 60 CCT 后试样表面锈层形貌如图 4 所示。裸钢试样的锈层表面存在有较多裂纹 (如图 4(a) 中箭头所指)，并且分布有一些尺寸较大的颗粒状的锈蚀产物 (图 4(a) 中圆圈区域)，锈层表面表现较为疏松，这导致表面处于凹凸不平整和残存松散颗粒状态，在大气环境并遇有风雨气候时极易出现锈层飞散、锈液流挂现象而污染环境。对比图 4(b) 发现，预处理试样的锈



(a) Bare　　(b) Treatment

图 4　不同试样干湿交替腐蚀实验 60 CCT 后锈层的表面形貌

Fig.4　Surface morphologies on rust layer of different samples after 60 CCT

层表面没有发现裂纹，表面几乎没有附着松散颗粒锈蚀产物，锈层表面平整、致密，仅发现表面存在少量微小孔洞 (图 4(b) 中圆圈区域)。

随着腐蚀的发生与发展，锈层的体积会逐渐膨胀，然而锈层自身变形能力较差，因此导致在锈层产生一定应力，应力的驰豫产生裂纹、孔洞等缺陷。耐候钢锈层具有良好保护性能的原因之一就是合金元素及其氧化物加速愈合缺陷从而提高锈层的致密程度。基于上述试样表面锈层形貌分析，究其原因应该是预处理试样表面锈层中更多的合金元素更好地愈合了锈层内部缺陷，提升了锈层的致密程度。

2.4 锈层的电化学阻抗谱

图 5 所示为不同试样经干湿交替腐蚀实验 60 CCT 后在质量分数为 0.052% $NaHSO_3$ 溶液中测得的电化学 Bode 图谱。图 6 所示为拟合图 5 中 EIS 采用的等效电路示意图。其中，R_s、R_r、R_{ct} 分别代表溶液电阻，锈层电阻和电荷转移电阻；常相位角元件 Q_{rust} 和 Q_{dl} 分别代表锈层电容和双电层电容；Z_t 为扩散阻抗。

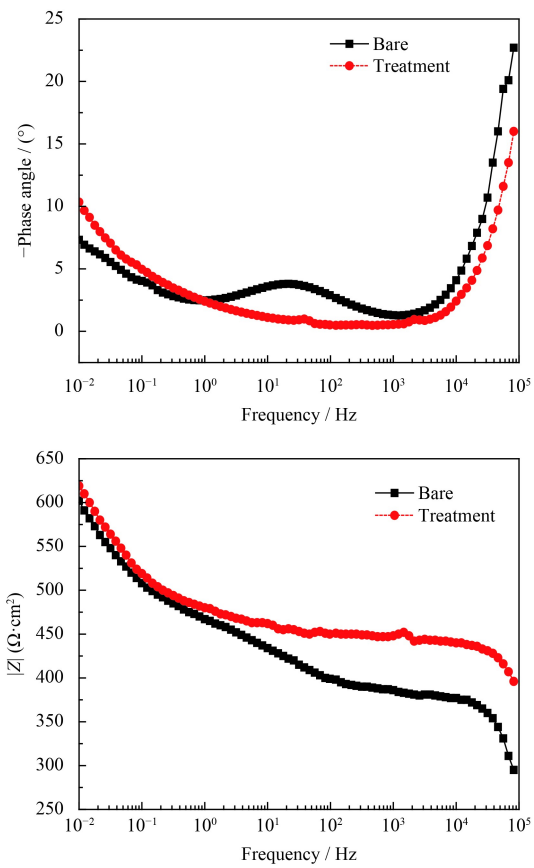


图 5 不同试样经干湿交替腐蚀实验 60 CCT 后的 Bode 图

Fig.5 Bode plots of different samples after 60 CCT

根据图 6 的等效电路模型拟合 EIS，得到两种试样经干湿交替腐蚀实验 60 CCT 后的锈层电阻，拟合过程中的统计方差均小于 10^{-3}。其中，裸钢试样的锈层电阻为 225.7 Ω·cm²，预处理试样的锈层电阻为 314.7 Ω·cm²。耐候钢表面锈层是以共价键为主的物质，其本征电阻很高，在电化学测试中所通过的电流，主要借助锈层自身裂纹、缝隙中的电解液而通过，它们越致密，缺陷越少，导电通路越少，电阻越高[16]。因此，锈层电阻能够反应锈层的致密程度和抵挡腐蚀介质传输的能力，故常用来评估锈层的保护能力[25]。根据拟合得到的锈层电阻可知，预处理试样的锈层电阻大于裸钢试样锈层电阻 (比裸钢试样高出 89 Ω·cm²)，表明其表面锈层致密程度更高，抵挡腐蚀介质传输的能力更强，这与锈层形貌观察结果一致。

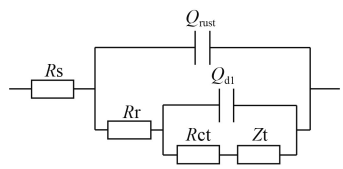


图 6 带锈层试样 EIS 的等效电路模型

Fig.6 EIS equivalent circuit model for different samples with rust layers

2.5 锈层的吸水-脱水曲线

图 7 为不同试样经干湿交替腐蚀实验 60 CCT 后锈层的吸水-脱水曲线。其中，0~50 min(分界线左侧) 为吸水实验段，50~250 min(分界线右侧) 为

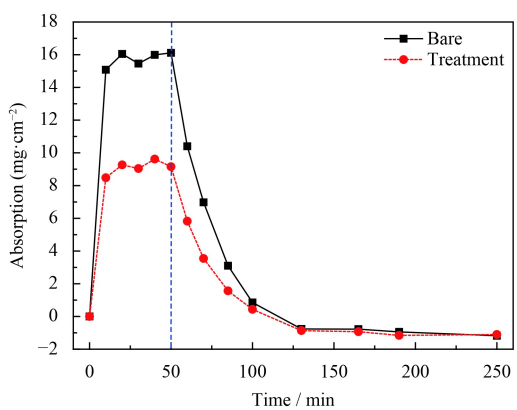


图 7 不同试样干湿交替腐蚀实验 60 CCT 后锈层的吸水-脱水曲线

Fig.7 Absorption-dehydration curves of rust layer on different samples after 60 CCT

脱水实验段。根据曲线可知，两种试样在吸水前期和脱水前期均具有较快的速度，但预处理试样锈层吸水量远少于裸钢试样，脱水速度也慢于裸钢试样锈层。单位面积锈层的吸水量越少、脱水速度越慢则表明锈层越致密，锈层的保护性能也就越好。因此可以认为两种试样的锈层均存在一定数量的裂纹、空洞等缺陷，但预处理试样锈层较于裸钢试样锈层缺陷更少，致密程度更高，该试验结果与锈层形貌观察结果、电化学阻抗谱测试结果相吻合。

3　结　论

(1) 该处理剂不改变耐候钢腐蚀产物类型，两种试样腐蚀产物均主要由 γ-FeOOH、α-FeOOH 和 Fe_3O_4(或 γ-Fe_2O_3) 组成，但预处理试样锈层中稳定性、保护性能最好的 α-FeOOH 相相对含量更高。

(2) 在加速腐蚀初期预处理试样的耐大气腐蚀能力相对于裸钢试样优势不明显，该处理剂的效果随着腐蚀的发展而逐渐得到体现。

(3) 该处理剂通过促进锈层生成 α-FeOOH 相和提高锈层致密程度改善了预处理试样的耐大气腐蚀性能。

参考文献

[1] ZHANG X, YANG S W, GUO H, et al. Atmospheric corrosion behavior of weathering steel in periodically changed environment[J]. ISIJ International, 2014, 54(4): 909-915.

[2] MONTOYA P, DIAZ I, GRANIZO N, et al. An study on accelerated corrosion testing of weathering steel[J]. Materials Chemistry and Physics, 2013, 142(1): 220-228.

[3] ARTIGAS A, MONSALVE A, SIPOS K, et al. Development of accelerated wet–dry cycle corrosion test in marine environment for weathering steels[J]. Corrosion Engineering, Science and Technology, 2015, 50(8): 628-632.

[4] 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.

[5] 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 Z J, WANG L, CHEN N, 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 (in Chinese).

[6] 钟彬, 徐小连, 陈义庆, 等. 09CuPCrNi-A 耐大气腐蚀钢电化学阻抗研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2011, 23(5): 437-439.
ZHONG B, XU X L, CHEN Y Q, et al. Electrochemical impedance spectrum for corrosion of a weathering steel 09CuPCrNi-A in 3.5% NaCl solution[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2011, 23(5): 437-439 (in Chinese).

[7] 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 J R, ZHANG W L, HE R. On surface treatment of weathering steel rust layer stabilization[J]. Journal of Wuhan Engineering Institute, 2014, 26(2): 16-19 (in Chinese).

[8] 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 L H, LI M, LI X G, et al. A new coating stabilizing surface rust of weathering steel[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2004, 40(11): 1195-1199 (in Chinese).

[9] KAMIMURA T, DOI T, KASHIMA K, et al. Investigation of rust layer formed on weathering steel coated with a surface treatment promoting protective rust formation[J]. Journal of the Society of Materials Science, Japan, 2007, 56(11): 1035-1041.

[10] 曹建梅, 李辛庚, 王学刚, 等. 一种耐候钢快速稳定化方法: 201510405888.1[P]. 2015-12-02.
CAO J M, LI X G, WANG X G, et al. Rapid stabilization method for weathering resistant steel: China, CN105112623A[P]. 2015-12-02 (in Chinese).

[11] 吴志锋, 宋义全, 冯宇飞, 等. 低合金高强度耐候钢在干湿交替环境下模拟工业大气的腐蚀行为研究[J]. 热加工工艺, 2017, 46(12): 111-113.
WU Z F, SONG Y Q, FENG Y F, et al. Study on corrosion behavior of low alloy high strength weathering steel in simulated industrial atmosphere under wet and dry alternating condition[J]. Hot working technology, 2017, 46(12): 111-113 (in Chinese).

[12] 邵长静. 低碳贝氏体耐候钢在海岸大气和工业大气环境下的腐蚀行为研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2010.
SHAO C J. The corrosion resistance of low carbon bainitic weathering steel in the coastal atmosphere and Industrial atmosphere[D]. Shenyang: Northeastern University, 2010 (in Chinese).

[13] HAO L, ZHANG S X, DONG J H, et al. Evolution of corrosion of MnCuP weathering steel submitted to wet/dry cyclic tests in a simulated coastal atmosphere[J]. Corrosion Science, 2012, 58(5): 175-180.

[14] 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 W, DONG J H. 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 (in Chinese).

[15] 张旭, 杨善武, 张文华, 等. 低合金耐候钢在周期性交替条件下的腐蚀行为[J]. 材料研究学报, 2013, 27(1): 18-24.
ZHANG X, YANG S W, ZHANG W H, et al. Corrosion behaviour of low-alloy weathering steel in cyclically alternate corrosion environments[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2013, 27(1): 18-24.

[16] 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行为的影响[J]. 金属学报, 2017, 53(2): 163-173.
HAN J K, YAN H, HUANG Y, 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 (in Chinese).

[17] 张明, 杨善武, 柳伟, 等. 一种耐候钢锈层保护能力大小的判定方法: 200910080987.1[P]. 2009-08-19.
ZHANG M, YANG S W, LIU W, et al. A method for determining the protective capacity of rust layer of weathering steel[P]. China: CN101509861A. 2009-08-19 (in Chinese).

[18] DIAZ I, CANO H, FUENTE D D L, et al. Atmospheric corrosion of Ni-advanced weathering steels in marine atmospheres of moderate salinity[J]. Corrosion Science, 2013, 76(2): 348-360.

[19] CHEN W J, HAO L, DONG J H, et al. Effect of sulphur dioxide on the corrosion of a low alloy steel in simulated coastal industrial atmosphere[J]. Corrosion Science, 2014, 83(7): 155-163.

[20] 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: 91.
CAO C N. Material corrosion in natural environment of China[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 91 (in Chinese).

[21] OYABU M, NOMURA K, KOIKE Y, et al. Mössbauer and XRD analysis of corrosion products on weathering steel treated by wet-dry cycles using various solutions[J]. Hyperfine Interactions, 2016, 48(31): 1-7.

[22] 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.

[23] DHAIVEEGAN P, ELANGOVAN N, NISHIMURA T, et al. Weathering steel in industrial-marine-urban environment: field study[J]. Materials Transactions, 2016, 57(2): 148-155.

[24] KRIVY V, URBAN V, KREISLOVA K. Development and failures of corrosion layers on typical surfaces of weathering steel bridges[J]. Engineering Failure Analysis, 2016, 69: 147-160.

[25] ZHANG X, YANG S W, ZHANG W H, et al. Influence of outer rust layers on corrosion of carbon steel and weathering steel during wet-dry cycles[J]. Corrosion Science, 2014, 82(5): 165-172.