

DOI:10.13228/j.boyuan.issn0449-749x.20200452

耐候钢锈层及其稳定化处理现状

林鹏飞¹, 杨忠民², 陈颖², 李昭东²

(1. 中国石油大学(北京)新能源与材料学院, 北京 102249; 2. 钢铁研究总院工程用钢研究所, 北京 100081)

摘 要: 耐候钢具有良好的耐大气腐蚀性,但是稳定化锈层形成较慢,在耐候钢使用前对表面进行预处理,可以缩短锈层稳定化形成时间和防止锈液流挂。简要概述了国内外耐候钢的发展情况,以及耐候钢稳定化锈层的形成过程和锈层的组成与结构,分为以 γ -FeOOH 为主的疏松外锈层和以 α -FeOOH 为主的致密内锈层;介绍了表面锈层保护机理,包括物理阻隔、阳极钝化保护、缓蚀剂保护和离子选择性渗透保护;为了探究耐候钢最佳使用方式,综述了当前耐候钢的使用方法,主要分为裸露、涂装以及锈层稳定化处理后使用,提出了耐候钢锈层稳定化处理的技术要点,即选择合适的成膜材料和促进 α -FeOOH 形成的促进剂,并展望了今后锈层稳定化处理技术应用和发展方向。

关键词: 腐蚀; 耐候钢; 锈层; 稳定化处理; 保护机理

文献标志码: A **文章编号:** 0449-749X(2021)03-0058-08

Rust layer of weathering steel and its stabilization treatment status

LIN Peng-fei¹, YANG Zhong-min², CHEN Ying², LI Zhao-dong²

(1. College of New Energy and Materials, China University of Petroleum, Beijing 102249, China;

2. Institute of Structural Steels, Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081, China)

Abstract: Weathering steel has good atmospheric corrosion resistance, but the formation of stable rust layer is slow. Pretreatment of the surface of weathering steel before use can shorten the formation time of rust layer stabilization and prevent rust liquid from sagging. The development of weathering steel at home and abroad, the formation process of stabilized rust layer and the composition and structure of rust layer are briefly summarized. The rust layer is divided into loose outer rust layer dominated by γ -FeOOH and dense inner rust layer dominated by α -FeOOH. The mechanism of rust layer protection is introduced, including physical barrier, anodic passivation protection, corrosion inhibitor protection and ion selective penetration protection. In order to explore the best use of weathering steel, the current application methods of weathering steel are summarized, which are mainly used after exposed, coated and rust stabilized. The key points of stabilizing treatment for rust layer of weathering steel are put forward, that is, selecting suitable film forming materials and accelerants to promote the formation of α -FeOOH. The application and development direction of stabilization treatment technology in the future are prospected.

Key words: corrosion; weathering steel; rust layer; stabilization treatment; protection mechanism

中国年钢铁产量居世界第一,然而每年有大量钢铁因腐蚀而损耗。中国 2014 年的腐蚀成本(包括腐蚀造成的损失和防腐投资)达到 21 278 亿人民币,占 GDP 的 3.34%^[1]。此外,腐蚀产生的重金属离子污染了自然生态环境,对人们的生活和健康产生了一定的负面影响。与欧美等发达国家相比,中国腐蚀调查起步较晚,覆盖范围小,迫切需要开展国家层面的腐蚀成本调查和腐蚀防护策略研究。

钢铁在大气中腐蚀的主要原因是基体表面覆盖

有一层性质与电解液类似的水膜,水膜与钢铁表面发生电化学反应。腐蚀的蚀坑会由坑底向纵深迅速发展,使钢材产生集中应力,这又加剧了钢材的腐蚀。对此研究人员发明了耐候钢,耐候钢是指在基体中添加少量金属元素(如铜、磷、铬、镍、锰、钼、铝、钒、钛等)的一种低合金钢。其耐蚀性是普通碳钢的 2~8 倍,无需涂装可直接使用,耐候钢具有良好的耐大气腐蚀性的原因是经过大气暴晒表面形成了致密稳定的保护性锈层,对腐蚀介质起到了阻碍的作

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2017YFB0304700, 2017YFB0304702)
作者简介: 林鹏飞(1992—), 男, 硕士生; E-mail: 18306489730@163.com; 收稿日期: 2020-09-02
通讯作者: 杨忠民(1965—), 男, 博士, 正高级工程师; E-mail: yangzm2005@126.com

用。但是耐候钢稳定锈层在自然状态下形成需要 3~10 年的时间,且在稳定锈层形成之前,常常会发生锈液流挂和飞散的问题,污染周围环境。针对此问题,目前广泛采用的解决办法一是跟普通碳钢一样采用涂装的方式,但是费时费力且后期需要维护,成本比较高并且不适用大型构件;二是锈层稳定化处理技术,即在耐候钢使用前对表面进行预处理,以达到缩短锈层稳定化形成时间和防止锈液流挂的目的。

本文首先介绍了耐候钢的发展,然后介绍了耐候钢锈层的形成和结构,最后介绍了耐候钢的使用方法和锈层稳定化处理的技术要点和发展趋势。

1 耐候钢的发展

早在 20 世纪初,欧美等发达国家就开始研究钢材的耐蚀性。1916 年,美国材料试验学会(ASTM)在不同地区对 260 多种钢材进行了大气暴露试验。研究了不同合金元素对钢材耐大气腐蚀性能的影响。结果表明,铜、磷、铬、镍等合金元素能明显提高钢的耐大气腐蚀性能,镍、钼、铝、钒、钛等元素也有助于提高钢的耐蚀性。1920 年,美国钢铁公司对 4 个不同环境区域的 30 000 片样品进行了暴晒试验。结果表明,钢中铜、磷、铬、镍元素的合理组合可以获得良好的耐候性。20 世纪 30 年代,美国钢铁公司成功开发出高强度、高耐蚀性的低合金钢——高磷、铜、铬、镍的 Corten A 系列钢和以铜、铬、镍合金化为主要合金元素的 Corten B 系列钢,耐蚀性达到了普通碳钢的 2~8 倍^[2]。此后,世界各国纷纷仿效 Corten 耐候钢体系,开发出多种耐候钢体系。例如,美国添加锆元素的 Mayari R 钢的耐蚀性是普通碳钢的 3~6 倍,日本添加镍元素的 Riverten 钢的耐蚀性是碳钢的 3~5 倍^[3]。20 世纪 60 年代,美国首次将无涂层的耐候钢应用于桥梁及建筑行业。到 20 世纪 60、70 年代,耐候钢在欧美等国家得到了广泛的应用。由于其免涂层的特点,对环境保护意义重大,节省了大量涂装的日常维护和维修工作,而使耐候钢在桥梁上的应用最为成功。

1992 年,美国成功研制出了 HPS 系列钢,通过成分优化和工艺调整,该系列钢具有高强度、高耐蚀性、良好的焊接性和成形性,并被列入 ASTM G709 标准之内^[4]。另外,新日铁公司还通过添加铜、磷、镍等耐蚀性合金元素,研发出了具有优良耐蚀性和焊接性能的 Corten 系列耐蚀钢^[5]。2002 年美国研制成功 HPS100 W 系列耐候钢,该钢具有良好的热

影响区硬度和焊缝低冷裂纹敏感性以及良好的焊接性能和低温韧性,同年日本研制出 Al-Si 系列低成本耐候钢。截止到 2014 年,美国约有 45% 的桥梁使用耐候钢,加拿大新建桥梁中 90% 采用耐候钢,日本有超过 20% 的桥梁采用耐候钢。国外耐候钢产品的力学性能技术指标见表 1。

表 1 国外主要耐候钢力学性能
Table 1 Mechanical properties of foreign weathering steels

钢种	R_{eL}/MPa	R_m/MPa	$A/\%$	弯曲试验 180°
Corten B	≥ 345	≥ 485	≥ 21	
Corten C	≥ 415	≥ 550	≥ 21	
SMA400	≥ 235	≥ 400	≥ 21	$d=a$
SMA490	≥ 355	≥ 490	≥ 19	$d=1.5a$

中国耐候钢的研究起步较晚。1960 年,武钢成为中国第一家耐候钢研发单位。1965 年,研制出化学成分为 09MnCuTi 的耐候钢并应用于铁路领域,然后在全国推广使用含铜耐候钢。20 世纪 80 年代,中国耐候钢的发展进入了快车道,在模仿美国耐候钢的基础上,结合中国钒、钛、铌、Re 等丰富的矿产资源,开发了 Cu 系列、PRE 系列、PV 系列、PN-bRE 系列耐候钢,广泛应用于建筑、桥梁、汽车、铁路等领域^[6-7]。

20 世纪 90 年代末,宝钢成功开发了集装箱用耐候钢 B480GNQR,在克服了 2.0 和 1.6 mm 厚度规格的轧制困难后,实现了集装箱的国产化,加快了该行业向中国的转移进程;2003 年上半年,宝钢在 Q400 NQR1 和 Q450 NQR1 的基础上,根据市场需要,先后成功试制屈服强度 550 和 700 MPa 的高强度耐候铁道车辆用钢 Q550 NQR1 和 Q700 NQR1,对中国火车提速打下了坚实的基础保障。2010 年宝钢成功研制出高强度高耐候 S450 W 耐候钢^[8]。国内桥梁建设用耐候钢仍以 345 MPa 级钢为主,2012 年鞍钢研制了 Q690qENH 系耐候钢,并对其耐腐蚀性进行了挂片试验,虽耐腐蚀性优于 Q345qE,却并未被实际应用。2018 年河钢集团对 TB/T 1979—2014 中的铁道车辆用耐大气腐蚀钢 Q500 NQR1 和 Q550 NQR1 耐候钢的成分进行改进,表现出了更高的强度、更好的冲击韧性和耐蚀性。2019 年中国首个耐候钢电力铁塔工程投入使用^[8-10]。国内几个主要钢铁企业研制的耐候钢的性能见表 2。

表 2 国内主要耐候钢力学性能
Table 2 Mechanical properties of main weathering steels in China

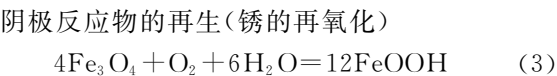
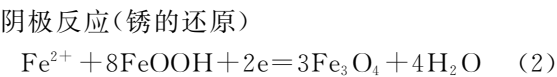
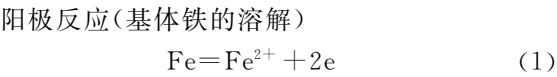
厂家	钢种	R_{eL}/MPa	R_m/MPa	$A/\%$	弯曲试验 180°
武钢	09CuPCrNi	≥ 265	≥ 402	≥ 27	$d=a$
武钢	NH35q	≥ 345	≥ 490	≥ 21	$d=3a$
武钢	NFS345	≥ 345	≥ 440	≥ 22	$d=a$
武钢	09CuPTiRE	≥ 295	≥ 390	≥ 24	$d=1.5a$
攀钢	09CuPRE	≥ 295	≥ 430	≥ 22	$d=2a$

综上所述,中国耐候钢的研究虽起步较晚,但是发展迅速,近十几年来中国钢铁工业快速发展,钢铁工业装备与技术水平大幅提升,高端钢铁材料的开发与应用已经逐渐与世界先进水平同步。

2 耐候钢锈层

2.1 锈层的形成

耐候钢在大气中的腐蚀在本质上是一种热力学自发的电化学反应。稳定锈层的形成是一个缓慢而渐进的过程。初始腐蚀产物为亚稳态氧化铁,逐渐转变为稳定产物,自然状态下需要花费 3~10 年的时间^[11]。Evans U R 等^[12]发现钢在大气中的腐蚀主要包括 3 个过程:铁的溶解、锈的还原和锈的再氧化。相应的反应式为



铁锈的形成在热力学上是一个自发的过程,由不稳定的阳极产物和阴极产物在基体和电解质界面处转化而成。首先生成的是吉布斯自由能最高的亚稳态 FeO,随着腐蚀的进行,会生成吉布斯能较低的 Fe(OH)₂、γ-Fe₂O₃、Fe₃O₄ 和 γ-FeOOH 等中间腐蚀产物,最终形成热力学状态最稳定的致密的锈层 α-FeOOH。在长期的时效过程中,晶态产物还可以向非晶态转化。同时合金元素在锈层中富集形成无定形羟基氧化物,使锈层结构更加稳定致密,阻碍了腐蚀介质向锈层的传递。

2.2 锈层的组成与结构

耐候钢锈层相的组成十分复杂,目前公认的耐候钢锈层成分理论认为,稳定锈层可分为内外两层:外层锈层主要由疏松多孔的 β-FeOOH 和 γ-FeOOH 组成,内锈层主要由连续致密的 Fe₃O₄、α-FeOOH

和无定形羟基氧化物(FeO_x(OH), $x=0\sim 1$)组成。其中内锈层具有主要的耐腐蚀性,合金元素也主要富集在内锈层中,以增加其稳定性和致密性^[13-17]。

Yamashita M 等^[10]认为,耐候钢的外锈层在锈蚀的前几年由 γ-FeOOH 组成,几年后形成无定形羟基氧化铁,最后转化为致密的 α-FeOOH,并且在内锈层中含有一定量的铬。Kihira H 等^[18]发现耐候钢的锈层形态随时间而变化,保护锈层中含有大量的铜、铬、磷的无定形羟基氧化物,这些合金元素可以富集于锈层中提高耐候钢的耐蚀性,并且可以取代铁原子形成尖晶石型物质改善锈层结构。

2.3 表面锈层保护机理

耐候钢与普通碳钢耐蚀性产生差异的直接原因是锈层的结构和组织不同。20 世纪 60 年代以后,研究人员开始解释耐候钢稳定锈层的保护机理,主要体现在以下 4 个方面。

2.3.1 物理阻隔

锈层的物理阻隔作用主要分为两点:一是耐候钢性能稳定,锈层连续致密,孔洞比普通碳钢小,与基体的附着力强,腐蚀颗粒之间形成纳米网状结构。它是介于钢基体与腐蚀性物质之间的一道防护墙,阻挡了水和空气的进入,减缓了钢基体的腐蚀,具有良好的耐蚀性^[19]。二是稳定的内锈层富含铬、铜等合金元素。合金元素在锈层裂纹处析出沉淀,加速裂纹愈合,阻断了空气、水与钢基体的接触,减缓腐蚀的进行^[20]。

2.3.2 阳极钝化保护

耐候钢腐蚀的本质是钢在薄液膜下的电化学反应。腐蚀初期,O₂/H₂O 和铁形成原电池,铁的电极电位较低,因此作为阳极会发生腐蚀。锈层电阻可以表示锈层对腐蚀介质的抑制作用,锈层电阻越大其抑制性越强。随着耐候钢稳定锈层的形成,生成的锈层电阻逐渐增大,提高了阳极极化率,促进了钢的阳极钝化,提高了钢的腐蚀电位,降低了腐蚀电流

密度,减缓了钢的腐蚀^[21-23]。

2.3.3 缓蚀剂保护

合金元素在耐候钢中的富集不仅会形成致密的锈层,而且会随着钢基体的腐蚀而氧化。郝龙等^[24]研究了 MnCuP 耐候钢在模拟大气环境中的腐蚀。认为随着铁的腐蚀,磷元素逐渐氧化为不溶性磷酸盐,存在于内锈层中,可以作为缓蚀剂减缓 SO₂ 引起的酸蚀。

2.3.4 离子选择性渗透保护

耐候钢锈层中富集的合金元素可以在腐蚀过程中被氧化成离子体取代 Fe(Ⅱ)和 Fe(Ⅲ)的位置。柯伟等^[25]认为 Cu(Ⅰ)取代了 Fe(Ⅲ)的位置位于 Fe₃O₄ 反尖晶石结构正四面体的中心,从而在 Fe₃O₄ 颗粒的某些点阵点上产生一定数量的电子空穴,阻止 Cl⁻ 进入锈层。Yamashita M 等^[11]认为 Cr(Ⅲ)离子与 O²⁻ 结合占据了 α-FeOOH 晶胞中 FeO₃(OH)₃ 八面体双键的空位,使表面的锈层具有离子选择性。CHEN X H 等^[26]认为反尖晶石氧化物中 Fe(Ⅱ)离子被 Ni(Ⅱ)离子取代,使耐候钢锈层具有阳离子选择性。上述合金元素的离子选择性阻止了腐蚀离子的渗透,提高了耐候钢的耐蚀性。

3 耐候钢的使用方式

3.1 裸露使用

与普通碳钢相比,耐候钢最突出的优点是可以裸装使用,这也是耐候钢最常用的方法。采用裸装不仅可以降低涂装成本,而且具有环保的优点,可以最大限度地发挥耐候钢的效益。耐候钢暴露 3~10 年后,在表面会形成一层致密的锈层,锈层稳定后,腐蚀速率将大大降低^[27]。美国是世界上第一个使用裸装耐候钢的国家,在 20 世纪 60 年代首次应用于建筑业,随后在底特律建造了世界上第一座使用无涂层耐候钢的桥梁。1980 年,美国用于桥梁建设的钢材中约有 12%是耐候钢。日本从 1963 年开始使用耐候钢,1978 年首次应用于桥梁领域。

耐候钢锈层的稳定化过程与钢的化学成分、使用环境和构造结构有关。如果材料表面稳定锈层的形成被破坏,耐蚀性将大大降低;日本是一个典型的处于海洋大气环境中的岛国,大气中含有大量的 Cl⁻,导致耐候钢在大气中裸露使用时,表面很难形成致密稳定的锈层。因此,日本桥梁建设协会规定海盐颗粒的飞扬量高于 0.05 mdd(mg NaCl dm²/d)时桥梁用耐候钢不能裸露使用。此外,耐候钢不宜在空气污染严重、湿度较大、海水和含盐地区、硫含量较高的区域裸露使用。此外,在稳定锈层形成过程中,锈液会流挂和飞散,影响城市外观,造成环境污染。

中国在 1991 年建成的架设在巡司河上的三孔耐候桥是中国第一座耐候钢桥,其中两跨采用涂装使用,一跨未涂装使用,后来在使用过程中发现未涂装的一跨由于河流水蒸气的直接侵蚀,暴露孔下的底板长期处于潮湿状态,未能形成稳定层,最终全部改为涂装使用,此后便一直采用耐候钢+涂装的方式建造桥梁,导致耐候钢免涂装使用的优势一直未能实现。直到 2018 年由中铁宝桥集团公司参建的国内最大跨度中承式钢管拱桥——拉林铁路藏木雅鲁藏布江特大桥主拱顺利合龙,标志着中国首次采用免涂装耐候钢建造铁路钢桥。大桥主材首次采用了 Q345qDNH 和 Q420qENH 免涂装耐候钢,大大推动了中国在免涂装耐候钢的使用和发展,缩短了国内外同类技术的差距。另一座于 2019 年底建成通车的官厅水库特大桥处于北京市一级水源保护区,为了减少对水库的污染,该桥采用了免涂装耐候桥梁钢 Q345qENH,成为淮河以北第一大跨度悬索桥。官厅水库特大桥采用普通桥梁钢与耐候钢的成本对比见表 3,通过对比可以看出,耐候钢的全期造价比普通桥梁钢降低 50%左右。这两座桥梁的成功施工,对推动中国无涂层耐候钢桥的建设,缩短与国外同类技术的差距,起到了非常重要的示范作用。

表 3 官厅水库特大桥普通钢与耐候钢成本对比

Table 3 Cost comparison of ordinary steel and weathering steel for Guanting Reservoir super large bridge							万元
类别	钢种	钢材费	焊材费	首次涂装费	后期涂装费	建设初期造价	全期造价
普通桥梁钢	Q345qE	2 800	150	1 300	4 000	4 250	8 250
耐候桥梁钢	Q345qENH	3 500	235	65		3 805	3 805

中铁山桥集团联合国内相关单位起草了《耐候桥梁钢免涂装应用指南》,可以预见随着该指南的完
成与实施,特别是国内首座免涂装耐候公路桥和铁路桥建成后,积累了一定的设计和施工经验,后续将

会有更多的免涂装耐候桥梁投入建设。

3.2 涂装使用

因为耐候钢在稳定锈层过程中会产生锈液流挂和飞溅,因此有必要对耐候钢的使用方式和使用限制进行研究。目前,在桥梁、建筑、机械等领域,大部分耐候钢仍作为普通碳钢在涂装后使用,而且表现出很高的耐蚀性。这是因为涂装后的覆盖膜隔绝了大部分空气和水,降低了金属基体的腐蚀速率,延长了覆盖膜的劣化时间,降低了二次涂装的成本。即使涂层材料受到冲击或损坏,由于稳定的锈层,缺陷也可以得到保护,但普通碳钢的涂层一旦损坏,会加剧暴露区域,加剧腐蚀。但是,涂装使用的缺点也很明显:需要大量的人力物力,而且需要定期维护,不能适应大规模施工。

3.3 稳定化处理使用及方法

锈层稳定化处理是指耐候钢在使用前对其表面进行预处理,解决锈层稳定过程中形成的锈液流挂和飞溅的问题,促进了表面稳定致密的锈层形成的一种方法。日本是最早研究耐候钢锈层稳定化处理技术的国家,因为日本是典型的海洋大气环境,研究人员发现耐候钢在自然暴露状态下并没有形成稳定的锈层,腐蚀一直在进行。为此,日本于 1955 年开始了耐候钢锈层稳定化处理技术的研究^[28]。日本住友公司制备了以磷酸盐和铬盐为主的稳定剂涂在试件的金属表面,结果表明,磷化膜中的磷酸根和铬离子可以改善锈层的性能。经过 24 年的挂片试验,发现含铬元素的 $\alpha\text{-FeOOH}$ 是一种保护性的致密稳定的锈层。首次提出了通过表面改性加速锈层稳定的设想。随着日本锈层稳定化处理技术的发展,世界上许多国家都开展了这项技术的研究。目前,国内外对锈层稳定化的研究工作主要包括以下几个方面。

3.3.1 氧化物涂膜处理

氧化物涂膜处理^[2]是在耐候钢表面刷一层含有氧化物、改善锈层颜色的疏水性着色剂、促进锈层形成的添加剂和有机成膜剂的有机薄膜,该膜能促进锈层的形成,控制薄膜下的腐蚀过程,避免锈液流挂和飞溅现象。锈层稳定后,有机膜脱落。

3.3.2 稳定化锈层+特种涂层

稳定化锈层+特种涂层的方法也称为耐候性膜处理法^[29],第一步是在耐候钢表面形成无机复合磷化膜,然后在复合磷化膜上涂丙烯酸涂料,形成透气性好、透水性好的多孔网格涂层。底层的复合磷化膜能在耐候钢表面形成稳定致密的锈层,上层的多

孔网格涂层能通过空气和水维持稳定锈层的形成,防止锈液流挂和飞溅的发生。稳定锈层形成后,多孔格栅涂层会逐渐脱落,外观不会发生明显变化。

3.3.3 氧化铁-磷酸盐系处理(单层或双层)

氧化铁磷酸盐体系处理方法是在耐候钢表面形成一层底漆,底漆主要由促进形成致密的锈层磷酸(磷酸盐)和氧化铁等无机物质组成,然后在底漆上覆盖一层由氧化铁和丙烯酸制成的面漆。底漆中的磷酸或磷酸盐能使 Fe^{2+} 沉淀并氧化成 Fe^{3+} ,从而在涂层中得到 $\alpha\text{-FeOOH}$ 。刘建容等^[30-32]研制出一种新型复合锈层稳定剂。底漆主要由磷酸盐和铁的氧化组成,面漆主要由树脂与丙烯酸等有机物组成。在喷淋氯化钠溶液的条件下,发现稳定剂能促进耐候钢表面锈层的稳定。

3.3.4 含铬处理剂处理

铬不仅能与铜作用生成 Fe-Cr-Cu 合金氧化物,减缓基体腐蚀,加速锈层向稳定的 $\alpha\text{-FeOOH}$ 转变^[33-34],而且能部分取代 Fe 在 $\alpha\text{-FeOOH}$ 中的位置,形成二元合金羟基氧化物的保护性锈层 $\alpha\text{-(Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{OOH}$,这种锈层组织致密,稳定性好,能大大减缓基体的腐蚀^[35-36]。高立军等^[37]设计了一种含铬处理剂。铬元素在耐候钢锈层与基体结合处聚集,细化了锈层晶粒,阻碍了 Cl^- 的渗入,提高了锈层电阻,增强了锈层的保护作用。但是铬元素污染环境,这并不符合绿色发展的理念。

3.3.5 新型无铬表面稳定化处理技术

虽然稳定剂中的铬元素对稳定锈层起到了积极的作用,但却对周围环境造成了威胁。为此,日本川崎制铁公司研制出一种新型无铬处理剂^[38]。该处理剂以钼酸和细氧化铁为主要原料,钼酸盐分散在腐蚀产物中,与其他离子形成不溶性的钼酸盐,抑制氯离子的渗透,减缓基体的腐蚀,在腐蚀环境中,细小的氧化铁可使锈层成核。

4 锈层稳定化处理的技术要点

加速耐候钢表面稳定锈层的形成,解决锈层形成初期锈液的流挂和飞散问题是锈层稳定化处理的主要目标,而获得更多致密、更稳定的 $\alpha\text{-FeOOH}$ 是关键。Yamashita M 等^[11]提出以稳定锈层 $\alpha\text{-FeOOH}$ 和初始锈层 $\gamma\text{-FeOOH}$ 的含量比(α/γ)作为评价耐候钢锈层是否达到稳定的标准。认为当 α/γ 值大于 2.0 时,即形成了稳定的锈层,因此促进锈层中 $\gamma\text{-FeOOH}$ 向 $\alpha\text{-FeOOH}$ 的转化是形成稳定化锈层的关键,多种合金元素离子已被证明可以通

过置换铁离子加速该过程的进行,所以锈层稳定化处理的技术要点之一是选择合适的合金元素促进 α -FeOOH 非晶化;锈层稳定化处理的技术要点之二是合适的成膜材料的选择,要求既能透过一定量的空气和水保证腐蚀初期锈层的形成,又要有良好的附着性和强度防止锈液流挂和飞散。根据以上技术要点,本文归纳了锈层稳定剂的成分,包含但不限于以下几点。

4.1 成膜剂

成膜剂一般选用具有良好的耐候性、耐蚀性和附着性的多孔网格特性的有机涂层材料,如聚乙烯醇缩丁醛树脂或丙烯酸环氧树脂,通常用于包裹处理剂中的无机成分并黏附在钢基体上。它不仅能通过一定量的空气和水促进锈层的形成,而且能防止锈液在腐蚀初期产生的流挂和飞散现象。

4.2 促进剂

促进剂通常选用金属盐,例如铬、镍和铜的盐类,其原因是铬元素不仅能细化 α -FeOOH,而且能促进锈层向 α -FeOOH 的转化,减缓基体的腐蚀,部分取代 α -FeOOH 中铁的位置生成 α -(Fe_{1-x}Cr_x)OOH,使锈层更致密、细小,具有良好的物理阻隔效果。镍和铜元素能在基体铁上富集,填充裂纹,提高该区域电极电位,从而增强耐候钢的耐蚀性^[39]。

4.3 缓蚀剂

缓蚀剂通常选用磷酸盐或钼酸盐。磷元素能随着基体的腐蚀被氧化成不溶性的磷酸盐,存在于内锈层中,作为缓蚀剂减缓耐候钢的腐蚀;钼元素也可以生成难溶性钼酸盐附着于基体表面,抑制点蚀坑内基体的溶解,从而抑制点蚀的扩散,提高锈层的耐蚀性^[40-41]。

4.4 诱导剂

诱导剂一般选用铁的氧化铁,如 Fe₃O₄ 和 γ -FeOOH。在自然条件下,锈层中 α -FeOOH 的形成是一个非常缓慢的过程,加入铁的氧化物可以作为锈层形核剂,加速 α -FeOOH 的形成,缩短稳定锈层的形成时间。

4.5 调色剂

耐候钢锈层在自然状态下稳定后呈暗红色。因此,可以在处理剂中加入适量的氧化铁作为调色剂,使处理后的锈层颜色与天然锈层的颜色保持一致。

5 未来锈层稳定化处理的应用和发展趋势

耐候钢由于其优异的耐大气腐蚀性能,在桥梁、

交通、建筑等领域得到了广泛的应用。然而,目前对耐候钢耐蚀性的研究大多集中在单一的沿海大气或工业大气环境中,而对其在交变大气或高湿、高温大气中的耐蚀性研究较少。然而,随着耐候钢在国内外的广泛应用,其使用环境也随之复杂多变,如应用在高铁设施、桥梁和输电工程领域,服役环境就可能是工业大气、乡村大气和海岸大气等交替环境,这就要求在研究锈层稳定处理技术时必须考虑耐候钢复杂多变的使用环境,开发出可以在复杂多变环境中服役的稳定化处理剂。

耐候钢表面能形成稳定均匀的天然锈红色,其整体性能能很好地保持,这是普通钢、木材和石材等材料难以达到的,并且用手触摸耐候钢的表面时,除粗糙感外,还能够感受到耐候钢纹理的一种特殊质感,因此在最近几年不仅被越来越多的前卫建筑师引入到建筑外墙材料,更被景观设计师广泛应用到景观塑造中。但是在自然条件下,耐候钢表面形成稳定的锈层需要 3~10 年的时间,且会产生锈液流挂和飞散的现象,现有的锈层稳定化处理技术可将此时间缩短至 1 年左右,若能进一步缩短锈层稳定时间,将进一步扩大耐候钢在城市建筑、现代室内设计和园林景观领域的应用。

目前国内耐候钢锈层稳定化处理技术仍以涂装为主,实际处理过程繁琐、实践性较差,处理剂需要乙醇作为溶剂,且普遍含有铬盐,污染生态环境,不符合绿色发展理念,难以推广,所以开发环保、经济适用的新型处理技术将是今后的发展趋势。

参考文献:

[1] HOU B R,LI X G,MA X M,et al. The cost of corrosion in China[J]. Npj Materials Degradation,2017,1:4.

[2] 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. (LIU Li-hong,QI Hui-bin,LU Yan-ping,et al. Corrosion properties and surface rust scale stabilizing treatments of weathering steels[J]. Corrosion and Protection,2002,23(12):515.)

[3] 夏茂森,关小军,蒋善玉. 耐大气腐蚀钢及表面稳定化处理的研究综述[J]. 山东冶金,2007(2):4. (XIA Mao-sen,GUAN Xiao-jun,JIANG Shan-yu. Summary of study on weathering steel and its surface stabilizing treatment[J]. Shandong Metallurgy,2007(2):4.)

[4] 张志勤,秦子然,何立波,等. 美国高性能桥梁用钢研发现状[J]. 鞍钢技术,2007(5):11. (ZHANG Zhi-qin,QIN Zi-ran,HE Li-bo,et al. Present research and development situation of bridge steel with high property in America[J]. Angang Technology,2007(5):11.)

- [5] 田志强,孙力,刘建磊,等. 国内外耐候桥梁钢的发展现状[J]. 河北冶金,2019(2):12. (TIAN Zhi-qiang,SUN Li,LIU Jian-lei,et al. Development status of weathering bridge steel at home and abroad[J]. Hebei Metallurgy,2019(2):12.)
- [6] 周昊,李萍,杨王辉. 耐候钢在国内外的应用与发展[J]. 山东冶金,2018,40(6):21. (ZHOU Hao,LI Ping,YANG Wang-hui. Development, application and prospect of weathering steel at home and abroad[J]. Shandong Metallurgy,2018,40(6):21.)
- [7] 卢军辉,吴战芳,李忠义,等. 钙处理对耐候钢低温韧性和耐腐蚀性能的影响[J]. 中国冶金,2020,30(1):44. (LU Jun-hui,WU Zhan-fang,LI Zhong-yi,et al. Effect of calcium treatment on low temperature impact toughness and corrosion resistance of weathering steel[J]. China Metallurgy,2020,30(1):44.)
- [8] 陆匠心,李爱柏,李自刚,等. 宝钢耐候钢产品开发的现状及展望[J]. 中国冶金,2004,14(12):23. (LU Jiang-xin,LI Ai-bo,LI Zi-gang,et al. Development of atmosphere corrosion resistant steel product in Baosteel: Review and prospect[J]. China Metallurgy,2004,14(12):23.)
- [9] 李琳,钟彬,高鹏,等. Q690qENH 钢暴晒两年的大气腐蚀性能[J]. 腐蚀与防护,2015,36(9):869. (LI Lin,ZHONG Bin,GAO Peng,et al. Corrosion resistance of Q690qENH steel exposed to atmosphere for two years[J]. Corrosion and Protection,2015,36(9):869.)
- [10] 胡德勇,高秀华,周海峰,等. 铁路车辆用高强耐候钢的开发[J]. 机械工程材料,2018,42(12):47. (HU De-yong,GAO Xiu-hua,ZHOU Hai-feng,et al. Development of high strength weathering resistant steel for railway vehicle[J]. Materials for Mechanical Engineering,2018,42(12):47.)
- [11] 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.
- [12] Evans U R,Taylor C A J. Mechanism of atmospheric rusting[J]. Corrosion Science,1972,12(3):227.
- [13] 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. (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.)
- [14] 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.
- [15] 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. (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.)
- [16] 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. (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.)
- [17] 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.
- [18] Kihira H,Ito S,Murata T. Quantitative classification of patina conditions for weathering steel using a recently developed instrument[J]. Corrosion,1989,45:347.
- [19] Suzuki S,Saito M,Kimura M,et al. A new method for describing the atomic-scale structure of rusts formed on the iron based alloy surfaces[J]. Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan,2003,43:366.
- [20] 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.
- [21] 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.
- [22] 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. (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 and Protection,2012,33(1):38.)
- [23] 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. (ZHANG Piao-piao,YANG Zhong-min,CHEN Ying,et al. Corrosion behavior of weathering test steel for bridge under neutral wet/dry alternate condition[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection,2017,37(2):93.)
- [24] 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.
- [25] 柯伟,董俊华. Mn-Cu 钢大气腐蚀锈层演化规律及其耐蚀性的研究[J]. 金属学报,2010,46(11):1365. (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.)
- [26] 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,2007,61:4050.
- [27] Sei J O,Cook D C,Townsend H E. Atmospheric corrosion of different steels in marine, rural and industrial environments[J]. Corrosion Science,1999,41:1687.
- [28] 刘涛,王胜民,侯云波,等. 耐候钢表面锈层稳定化研究现状[J]. 表面技术,2018,47(10):240. (LIU Tao,WANG Sheng-

- min, HOU Yun-bo, et al. Research status on surface rust layer stabilization of weathering steel[J]. Surface Technology, 2018, 47(10): 240.)
- [29] 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. (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.)
- [30] 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. (ZHANG Wan-ling, LIU Jian-rong, HUANG Xian-qiu, et al. Research on rust layer stabilization treatment of weather resistance steel[J]. Journal of Hubei Polytechnic University, 2014, 30(3): 11.)
- [31] 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. (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.)
- [32] 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. (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.)
- [33] 杨海洋, 黄桂桥, 丁国清, 等. 合金元素对耐候钢耐蚀性能的影响[J]. 环境技术, 2015(2): 25. (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.)
- [34] 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. (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 Chinese Society for Corrosion and Protection, 2017, 37(3): 267.)
- [35] 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. (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.)
- [36] 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.
- [37] 高立军, 杨建伟, 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. (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.)
- [38] 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 protective rust layer on newly developed weathering steel[J]. Corrosion and Protection, 2002(8): 334.)
- [39] 乌日根, 董俊慧, 朱霞. 铜镍合金铸铁耐碱腐蚀性能研究[J]. 铸造, 2006(12): 1235. (WU Ri-gen, DONG Jun-hui, ZHU Xia. Research on the caustic corrosion resistance of copper-nickel alloy cast iron[J]. China Foundry, 2006(12): 1235.)
- [40] Kodama T, Ambrose J R. Effect of molybdate ion on the re-passivation kinetics of iron in solutions containing chloride ions[J]. Corrosion, 1977, 33(5): 155.
- [41] 于凯, 许淳淳. 钼酸钠对铁质文物的缓蚀作用研究[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2004(4): 41. (YU Kai, XU Chun-chun. The inhibitive effect of sodium molybdate on iron relics[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology(Natural Science), 2004(4): 41.)