

腐蚀产物性质对金属大气腐蚀过程影响的研究

宋立英^{1,2,3}, 石浩⁴, 王巍^{1,2,3}, 李伟华^{1,2,3}

(1.中国科学院海洋研究所 海洋环境腐蚀与生物污损重点实验室, 山东 青岛 266071; 2.中国科学院海洋大科学研究中心, 山东 青岛 266071; 3.青岛海洋科学与技术试点国家实验室, 山东 青岛 266000; 4. 山东科技大学, 山东 青岛 266000)

摘要: 首先简要阐述了金属大气腐蚀的机理及过程, 介绍了大气腐蚀过程中腐蚀产物的种类。然后分别从腐蚀产物的物理性质、化学性质(电化学)等方面对金属大气腐蚀过程影响的研究进行了探讨, 并着重总结了腐蚀产物光电性质对金属腐蚀的影响。最后对该研究方向进行了展望。

关键词: 腐蚀产物; 大气腐蚀; 光电化学性质

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2018.10.002

中图分类号: TG172.3 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2018)10-0008-07

Effects of Corrosion Products on Atmospheric Corrosion of Metal

SONG Li-ying^{1,2,3}, SHI Hao⁴, WANG Wei^{1,2,3}, LI Wei-hua^{1,2,3}

- (1. Key Laboratory of Marine Environmental Corrosion and Bio-fouling, Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao, 266071, China;
2. Center for Ocean Mega-Science, Chinese Academy of Sciences, Qingdao, 266071, China;
3. Qingdao National Laboratory for Marine Science and Technology, Qingdao, 266000, China;
4. Shandong University of Science and Technology, Qingdao, 266000, China)

ABSTRACT: This paper expounded the mechanism and process of metal atmospheric corrosion, introduced the types of corrosion products in the atmospheric corrosion. The effect of the basic properties of corrosion products on the metal atmospheric corrosion process were discussed from the physical property, chemical (electrochemical) properties, etc. of corrosion products. Influences of electro-optical properties of the corrosion products on the metal atmospheric corrosion were summarized and the research direction was prospected.

KEY WORDS: corrosion products; atmospheric corrosion; photochemical property

材料与大气环境之间通过化学或者电化学相互作用而引起的材料破坏称之为大气腐蚀, 这个过程涉及气、液、固三相及其相界面, 是一个极其复杂的研究体系^[1]。大气环境是金属材料接触最多的环境介质, 也是腐蚀损失最严重的区域。据统计, 由腐蚀引起的损害中, 50%的腐蚀损失是直接来自大

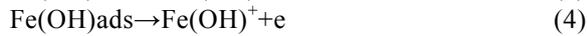
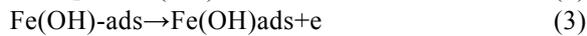
气腐蚀。

1 大气腐蚀及其过程

大气腐蚀的阳极过程主要是铁基金属的阳极溶解, 其反应如式(1):



阳极铁溶解的具体反应机制为:

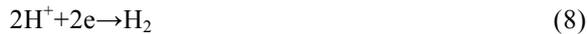


大气腐蚀的阴极过程主要为吸氧反应(中性或者碱性条件)或者析氢反应(酸性条件)。

吸氧反应:



析氢反应:



阴极区局部 pH 通过此反应会发生明显升高, 而腐蚀产物则会由于局部 pH 的升高生成沉淀析出。金属大气腐蚀过程的动力学过程随着在金属表面薄液层厚度的变化而不同, 当薄液层厚度逐渐减薄时, 阴极反应与阳极反应的反应速率也会变得不同, 阴极反应更容易进行, 阳极反应过程越来越困难, 此时的反应速率取决于电解液层中溶解氧的浓度。

2 大气腐蚀过程中腐蚀产物的种类

铁基金属材料的大气腐蚀产物通常会被称为锈, 包含不同类型的氧化物、水和化合物、氢氧化物、一些多晶物质以及无定形物质^[2]。

表 1 锈层中各组分的化学组成以及名称

氧化物		氢氧化物		其他	
名称	组成	名称	组成	名称	组成
赤铁矿	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	氢氧化亚铁	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	氯化亚铁	FeCl_2
磁赤铁矿	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	氢氧化铁	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	氯化铁	FeCl_3
磁铁矿	Fe_3O_4	针铁矿	$\alpha\text{-FeOOH}$	硫酸亚铁	Fe_2SO_4
水铁矿	$\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	四方纤铁矿	$\beta\text{-FeOOH}$	硫酸铁	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$
		纤铁矿	$\gamma\text{-FeOOH}$		
		六方纤铁矿	$\delta\text{-FeOOH}$		

铁基金属大气腐蚀的主要产物包括铁的氧化物和羟基氧化铁^[3-7], 即 $\gamma\text{-FeOOH}$ 、 $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 $\delta\text{-FeOOH}$ 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 Fe_3O_4 。在不同的暴露环境中, 环境介质不同, 铁基金属的腐蚀产物也不相同。铁基金属大气腐蚀初期的反应类型是电化学腐蚀^[8], 随着腐蚀的进行, 铁基金属表面薄液层中的 Fe^{2+} 促进并影响表面锈层的形成与锈层成分的分布^[10], Fe^{2+} 可以催化初始腐蚀产物中的水合氧化铁或羟基氧化铁 ($\gamma\text{-FeOOH}$ 、 $\beta\text{-FeOOH}$ 、 $\delta\text{-FeOOH}$ 等) 向更稳定的物相 ($\alpha\text{-FeOOH}$ 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 等) 转化^[9]。

有文献报道^[11-14]在海洋大气环境下, 铁基金属腐蚀产物的主要成分为 $\beta\text{-FeOOH}$, 它的结构中存在着空穴, 可由 Cl^- 填充, 形成类似碱式氢氧化物的物质。 $\beta\text{-FeOOH}$ 的存在对铁基金属的腐蚀速率有促进作用, 其电化学活性要高于 $\gamma\text{-FeOOH}$ 。 $\alpha\text{-FeOOH}$ 为腐蚀产物中的惰性物质, 结构紧密, 不具有电化学活性。若腐蚀产物中出现大量的 $\alpha\text{-FeOOH}$, 腐蚀速率会明显下降。而 $\gamma\text{-FeOOH}$ 、 $\beta\text{-FeOOH}$ 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 具有半导体性质, 为 n 型半导体材料, 它们同时也是在考察腐蚀产物膜半导体性质时主要关注探讨的组分。 $\beta\text{-FeOOH}$ 的禁带宽度为 2.12 eV, $\gamma\text{-FeOOH}$ 为 2.6 eV^[15], 在日照下就会产生光伏打响应, 具有较高的电化学活性。 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 同样为比较常见的具有半导体性质的材料, Fe_3O_4 为电子良导体, 在锈层中具有较好的稳定性和致密性, 通常认为对基体金属具有保护功能。

3 腐蚀产物性质对金属大气腐蚀的影响

铁基金属在大气环境中生成的不同腐蚀产物层会对金属基体具有不同的保护能力, 这些锈层或者氧化膜的结构、组成以及化学活性不仅会影响腐蚀过程的传质行为, 也可能对电荷转移行为产生影响。锈层下铁基金属的腐蚀行为与许多因素有关, 该腐蚀行为也是最主要、持续时间最长的腐蚀形态, 其中锈层的形成机制、演变过程、组成结构和物理化学特性等都会对其腐蚀行为产生影响。铁基金属暴露在不同环境下会生成不同的锈层, 它们对基体金属的腐蚀过程会产生不同的影响, 有的能够明显降低铁基金属的腐蚀速率, 对基体具有明显的保护能力, 而在某些情况下, 锈层的存在反而会加快基体的腐蚀。

3.1 物理性质

从 20 世纪就有研究人员利用扫描电子显微镜 (SEM)、X 射线衍射 (XRD)、拉曼光谱 (Raman)、红外光谱 (IR)、穆斯堡尔谱图 (Mossbauer) 等表征手段以及一些传统的化学方法^[2,16]来研究锈层的组成和结构。Okada^[17]等人针对非晶态物质对铁基金属的保护性以及铁基金属的锈蚀机理进行了比较详细与深入的研究, 他们发现有一层非晶态的精细磁铁矿层

在铁的表面生成,同时非晶态的羟基氧化铁也被发现^[18]。随着研究的不断深入与系统化,腐蚀产物层中具体组分的特性及它们之间的互相转变对铁基金属腐蚀行为的研究成为研究人员的研究重点。Yamashita^[19]等研究发现,在低合金钢表面形成的锈层包含内锈层与外锈层,外锈层疏松且容易脱落,主要由 γ -FeOOH组成,而内锈层主要由纳米颗粒状 α -FeOOH构成,结构致密,对基体具有较强的保护性。同时 Yamashita 等人首次提出了长期暴露在腐蚀环境下,耐候钢表面形成的腐蚀产物由最初形成的具有较高电化学活性的 γ -FeOOH 逐渐转化为稳定且惰性的 α -FeOOH。Garcia^[20]等人研究了处于全浸实验中的耐候钢和碳钢的腐蚀产物,经过42天浸泡后的锈层中结合力较差的外锈层包含 γ -FeOOH、 β -FeOOH,内锈层包含 α -FeOOH、 Fe_3O_4 等。当锈层较厚时,基体金属与锈层的界面的主要腐蚀产物是 Fe_3O_4 ^[21]。在相对湿度较高的腐蚀暴露环境下,若腐蚀环境中供氧不足,根据Evans模型,此时锈层中最初生成的具有电化学活性的三价铁化合物被还原成 Fe_3O_4 ^[22],而高的相对湿度会进一步促使 Fe_3O_4 变得更加稳定^[23]。

锈层的组成成分及保护性明显受金属表面薄液膜中的侵蚀性离子以及大气环境中的腐蚀因子影响。工业大气环境中的腐蚀因子 SO_2 在高的相对湿度下吸湿后会降低铁基金属表面薄液层的pH,能够溶解在腐蚀初期形成的活性 γ -FeOOH,当环境中的pH降低时,会促使 γ -FeOOH向非晶态羟基氧化铁与稳定 α -FeOOH转变^[18]。当在金属表面薄液膜中存在较高的 Cl^- 浓度时,氯化物(FeCl_2 和 FeCl_3)会在腐蚀初期生成,随后经过缓慢的水解过程,氯化物(FeCl_2 和 FeCl_3)会生成 β -FeOOH^[24]。 β -FeOOH可以储存 Cl^- ,并且主要分布在锈层中较厚的部分。当锈层中存在大量的 β -FeOOH时,锈层会变得疏松多孔,这种结构会更容易使侵蚀性离子 Cl^- 穿过,促进腐蚀的发生。随着锈层的不断生长,锈层变得越来越致密,氯离子的传输变得越来越困难,供给量逐渐减少,能够明显降低氯化物的生成速率^[25]。Yamashita^[26]等人针对环境的腐蚀性对锈层形成过程的影响进行了系统研究,研究结果发现,当腐蚀环境中存在 Na_2SO_4 时, α -FeOOH会在铁基金属发生腐蚀后被优先选择性生成,而当溶液中存在 NaCl 时, β -FeOOH则为主要的腐蚀产物, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 均出现在了腐蚀初期中。

3.2 电化学性质

金属材料暴露在大气环境中,在其表面形成很多具有半导体性质的腐蚀产物,例如 ZnO 、 CuO 、 Fe_2O_3 、 FeOOH 等。这些腐蚀产物在大气环境中是直接接受光照照射的,它们具有光伏打效应,会在一定波长的光照条件下产生光生电子与光生空穴对。铁基金属的

大气腐蚀过程是一个电化学反应过程,这些由半导体腐蚀产物光伏打效应产生的光生电子和空穴则可能会参与到腐蚀反应过程,从而进一步影响金属基体的大气腐蚀机制^[27]。

在铁基金属表面形成的钝化膜对金属基体具有较强的保护能力,能够有效地阻隔反应物的传输,明显降低金属基体的腐蚀速率。铁基金属在水溶液特别是碱性环境中生成一种类似于n型半导体的钝化膜,这种钝化膜具有高度缺陷^[28],能够显著提高铁基金属的耐蚀性。系统深入地研究钝化膜的结构、成分、形成过程以及破裂过程可以较好地理解钝化膜对铁基金属的保护机理,基于此机理进而调控制备条件,制作耐蚀性较强的钝化膜,从而提高铁基金属的耐蚀性。近年来众多研究者广泛研究了铁基金属在各种溶液中通过电化学方法生成的氧化膜,早在1981年,Macdonald课题组就大量研究金属铁和金属镍上的氧化膜^[29-31],研究指出,在金属表面的阳极氧化膜中含有较高浓度如金属空缺、电子、空穴等的点缺陷。同时针对这一缺陷 Macdonald 等人还提出了点缺陷模型(POINT defect model PDM)^[2,31]。图1是n型半导体在耗尽和平带状态下的能带图谱。如图1所示,在平带电位下,n型半导体中的电子很容易转移,当电位正于平带电位时,电子的转移就会因能带的弯曲而受阻^[2]。

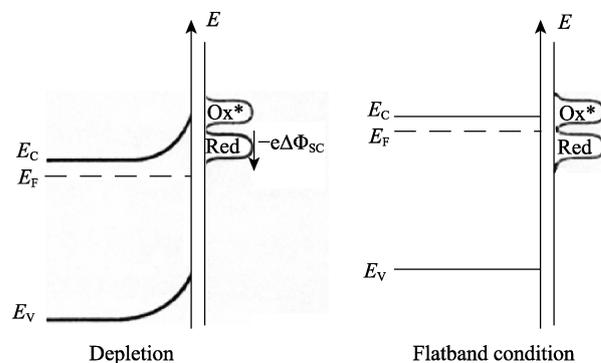


图1 与电极相连的n型半导体在耗尽和平带状态下的能带图谱

在金属表面生成的钝化膜的电子特性、半导体性质可以利用电化学方法(莫特肖特基曲线)检测,随后对得到的莫特肖特基曲线进行分析计算就可以得到半导体钝化膜的施主密度 N_D 和平带电位 E_{fb} ^[2,32-33]。钝化膜成膜时的电位大小及时间长短、温度高低、所在溶液中侵蚀性离子的浓度等因素能够明显影响钝化膜中点缺陷的密度、结构及其保护性^[34-35]。针对碳钢在铬酸盐溶液中生成钝化膜的半导体性质,Luo等^[36]进行了比较深入的研究。采用电容法对在金属表面形成的钝化膜进行莫特肖特基测试,得到的结果表明,不同钝化电位会导致钝化膜具有不同的空间电荷层,以 -50 mV 为界,当电位低于 -50 mV 时,此时钝

化膜有两个空间电荷层；而当钝化膜的形成电位高于 -50 mV 时，会明显增加钝化膜的稳定性，此时只能电离浅层的施主层。另外在硼酸缓冲溶液中形成的氧化膜的莫特肖特基结果也有研究者^[37]进行了测试分析，在升高氧化膜生成电位的同时，氧化膜的施主密度呈指数降低。采用循环电位脉冲法对铁基金属处理同样可以在表面得到一层致密的氧化膜。Sosa 等人^[38]在 $1\text{ M}(\text{NH}_4)_2\text{S}$ （含 500 mg/L CN^- ）溶液中采用此方法对 1018 碳钢进行处理，同时利用 XPS 对铁基金属表面的钝化膜进行分析，发现此时在金属表面形成的钝化膜主要由 FeS 和 FeS_2 以及 Fe_2O_3 、 FeO 构成，而这些组分都具有一定的半导体性质。

近年来，采用电化学阻抗谱（EIS）研究钝化膜的钝化性、腐蚀特性等被广泛采用^[39-40]。Hamadou^[41]等人利用 EIS 与莫特肖特基曲线研究了碳钢氧化膜在硼酸缓冲溶液中的特性，当电位高于 -0.5 V 时，在碳钢表面生成的阳极钝化膜是高度掺杂的 n-型半导体。Sanchez 等人^[42]针对碱性溶液中，碳钢表面形成的钝化膜采用 EIS、莫特肖特基和 PDM 模型进行了研究。EIS 数据显示，在低频区有扩散弧，此时扩散弧主要是由氧空穴在钝化膜中的传输所致。

在含有侵蚀性离子的溶液中，碳钢表面钝化膜的生成和转化也被进行了广泛的研究。Yazdanfar 等人^[43]在含有不同卤素离子的碱性溶液中利用电化学及表面分析技术研究金属表面氧化膜的生长与转换，研究发现，卤素离子对氧化膜的去钝化没有较为一致的规律，但是在当钝化电位小于 0 V 时，氧化膜没有出现破裂现象。由此可知，较高电位下氧化膜结构、成分的变化是导致膜破裂的主要原因。在较高的钝化电位下，会促使腐蚀产物 Fe_3O_4 与 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 向 $\gamma\text{-FeOOH}$ 发生转变，致使钝化膜破裂，同时溶液中的 Cl^- 会阻碍钝化膜的钝化而引起点蚀。Modiano 等人^[44]研究发现，碳钢在添加柠檬酸钠的硼酸缓冲溶液中，在表面生成了多孔的氧化膜，电荷反应阻抗明显减小，阳极电流密度显著增加。

不锈钢表面钝化膜的研究也采用同样的研究方法、电化学手段等^[45]。与碳钢相比，不仅外界腐蚀条件能够影响不锈钢表面钝化膜的性质^[34,46]，基体组成成分中的合金元素对其钝化膜性质的影响也不容忽视，因此该因素成为众多研究者的关注重点^[47-48]。304 不锈钢在碱性溶液中经过阳极极化后，生成的钝化膜对应钝化电位的不同其性质及组成也不同。Simoes 等人发现，当钝化电位低于 0 V 时，钝化膜有两层施主层，倒立的尖晶石结构为钝化膜的主要结构， Fe_3O_4 被金属基体中的合金元素 Cr 替换；当钝化电位高于 0 V 时，钝化膜中的 Fe^{2+} 没有被替换，并且钝化膜只有一层施主层。Macdonald^[49]等人针对 316 不锈钢在 $\text{pH } 8.5$ 溶液中的钝化行为进行了研究，结果发现，钝化膜的膜厚与成膜电位呈线性关系，而钝化膜的施主

密度和钝化电流密度与钝化电位却没有明显的关系。

3.3 光电性质

Riazi 等^[50]考察了紫外光照、实验室自然光照及暗黑条件下碳钢浸泡在 3.5% NaCl 溶液中的腐蚀情况。引入光照后，腐蚀速率明显加快，不管是在紫外光照还是日光照射情况下，电荷转移电阻都会有明显的降低。引入光照后之所以能够明显加速金属的腐蚀速率，主要是由于腐蚀产物膜在光照条件下，其光电化学反应所产生的活性氧原子以及光生空穴在氧化物表面的团聚共同作用。

一些研究发现，金属表面腐蚀产生的钝化膜氧化物在光照下对金属的腐蚀表现出了一定的抑制作用。Fujisawa 首次将光电材料（ TiO_2 ）用于金属抗腐蚀保护的研究中^[51]， TiO_2 薄膜与金属电极偶联后，在紫外光的照射下，由于 TiO_2 的光电性质使得金属电极的自腐蚀电势负移，金属腐蚀速率明显降低， TiO_2 给予金属基体一个光电阴极保护。随后，Tsujikawa 等还发现，在强碱性溶液中， TiO_2 涂层对于基体金属碳钢也能起到一个光电阴极保护功能^[52]。

在腐蚀产物膜对金属腐蚀影响的研究中，专门针对腐蚀产物膜的光电化学性质对金属腐蚀影响的研究较少。谢颖等^[53]采用化学手段制备了原位生长的纯 $\gamma\text{-FeOOH}$ （具有电化学活性）及 $\alpha\text{-FeOOH}$ （惰性）锈膜，同时研究并探讨了这两种锈膜对 Q235 钢的保护性能，主要考察了腐蚀产物膜的结构、形貌等对 Q235 碳钢腐蚀影响的作用，然而并未涉及腐蚀产物膜光电化学性质的影响。刘朝^[54]针对紫外光照射下锈层光电催化效应对碳钢腐蚀行为进行了探索性的研究，认为具有半导体性质的腐蚀产物的光催化作用对金属腐蚀起到了促进作用，然而在研究中并没有将腐蚀产物组分进行分离，也未探索具体组分对金属腐蚀影响的问题。

陈等^[55-59]针对光照辐射对金属大气腐蚀的影响进行了比较深入的探讨，并提出在金属表面形成的具有半导体性质的腐蚀产物是光照辐射对金属大气腐蚀机制影响的主要因素。当具有一定能量的光照射在这些具有半导体性质的组分上时，这些组分会产生光伏打效应，研究发现，产生上述的光电化学效应对金属腐蚀具有不同的影响趋势，在一定情况下可抑制金属的腐蚀，而在一些情况下反而会加速基体金属的腐蚀速率^[55-59]。陈等提出，当具有半导体性质的腐蚀产物膜的导带电势更负于与之耦合金属的自腐蚀电位时，腐蚀产物膜光伏打效应产生的光生电子就会传递到金属表面，对金属基体起到一个保护性作用，使基体金属的抗腐蚀性能增强^[55-59]。如果在光照条件下，存在于金属表面具有半导体性质的腐蚀产物膜导带上的光生电子无法传递到金属基体上时，光生空穴就会发生累积，进一步加速基体金属失去电子，促进基

体金属的溶解, 加速其腐蚀^[55-59]。

腐蚀产物膜中各组分的存在形态、含量、物理化学性质等的不同会导致腐蚀产物膜半导体特性的不同, 进而会影响到对基体钢材的腐蚀干预能力。基体中的合金元素是腐蚀产物膜在形成过程中的重要影响因素之一, 其主要原因是合金元素会参与并影响到腐蚀产物膜的形成^[60]。基体中的合金元素可细化腐蚀产物的晶粒, 降低锈层的导电性, 推迟锈的结晶, 促使非晶化, 阻塞填充裂纹和缺陷, 从而提高抗腐蚀性。在合金元素中, 最为常见的掺杂元素为 Ni、Cr、Mn、Cu 等, 其中 Cu 的单独添加会降低钢基体锈层的导电性, 抑制锈的结晶^[60-62]。Mn 元素会使晶粒产生高密度的位错缺陷, 两种元素还协同参与了腐蚀产物膜中 γ -FeOOH 和 Fe_3O_4 的生成反应, 同时在研究的腐蚀产物膜中发现存在 CuFeO_2 和 MnFe_2O_4 , CuFeO_2 、 MnFe_2O_4 与 Fe_3O_4 的稳定度相近 (如图 2 所示)^[60]。在 CuFeO_2 结构中, Cu^+ 占据 Fe_3O_4 反尖晶石结构的正四面体中心, 相当于取代了原来的中心离子 Fe^{3+} ; 在 MnFe_2O_4 结构中, Mn^{2+} 则占据了 Fe_3O_4 反尖晶石结构一个八面体中心, Mn^{2+} 相当于取代了原来的中心离子 Fe^{3+} , 改变了腐蚀产物的结构, 由此进一步改变了腐蚀产物膜的导电率及对基体金属腐蚀的影响。

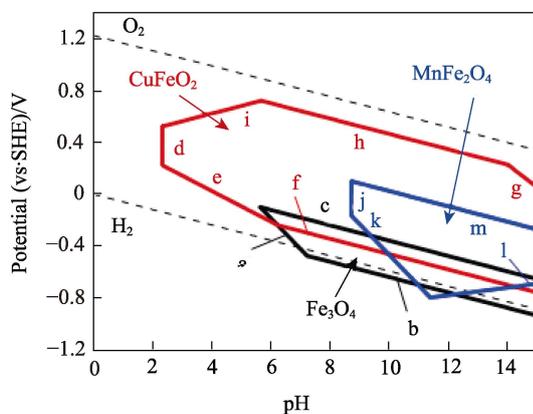


图 2 Fe-Mn-Cu-H₂O 体系

4 结语

影响金属大气腐蚀的重要因素包括腐蚀产物的组成、结晶程度、半导体性质等, 系统深入地研究这些参数对金属大气腐蚀机理的影响具有重要意义。关于腐蚀产物膜的电化学性质对金属腐蚀行为的影响规律都是初步性的探索, 具体的机理还不明确, 也没有建立相应的模型。同时具有半导体性质的腐蚀产物在大气环境 (光照辐射) 下对金属腐蚀的具体影响机制仍未有系统深入的研究, 还需要进一步进行确证。

参考文献:

- [1] 陈卓元. 铜的大气腐蚀及其研究方法[M]. 北京: 科学出版社, 2011.
- [2] 夏妍. 碳钢和耐候钢在若干典型环境下的腐蚀行为研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2014.
- [3] EVANS UR. Electrochemical Mechanism of Atmospheric Rusting[J]. Nature, 1965, 206(4988): 980-982.
- [4] NISHIMURA T, TANAKA K, SHIMIZU Y. Effect of NaCl on Rusting of Steel in Wet and Dry Corrosion Cycle[J]. TetsutoHagane, 1995, 81(11): 1079-1084.
- [5] MISAWA T, ASAMI K, HASHIMOTO K, et al. The Mechanism of Atmospheric Rusting and the Protective Amorphous Rust on Low Alloy Steel[J]. Corrosion Science, 1974, 14(4): 279-289.
- [6] SCHIKORR G. Über Den Mechanismus Des Atmosphärischen Rostens Des Eisens[J]. Werkstoffe und Korrosion, 1963, 14: 69-80.
- [7] BARTON K, BARTONOVA Z. Ueber Den Beschleunigenden Einfluss Von Schwefeldioxid Und Wasser Auf Die Atmosphärische Korrosion Von Verrosteten Eisen[J]. Werkstoffe und Korrosion, 1969, 20(3): 216-221.
- [8] STRATMANN M, BOHNENKAMP K, RAMCHANDRAN T. The Influence of Copper upon the Atmospheric Corrosion of Iron[J]. Corrosion Science, 1987, 27(9): 905-926.
- [9] STRATMANN M, STRECKEL H. On the Atmospheric Corrosion of Metals Which are Covered with Thin Electrolyte Layers-I. Verification of the Experimental Technique[J]. Corrosion Science, 1990, 30(6): 681-696.
- [10] STRATMANN M. The Atmospheric Corrosion of Iron Steel[J]. Metal Odlew, 1990, 16: 46-52. [11] HILLER J. Phasenumwandlungen Im Rost[J]. Materials and Corrosion, 1966, 17(11): 943-951.
- [11] MISAWA T. The Thermodynamic Consideration for Fe-H₂O System at 25 °C[J]. Corrosion Science, 1973, 13(9): 659-676.
- [12] KELLER P. Vorkommen, Entstehung und Phasenumwandlung von β -FeOOH in Rost[J]. Materials and Corrosion, 1969, 20(2): 102-108.
- [13] [14] NOMURA K, TASAKA M, UJIHIRA Y. Conversion Electron Mossbauer Spectrometric Study of Corrosion Products of Iron Immersed in Sodium Chloride Solution[J]. Corrosion, 1988, 44(3): 131-135.
- [14] KIM J, CHO E, KWO H. Photoelectrochemical Study on the Passive of Fe[J]. Corrosion Science, 2001, 43: 1403-1415.
- [15] SUZUKI I, MASUKO N, Hisamatsu Y. Electrochemical Properties of Iron Rust[J]. Corrosion Science, 1979, 19(8): 521-535
- [16] OKADA H, YHOSOI, NAITO H. Electrochemical Reduction of Thick Rust Layers Formed on Steel Surfaces[J]. Corrosion, 1970, 26(10): 429-430.
- [17] MISAWA T, ASAMI K, HASHIMOTO K, et al. The Mechanism of Atmospheric Rusting and the Protective

- Amorphous Rust on Low Alloy Steel[J]. *Corrosion Science*, 1974, 14(4): 279-289
- [18] REFAIT P, GENIN J M R. The Oxidation of Ferrous Hydroxide in Chloride-containing Aqueous Media and Pourbaix Diagrams of Green Rust One[J]. *Corrosion Science*, 1993, 34(5): 797-819.
- [19] GARCIA K E, MORALES A L, BARRERO C A, et al. New Contributions to the Understanding of Rust Layer Formation in Steels Exposed to a Total Immersion Test[J]. *Corrosion Science*, 2006, 48(9): 2813-2830.
- [20] RAMAN A, RAZVAN A, KUBAN B, et al. Characteristics of the Rust from Weathering Steels in Louisiana Bridge Spans[J]. *Corrosion*, 1986, 42(8): 447-455.
- [21] EVANS U R. Electrochemical Mechanism of Atmospheric Rusting[J]. *Nature*, 1965, 206(4988): 980-982.
- [22] NASRAZADANI S, RAMAN A. Formation and Transformation of Magnetite (Fe_3O_4) on Steel Surfaces Under Continuous and Cyclic Water Fog Testing[J]. *Corrosion*, 1993, 49(4): 294-300.
- [23] 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.
- [24] ALLAM I M, ARLOW J S, SARICIMEN H. Initial Stages of Atmospheric Corrosion of Steel in the Arabian Gulf [J]. *Corrosion Science*, 1991, 32(4): 417-432.
- [25] YAMASHITA M, KONISHI H, KOZAKURA T, et al. In Situ Observation of Initial Rust Formation Process on Carbon Steel under Na_2SO_4 and NaCl Solution Films with Wet/Dry Cycles Using Synchrotron Radiation X-rays[J]. *Corrosion Science*, 2005, 47(10): 2492-2498.
- [26] 宋立英. 紫外辐射对 Q235 碳钢/09CuPCrNi 耐候钢大气腐蚀过程影响机制的研究[D]. 青岛: 中国科学院海洋研究所, 2015.
- [27] AHN S J, KWON H S. Effects of Solution Temperature on Electronic Properties of Passive Film Formed on Fe in pH 8.5 Borate Buffer Solution[J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 49(20): 3347-3353.
- [28] STIMMING U. Photoelectrochemical Studies of Passive Films[J]. *Electrochimica Acta*, 1986, 31(4): 415-429.
- [29] LIN L F, CHAO C Y, MACDONALD D D. A Point Defect Model for Anodic Passive Films: II Chemical Breakdown and Pit Initiation[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1981, 128(6): 1194-1198.
- [30] CHAO C Y, LIN L F, MACDONALD D. D. A Point Defect Model for Anodic Passive Films: III Impedance Response[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 1982, 129(9): 1874-1879.
- [31] MACDONALD D D. The Point Defect Model for the Passive State[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 1992, 139(12): 3434-3449.
- [32] SIMOES A M P, FERREIRA M G S, RONDOT B, et al. Study of Passive Films Formed on AISI 304 Stainless Steel by Impedance Measurements and Photoelectrochemistry[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1990, 137(1): 82-87.
- [33] PAOLA Di A, SHUKLA D, SUMMING U. Photoelectrochemical Study of Passive Films on Stainless Steel in Neutral Solutions[J]. *Electrochimica Acta*, 1991, 36(2): 345-352.
- [34] LI D G, FENG Y R, BAI Z Q, et al. Influence of Temperature, Chloride Ions and Chromium Element on the Electronic Property of Passive Film Formed on Carbon Steel in Bicarbonate/Carbonate Buffer Solution[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52(28): 7877-7884.
- [35] OLSSON C O A, LANDOLT D. Passive Films on Stainless Steels-chemistry, Structure and Growth[J]. *Electrochimica Acta*, 2003, 48(9): 1093-1104.
- [36] CHENG Y F, LUO J L. Electronic Structure and Pitting Susceptibility of Passive Film on Carbon Steel[J]. *Electrochimica Acta*, 1999, 44(17): 2947-2957.
- [37] CHENG Y F, YANG C, LUO J L. Determination of the Diffusivity of Point Defects in Passive Films on Carbon Steel[J]. *Thin Solid Films*, 2002, 416(1/2): 169-173.
- [38] SOSA E, CABRERA-SIERRA, OROPEZA M T, et al. Electrochemically Grown Passive Films on Carbon Steel (SAE 1018) in Alkaline Sour Medium[J]. *Electrochimica Acta*, 2003, 48(12): 1665-1674.
- [39] GOLOZAR M A, ASHRAFI A, MALLAKPOUR S. EIS Investigation of Passive Film Formation on Mild Steel in Oxalic Acid Solution[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2008, 38(2): 225-229.
- [40] ALVES V A, BRETT C M A. Characterisation of Passive Films Formed on Mild Steels in Bicarbonate Solution by EIS[J]. *Electrochimica Acta*, 2002, 47(13/14): 2081-2091.
- [41] HAMADOU L, KADRI A, BENBRAHIM N. Characterisation of Passive Films Formed on Low Carbon Steel in Borate Buffer Solution (pH 9.2) by Electrochemical Impedance Spectroscopy[J]. *Applied Surface Science*, 2005, 252(5): 1510-1519.
- [42] SANCHEZ M, GREGORI J, ALONSO M C, et al. Anodic Growth of Passive Layers on Steel Rebars in an Alkaline Medium Simulating the Concrete Pores[J]. *Electrochimica Acta*, 2006, 52(1): 47-53.
- [43] YAZDANFAR K, ZHANG X, KEECH P G, et al. Film Conversion and Breakdown Processes on Carbon Steel in the Presence of Halides[J]. *Corrosion Science*, 2010, 52(4): 1297-1304.
- [44] MODIANO S, FUGIVARA C S, BENEDETTI A V. Effect of Citrate Ions on the Electrochemical Behaviour of Low-carbon Steel in Borate Buffer Solutions[J]. *Corrosion Science*, 2004, 46(3): 529-545.
- [45] RAMASUBRAMANIAN N, PREOCANIN N, DAVIDSON R D. Analysis of Passive Films on Stainless Steel by Cyclic Voltammetry and Auger Spectroscopy[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1985, 132(4): 793-798.
- [46] CARMEZIM M J, SIMOES A M, MONTEMOR M F, et

- al. Capacitance Behaviour of Passive Films on Ferritic and Austenitic Stainless Steel[J]. Corrosion Science, 2005, 47(3): 581-591.
- [47] HAKIKI N E, CUNHA BELO DaM, SIMOES A M P, et al. Semiconducting Properties of Passive Films Formed on Stainless Steels: Influence of the Alloying Elements[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1998, 145(11): 3821-3829.
- [48] OLSSON C O A. The Influence of Nitrogen and Molybdenum on Passive Films Formed on the Austenoferritic Stainless Steel 2205 Studied by AES and XPS[J]. Corrosion Science, 1995, 37(3): 467-479.
- [49] MACDONALD D D, NICIC I. The Passivity of Type 316L Stainless Steel in Borate Buffer Solution[J]. Journal of Nuclear Materials, 2008, 379(1-3): 54-58.
- [50] TKANZAKI, NAKAJIMA J, TAMAURA Y, et al. Formation of Zn-bearing Ferrite by Air Oxidation of Aqueous Suspension[J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1981, 54(1): 135-137.
- [51] RUMMERY T E, MACDONALD D D. Prediction of Corrosion Product Stability in High-temperature Aqueous Systems[J]. Journal of Nuclear Materials, 1975, 55: 23-32.
- [52] TAMURA H. The Role of Rusts in Corrosion and Corrosion Protection of Iron and Steel[J]. Corrosion Science, 2008, 50: 1872-1883.
- [53] LIANG D, ALLEN H C, FRANKEL G S, et al. Effects of Sodium Chloride Particles, Ozone, UV, and Relative Humidity on Atmospheric Corrosion of Silver[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2010, 157: C146-C156.
- [54] CHEN Z Y, LIANG D, MA G, et al. Influence of UV Irradiation and Ozone on Atmospheric Corrosion of Bare Silver[J]. Corrosion Engineering, Science and Technology, 2010, 45: 169-180.
- [55] SONG LY, CHEN ZY. Effect of γ -FeOOH and γ -Fe₂O₃ on the Corrosion of Q235 Carbon Steel under Visible Light[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2015, 162(3): C79-C84.
- [56] SONG S H, CHEN Z Y. Effect of UV Illumination on the NaCl-induced Atmospheric Corrosion of Pure Zinc[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2014, 161(6): C288-C293.
- [57] 谢颖, 李瑛, 孙挺, 等. 原位生长的纯 γ -FeOOH 和 α -FeOOH 锈膜对 Q235 钢保护性能的研究[J]. 科学通报, 2008, 53(23): 2848-2855.
- [58] 刘朝. 紫外光照射下锈层光电催化效应对腐蚀行为影响研究[D]. 成都: 西南石油大学, 2012.
- [59] 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.
- [60] 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: 175-180.
- [61] 刘一. 水热法制备纳米金属氧化物和金属表面防腐蚀晶化膜[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2010.