

钢铁表面常温超声磷化研究

胡秀英, 胡贵芳, 宋皖杰, 李明红

(江苏理工学院 化学与环境工程学院, 江苏 常州 213001)

摘要: **目的** 通过在钢铁件表面磷化处理中引入超声波, 提高磷化膜的外观及耐蚀性。**方法** 首先采用正交实验确定了磷化液的最优配方, 其次采用单因素实验考察了超声波作用下磷化 pH 值、磷化温度、磷化时间、超声功率对磷化膜性能的影响, 最后采用扫描电子显微镜和 X 射线衍射仪, 对超声磷化膜和普通磷化膜的微观形貌和物相组成进行了分析。**结果** 正交实验得到的最优磷化液配方为: 氧化锌 15 g/L, 磷酸 90 g/L, 硫酸羟胺 (HAS) 10 g/L, 硝酸锰 4 g/L。各因素对磷化影响主次顺序为: 磷酸>硝酸锰>氧化锌>HAS。最佳磷化工艺条件为: 磷化液 pH 值 2.3~2.6, 磷化温度 30 °C, 磷化时间 45 min, 磷化超声功率 210 W。最优配方及最佳磷化工艺条件下制得的磷化膜结构均匀致密, 硫酸铜点滴时间为 320 s。超声磷化膜和普通磷化膜相比, 前者晶粒长径比接近 1, 后者晶粒的长径比接近 4, 前者晶粒分布均匀致密, 后者表面颗粒分布不均匀, 晶粒间存在较多孔隙。前者物相组成主要是 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MnHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 后者物相组成比前者多了组分 $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。**结论** 超声磷化比普通磷化得到的磷化膜, 外观及耐蚀性更优越。

关键词: 钢铁; 磷化; 超声; 常温; 耐蚀性

中图分类号: TG174.45 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2020)03-0234-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.03.029

Ultrasound Phosphating of Steel Surface at Room Temperature

HU Xiu-ying, HU Gui-fang, SONG Wan-jie, LI Ming-hong

(School of Chemical and Environmental Engineering, Jiangsu University of Technology, Changzhou 213001, China)

ABSTRACT: The work aims to improve the appearance and corrosion resistance of phosphating film by introducing ultrasound into the phosphating treatment of iron and steel parts. Firstly, the optimum formula of phosphating solution was determined by orthogonal experiment. Secondly, the effects of phosphating pH, phosphating temperature, phosphating time and ultrasonic power on the properties of phosphating film were investigated by single factor experiment. Finally, the morphology and phase composition of phosphating films prepared by ultrasonic phosphating and conventional phosphating were analyzed by scanning electron microscopy and X-ray diffraction. The optimum formula of phosphating solution obtained by orthogonal experiment included zinc oxide of 15 g/L, phosphoric acid of 90 g/L, hydroxylamine sulfate (HAS) of 10 g/L and manganese nitrate of 4 g/L. The order of influence of each factor on phosphating was phosphoric acid>manganese nitrate>zinc oxide>HAS. The optimum phosphating conditions were: pH value of phosphating solution of 2.3~2.6, phosphating temperature of 30 °C,

收稿日期: 2019-04-28; 修订日期: 2020-01-19

Received: 2019-04-28; Revised: 2020-01-19

基金项目: 江苏省大学生创新训练计划项目 (201811463009Z)

Fund: Innovation Training Program for College Students in Jiangsu Province (201811463009Z)

作者简介: 胡秀英 (1975—), 女, 硕士, 高级实验师, 主要研究方向为材料表面防护。邮箱: yingxiuhu867@163.com

Biography: HU Xiu-ying (1975—), Female, Master, Senior experimentalist, Research focus: surface protection. E-mail: yingxiuhu867@163.com

引文格式: 胡秀英, 胡贵芳, 宋皖杰, 等. 钢铁表面常温超声磷化研究[J]. 表面技术, 2020, 49(3): 234-238.

HU Xiu-ying, HU Gui-fang, SONG Wan-jie, et al. Ultrasound phosphating of steel surface at room temperature[J]. Surface technology, 2020, 49(3): 234-238.

phosphating time of 45 min and phosphating ultrasonic power of 210 W. Under the optimum formulation and process conditions, the phosphating film had uniform and compact structure, and the dropping time of copper sulfate was 320 s. Compared with ordinary phosphating film, ultrasound phosphating film had a particle-to-particle ratio close to 1, while the ordinary phosphating film had a particle-to-particle ratio close to 4. The former had uniform and compact particle distribution, while the latter had uneven particle distribution on the surface of the film layer, with more pores among the particles. Phase composition of the former is mainly $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $\text{MnHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. For the latter, the component $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ was added to the phase composition. Ultrasound phosphating film has better appearance and corrosion resistance than the ordinary phosphating film.

KEY WORDS: iron and steel; phosphating; ultrasound; normal temperature; corrosion resistance

钢铁是现代应用最广泛的结构材料^[1]。为了使其能够承受大气中氧和水的腐蚀,通常对钢铁材料进行表面处理,在表面形成能保护金属不易受水和其他腐蚀介质影响的膜层^[2]。磷化膜可抑制钢铁表面微电池的形成,提高钢铁耐蚀性能,延长使用寿命,并能显著提高基体与涂层的结合力^[3]。在现代科技发展中,超声波逐渐在金属表面磷化处理领域中得到应用^[4]。超声波可促使磷化成膜,从而减少部分磷化促进剂的用量^[5]。钢铁磷化处理中,大部分采用中温或高温磷化,其能源消耗多,而常温超声磷化无需表调,既节约能源,又可简化磷化工艺^[6]。目前,关于超声波对钢铁常温磷化影响的研究报道较少^[7-9],且研究不够系统。因此详细研究钢铁常温超声磷化对工业生产具有重要的指导意义。

本文采用正交实验对超声磷化配方进行了系统研究,探讨了磷化工艺参数(如磷化液 pH 值、磷化温度、磷化时间、磷化超声功率等)对磷化膜耐蚀性的影响,并采用扫描电子显微镜和 X 射线衍射仪对超声磷化膜和普通磷化膜的微观形貌和物相组成进行对比分析。

1 实验

1.1 实验材料

使用 Q235A 碳钢为实验材料,试片规格为 6 cm×2 cm×0.2 cm。实验试剂包括磷酸、氧化锌、硝酸锰、硫酸羟胺、柠檬酸(质量分数均为 85%),均为分析纯。

1.2 实验仪器及设备

超声波发生器 KQ-300DB,昆山市超声仪器有限公司生产;电子天平 AL204,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司生产;扫描电镜 S-3400N,日本日立公司生产;X 射线衍射仪 D/max 2500 PC,日本理学公司生产。

1.3 钢铁磷化过程

将钢铁试片用砂纸逐级打磨,先用去离子水洗,然后酸洗除锈,再经去离子水洗后,进行磷化处理。

磷化后,用去离子水洗,电吹风吹干。

磷化液配方中主要成分为:氧化锌、磷酸、硝酸锰、硫酸羟胺、柠檬酸。未引入六价铬盐、亚硝酸盐、氟化物等有毒物质,使磷化液尽量环保清洁。

磷化液的配制方法:向装有氧化锌的烧杯中加入所需总量 1/3 的蒸馏水,机械搅拌成糊状。向上述所得的溶液中分批缓慢加入所需量的磷酸,边加边搅拌,使氧化锌充分溶解。再向所得的溶液中依次加入称量好的硫酸羟胺、硝酸锰、柠檬酸,边加边搅拌,待溶液搅拌均匀,加蒸馏水定容。

1.4 磷化膜外观及耐蚀性能检测

磷化膜外观:目测为灰黑色或黑色,磷化膜连续均匀分布,表面致密,不露底^[10]。

磷化膜耐蚀性:采用 CuSO_4 点滴实验,将配制好的硫酸铜点滴液(含 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 41 g/L、NaCl 35 g/L、0.1 mol/L 的盐酸 13 mL/L)滴一滴在磷化试片上,滴液由天蓝色变为土红色的时间即为磷化膜耐蚀时间。

2 结果与讨论

2.1 正交实验优化磷化配方

根据磷化基础配方及预实验,发现影响磷化的组分主要有氧化锌(A)、磷酸(B)、硫酸羟胺(C)、硝酸锰(D),每个组分选定三个浓度水平,进行四因素三水平实验,因素水平详见表 1。选用正交表 $L_9(3^4)$ 来安排实验,以磷化膜耐蚀时间为实验指标,在磷化温度为 30 ℃、磷化时间为 45 min、磷化 pH 值为 2.6、磷化超声功率为 210 W 下,进行磷化配方优化正交实验,实验结果详见表 2。

表 1 因素水平表
Tab.1 Factors and levels of orthogonal experiment g/L

Levels	ZnO(A)	H ₃ PO ₄ (B)	HAS(C)	Mn(NO ₃) ₂ (D)
1	12	70	10	2
2	15	80	12	4
3	18	90	14	6

表 2 正交试验结果
Tab.2 Results of orthogonal experiment

Test number	Content/(g·L ⁻¹)				Corrosion resistance time/s
	A	B	C	D	
1	12	70	10	2	154
2	12	80	12	4	169.3
3	12	90	14	6	203
4	15	70	12	6	151.3
5	15	80	14	2	167.7
6	15	90	10	4	320
7	18	70	14	4	184
8	18	80	10	6	156.3
9	18	90	12	2	205.7
K_1	175	163	211	176	
K_2	214	164	175	225	
K_3	182	244	185	170	
R	38	80	35	55	

表 2 中 K_i 表示任一列上因素取水平 i 时, 磷化膜耐蚀时间的平均值; R 表示极差, 即任一列上最大 K_i 与最小 K_i 的差值, R 值越大表示该因素对磷化膜耐蚀性影响越显著。由表 2 可知, 极差大小为 $R_B > R_D > R_A > R_C$, 即各因素对磷化膜耐蚀性影响主次顺序为磷酸>硝酸锰>氧化锌>HAS, 说明磷酸对磷化膜耐蚀性影响最大, 其次是硝酸锰, 而硫酸羟胺影响最小。由此得出各因素最优水平组合为: $A_2B_3C_1D_2$, 即氧化锌 15 g/L、磷酸 90 g/L、硫酸羟胺 10 g/L、硝酸锰 4 g/L。该组合正好与实验号 6 一致, 该条件下制得的磷化膜耐蚀时间为 320 s。

2.2 磷化工艺参数对磷化膜耐蚀性的影响

2.2.1 磷化液 pH 值对磷化膜耐蚀性的影响

在磷化液最优配方基础上, 在磷化温度为 30 °C、磷化时间为 45 min、磷化超声功率为 210 W 条件下, 考察磷化液 pH 值对磷化膜耐蚀性的影响, 结果如图 1 所示。

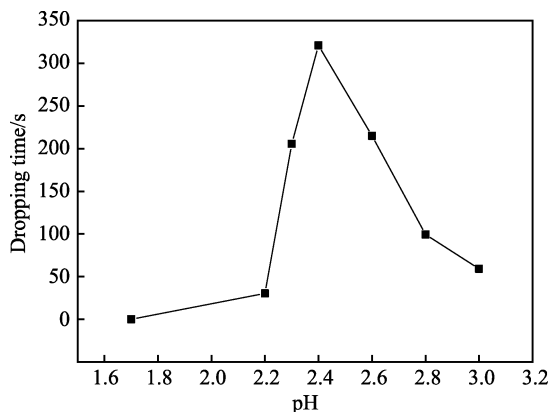


图 1 磷化液 pH 值对磷化膜耐蚀性的影响
Fig.1 Effect of pH value of phosphating solution on corrosion resistance of phosphating film

由图 1 可知, 当 pH 值为 1.7 时, 由于金属表面没有磷化膜生成, 因此点滴液滴到金属表面立即变成土红色, 耐蚀时间为 0; 当 pH 值增大到 2.2 时, 耐蚀时间缓慢增加到 30.3 s; 随着 pH 值逐渐增大到 2.3, 磷化膜耐腐蚀性急剧增强, 继续增大磷化液 pH 值, 耐腐蚀性缓慢增加, 当 pH 值达到 2.4 时, 耐蚀性达到最大值 320 s。进一步增大溶液 pH 值到 2.6, 耐蚀性能逐渐下降; 当 pH 值为 3 时, 耐蚀时间下降到小于 60 s。磷化液 pH 值太低, 溶液酸性太大, 将加快金属基体的溶解速度, 同时析氢速度加快, 从而抑制磷化膜在金属表面沉积, 不易形成磷化膜层^[11]。但当 pH 值过高时, 磷化过程容易形成大量磷酸锌及磷酸铁沉淀, 随着沉淀的增多, 磷化液各组分浓度变得不稳定, 使得磷化膜生成速度减慢, 膜层很薄, 甚至不生成磷化膜, 导致磷化液有效组分因生成沉淀而消耗浪费^[12]。因此, 适宜的磷化 pH 值为 2.3~2.6。

2.2.2 磷化温度对磷化膜耐蚀性的影响

在磷化液最优配方基础上, 在磷化液 pH 值为 2.4、磷化时间 45 min、磷化超声功率为 210W 条件下, 考察磷化温度对磷化膜耐蚀性的影响, 结果如图 2 所示。

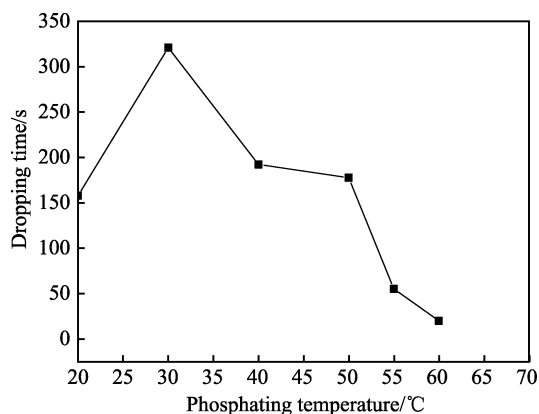


图 2 磷化温度对磷化膜耐蚀性的影响
Fig.2 Effect of phosphating temperature on corrosion resistance of phosphating film

由图 2 可知, 磷化温度在 20~50 °C 时, 生成的磷化膜耐蚀性能良好。磷化温度小于 30 °C 时, 随着温度升高, 耐蚀性逐渐增强, 当磷化温度为 30 °C 时, 耐蚀性最好; 磷化温度在 30~50 °C 时, 随着温度升高, 耐蚀性能逐渐下降。当磷化温度大于 50 °C 时, 随着磷化温度提高, 磷化膜耐腐蚀性显著降低。磷化反应过程为吸热过程, 因此磷化温度是影响磷化成膜的重要因素之一^[13]。在 20~30 °C (常温) 范围内, 随着磷化温度升高, 磷化膜的耐蚀性能增强, 这是由于温度升高加速了磷化反应^[14], 使得生成的磷化膜层颗粒增多, 结晶更牢固, 从而提高耐蚀性能; 但磷化温度过高, 钢铁试片表面反应过快, 生成的晶粒粗大, 晶粒间孔隙增大, 导致磷化膜的均匀性、致密性减弱,

从而降低耐蚀性能。由于常温下的耐蚀时间已远远超过国家标准,从节约能源角度出发,磷化温度在 30 ℃ 左右磷化效果最佳。

2.2.3 磷化时间对磷化膜耐蚀性的影响

在磷化液最优配方基础上,在磷化液 pH 值为 2.4、磷化温度为 30 ℃、磷化超声功率为 210 W 条件下,考察磷化时间对磷化膜耐蚀性的影响,结果如图 3 所示。

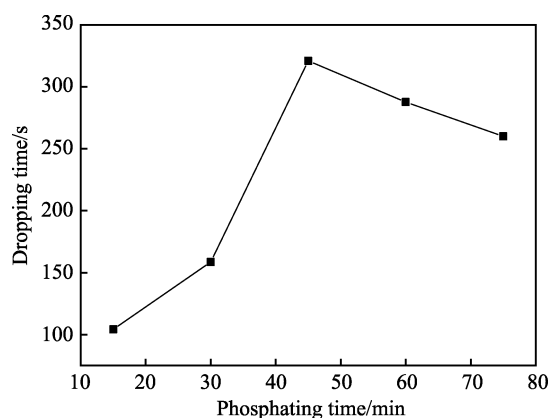


图 3 磷化时间对磷化膜耐蚀性的影响

Fig.3 Effect of phosphating time on corrosion resistance of phosphating film

由图 3 可知,当磷化时间在 15~45 min 时,随着磷化时间的延长,磷化膜耐蚀时间呈线性增加,磷化时间为 45 min 时达到最大;当磷化时间大于 45 min 时,随着磷化时间延长,耐蚀时间缓慢降低,这可能是由于磷化液中的游离酸使磷化膜溶解,从而导致磷化膜耐腐蚀性逐渐降低^[15]。由此可知,磷化时间为 45 min 时,磷化膜耐蚀性达到最佳,因此选择磷化时间为 45 min。

2.2.4 磷化超声功率对磷化膜耐蚀性的影响

在磷化液最优配方基础上,在磷化液 pH 值为 2.4、磷化温度为 30 ℃、磷化时间 45 min 条件下,考察磷化超声功率对磷化膜耐蚀性的影响,结果如图 4 所示。

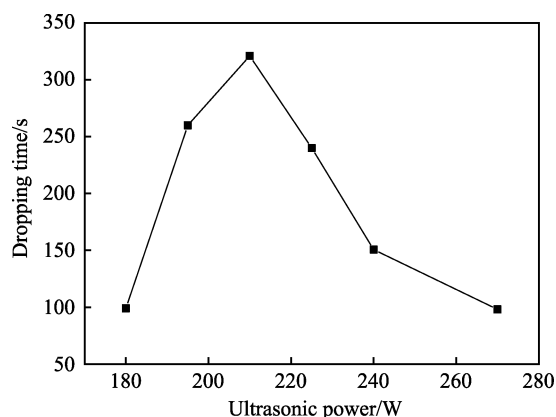


图 4 超声功率对磷化膜耐蚀性的影响

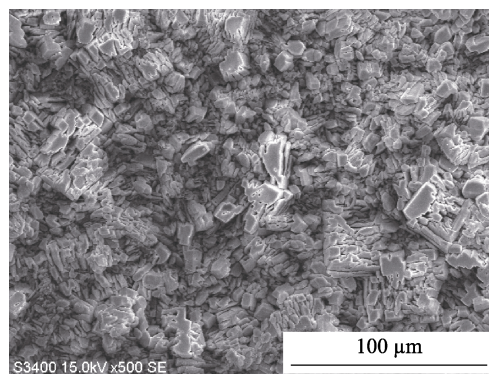
Fig.4 Effect of phosphating ultrasonic power on corrosion resistance of phosphating film

由图 4 可知,超声功率从 180 W 增加到 210 W 时,耐蚀性明显增强;超声功率为 210 W 时,耐蚀性达到最佳;当超声功率大于 210 W 后,随着超声功率的增加,耐蚀性明显下降。磷化过程中,当超声波功率过低时,激发的空化作用则降低,在磷化反应中不能起到很好的促进作用;随着超声波功率的增大,空化作用越来越显著,膜层耐蚀性增强;但过高的超声功率又会在一定的程度上阻碍成膜^[16]。从节约能源的角度出发,选择超声功率为 210 W 作为本实验的最优工艺参数。

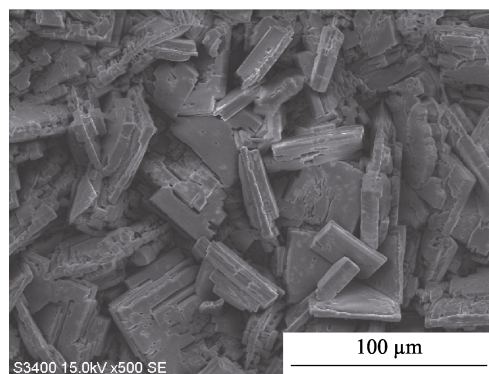
2.3 超声磷化膜与普通磷化膜性能表征分析

2.3.1 微观形貌分析

采用正交实验得到最优磷化液配方,在最优磷化工艺条件下,对碳钢进行常温超声磷化和常温静止磷化,对两种情况下制备的磷化膜采用扫描电镜进行微观形貌分析,结果如图 5a 和图 5b 所示。从图中可看出,在放大倍数相同的情况下进行对比,超声磷化膜层晶体颗粒呈方柱状,颗粒长径比接近 1,颗粒分布均匀致密,膜层表面覆盖完整,这种致密性排列有助于提高磷化膜的耐蚀性能。普通磷化膜层晶体颗粒都呈长柱状,晶体颗粒长径比接近 4,膜层表面颗粒分布不均匀、不致密,晶粒间存在较多孔隙,晶体上存在微裂纹。



a 超声磷化膜



b 普通磷化膜

图 5 磷化膜的表面形貌

Fig.5 Surface morphology of phosphating film: a) ultrasonic phosphating film; b) ordinary phosphating film

2.3.2 物相组成分析

在最优磷化工艺条件下对碳钢进行常温超声磷化和常温静止磷化,对两种情况下制备的磷化膜,采用X射线衍射仪进行物相组成分析,结果如图6a和图6b所示。

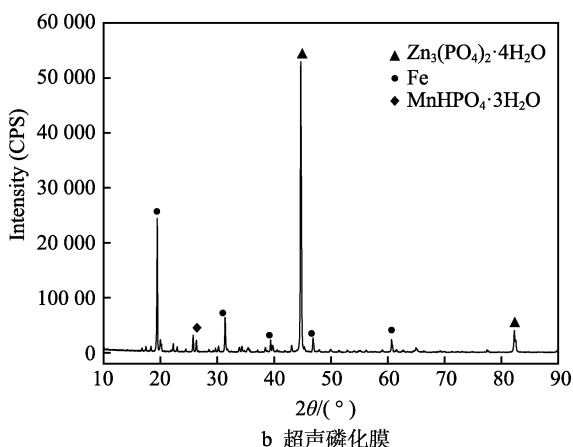
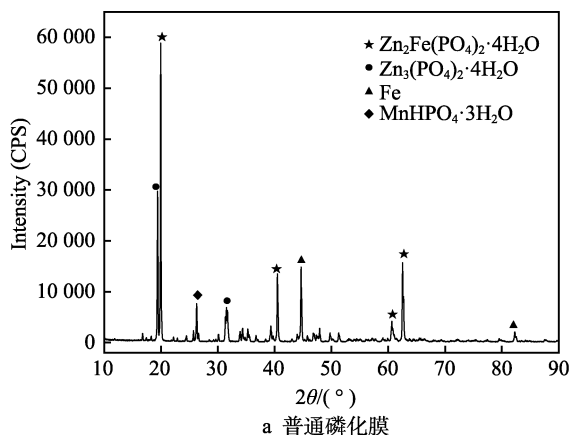


图6 磷化膜的XRD图谱

Fig.6 XRD diagram of phosphating film: a) ultrasonic phosphating film; b) ordinary phosphating film

由图6可知,两种磷化方式中,常温普通磷化制备的磷化膜的物相组成主要是 $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MnHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,常温超声磷化制备的磷化膜物相组成主要为 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MnHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。由于常温普通磷化膜层粗糙不致密,有少许露出基底,因此XRD图谱中出现了Fe基体衍射峰。常温超声磷化膜层比普通磷化膜层更薄更细腻致密,在检测过程中X射线击穿磷化膜层,因此图谱中也出现Fe衍射峰。常温超声磷化得到的磷化膜XRD图谱中未出现 $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 特征峰,主要原因是超声波的空化作用,使超声磷化膜层表面不再沉积较疏松的磷酸铁锌沉淀,而使得膜层组分磷酸锌晶化程度更高,生长更趋于有序,从而形成更致密的磷酸锌结晶水合物组分的磷化膜层,使得磷化膜耐蚀性得到进一步提高。

3 结论

1) 超声作用下正交实验得到的最优磷化液配方为:氧化锌 15 g/L,磷酸 90 g/L,硫酸羟胺(HAS) 10 g/L,硝酸锰 4 g/L。各因素对磷化影响主次顺序为:磷酸>硝酸锰>氧化锌>HAS。超声作用下得到的钢铁磷化最佳工艺条件为:磷化液pH值 2.3~2.6,磷化温度为常温 30℃,磷化时间 45 min,磷化超声功率 210 W。在最优磷化配方及工艺条件下得到的磷化膜外观为灰黑色,膜层结构均匀致密且无金属基体露出,硫酸铜平均点滴时间为 320 s。

2) 超声磷化膜和普通磷化膜晶体颗粒都呈长方体状,超声磷化膜晶体分布更均匀、致密,孔隙率明显降低,耐蚀性大大提高。超声磷化膜的物相组成主要是 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MnHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,普通磷化膜物相组成中多了组分 $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。

参考文献:

- [1] 周岚,李松.我国钢结构建筑的发展前景[J].天津市经理学院学报,2013,48(4): 43-44.
ZHOU Lan, LI Song. Development prospect of steel structure architecture in China[J]. Journal of Tianjin Manager College, 2013, 48(4): 43-44.
- [2] 李新立,李安忠,万军.金属磷化技术的回顾与展望[J].材料保护,2000,33(1): 71-75.
LI Xin-li, LI An-zhong, WAN Jun. Review and prospect of metal phosphating technology[J]. Journal of materials protection, 2000, 33(1): 71-75.
- [3] LI Feng, WANG Gui-ping. A black phosphate conversion coating on steel surface using antimony(III)-tartrate as an additive[J]. Journal of materials engineering and performance, 2016, 25(5): 1864-1869.
- [4] TRUC T A, PEBERE N, HANG T T X, et al. Study of the synergistic effect observed for the corrosion protection of a carbon steel by an association of phosphates[J]. Corrosion science, 2002, 44(9): 2055-2071.
- [5] 吴鹏.超声波对磷化成膜的促进使用[J].表面技术,1993,22(2): 83-85.
WU Peng. Promotion of phosphating film formation by ultrasound[J]. Surface technology, 1993, 22(2): 83-85.
- [6] 韩恩山,王焕志,张新光,等.常温钢铁磷化处理的研究[J].腐蚀科学与防护技术,2006,18(5): 341-344.
HAN En-shan, WANG Huan-zhi, ZHANG Xin-guang, et al. Phosphating process for steel at ambient temperature[J]. Corrosion science and protection technology, 2006, 18(5): 341-344.
- [7] 朱立群,王喜眉,王建华.超声波作用下常温磷化工艺的研究[J].航空学报,2007,28(S): 168-172.
ZHU Li-qun, WANG Xi-mei, WANG Jian-hua. Study of phosphating at room temperature with ultrasonic[J]. Acta aeronautica et astronautica sinica, 2007, 28(S): 168-172.

(下转第261页)

- 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.
- [13] 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.
- [14] 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.
- 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.
- [15] MIZOGUCHI T, ISHII Y, OKADA T, et al. Magnetic property based characterization of rust on weathering steels[J]. *Corrosion science*, 2005, 47(10): 2477-2491.
- [16] KAMIMURA T, STRATMANN M. The influence of chromium on the atmospheric corrosion of steel[J]. *Corrosion science*, 2001, 43(3): 429-447.
- [17] CHOI Y S, SHIM J J, KIM J G. Effects of Cr, Cu, Ni and Ca on the corrosion behavior of low carbon steel in synthetic tap water[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2005, 391(1): 162-169.
- [18] MISAWA T, KYUNO T, SUETAKA W, et al. The mechanism of atmospheric rusting and the effect of Cu and P on the rust formation of low alloy steel[J]. *Corrosion science*, 1971, 11(1): 35-48.
- [19] 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, et al. Influence of Cu and Cr on the corrosion resistance of weathering steel in oceanic atmosphere[J]. *Material protection*, 2009, 42(1): 21-23.
- [20] 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.
- [21] TAHARA A, SHINOHARA T. Influence of the alloy element on corrosion morphology of the low alloy steels exposed to the atmospheric environments[J]. *Corrosion science*, 2005, 47(10): 2589-2598.

(上接第 238 页)

- [8] 常青, 王健, 付敏, 等. 常温超声波磷化工艺研究[J]. 表面技术, 2002, 31(5): 29-31.
- CHANG Qing, WANG Jian, FU Min, et al. Study on phosphating technology by use of ultrasonic wave at room temperature [J]. *Surface technology*, 2002, 31(5): 29-31.
- [9] ZIMMERMANN D, MUNOZ A G, SCHULTZE J W. Microscopic local elements in the phosphating process[J]. *Electrochimica acta*, 2003, 48(22): 3267-3277.
- [10] CUI X J, LIU C H, YANG R S. Phosphate film free of chromate, fluoride and nitrite on AZ31 magnesium alloy and its corrosion resistance[J]. *Science China press*, 2012, 22(3): 2713-2718.
- [11] 常青, 林兵. 超声波磷化膜的性能及表面形貌研究[J]. 表面技术, 2005, 34(3): 36-37.
- CHANG Qing, LIN Bing. Study on the property and the surface shape of the ultrasonic wave phosphating film[J]. *Surface technology*, 2005, 34(3): 36-37.
- [12] 崔学军, 周吉学, 林修洲, 等. 镁合金 AZ31 锰系磷化膜的生长过程及形成机理[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(1): 15-21.
- CUI Xue-jun, ZHOU Ji-xue, LIN Xiu-zhou, et al. Growing process and formation mechanism of manganese phosphate conversion film of magnesium alloy AZ31[J]. *The Chinese journal of nonferrous metals*, 2012, 22(1): 15-21.
- [13] 周亚民, 许县华, 詹进国, 等. MB6 镁合金表面磷化工艺优化及耐腐蚀性能研究[J]. 东莞理工学院学报, 2011, 18(1): 88-92.
- ZHOU Ya-min, XU Xian-hua, ZHAN Jin-guo, et al. Study on phosphate process optimization and corrosion resistance of MB6 magnesium alloys[J]. *Journal of Dong Guan University of Technology*, 2011, 18(1): 88-92.
- [14] 曾志标, 陈同云, 林宇霖, 等. 钢铁冷塑加工的常温磷化工艺[J]. 电镀与环保, 2015, 35(5): 39-42.
- ZENG Zhi-biao, CHEN Tong-yun, LIN Yu-lin, et al. Normal temperature phosphating process for steel cold-forming processing[J]. *Electroplating & pollution control*, 2015, 35(5): 39-42.
- [15] 祁昌洋. 316L 不锈钢表面超声磷化工艺及性能研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2016.
- QI Chang-yang. Study on process and performance of ultrasonic phosphate on 316L stainless steel[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2016.
- [16] 马冬威, 史秋月, 袁国民, 等. 工艺参数对 38Mn VS 钢锰系磷化膜表面形貌和耐蚀性的影响[J]. 表面技术, 2017, 46(8): 221-225.
- MA Dong-wei, SHI Qiu-yue, YUAN Guo-min, et al. Effects of process parameters on morphology and corrosion resistance of manganese phosphating film on 38Mn VS steel[J]. *Surface technology*, 2017, 46(8): 221-225.