

耐候钢表面锈层稳定化处理技术研究

高立军, 杨建伟, 张旭, 曹建平, 姜杉, 王胜荣

(首钢技术研究院, 北京 100043)

摘要: **目的** 解决耐候钢裸露使用初期锈液流失导致污染环境的问题。**方法** 制备了耐候钢表面锈层稳定化处理溶液。通过周期浸润循环腐蚀试验、锈层微观分析和电化学测试等方法, 研究了在模拟工业大气环境下, 表面处理溶液对耐候钢锈层结构及耐腐蚀性能的影响。**结果** 表面处理后, 耐候钢的开路电位由处理前的 -0.395 V 降低到 -0.475 V , 表面快速生成一层连续致密的氧化层。加速腐蚀 16 d 后, 耐候钢的腐蚀速率由未处理时的 $0.209\text{ mg}/(\text{cm}^2\cdot\text{d})$ 降低到表面处理后的 $0.106\text{ mg}/(\text{cm}^2\cdot\text{d})$, 降低了约 49%; 锈层的自腐蚀电位由未处理的 -0.216 V 提高到处理后的 -0.073 V , 提高了约 66%, 自腐蚀电流密度由未处理时的 $7.41\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 降低到 $1.58\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 降低了约 79%。随着腐蚀时间从 1 d 延长至 16 d, 处理后的耐候钢锈层中 $\alpha\text{-FeOOH}$ 的质量分数由 2.96% 增加到 4.46%, 增加了 51%, $\gamma\text{-FeOOH}$ 的质量分数由 2.06% 降低到 1.65%。表面处理后的耐候钢锈层中, Cu 和 Cr 元素在锈层与基体结合处和锈层内部发生富集。**结论** 处理溶液降低了耐候钢表面的开路电位, 可使耐候钢快速生成致密且连续的锈层, 锈层中 Cu、Cr 元素富集促进了 $\gamma\text{-FeOOH}$ 向 $\alpha\text{-FeOOH}$ 的转化, 提高了锈层电化学保护性能, 降低了后期腐蚀速率, 缩短了稳定化进程。

关键词: 耐候钢; 锈层稳定化; 表面处理; 大气腐蚀

中图分类号: TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)03-0255-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.03.032

Rust Stabilization Treatment of Weathering Steel Surface

GAO Li-jun, YANG Jian-wei, ZHANG Xu, CAO Jian-ping, JIANG Shan, WANG Sheng-rong

(Shougang Research Institute of Technology, Beijing 100043, China)

ABSTRACT: The work aims to solve the problem of environmental pollution caused by erosion of rust liquid at the initial stage of bare use of weathering steel. A new rust stabilization treatment solution for weathering steel surface was prepared. The effect of surface treatment solution on the rust structure and anticorrosion of weathering steel in the stimulated industrial atmosphere was investigated through periodic immersed corrosion test, rust microscopic analysis and electrochemical measurement. The open circuit potential of weathering steel was reduced from -0.395 V to -0.475 V after surface treatment. There was a continuous oxide layer formed on the surface of steel. After 16 days of corrosion, compared to bare steel, the corrosion rate of weathering steel after surface treatment was reduced from $0.209\text{ mg}/(\text{cm}^2\cdot\text{d})$ to $0.106\text{ mg}/(\text{cm}^2\cdot\text{d})$. The corrosion rate was reduced by 49%. The potential of rust layer was increased from -0.216 V to -0.073 V after surface treatment and increased by 66%. The current density was reduced from $7.41\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ to $1.58\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ and reduced by 79%. The content of $\alpha\text{-FeOOH}$ in rust layer after treatment was increased from 2.96% to 4.46% and increased by 51%. On the contrary, the content of $\gamma\text{-FeOOH}$ was

收稿日期: 2019-03-27; 修订日期: 2019-05-30

Received: 2019-03-27; Revised: 2019-05-30

作者简介: 高立军 (1986—), 男, 硕士, 工程师, 主要研究方向为金属材料的腐蚀与防护。邮箱: gaolijun@shougang.com.cn

Biography: GAO Li-jun (1986—), Male, Master, Engineer, Research focus: corrosion and protection. E-mail: gaolijun@shougang.com.cn

引文格式: 高立军, 杨建伟, 张旭, 等. 耐候钢表面锈层稳定化处理技术研究[J]. 表面技术, 2020, 49(3): 255-261.

GAO Li-jun, YANG Jian-wei, ZHANG Xu, et al. Rust stabilization treatment of weathering steel surface[J]. Surface technology, 2020, 49(3): 255-261.

reduced from 2.06% to 1.65%. After surface treatment, Cu and Cr elements were aggregated at the juncture between the rust layer and the substrate and in the rust layer. Thus, the treatment solution reduces the OCP and rapidly forms a continuous rust layer on the surface of weathering steel. Enrichment of Cu and Cr elements in the rust promotes the conversion of γ -FeOOH to α -FeOOH and increases the electrochemical protection property of rust layer, which improves the electrochemical protection of rust layer, reduces the corrosion rate and shortens the stabilization process.

KEY WORDS: weathering steel; rust layer stabilization; surface treatment; atmospheric corrosion

耐候钢添加了 Ni、Cr、Cu 等合金元素,与碳钢相比,耐大气腐蚀性能大幅提高。在自然环境中,耐候钢可以利用自身生成的保护性稳定锈层,来阻止腐蚀的进一步发生,从而实现裸露使用,省略了传统的油漆涂装工序,且后期免维护,显著降低了钢结构的使用成本^[1]。耐候钢的免涂装应用已经成为国内外钢结构建筑领域的新趋势。然而,耐候钢在大气环境下完全生成稳定锈层需要相当长的时间(一般在 3 a 以上)^[2-6],这导致耐候钢在裸露使用初期容易出现锈液流挂、飞散污染环境的现象,严重影响耐候钢外观颜色的一致性。这已经成为限制耐候钢免涂装推广应用的一个瓶颈问题。

近年来,国内外科研人员针对耐候钢免涂装应用遇到的问题做了大量科学研究,发现解决这一问题的关键在于如何缩短耐候钢锈层稳定化进程。日本通过多年研究,已经相继开发出耐候性涂膜技术、氧化物涂膜处理、带锈涂层氮化处理和新型表面处理剂等多种耐候钢表面锈层稳定化处理技术^[7-10],并实现了工程化应用。国内目前还没有开发出成熟的能够工程化应用的耐候钢表面锈层稳定化处理技术,耐候钢结构的表面处理仍然以涂装或者镀锌为主^[11]。关于耐候钢表面锈层稳定化处理技术,刘丽宏等人^[12]研究了耐候钢表面锈层稳定化新型涂层,提出了 Zn-Ca 系磷化+丙烯酸树脂-SiO₂ 复合膜体系及处理工艺,并探讨了其耐腐蚀机理;王建军等人^[13]在实验室通过涂层改性处理,来加速耐候钢表面生成稳定锈层,并且评价了改性后涂层处理的耐候钢在海洋性大气环境下暴晒 2 a 的腐蚀性能。

当前国内外报道的耐候钢表面锈层稳定化处理技术大多是以有机树脂为主体,然而有机树脂挥发易污染环境,不利于大型钢结构工程推广应用。此外,国内外对钢结构建筑环保的要求日益提高,耐候钢的表面处理技术也应向着环境友好型发展。因此,本文提出了一种以水为溶剂、可溶性盐为溶质的环保型耐候钢表面锈层稳定化处理技术,并考察了表面处理溶液对耐候钢锈层稳定化进程的作用机理。

1 实验方法

实验采用的耐候钢化学成分如表 1 所示。实验前将耐候钢加工成尺寸为 40 mm×60 mm×4 mm 的方形试样,所有试样用砂纸打磨至光亮,经酒精擦干、丙

表 1 耐候钢化学成分
Tab.1 Chemical composition of weathering steel

wt%							
C	Si	Mn	P	S	Cr	Cu	Ni
≤0.05	0.1~0.2	1.1~1.5	≤0.01	≤0.01	0.2~0.5	0.2~0.5	0.2~0.5

酮除油、水洗、冷风吹干后,放置在干燥箱内备用。

开发的环保型耐候钢表面锈层稳定化处理溶液组分(质量分数)为:0.1%~0.5%CuSO₄、0.1%~0.5%FeSO₄、0.01%~0.05%NaHSO₃、0.01%~0.05%NaCl 和 0.01%~0.1%Na₂HPO₄,余量为水。所有组分混合均匀后,用 HCl 调整溶液 pH 值至 3.0,将处理溶液均匀地喷淋在耐候钢表面使其充分反应,自然干燥后喷淋 2~3 遍水,耐候钢表面可生成一层均匀的锈层,该锈层能够保证耐候钢裸露使用初期外观颜色变化均匀一致,且不发生锈液飞散污染周围环境。

为了明确该处理溶液对耐候钢锈层生长规律和耐大气腐蚀性能的影响,采用周期浸润加速腐蚀实验箱对表面处理和未处理的耐候钢试样进行加速腐蚀实验。实验按照 TB/T 2375—53 进行,实验介质为 0.01 mol/L NaHSO₃ 溶液,温度控制在(45±2)℃,湿度控制在(70±5)%内,一个循环周期为 60 min,其中浸润 12 min,干燥 48 min。整个实验的持续时间为 16 d,实验期间分别在 1、2、4、8、16 d 取样,对表面处理和未处理的耐候钢试样进行称量。每个周期取 3 个试样称量,计算平均值得到腐蚀速率。取 1 个试样进行锈层微观结构和电化学分析。

微观结构和合金元素的分布观察采用 JSM-7001F 型环境扫描电镜。物相分析采用 Bruker D8 advance 型 X 射线衍射仪。电化学性能测试采用 PARSTAT2273 型电化学工作站,使用三电极体系,其中测试溶液选取 0.01 mol/L NaHSO₃,Pt 片为辅助电极,Ag/AgCl 电极为参比电极,试样为工作电极,极化曲线扫描速率为 0.5 mV/s,室温下进行。

2 实验结果及分析

2.1 腐蚀速率

图 1 为表面处理和未处理耐候钢试样加速腐蚀后的腐蚀速率。可以看到,腐蚀时间从 1 d 增至 16 d 后,表面处理和未处理耐候钢试样的腐蚀速率逐渐降低,其中表面处理耐候钢试样的腐蚀速率由 0.712 mg/(cm²·d)降低到 0.106 mg/(cm²·d),未处理试样

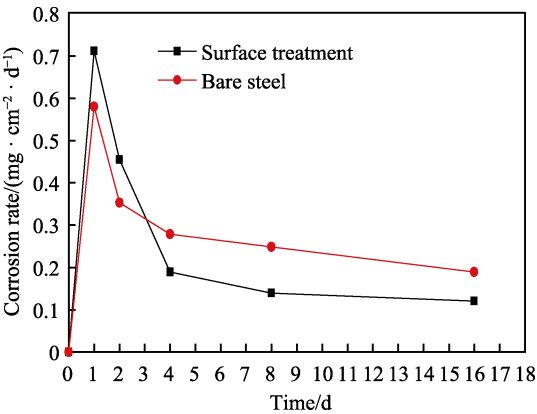


图 1 表面处理和未处理耐候钢的腐蚀速率
Fig.1 Corrosion rate of surface treated and untreated weathering steel

的腐蚀速率由 0.58 mg/(cm²·d)降低到 0.209 mg/(cm²·d)。表面处理试样在第 1 d 和第 2 d 的腐蚀速率高于未处理试样，但在第 4 d 时，处理后试样的腐蚀速率低于未处理试样。这说明表面处理加速了耐候钢初期的腐蚀速度，而在后期的腐蚀过程中又能够降低其腐蚀速度。

2.2 微观形貌

图 2 为表面处理后的耐候钢加速腐蚀 1、4、8、16 d 锈层的表面微观形貌，图 3 为未处理耐候钢锈层的表面形貌。可以看到，处理后和未处理耐候钢锈层的表面形貌随腐蚀时间变化存在差异。腐蚀 16 d 后，处理后耐候钢的锈层表面呈针尖状，而未处理耐候钢的锈层表面呈团簇状。

图 4 和图 5 为表面处理和未处理耐候钢加速腐蚀

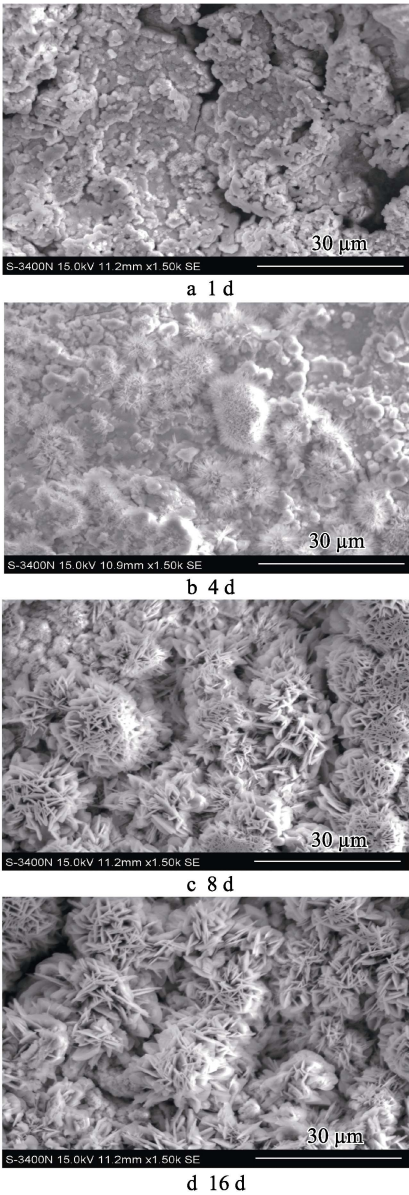


图2 表面处理耐候钢腐蚀不同时间后锈层的微观形貌
Fig.2 Micrograph of weathering steel rust layer after treatment at different time

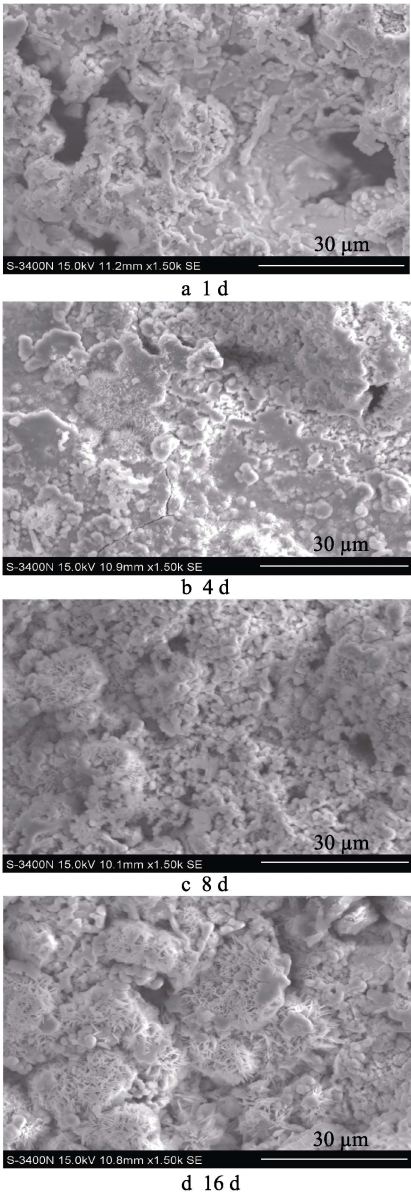


图3 未处理耐候钢腐蚀不同时间锈层后表面微观形貌
Fig.3 Micrograph of weathering steel rust layer at different time

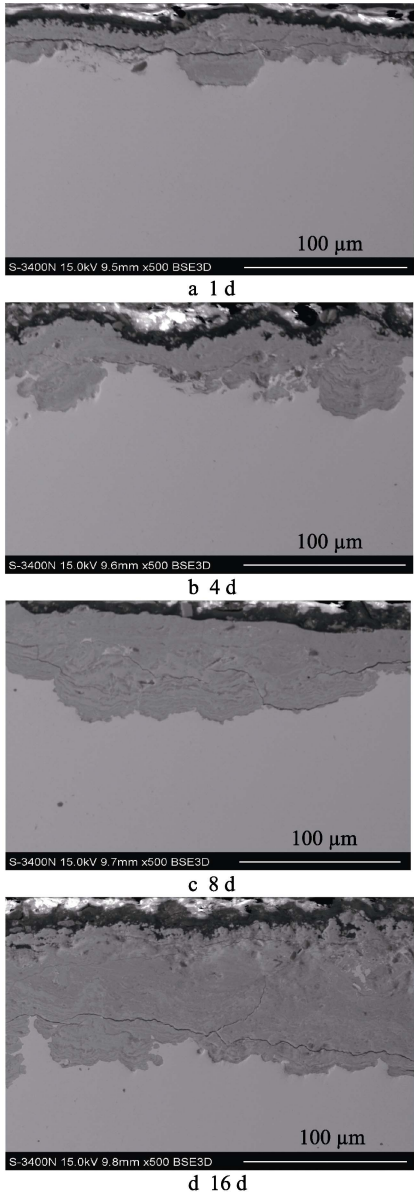


图4 表面处理耐候钢腐蚀不同时间后锈层的截面微观形貌
Fig.4 Sectional micrograph of weathering steel rust layer after treatment at different time

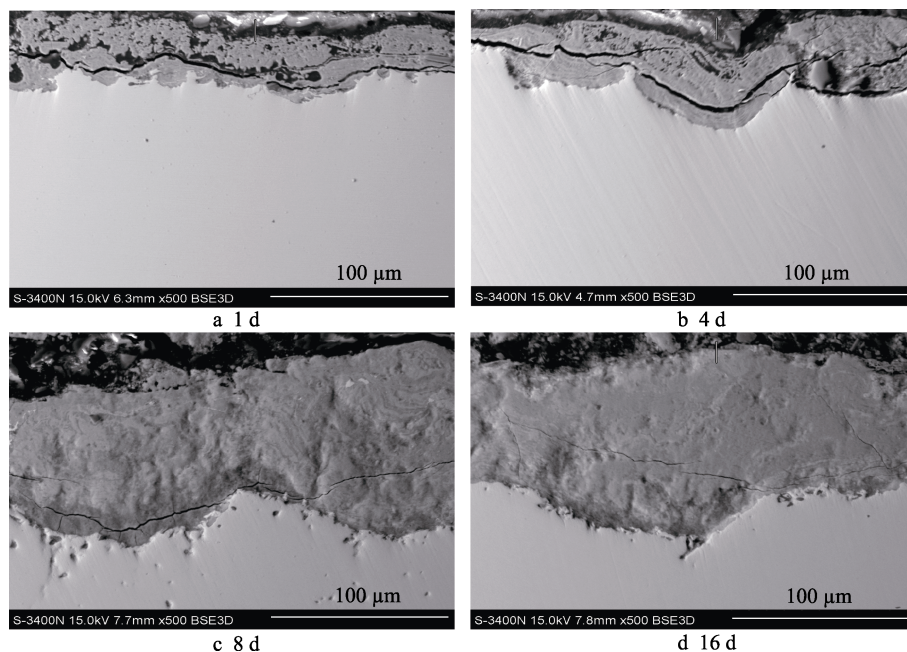


图5 未处理耐候钢腐蚀不同时间后锈层截面微观形貌
Fig.5 Sectional micrograph of weathering steel rust layer at different time

1、4、8、16 d 锈层的截面微观形貌。可以看到,随着腐蚀时间的增加,表面处理耐候钢的锈层连续且致密,厚度逐渐增加,而未处理耐候钢的锈层在腐蚀初期,横截面存在大量微裂纹和孔洞。

2.3 电化学腐蚀性能

图6为表面处理和未处理耐候钢加速腐蚀1、16 d后锈层的极化曲线,表2为Tafel极化曲线拟合得到的自腐蚀电位和自腐蚀电流密度。腐蚀1 d后,与未处理耐候钢锈层相比,表面处理耐候钢锈层的自腐蚀电位低,自腐蚀电流密度大,腐蚀速度快,这与图1中的结果一致。腐蚀16 d后,这一现象出现逆转,表面处理耐候钢锈层的自腐蚀电位高,自腐蚀电流密度小,腐蚀速度变慢。这说明表面处理的耐候钢加速腐蚀过程中,锈层的极化曲线随腐蚀时间逐渐左移,

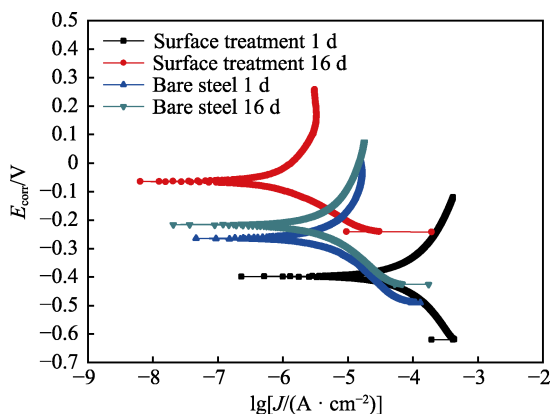


图6 耐候钢腐蚀不同时间锈层的极化曲线
Fig.6 Polarization curves of weathering steel rust layer at different time

表2 电化学拟合结果
Tab.2 Electrochemical fitting results

Sample	E_{corr}/V	$J_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$
Surface treatment 1 d	-0.406	63.09
Surface treatment 16 d	-0.073	1.58
Bare steel 1 d	-0.285	11.2
Bare steel 16 d	-0.216	7.41

自腐蚀电位升高,自腐蚀电流密度减小,耐候钢锈层的耐腐蚀性能逐渐变好,对钢基体的保护性能越来越强。未处理耐候钢锈层的极化曲线也会随时间发生左移,但变化程度没有处理后的耐候钢大。

2.4 分析和讨论

耐候钢在自然条件下发生大气腐蚀时,Fe基体首先被腐蚀生成 Fe^{2+} ,随后氧化生成FeO和 $\text{Fe}(\text{OH})_2$,继续腐蚀生成 Fe^{3+} 、 $\gamma\text{-FeOOH}$ 、 Fe_3O_4 ,最终生成稳定的腐蚀产物 $\alpha\text{-FeOOH}$ 。由此可见,耐候钢表面处理技术的关键就是加速稳定化锈层的形成,促进锈层中 $\alpha\text{-FeOOH}$ 的生成。

图7为表面处理前后耐候钢的开路电位曲线。可以看到,未处理耐候钢的开路电位稳定后为-0.395 V,表面处理的耐候钢开路电位降低到-0.475 V。可见表面处理能够降低耐候钢的开路电位。这是由于处理溶液中添加的 Cu^{2+} 与Fe基体发生了化学置换反应,置换出来的 Fe^{2+} 被溶液中的阴离子和空气中的 O_2 快速氧化生成氧化层,增加了耐候钢表面的腐蚀倾向性。表面处理生成的氧化层与钢基体结合紧密,可以防止耐候钢裸露使用初期发生锈液流挂的现象。此外,相关

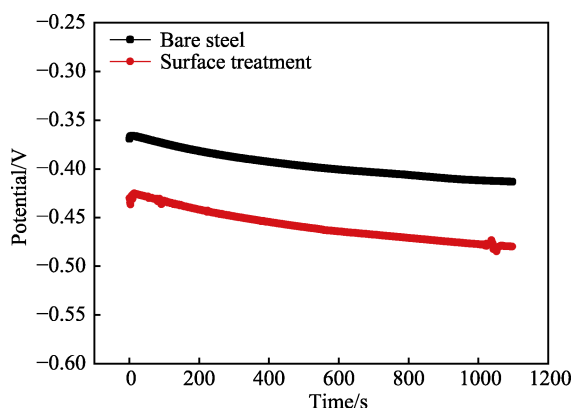
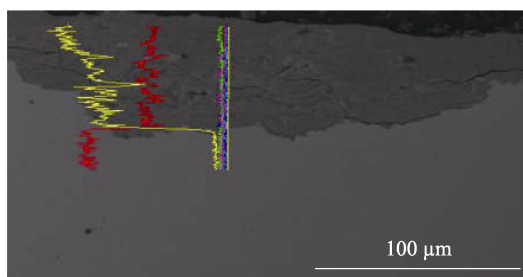


图 7 表面处理前后耐候钢的开路电位
Fig.7 OCP of weathering steel before and after surface treatment

研究表明^[14], 处理溶液中添加的 SO_4^{2-} 不仅能够加速耐候钢的初期腐蚀, 还可以促进锈层中 $\alpha\text{-FeOOH}$ 的生成。

耐候钢表面处理溶液的另一个作用机理是加速 Cu 和 Cr 合金元素在锈层与基体结合处和锈层中的富集。图 8 为利用扫描电镜对表面处理的耐候钢加速腐蚀 16 d 的锈层截面线扫描结果, 可以看到, Cu 和 Cr 元素在锈层与基体结合处和锈层内部均存在富集峰。有研究表明^[15-21], Cu 在锈层中富集可以细化锈层晶粒, 提高锈层电化学保护性, Cr 在锈层中可以置换 $\alpha\text{-FeOOH}$ 中的 Fe, 生成 $\alpha\text{-(Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{OOH}$, 提高锈层的致密性。关于锈层中 Cu 和 Cr 的来源, 可认为 Cu 一部分来自外部处理溶液添加, 一部分来自钢基体溶解溢出; 而 Cr 则全部来自钢基体内部。



a 锈层截面线扫描

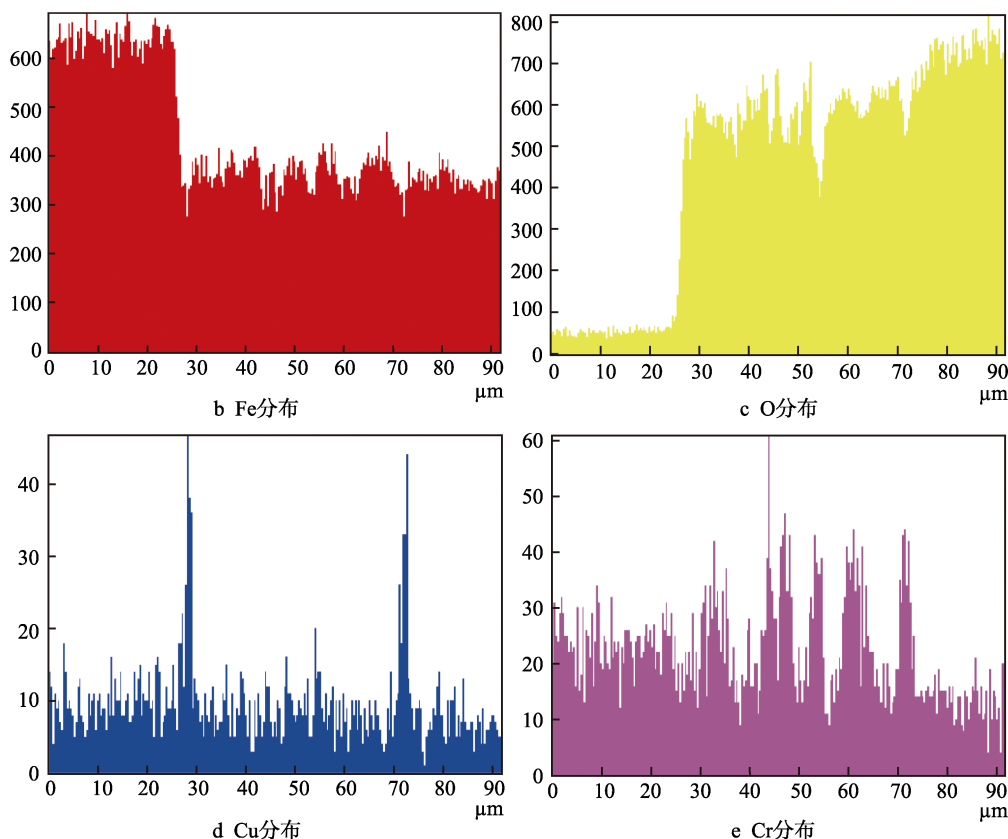


图 8 表面处理耐候钢锈层中合金元素分布

Fig.8 Distribution of alloying elements in weathering steel rust layer after surface treatment
a) line scan of rust layer; b) distribution of Fe element; c) distribution of O element;
d) distribution of Cu element; e) distribution of Cr element

图 9 为表面处理的耐候钢在腐蚀不同时间后锈层的 XRD 图谱, 表 3 为计算得到的锈层中各组分含量。可以看到, 各腐蚀阶段, 耐候钢锈层的主要成分为 α -FeOOH、 γ -FeOOH 和 Fe_3O_4 , 随腐蚀时间从 1 d 增至 16 d, 表面处理的耐候钢锈层中 α -FeOOH 的质量分数由 2.96% 增加到 4.46%, 而 γ -FeOOH 的质量分数由 2.06% 降低到 1.65%。这说明耐候钢表面锈层稳定化处理促进了耐候钢锈层中 γ -FeOOH 向 α -FeOOH 的转化。

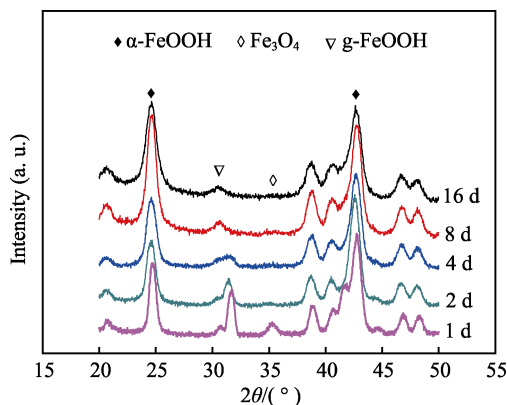


图 9 表面处理的耐候钢腐蚀不同时间后的锈层成分
Fig.9 Composition of weathering steel rust layer at different time after surface treatment

表 3 表面处理的耐候钢锈层成分

Tab.3 Composition of rust layer after surface treatment

Corrosion time	Composition/%			
	α -FeOOH	γ -FeOOH	Fe_3O_4	Fe
1 d	2.96	2.06	3.58	91.4
2 d	2.74	2.19	3.67	91.4
4 d	3.87	1.86	4.76	89.51
8 d	4.02	1.79	5.55	88.64
16 d	4.46	1.65	5.62	88.27

由此可见, 耐候钢表面锈层稳定化处理技术一方面通过置换反应, 使钢表面快速生成连续致密的氧化层, 防止腐蚀初期发生锈液流挂现象; 另一方面, 在腐蚀过程中, Cu 和 Cr 元素在锈层与基体结合处和锈层内部发生富集, 从而细化锈层晶粒, 提高锈层的电化学保护性能, 促进了 γ -FeOOH 向 α -FeOOH 的转变, 加速了锈层的稳定化进程。

3 结论

1) 表面处理技术能够使耐候钢表面快速生成连续致密的氧化层, 有效地防止了锈液流挂, 腐蚀后期表现出比未处理耐候钢更优良的耐大气腐蚀性能。

2) 表面处理的耐候钢锈层中 Cu 和 Cr 元素发生富集, 提高了锈层的电化学保护性能, 促进了 γ -FeOOH 向 α -FeOOH 的转变, 使锈层快速稳定化。

参考文献:

- [1] YADAV A P, NISHIKATAI A, TSURU T. Electrochemical impedance study on galvanized steel corrosion under cyclic wet-dry conditions-influence of time of wetness[J]. Corrosion science, 2004, 46(2): 169-181.
- [2] KIHIEA S, IRO H, MURATA T. Quantitative classification of patina conditions for weathering steel using a recently developed instrument[J]. Corrosion science, 1990, 31: 383-387.
- [3] 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.
- [4] MISAWA T, ASAMI K, HASHIMOTO K, et al. The mechanism of atmospheric rusting and the protective amorphous rust on low alloy[J]. Corrosion science, 1974, 14: 279.
- [5] TAKAYUKI K, SABURO N. Mossbauer spectroscopic study of rust formed on a weathering steel exposed for 15 years in an industrial environment[J]. Materials transactions, 2000, 41(9): 1208-1215.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] 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: 283-299.
- [9] 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.
- [10] ISHIKAWA T, YOSHIDA T, KANDORI K, et al. Assessment of protective function of steel rust layers by N_2 adsorption[J]. Corrosion Science, 2007, 49(3): 1468-1477.
- [11] 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): 240-248.
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): 240-248.
- [12] 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.
- [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.