

镀锌钢板磷化膜 P 比与结晶覆盖率的测定方法研究

岳迪凡^{1,2}, 栗克建^{1,2}, 孙岱³, 曹鹏军², 马鸣图³, 尹在宏^{2,4}

(1. 汽车噪声振动和安全技术国家重点实验室, 重庆 401122;

2. 重庆科技学院冶金与材料工程学院, 重庆 401331;

3. 中国汽车工程研究院股份有限公司, 重庆 401122;

4. 韩国国立昌原大学纳米新材料工学部, 昌原 51140)

[摘要] 为正确评价镀锌钢板表面的磷化效果, 针对最典型的 2 种磷化膜评价方法: P 比法和结晶覆盖率测定法进行试验对比分析。分别使用不同的方法测定了磷化膜的 P 比和结晶覆盖率, 结果表明: 当不能确定磷化膜 XRD 数据的精确性时, 使用测定 P 相和 H 相的衍射峰面积的方法测定 P 比更准确。当磷化膜 XRD 数据的精确性高时, 直接测试 P 相和 H 相的衍射线强度计算出来的 P 比更精确。当 SEM 形貌的晶粒形状较多、分布较为复杂时, 依据 Q/JL J130012-2018 可以较准确地测定磷化膜结晶覆盖率; 当晶粒分布较为均匀时, 可使用 Photoshop 软件分析法测定磷化膜结晶覆盖率, 该方法还可以直观地观察晶粒间空隙的分布情况。

[关键词] 磷化膜; P 比; 结晶覆盖率

[中图分类号] TG174.445 **[文献标识码]** A **doi:** 10.16577/j.issn.1001-1560.2022.0105

[文章编号] 1001-1560(2022)04-0123-06

Study on Determination Method of P Ratio and Crystal Coverage Rate of Phosphating Film on Galvanized Steel Plate

YUE Di-fan^{1,2}, LI Ke-jian^{1,2}, SUN Dai³, CAO Peng-jun², MA Ming-tu³, YOON Jae-hong^{2,4}

(1. State Key Laboratory of Vehicle NVH and Safety Technology, Chongqing 401122, China;

2 School of Metallurgy and Materials Engineering, Chongqing University of Science & Technology, Chongqing 401331, China;

3. China Automotive Engineering Research Institute Co., Ltd., Chongqing 401122, China;

4. School of Nano and Advanced Materials Engineering, Changwon National University, Changwon 51140, South Korea)

Abstract: In order to correctly evaluate the phosphating effect on the surface of galvanized steel plate, the two most typical phosphating film evaluation methods, namely P ratio and crystal coverage rate determination method were compared and analyzed. Different methods were used to determine P ratio and crystal coverage rate of phosphating film, respectively. Results showed that when the accuracy of XRD data of phosphating film could not be determined, the method of measuring the diffraction peak area of P phase and H phase was more accurate than that of determining the P ratio. When the XRD data of phosphating film was accurate, the P ratio calculated by directly measuring the diffraction intensity of P phase and H phase was more accurate. When there were many grain shapes and complex grain distribution in SEM morphology, the crystal coverage rate of phosphating film could be measured more accurately according to Q/JL J130012-2018. When the grain distribution was relatively uniform, the crystal coverage rate of the phosphating film could be measured by Photoshop software analysis method, which was more intuitive to observe the distribution of grain interstice.

Key words: phosphating film; P ratio; crystal coverage rate

[收稿日期] 2021-10-23

[基金项目] 汽车噪声振动和安全技术国家重点实验室 2021 年度开放基金 (NVHSL-202104); 国家科技重大专项课题 (2018ZX04023-001) 资助

[通信作者] 栗克建 (1988-), 高级工程师, 博士研究生, 研究方向为金属材料表面处理, E-mail: likejiann@126.com

0 前言

磷化是指将金属放入酸性或碱性的金属磷酸盐溶液中,在金属表面沉积形成一层不溶于水的结晶型或无定型的磷酸盐转化膜(磷化膜)的过程。磷化处理技术有着非常广泛的应用,其在工业上涂装工艺的前处理环节应用最多。磷化处理得到的合格磷化膜具有较好的均匀性和致密性,这使其具有一定的耐磨性和耐蚀性;而磷化膜具有的多孔结构使得其又可以作为涂料的优良载体^[1],在对镀锌板表面的磷化处理中被汽车企业广泛应用。

对于磷化膜的性能可结合以下几方面进行综合评价:

(1)外观 在磷化完成后,可以直接肉眼观察磷化膜的宏观形貌,观察其颜色和色泽是否均匀、是否平整、是否有白点等,并按照 ISO 9717-1990“Phosphate conversion coatings for metals; method of specifying requirements”观察磷化膜^[2]。

(2)膜重 磷化膜的重量对其性能有显著影响,不同重量的磷化膜的应用也有较大区别。广泛应用于汽车漆前打底的锌系磷化膜重量一般在 $1.1 \sim 4.5 \text{ g/m}^2$ 之间^[3],锌系磷化膜可以按照 ISO 3892-2001“Conversion coating on metallic materials - Determination of coating mass per unit area - Gravimetric methods”中磷酸锌膜膜重的测定方法进行测定^[4]。

(3)耐蚀性 对磷化处理后的试样进行盐雾处理,试样每天连续喷雾 8 h、停 16 h 为一个周期,观察试样表面的“白锈”的面积随喷雾周期的变化^[5],以此来测定磷化膜的耐蚀性。

(4)P 比 其定义为: $P \text{ 比} = P/(P+H)$, 其中 P 是 $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (又称 P 相)的 X 衍射峰面积; H 是 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (又称 H 相)的 X 衍射峰面积^[6]。在测定 P 相和 H 相衍射强度时,不同的衍射角对其测定结果影响不大^[7]。P 比有 2 种测定方法:一种是测定 P 相和 H 相特定角度的 X 射线衍射峰面积,一种是测定 P 相和 H 相特定晶面的 X 射线衍射强度。

(5)结晶覆盖率 是指磷化膜结晶覆盖在试样基体表面所占面积的比例。结晶覆盖率有 2 种测定方法,一种是直接通过扫描电镜 (SEM) 观察形貌后进行计算,一种是拍摄 SEM 形貌后使用 Photoshop 软件进行处理后再计算。

本工作重点对 P 比和结晶覆盖率的 2 种测定方法的优缺点进行对比分析。查阅文献^[8,9]后发现关于磷

化膜的 P 比和结晶覆盖率的测定方法并没有统一的标准,本工作可为行业标准的制定提供一定的参考。

1 试验

1.1 试验材料

本次试验使用某车企提供的车身用磷化镀锌钢板。镀锌钢板的制备流程如下:钢基体在通过化学处理后,在其表面涂覆上一层金属锌。锌的电极电位比铁低,镀锌钢板表面的锌可以起到阳极氧化保护阴极的效果,从而提高基体的耐蚀性^[11]。镀锌钢板的耐腐蚀性能较好且成本较低,还具有良好的成形性^[12]。但是钢板镀锌后其涂装涂层的结合力会下降,为了降低其结合力,对钢板进行磷化处理。

1.2 XRD 谱测试

将试样使用线切割裁成尺寸为 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 的方形小片,并保存在玻璃干燥器内。测试采用 Smart-Lab-9 智能转靶 X 射线衍射仪,试验温度 $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$,相对湿度 $(45 \pm 5)\%$ 。XRD 试验参数如下:扫描角度: $8^\circ \sim 12^\circ$; XRD 靶材为 $\text{Cu K}\alpha 1$, 波长 0.154 nm ; 工作电压 45 kV , 电流 200 mA ; P 相衍射角为 9.8° ; H 相衍射角为 9.6° 。

1.3 SEM 测试

使用 JSM-7800F 场发射扫描电镜观察磷化膜,工作电压为 5.0 kV , 环境温度为 $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$, 相对湿度为 $(40 \pm 5)\%$ 。

2 结果与讨论

2.1 P 比的测定

P 比是评价磷化膜优劣的重要指标。P 比越高意味着 P 相在磷化膜中的占比越高, P 相的含量越高,磷化膜与阴极电泳涂装的涂料的结合能力就越好,钢板的耐腐蚀性也越好^[14]。随机选择 3 片样品,对磷化膜进行 XRD 谱测试,结果见图 1。图 1 中的 ∇ 分别表示 P 相(9.8°)和 H 相(9.6°)的衍射角。图 1 中 P 相和 H 相衍射角与最高衍射峰距离很近,而图 1a 和 1c 峰值数据都有很大偏离,推测 XRD 谱测量过程可能存在误差。根据 3 片样品的测试结果依据 Q/JL J130010-2018“锌系磷化膜 P 比测定方法”计算 P 比,同时校正偏移的峰值, P 比计算式见式(1):

$$P \text{ 比} = I_p / (I_p + I_H) \quad (1)$$

式中: I_p 为 P (100) 面, 9.8° 位置处的衍射线强度, s^{-1} ; I_H 为 H (020) 面 9.6° 位置处的衍射线强度, s^{-1} 。

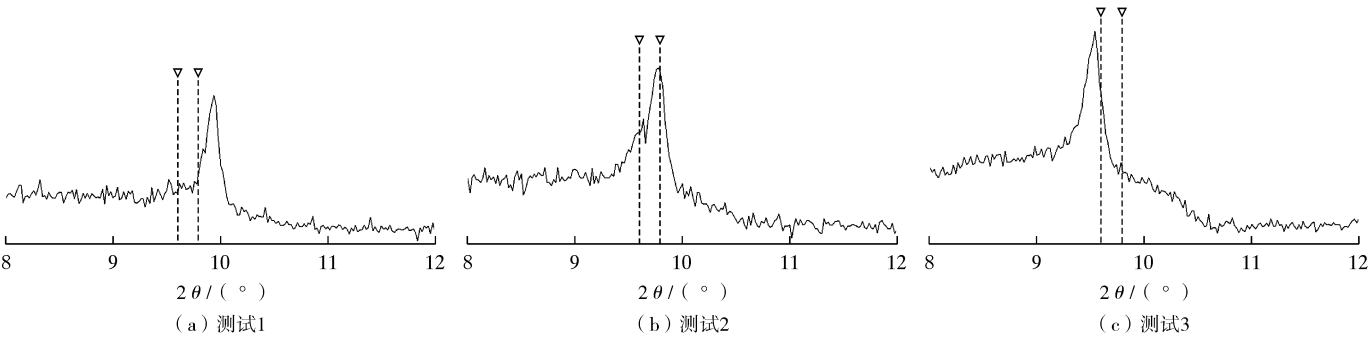


图1 磷化膜 XRD 谱原始测试数据

Fig. 1 Original test data of XRD spectra of phosphating film

磷化膜 XRD 谱数据计算 P 比的结果见表 1。

表 1 磷化膜 XRD 谱数据计算 P 比的结果

Table 1 Results of calculating P ratio from XRD spectra data of phosphating film

数据类别	测量次数	I_P	I_H	P 比
原始数据	1	289	199	0.59
	2	655	429	0.60
	3	344	750	0.31
校正数据	1	278	54	0.84
	2	295	125	0.70
	3	692	285	0.71

原始数据计算所得 P 比分别为 0.59、0.60、0.31。根据 Q/JL JI 30010-2018 规定,因为 0.31 与其他 2 组值比较,偏差大于 3%,所以舍弃。取有效数据计算 P 比平均值为 $(0.59+0.60)/2 \times 100\% = 59.5\%$ 。因此,该标准测定的 P 比为 59.5%。

技术指标要求钢铁磷化后用于阴极电泳涂装的磷化膜 P 比 >0.85 ^[15]。但是镀锌钢板磷化不如钢铁磷化易形成具有较高 P 比、结晶细密的磷化膜^[16]。推测镀锌钢板的磷化膜 P 比在低于 0.85 时,也可以用于阴极电泳涂装。原始 XRD 谱数据测定出的磷化膜 P 比平均值仅为 59.5%,该数据偏低。

陈义庆等^[17]在使用 XRD 谱数据分析 P 比时,扣除

了本底,寻峰并定值后进行计算。邢宏楠^[18]在使用 XRD 谱数据分析测定 P 比时,寻找 P 相和 H 相的衍射峰进行分析和计算。从图 1 中看到 3 片样品的 P 相和 H 相的衍射线均未对齐衍射峰,图 1b 中 P 相和 H 相的衍射线离衍射峰最近。重新使用 jade 软件对 3 次数据进行分析,发现图 1b XRD 谱的衍射峰与所需测定的 P 相和 H 相的衍射角相差 0.04°,需要校正。其余 2 组数据也存在一定偏差。

XRD 谱数据校正方法如下:用 Jade 软件分析原始数据,测定最高峰衍射角,手动调整 XRD 的原始数据,使其最高峰对齐 P 相衍射角 9.8°。将测试 1 的 XRD 数据整体向左偏移 0.14°,测试 2 的 XRD 数据整体向右偏移 0.04°,测试 3 的 XRD 数据整体向右偏移 0.26°。校正后发现测试 1 的数据中 9.6°处无对应衍射峰,在 9.62°处有衍射峰。使用 Jade 软件测定校正数据的 P 相和 H 相的衍射线强度,校正后的 XRD 谱数据如图 2 所示。分别在图 2 中使用→标示出校正数据后 P 相(9.8°)和 H 相(9.6°)对应的衍射强度 2T。将 3 组得到校正的数据代入公式(1)计算 P 比,结果见表 1。分析校正数据,发现测试 1 的 XRD 谱数据校正后计算的 P 比与其他 2 组校正数据的 P 比相差较大,故舍弃。取另外 2 组校正后的 P 比计算平均值 $(0.70+0.71)/2 \times 100\% = 70.5\%$ 。由校正数据测定的 P 比为 70.5%。

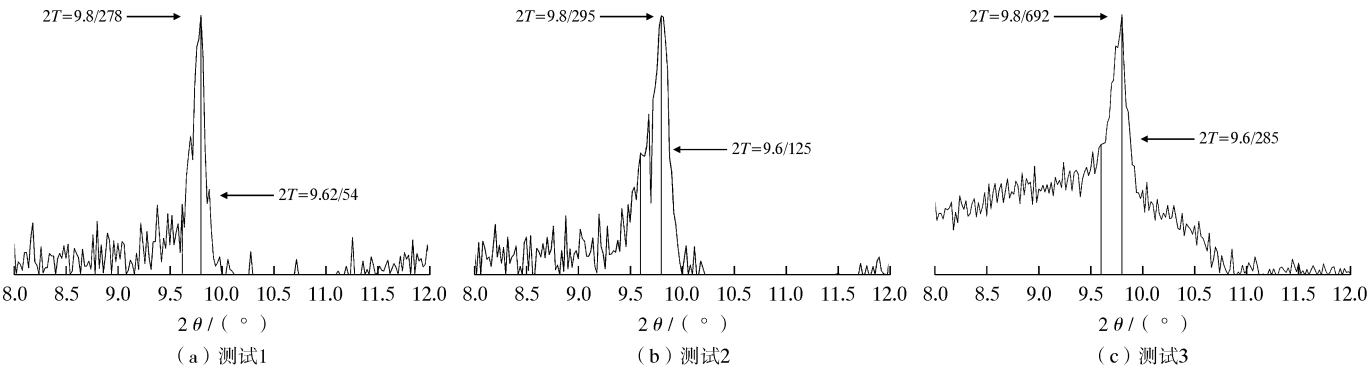


图2 校正后的 XRD 谱数据

Fig. 2 Corrected XRD spectra data

谭海林等^[19]通过测定衍射角 20°附近的 P 相和 H 相的衍射峰面积计算镀锌钢板磷化膜 P 比。为了更好地确定 P 比,对原始数据使用类似方法进行分析计算。

衍射峰面积测定方法如下:在 Jade 软件中导入原始数据,扣除本底。测定 3 组数据 9.540°~9.640°的 P 相衍射峰面积和 9.740°~9.840°H 相衍射峰面积。在使用衍射峰面积法测定 P 相和 H 相时,对于衍射峰测

定的角度范围的选定受 Jade 软件的限制,只能选定 1°以内进行面积测定。反复测试后,发现将 P 相的衍射峰面积计算起止角度设定在 9.740°~9.840°和将 H 相的设定在 9.540°~9.640°较为合适,误差较小。图 3 中数据列表详细展示了各组数据 P 相的衍射峰面积计算起止角度和衍射峰面积。

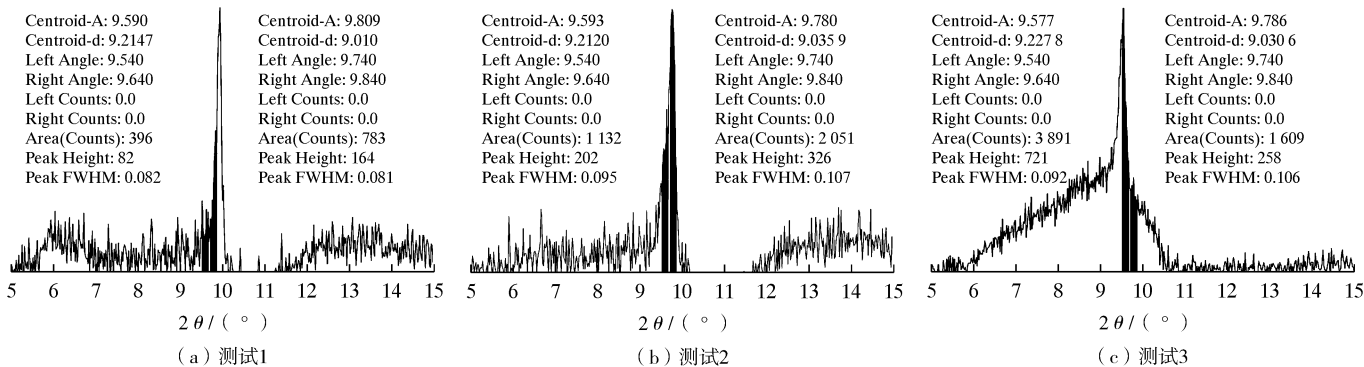


图 3 P 相和 H 相衍射峰面积图

Fig. 3 P-phase and H-phase diffraction peak area diagram

由图 3 结果根据式(2)测试计算 P 比:

$$P \text{ 比} = \frac{S_P}{S_P + S_H} \quad (2)$$

式中, S_P 为 P 相衍射峰面积, s^{-1} ; S_H 为 H 相衍射峰面积, s^{-1} 。计算结果见表 2。

表 2 衍射峰面积和 P 比

Table 2 Diffraction peak area and P ratio

测试	S_P	S_H	P
1	396	783	0.66
2	1 132	2 051	0.64
3	3 891	1 609	0.29

分析 3 次衍射峰面积计算所得的 P 比,测试 3 的数据计算得到的 P 值与另 2 组数据偏差较大,故舍弃。取另 2 组数据计算 P 比平均值 $(0.66+0.64)/2 \times 100\% = 65.0\%$ 。由衍射峰面积测定 P 比为 65.0%。

XRD 谱原始数据存在的误差一般是由于试样存在表面应力和试样放置高度不对导致的。磷化后样品表面不存在表面应力,故分析认为测试 XRD 谱时试样放置高度有误差导致 XRD 谱原始数据存在误差。测试 2 的数据存在微小误差可能是因为试样放置时出现了细微偏差。而测试 3 的原始数据与前 2 组数据存在较大误差则可能是试样磷化后磷化膜不平整导致的。

综上,3 种方法测定的 P 比分别为 59.5%,70.5%和 65.0%。章利球等^[10]研究发现磷化膜的 P 比和其结晶

体形态存在联系,P 比越高,磷化膜的晶体从针状变化成球状的趋势越大,并且结构越细密,结晶覆盖率越高。将 3 种方法测定的 P 比与后文中依据 Q/JL J130012-2018 测定的结晶覆盖率 89.36%进行比较,发现 XRD 谱数据校正后测定的 P 比 70.5%与其更为接近,因此判定 P 比为 70.5%。对比 3 种 P 比测定方法,可看出当磷化膜 XRD 谱数据的精确性高时,直接测试 P 相和 H 相的衍射线强度计算出的 P 比更精确。

2.2 结晶覆盖率的测定

图 4 为 5 000 倍下磷化膜的 SEM 形貌,发现各种形状的晶粒不均匀地分布在磷化膜表面各处,包括絮状、球状和面片状晶粒。观察发现不同形状的晶粒交界处容易出现较大的空隙。絮状晶粒杂乱而又紧密地排列在一起,晶粒间有细小的空隙。 $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 结晶呈现松枝状辐射展开,多为无序晶体,同时,当其他的二价金属元素取代 $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 中的一个 Zn 原子时形成的磷化膜结晶则多呈针状、絮状、片状和柱状^[17]。由此可知,提高 P 比, $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 的无序结晶减少,磷化膜整体结晶更为有序、均匀,且空隙更少、更小,磷化膜致密性得到提升。

依据 Q/JL J130012-2018“磷化膜结晶尺寸及覆盖率测定方法”计算结晶覆盖率,具体计算方法见图 5。

结合图 5,根据式(3)计算结晶覆盖率:

$$\text{结晶覆盖率} = \left(1 - \frac{\sum_{i=1}^n (L_n \times W_n)}{L \times W} \right) \times 100\% \quad (3)$$

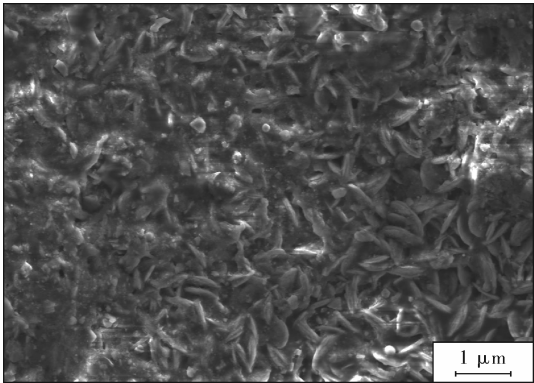


图4 磷化膜 SEM 形貌

Fig. 4 SEM morphology of phosphating film

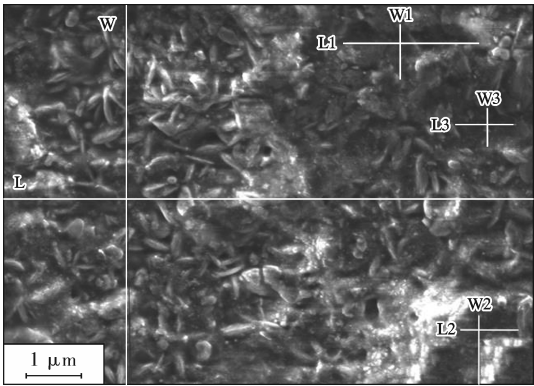


图5 磷化膜结晶覆盖率计算示意图

Fig. 5 Diagram of calculation of crystal coverage of phosphating film

式中, L_n 为未成膜面积的长度, μm ; W_n 为未成膜面积的宽度, μm ; L 为图 5 中界面的长度, μm ; W 为图 5 中界面的宽度, μm 。

分别对 6 处不同位置的磷化膜使用该方法进行计算,结果见表 3。因此,依据 Q/JL J130012-2018 测定的磷化膜的结晶覆盖率为 89.36%。

表3 6处不同位置的磷化膜的结晶覆盖率

Table 3 Crystal coverage of phosphating film at six different positions

不同磷化膜位置	位置 1	位置 2	位置 3	位置 4	位置 5	位置 6	平均值
覆盖率/%	90.35	91.37	88.45	87.27	85.45	92.81	89.36

浦红等^[20]使用 Photoshop 软件对 K23 合金的 SEM 形貌进行细小相的面积分数测定,该方法简便,快速,且具有一定的测量精度。参考该方法选择一处磷化膜拍摄其 SEM 形貌照片,选择 SEM 形貌照片调成灰度模式,再选用高反差保留滤镜,并调整高反差保留的半径值,最后调整阈值即完成图片处理。最终处理完的图中的黑色部分为晶粒间空隙。最后在 Photoshop 中使用直方图窗口直接读取最终处理完的图中白色部分所占的比例,得到

结晶覆盖率。使用该方法分析 6 处磷化膜的结晶覆盖率,结果见表 4。

表4 Photoshop 法测定的结晶覆盖率

Table 4 Crystal coverage determined by Photoshop method

不同磷化膜位置	位置 1	位置 2	位置 3	位置 4	位置 5	位置 6	平均值
覆盖率/%	70.62	71.49	76.68	69.91	72.75	77.62	73.18

采用该方法从结果图中可以直观地看出磷化膜晶粒间空隙的分布情况。尤其是在对比原图和处理图后可见,絮状晶粒的空隙分布相当清晰和准确;而片状、球状晶粒附近的空隙较大,分布也不均匀,因此使用 Photoshop 进行分析时,不同形状晶粒交界处易误读,容易产生误差。

依据 Q/JL J130012-2018 测定的磷化膜结晶覆盖率为 89.36%,使用 Photoshop 法测定的为 73.18%,2 种方法测定结果有较大差距。依据 Q/JL J130012-2018 测定结晶覆盖率比较慢,但精确度更高,比较适合用于晶粒分布较为复杂的 SEM 形貌。使用 Photoshop 测定结晶覆盖率则比较快,但易产生误差,尤其是分析晶粒种类较多且分布较为复杂的 SEM 形貌时很容易产生误差。Photoshop 法的优点在于可以更直观地看到晶粒间空隙分布的大致情况,且在测定晶粒种类单一且分布均匀的 SEM 形貌时,可以快速得到结晶覆盖率。分析对比 6 处磷化膜的结晶覆盖率发现,SEM 形貌图中絮状晶粒占比越大时,测定出的结晶覆盖率越大,这是因为絮状晶粒分布得较为致密,其间存在一些细小的空隙,而不同形状的晶粒交界处的空隙则较大。

3 结 论

(1)测定试样磷化膜 P 比时,根据 XRD 原始数据计算 P 比为 59.5%,校正数据后计算 P 比为 70.5%;测定 P 相和 H 相的衍射峰面积计算 P 比为 65.0%。在测定磷化膜 P 比时,若不确定 XRD 数据是否准确,使用测定 P 相和 H 相的衍射峰面积的方法计算 P 比更准确。分析 XRD 数据存在误差后,校正误差并扣除本底后计算得到的 P 比更精确。

(2)测定试样磷化膜结晶覆盖率时,依据 Q/JL J130012-2018 测定的结晶覆盖率为 89.36%,使用 Photoshop 法测定的结晶覆盖率为 73.18%。SEM 形貌中晶粒种类多且分布复杂时,依据 Q/JL J130012-2018 测定结晶覆盖率更为精确。SEM 形貌中晶粒种类单一分布均匀时,使用 Photoshop 软件测定结晶覆盖率,可快速得到结晶覆盖率。

(3)磷化膜中的晶粒种类较单一,且大部分为絮状晶粒时,测出的磷化膜的结晶覆盖率较高。这是因为絮状晶粒分布较均匀,且晶粒交界处的空隙较细小。

[参 考 文 献]

- [1] 李 峰. 磷化温度对铁系磷化膜耐蚀性的影响[J]. 电镀与环保, 2020, 40(3): 44-46.
LI F. Influence of Phosphating Temperature on Corrosion Resistance of Iron Phosphating Film[J]. Electroplating & Pollution Control, 2020, 40(3): 44-46.
- [2] ISO 9717-1990, Phosphate conversion coatings for metals; method of specifying requirements[S].
- [3] 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(1): 71-73.
LI X L, LI A Z, WAN J. Review and Prospect of metal phosphating technology[J]. Materials Protection, 2000(1): 71-73.
- [4] ISO 3892-2001, Conversion coating on metallic materials - Determination of coating mass per unit area - Gravimetric methods[S].
- [5] 林碧兰, 孔 纲, 卢锦堂, 等. 热镀锌层上磷酸锌转化膜的生长与耐蚀性[J]. 中国有色金属学报, 2007(5): 800-806.
LIN B L, KONG G, LU J T, et al. Growth and corrosion resistance of zinc phosphate conversion coatings on hot dip galvanized steel[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007(5): 800-806.
- [6] RICHARDSON M O W, FREEMAN D B. Pretreatment and cathodic ectropaint performance - use of The "P/P+H" Ratio [J]. Transaction of Institute of Metal Finishing, 1986, 64: 16.
- [7] RICHARDSON M O W, GABE D R. P/P + H ratio related to phosphate corrosion resistance[J]. Transactions of the Imf, 1990, 68(3): 99-102.
- [8] 刘平保, 彭贤锋, 郁瑞生. 一种耐磨磷化层的性能评价方法[J]. 材料保护, 2021, 54(11): 114-118.
LIU P B, PENG X F, YU R S. A Method for Evaluating the Performance of Wear-Resistant Phosphating Layer[J]. Materials Protection, 2021, 54(11): 114-118.
- [9] 叶法军, 孙少朋. 重型卡车车架磷化工艺[J]. 电镀与涂饰, 2011, 30(9): 78-81.
YE F J, SUN S P. Phosphating process for heavy duty truck frames[J]. Electroplating & Finishing, 2011, 30(9): 78-81.
- [10] 章利球, 朱能华, 马小莉. 控制磷化工艺的新方法——金相法测“P”比[J]. 材料保护, 1989, 22(1): 21-24.
ZHANG L Q, ZHU N H, MA X L. A new method for controlling phosphating process — Measuring “P” ratio by metallographic method[J]. Materials Protection, 1989, 22(1): 21-24.
- [11] 李 锋. 热浸镀锌钢板表面有机无机复合钝化工艺开发及其机理研究[D]. 西安: 长安大学, 2019.

- LI F. Study on the Development and Mechanism of the Organic and Inorganic Composite Passivation Technology on the Surface of Hot - dip galvanized Steel Sheet [D]. Xi ' an: Chang ' an University, 2019.
- [12] 张创优, 汤晓东, 张振海, 等. 汽车镀锌板传统磷化技术的不足及新型技术的发展[J]. 材料保护, 2015, 48(10): 35-37.
ZHANG C Y, TANG X D, ZHANG Z H, et al. Deficiency of traditional phosphating technology for automobile galvanized sheet and development of new technology [J]. Materials Protection, 2015, 48(10): 35-37.
- [14] 李永霞. 基于底漆的客车车身防腐性能研究[D]. 长春: 吉林大学, 2010.
LI Y X. The anti-corrosion study on account of the primer of coach body [D]. Changchun: Jilin University, 2010
- [15] 翟天华. 冷轧钢板表面组装有机-无机复合转化膜及其耐蚀性能研究[D]. 济南: 山东大学, 2019.
ZHAI T H. Study on the assembly of organic-inorganic complex conversion layer on the cold-rolled steel substrate and their corrosion resistance performance. [D]. Jinan: Shandong University, 2019.
- [16] 张创优. 汽车用镀锌钢板表面晶态磷化工艺与电泳技术 [D]. 马鞍山: 安徽工业大学, 2016.
ZHANG C Y. Crystalline Phosphating Process and Electrophoresis Technology on the Surface of Galvanized Steel Sheet for Automobile [D]. Ma ' anshan: Anhui University of Technology, 2016.
- [17] 陈义庆, 徐小连, 钟 彬, 等. 锌含量对冷轧汽车板磷化膜中“P 比”值的影响[J]. 材料保护, 2010, 43(8): 57-59.
CHEN Y Q, XU X L, ZHONG B, et al. Effect of zinc content on “P ratio” value in phosphating film of cold rolled automobile plate [J]. Materials Protection, 2010, 43(8): 57-59.
- [18] 邢宏楠. Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 对磷化性能的影响研究[D]. 北京: 机械科学研究总院, 2007.
XING H N. A Study on The Effect of Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} on The Phosphating Performance [D]. Beijing: Institute of Mechanical Sciences, 2007.
- [19] 谭海林. 电镀锌板磷化及工艺研究[D]. 北京: 机械科学研究院, 2003.
TAN H L. A Study on Phosphating and The Process of Electrogalvanized Steel [D]. Beijing: Institute of Mechanical Sciences, 2003.
- [20] 浦 红, 杨 峥, 陈 斌. 用计算机图形处理软件定量分析 SEM 图像[J]. 物理测试, 2004(1): 30-32.
PU H, YANG Z, CHEN B. Application of Software PHOTO-SHOP in Quantitative Analysis of SEM Photograph [J]. Physics Examination and Testing, 2004(1): 30-32.