

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2019.07.004

全氢聚硅氮烷涂层制备及其性能

颜晨曦^{1,2}, 宋娟娟², 曹建平¹, 杨建炜¹(1. 首钢技术研究院, 北京 100043; 2. 北京科技大学,
北京市腐蚀、磨蚀与表面技术重点实验室 北京 100083)

摘要: 以重复单元为 $-(\text{SiH}_2\text{NH})-$ 的全氢聚硅氮烷(PHPS)前驱体溶液为原料, 采用水汽固化方式制备新型低表面能防护涂层。通过接触角测试、硬度及附着力等力学性能试验研究了 PHPS 固化过程中温度与时间对涂层性能的影响。使用傅里叶红外光谱仪(FTIR)与扫描电镜(SEM)对 PHPS 涂层化学结构以及微观形貌进行表征观察, 并通过动电位极化曲线研究了最佳工艺制备的涂层的耐蚀性能。研究表明, 温度 200 °C、时间 2 h 为 PHPS 水汽固化的最佳工艺参数。在温度 200 °C、时间 2 h 固化制备的 PHPS 涂层表面平整致密, 无明显缺陷且与基体结合良好, PHPS 涂层接触角最大为 105 °, 计算得出其表面自由能为 $18.74 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, 涂层硬度达到 9 H, 附着力等级达到 0 级。由动电位极化曲线可知, 浸泡 48 h 后涂层的电流密度为 $2.136 \times 10^{-7} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, 基体的电流密度为 $1.336 \times 10^{-4} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, 腐蚀电流密度大大降低, 涂层保护效率高达 99.84 %。

关键词: 全氢聚硅氮烷; 涂层; 接触角; 力学性能; 耐蚀性

中图分类号: TG174.45

文献标识码: A

Preparation and Properties of Perhydropolysilazane Coating

YAN Chenxi^{1,2}, SONG Juanjuan², CAO Jianping¹, YANG Jianwei¹(1. Shougang Research Institute of Technology, Beijing 100043, China; 2. Beijing Key Laboratory for
Corrosion, Erosion and Surface Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing
100083, China)

Abstract: A new low-surface energy protective coating was prepared by vapor-solidification using a perhydropolysilazane (PHPS) precursor solution with a repeating unit of $-(\text{SiH}_2\text{NH})-$ as a raw material. The effects of temperature and time on the performance of the PHPS coating during the curing process were investigated by contact angle tests, mechanical properties tests such as hardness and adhesion. The chemical structure and morphology of the PHPS coating were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM). The corrosion resistance of the coating prepared by the best process was studied by the potentiodynamic polarization curve. The results showed that the best process parameters were temperature of 200 °C and time of 2 h for PHPS curing. The surface of the PHPS coating prepared by curing at 200 °C for 2 h was flat and compact, without obvious defects and well bonded to the substrate. The maximum contact angle of the PHPS coating was 105 °, and the surface free energy was calculated to be $18.74 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, the hardness of the coating was 9 H and the adhesion grade reached 0. According to the dynamic potential polarization curve, the current density of the

coating after immersion for 48 h was $2.136 \times 10^{-7} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ and the current density of the substrate was $1.336 \times 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$. The corrosion current density was greatly reduced and PHPS coating protection efficiency was up to 99.84 %.

Keywords: perhydropolysilazane(PHPS); coating; contact angle; mechanical properties; corrosion resistance

金属材料腐蚀主要是由金属材料与周围环境发生化学或电化学反应引起的^[1]。金属腐蚀现象极为普遍,而且涉及到石油化工,城市管线等很多领域。减缓避免金属材料腐蚀的常用防护措施就是在其表面形成一层保护层。目前比较常用的方法之一是在金属表面通过气相沉积的方式制备 SiO_2 保护层,但这种方法存在工艺复杂,成本较高的缺点^[2]。采用全氢聚硅氮烷(Perhydropolysilazane, PHPS)涂料,通过喷涂、浸涂等方式均可在金属表面形成优异的保护涂层,并且可以保持金属表面的光泽,保护其免受腐蚀^[3]。

全氢聚硅氮烷是一种主链为Si-N键,侧基全部为H的无机聚合物^[4,5]。PHPS固化要求比较低,固化方式灵活,既可以高温固化,又可以在较低温度甚至室温条件下发生固化。PHPS作为前驱体可以通过多种固化方式转化成比较致密的 SiO_x 结构,用作涂层材料具有黏度可控、工艺简单等特性^[3],而且 SiO_x 涂层具有硬度高^[6]、透明性好^[7],以及优异的耐候性、耐高温^[8]、自清洁^[9]等特点,在半导体电子器件^[10],塑料表面改性增硬^[11-12],陶瓷基复合材料^[13-14]等方面有广泛的应用。

目前,将PHPS用作保护金属材料的涂层,国外对其报道较多^[15-16],而国内相关的研究非常有限。本文通过水汽固化的方式在DH36海洋工程用钢表面制备PHPS涂层,研究了固化过程中温度、时间对PHPS涂层接触角,硬度及附着力等力学性能的影响,得到PHPS水汽固化的最佳工艺参数。通过扫描电镜与电化学工作站对最佳工艺参数下制备的PHPS涂层微观形貌及耐蚀性能进行表征分析。

1 实验部分

1.1 实验材料

DH36海洋工程用钢;全氢聚硅氮烷(PHPS),

安徽艾约塔硅油有限公司;二甲苯,分析纯,阿拉丁试剂有限公司;氯化钠、无水乙醇,分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 涂层的制备

水汽固化制备PHPS涂层所用的装置主要为DH-101型电热恒温鼓风干燥箱(天津市中环实验电炉有限公司),图1为水汽固化装置示意图。PHPS的二甲苯(10 wt% ~15 wt%)溶液作为前驱体溶液,以浸涂的方式将PHPS前驱体溶液涂覆在DH36钢基体上。PHPS涂层固化过程中试样要随烘箱加热且随烘箱降温,这有利于涂层的平整,且有效控制涂层表面出现裂纹等情况。

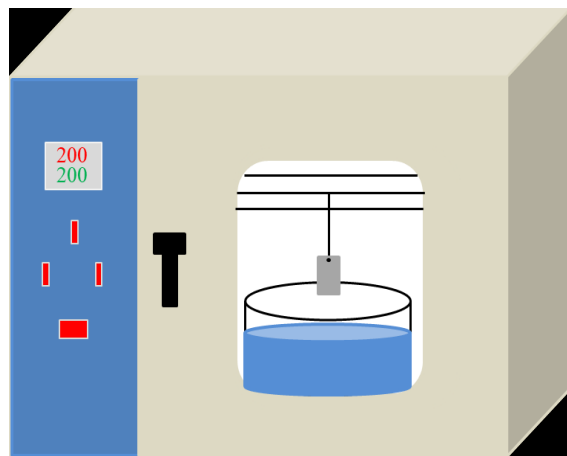


图1 PHPS固化装置示意图

1.3 表征与性能测试

1.3.1 涂层微观表征

采用傅里叶红外光谱仪(VERTEX V70, Germany)对涂层的化学成分与结构进行表征,将涂层涂覆在KBr压片上,固化成膜。FTIR记录在NE 3 U. S. 2670 (Nicolet, USA)上,扫描测试范围为 $500 \sim 4500 \text{ cm}^{-1}$;采用扫描电子显微镜(SEM, CAMBRIDGES-360, England)来对PHPS涂层进行表面以及截面形貌观察。

1.3.2 涂层性能测试及方法

润湿性能测试:表观接触角(CA)通过接触角

测试仪 (Dataphysics OCA20) 测量。水滴体积为 $5 \mu\text{L}$, 多次测量取平均值。根据接触角的大小来评判 PHPS 涂层的疏水性能。

采用 GB/T6739-2006^[17] 对水汽固化后的 PHPS 涂层进行铅笔硬度测试, 按照 GB/T9286-1998^[18] 方法进行划格法测试水汽固化 PHPS 涂层的附着力。

耐腐蚀性能测试: 主要采用样品的极化曲线来评价 PHPS 涂层的耐蚀性能。采用美国 Versa STAT MC 型电化学工作站在三电极体系下进行测试, 试样为工作电极, 有效工作面积为 1 cm^2 , Ag/AgCl 电极作为参比电极, Pt 片为辅助电极, 腐蚀介质是 3.5 wt% NaCl 溶液。

2 结果与讨论

2.1 涂层化学结构表征

在水汽固化环境中, PHPS 薄膜的热处理本质上是交联的 $-(\text{SiH}_2\text{NH})_n-$ 网络的富氧过程, 包括组成和微观结构的演变^[19]。PHPS 中存在的键主要是 Si-H, Si-N 和 N-H 键, PHPS 前驱体的固化反应可由 N-H 振动键与 Si-H 振动键的消失以及 Si-O-Si 伸缩键的出现来确定。图 2 显示了水汽固化时间为 2 h, PHPS 在不同固化温度时的 FTIR 光谱。由图 2 可知, 固化温度为 100°C 时 PHPS 已发生反应, 3400 cm^{-1} 处的 N-H 键的伸缩振动峰与 2140 cm^{-1} 处 Si-H 键的弯曲振动峰以及 930 cm^{-1} 处 Si-N 键的不对称伸缩振动峰强度均会有所降低。同时, 在 1060 cm^{-1} 处与 775 cm^{-1} 处出现了归属于 Si-O-Si 键的吸收峰。此外, 在 3600 cm^{-1} 附近观察到较弱的 Si-OH 的振动峰, 表明在反应中有微量的硅烷醇基团的形成^[20]。有研究者^[13]认为 PHPS 在水汽固化过程中, 先转变为中间体 SiOH, 然后继续进行水汽固化得到 SiO_x , x 值不断趋向于 2。继续对 PHPS 进行升温水汽固化, 当固化温度在 200°C 时, N-H 键已基本消失, Si-H 键有少部分残留, 而 Si-N 键的吸收峰强度明显降低, 表明 PHPS 在水蒸气气氛下, Si-H 键、Si-N 键发生断裂, 首先形成中间体 Si-OH, 然后中间体很快发生缩合、交联反应转化为 Si-O 键, 其反应机理如图 3 所示。当 PHPS 固化温度继续上升到 300°C 时, 反应已基本完全。

图 4 为 PHPS/二甲苯前驱体在水汽固化温度为 200°C , 不同固化时间时的 FTIR 光谱图。由图 4 中

的吸收峰曲线可以看出, 固化时间为 1 h 时, 2140 cm^{-1} 处的 Si-H 吸收峰与 3380 cm^{-1} 处的 N-H 吸收峰均有不同程度的减弱, Si-O-Si 的吸收峰已开始出现。在 200°C 下水汽固化 2 h 后, 3380 cm^{-1} 处的 N-H 振动吸收峰消失以及 1060 cm^{-1} 处与 775 cm^{-1} 处形成的显著 Si-O-Si 振动峰表明 PHPS 的成功固化。当水汽固化时间从 2 h 延长到 4 h 时, 红外光谱中各键的吸收峰强度无明显变化。实验结果表明, 通过延长固化时间, 在 2140 cm^{-1} 处的 Si-H 键与 3380 cm^{-1} 处的 N-H 键的振动强度均逐渐减弱, Si-O-Si 键的振动峰逐渐增强, 这表明 PHPS 的固化程度随着水汽固化时间的延长而提高。

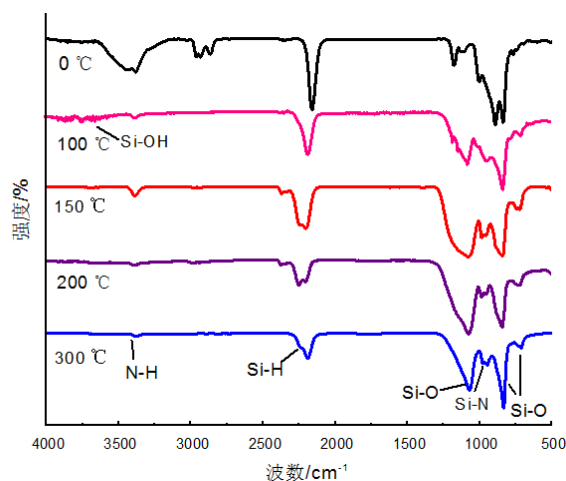


图 2 PHPS 在不同固化温度的 FTIR 光谱

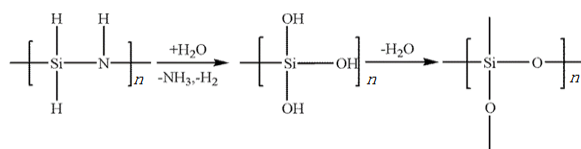


图 3 PHPS 固化反应机理图

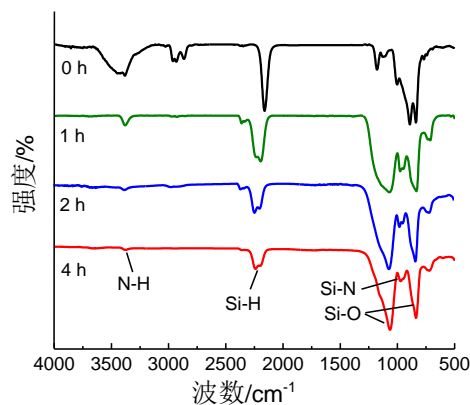


图 4 PHPS 在不同固化时间的 FTIR 光谱

2.2 涂层润湿性能与力学性能

固体表面的接触角越大,涂层的疏水性越好,表明固体表面的自由能越低。测试固化时间为2 h的PHPS涂层在不同固化温度(100~300℃)时的接触角,来确定PHPS涂层的润湿性能与固化温度之间的关系,测试结果如图5(a)所示。由图5(a)可知,PHPS涂层的接触角随着固化温度先增大,然后降低。在固化温度为200℃时,涂层的接触角最大为103°,表明涂层具有较好的疏水性能,通过两液滴法及三液滴法计算得出PHPS涂层的表面自由能为 $18.74 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$,属于低表面能物质^[21]。在固化温度为200℃时,不同固化时间(1~4 h)进行接触角测试,测试结果如图5(b)。由图5(b)可以发现,PHPS涂层的接触角同样是先增大后减小,在固化时间为2 h时,PHPS涂层的接触角最大,疏水性能最好。结合红外光谱图可以分析PHPS涂层不同固化参数的疏水性能变化的趋势。PHPS在未进行固化时的键主要为Si-H、N-H及Si-N键。随着水汽固化的进行,键的结构逐渐发生变化。在经过不同的固化条件后PHPS涂层所对应的键主要有Si-O键、部分Si-H键与极少量的Si-N键。一般来说, Si-H键展现疏水性能, Si-N键由于其极性并且可以与水反应是亲水性的^[22-23]。在固化温度为200℃,固化时间为2 h时,涂层中Si-H键与Si-N键强度比最大,故而水汽固化后PHPS涂层表现出良好的疏水性能。随着固化温度的继续增加及时间的延长,涂层进行了深层固化并且接近于完全固化,涂层中的Si-H键减少到最小,且主要分布在涂层的内层。同时,涂层中Si-O键含量大量增多,极性组分的增加,导致涂层表面能增大,故而涂层疏水性能呈现了一定程度的降低。

采用铅笔硬度测试方法与划格法对PHPS涂层的基本力学性能测试。表1与表2分别为PHPS涂层在不同温度与不同时间水汽固化后的涂层硬度及附着力等级。由表1可知,随着水汽固化温度的逐渐升高,PHPS涂层的硬度不断增大。当固化温度为200℃时,PHPS涂层硬度达到最大值9 H;不同固化温度下所得到PHPS涂层附着力均在0~2级之间,固化温度在200℃时,PHPS涂层的附着力为0级,表现出优异附着性能。当固化温度升高到300℃,PHPS涂层的附着力有所下降,这是因为在

较高温度下固化,涂层收缩速度较快,会产生较大的体积收缩现象^[24],导致涂层中出现裂纹与孔隙等缺陷,造成涂层的附着力下降。从表2可以看出,不同固化时间下得到PHPS涂层的硬度与附着力有所不同。在水汽固化时间为2 h时,PHPS涂层的硬度值最大为9 H,其附着力为0级,这说明PHPS涂层与基体之间有着良好的结合力。保持固化温度200℃不变,固化时间延长到4 h,涂层的硬度与附着力等级基本不变,这是因为固化时间相较于固化温度对涂层收缩速度影响较小^[24-25],不会产生较大的体积收缩情况,对涂层内部结构影响较小。

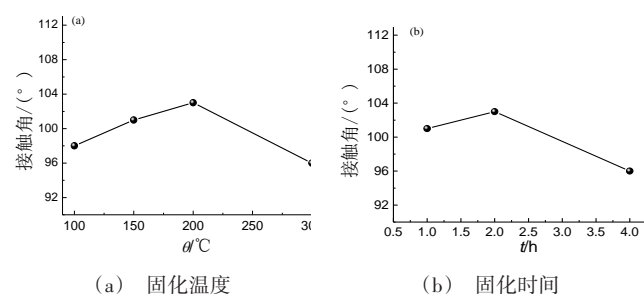


图5 不同固化参数PHPS涂层的接触角

表1 水汽固化时间为2 h不同固化温度下涂层的硬度及附着力等级

固化温度/℃	铅笔硬度/H	附着力/级
100	7	2
150	8	1
200	9	0
300	9	1

表2 水汽固化温度为200℃不同固化时间下涂层的硬度及附着力等级

固化时间/h	铅笔硬度/H	附着力/级
1	7	1
2	9	0
4	9	0

2.3 涂层微观形貌

综合考虑PHPS的固化温度和固化时间的红外光谱,以及对PHPS涂层性能分析,选择PHPS在水汽固化时的最佳工艺参数为固化温度200℃,固化时间2 h。使用扫描电镜对该工艺条件下所制备涂层的微观形貌进行表征观察,如图6所示。由图6(a)可以发现固化后PHPS涂层的表面形貌比较平整、致密,没有出现因为体积收缩导致的明显的孔

洞缝隙等缺陷。观察图6(b)可知,水汽固化后涂层的厚度在 $1.041\ \mu\text{m}$ 左右,基体与涂层界面处无明显裂纹等缺陷,涂层与基体间的结合力良好。所以,确定 PHPS 固化的最佳工艺为固化温度 $200\ ^\circ\text{C}$,固化时间为 $2\ \text{h}$ 。

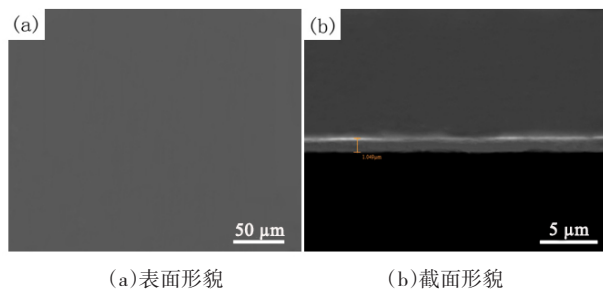


图6 PHPS水汽固化后的SEM图

2.3 涂层耐蚀性能

动电位极化曲线可以用来描述涂层腐蚀电位与腐蚀电流密度之间的关系,腐蚀电位表示涂层的耐蚀性能,腐蚀电流密度表示涂层的腐蚀速率^[26]。采用动电位极化曲线对 PHPS 涂层的耐腐蚀性进行测试分析。DH36 钢基体及水汽固化 PHPS 涂层在 $3.5\ \text{wt}\%$ NaCl 中浸泡 $48\ \text{h}$ 后的极化曲线如图 7 所示。由动电位极化曲线塔菲尔外推法分析计算得到基体与 PHPS 涂层腐蚀电位 (E_{corr}), 腐蚀电流密度 (I_{corr}), 腐蚀速率 (R) 与 PHPS 涂层保护效率 (P_{EF}), 公式如下所示:

$$R = \frac{A I_{\text{corr}}}{n F \rho} \times 87600 \quad (1)$$

$$P_{\text{EF}} = \frac{I_{\text{corr},0} - I_{\text{corr},1}}{I_{\text{corr},0}} \times 100\% \quad (2)$$

式中: n 为电化学过程转移的电子数; A 为金属基体的原子量; I_{corr} 为腐蚀电流密度; ρ 为金属基体的密度; F 为法拉第常数; $I_{\text{corr},0}$ 为金属基体的腐蚀电流; $I_{\text{corr},1}$ 为 PHPS 涂层的腐蚀电流密度。

表 3 为 DH36 钢基体和水汽固化 PHPS 涂层的电化学参数。由表 3 可知,在固化温度为 $200\ ^\circ\text{C}$,固化时间为 $2\ \text{h}$ 下水汽固化得到 PHPS 涂层的自腐蚀电位为 $-508.6\ \text{mV}$,自腐蚀电流密度为 $2.136 \times 10^{-7}\ \text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$,且自腐蚀电流密度比金属基体小 3 个数量级。此外,PHPS 涂层腐蚀速率 R 为 $0.0016\ \text{mm} \cdot \text{A}^{-1}$ 远远小于金属基体的 $0.9464\ \text{mm} \cdot \text{A}^{-1}$,且 PHPS 涂层的保护效率 PEF 为 99.84% ,说明在浸泡过程中,腐蚀性离子进入 PHPS 涂层的速率降低,水汽固化得

到的 PHPS 涂层耐腐蚀性良好,这主要与 PHPS 涂层的内部较为致密有关。结合水汽固化后涂层的表面及截面形貌可知,水汽固化后形成的 PHPS 涂层表面均匀致密,且涂层与基体之间的结合良好,可以较好的阻挡溶液中的电解质,故而 PHPS 涂层耐腐蚀性能优异。

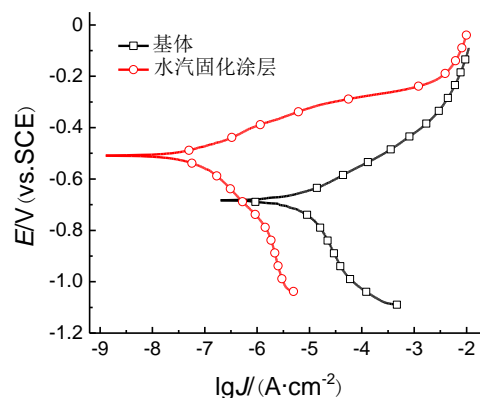


图7 DH36钢基体和PHPS涂层的极化曲线

表3 DH36钢基体和PHPS涂层的电化学参数

样品	$E_{\text{corr}}/\text{mV}$	$I_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	$R/(\text{mm} \cdot \text{A}^{-1})$	$P_{\text{EF}}/\%$
DH36 钢	-783.3	1.336×10^{-4}	0.9464	—
PHPS 涂层	-508.6	2.136×10^{-7}	0.0016	99.84

3 结论

(1) 对 PHPS 进行了水汽固化,分析 PHPS 经过不同固化温度、不同固化时间处理,得出 $200\ ^\circ\text{C}$ 、 $2\ \text{h}$ 为水汽固化最佳条件。水汽固化后的涂层致密、平整,与基底结合较好,无裂纹或空隙等缺陷。

(2) $200\ ^\circ\text{C}$ 、 $2\ \text{h}$ 条件下水汽固化得到的涂层具有一定的疏水性,接触角最大为 105° ,涂层的铅笔硬度达到了 9 H,附着力等级为 0 级。

(3) 水汽固化后涂层的自腐蚀电位为 $-508.6\ \text{mV}$,自腐蚀电流为 $2.136 \times 10^{-7}\ \text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$,腐蚀电流密度较基体大大降低,涂层保护效率高达 99.84% ,表现出良好的耐腐蚀性能。

参考文献

- [1] 郑利云,曹发和,刘文娟,等. Q235 钢在模拟自然环境下失效行为的电化学研究[J]. 装备环境工程, 2011, 08(4): 8-15.

- [2] 远立贤. 金属/陶瓷功能梯度涂层工艺的应用现状[J]. 金属热处理, 1999, (1): 30-34.
- [3] 张宗波, 肖凤艳, 罗永明, 等. 全氢聚硅氮烷(PHPS)涂层材料研究进展[J]. 涂料工业, 2013, 43(4): 74-79.
- [4] Hu L F, Li M S, Xu C H, et al. Perhydropolysilazane derived silica coating protecting kapton from atomic oxygen attack[J]. Thin Solid Films, 2011, 520(3): 1063-1068.
- [5] Blankenburg L, Schrodner M. Perhydropolysilazane derived silica for flexible transparent barrier foils using a reel-to-reel wet coating technique: Single and multilayer structures [J]. Surface & Coatings Technology, 2015, 275: 193-206.
- [6] 梁倩影, 赵莉, 孙宁, 等. 全氢聚硅氮烷用于塑料表面硬化涂层的研究进展[J]. 表面技术, 2018, 47(05): 105-111.
- [7] 方庆玲, 李效东, 李义和, 等. 由光敏性全氢聚硅氮烷制备透明高硬Si-O微/纳米结构压印模板[J]. 高分子学报, 2012, 1: 56-62.
- [8] 梁倩影, 张宗波, 黄文文, 等. 全氢聚硅氮烷衍生物法制备耐高温抗氧化SiON涂层[J]. 涂料工业, 2017, 47(7): 1-5.
- [9] Song J J, Wang D R, Hu L Y, et al. Superhydrophobic surface fabricated by nanosecond laser and perhydropolysilazane [J]. Applied Surface Science, 2018, 455: 771-779.
- [10] Kim S D, Ko P S, Park K S. Perhydropolysilazane spin-on dielectrics for inter-layer-dielectric applications of sub-30 nm silicon technology[J]. Semiconductor Science and Technology, 2013, 28(3): 035008.
- [11] Saito R, Hosoya T. Water vapor barrier property of organic - silica nanocomposite derived from perhydropolysilazane on polyvinyl alcohol substrate[J]. Polymer, 2008, 49(21): 4546-4551.
- [12] Morlier A, Cros S, Garandet J P, et al. Gas barrier properties of solution processed composite multilayer structures for organic solar cells encapsulation[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2013, 115: 93-99.
- [13] 肖凤艳, 张宗波, 曾凡, 等. 全氢聚硅氮烷制备SiO_x涂层及其性能研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2013, (s1): 150-153.
- [14] 齐共金, 张长瑞, 胡海峰, 等. 全氢聚硅氮烷浸渍裂解法制备高性能3DSiO₂/Si₃N₄复合材料[J]. 中国科学: 技术科学, 2005, 35(11): 1121-1126.
- [15] Brand S, Dierdorf A, Liebe H, et al. Use of polysilazanes for coating metal strips [P]. US 8247037, 2008-01-04.
- [16] Brand S, Dierdorf A, Liebe H, et al. Coatings comprising polysilazane for preventing scaling and corrosion [P]. US 0014461, 2009-04-16.
- [17] 中国国家标准化管理委员会. 色漆和清漆铅笔法测定漆膜硬度: GB/T6739-2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- [18] 国家质量技术监督局. 色漆和清漆漆膜的划格试验: GB/T9286-1998[S]. 北京: 中国标准出版社, 1999.
- [19] Larmour I A, Saunders G C, Bell S E J. Compressed metal powders that remain superhydrophobic after abrasion[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2010, 2(10): 2703-2706.
- [20] Graubner V M, Jordan R, Nuyken O, et al. Photochemical modification of cross-linked poly (dimethylsiloxane) by irradiation at 172 nm[J]. Macromolecules, 2004, 37(16): 5936-5943.
- [21] Matsunaga T, Ikada Y. Dispersive component of surface free energy of hydrophilic polymers [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1981, 84(1): 8-13.
- [22] Yan X B, Xu T, Yue S S, et al. Water-repellency and surface free energy of a-C:H films prepared by heat-treatment of polymer precursor[J]. Diamond and related materials, 2005, 14(8): 1342-1347.
- [23] Bal J K, Kundu S, Hazra S. Hydrophobic to hydrophilic transition of HF-treated Si surface during Langmuir - Blodgett film deposition [J]. Chemical Physics Letters, 2010, 500(1-3): 90-95.
- [24] 邵中华. 全氢聚硅氮烷的改性研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2015.
- [25] Zhang Z B, Shao Z H, Luo Y M, et al. Hydrophobic, transparent and hard silicon oxynitride coating from perhydropolysilazane [J]. Polymer International, 2015, 64(8): 971-978.
- [26] 戴亮, 林志峰, 朱兴元, 等. 氟碳/石墨烯复合涂层的耐蚀性能研究[J]. 电镀与精饰, 2018, 40(8): 11-17.