

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2020.09.004

40Cr 基体表面 GO/BTESPT 硅烷复合膜的制备和性能表征

杨明¹, 陈国美², 倪自丰^{1*}, 杨鑫¹, 孙中浩³, 赵永武¹

(1. 江南大学机械工程学院, 江苏无锡 214122; 2. 无锡商业职业技术学院机电技术学院, 江苏无锡 214154; 3. 无锡创明传动工程有限公司, 江苏无锡 214142)

摘要: 为了防止 40Cr 金属基体的腐蚀, 在其表面制备添加氧化石墨烯(GO)改性的双-[γ -(三乙氧基硅)丙基]-四硫化物(BTESPT)硅烷复合膜。采用扫描电子显微镜、X 射线光电子能谱仪和接触角测量仪分析 GO/BTESPT 硅烷复合膜在 40Cr 基体表面的成膜性和疏水性, 采用硫酸铜滴定试验和 Tafel 曲线测试研究其耐蚀性能。结果表明: GO/BTESPT 硅烷复合膜在 40Cr 基体表面成膜性较好, 接触角增加至 87.41°, 表面疏水性增加; 与未处理的 40Cr 基体相比, GO/BTESPT 硅烷复合膜试样耐硫酸铜腐蚀时间可达 8.41 min, 腐蚀电流密度下降了近 2 个数量级, 腐蚀电位正移, 表现出良好的耐蚀性能, GO/BTESPT 硅烷复合膜在 3.5 wt% 的 NaCl 溶液中浸泡 3 d 后, 仍具有一定的耐蚀防护性能。

关键词: 氧化石墨烯; 双-[γ -(三乙氧基硅)丙基]-四硫化物(BTESPT); 硅烷复合膜; 疏水性; 成膜性; 耐蚀性能

中图分类号: TG174.4

文献标识码: A

Preparation and Characterization of GO/BTESPT Silane Composite Film on 40Cr Substrate

YANG Ming¹, CHEN Guomei², NI Zifeng^{1*}, YANG Xin¹, SUN Zhonghao³, ZHAO Yongwu¹

(1. School of Mechanical Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2. School of Mechanical and Electrical Engineering, Wuxi Vocational Institute of Commerce, Wuxi 214154, China; 3. Wuxi Trumy Corporation, Wuxi 214142, China)

Abstract: In order to prevent the corrosion of 40Cr metal substrate, 40Cr steel surface was used to prepare the double-[γ -(triethylsilicon) propyl]-four sulfide (BTESPT) silane composite film with graphene oxide(GO). Hydrophobicity and film forming property of silane composite film on 40Cr substrate surface was studied by scanning electron microscope, X-ray photoelectron spectrometer and contact angle meter. Corrosion resistance of GO/BTESPT silane composite film was studied by the cupric sulfate titration test and Tafel curve test. The results show that the film-forming property of GO/BTESPT silane composite film on 40Cr metal substrate is good. The contact angle increases to 87.41° and the surface hydrophobicity

收稿日期: 2020-02-22

修回日期: 2020-03-10

通信作者: 倪自丰, email: nizf@jiangnan.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金项目(51675232)

ty increases. Compared with the untreated 40Cr metal substrate, GO/BTESPT silane composite film can endure copper sulfate corrosion for 8.41 min. The corrosion current density of the GO/BTESPT silane composite film has decreased by nearly two orders of magnitude and the corrosion potential shifts positively, indicating that the GO/BTESPT silane composite film exhibits excellent corrosion resistance. After immersed in 3.5 wt% NaCl solution for 3 days, the GO/BTESPT silane composite film still has certain corrosion protection performance.

Keywords: graphene oxide; the double- $[\gamma-(\text{triethyl silicon}) \text{ propyl}]-\text{four sulfide (BTESPT)}$; silane composite film; hydrophobicity; film forming property; corrosion resistance

40Cr合金钢是机械制造业中使用最广泛的钢材之一,经过调制处理后具有优异的综合力学性能,广泛用于齿轮、轴、蜗杆等金属零部件的制造。但是40Cr合金钢容易发生小孔腐蚀和局部腐蚀,特别是在氯离子的介质中腐蚀更为严重,为了防止零部件的腐蚀带来巨大的经济损失,工业应用中通常对其进行一系列的表面处理,如阳极氧化工艺^[1]、铬酸盐钝化^[2-4]和磷化处理^[5-7]等具有优异的耐蚀性能,但是对生态环境有害,不符合绿色环保要求。

硅烷偶联剂是含有水解基团和非水解基团的有机硅化合物,水解基团水解生成的-Si-OH有利于与金属基体结合,国内外研究学者开始利用双层硅烷膜技术^[8]和添加纳米粒子^[9]等方法在金属基体表面制备硅烷复合膜,以防止金属基体被腐蚀,符合绿色环保要求^[10]。氧化石墨烯(GO)作为石墨烯的衍生物,其表面带有-OH、-C=O、-COOH和-C-O-C-等含氧官能团,这些亲水性的含氧基团不仅增添了氧化石墨烯与其它有机物反应的活性位点,而且可以增加氧化石墨烯在溶液中的分散性,目前利用氧化石墨烯增强有机涂层的耐蚀性能得到了广泛应用^[11], Pourhashem 和 Parhizkar 等^[12-13]在基底上制备添加氧化石墨烯的环氧树脂涂层,结果显示,氧化石墨烯不仅增加了涂层与基底的结合力,而且增加了涂层的疏水性和耐蚀性能;刘莉莉等^[14]将氧化石墨烯加入到丙烯酸树脂中制备复合涂层,能有效增加其硬度及耐酸碱性能。

但是,通过氧化石墨烯改性硅烷涂层的研究相对较少,因此,本工作以双- $[\gamma-(\text{三乙氧基硅})\text{丙基}]-\text{四硫化物 (BTESPT)}$ 主处理剂,在40Cr基体表面制备GO/BTESPT硅烷复合膜,并利用扫描电子显微镜(SEM)、X射线光电子能谱仪(XPS)、接触角测试、硫酸铜滴定试验以及Tafel曲线法分析GO/

BTESPT硅烷复合膜的成膜性、疏水性和耐蚀性能。

1 试验

1.1 基材前处理

以40Cr金属为基体($\Phi 20 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$),其化学成分如表1所示,首先将40Cr基体依次用400、600和1000号砂纸进行打磨,浸泡在丙酮溶液中超声振荡5 min,然后用去离子水冲洗掉表面残留的丙酮,最后放在质量分数3.5 wt.%的NaOH溶液中浸泡20 s后,用去离子水冲洗,吹干,得到羟基化的40Cr基体,放入干燥皿中待用。

表1 40Cr合金钢的组成成分

Tab.1 Composition of 40Cr alloy steel

组分	C	Si	Mn	Cr	Ni	P	S	Cu
含量/ wt. %	0.37 ~ 0.44	0.17 ~ 0.37	0.50 ~ 0.80	0.80 ~ 1.10	\leq 0.030	\leq 0.035	\leq 0.035	\leq 0.035

1.2 硅烷溶液的水解

水解示意图如图1所示。首先将乙醇、去离子水按体积比80:20配成溶液,混合均匀后将溶液、硅烷按体积比95:5配成100 mL溶液,然后磁力搅

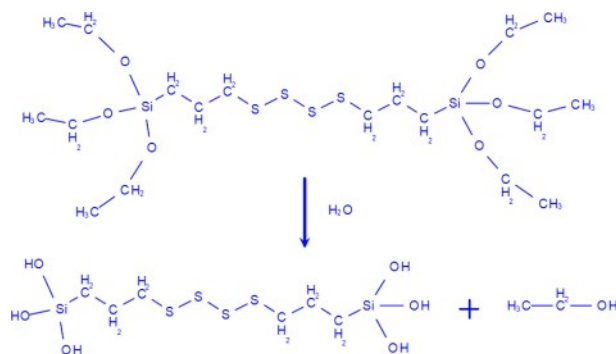


图1 BTESPT水解示意图

Fig.1 Hydrolysis diagram of BTESPT

拌的同时用冰乙酸和氨水调节溶液的pH至4,最后在35℃的恒温水浴锅中水解24 h,待用。

1.3 GO/BTESPT 硅烷复合膜的制备

首先在水解后的硅烷溶液中加入100 mg/L的氧化石墨烯(上海碳源汇谷新材料科技有限公司,纯度97.00%,平均厚度2 nm,单层),超声振荡30 min,然后将处理后的40Cr基体在溶液中浸泡40 s,吹干,最后放入100℃的恒温干燥箱中固化30 min,其成膜工艺示意图如图2所示。

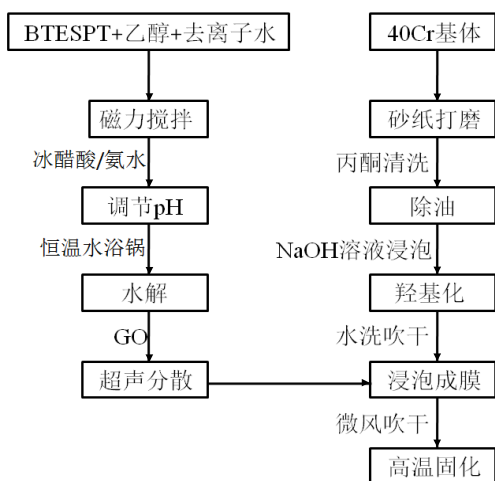


图2 GO/BTESPT 硅烷复合膜的成膜工艺示意图

Fig.2 Film forming process diagram of GO/BTESPT silane composite film

1.4 性能检测

1.4.1 SEM测试

采用日立公司S-4700型冷场发射显微镜观察氧化石墨烯的微观形貌,采用EVO18扫描电子显微镜(德国卡尔蔡司公司)观察GO/BTESPT硅烷复合膜的表面形貌。

1.4.2 XPS分析

采用AXIS ULTRADLD型X射线光电子能谱仪(岛津集团Kratos公司)分析GO/BTESPT硅烷复合膜中元素的化学状态,以单色化Al靶为X射线源,采用XPS-Peak软件对XPS谱进行分峰拟合。

1.4.3 接触角测试

使用JC2000CS型接触角测量仪(上海中晨数字技术设备有限公司),分别测试40Cr基体和GO/BTESPT硅烷复合膜表面的接触角,实验中采用针孔注射器吸取去离子水,下压两个刻度,液滴在表面5 s后拍照进行接触角测量。

1.4.4 结合力测试

参照GB/T 9286—1998《色漆和清漆 漆膜的划格试验》,首先在GO/BTESPT硅烷复合膜试样表面刻划6条深达基体的划痕,然后在与其垂直的方向上刻划6条深达基体的划痕,最后用3M的胶带黏贴在划痕位置并迅速撕扯,观察膜层的脱落情况。

1.4.5 硫酸铜滴定试验

参照QB/T3824—1999《轻工产品黑色金属化学保护层的测试方法 浸渍点滴法》,将40 mL硫酸铜溶液(0.5 mol/L)、20 mL氯化钠溶液(10 wt%)和0.8 mL的盐酸(0.1 mol/L)混合配制成溶液,以硫酸铜溶液滴到试样表面开始计时,当试样表面约1/3面积变红时计时结束,以三次实验的平均值为最终实验结果。

1.4.6 Tafel曲线测试

使用CHI660E电化学工作站(上海辰华仪器公司)分别对40Cr基体和GO/BTESPT硅烷复合膜试样进行Tafel曲线测试。以铂电极作为辅助电极,饱和甘汞电极作为参比电极,待测试基体作为工作电极。取制备面为工作面,其余各面涂上704硅胶封装绝缘,室温下自然凝固。配制质量分数3.5 wt%的NaCl溶液为测试溶液,Tafel曲线测试电位扫描范围为-0.8 ~ -0.1 V,扫描速率为1 mV/s。

2 结果与讨论

2.1 SEM形貌和XPS分析

图3(a)为氧化石墨烯放大20000倍的微观形貌。从图3(a)中可以看出,氧化石墨烯呈褶皱状,图3(b)为GO/BTESPT硅烷复合膜放大2000倍的SEM表面形貌,氧化石墨烯被包裹在硅烷膜层中,试样表面凹凸不平。

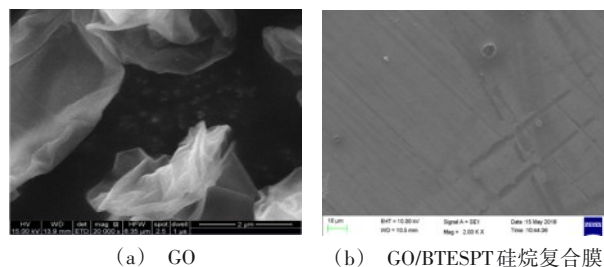


图3 GO及GO/BTESPT硅烷复合膜的SEM形貌表征

Fig 3 SEM images of GO and GO/BTESPT silane composite film

图4为GO/BTESPT硅烷复合膜的XPS图谱。由图4(a)全谱图可看出,GO/BTESPT硅烷复合膜试

样表面主要有C、O、S、Si等元素,其中C和O元素主要来自硅烷和氧化石墨烯,S和Si元素来自硅烷。

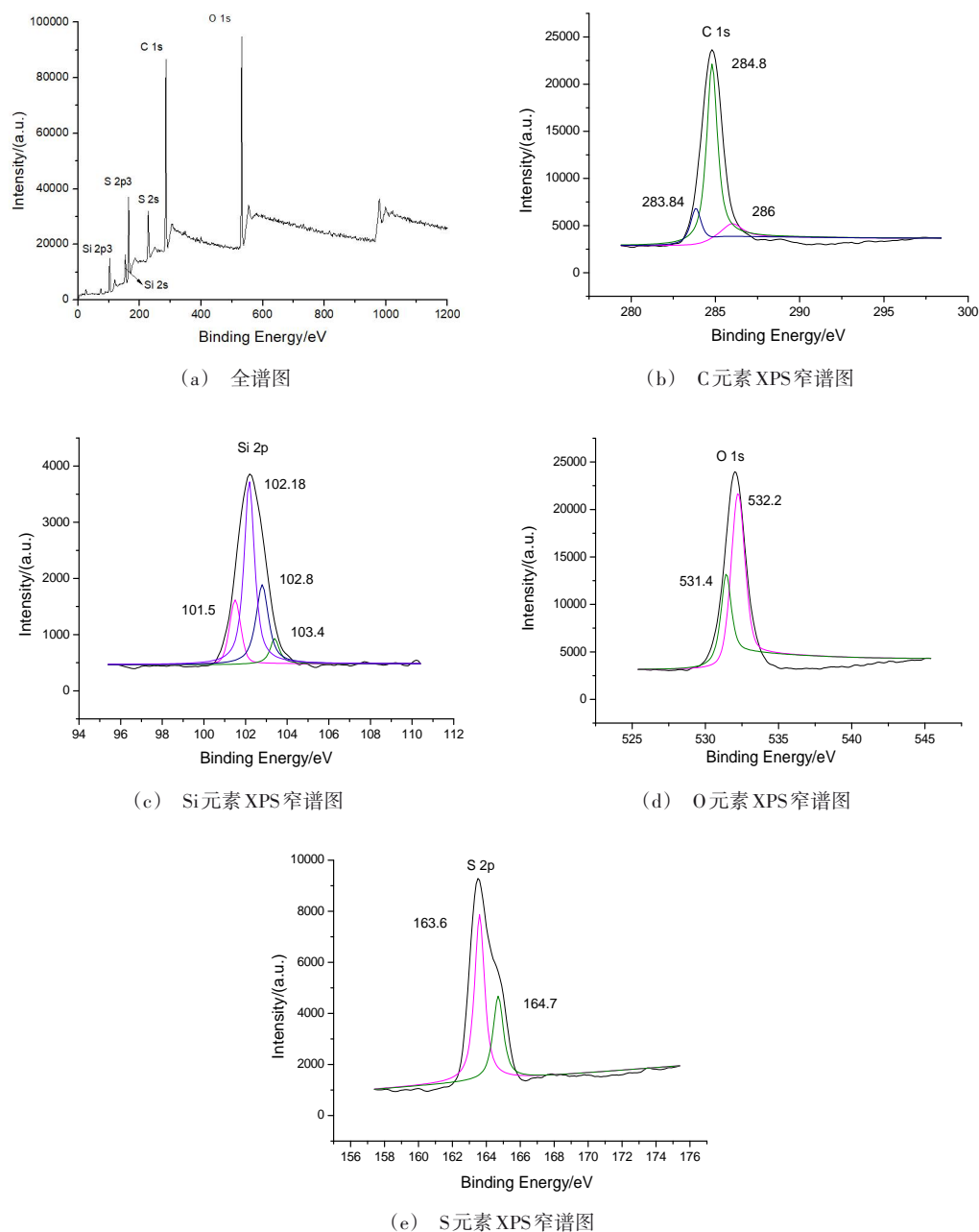


图4 GO/BTESPT硅烷复合膜的XPS图谱

Fig.4 XPS spectra of GO/BTESPT silane composite film

图4(b)为C元素XPS窄谱图,结合能284.8 eV的峰代表C-H键,结合能283.84 eV的峰代表C-Si键,结合能286 eV的峰代表C=O键,其中C-H键和C-Si键主要来自基体表面的硅烷,C=O键主要来自

氧化石墨烯;图4(c)为Si元素XPS窄谱图,结合能102.18 eV的峰代表Si-O-Si键,Si-O-Si键由Si-OH与Si-OH之间脱水缩合形成,结合能103.4 eV的峰和102.8 eV的峰代表Si-O键,可能是由于膜层中的-Si-

OC_2H_5 未完全水解,结合能 101.5 eV 的峰代表 Si-OH 键,说明膜层中存在游离的 Si-OH;图 4(d)为 O 元素 XPS 窄谱图,结合能 532.2 eV 的峰代表 Si-O-Si 键,结合能 531.4 eV 的峰代表 -OH;图 4(e)为 S 元素 XPS 窄谱图,结合能 163.6 eV 的峰代表 C-S 键,结合能 164.7 eV 的峰代表 S-S 键,其中 C-S 键和 S-S 键来自硅烷。

由 SEM 形貌图和 XPS 谱图分析可知,GO/BTESPT 硅烷复合膜能很好的覆盖在 40Cr 基体表面,膜层中存在 Si-O-Si 网状结构,与包裹在涂层中的氧化石墨烯共同阻隔腐蚀介质与金属基体直接接触。

2.2 接触角测试

图 5 为 40Cr 基体和 GO/BTESPT 硅烷复合膜试样表面接触角成像图,其接触角值如表 2 所示,未处理的 40Cr 基体接触角为 57.41° ,属于亲水表面,润湿性好,GO/BTESPT 硅烷复合膜试样接触角为 87.41° ,与 40Cr 基体相比,接触角值增加了 30° ,表面疏水性大大增加,已接近疏水表面,说明经过硅烷化处理后的 40Cr 基体表面形成了一层具有疏水性的薄膜。

2.3 结合力测试

图 6 为 GO/BTESPT 硅烷复合膜试样表面结合力的测试结果,如图 6 所示,在测试过程中,膜层并未脱落,说明 GO/BTESPT 硅烷复合膜在 40Cr 基体表面结合力较好。

2.4 硫酸铜滴定试验

对 40Cr 基体和 GO/BTESPT 硅烷复合膜试样进行硫酸铜滴定试验,试验结果如表 3 所示,两种试样在硫酸铜滴定后的表面腐蚀情况如图 7 所示,当硫酸铜滴到 40Cr 基体表面时,其表面迅速变为砖红色,如图 7(a)所示,说明基体已被腐蚀,生成了 Cu 和 FeSO_4 ,耐蚀性能极差,而 GO/BTESPT 硅烷复合膜试样耐硫酸铜腐蚀时间达到了 8.41 min 时,液滴底部仅有约 1/3 的面积变红,如图 7(b)所示,说明 GO/BTESPT 硅烷复合膜能有效阻隔硫酸铜与金属基体直接接触,延缓金属腐蚀。

2.5 Tafel 曲线

图 8 为 GO/BTESPT 硅烷复合膜试样在 3.5 wt% 的 NaCl 溶液中浸泡 0、1、2 和 3 d 后的 Tafel 曲线图,以 40Cr 空白基体作为对比,其电化学腐蚀参数如表

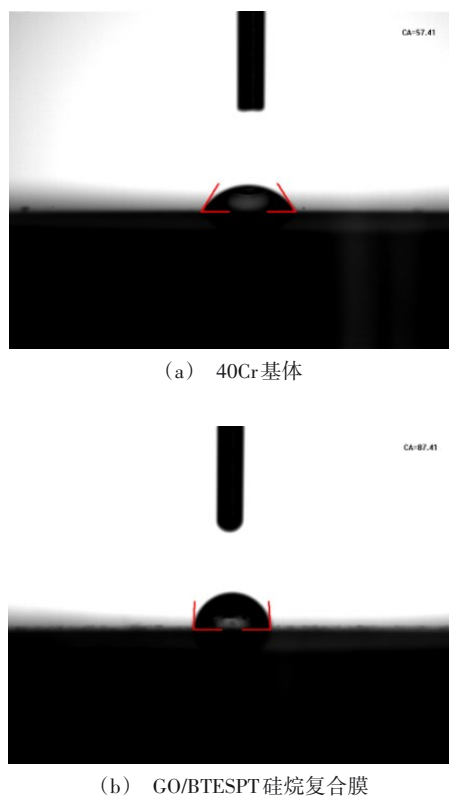


图 5 40Cr 基体和 GO/BTESPT 硅烷复合膜试样的接触角成像图

Fig.5 Contact angle image of 40Cr substrate and GO/BTESPT silane composite film

表 2 两种试样接触角值

Tab.2 Contact angle value of two kinds of sample

试样	接触角/(°)
40Cr 基体	57.41 ± 1.47
GO/BTESPT 硅烷复合膜	87.41 ± 1.32

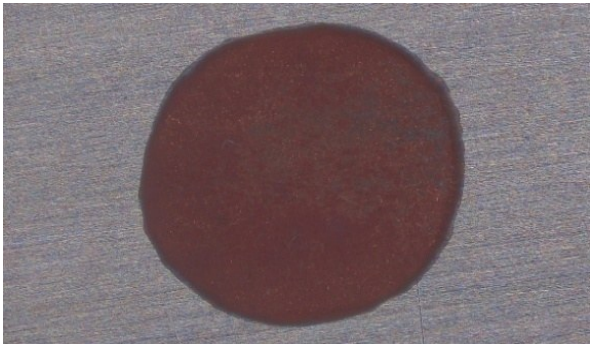


图 6 GO/BTESPT 硅烷复合膜结合力测试结果
Fig.6 Adhesion testing results of GO/BTESPT silane composite film

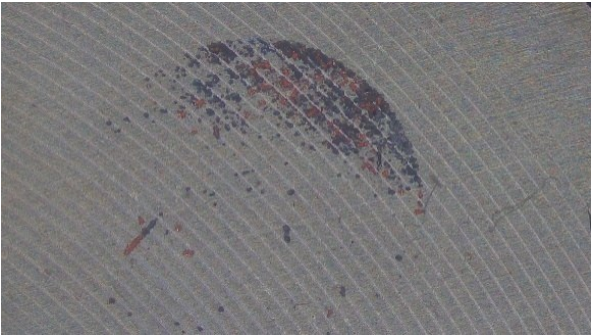
表 3 硫酸铜滴定试验结果

Tab.3 Titration test results of copper sulfate

试样	t_1/min	t_2/min	t_3/min	$t_{\text{平均}}/\text{min}$
40Cr 基体	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
GO/BTESPT 硅烷复合膜	8.28	8.53	8.42	8.41



(a) 40Cr 基体



(b) GO/BTESPT 硅烷复合膜

图 7 40Cr 基体和 GO/BTESPT 硅烷复合膜试样硫酸铜滴定后的腐蚀外观情况

Fig.7 Corrosion appearance of 40Cr substrate (a) and GO/BTESPT silane composite film (b) after titration of copper sulfate

4 所示,其中腐蚀电位与基体的腐蚀倾向有关,腐蚀电流密度与基体的腐蚀速率成正比,若腐蚀电流密度越小,表明基体的腐蚀速率越慢。浸泡 0 d 的 GO/BTESPT 硅烷复合膜试样腐蚀电位为 -0.488 V ,腐蚀电流密度为 $8.506\times 10^{-7}\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$,与 40Cr 基体相比,腐蚀电位正移了 0.112 V ,腐蚀电流密度降低了约 2 个数量级,说明 GO/BTESPT 硅烷复合膜对 40Cr 基体具有良好的耐蚀防护性能,随着浸泡时间增加,GO/BTESPT 硅烷复合膜试样的腐蚀电位逐渐负

移,腐蚀电流密度逐渐增加,说明 GO/BTESPT 硅烷复合膜对基体的防护能力逐渐减弱,可能是随着浸泡时间的增加,GO/BTESPT 硅烷复合膜的致密性逐渐变差,从而对腐蚀介质的阻隔作用逐渐降低,但浸泡 3 d 后的 GO/BTESPT 硅烷复合膜试样的腐蚀电流密度为 $1.246\times 10^{-5}\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$,仍小于 40Cr 基体,表明浸泡 3 d 后,膜层对基体仍具有一定的耐蚀防护能力。

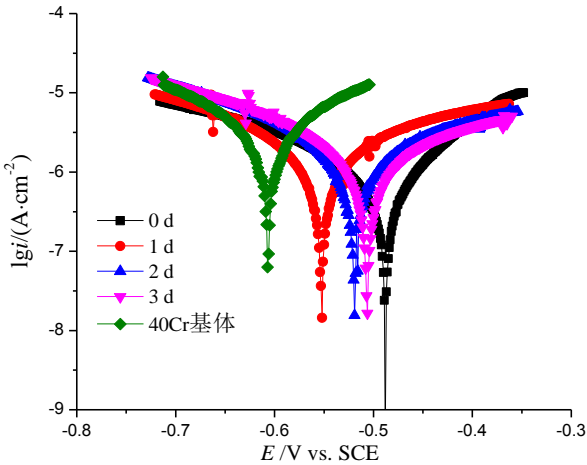


图 8 3.5% NaCl 溶液中不同试样的 Tafel 曲线

Fig.8 Tafel curves of different samples in 3.5% NaCl solution

表 4 不同试样的电化学腐蚀参数

Tab.4 Results of tafel curve test for different samples electrode

试样	腐蚀电位/V	腐蚀电流/($\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)
浸泡 0 d	-0.488	8.506×10^{-7}
浸泡 1 d	-0.506	9.675×10^{-6}
浸泡 2 d	-0.519	3.256×10^{-6}
浸泡 3 d	-0.552	1.246×10^{-5}
40Cr 基体	-0.600	1.806×10^{-5}

2.6 机理分析

将羟基化后的 40Cr 基体浸泡在水解后的硅烷溶液中时,溶液中的 $-\text{Si}-\text{OH}$ 与金属表面游离的 $-\text{OH}$ 形成氢键,吸附在金属基体表面,不同硅烷分子的 $-\text{Si}-\text{OH}$ 与 $-\text{Si}-\text{OH}$ 之间也会形成氢键,经过加热固化后,发生脱水缩合反应形成 $-\text{Si}-\text{O}-\text{Me}$ 键和三维的 $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ 网状结构,同时均匀分散在硅烷溶液中的 GO 一部分以物理填充的方式分散在硅烷膜层中,可以作为阻止腐蚀介质扩散的屏障,另一部分 GO

中的含氧官能团,如-OH、-COOH等,可以与-Si-OH形成氢键,通过加热固化后,发生脱水缩合反应形成-Si-O-C-键,能有效增加涂层的整体性和致密性,

更好的阻隔腐蚀介质与金属基体的直接接触,其成膜机理图如图9所示。

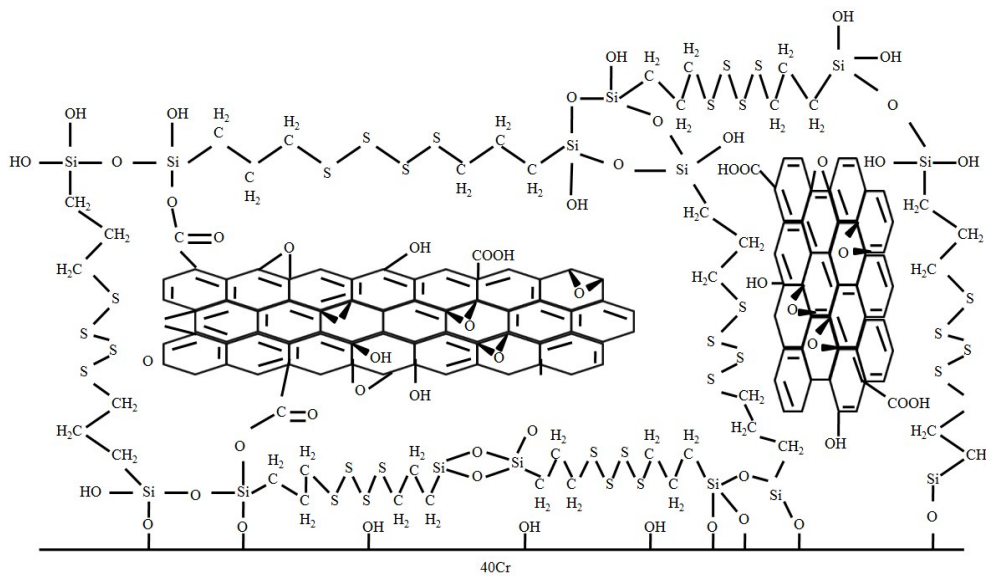


图9 GO/BTESPT硅烷复合膜的成膜示意图

Fig.9 Film forming diagram of GO/BTESPT silane composite film

3 结论

(1)GO/BTESPT硅烷复合膜能很好的覆盖在40Cr基体表面,膜层内存在致密的-Si-O-Si-骨架结构,包裹在膜层内的氧化石墨烯可以通过化学键与硅烷结合,使得GO/BTESPT硅烷复合膜具有良好的致密性和疏水性。

(2)GO/BTESPT硅烷复合膜能有效阻隔腐蚀介质与金属基体的直接接触,耐硫酸铜腐蚀时间可达到8.41 min,由电化学实验可知,GO/BTESPT硅烷复合膜试样的腐蚀电流密度为 $8.506 \times 10^{-7} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$,较40Cr基体降低了近2个数量级,腐蚀电位正移了0.112 V,说明GO/BTESPT硅烷复合膜能有效阻碍电子、离子等微观粒子的传递,减缓基体的腐蚀速率,表现出良好的耐蚀性能;随着在3.5 wt%的NaCl溶液中浸泡时间的增加,GO/BTESPT硅烷复合膜的耐蚀能力逐渐减弱,但浸泡3 d后,对基体仍具有一定的耐蚀防护能力。

参考文献

[1] 巩校良,金玉楠,李昊,等.氧化参数对2196铝锂合金阳极氧化膜厚度和耐蚀性的影响[J].沈阳航空航天

大学学报,2018,35(4):67-76.

- Gong X L, Jin Y N, Li H, et al. Effects of oxidation parameters on the thickness and corrosion resistance of anodizing film on 2196 aluminum lithium alloy[J]. Journal of Shenyang Institute of Aeronautical Engineering, 2018, 35(4): 67-76 (in Chinese).
- [2] 郭晓斐,王玥,孙华,等.镀锌层三价铬钝化膜的制备工艺及性能研究[J].材料保护,2012,45(2):35-37.
- Guo X F, Wang Y, Sun H, et al. Study on preparation technology and properties of trivalent chromium passivation film for zinc coating[J]. Journal of Materials Protection, 2012, 45(2): 35-37 (in Chinese).
- [3] 马建权,田冰,程兴德.镀锌钢板有机无铬钝化技术研究的进展[J].轧钢,2007,24(1):36-38.
- Ma J Q, Tian B, Chen X D. Development of chromate free organic passivation for galvanizing sheet steel[J]. Steel Rolling, 2007, 24(1): 36-38 (in Chinese).
- [4] 康佳,刘胜林,耿刚强,等.镀锌板无铬钝化技术研究进展[J].应用化工,2017(5):963-966.
- Kang J, Liu S L, Geng G Q, et al. Research progress of chromate free passivation technology for zinc coating[J]. Applied Chemical Industry, 2017(5): 963-966 (in Chinese).

- [5] 姚知深, 牛宗伟, 刘斌. 超声振动对65钢电解磷化膜表面形貌与耐蚀性的影响[J]. 电镀与精饰, 2019(9): 24-28.
Yao Z S, Niu Z W, Liu B. Effect of ultrasonic vibration on surface morphology and corrosion resistance of 65 steel electrolytic phosphating film[J]. Plating & Finishing, 2019(9): 24-28 (in Chinese).
- [6] 胡文娇, 周勇, 李依旋, 等. Ni^{2+} 对铝合金磷化膜结构和耐蚀性的影响[J]. 电镀与精饰, 2012, 34(1): 1-4.
Hu W J, Zhou Y, Li Y X, et al. Effect of Ni^{2+} on structure and corrosion resistance of phosphate conversion coating on aluminum alloy [J]. Plating & Finishing, 2012, 34(1): 1-4 (in Chinese).
- [7] 谢明, 李丽波, 李悠, 等. 常温锌锰系磷化工艺及磷化膜性能研究[J]. 电镀与环保, 2018, 8(6): 68-70.
Xie M, Li L B, Li Y, et al. Room temperature zinc-manganese phosphating technology and properties of phosphating film [J]. Electroplating & Pollution Control, 2018, 8(6): 68-70 (in Chinese).
- [8] 李天一, 朱晓斐. 低碳钢表面复合硅烷膜的制备与防腐性能[J]. 腐蚀与防护, 2016, 37(9): 711-714.
Li T Y, Zhu X F. Preparation and anti-corrosion behaviour of hybrid silane coating on surface of mild steel[J]. Corrosion and Protection, 2016, 37(9): 711-714 (in Chinese).
- [9] Brusciotti F, Batan A, Graeve I D, et al. Characterization of thin water-based silane pre-treatments on aluminium with the incorporation of nano-dispersed CeO_2 particles [J]. Surface & Coatings Technology, 2010, 205(2): 603-613.
- [10] 冀晓丽, 张欣, 刘晓慧, 等. 金属表面有机硅复合膜的耐腐蚀性能[J]. 大连工业大学学报, 2014, 33(3): 193-196.
Ji X L, Zhang X, Liu X H, et al. Corrosion resistance of silane composite membrane on steel surface [J]. Journal of Dalian Institute of Light Industry, 2014, 33(3): 193-196 (in Chinese).
- [11] 楚景慧, 佟立波, 江忠浩. 氧化石墨烯/硅烷自组装涂层对镁合金耐腐蚀和耐磨损性能的影响[J]. 表面技术, 2019(3): 62-68.
Chu J H, Tong L B, Jang Z H. Effect of graphene oxide/silane self-assemble coating on corrosion and wear resistance of Mg alloy [J]. Surface Technology, 2019(3): 62-68 (in Chinese).
- [12] Pourhashem S, Rashidi A, Vaezi M R, et al. Excellent corrosion protection performance of epoxy composite coatings filled with amino-silane functionalized graphene oxide [J]. Surface and Coatings Technology, 2017, 317: 1-9.
- [13] Parhizkar N, Shahrabi T, Ramezanzadeh B. A new approach for enhancement of the corrosion protection properties and interfacial adhesion bonds between the epoxy coating and steel substrate through surface treatment by covalently modified amino functionalized graphene oxide film [J]. Corrosion science, 2017, 123: 55-75.
- [14] 刘莉莉, 董锐. 氧化石墨烯改性丙烯酸树脂涂层的制备及性能研究[J]. 化工新型材料, 2016(8): 183-185.
Liu L L, Dong R. Preparation and property of acrylic resin coating modified by graphene oxide [J]. New Chemical Materials, 2016(8): 183-185 (in Chinese).