

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20180710002

石墨烯改性无铬达克罗涂层的组织及耐腐蚀性能

任鹏禾, 周宏明, 许晓嫦, 谭 骢, 朱晴晴

(中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 达克罗凭借优异的耐腐蚀性能, 广泛应用于汽车、航海、风电等领域, 但其所含铬酸盐存在严重的污染问题。采用硅烷偶联剂代替铬酸盐的无铬达克罗解决了污染问题, 但相对于达克罗, 其硬度低、附着力差、耐腐蚀性较差。通过加入硝酸铈铵和石墨烯对无铬达克罗涂料进行改性, 并采用X射线衍射仪、扫描电镜、拉曼光谱仪、快速腐蚀试验、极化曲线试验研究了涂层的物相组成、组织形貌、耐腐蚀性能。结果表明: 涂层表面主要是片状锌粉、片状铝粉, 致密性好; 涂层截面层状堆叠结构清晰。石墨烯添加量为200 mg/L时, 改性无铬达克罗涂层的耐腐蚀性能最佳, 耐腐蚀时间(5 h)最长, 腐蚀电流密度($0.124 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)最小, 腐蚀电压(-0.82 V)最正。硝酸铈铵通过对金属粉的钝化、粘结作用提高涂层的耐腐蚀性能; 石墨烯通过物理屏蔽作用、促进牺牲阳极保护作用提高涂层的耐腐蚀性能。

关键词: 石墨烯; 无铬达克罗; 微观组织; 耐腐蚀性能; 极化曲线

中图分类号: TG174.46

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2018)06-0073-08

Microstructure and Corrosion Resistance of Graphene Modified Chromium-free Dacromet Coating

REN Penghe, ZHOU Hongming, XU Xiaochang, TAN Fei, ZHU Qingqing

(School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Dacromet is an effective corrosion-resistant coating widely used in automobiles, ships and wind-power generators. However, it contains chromate which may cause severe environmental pollution. Chromium-free dacromet coating has been developed to address the pollution problem by replacing chromate with safe silane coupling agent. However, the hardness, adhesion strength and corrosion resistance of the chromium-free dacromet coating is worse than that of dacromet. Thus, diammonium cerium (IV) nitrate and graphene was used to modify the chromium-free dacromet coating. Various characterizations including X-ray diffraction, scanning electron microscopy, Raman spectroscopy, rapid corrosion test and electrochemical polarization show that the top layer of the coating is mainly composed by compact flake zinc powder and flake aluminum powder and the cross section of the coating shows a clear multi-layer structure. With a concentration of 200 mg/L graphene, the modified chromium-free dacromet coating has the best corrosion resistance, evidenced by the longest corrosion resistance time (5 h), the minimum corrosion current density ($0.124 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), and the most positive corrosion voltage (-0.82 V). The improved corrosion resistance can be ascribed to the passivizing and powder-bonding effects of diammonium cerium (IV) nitrate as well as the physical shielding and increased sacrificial anode protection from graphene.

Keywords: graphene; chromium-free dacromet; microstructure; corrosion resistance; polarization curve

收稿日期: 2018-07-10; 修回日期: 2018-12-11

网络出版日期: 2018-12-20 17:05; 网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20181220.1705.002.html>

通信作者: 许晓嫦(1963—), 女(汉), 教授, 博士; 研究方向: 金属组织及性能控制; E-mail: xxc12@126.com

引用格式: 任鹏禾, 周宏明, 许晓嫦, 等. 石墨烯改性无铬达克罗涂层的组织及耐腐蚀性能[J]. 中国表面工程, 2018, 31(6): 73-80.

REN P H, ZHOU H M, XU X C, et al. Microstructure and corrosion resistance of graphene modified chromium-free dacromet coating[J]. China Surface Engineering, 2018, 31(6): 73-80.

0 引言

达克罗是 20 世纪 70 年代由美国开发, 20 世纪 90 年代初引入中国的一种金属表面防腐技术^[1]。它是将锌粉、铝粉、铬酸盐和去离子水组成的涂料涂覆于工件表面, 经烧结而形成的铬锌涂层^[2]。达克罗凭借低廉的成本及良好的耐腐蚀性能得到了迅速的推广, 已广泛应用于汽车、航海、风电等领域, 是最常见的表面防腐技术之一^[3-5]。

21 世纪初开始, 各国对环境污染问题越来越重视, 达克罗由于含有危害性极大的铬酸盐而受到越来越多的限制, 一些国家及行业已明令禁止使用达克罗技术^[6]。因此, 各国开始研究发展绿色环保的无铬达克罗技术。

无铬达克罗技术的发展大体分为两个阶段。第一阶段主要研究代替铬酸盐的钝化剂和粘结剂, 包括无机类^[7](钼酸盐、磷酸盐、硼酸等), 有机类^[8](硅烷偶联剂、树脂等), 形成了以多元混合钝化匹配硅烷偶联剂或树脂成膜的代表性成果, 已成为目前国内外无铬达克罗产品的主流, 但其存在着硬度低、附着力差、耐腐蚀性较差等缺点, 限制了无铬达克罗的进一步发展; 第二阶段主要通过添加纳米颗粒^[7](SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 等) 或复合涂层^[9]进一步提高无铬达克罗的综合性, 但仍处于研发阶段^[10-11]。

文中在第一阶段无铬达克罗的基础上, 以硝酸铈铵^[12]辅助硅烷偶联剂替代铬酸盐的钝化、粘结作用, 加入石墨烯^[13-14]改性无铬达克罗涂料, 对物相组成、组织形貌和耐腐蚀性能等进行了研究, 探究硝酸铈铵、石墨烯的存在方式对耐腐蚀性能的影响。

1 试验

1.1 样品制备

1.1.1 涂料制备过程

首先, 将鳞片状锌粉、铝粉和聚乙二醇 600、水按比例混合作为配液 A, 称取一定量的硝酸铈铵溶液加入配液 A; 然后, 将硅烷偶联剂(KH-560)、甲醇、去离子水按比例 15 : 10 : 75 水解, 得到的硅烷水解液作为配液 B, 将配液 B 缓慢滴入配液 A, 边快速搅拌; 最后, 称取一定量的石墨烯分散液缓慢滴入配液 B 中, 搅拌 4 h 得到石墨烯改性无铬达克罗涂料。

1.1.2 涂层制备

(1) 基体材料及预处理。采用 50 mm×50 mm×1 mm 的 45 钢板作为基体材料。首先, 量取 1 mol/L 的 NaOH 溶液超声波清洗 30 s 后用蒸馏水清洗; 然后, 使用砂纸打磨至 12.8 μm (1200 目), 表面洁净光滑; 最后, 把试样放入丙酮溶液中超声波清洗 10 min, 取出试样, 吹干备用。

(2) 涂覆工艺。采用浸入-甩干工艺进行涂覆, 将基体试样浸入到涂料中, 保持 15 s 左右, 然后放到半径 10 mm 的转盘边缘以 200 r/min 的速度甩除多余的涂料, 静止 30 s, 使其流平。

(3) 烧结工艺。分为预热烘干和烧结固化两个阶段, 预热烘干阶段的温度为 80℃, 时间为 10 min。烧结固化阶段的温度为 300℃, 时间为 30 min。

1.2 物相、组织表征及耐腐蚀性能测试

采用 D/max 2550 型 X 射线衍射仪对涂层物相组成进行表征, 使用 Cu 靶, 加速电压 40 kV, 电流 40 mA, 扫描速度 6°/min, 步长 0.02°; 采用 Quanta-200 型环境扫描电镜及配备的能谱仪对涂层的表面、截面进行组织形貌和元素分布观察; 采用 LabRAM HR800 型显微激光拉曼光谱仪对石墨烯存在方式进行表征, 激光激发波长 514 nm, 2 nW。

快速腐蚀试验采用 L13 型恒温水箱, 腐蚀介质为 20% 的硝酸铵溶液, 温度为 70℃, 记录首次出现红锈的时间; 采用 IM6ex 型电化学工作台对涂层的极化曲线进行测试, 采用三电极体系, 参比电极为饱和甘汞电极, 辅助电极为铂电极, 试样工作面积 1 cm², 介质为室温下的 3.5% NaCl 水溶液, 扫描速度为 0.1 mV/min, 电位范围为 -1.2~0.6V。

2 结果与讨论

2.1 涂层的物相分析

图 1 为石墨烯含量 200 mg/L 的改性无铬达克罗涂层的物相组成。涂层主要是单质 Zn 和 Al, 覆盖基体材料, 隔绝腐蚀介质, 发挥物理屏蔽保护作用, 在受到腐蚀介质的腐蚀时, 优先于基体材料发生腐蚀, 发挥牺牲阳极保护阴极作用, Al 还可以增加涂层的光亮度。Zn 在加热固化过程中有一定的氧化, 其氧化物的峰线强度不是很大, 说明氧化并不严重, 烧结工艺较为合理, 不会对表面产生较大影响。图谱观察到 26°处出现了

一个极弱的石墨烯的峰线存在, 一方面石墨烯的总含量少, 固含量约万分之一, 峰强度小, 另一方面, 仅极少部分石墨烯在涂层表面出现, 绝大部分石墨烯存在于涂层内部。

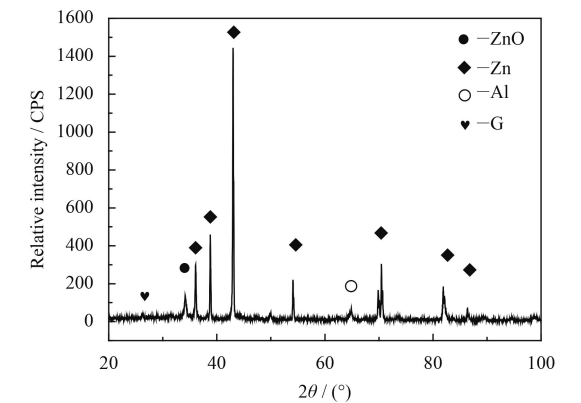


图1 石墨烯改性无铬达克罗涂层的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of the graphene modified chromiam-free dacromet coating

2.2 涂层组织形貌分析

图2为石墨烯改性无铬达克罗涂层的表面形貌。涂层表面光滑平整, 致密性良好, 无孔隙和裂纹。同时, 表面被极薄的半透明鳞片状铝粉包覆, 将较厚的鳞片状锌粉覆盖在下边, 减少了活性较高的锌与腐蚀介质接触, 且铝粉表面有一层致密氧化膜, 有效提高涂层的耐腐蚀性能。如表1, 锌粉与铝粉的配料比例为8:1, 能谱分析得到, 锌、铝元素在表面的含量(质量分数)比大约为4:1, 低于配料比例证明有较多的铝粉是以覆盖表面的形式存在的, 提高了表面平整度, 减少了孔隙和裂纹的出现。

图3为石墨烯改性无铬达克罗涂层的表面成分扫描结果。如图3(b)(c), 锌元素较为均匀, 铝元素呈岛状分布, 主要是均匀覆盖于表面的鳞片状铝粉上有少量粒径微小的锌粉。如图3(d)(e), 硅、氧元素的面分布较为均匀, 硅元素主要分布在锌、铝元素的外部, 并且硅元素分布的地方氧元素也集中分布, 可见硅元素主要以SiO₂形式存在涂层中, 发挥粘结作用。如图3(f), 铈元素分布较均匀, 数量较少, 证明钝化较均匀。

图4为石墨烯改性无铬达克罗涂层的截面形貌。区域1部分可见, 涂层截面的层状结构清晰, 鳞片状锌粉、铝粉相互堆叠, 可大大延长腐蚀介质的渗透路线^[15]; 涂层中片状金属粉之间的

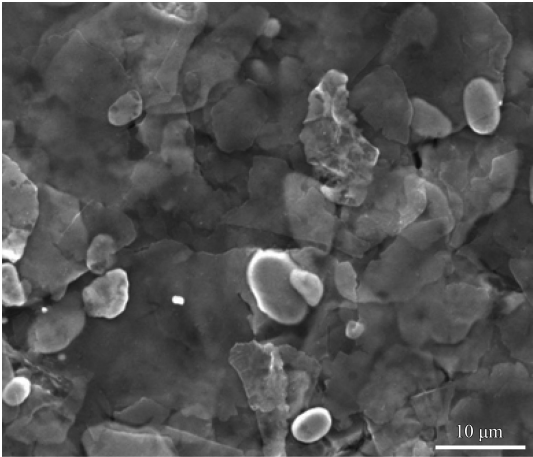


图2 石墨烯改性无铬达克罗涂层表面的 SEM 形貌

Fig.2 SEM image of the graphene modified chromiam-free dacromet coating surface

表1 石墨烯改性无铬达克罗涂层及涂层表面成分			
Table 1 Composition of the graphene modified chromiam-free dacromet coating and coating surface (w/%)			
Procedure	Zn	Al	Other
Coating	28.0	3.5	68.5
Surface	74.6	17.9	7.5

粘结物成分分析结果见表2, 硝酸铈铵发挥粘结作用导致金属粉之间粘结物中含有较多铈元素。硅烷偶联剂需要水解使用, 有效浓度(质量分数)在10%~20%, 更多发挥粘结作用, 钝化不稳定且能力有限, 而片状锌粉、铝粉的表面积很大, 所需钝化剂数量较多, 导致锌片、铝片钝化不均匀, 形成局部原电池, 腐蚀速度加快, 同时腐蚀介质可以通过局部表面的孔隙和裂纹渗透到基体, 从而腐蚀基体材料^[16], 所以采用单一硅烷偶联剂替代铬酸盐的无铬达克罗涂层的耐腐蚀性能较差。通过添加适量的硝酸铈铵辅助硅烷偶联剂发挥钝化作用, 从而改性无铬达克罗涂层, 硝酸铈铵优先在金属粉表面形成钝化膜, 同时, 部分硝酸铈铵及其不溶化合物填充在金属粉之间, 可以明显改善钝化均匀性和涂层的致密性, 使表面无孔隙和裂纹, 增强涂层对腐蚀介质的屏蔽保护作用, 阻碍腐蚀介质的渗透, 减缓腐蚀介质的侵蚀速率^[17], 提高涂层的耐腐蚀性能。区域2部分可见, 涂层与基体材料的结合状态良好, 与宏观上良好的涂层附着力匹配, 主要是硝酸铈铵、硅烷偶联剂对基体材料具有钝化作用, 提高了涂料与基体材料的适应性。

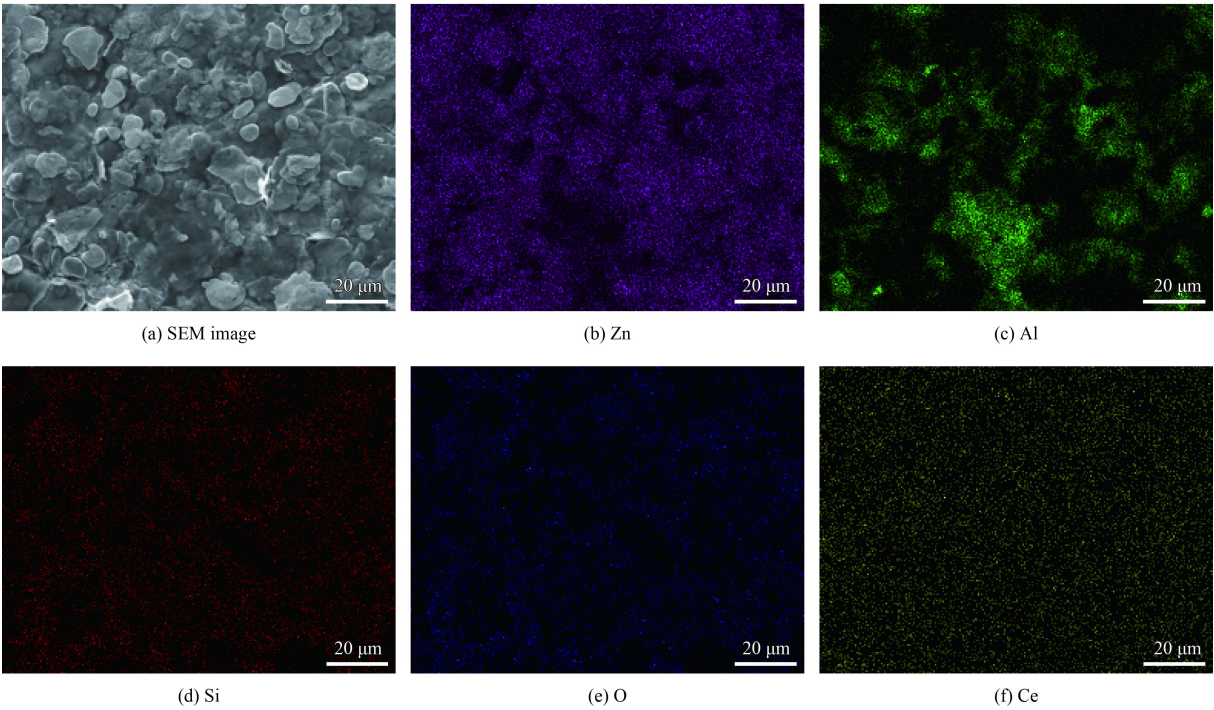


图 3 石墨烯改性无铬达克罗涂层表面的元素分布

Fig.3 Element distribution of the surface on graphene modified chromium free dacromet

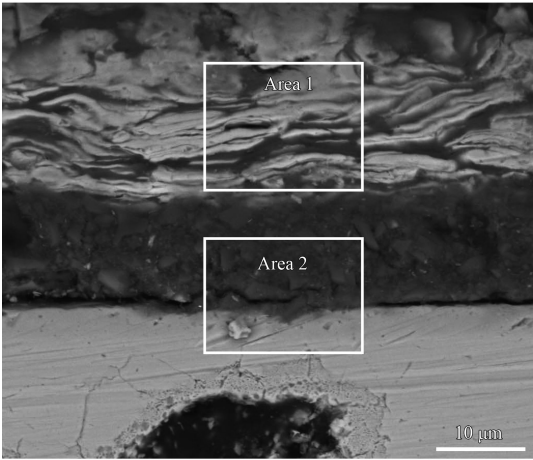


图 4 石墨烯改性无铬达克罗涂层截面的 SEM 形貌

Fig.4 Cross sectional SEM images of the graphene modified chromium-free dacromet coating

表 2 石墨烯改性无铬达克罗涂层粘结物成分表

Table 2 Composition of adhesive in graphene modified chromium-free dacromet (w/%)				
Procedure	Ce	Si	O	other
1	10.2	26.5	36.8	26.5

2.3 涂层的耐腐蚀性能

2.3.1 快速腐蚀试验分析

对硝酸铈铵添加量为 20 g/L，石墨烯的添加量为 0~300 mg/L 的改性无铬达克罗涂层进行快速

腐蚀试验，记录涂层表面出现红锈的时间，结果如图 5。当添加 200 mg/L 的石墨烯时，涂层具有最好的耐腐蚀性能，抗侵蚀时间可高达 5.0 h。相比之下，未添加石墨烯涂层的抗侵蚀时间为 2.4 h，随石墨烯添加量增加，抗侵蚀时间上升，主要是石墨烯贴附在片状金属粉上，阻碍腐蚀介质渗透，延缓腐蚀速度。当石墨烯添加量超过 200 mg/L 时，耐腐蚀性能略微降低，主要是涂料分散能力下降，涂料稳定性、均匀性开始变差，由此说明

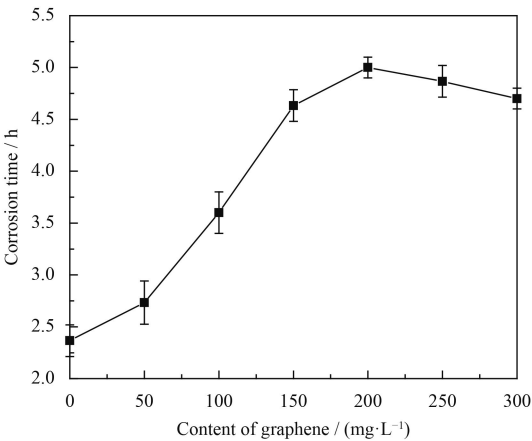


图 5 石墨烯改性无铬达克罗涂层快速腐蚀试验结果

Fig.5 Results of rapid corrosion test on graphene modified chromium-free dacromet

添加适量的石墨烯可以有效地提高涂层的耐腐蚀性能。

图6为腐蚀3 h后无铬达克罗涂层、石墨烯含量 200 mg/L 的改性无铬达克罗涂层的物相组成。两种图谱峰线的位置无差异, 峰值的强弱有一定程度的变化。无铬达克罗涂层经腐蚀后主要由锌、铝、氧化锌及铁构成, 铁元素较多, 证明涂层已失效; 添加石墨烯的涂层在经腐蚀后, 未出现铁峰, 涂层尚未失效, 仍具备防腐作用, 且在 26°附近出现了较为明显的石墨烯峰, 证明石墨烯主要存在于内部, 经腐蚀后露出且不脱落, 提高耐腐蚀性能。

图7为不同腐蚀时间后的石墨烯改性无铬达克罗涂层形貌。快速腐蚀 1 h 后, 如图7(a), 涂层的局部区域出现破损, 这种破损仅限于最表面的极薄鳞片状铝粉, 但危害较大, 使活性较高的锌粉直接暴露在了腐蚀介质中, 局部腐蚀速度明显加快, 屏蔽保护作用减弱, 产生最早的腐蚀现象^[18]。快速腐蚀 2 h 后, 如图7(b), 涂层的表面极薄的鳞

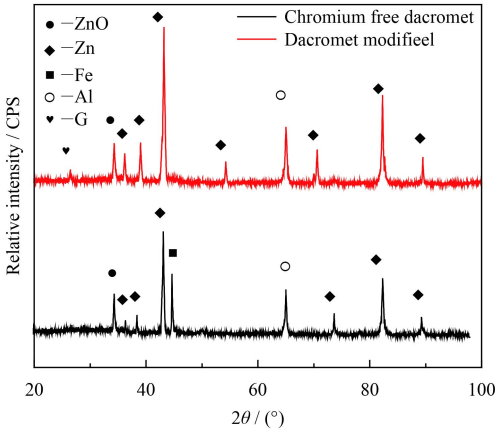


图6 腐蚀后涂层的 XRD 图谱
Fig.6 XRD patterns of the coatings after corrosion

片状铝粉破损后, 进一步被腐蚀形成腐蚀沟壑, 这种地方就成为了腐蚀介质腐蚀基体的最简单的途径, 涂层的物理阻挡作用进一步变弱, 沟壑区域使得腐蚀介质很容易透过涂层到达基体, 因而会加速腐蚀, 导致涂层的耐腐蚀性能减弱。快速腐蚀 3 h 后, 如图7(c), 涂层并没有受到严重腐

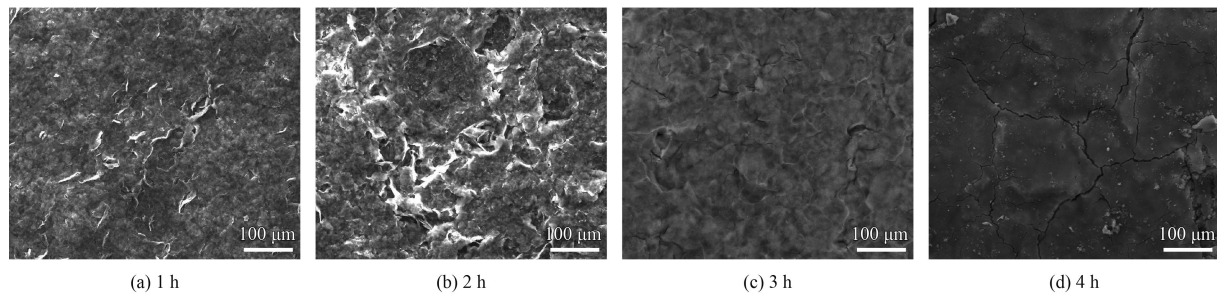


图7 不同腐蚀时间后涂层表面的 SEM 形貌
Fig.7 SEM images of coating surface after different corrosion time

蚀, 没有出现像其他达克罗涂层一样沿沟壑加速腐蚀现象, 导致涂层快速失效, 而是在其它非破损区出现了均匀的腐蚀, 表面的鳞片状铝粉受到腐蚀, 逐渐均匀的减少, 形成腐蚀产物覆盖在表面, 此过程一直持续到涂层失效。分析认为, 这种现象主要是沟壑区中出现了硝酸铈铵和硅烷偶联剂经烧结后形成的不腐蚀成分或片状石墨烯阻止了腐蚀介质的继续前进。快速腐蚀 4 h 后, 如图7(d), 腐蚀产物数量很多, 覆盖在涂层上, 一定程度的隔绝了腐蚀介质的接触, 延缓腐蚀过程。

2.3.2 石墨烯状态分析

图8为石墨烯改性涂层表面的形貌。可见涂层表面存在石墨烯薄片, 但数量极少, 覆盖在片

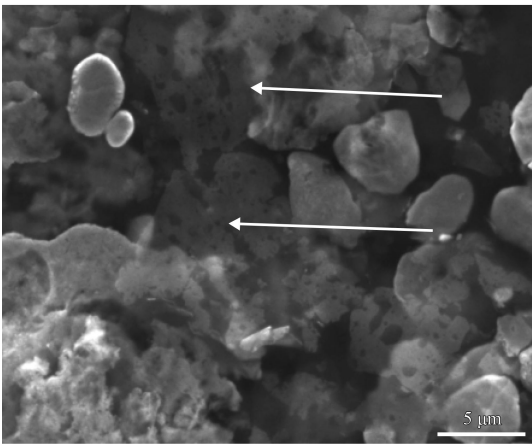


图8 石墨烯在涂层表面的 SEM 形貌
Fig.8 SEM image of graphene on coating surface

状锌粉、铝粉之上，直接阻碍腐蚀介质接触金属粉。图 9 为改性涂层拉曼光谱的分析结果，进一步证明石墨烯存在于表面，与表面的 XRD 结果相符合。

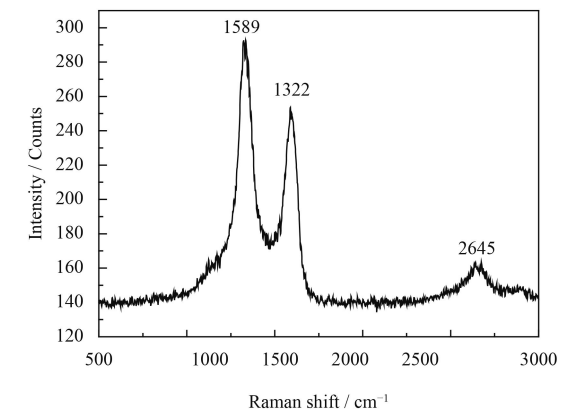


图 9 涂层表面的石墨烯拉曼光谱

Fig.9 Raman spectra of graphene on coating surface

为观察石墨烯在涂层内部的存在方式，采用 70℃ 的 20% 硝酸铵溶液不断冲洗涂层表面，采用扫描电镜对腐蚀后的涂层进行组织形貌观察，进一步说明其提高耐腐蚀性能的机制，观察结果如图 8。同时采用扫描电镜能谱仪对石墨烯处进行成分分析如表 3，由于涂层仅含石墨烯一种碳元素，故能谱结果可以证明石墨烯的存在。冲洗腐蚀 20 min 后，如图 10(a)，在表面铝粉腐蚀消失后，部分区域出现石墨烯 (图中 1、2 处)，石墨烯薄膜边缘翘起，存在一定程度的团聚，经过腐蚀介质冲洗，石墨烯仍在金属粉的交界处，阻碍腐

表 3 石墨烯处的成分

Table 3 Composition of near graphene (w%)					
Procedure	C	O	Al	Zn	Ce
a	100	0	0	0	0
b	69.71	4.47	22.17	3.44	0.22
c	57.14	21.51	5.85	12.87	2.63

蚀介质沿金属粉连接处渗透，进而减缓腐蚀速度；冲洗腐蚀 60 min 后，如图 10(b)，随腐蚀程度的加深，区域 1 可见，牢固的贴附在金属粉之上，这部分石墨烯隔绝了腐蚀介质与活性较高的锌粉发生正面接触，增加渗透路线，覆盖部分得到良好的保护，未覆盖部分受到腐蚀更为深入。区域 2 可见，中间的部分已经被冲洗掉，但形成的并不是尖锐的沟壑，而是较为平坦的盆地，图中的台阶结构更直观的体现了石墨烯发挥物理屏蔽作用，从表面到底部一层层的阻碍机制；冲洗腐蚀 60 min 后，如图 10(c)，部分石墨烯并不能在涂层中平铺开，但这种收缩的石墨烯与腐蚀产物混合在一起，经冲洗后不脱落，证明较为致密，形成屏障，可阻挡腐蚀介质进一步渗入。

由石墨烯形貌变化推断，石墨烯具有不腐蚀性、疏水性及片层结构的特点，使其形成难以正面突破的物理隔绝层，阻碍腐蚀过程中的分子扩散；尽管随着涂层中越来越多的锌被腐蚀，且不溶性沉积物阻断了导电通路，但是石墨烯不参与反应，能够继续连通部分锌粉，使更多的锌粉发挥作用，实现更持久的保护。

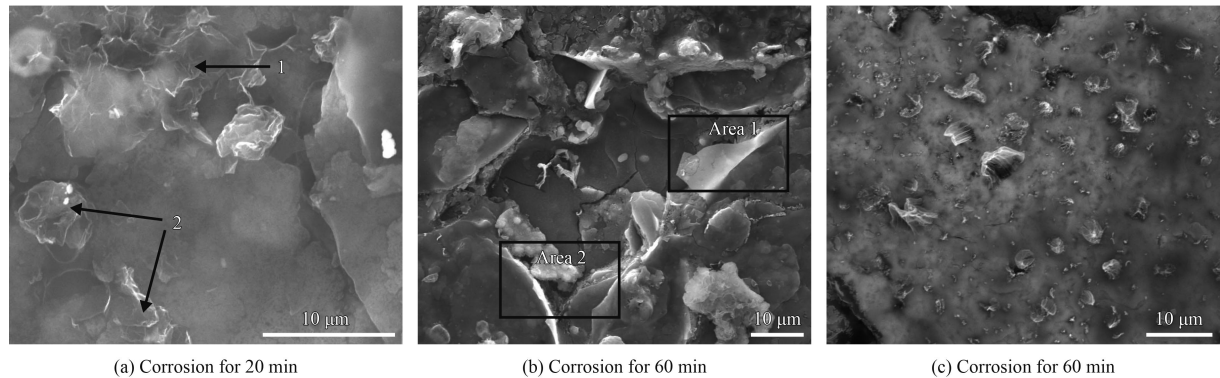


图 10 腐蚀后涂层表面的 SEM 形貌

Fig.10 SEM images of the coating after corrosion

2.3.3 极化曲线分析

图 11 为达克罗涂层、无铬达克罗涂层、含硝

酸铈铵的改性无铬达克罗涂层、含硝酸铈铵和石墨烯的改性无铬达克罗涂层的极化曲线。对不同

涂层的极化曲线进行拟合计算, 所得拟合参数如表 4。

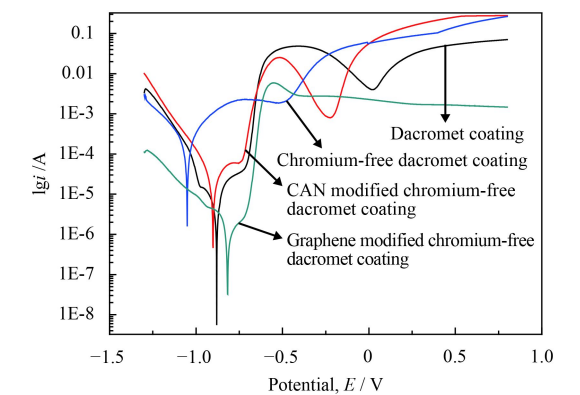


图 11 不同涂层的极化曲线

Fig.11 Potentiodynamic polarization curves of the different coatings

表 4 不同涂层的极化曲线拟合参数

Table 4 Potentiodynamic polarization parameters of the different coatings

Procedure	$I_{corr} / (\mu A \cdot cm^{-2})$	$E_{corr} / V(vs \cdot SCE)$
Dacromet coating	1.13	-0.88
Chromium-free dacromet coating	52.5	-1.05
CAN modified chromium-free dacromet coating	8.55	-0.9
CAN and graphene modified chromium-free dacromet coating	0.124	-0.82

对比达克罗涂层的极化曲线, 达克罗涂层出现了明显的钝化现象, 而无铬达克罗涂层没有出现钝化现象, 涂层的腐蚀电流密度从 $1.13 \mu A/cm^2$ 上升到 $52.5 \mu A/cm^2$, 腐蚀电压从 $-0.88 V$ 降低到 $-1.05 V$ 。单一的硅烷偶联剂并不能完全替代铬酸盐的钝化、粘结作用, 钝化不均匀的金属粉形成原电池及金属粉之间的间隙会严重损害涂层的耐腐蚀性能。

对比无铬达克罗涂层的极化曲线, 含硝酸铈铵的改性无铬达克罗涂层在出现明显的钝化现象, 涂层的腐蚀电流密度降低到 $8.55 \mu A/cm^2$, 腐蚀电压上升到 $-0.90 V$ 。适量硝酸铈铵对片状金属粉的钝化作用优异, 在金属粉表面形成有效的钝化膜, 同时其本身及所产生的氧化物和氢氧化物与有机硅烷的网状结构能形成良好的协同作用, 与鳞片状金属粉形成致密的涂层, 抑制阳极溶解反应, 降低腐蚀速率, 起到良好的防护作用^[19]。

对比含硝酸铈铵的改性无铬达克罗涂层, 含

硝酸铈铵和石墨烯的改性无铬达克罗涂层存在更为优异的钝化现象, 钝化电流更低, 钝化电压区间更广, 直到 $0.8 V$ 仍未出现过钝化现象。涂层的腐蚀电流密度下降到 $0.124 \mu A/cm^2$, 腐蚀电压上升到 $-0.82 V$ 。石墨烯在此过程中除发挥物理屏障作用外, 超高导电性、超高比表面积 of 片状结构能弥补涂层中分离的锌粉之间的电接触, 导通更多锌粉而形成更强大的导电网络, 使得更多锌粉充当牺牲阳极, 增强涂层的保护作用。

3 结 论

- (1) 石墨烯改性无铬达克罗涂层表面主要由单质锌、铝及少量氧化锌组成。
- (2) 涂层表面光滑平整, 致密性好, 无孔隙和裂纹, 且被极薄的鳞片状铝粉包覆, 阻碍氧气和腐蚀介质的渗透, 提高涂层的耐腐蚀性能; 涂层与基体材料的结合状态良好, 截面层状堆叠结构清晰, 延长了渗透路线, 延缓了腐蚀速度。
- (3) 石墨烯添加量为 $200 mg/L$ 时, 涂层的耐腐蚀性能最佳, 耐侵蚀时间可到 $5.0 h$, 是无铬达克罗涂层的 2 倍左右。
- (4) 硝酸铈铵存在于金属粉表面和交界处, 通过对金属粉的钝化、粘结作用, 同时降低腐蚀电流、提高腐蚀电压来提高涂层的耐腐蚀性能。
- (5) 石墨烯主要存在于涂层内部, 少量存在于涂层表面, 通过物理屏蔽作用、促进牺牲阳极保护作用提高涂层的耐腐蚀性能, 同时有效的降低腐蚀电流, 提高腐蚀电压。

参考文献

[1] 张明明, 张克冰, 张圣麟, 等. 改性环氧树脂无铬达克罗涂层的制备及其性能[J]. 腐蚀与防护, 2018, 39(3): 227-231. ZHANG M M, ZHANG K B, ZHANG S L, et al. Preparation and property of modified epoxy resin chrome-free dacromet coating[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2018, 39(3): 227-231 (in Chinese).

[2] 乔静飞. 达克罗 (Dacromet) 涂层的制备及性能研究[D]. 新乡: 河南师范大学, 2016: 3-6. QIAO J F. Study on the preparation and properties of dacromet coating[D]. Xinxiang Henan Normal University, 2016: 3-6(in Chinese).

[3] 安恩朋, 李相波, 程旭东, 等. 达克罗涂层研究现状[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2014, 26(1): 73-76.

- AN E P, LI X B, CHENG X D, et al. Status of dacromet coating[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2014, 26(1): 73-76 (in Chinese).
- [4] 王青, 裴政, 童鹤, 等. 达克罗涂层技术进展研究[J]. 兵器材料科学与工程, 2013, 36(2): 138-142.
- WANG Q, FEI Z, TONG H, et al. Research progress in dacromet coating technique[J]. Ordnance Material Science and Engineering, 2013, 36(2): 138-142 (in Chinese).
- [5] LIU J, GONG G P, YAN C W. EIS study of corrosion behaviour of organic coating/dacromet composite systems[J]. Electrochimica Acta, 2004, 50(16): 3320-3332.
- [6] 周次心, 周雅. 达克罗涂层的现状及发展[J]. 南昌航空大学学报(自然科学版), 2014, 28(2): 43-49.
- ZHOU C X, ZHOU Y. Status and development of dacromet coating[J]. Journal of Nanchang Hangkong University(Natural Sciences), 2014, 28(2): 43-49 (in Chinese).
- [7] 张旭明, 刘春明, 王建军, 等. 无铬达克罗成膜物质的研究进展[J]. 材料与冶金学报, 2012, 11(1): 58-63.
- ZHOU X M, LIU C M, WANG J J, et al. Research progress on materials to form the chromium-free dacromet film[J]. Journal of Materials and Metallurgy, 2012, 11(1): 58-63 (in Chinese).
- [8] 陈丽姣. 无铬达克罗工艺及耐蚀性的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2007: 28-32.
- CHEN L J. The Study on process and corrosion resistance of chrome-free dracromet coating[D]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2007: 28-32 (in Chinese).
- [9] LIU J G, GONG G P, YAN C W. Enhancement of the erosion-corrosion resistance of dacromet with hybrid SiO₂ sol-gel[J]. Surface & Coatings Technology, 2005, 200(16): 4967-4975.
- [10] WANG D H, TANG X, QIU Y Y, et al. A study of the film formation kinetics on zinc in different acidic corrosion inhibitor solutions by quartz crystal microbalance[J]. Corrosion Science, 2005, 47(9): 2157-2172.
- [11] 崔廷昌. 无铬达克罗技术的研究及应用进展[J]. 材料保护, 2018, 51(3): 98-102.
- CUI T C. Application development of non-chormium dacroment technology[J]. Materials Protection, 2018, 51(3): 98-102 (in Chinese).
- [12] 李新波, 曾鹏, 谢光荣, 等. 稀土钼盐对水性锌铝涂层的钝化作用[J]. 材料保护, 2011, 44(10): 19-22.
- LI X B, ZENG P, XIE R G, et al. Passivation of rare earth cerium salts on water-based Zn-Al coatings[J]. Materials Protection, 2011, 44(10): 19-22 (in Chinese).
- [13] 黄平, 唐长林, 范梅梅, 等. 汽车制动盘涂覆石墨烯改性锌铝水性涂料工艺[J]. 汽车工艺与材料, 2017(4): 15-17.
- HUANG P, TANG C L, FAN M M, et al. Process for coating brake-coated graphene modified water-based Zn-Al coatings on automobile brake disc[J]. Automobile Technology & Material, 2017(4): 15-17 (in Chinese).
- [14] 蒋穹, 高欣, 季铁安, 等. 纳米微粒增强水性无铬锌铝合金涂层的制备及其性能[J]. 中国表面工程, 2018, 31(1): 123-130.
- JIANG Q, GAO X, JI T A, et al. Preparation and properties of water-based chromium-free Zn-Al alloy coatings enhanced by nanoparticles[J]. China Surface Engineering, 2018, 31(1): 123-130 (in Chinese).
- [15] QI X, CAI Y S, JIA Y Y, et al. Microstructure evolution of a Zn-Al coating Co-deposited on low-carbon steel by pack cementation[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 699(1): 1012-1021.
- [16] HU H L, LI N, CHENG J N, et al. Corrosion behavior of chromium-free dacromet coating in seawater[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 472(1): 219-224.
- [17] ZHANG K B, ZHANG M M, QIAO J F, et al. Enhancement of the corrosion resistance of Zn-Al-Cr coating with cerium nitrate[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 692(1): 460-464.
- [18] 舒畅, 刘彬, 周漪. 锌铝/富铝复合涂层在海洋环境中的耐蚀性研究[J]. 表面技术, 2012, 41(5): 56-59.
- SHU C, LIU B, ZHOU Y. Zn-Al/rich-Al composite coatings in marine environment[J]. Surface Technology, 2012, 41(5): 56-59 (in Chinese).
- [19] 周文娟, 许立坤, 王佳, 等. 碳钢表面硅烷锌铝涂层的腐蚀电化学行为[J]. 金属学报, 2007(9): 983-988.
- ZHOU W J, XU L K, WANG J, et al. Corrosion electrochemical behavior of Zn-Al silane coating on carbon steel[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2007(9): 983-988 (in Chinese).