

# 石墨烯防腐涂层对油罐沉积水的防腐机制研究

程红红<sup>1,2</sup>, 刘栓<sup>1,3</sup>, 王娟<sup>1</sup>, 张仁坤<sup>1</sup>, 赵晓栋<sup>1</sup>,  
郭小平<sup>3</sup>, 蒲吉斌<sup>1,3</sup>, 王立平<sup>1,3</sup>

(1.浙江海洋大学 船舶与机电工程学院, 浙江 舟山 316022; 2.中国科学院宁波材料技术与工程研究所 中国科学院海洋新材料与应用技术重点实验室 浙江省海洋材料与防护技术重点实验室, 浙江 宁波 315201; 3.芜湖春风新材料有限公司, 安徽 芜湖 241000)

**摘要:**目的 探究石墨烯基防护涂层/碳钢体系在原油储罐沉积水中的防护机制。方法 以实际原油储罐的沉积水为腐蚀介质, 以自制石墨烯底漆和石墨烯面漆为防护涂层体系, 采用交流阻抗谱、动电位极化曲线, 结合盐雾实验探究石墨烯涂层体系在沉积水中的腐蚀行为和失效衍化机制。结果 石墨烯底漆在浸泡初期对碳钢具有一定的防护效果, 随着浸泡时间的延长, 水分子逐渐渗透涂层, 涂层逐渐失效。采用石墨烯面漆和石墨烯底漆搭配, 可显著提高涂层对碳钢在沉积水中的防护性能, 浸泡 46 d 后, 涂层电阻仍为 162 MΩ·cm。结论 石墨烯底漆和石墨烯面漆涂层体系对储罐底板在沉积水中具有良好的防护性能, 研究成果对油罐底板涂层防护选材具有理论指导意义。

**关键词:**油罐; 石墨烯; 复合涂层; 沉积水; 电化学阻抗; 腐蚀机理; 防护机制

中图分类号: TG172.7 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2017)11-0083-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.11.012

## Anticorrosion Mechanism of Graphene Anticorrosive Coating in Oil Tank Sedimentary Water

CHENG Hong-hong<sup>1,2</sup>, LIU Shuan<sup>1,3</sup>, WANG Juan<sup>1</sup>, ZHANG Ren-kun<sup>1</sup>, ZHAO Xiao-dong<sup>1</sup>,  
GUO Xiao-ping<sup>3</sup>, PU Ji-bin<sup>1,3</sup>, WANG Li-ping<sup>1,3</sup>

(1.School of Ship and Electromechanical Engineering, Zhejiang Ocean University, Zhoushan 316022, China; 2.Key Laboratory of Marine Materials and Related Technologies, Zhejiang Key Laboratory of Marine Materials and Protective Technologies, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China; 3.Wuhu Spring New Material Co., Ltd, Wuhu 241000, China)

**ABSTRACT:** The work aims to explore protective mechanism of grapheme-based protective coating/carbon steel system in se-

收稿日期: 2017-05-04; 修订日期: 2017-05-31

Received: 2017-05-04; Revised: 2017-05-31

基金项目: 国家自然科学基金(41506098); 中国博士后基金和第九批特等资助项目(2015M580528, 2016T90553); 浙江省博士后科研项目择优资助项目(BSH1502160); 宁波市自然科学基金(2016A610261)

Fund: Supported by the National Natural Science Fund(41506098), China Postdoctoral Fund and Ninth Batches of Special Fund(2015M580528, 2016T90553), Zhejiang Postdoctoral Scientific Research Project(BSH1502160), Ningbo Natural Science Foundation(2016A610261).

作者简介: 程红红(1991—), 女, 硕士研究生, 研究方向为金属腐蚀与防护。

Biography: CHENG Hong-hong(1991—), Female, Master, Research focus: corrosion and protection of metals.

通讯作者: 刘栓(1986—), 男, 博士, 助理研究员, 研究方向为海洋环境下金属腐蚀与防护。

Corresponding author: LIU Shuan(1986—), Male, Ph. D., Assistant research fellow, Research focus: oil and gas storage and transportation.

dimentary water of crude oil storage tank. With the sedimentary water of actual oil storage as corrosive medium, and self-made graphene primer and graphene finish paint as protective coating system, electrochemical impedance spectroscopy, potentiodynamic polarization curves in combination with salt spray test were used to investigate corrosion behavior and failure derivation mechanism of graphene coating system in sedimentary water. The graphene primer had certain protective effect on carbon steel in initial period of soaking. Water molecules penetrated into the coating gradually and the coating failed gradually as the soaking duration prolonged. The protective effect of the coating on the carbon steel in the sedimentary water could be significantly improved by the combination of the graphene primer and graphene finish paint. After 46 days of soaking, the coating resistance of graphene composite coating was still 162 MΩ·cm. The graphene primer + graphene finish paint coating system has excellent protective effect on oil tank baseplate in the sedimentary water. The study results have theoretical guiding significance on coating material selection of oil tank baseplate.

**KEY WORDS:** oil tank; graphene; composite coating; sedimentary water; electrochemical impedance; corrosion mechanism; protective mechanism

中石化镇海炼化化工股份有限公司的调查报告发现<sup>[1]</sup>, 在原油储罐腐蚀中, 油罐底板腐蚀最严重, 约占全部腐蚀的 80%, 其中罐底内外腐蚀各占 50%。原因是一方面罐底沉积大量腐蚀性介质, 包括水溶性的酸、盐和硫化物, 特别是在储存煤油、柴油、重油等较重油品的罐中, 罐底含有厌氧细菌(硫酸盐还原菌)、有机物和硫酸盐等, 会加重罐底腐蚀; 另一方面, 由于储油量载荷的交替变化引起罐体变形, 直接影响涂层与基体之间的粘结力, 进而加速涂层的腐蚀失效。同时, 原油中的添加剂、胶质、沉积物、矿物盐等在油品储存输转过程中逐渐在罐底沉积, 这些物质溶于沉积水后加剧了底板腐蚀, 给罐底承受力和防腐质量带来更大挑战。研究沉积水中  $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{Cl}^-$  对碳钢的腐蚀情况发现,  $\text{Cl}^-$  可极大地促进碳钢的腐蚀,  $\text{SO}_4^{2-}$  的存在可促使金属形成盐化钝化, 能在一定程度上抑制碳钢腐蚀。而低碳钢的  $\text{CaCO}_3$  膜, 理论上可导致铁的氧化还原腐蚀电流下降, 但由于在碳钢表面形成了大阴极小阳极的状况, 加剧了碳钢溶解<sup>[2-3]</sup>。

原油储罐内壁腐蚀防护主要采用重防腐涂层保护技术, 其次是重防腐涂层加阴极保护联合保护<sup>[4-5]</sup>。其中, 重防腐涂层是指相对常规防腐涂料而言, 能在相对苛刻的腐蚀环境里应用, 并具有比常规防腐涂料更长保护期的一类防腐涂料, 一般采用底漆、中间漆和面漆配套涂覆, 每道漆膜发挥不同的功能特性<sup>[6-7]</sup>。在课题组前期工作中<sup>[8-15]</sup>, 发现石墨烯可以作为一种功能填料, 提高传统重防腐涂层的服役寿命, 因为石墨烯不仅具有良好的阻隔水汽性能, 可延长水分子、溶解氧等腐蚀介质在涂层中的扩散路径, 而且其中各碳原子之间的连接非常柔韧, 当施加外部机械力时, 碳原子面就弯曲变形, 从而使碳原子不必重新排列来适应外力, 也就保持了结构稳定。这种稳定的晶格结构使碳原子具有优秀的导电性, 石墨烯的内部电子迁移率高达  $15\ 000\ \text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 。

为了提高传统富锌底漆配套涂层体系的防护性能, 本文主要探究一种新型石墨烯涂层配套体系(石墨烯底漆+石墨烯面漆), 采用电化学测试技术并结合盐雾实验, 着重研究石墨烯涂层在沉积水腐蚀介质中对碳钢的防护机理和失效衍化过程。研究结论对油罐底板涂层防护选材具有一定的理论指导意义。

## 1 材质和试验过程

### 1.1 石墨烯涂料制备

石墨烯底漆原材料: 环氧树脂购自台湾南亚树脂厂, 石墨烯粉体由宁波墨西科技有限公司提供, 锌粉、滑石粉、磷酸锌、二甲苯、正丁醇、乙酸丁酯等为工业品级, 助剂为 BYK。

石墨烯底漆制备方法: 按表 1 配比, 在环氧树脂中加入石墨烯、锌粉、磷酸锌、铝粉、滑石粉、聚乙烯蜡、气硅等颜填料及助剂和少量溶剂(按照先轻后重的顺序), 在分散设备中搅拌均匀, 然后用砂磨机研磨至规定细度, 过滤, 包装, 即得石墨烯底漆涂料。

表 1 石墨烯底漆涂料配方  
Tab.1 Formula of graphene primer coating

wt%			
组分	含量	组分	含量
环氧树脂	20~30	聚乙烯蜡	1~2
锌粉	30~40	石墨烯	0.5~1.0
磷酸锌	2~5	流平剂	0.5~1.0
铝粉	1~2	消泡剂	0.5~1.0
滑石粉	5~10	混合溶剂	适量

石墨烯面漆原材料: 环氧树脂购自台湾南亚树脂厂, 石墨烯粉体由宁波墨西科技有限公司提供, 云母氧化铁、石墨烯分散剂、滑石粉、沉淀硫酸钡、二甲苯、正丁醇、环己酮为工业品级, 助剂为 BYK(购

自德谦化学有限公司)。

石墨烯面漆制备方法: 按表 2 配比, 在环氧树脂中加入石墨烯粉体、云母氧化铁、铝粉、滑石粉、沉淀硫酸钡、聚乙烯蜡等颜填料及助剂和少量溶剂(按照先轻后重的顺序), 在分散设备中搅拌均匀, 然后用砂磨机研磨至规定细度, 过滤, 包装, 即得石墨烯面漆涂料。

表 2 石墨烯面漆涂料配方  
Tab.2 Formula of graphene finish paint

		wt%	
组分	含量	组分	含量
环氧树脂	30~35	聚乙烯蜡	1~2
云母氧化铁	20~30	石墨烯	0.5~3.0
硫酸钡	5~10	流平剂	0.5~1.0
铝粉	1~2	消泡剂	0.5~1.0
滑石粉	5~10	混合溶剂	适量

## 1.2 石墨烯涂料/碳钢电极制备

电极基体为 1 cm×1 cm×1 cm 的 Q235 碳钢(山

表 3 沉积水中各元素的含量

Tab.3 Content of elements in sedimentary water

离子含量/(mg·L <sup>-1</sup> )								pH	溶解氧浓度 (ppm)	悬浊颗粒质量 浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )	电导率/ (mS·cm <sup>-1</sup> )
Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>				
23059	1384	1664	458	3425	170	1396	424	7.12	0.3	287	36.6

采用 CHI660-E 电化学工作站为测试设备, 以交流阻抗谱和动电位极化曲线分析不同时间内沉积水对环氧涂层的侵蚀机理。以带有鲁金毛细管的饱和甘汞电极为参比电极, 铂片电极(面积 1.5 cm<sup>2</sup>)为对电极, 石墨烯涂层/碳钢电极为工作电极, 在沉积水溶液中浸泡待开路电位(OCP)稳定后, 在 OCP 下以正弦波扰动幅值 20 mV 在频率 0.01~10<sup>5</sup> Hz 范围进行 EIS 扫描, 采用 ZSimpWin 软件对测试数据进行拟合, 解析等效电路的结构和各元件的参数。线性极化曲线测试的电位扫描范围为-0.01~0.01 V, 扫描速率为 0.001 V/s。采用 CHI660E 自带的 Special analysis 软件在 Tafel 区拟合, 解析电化学腐蚀参数。盐雾实验参照 GB/T 6458—1986《金属覆盖层中性盐雾试验(NSS 试验)》进行, 喷雾盐水为 5%NaCl 水溶液, 盐雾箱的温度为 35 ℃。

## 2 结果及分析

### 2.1 石墨烯底漆的防护性能

为了研究石墨烯底漆对碳钢基底在沉积水环境中的防护效果, 采用 EIS 技术探究石墨烯底漆/碳钢体系在长期浸泡过程中的防护性能。传统富锌底漆

东晟鑫科技公司), 碳钢中各元素含量(质量分数)为: C 0.16%, S 0.055%, Mn 0.53%, Si 0.30%, P 0.045%, 余量为 Fe。取一截面作为测试面, 对立面焊接铜导线, 其余面在 PVC 柱形套管中用环氧树脂封装, 固化 7 d 后, 采用 SiC 砂纸逐级打磨至 2000 目, 蒸馏水冲洗, 丙酮浸泡 30 min 除油, 放置真空干燥箱备用。采用线状涂布器在碳钢电极上分别涂装石墨烯底漆或石墨烯底漆+石墨烯面漆, 其中石墨烯底漆的涂层厚度为(50±2) μm, 石墨烯面漆的涂装厚度为(100±2) μm。室温(25 ℃)固化 7 d 后进行电化学测试, 其中石墨烯底漆与石墨烯面漆的涂装间隔为 24 h。

### 1.3 过程及条件

沉积水取自中国石油化工股份有限公司镇海炼化分公司 3 号原油储罐, 沉积水各元素含量见表 3。镇海炼化原油储罐主要从西亚进口, 采用注入海水方式开采原油, 导致原油沉积水中氯离子含量高, 悬浊颗粒和电导率大, 若不对储罐底部进行有效防护, 会加速钢制底板的腐蚀。

为了达到牺牲阳极的效果, 锌含量(质量分数, 全文同)一般在 80%以上。锌含量高对富锌底漆的附着力、致密度和柔韧性产生一定影响。在新型石墨烯底漆配方中, 利用二维材料石墨烯优异的导电性能, 在不降低锌粉牺牲阳极效果的基础上, 添加质量分数为 0.5%的石墨烯可通过“桥接”作用, 将传统富锌底漆中的锌含量降低到 40%~55%(见表 1 石墨烯底漆配方)<sup>[16-17]</sup>。

如图 1 所示, 石墨烯底漆在浸泡初期, Nyquist 谱图呈单一容抗弧性质, 随着浸泡时间的延长, 容抗弧半径逐渐减小, 采用等效电路图 2a 对其进行数据拟合。浸泡 37 d 后, Nyquist 谱图呈现两个容抗弧, 说明水分子已渗透石墨烯底漆, 与碳钢基材发生腐蚀反应, 采用等效电路图 2b 对其进行拟合<sup>[18-19]</sup>。拟合数据见表 4。

在浸泡初期(2~34 d), 石墨烯底漆/碳钢体系的涂层电阻  $R_c$  从 385 MΩ·cm<sup>2</sup> 降低到 106 MΩ·cm<sup>2</sup>, 涂层电容随着浸泡时间的延长逐渐增大。浸泡后期(37 d 后), 水分子渗透过石墨烯底漆, 与碳钢基底发生腐蚀反应, 涂层电阻  $R_c$  继续降低, 电荷转移电阻  $R_{ct}$  从浸泡 37 d 的 1.77 MΩ·cm<sup>2</sup> 降低到 46 d 后的 0.32 MΩ·cm<sup>2</sup>, 说明石墨烯底漆在沉积水中浸泡 46 d 后, 基本失去对碳钢的防护性能。

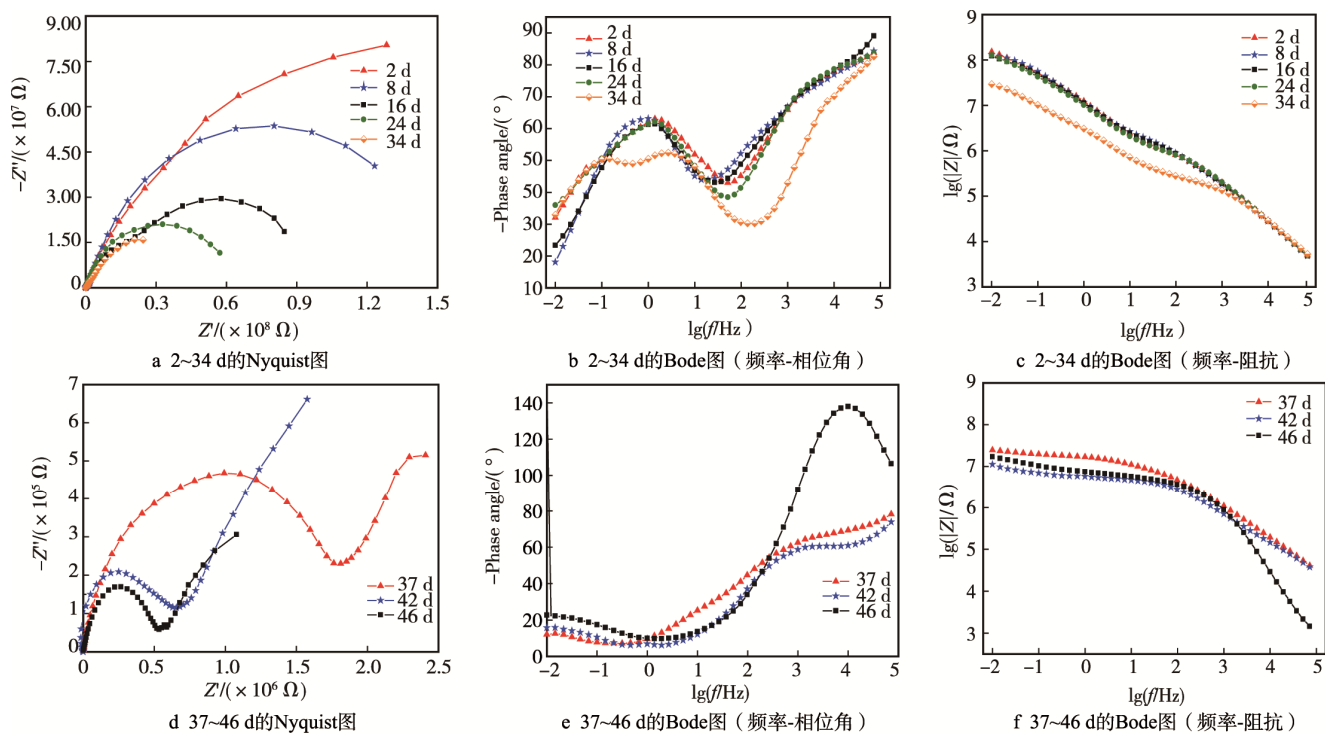


图1 石墨烯底漆在沉积水中浸泡不同时间的 Nyquist 图和 Bode 图

Fig.1 Nyquist and Bode plots of graphene primer coating being soaked in sedimentary water for different duration: (a) Nyquist plot for 2~34 d, (b) Bode plot for 2~34 d (frequency-phase angle), (c) Bode plot for 2~34 d (frequency-impedance), (d) Nyquist plot for 37~46 d, (e) Bode plot for 37~46 d (frequency-phase angle), (f) Bode plot for 37~46 d (frequency-impedance)

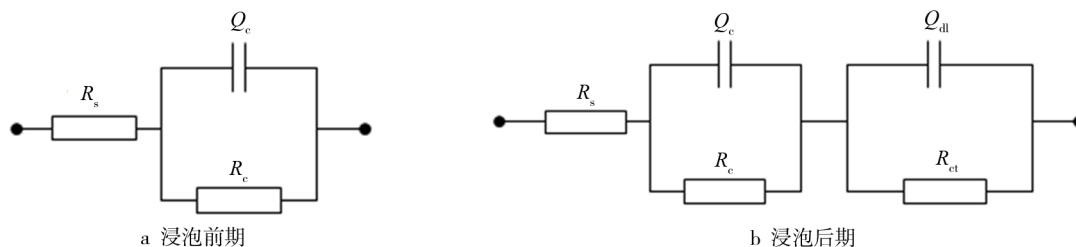


图2 等效电路图

Fig.2 Equivalent circuit diagrams used to fit the EIS for model: (a) initial soaking, (b) post-soaking

表4 石墨烯底漆在沉积水中浸泡不同时间的电化学参数

Tab.4 Electrochemical parameters of graphene primer being soaked in sedimentary

Time/d	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_c/(\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	$n$	$R_c/(\text{M}\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_{dl}/(\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	$n$	$R_{ct}/(\text{M}\Omega \cdot \text{cm}^2)$
2	0.01	0.0029	0.86	385			
8	0.01	0.0049	0.82	186			
16	0.01	0.0072	0.78	157			
24	0.01	0.0096	0.82	106			
34	0.01	0.0231	0.86	7.4	0.117	0.56	1.77
37	0.01	0.0564	0.82	2.61	0.394	0.62	0.98
42	0.01	0.0891	0.56	0.81	0.568	0.56	0.65
46	0.01	0.1240	0.73	0.41	1.254	0.63	0.32

## 2.2 石墨烯底漆+石墨烯面漆的综合防护性能

为了提高石墨烯涂层对碳钢的防护效果,设计“底+面”二道防护体系,其中石墨烯底漆的涂膜厚度为

$(50 \pm 2) \mu\text{m}$ , 石墨烯面漆的涂膜厚度为 $(100 \pm 2) \mu\text{m}$ , 固化 7 d 后, 在沉积水环境中测试其防护性能。图 3 是石墨烯底漆+石墨烯面漆在沉积水中浸泡不同时间的 EIS 图谱。浸泡 46 d 内, 石墨烯涂层/碳钢体系出现单一容抗

弧，容抗弧的半径依然高达  $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 。在所测频率范围内，Bode 图中的  $\lg|Z|$  在很宽的频率范围内与  $\lg f$  之间呈一条斜线，相位角在中高频范围内接近  $-90^\circ$ ，说明石墨烯掺入在环氧涂层中相当于一个电阻值很大、电容值很小的隔绝层，不仅起到物理阻隔的作用，同时还能抑制溶解氧和水分子在涂层内部的扩散，使得涂层的耐蚀性能大大提高<sup>[20-22]</sup>。采用等效电路对 EIS 数据进行拟合，得到的涂层电阻  $R_c$  随浸泡时间的变化见图 4。随浸泡时间的延长，涂层电阻从浸泡 2 d 的 621 M $\Omega \cdot \text{cm}$  逐渐降低到 46 d 后的 162 M $\Omega \cdot \text{cm}$ 。涂层电阻缓慢降低主要是由于水分子渗透导致，说明石墨烯底漆+石墨烯面漆对碳钢在沉积水环境中的综合防护性能较好。

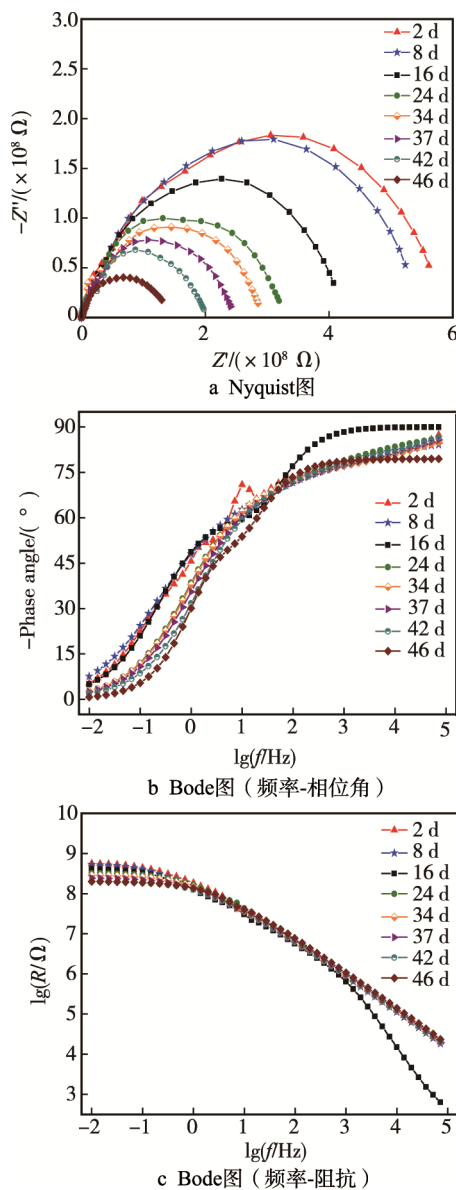


图 3 石墨烯底漆+石墨烯面漆在沉积水中浸泡不同时间的 Nyquist 图和 Bode 图

Fig.3 Nyquist and Bode plots of graphene primer + graphene finish paint being soaked in sedimentary water for different duration: (a) Nyquist plot, (b) Bode plot (frequency-phase angle), (c) Bode plot (frequency-impedance)

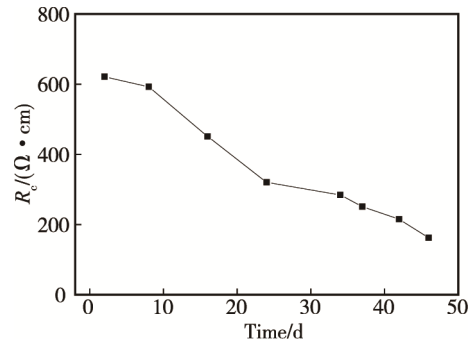


图 4 石墨烯底漆+石墨烯面漆在沉积水中浸泡不同时间涂层电阻  $R_c$  变化曲线

Fig.4 Variation curve of  $R_c$  values of graphene primer + graphene finish paint being soaked in sedimentary water for different duration

图 5 是石墨烯底漆+石墨烯面漆/碳钢体系在沉积水中浸泡 46 d 后的动电位极化曲线。在 Tafel 区对极化曲线进行拟合，发现在沉积水中，石墨烯涂层/碳钢体系的自腐蚀电流密度 ( $6.88 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ ) 明显小于碳钢电极的自腐蚀电流密度 ( $2.51 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ )，说明在沉积水介质中，石墨烯涂层体系将碳钢的腐蚀速率降低约 4 个数量级。石墨烯是单原子层厚度的石墨，二维片层结构可在涂料中层层叠加，形成致密的物理隔绝层，小分子腐蚀介质（水分子、氯离子等）很难通过这层致密的隔绝层，起到了突出的物理隔绝作用。由此，石墨烯涂层可大大提高碳钢在沉积水中的服役寿命，极化曲线结果与 EIS 图谱一致。

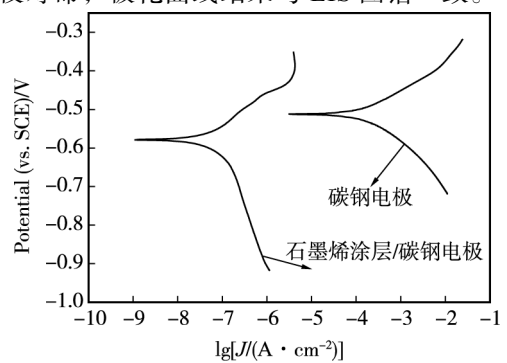


图 5 石墨烯涂层/碳钢电极和碳钢电极在沉积水中浸泡 46 d 后的动电位极化曲线

Fig.5 Potentiodynamic polarization curves of graphene coating/carbon steel electrode and carbon steel electrode being soaked in sedimentary water after 46 days

### 2.3 耐盐雾性能

图 6 是石墨烯底漆+石墨烯面漆在盐雾试验箱中试验不同时间（500、1000、2000 h）后的照片，基材是马口铁试片。盐雾试验 500 h 后，涂层划线处基本没有发生腐蚀，石墨烯涂层对基材的防护性能良好；盐雾试验 1000 和 2000 h 后，涂层划线处有明显的锈迹，但腐蚀没有向划线处两侧扩展，涂层的附着力仍为 0 级，说明石墨烯涂层体系具有良好的湿附着力。

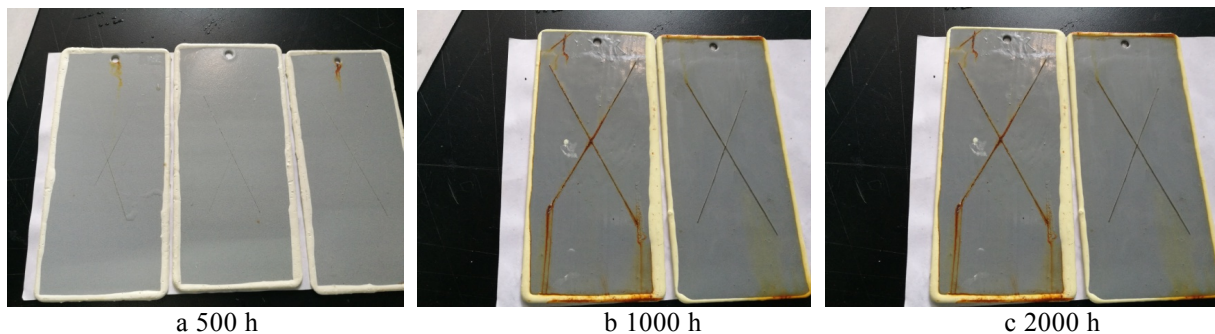


图6 石墨烯底漆+石墨烯面漆盐雾试验不同时间的照片

Fig.6 Photos of graphene primer +grapheme finish paint under salt spray test

### 3 结论

石墨烯底漆可以降低传统富锌底漆的锌含量,提高涂层的致密度和柔韧性,对碳钢在沉积水环境中具有一定防护性能。随着浸泡时间的延长,水分子逐渐渗透,涂层的防护性能降低。

石墨烯底漆+石墨烯面漆防护体系具有良好的综合防护性能,可以提高涂层的物理阻隔性能,抑制腐蚀介质向涂层内部扩散。

石墨烯底漆+石墨烯面漆防护体系具有良好的耐盐雾性能,盐雾2000 h后,涂层仍具有良好湿附着力。

#### 参考文献:

- [1] 高琳萍. 油罐底部边缘板的腐蚀与防护[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2000, 17(1): 50-53.  
GAO Lin-ping. Corrosion and Protection of the Baseplate of Oil Tank [J]. Petrochemical Corrosion and Protection, 2000, 17(1): 50-53.
- [2] 汪文强, 曾为民, 马玉录. 碳钢在原油储罐沉积水中的电化学行为[J]. 腐蚀与防护, 2014, 35(4): 373-377.  
WANG Wen-qiang, ZENG Wei-min, MA Yu-lu. Electrochemical Behavior of Carbon Steel in Sedimentary Water from Crude Oil Storage Tank[J]. Corrosion & Protection, 2014, 35(4): 373-377.
- [3] CHENG Q L, TAO B, SONG L Y, et al. Corrosion Behaviour of Q235B Carbon Steel in Sediment Water from Crude Oil [J]. Corrosion Science, 2016, 111: 61-71.
- [4] TOKUTAKE K, NISHI H, ITO S, et al. Relationship between Degradation Characteristics of Organic Coating on Internal Baseplate of Oil Storage Tank and Constant Phase Element Parameter Values[J]. Progress in Organic Coatings, 2015, 87: 69-74.
- [5] FRIDRIHSONE-GIRONE A, STIRNA U, MISĀNE M, et al. Spray-Applied 100% Volatile Organic Compounds Free Two Component Polyurethane Coatings Based on Rapeseed Oil Polyols[J]. Progress in Organic Coatings, 2016, 94: 90-97.
- [6] LUCIANA T D, EVANO M S, JOSE RT B, et al. Production and Characterization of Thermally Sprayed Polyethylene Terephthalate Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 182(2/3): 261-267.
- [7] SGEN W N, FENG L J, LIU X, et al. Multiwall Carbon Nanotubes Reinforced Epoxy Hybrid Coatings with High Electrical Conductivity and Corrosion Resistance Prepared Viaelectrostatic Spraying [J]. Progress in Organic Coatings, 2016, 90: 139-146.
- [8] 王立平, 刘栓, 赵海超, 等. 一种石墨烯/丙烯酸导电涂料及其制备方法: 中国, 201610353311.5[P]. 2016-05-11.  
WANG Li-ping, LIU Shuan, ZHAO Hai-chao, et al. A Graphene / Acrylic Conductive Coating and Preparation Method: China, 201610353311.5 [P]. 2016-05-11.
- [9] 王立平, 刘栓, 赵海超, 等. 一种油罐车防腐导电涂料及其制备方法: 中国, 201610327785.2[P]. 2016-10-02.  
WANG Li-ping, LIU Shuan, ZHAO Hai-chao, et al. Anticorrosive Conductive Coating for Oil Tank Car and Preparation Method: China, 201610327785.2[P]. 2016-10-02.
- [10] LIU S, GU L, ZHAO H C, et al. Corrosion Resistance of Graphene Reinforced Waterborne Epoxy Coatings [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2016, 32: 425-431.
- [11] GU L, LIU S, ZHAO H C, et al. Facile Preparation of Water Dispersible Graphene Sheets Stabilized by Carboxylated Oligoanilines and Their Anticorrosion Coatings[J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2015, 7: 17641-17648.
- [12] 刘栓, 姜欣, 赵海超, 等. 石墨烯环氧涂层的耐磨耐蚀性能研究[J]. 摩擦学学报, 2015, 35(5): 598-605.  
LIU Shuan, JIANG Xin, ZHAO Hai-chao, et al. Corrosion Resistance and Wear Property of Graphene-Epoxy Coatings[J]. Tribology, 2015, 35(5): 598-605.
- [13] LIU S. Corrosion Resistance and Tribological Properties of Epoxy Coatings Reinforced with Well-dispersed Graphene[M]. Stanford: Advances in Carbon Nanostructures, 2016: 211-223.
- [14] 刘栓, 赵海超, 顾林, 等. 有机涂层/金属腐蚀无损检测技术研究进展[J]. 电镀与涂饰, 2014, 33(22):

- 993-997.  
LIU Shuan, ZHAO Hai-chao, GU Lin, et al. Research Advances of Nondestructive Measurement Technology for Organic Coating/Metal Corrosion System[J]. *Electroplating & Finishing*, 2014, 33(22): 993-997.
- [15] 王玉琼, 刘栓, 刘兆平, 等. 石墨烯掺杂水性环氧树脂的隔水和防护性能[J]. *电镀与涂饰*, 2015, 34(6): 314-320.  
WANG Yu-qiong, LIU Shuan, LIU Zhao-ping, et al. Water Isolation and Protective Performance of Waterborne Graphene-doped Epoxy Coating[J]. *Electroplating & Finishing*, 2015, 34(6): 314-320.
- [16] CAO J L, WANG C X. Multifunctional Surface Modification of Silk Fabric Via Graphene Oxide Repeatedly Coating and Chemical Reduction Method [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 405: 380-388.
- [17] MOLINA J, FERNANDEZ J, INES J C, et al. Electrochemical Characterization of Reduced Graphene Oxide coated Polyester Fabrics[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 93: 44-52.
- [18] GOGOI P, BORUAH R, DOLUI S, *Jatropha Curcas* Oil Based Alkyd/Epoxy/Graphene Oxide (GO) Bionanocomposites: Effect of GO on Curing, Mechanical and Thermal Properties[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2015, 84: 128-135.
- [19] CHEN C, QIU S H, CUI M J, et al. Achieving High Performance Corrosion and Wear Resistant Epoxy Coatings via Incorporation of Noncovalent Functionalized Grapheme[J]. *Carbon*, 2017, 114: 356-366.
- [20] 孙虎元, 刘栓, 孙立娟. 镀锌钢在含氯离子锈层中的腐蚀行为[J]. *材料保护*, 2013, 46(11): 24-28.  
SUN Hu-yuan, LIU Shuan, SUN Li-juan. The Corrosion Behavior of Galvanized Steel in Chloride in the Rust Layer [J]. *Material Protection*, 2013, 46(11): 24-28.
- [21] LIU S, SUN H Y, SUN L J, et al. Effects of pH and  $Cl^-$  Concentration on Corrosion Behavior of the Galvanized Steel in Simulated Rust Layer Solution[J]. *Corrosion Science*, 2012, 65: 520-527.
- [22] LIU S, GU L, ZHAO H C, et al. Corrosion Resistance of Graphene-reinforced Waterborne Epoxy Coatings[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2016, 32 (5): 425-431.
- [23] AHMED G, KHALED M A, NADA F A, et al. Protective Ability of Graphene Prepared by Grradiation and Impregnated with Organic Inhibitor Applied on AISI 316 Stainless Steel[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 695: 638-647.