

金属表面溶胶-凝胶防腐蚀涂层的研究进展

聂志云, 刘继华, 张有为, 周涛, 答建成, 杨涛

(上海工程技术大学 材料工程学院, 上海 201620)

摘要: 在各种防腐蚀的方法中,溶胶-凝胶法是一种操作简单、环境友好、成本低廉的表面涂层制备技术,被广泛应用于许多金属材料表面的腐蚀防护上。简单地介绍了溶胶-凝胶法的基本原理以及易改性、易控温、无污染的优点,重点阐述了影响涂层耐腐蚀性能的相关工艺参数,包括水解温度、pH值、陈化时间、反应物浓度、热处理温度等。详细综述了溶胶-凝胶法制备防腐蚀涂层工艺的特点与研究现状,经过单一无机氧化涂层到多元复合涂层的发展,涂层的性能得到提升,应用范围更加广泛。介绍了溶胶-凝胶涂层的3个防腐蚀机理,包括屏蔽作用、缓蚀钝化作用、牺牲阳极保护作用,阐述了涂层的防腐蚀机制,为研究新的防腐蚀工艺提供理论基础。最后,总结了目前防腐蚀涂层研究过程中所遇到的困难,并展望了可能的解决方法,为未来的研究提供了发展方向。

关键词: 溶胶-凝胶法; 防腐蚀; 金属; 涂层

中图分类号: TG174.46

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2015)06-0075-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2015.06.015

Progress of Sol-Gel Anti-corrosion Coatings on Metals

NIE Zhi-yun, LIU Ji-hua, ZHANG You-wei, ZHOU Tao, DA Jian-cheng, YANG Tao

(College of Materials Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China)

ABSTRACT: Among a variety of anti-corrosion methods, the sol-gel method is a kind of environmental friendly preparation technology with simple operation and low cost, which is widely applied to the corrosion protection of surface of many metal materials. This paper introduced the basic principle of the sol-gel method, and its characteristics of easily modification, easy temperature control and non-pollution. This paper expounded emphatically the related processing parameters affecting coating corrosion resistance, including hydrolysis temperature, pH value, aging time, reactant concentration, heat treatment temperature, etc. The technology research progress of sol-gel anti-corrosion coatings on metals was reviewed in details, and sol-gel anti-corrosion coating had experienced the history of a single inorganic oxide coating process to the multivariate composite coating, which made the application scope more extensive. In the end, this review summarized the three anti-corrosion mechanisms of sol-gel coating, including shielding effect, corrosion passivation, sacrificial anode protection, which expounded the mechanism of corrosion resistance of the coating and provided the theoretical foundation for the research of new anti-corrosion technology. Finally the difficulties encountered in the

收稿日期: 2015-03-09; 修订日期: 2015-04-08

Received: 2015-03-09; Revised: 2015-04-08

基金项目: 上海工程技术大学研究生科研创新项目(14KY0515)

Fund: Supported by the Graduate Research and Innovation Projects of Shanghai University of Engineering Science(14KY0515)

作者简介: 聂志云(1990—),男,湖北人,硕士生,主要研究方向为材料腐蚀与防护。

Biography: NIE Zhi-yun (1990—), Male, from Hubei, Master graduated student, Research focus: material corrosion and protection.

通讯作者: 刘继华(1972—),男,博士,副教授,主要研究方向为材料腐蚀防护。

Corresponding author: LIU Ji-hua (1972—), Male, Ph. D., Associate professor, Research focus: material corrosion and protection.

course of anticorrosion coating in current researches were summarized, and the possible solutions were discussed to provide direction for future researches.

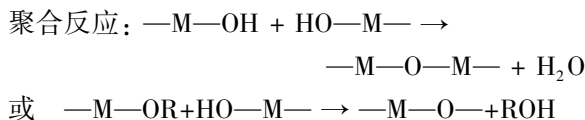
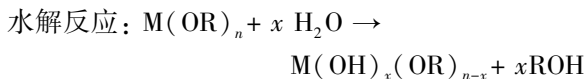
KEY WORDS: sol-gel; anti-corrosion; metal; coating

随着社会的发展,金属材料在社会生产与生活中越来越重要,被应用于很多领域,但因其易被腐蚀的原因,它的使用寿命减短或者在某些方面的使用受到限制^[1-3]。目前,金属的防腐蚀手段主要有改变金属内部组织结构法、保护涂层法、电化学保护法、牺牲阳极保护法、外加电流保护法、改变腐蚀介质法等^[4-8]。其中保护涂层法是一种常见的防护方法。保护涂层法又分为阴极保护法^[9]、镀锌法^[10]、溶胶-凝胶法^[11]、镀铬法^[12]、等离子体镀膜法^[13]等,其中溶胶-凝胶法由于操作简单、环境友好、成本低廉等特点被广泛应用^[14-15]。溶胶-凝胶法是在一定的条件下,以盐溶液为反应原料,通过水解缩聚反应生成溶胶溶液,待陈化一定时间变成溶胶后,用一定方法将溶胶涂覆在需要防护的金属基体上,最后经过干燥、热处理,使得表面的涂层固化致密。溶胶-凝胶法制备涂层的方法很多,如旋涂法、喷雾法、滚动法等^[16-17],最常用的是浸渍提拉法^[18],它是将金属基体浸入涂层溶液中,并以一定的速度往上提拉,最终使溶胶均匀的附着在金属表面,最后通过热处理使凝胶紧密的结合在金属基体表面。在溶胶-凝胶涂层制备的工艺中,涂层会受到温度、pH值、陈化时间、反应物浓度等因素的影响,了解这些影响涂层性能的因素,对深入探究涂层的防腐蚀机理,提高涂层的耐腐蚀性能,减少工业生产中金属的腐蚀有着深远的意义。

1 溶胶-凝胶法的基本原理与特点

1.1 基本原理

溶胶-凝胶法的基本原理:以乙醇等有机溶液为溶剂,以金属醇盐或无机物为前驱体,以适量的弱酸为催化剂,将前驱体溶解在溶剂中,加入适量的去离子水使其水解缩聚,生成一定浓度的溶胶。待陈化一段时间后,胶粒之间缓慢聚合,溶胶流动性降低,胶体内部形成网络状结构,从而实现由溶胶到凝胶的转变。凝胶再经过干燥、热处理等固化手段,最终形成具有需要性能的目标材料^[19],其最基本的反应包括水解反应和聚合反应。



1.2 反应特点

溶胶-凝胶法制备涂层的特点如下。

1) 反应易改性。在溶胶制备的过程中,由于经过溶液反应步骤,可以根据特定的要求,向溶液中均匀定量地掺杂一些成分与元素,实现改性。

2) 反应温度低。反应实质是水解缩聚的过程,因为是在溶液中进行,反应不需要太高的温度与复杂的设备,操作简单,易控制。

3) 反应经济无污染。相对于其它涂层制备方法来说,溶胶-凝胶法所需要的醇盐或无机物成本较低,反应过程中,无有毒或者有害物质产生。

2 工艺研究

2.1 工艺参数研究

溶胶-凝胶法制备防腐蚀涂层与多种参数有关,比如水解温度、pH值、陈化时间、反应物浓度、热处理温度等^[20-23],这些参数决定着涂层的厚度、形貌、成分、防腐蚀性能等^[24-26],合理的控制这些参数,可以制备出能耗最低、性能最佳的防腐蚀涂层。

水解温度在溶胶-凝胶的制备过程中尤为重要,温度直接影响前驱体的水解速率,因为溶胶是在溶液中形成的,前驱体处在一个较分散的环境中,一般可认为组分扩散在纳米范围内,所以化学反应较容易进行,反应温度较温和,不需要太高的水解温度。凝胶的形成过程也是胶粒成核长大的过程,水解温度的高低直接影响着胶粒形成的时间与尺寸。当水解温度过低时,溶液中的分子热运动的速度较慢不能及时发生水解缩聚反应,导致凝胶时间过长甚至无法形成溶胶;当水解温度过高时,由于水解的速度加快,凝胶时间变短,会迅速产生沉淀。因此,必需要用适当的水解温度。Omri K等^[27]研究了不同水解温度下 SiO_2 胶粒的尺寸,将前驱体分别置于10,30,45,55,65℃的环境中,并对最终的溶胶颗粒的平均直径进行了统计,发现随着温度的上升,平均直径从17.8 nm增加

到 25.2 nm,这是由于反应温度的升高,使得 SiO_2 总的溶解度增大,导致最终的胶体颗粒的尺寸增大。胶粒的尺寸不同,最终成膜的致密度会有所差异,从而影响涂层的耐腐蚀性能。

在溶胶制备过程中,需要加入适量的酸,来调节溶液的 pH,催化前驱体的水解和缩聚反应,进而形成溶胶。溶胶制备过程中 H^+ 和 OH^- 的浓度亦受 pH 控制, H^+ 和 OH^- 的浓度影响金属氧键的形成与分布,最终影响溶胶-凝胶中胶粒的尺寸、相的形成和最终膜厚度。芦贻春等^[28]对硅溶胶与 pH 值的关系进行研究,发现当 $7.5 > \text{pH} > 3.5$ 时, H^+ 进入胶粒的扩散层,使得 ζ 电位进入临界值,被压缩进双电层的异号离子会中和胶粒的电位,导致溶胶失去稳定性开始聚沉。当 $\text{pH} < 3.5$ 时,大量的 H^+ 附着在胶粒的表面,使 ζ 电位超出临界值,聚沉势垒的上升足以抵消热运动能量的升降,体系重新恢复稳定性。可以看出,溶胶的最佳凝胶化 pH 为 3.5 ~ 7.5,此范围外的环境具有沉聚稳定性。

反应物的浓度也是影响溶胶形成的一个重要因素,不同的浓度配比,其水解的速率不同,水解聚合的时间不同,从而形成溶胶的颗粒尺寸、分布形态亦不相同,涂层的性能也会有所差异。张锐等^[29]在利用溶胶-凝胶法制备 SiO_2 溶胶时发现,水解中 H_2O 与 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 的物质的量比小于 2 时, SiO_2 的质量分数会小于 78%,此时溶胶中主要为线性结构的聚合物;当 H_2O 与 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 的物质的量比小于 6 时, SiO_2 的质量分数小于 87%,此时溶胶中的聚合物的结构主要为二维网络状;当 H_2O 与 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 的物质的量比大于 10 时, SiO_2 的质量分数大于 90%,此时形成具有三维网络状的聚合物。当 H_2O 与正硅酸乙酯的物质的量的比超过一定值时,由于两者物质不相容,分层现象会在溶液中出现,且会有白色絮状沉淀生成,这主要是因为前驱体在非最佳偶的配比下,水解和缩聚反应速度减慢,生成的溶胶胶粒之间的聚合度降低。

热处理在制备溶胶-凝胶涂层过程中是非常重要的步骤,金属表面经过干燥的凝胶涂层,需要在一定的温度下,进一步进行热处理,目的是消除凝胶涂层中的气孔,使其致密化,进而使得涂层的相组成和显微结构能够满足所需要的性能^[30]。胡紫英等^[31]采用溶胶-凝胶法在多孔钛表面制备 TiO_2 涂层,研究了 TiO_2 涂层在不同热处理温度下涂层性能的差异,结果显示,热处理温度越高, TiO_2 涂层的致密性越好,这是因为 TiO_2 在热处理时,内部由无定形结构向锐钛矿

型和金红石型依次转变,当热处理温度达到 800 °C 时,锐钛矿全部转变为金红石,最后对不同温度热处理后的 TiO_2 涂层样品在 0.9% (质量分数) NaCl 溶液中进行耐腐蚀特性测试,发现 800 °C 热处理后形成金红石结构的 TiO_2 涂层的耐腐蚀性最强。

除了上述影响因素外,还有其他因素如陈化时间、催化剂种类、退火时间等均可对凝胶-溶胶法制备的涂层的性能产生一定影响。不同种类的催化剂,其酸度不同,催化水解的速率会有所不同;另外不同的催化剂,因不同的催化机理会产生不同的催化速率,最终的水解产物在结构和形态上也会有所差异,导致最终涂层的性能有所不同。

2.2 工艺研究进展与新工艺的开发

最早的溶胶-凝胶防腐涂层,采用的是单一的氧化物涂层,例如 SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , CeO_2 等具有无机性质的氧化物,由于其具有较好的化学稳定性和一定程度上的耐腐蚀性能,能够对金属基体起到一定的保护作用。后来逐渐采用多种无机氧化物进行复合,来提高涂层的耐腐蚀性能,制备成二元或以上溶胶-凝胶涂层,可以弥补单一组分氧化物涂层的局限性,亦可综合各种单一涂层的各个优点。尚伟等^[32]在 316L 不锈钢上制备了 SiO_2 - ZrO_2 二元复合溶胶-凝胶涂层,研究了涂层制备工艺中的干燥、固化过程对膜层耐腐蚀性能的影响,通过全浸腐蚀试验和电化学测试方法评价了涂层的耐腐蚀性能,在优化工艺条件下制备的溶胶凝胶涂层对镁合金基体有一定的防护作用,提高了镁合金的耐蚀性。虽然无机氧化物涂层可以对金属基体起到较好的防护,但也有很多不足如:氧化物涂层较厚 ($>1 \mu\text{m}$) 且易碎,烧结温度较高 (400 ~ 800 °C),在无机氧化物溶胶-凝胶涂层中引入有机物,可以克服单一的无机氧化涂层的这些缺点。有机-无机复合溶胶涂层的出现,使得涂层的防腐性能得到了进一步的提升,其应用范围也更加广泛。Zheludkevich 等^[33]以聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 为前驱体,在不锈钢基体上合成了复合溶胶凝胶涂层,在 0.5 mol/L 的 H_2SO_4 溶液中测量了其电动电位极化曲线,复合涂层屏蔽腐蚀介质的扩散,增强了不锈钢的耐腐蚀能力。Messaddeq 等^[34]通过扫描电子显微镜 (SEM) 和原子力显微镜 (AFM) 研究了 PMMA- ZrO_2 涂层的结构,发现多数的 Zr 原子被连续的次生 PMMA 相所包围,当 PMMA 的体积分数为 17% 时,涂层的耐腐性最好,如果 PMMA 的体积分数更高,将使得涂层变厚,

如此会使得涂层与基体的结合力变差。Paussa L 等^[35]通过正硅酸乙酯 (TEOS) 与聚乙烯醇缩丁醛 (PVB) 共聚生成了溶胶-凝胶涂层, 涂覆在不锈钢基体上, 经过 500 ℃ 热处理 1 h, 最后获得致密均匀的复合涂层, 该复合的有机-无机涂层很好地隔离了腐蚀介质。为了解决涂层烧结中开裂的问题, 在涂层中引入了稀土元素, 稀土元素亦有很好的缓蚀作用。Verma A 等^[36]在前驱体三甲氧基甲硅烷中加入了 20% 的乙酸铈作为缓蚀剂来制备涂层, 铈的化合物能够使非反应的水溶性三甲氧基甲硅烷减少, 在金属表面形成了一层不活泼的化学性质稳定的氧化铈薄膜, 从而缓解了金属的腐蚀。制备的涂层的厚度约为 2.5 μm, 盐雾腐蚀试验发现, 参杂缓蚀剂的涂层使得不锈钢基体的耐腐蚀时长增加了 758 h。姚军等^[37]也研究了铈离子参杂 SiO₂ 溶胶-凝胶涂层对不锈钢基体的耐腐蚀性, 他们发现铈盐通过屏蔽作用增强了不锈钢基体的耐腐蚀性。

为了进一步扩展溶胶-凝胶防腐涂层工业应用领域, 提高涂层的耐腐蚀性能, 将溶胶-凝胶法与其它工艺相结合已逐渐被研究。Murillo-Gutiérrez N V 等^[38]从防腐性的系统组成出发, 在溶胶-凝胶涂层与镁基体之间, 加了一层磷酸转换层来改善系统的耐腐蚀性能, 结果表明增加了转换层的涂层会增加整个系统在 0.05 M 氯化钠溶液中的阻力, 耐腐蚀性相比单一溶胶-凝胶涂层更加优异。Figueira R B 等^[39]采用热沉积法与溶胶-凝胶法相结合, 在镀锌钢上制备了有机-无机杂化涂层, 结果表明, 采用此法制备的涂层使得镀锌钢在碱性环境中的耐腐蚀时间得到了延长。

3 涂层的耐腐蚀性能

目前, 金属的腐蚀主要有酸碱盐溶液中的腐蚀、工业水中的腐蚀、熔盐中的腐蚀、石油天然气的腐蚀、液态金属的腐蚀等^[40-42], 而涂层的耐腐蚀性研究较多的是在酸碱盐溶液中的腐蚀, 不同的金属基体, 在不同的介质中, 发生腐蚀的难易程度亦不同, 具体情况见表 1。

不同金属的耐腐蚀涂层, 在不同的腐蚀介质中, 其耐腐蚀原理有所差异。对涂层耐腐性机理的研究经历了一个相当长的时间, 以前很多学者认为涂层在金属表面, 阻止了外在腐蚀介质与金属直接接触, 涂层在金属表面所起的屏蔽作用是防腐的主要原因^[43-44]。后期研究发现, 涂层内部结构再致密, 也会有一定程

表 1 常见金属的腐蚀介质
Tab.1 The corrosive medium of common metals

| 金属种类 | 腐蚀介质 |
|------|---|
| 不锈钢 | 1) 在含有氯离子的环境(如食盐/汗迹/海水/海风/土壤)容易腐蚀;2) 在非氧化性的酸中会有不同程度的腐蚀情况。 |
| 镁及合金 | 1) 在大气环境中, 在干燥空气中, 镁的表面会生成氧化镁;在湿润环境中, 镁的表面的氧化镁会转变成氢氧化镁;2) 在酸性溶液环境中的腐蚀比在空气中更加严重。 |
| 铝及合金 | 1) 非氧化性酸(如盐酸)液中易腐蚀;2) 在 pH>8.5 的碱性溶液中易腐蚀;3) 含有微量重金属离子的环境中易腐蚀。 |
| 铜及合金 | 1) 在含有腐蚀性的大气环境中易腐蚀;2) 在含有氯离子的环境容易腐蚀。 |

度的渗水性, 而涂层透水的速度与无涂层的金属表面腐蚀所耗水的速度相比较要快, 也就是会有多余的水残存在金属基体表面, 造成更持久的腐蚀, 所以金属表面的涂层不可能完全起到屏蔽外界腐蚀介质的作用^[45-47]。还有学者研究认为, 涂层导电的高低决定着涂层的防腐性能, 导电低的涂层防腐性能更好, 但从中研究很难发现导电率与防腐性之间的明显关系^[48-50]。后来经大量的研究, 公认的耐腐蚀机理 3 点: 1) 屏蔽作用, 涂层覆在金属基体上, 隔离了基体与腐蚀介质的直接接触, 从而降低了金属的腐蚀速度; 2) 缓蚀钝化作用, 掺杂在涂层中的防腐元素, 遇到腐蚀介质解离出来, 致使金属表面钝化, 从而减慢腐蚀的速度; 3) 牺牲阳极保护作用, 涂层中掺杂比被金属基体活泼性更强的金属元素, 在电化学腐蚀过程中, 活泼性更强的金属首先被腐蚀发生化学反应, 作为阳极被牺牲, 从而保护金属基体不被腐蚀^[51-53]。

4 结语

溶胶-凝胶法作为一种操作简单、环境友好型的表面涂层防护技术, 应用于金属等基材表面, 制备成的涂层可以明显地提高基体在某些环境下的耐腐蚀性、抗高温氧化性, 这对于金属材料的使用寿命与其应用前景有着深远的意义。随着近几年溶胶-凝胶涂层的发展与研究, 特别是复合溶胶-凝胶防腐涂层的迅速发展, 在某些方面已经取得商业性的应用, 但

目前对于溶胶-凝胶涂层的研究,还面对很多挑战:1)如何评价溶胶-凝胶系统的可行性与稳定性的理论还没有被建立,更多的研究应该关注前驱体的效果以及外在掺杂剂对腐蚀过程的影响;2)溶胶-凝胶涂层新的合成工艺还需进一步探索,新合成工艺和热处理方法是关键;3)新的合成原料的探究,传统的溶胶-凝胶前驱体在一定程度上是有毒的,所以在不改变原有涂层的性质的前提下,需要探索传统前驱体的取代。

参考文献

- [1] 王栓强. 镁合金腐蚀与防护研究进展[J]. 全面腐蚀控制, 2013(2): 35—37.
WANG Shuan-qiang. Progress in Corrosion and Protection Research of Magnesium Alloys[J]. Comprehensive Corrosion Control, 2013(2): 35—37.
- [2] 曹宏涛, 李雪亭. 基于海洋环境的紧固件腐蚀防护要求及技术措施[J]. 表面技术, 2013, 42(1): 105—108.
CAO Hong-tao, LI Xue-ting. Corrosion Protection Requirements and Technical Measures of Fasteners Based on the Marine Environment [J]. Surface Technology, 2013, 42(1): 105—108.
- [3] 韦华, 夏兰延, 李晓勤, 等. 展望 21 世纪金属的腐蚀与防护[J]. 铸造设备研究, 2000, 37(1): 1—3.
WEI Hua, XIA Lan-yan, LI Xiao-qin, et al. Prospect of Metal Corrosion and Protection of the 21st Century [J]. Foundry Equipment and Technology, 2000, 37(1): 1—3.
- [4] 张昌龙, 左艳彬, 何晓玲, 等. 水热法生长晶体新进展[J]. 人工晶体学报, 2012, 4(1): 68—69.
ZHANG Chang-long, ZUO Yan-bin, HE Xiao-ling, et al. New Progress of Crystal Grown by Hydrothermal Method [J]. Journal of Synthetic Crystals, 2012, 4(1): 68—69.
- [5] GUPTA R K, MENSAHDARKWA K, KUMAR D. Corrosion Protective Conversion Coatings on Magnesium Disks using a Hydrothermal Technique[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2014, 30(1): 47—53.
- [6] HAMDY A S. Advanced Nano-particles Anti-corrosion Ceria Based Sol-gel Coatings for Aluminum Alloys[J]. Materials Letters, 2006, 60(21): 2633—2637.
- [7] ZHAO Q, LIU Y, WANG C. Development and Evaluation of Electroless Ag-PTFE Composite Coatings with Anti-microbial and Anti-corrosion Properties[J]. Applied Surface Science, 2005, 252(5): 1620—1627.
- [8] 刘世念, 苏伟, 魏增福, 等. 热喷涂防腐涂层在大气环境中的应用[J]. 装备环境工程, 2013, 10(6): 72—76.
LIU Shi-nian, SU Wei, WEI Zeng-fu, et al. Application of Corrosion Resistant Coating of Thermal Spraying in the Atmospheric Environment [J]. Equipment Environmental Engineering, 2013, 10(6): 72—76.
- [9] CUI X, HUANG X, HE Y, et al. Cathodic Protection: a New Strategy to Enable the Formation of Nanostructured Polypyrrole on Magnesium [J]. Synthetic Metals, 2014, 195: 97—101.
- [10] LI B, DONG A, ZHU G, et al. Investigation of the Corrosion Behaviors of Continuously Hot-dip Galvanizing Zn-Mg Coating[J]. Surface and Coatings Technology, 2012, 206(19): 3989—3999.
- [11] RIAZ U, NWAHOHA C, ASHRAF S M. Recent Advances in Corrosion Protective Composite Coatings based on Conducting Polymers and Natural Resource Derived Polymers[J]. Progress in Organic Coatings, 2014, 77(4): 743—756.
- [12] IMAZ N, OSTRAL M, VIDAL M, et al. Corrosion Behaviour of Chromium Coatings Obtained by Direct and Reverse Pulse Plating Electrodeposition in NaCl Aqueous Solution [J]. Corrosion Science, 2014, 78: 251—259.
- [13] MATHEW A M, PREDEEP P. Styrene Butadiene Co-polymer based Conducting Polymer Composite as an Effective Corrosion Protective Coating[J]. Progress in Organic Coatings, 2012, 74(1): 14—18.
- [14] SALAHINEJAD E, HADIANFARD M J, VASHAEE D, et al. Influence of Annealing Temperature on the Structural and Anti-corrosion Characteristics of Sol-gel Derived, Spin-coated Thin Films [J]. Ceramics International, 2014, 40(2): 2885—2890.
- [15] KUMAR V, KUMAR V, SOM S, et al. Effect of Annealing on the Structural, Morphological and Photoluminescence Properties of ZnO Thin Films Prepared by Spin Coating[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2014, 428: 8—15.
- [16] RANA N, MAHAPATRA M, JAYAGANTHAN R, et al. Deposition of Nanocrystalline Coatings by Modified LVOF Thermal Spray Method[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 615: 779—783.
- [17] XU J S, ZHANG X C, XUAN F Z, et al. Rolling Contact Fatigue Behavior of Laser Cladded WC/Ni Composite Coating [J]. Surface and Coatings Technology, 2014, 239: 7—15.
- [18] ASGARI H, TOROGHINEJAD M R, GOLOZAR M A. On Texture, Corrosion Resistance and Morphology of Hot-dip Galvanized Zinc Coatings [J]. Applied Surface Science, 2007, 253(16): 6769—6777.
- [19] BANERJEE D A, KESSMAN A J, CAIRNS D R, et al. Tribology of Silica Nanoparticle-reinforced, Hydrophobic Sol-gel Composite Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2014, 260: 214—219.
- [20] 沈星, 万建国, 刘德俊. 不锈钢离子镀 Ti(C,N)膜后的抗

- 氧化性能研究[J]. 材料保护, 2002, 35(4): 26—27.
- SHEN Xing, WAN Jian-guo, LIU De-jun. Oxidation Resistance of Austenite Stainless Steel with Ion Plating Ti(C, N) Films[J]. Materials Protection, 2002, 35(4): 26—27.
- [21] 郭云霞, 刘杰, 梁杰英, 等. 碳纤维阳极氧化法表面改性[J]. 新型炭材料, 2006, 21(4): 344—346.
- GUO Yun-xia, LIU Jie, LIANG Jie-ying, et al. Anode Oxidation of Carbon Fiber Surface Modification[J]. New Carbon Materials, 2006, 21(4): 344—346.
- [22] 姚竞迪, 梁成浩, 黄乃宝, 等. 有机涂层耐阴极剥离的影响因素研究进展[J]. 表面技术, 2014, 3(4): 6—7.
- YAO Jin-di, LIANG Cheng-hao, HUANG Nai-bao, et al. Research Progress in Influencing Factors of Cathodic Disbondment of Organic Coatings[J]. Surface Technology, 2014, 3(4): 6—7.
- [23] 李茜琪, 姚学亮, 王海风. 溶胶-凝胶法制备 SiO_2 薄膜的工艺研究[J]. 材料导报, 2010, 24(16): 72—75.
- LI Qian-qi, YAO Xue-liang, WANG Hai-feng. Research of SiO_2 Antireflective Films by Sol-gel Method[J]. Materials Review, 2010, 24(16): 72—75.
- [24] 刘敬肖, 杨大智, 蔡英骥. 溶胶-凝胶法制备 TiO_2 与 SiO_2 - TiO_2 薄膜对医用 NiTi 合金的表面改性[J]. 材料研究学报, 2002, 16(5): 524—528.
- LIU Jing-xiao, YANG Da-zhi, CAI Ying-ji. Surface Modification of Biomedical NiTi Alloy by Sol-gel-derived TiO_2 and SiO_2 - TiO_2 Films[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2002(5): 524—528.
- [25] 吴静沛, 卢建树. 低温无底釉搪瓷涂层制备及性能研究[J]. 表面技术, 2014, 43(4): 130—134.
- WU Jing-pei, LU Jian-shu. Preparation and Performance Study of Low Firing Non-engobe Enamel Coating[J]. Surface Technology, 2014, 43(4): 130—134.
- [26] 赵宇, 李正军. 溶胶-凝胶技术及其在皮革固色上的应用前景[J]. 西部皮革, 2012(12): 12—15.
- ZHAO Yu, LI Zheng-jun. Application of Sol-gel Technique for Fixation in Leather Dyeing Process[J]. West Leather, 2012(12): 12—15.
- [27] OMRI K, NAJEH I, DHAHRI R, et al. Effects of Temperature on the Optical and Electrical Properties of SiO_2 Nanoparticles Synthesized by Sol-gel Method[J]. Microelectronic Engineering, 2014(5): 1728—1743.
- [28] 芦贻春, 李再耕. pH 值对硅溶胶凝胶化过程的影响[J]. 耐火材料, 1995, 29(6): 326—328.
- LU Yi-chun, LI Zai-geng. pH Value on the Influence of Silica Sol-gel Process[J]. Refractory Materials, 1995, 29(6): 326—328.
- [29] 张锐, 秦丹丹, 王海龙, 等. 溶胶凝胶法制备 SiO_2 工艺[J]. 郑州大学学报: 工学版, 2006, 27(3): 119—122.
- ZHANG Rui, QIN dan-dan, WANG Hai-long, et al. The Progress of Sol-gel SiO_2 [J]. Journal of Zhengzhou University: Engineering Science, 2006, 27(3): 119—122.
- [30] 丛树林, 韩彦朝, 刘立新, 等. 热处理对 D256 自制堆焊焊条堆焊层组织与性能的影响[J]. 表面技术, 2013, 42(2): 104—107.
- CONG Shu-lin, HAN Yan-zhao, LIU Li-xin, et al. Preparation and Performance Study of Low Firing Non-engobe Enamel Coating[J]. Surface Technology, 2013, 42(2): 104—107.
- [31] 胡紫英, 李美姮, 马奇奇. 热处理温度对溶胶-凝胶法制备 TiO_2 薄膜性能的影响[J]. 湖南科技学院学报, 2010, 31(8): 33—35.
- HU Zi-ying, LI Mei-heng, MA Qi-qi. Heat Treatment Temperature on the Sol-gel Method the Effect of TiO_2 Thin Film Performance [J]. Journal of Hunan Institute of Science and Technology, 2010, 31(8): 33—35.
- [32] 尚伟, 温玉清, 姜吉琼, 等. 镁合金表面 SiO_2 - ZrO_2 溶胶凝胶膜的耐蚀性[J]. 特种铸造及有色合金, 2011(3): 269—271.
- SHANG Wei, WEN Yu-qing, JIANG Ji-qiong, et al. Magnesium Alloy on the Surface of SiO_2 - ZrO_2 Sol-gel Film Corrosion Resistance [J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2011(1): 269—271.
- [33] ZHELUKKEVICH M L, SERRA R, MONTEMOR M F, et al. Nanostructured Sol-gel Coatings Doped with Cerium Nitrate as Pre-treatments for AA2024-T3; Corrosion Protection Performance[J]. Electrochimica Acta, 2005, 51(2): 208—217.
- [34] MESSADDEQ S H, PULCINELLI S H, SANTILLI C V, et al. Microstructure and Corrosion Resistance of Inorganic-organic (ZrO_2 -PMMA) Hybrid Coating on Stainless Steel [J]. Journal of Non-crystalline Solids, 1999, 247(1): 164—170.
- [35] PAUSSA L, ROSERONAVARRO N C, BRAVIN D, et al. ZrO_2 Sol-gel Pre-treatments Doped with Cerium Nitrate for the Corrosion Protection of AA6060[J]. Progress in Organic Coatings, 2012, 74(2): 311—319.
- [36] VERMA A, SAMANTA S B, MEHRA N C, et al. Sol-gel Derived Nanocrystalline CeO_2 - TiO_2 Coatings for Electrochromic Windows[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2005, 86(1): 85—103.
- [37] 姚军, 陈宏洋, 刘林林. 溶胶-凝胶法 AZ91D 镁合金表面制备 TiO_2 涂层及其腐蚀性能研究[J]. 热加工工艺, 2012, 41(16): 123—124.
- YAO Jun, CHEN Hong-yang, LIU Lin-lin. Process on AZ91D Alloy Surface Study on Corrosion Resistance of TiO_2 Coating Prepared by Sol-gel[J]. Hot Working Technology, 2012, 41(16): 123—124.

- [38] MURILLO N V, ANSART F, BONINO J P, et al. Protection Against Corrosion of Magnesium Alloys with both Conversion Layer and Sol-gel Coating[J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 232: 606—615.
- [39] FIGUEIRA R B, SILVA C J R, PEREIRA E V. Hybrid Sol-gel Coatings for Corrosion Protection of Hot-dip Galvanized Steel in Alkaline Medium[J]. Surface and Coatings Technology, 2015, 265: 191—204.
- [40] 谢建丽, 金凯峰, 蒋晓斌, 等. 带锈碳钢在稀 NaCl 溶液中的腐蚀行为[J]. 表面技术, 2014, 43(2): 55—59.
XIE Jian-li, JIN Kai-feng, JIANG Xiao-bin, et al. Corrosion Behavior of Rusted Carbon Steel in Diluted NaCl Solution[J]. Surface Technology, 2014, 43(2): 55—59.
- [41] LEE K H, LEE S H, KIM J H, et al. Effects of Thermal Oxidation on the Corrosion Resistance and Electrical Conductivity of 446M Stainless steel for PEMFC Bipolar Plates[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2009, 34(3): 1515—1521.
- [42] FUNKE W. Problems and Progress in Organic Coatings Science and Technology[J]. Progress in Organic coatings, 1997, 31(1): 5—9.
- [43] KHUN N W, LIU E. Investigation of Structure, Adhesion Strength, Wear Performance and Corrosion Behavior of Platinum/Ruthenium/Nitrogen Doped Diamond-like Carbon Thin Films with Respect to Film Thickness[J]. Materials Chemistry and Physics, 2011, 126(1): 220—226.
- [44] FANG J, XU K, ZHU L, et al. A Study on Mechanism of Corrosion Protection of Polyaniline Coating and Its Failure[J]. Corrosion Science, 2007, 49(11): 4232—4242.
- [45] SHEN S, CAI S, XU G, et al. Influence of Heat Treatment on Bond Strength and Corrosion Resistance of Sol-gel Derived Bioglass-ceramic Coatings on Magnesium Alloy[J]. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2015, 45: 166—174.
- [46] SHI P, WONG M H. Improvement of Corrosion Resistance of Pure Magnesium in Hanks Solution by Microarc Oxidation with Sol-gel TiO₂ Sealing[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 469(1): 286—292.
- [47] DALMORO V, DOS SANTOS J H Z, BAIBICH I M, et al. Improving the Corrosion Performance of Hybrid Sol-gel Matrix by Modification with Phosphonic Acid[J]. Progress in Organic Coatings, 2015, 80: 49—58.
- [48] WHELAN M, CASSIDY J, DUFFY B. Sol-gel Sealing Characteristics for Corrosion Resistance of Anodised Aluminium[J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 235: 86—96.
- [49] ROUT T K, GAIKWAD A V. In-situ Generation and Application of Nanocomposites on Steel Surface for Anti-corrosion Coating[J]. Progress in Organic Coatings, 2015, 79: 98—105.
- [50] WANG Y, XU G, YU H, et al. Comparison of Anti-corrosion Properties of Polyurethane based Composite Coatings with Low Infrared Emissivity[J]. Applied Surface Science, 2011, 257(10): 4743—4748.
- [51] LING C, JING H A N, SHENGXUE Y U. Preparation Technology and Anti-corrosion Performances of Black Ceramic Coatings Formed by Micro-arc Oxidation on Aluminum Alloys[J]. Rare Metals, 2006, 25(6): 146—149.
- [52] WANG H, TANG B, LI X, et al. Antibacterial Properties and Corrosion Resistance of Nitrogen-doped TiO₂ Coatings on Stainless steel[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2011, 27(4): 309—316.
- [53] SUN H, MA N, CHEN D, et al. Fabrication and Analysis of Anti-corrosion Coatings on In-situ TiB₂p Reinforced Aluminium Matrix Composite[J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 203(3): 329—334.

(上接第 69 页)

- [11] APACHITEI I, TICHELAR F D, DUSZCZYK J, et al. The Effect of Heat Treatment on the Structure and Abrasive Wear Resistance of Autocatalytic NiP and NiP-SiC Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 149(2): 263—278.
- [12] 杜炳志, 漆红兰. 电化学抛光技术新进展[J]. 表面技术, 2007, 36(2): 56—58.
DU Bing-zhi, QI Hong-lan. Development of Electrochemical Polishing Technology[J]. Surface Technology, 2007, 36(2): 56—58.
- [13] 曾爱香, 唐绍裘. 金属基陶瓷涂层的制备和应用及发展[J]. 表面技术, 1999, 28(1): 1—3, 8.
ZENG Ai-xiang, TANG Shao-qiu. Preparation Application and Development of Metal-matrix Ceramic Coatings[J]. Surface Technology, 1999, 28(1): 1—3, 8.
- [14] 张金涛, 胡吉明, 张鉴清, 等. 金属涂装预处理新技术与涂层性能研究方法进展[J]. 表面技术, 2005, 34(1): 1—4, 16.
ZHANG Jin-tao, HU Ji-ming, ZHANG Jian-qing, et al. Progress in Novel Surface Pretreatment and Studying Method of Organic Coated Metals[J]. Surface Technology, 2005, 34(1): 1—4, 16.
- [15] 高福麒, 高斌, 高翔. 镁合金及其表面电镀技术[J]. 表面技术, 2004, 33(1): 8—10.
GAO Fu-qin, GAO Bin, GAO Xiang. Electroplating Technology for Surface of Magnesium Alloy[J]. Surface Technology, 2004, 33(1): 8—10.