

模拟青铜文物粉状锈表面的超疏水制备及表征

伍思敏¹, 闫莹¹, 白钟庆¹, 周浩², 吴来明², 林颖¹, 蔡兰坤¹

(1. 华东理工大学 资源与环境工程学院, 上海 200237;

2. 上海博物馆 馆藏文物保存环境国家文物局重点科研基地, 上海 200050)

摘要: 目的 粉状锈会严重危害青铜文物, 研究青铜文物粉状锈表面性质对建立合理有效的防护方法具有重要的意义。方法 通过自组装技术, 在染有粉状锈的青铜试片表面制备 3-巯基丙基三甲氧基硅烷和正辛基三乙氧基硅烷复合膜。采用傅里叶变换红外光谱、扫描电镜和接触角测量仪, 对复合膜表面的形貌特征和结构特点进行了表征和分析, 利用电化学测试研究试片的耐腐蚀性能。结果 红外光谱及扫描电镜显示, 在试片的粉状锈表面形成了良好的硅烷复合膜。经自组装后的试片表面具有超疏水性, 接触角从 86.3° 提高到 155.2°。水滴与试片表面的接触面中约 91.3% 是液/气界面, 只有较少一部分液体与试片接触。自组装后, 试片的耐腐蚀性显著提升, 试片的自腐蚀电流密度 J_{corr} 由 $2.58 \times 10^{-2} \text{ mA/cm}^2$ 降低到 $1.081 \times 10^{-2} \text{ mA/cm}^2$, 缓蚀效率为 95.81 %。结论 硅烷复合膜可以在试片的粉状锈表面形成一层保护膜, 有效地隔绝试片与液体的接触, 使其具有超疏水性, 同时提高其耐腐蚀性。

关键词: 粉状锈; 青铜; 超疏水; 自组装; 硅烷; 耐腐蚀性

中图分类号: TG174 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)02-0040-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.02.006

Preparation and Characterization of Super-hydrophobic Film on Simulated Surface of Bronze with Powdery Rust

WU Si-min¹, YAN Ying¹, BAI Zhong-qing¹, ZHOU Hao², WU Lai-ming², LIN Ying¹, CAI Lan-kun¹

(1. School of Resources and Environmental Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2. Key Scientific Research Base of Museum Environment, State Administration for Cultural Heritage, Shanghai Museum, Shanghai 200050, China)

ABSTRACT: The work aims to prove that the research on the surface properties of powdery rust of bronze relics has an important significance on building reasonable and effective protection methods as the powdery rust will cause serious damage to bronze relics. Through self-assembly technology, the 3-mercaptopropyl trimethoxysilane (MPTS) and n-octyltriethoxysilane (OS) composite film on the surface of bronze test piece contaminated with powdery rust was prepared. The Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM) and contact angle meter were used to characterize and analyze the surface morphology and structure features of composite film. And the electrochemical test was carried out to study the

收稿日期: 2016-10-10; 修订日期: 2016-11-07

Received: 2016-10-10; Revised: 2016-11-07

基金项目: 学生创新创业训练计划项目 (x14088); 上海市科委科研计划重点支撑项目 (13231203000)

Fund: Supported by the Student Innovation and Entrepreneurship Training Program(x14088) and the Shanghai Municipal Science and Technology Research Program for Key Projects(13231203000)

作者简介: 伍思敏 (1991—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为环境与材料研究。

Biography: WU Si-min(1991—), Female, Master, Research focus: environment and materials.

通讯作者: 蔡兰坤 (1966—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为环境与材料研究。

Corresponding author: CAI Lan-kun(1966—), Male, Doctor, Professor, Research focus: environment and materials.

corrosion resistance of test piece. FTIR and SEM showed that the silane composite film was well formed on the powdery rust surface of the test piece. After self-assembled, the surface of test piece was super-hydrophobic, and the contact angle was increased from 86.3° to 155.2° . About 91.3% of the contact area between the water droplet and the test piece surface was the liquid/gas interface. Only a small part of liquid was in contact with the test piece. The anti-corrosion property of self-assembled test piece was greatly improved. The self-corrosion current density J_{corr} of test piece was reduced from $2.58 \times 10^{-2} \text{ mA/cm}^2$ to $1.081 \times 10^{-3} \text{ mA/cm}^2$, and the corrosion inhibition efficiency reached 95.81%. The silane composite film could form a protective film on the powdery rust surface of the test piece, so as to isolate the contact between the test piece and the liquid effectively, thus making it super hydrophobic, and improving its corrosion resistance.

KEY WORDS: powdery corrosion; bronze; super-hydrophobic; self-assembly; silane; corrosion resistance

青铜文物以其精美的纹饰造型和珍贵的铭文, 享有很高的艺术价值和历史价值, 是我国历史文化的重要组成部分。然而环境的变化如大气污染的加剧, 使青铜文物表面锈蚀严重, 生成的粉状锈会不断侵害文物。研究发现, 造成青铜器锈蚀的主要环境因素为氯离子、溶解氧和潮湿环境^[1]。为了防止这三大因素对青铜文物进一步腐蚀, 寻找有效的方法保护青铜文物具有重要意义^[2]。

近年来, 具有自清洁功能的超疏水表面技术引起了人们的广泛关注。自然界中一些植物的叶面、水鸟的羽毛、昆虫的翅膀等都是超疏水表面, 这些表面倾斜一定角度后, 水滴会自动滑落。一般而言, 超疏水表面的制备须满足两个条件: 较低的表面自由能及一定粗糙度的微观结构^[3]。常见的制备方法有刻蚀法^[4]、溶胶凝胶法^[5]、气相沉积法^[6]、电化学法^[7]和自组合法^[8], 其中自组装技术具有制备工艺简单、有序性高、结构稳定等特点。超疏水技术可有效阻止金属表面与水的接触, 从而提高金属表面的防水及耐腐蚀性。目前已有报道通过制备双疏纳米复合涂层保护青铜文物^[9], 在纯铜基体上制备超疏水表面等^[10-12]。本文采用自组装技术, 使用两种不同的有机硅烷, 在染有粉状锈的青铜试片表面制备超疏水薄膜。

1 试验

1.1 试剂

青铜试片 (10 mm×10 mm×5 mm, Cu、Sn、Pb 的质量分数分别为 85%、14%、1%, 仿古浇铸青铜); 3-巯基丙基三甲氧基硅烷 (MPTS)、正辛基三乙氧基硅烷 (OS), 购自阿拉丁试剂; 无水乙醇 ($\geq 99.7\%$, AR), 购自上海泰坦科技有限公司; 丙酮、乙酸、氯化铵、氯化钠均为 AR, 纯度 $\geq 99.5\%$, 均购自上海凌峰化学试剂有限公司。

1.2 硅烷复合膜的制备

MPTS、去离子水和无水乙醇以体积比为 1:5:94

混合, 于 35°C 水解 24 h, 制得 MPTS 溶液。OS、去离子水和无水乙醇以体积比为 5:20:75, 用 36% 乙酸调节至 $\text{pH}=4.5$, 于 35°C 水解 72 h 制得 OS 溶液。

将饱和氯化铵溶液滴在青铜试片表面, 在空气中暴露 1 d 后制得白绿色粉状锈。随后青铜试片由丙酮和去离子水各超声清洗 10 min, 用氮气吹干。然后将预处理的青铜试片浸入 MPTS 溶液中, 于 35°C 浸泡 24 h。用无水乙醇冲洗, 氮气吹干后浸入 OS 溶液, 于 35°C 浸泡 4 h。用无水乙醇冲洗, 氮气吹干, 放入 100°C 烘箱中固化 30 min。

1.3 试样表征

用 Hitachi S-3400N 扫描电子显微镜 (SEM) 分析观察试样的表面形貌。用 Nicolet 6700 傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR) 分析试样的表面结构。室温下用 JC2000D 接触角测量仪测定试样表面与水的接触角 (CA), 水滴体积为 $4.0 \mu\text{L}$, 每个样品至少取 3 个测量点, 取平均值。

用 PARSTA2273 电化学工作站测定电化学阻抗谱 (EIS) 和极化曲线。采用标准三电极体系, 以暴露面积为 1.0 cm^2 的电极为工作电极, Pt 电极为辅助电极, Ag/AgCl 电极为参比电极。腐蚀介质为 0.1 mol/L NaCl 溶液, 工作电极浸泡 1 h 待开路电位稳定后在室温下进行测试。EIS 扫描范围为 $5 \text{ mHz} \sim 95 \text{ kHz}$, 交流幅值为 10 mV 。极化曲线的扫描范围为 $\pm 250 \text{ mV}$ (相对于开路电位), 扫描速率为 1 mV/s 。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

图 1 为染有粉状锈青铜试片自组装后表面的红外吸收光谱曲线。在 3451 cm^{-1} 处出现的宽吸收峰, 为 MPTS/OS 分子水解后产生的硅羟基。 2923 cm^{-1} 和 2853 cm^{-1} 处的吸收峰为亚甲基的反对称伸缩振动峰和伸缩振动峰, 725 cm^{-1} 处为长链亚甲基的摇摆振动峰, 说明 OS 的长碳链成功吸附于试片表面。波数

为 1146 cm^{-1} 处的峰为 Si—O—Si 键的吸收峰, 这可能是 MPTS 和 OS 溶液水解后由 Si—O—Si 键结合在一起, 或是在自组装过程中硅烷通过横向自我交联形成了线性低聚物。

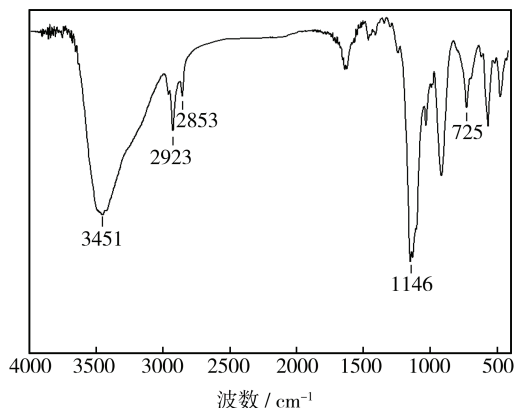


图 1 试片表面复合膜的傅里叶变换红外吸收光谱图
Fig.1 FTIR spectrum of the composite film on sample

2.2 扫描电镜分析

图 2 为青铜试片表面自组装前后的扫描电镜图。如图 2a 所示, 染有粉状锈的青铜试片表面存在点蚀以及裂缝, 这是由于粉状锈的不均匀腐蚀造成的, 另外还可以看见点坑外层结构疏松, 未见明显晶形, 且已被严重腐蚀, 点坑内部则为许多立方晶形的细小颗粒团聚物, 此与张瑛等人^[13]的分析结果一致。如图 2b 所示, 青铜试片经自组装后, 在其表面遍布大量微米级的团状结构, 几乎覆盖了点坑中的所有表面,

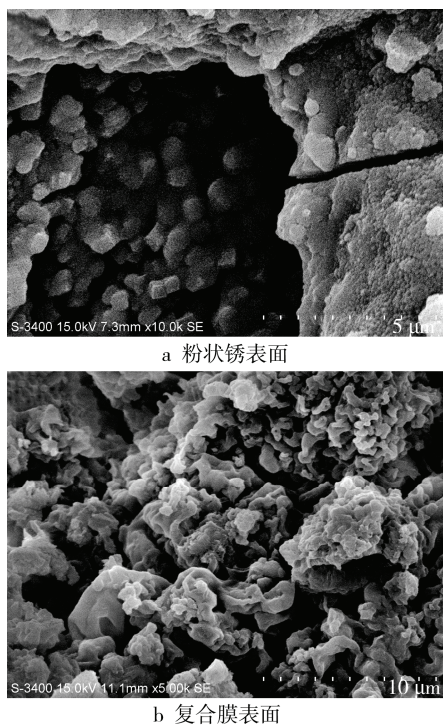


图 2 试片表面 SEM 图

Fig.2 SEM images of samples: a) powder corrosion surface; b) composite film surface

已无原先的疏松结构, 其半径约为 $5\text{ }\mu\text{m}$ 。进一步放大后可以看见, 在微米级团状结构上, 还分布着许多纳米级的突起, 这与荷叶表面的微米纳米复合结构相类似^[14], 这种结构形成了许多空隙, 可将空气截留于此, 增加了空气与液体的接触面积。同时也表明通过自组装技术, 可成功地在染有粉状锈的青铜试片表面形成一层硅烷复合膜。

2.3 湿润性能分析

通过接触角仪器的测量, $4.0\text{ }\mu\text{L}$ 水滴在粉状锈的试片表面呈半圆形, 其与水的接触角为 86.3° , 见图 3a。然而从图 3b 可以看到, 经自组装后的青铜试片表面与水的接触角约为 155.2° , 水滴在其表面几乎呈圆形, 说明经自组装后, 试片表面的疏水性能显著提高, 具有超疏水性。

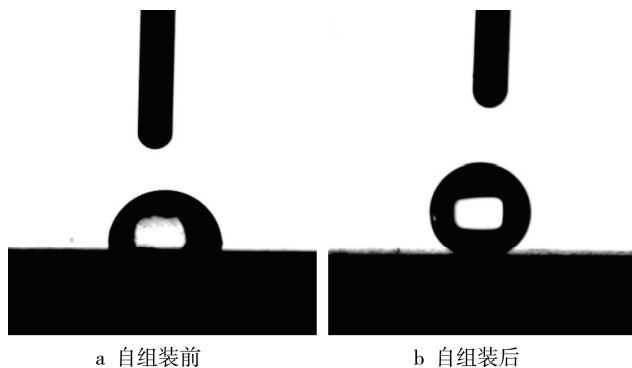


图 3 试片表面接触角

Fig.3 Contact angle of samples: a) before self-assembled; b) after self-assembled

McCarthy 等^[15]首次提出了超疏水表面不粘附性的表征方法。图 4 是用试片表面逐渐去挤压并离开悬挂在针头上的 $2.0\text{ }\mu\text{L}$ 水滴的光学照片。无论试片表面与悬挂在针尖上的水滴如何接触, 都无法将水滴从针头上拉下来, 这表明试片表面与水的粘附性很低。因此从湿润性的巨大变化中可以推断, 表面粗糙度和低表面能的有机结合, 使试片表面表现出超疏水性。

在这种薄膜表面的接触角度 θ_r 可由 Cassie 和 Baxter 提出的公式表达^[16]:

$$\cos\theta_r = f_1\cos\theta - f_2 \quad (1)$$

式中: θ_r 和 θ 分别为在粗糙(自组装后)和光滑(自组装前)表面的表观接触角; f_1 和 f_2 分别为固/液界面和液/气界面所占的分数(即 $f_1+f_2=1$)。从式(1)可以看出, 增加液/气接触面积分数(f_2), 可以增大粗糙表面的接触角 θ_r , 从而达到更好的疏水性。即在表面突出的空隙中捕获大量空气, 增加了液/气界面, 从而有效地阻止液滴渗入其中。因此根据 Cassie-Baxter 方程, 计算出试片表面的 f_2 值约为 0.913, 即水滴与试片表面的接触面中约 91.3%是液/气界面, 只有较少一部分液体与试片接触, 进一步说明试片表面的超疏水性。

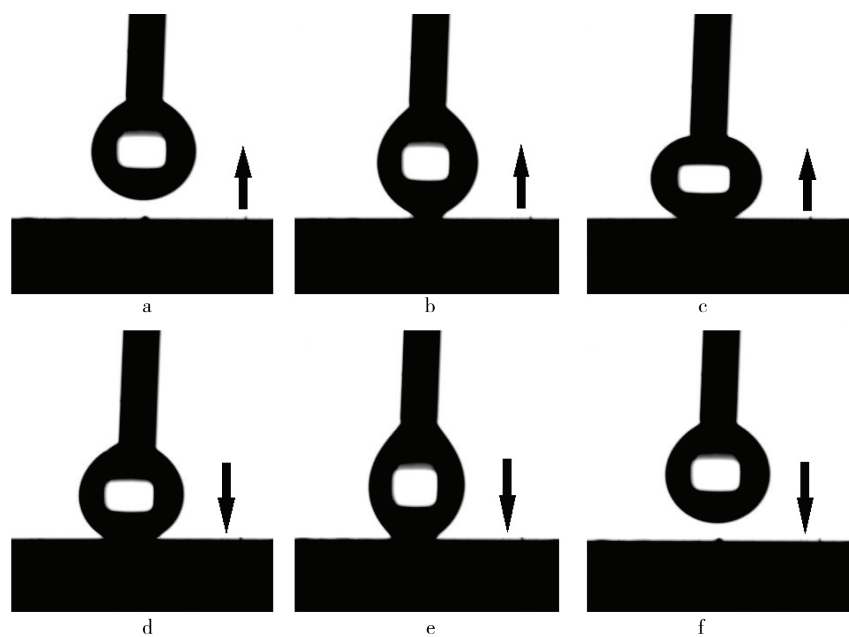


图 4 水滴与试片表面接触时的光学照片(箭头代表试片移动方向)
Fig.4 Photographs of water droplets contacted with samples surface (arrows represent the direction of the sample)

2.4 电化学测试

图 5 为染有粉状锈青铜试片自组装前后分别在 0.1 mol/L NaCl 溶液中的极化曲线。对极化曲线用 Tafel 外推法计算腐蚀电流密度等数据结果如表 1 所示， E_{corr} 为自腐蚀电位， J_{corr} 为自腐蚀电流密度， η 为缓蚀效率。缓蚀效率的计算公式为^[17]：

$$\eta = (1 - J_{\text{corr}} / J_{\text{corr}}^0) \times 100\%$$
 (2)

式中： J_{corr}^0 和 J_{corr} 分别为青铜试片自组装前后的自腐蚀电流密度。结合图 5 和表 1 可见，染有粉状锈青铜试片的自腐蚀电位 E_{corr} 为 40.40 mV，经自组装后，试片的自腐蚀电位正移至 157.06 mV。这说明自组装后对试片的腐蚀倾向有较好的抑制作用。试片的自腐蚀电流密度 J_{corr} 也由 $2.58 \times 10^{-2} \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 降低到 $1.081 \times 10^{-3} \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ，下降明显，表明在试片表面形成的超疏水薄膜可有效阻止溶液中的氧和氯向其表面

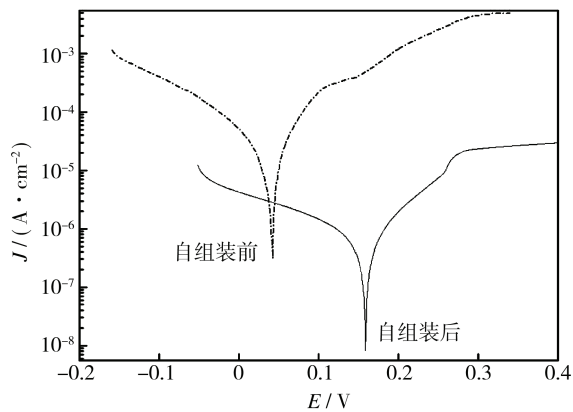


图 5 试片在 NaCl 溶液中的极化曲线
Fig.5 The polarization curves of samples in NaCl solution

表 1 试片在 NaCl 溶液中极化曲线的电化学参数
Tab.1 The electrochemical parameters of polarization curves for samples in NaCl solution

试样	$E_{\text{corr}} / \text{mV}$	$J_{\text{corr}} / (\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	B_c / mV	B_a / mV	$R_p / (\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$	$\eta / \%$
自组装前	40.40	2.58×10^{-2}	108.66	62.45	668.21	
自组装后	157.06	1.08×10^{-3}	264.85	108.64	3.10×10^4	95.81

扩散，从而提高试片的耐腐蚀性能，其缓蚀效率达到 95.81%。

图 6 给出了染有粉状锈青铜试片自组装前后分别浸泡在 0.1 mol/L NaCl 溶液中的 Nyquist 图和 Bode 图。染有粉状锈的试片，其高频区的容抗弧半径较小，反映了电荷转移反应电阻小，且在低频区产生了韦伯阻抗，反映了腐蚀产物向本体溶液的扩散或 Cl^- 的扩散^[18]，表明染锈试片极易在介质中受到进一步腐蚀。从 Bode 图看出，只含有一个时间常数及存在韦伯阻抗，所以用图 7a 所示等效电路进行拟合，元件的物理意义见表 2，得出的结果见表 3。

经自组装后的试片的容抗弧半径明显增大，且在低频区没有拖尾现象，说明有效地控制了试片的腐蚀。自组装后的试片容抗弧表现为含有一个时间常数，这可能是由于制备的薄膜将试片表面的锈体完全覆盖，在浸泡初期可视为隔绝层，可以有效阻止溶液渗入到基底的青铜表面，这表明制备超疏水膜可达到保护基底青铜免受腐蚀的目的。对其阻抗图用图 7b 所示的等效电路图进行拟合，元件的物理意义见表 2，得出的结果见表 3。由表 3 可知，与自组装前的试片相比， R_{ct} 由 $754.23 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 增加到 $1.60 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ，电荷转移电阻增大，说明在介质中电荷难以达到青铜表

面, 不易发生电化学腐蚀反应。其结果与容抗弧半径的增大一致, 证明在染有锈的青铜试片表面自组装超疏水膜后, 其抗腐蚀性能显著提高。

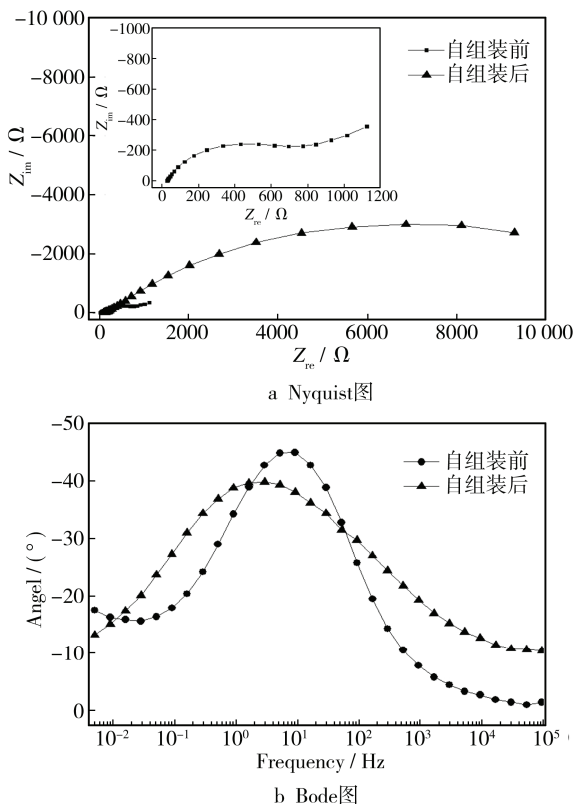


图 6 试片在 NaCl 溶液中的 Nyquist 图和 Bode 图
Fig.6 The Nyquist and Bode plots of samples in NaCl solution

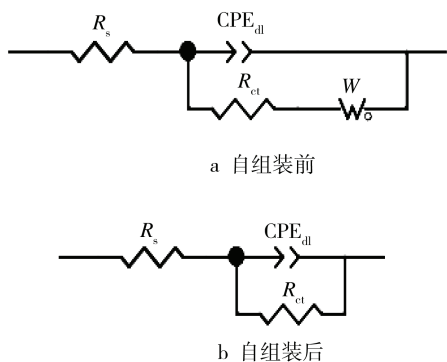


图 7 电化学阻抗谱的等效电路图
Fig.7 Equivalent circuit used to fit electrochemical impedance spectra: a) before self-assembled; b) after self-assembled

表 2 等效电路中元件的物理意义
Tab.2 The meanings of electrical elements in equivalent circuits

元件	物理意义
R_s	溶液电阻
C_{dl}	双电层电容的常相位角元件
n_{dl}	CPE 系数
R_{ct}	电荷转移电阻
W	韦伯阻抗

表 3 试片在 NaCl 溶液中的电化学阻抗谱参数
Tab.3 The electrochemical impedance spectroscopy parameters of samples in NaCl solution

试样	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C_{dl}/(\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	n_{dl}	$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$W/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
自组装前	29.35	341.1	0.70	754.23	1.07×10^{-2}
自组装后	38.45	384.45	0.49	1.60×10^4	

3 结论

通过自组装技术, 将 MPTS、OS 两种硅烷吸附在染有粉状锈的青铜试片表面形成复合薄膜, 成功地制备了超疏水表面。将试片暴露于空气中两个月后, 测试结果为仍保持超疏水性, 说明该薄膜具有一定的稳定性。经过电化学测试, 其超疏水薄膜有效地抑制了水分子对试片表面腐蚀的影响, 同时提高了试片的耐腐蚀性。

参考文献

- [1] 冯丽婷, 苏畅, 冯绍彬, 等. 粉状锈对青铜器腐蚀影响的电化学研究及其形成机理[J]. 材料保护, 2010, 43(11): 14—16.
FENG Li-ting, SU Chang, FENG Shao-bin, et al. Electrochemical Study of the Influence of Powdery Rust on the Corrosion of Bronze Vessels and Its Formation Mechanism[J]. Materials Protection, 2010, 43(11): 14—16.
- [2] 陈颖, 田建, 李晓帆, 等. 青铜文物修复与保护进展[J]. 腐蚀与防护, 2013, 34(9): 766—770.
CHEN Hao, TIAN Jian, LI Xiao-fan, et al. Progress in Restoration and Conservation of Bronze Relics[J]. Corrosion & Protection, 2013, 34(9): 766—770.
- [3] 邓先钦, 徐群杰, 云虹, 等. 具有超疏水表面的铜及铜合金耐蚀行为研究进展[J]. 腐蚀与防护, 2012, 33(1): 51—54.
DENG Xian-qin, XU Qun-jie, YUN Hong, et al. Progress in Research on Corrosion Performance of Copper and Copper Alloys with Super-hydrophobic Surface[J]. Corrosion & Protection, 2012, 33(1): 51—54.
- [4] YIN Y, LIU T, CHEN S, et al. Structure Stability and Corrosion Inhibition of Super-Hydrophobic Film on Aluminum in Seawater[J]. Applied Surface Science, 2008, 255(5): 2978—2984.
- [5] YANG H, PI P, CAI Z Q, et al. Facile Preparation of Super-hydrophobic and Super-oleophilic Silica Film on Stainless Steel Mesh via Sol-Gel Process[J]. Applied Surface Science, 2010, 256(13): 4095—4102.
- [6] ISHIZAKI T, HIEDA J, SAITO N, et al. Corrosion Resistance and Chemical Stability of Super-hydrophobic Film Deposited on Magnesium Alloy AZ31 by Microwave Plasma-enhanced Chemical Vapor Deposition[J]. Electro-

- chimica Acta, 2010, 55(23): 7094—7101.
- [7] WANG P, QIU R, ZHANG D, et al. Fabricated Super-hydrophobic Film with Potentiostatic Electrolysis Method on Copper for Corrosion Protection[J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 56(1): 517—522.
- [8] 李松梅, 周思卓, 刘建华. 铝合金表面原位自组装超疏水膜层的制备及耐蚀性能[J]. *物理化学学报*, 2009, 25(12): 2581—2589.
- LI Song-mei, ZHOU Si-zhuo, LIU Jian-hua. Fabrication and Anti-corrosion Property of In-situ Self-assembled Super-hydrophobic Films on Aluminum Alloys[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2009, 25(12): 2581—2589.
- [9] WANG Ju-lin, WU Yu-qing, ZHANG Sheng. A New Coating System Modified with Nano-sized Particles for Archaeological Bronze Protection[J]. *Studies in Conservation*, 2014, 59(4): 268—275.
- [10] 王景刚, 王芳, 罗和义, 等. 铜表面复合超疏水薄膜的制备及表征[J]. *精细化工*, 2011, 28(2): 108—110.
- WANG Jing-gang, WANG Fang, LUO He-yi, et al. Preparation and Characterization of Composite Super-hydrophobic Film on Copper Surface[J]. *Fine Chemicals*, 2011, 28(2): 108—110.
- [11] 刘红芹, 徐文国, 王彦斌, 等. 超疏水氧化铜薄膜的制备及表征[J]. *腐蚀与防护*, 2010, 31(2): 107—110.
- LIU Hong-qin, XU Wen-guo, WANG Yan-bin, et al. Fabrication and Characterization of Stable Super Hydrophobic Cupric Oxide Films[J]. *Corrosion & Protection*, 2010, 31(2): 107—110.
- [12] 余相仁, 李淑英, 范洪强, 等. 铜表面硬脂酸自组装膜的制备及耐腐蚀性能[J]. *电镀与涂饰*, 2011, 30(10): 45—49.
- YU Xiang-ren, LI Shu-ying, FAN Hong-qiang, et al. Preparation and Corrosion Resistance of Self-assembled Stearic Acid Monolayer on Copper Surface[J]. *Electroplating & Finishing*, 2011, 30(10): 45—49.
- [13] 张瑛, 蔡兰坤, 顾小兰, 等. 青铜文物锈体的组织结构分析[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2005, 17(4): 262—264.
- ZHANG Ying, CAI Lan-kun, GU Xiao-lan, et al. Characterization of Corrosion Products on Bronze Artifacts[J]. *Corrosion Science and Protection Technology*, 2005, 17(4): 262—264.
- [14] BARTHOLOTT W, NEINHUIS C. Purity of the Sacred Lotus, or Escape from Contamination in Biological Surfaces[J]. *Planta*, 1997, 202(1): 1—8.
- [15] GAO L, MCCARTHY T J. A Perfectly Hydrophobic Surface ($\theta_A/\theta_R = 180/180$)[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(28): 9052—9053.
- [16] CASSIE A B D, BAXTER S. Wettability of Porous Surfaces[J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1944, 40: 546—551.
- [17] 王海人, 李敏娅, 屈钧娥, 等. 430 不锈钢表面 GPTMS/PFDS 自组装双层膜的制备及缓蚀性能[J]. *腐蚀与防护*, 2014, 35(1): 60—63.
- WANG Hai-ren, LI Min-ya, QU Jun-e, et al. Preparation and Corrosion Inhibition of GPTMS/PFDS Self-assembled Bilayer on 430 Stainless Steel[J]. *Corrosion & Protection*, 2014, 35(1): 60—63.
- [18] 解鹏飞, 元辛, 慕仙莲, 等. 有机硅环氧涂层/LY12 铝合金在海水中电化学腐蚀行为[J]. *腐蚀与防护*, 2014, 35(7): 627—631.
- XIE Peng-fei, YUAN Xin, MU Xian-lian, et al. Electrochemical Corrosion Behaviors of Silicone-epoxy Hybrid Coatings/LY12 Al-alloy in Seawater[J]. *Corrosion & Protection*, 2014, 35(7): 627—631.