

# 巯基有机硅溶胶-凝胶涂层对铜合金 H90 的腐蚀防护性能研究

沈路力<sup>1</sup>, 彭叔森<sup>2</sup>, 王刚<sup>1</sup>, 曾志翔<sup>1</sup>, 乌学东<sup>1</sup>

(1.中国科学院宁波材料技术与工程研究所 a.中科院海洋新材料与应用技术重点实验室  
b.浙江省海洋材料与防护技术重点实验室, 浙江 宁波 315201;  
2.南昌航空大学 材料科学与工程学院, 南昌 330063)

**摘要:** **目的** 研究巯基有机硅溶胶-凝胶涂层对铜合金 H90 的保护性能。**方法** 以不同比例的巯基丙基三甲氧基硅烷 (MAPMS) 与正硅酸乙酯 (TEOS) 为前驱体, 以乙酸作为催化剂, 制备含巯基官能团的溶胶-凝胶, 并通过浸涂法将该溶胶-凝胶涂层施加到铜合金 H90 上, 并在 120 °C 下烘干成膜。利用电化学、盐雾、接触角等一系列的手段考察巯基有机硅溶胶-凝胶涂层在铜合金 H90 基材上的防腐蚀、疏水性、铅笔硬度等性能。**结果** 当 MAPMS 与 TEOS 物质的量比达到 1.5 : 1 时, 自腐蚀电流密度为  $1.16 \times 10^{-8}$  A/cm<sup>2</sup>, 膜层铅笔硬度可达 5H, 在 H90 黄铜上的附着力等级达到 0 级, 具有最佳的防腐蚀性能。中性盐雾测试中, 物质的量比为 1 : 1 的测试组在第 8 d 时出现了少量腐蚀斑点, 但在接下来的 30 d 内, 腐蚀并未扩大; 其他测试组在 30 d 测试中, 未出现明显腐蚀。**结论** 巯基有机硅溶胶-凝胶涂层具有良好的硬度以及附着力, 并能显著提高铜合金 H90 表面防腐蚀性能。

**关键词:** 巯基; 有机硅; 溶胶-凝胶涂层; 铜合金; 附着力; 腐蚀防护

**中图分类号:** TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)10-0030-07

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.10.004

## Corrosion Protection of Copper Alloy H90 by Mercapto Functionalized Organosilicone Sol-Gel Coating

SHEN Lu-li<sup>1</sup>, PENG Shu-sen<sup>2</sup>, WANG Gang<sup>1</sup>, ZENG Zhi-xiang<sup>1</sup>, WU Xue-dong<sup>1</sup>

(1. a. Key Laboratory of Marine Materials and Related Technologies, b. Zhejiang Key Laboratory of Marine Materials and Protective Technologies, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

**ABSTRACT:** The work aims to study the protective properties of mercapto-organosilica sol-gel coating on copper alloy H90. Mercapto sol of mercaptopropyltrimethoxysilane (MAPMS) and ethylorthosilicate (TEOS) in different proportions were used as precursors and acetic acid was taken as catalyst to prepare the mercapto of functionalized organosilicone sol-gel. The

收稿日期: 2018-01-03; 修订日期: 2018-03-15

**Received:** 2018-01-03; **Revised:** 2018-03-15

**基金项目:** 中国博士后科学基金面上项目 (2017M612042); 国家自然科学基金青年项目 (5150121); 宁波市自然科学基金 (2015A610060)  
**Fund:** Supported by the China Postdoctoral Science Foundation (2017M612042), National Natural Science Foundation of China (5150121) and Ningbo Natural Science Foundation (2015A610060)

**作者简介:** 沈路力 (1987—), 男, 工程师, 主要研究方向为有机硅溶胶-凝胶涂层。

**Biography:** SHEN Lu-li (1987—), Male, Engineer, Research focus: sol-gel coating of Silicone.

**通讯作者:** 乌学东 (1972—), 男, 研究员, 博士生导师, 主要研究方向为表面工程。邮箱: xdwu@nimte.ac.cn

**Corresponding author:** WU Xue-dong (1972—), Male, Researcher, Ph.D. tutor, Research focus: surface engineering. E-mail: xdwu@nimte.ac.cn

as-prepared organosilicone sol-gel was coated on copper alloy H90 by dip coating and dried at 120 °C. The electrochemistry, salt spray, contact angle, etc., were used to study the corrosion resistance, hydrophobicity and pencil hardness of mercapto functional sol-gel coating. When the molar ratio of MAPMS:TEOS reached 1.5:1, the coating obtained the best corrosion resistance and the self-corrosion current density was  $1.16 \times 10^{-8}$  A/cm<sup>2</sup>, the pencil hardness of coating was 5H and the adhesion grade reached level 0. In neutral salt spray test, the test group with the molar ratio of 1:1 had a few spots on the 8th day, but the corrosion did not expand in the next 30 days. The other test groups did not have obvious corrosion during 30-day test. The mercapto-organosilicone sol-gel coating has good hardness and adhesion and can significantly improve the corrosion resistance of copper alloy H90.

**KEY WORDS:** mercapto; organosilicone; sol-gel coating; copper alloy; adhesive force; corrosion protection

铜具有优良的延展性、导热性以及导电性,广泛应用于机械、电气、建筑等多种产业<sup>[1]</sup>。铜还具有一定的化学惰性,但当其在潮湿环境中时,表面仍会发生腐蚀,影响铜材料的使用,因此在实际使用中需对铜材料施加一定的防护手段来延长其使用寿命。目前,铜材防腐蚀的手段有<sup>[2-4]</sup>: 涂料、钝化膜、缓蚀剂等。

有机硅溶胶-凝胶涂层是近几年发展起来的,它是以有机-无机硅烷化合物、醇盐为前驱体制备的新型涂层材料,兼具有机材料和无机材料的特性,并且表现出优异、稳定的性能<sup>[5]</sup>。有机硅在金属表面附着力的来源主要是硅羟基在金属表面形成的 Si—O—M 键。有研究表明,在铝、锌表面形成的此种键较为牢固<sup>[6-7]</sup>,而在铜表面却较难形成<sup>[8-9]</sup>。

硫醇化合物在铜基材表面优良的结合能力<sup>[10]</sup>,使得带有相关基团的物质成为溶胶制备的良好选择。早在 1997 年,Beccaria 等<sup>[11]</sup>将 MATMS 用作铜缓蚀剂,并研究了其在 3.5%NaCl 中的缓蚀效果。而近年来,自组装单分子膜技术(SAMs)迅速发展,其也被用于处理铜的表面,使铜材料获得特殊的表面特性以及良好的耐腐蚀性。Karthika 等研究了硅烷溶胶与硫脲二元混合涂层对铜的防腐蚀能力<sup>[12-13]</sup>,Rajkumar 等研究了 3-氨基-5 巯基-1,2,4 三氮唑(AMTa)在铜表面自组装(SAM)薄膜的防腐蚀特性<sup>[14]</sup>,通过 SEM 发现,AMTa 在铜表面形成了一道保护膜,通过电化学分析显示其在 1%NaCl 溶液中具有 91%的保护效率。

带有巯基基团的硅烷偶联剂,如巯基丙基三甲氧基硅烷(MAPMS)以及巯基丙基三乙氧基硅烷(MAPES),既可以以巯基连接到铜表面,又可以通过烷氧基水解形成 Si—O—Si 网络,进而形成牢固稳定的金属防腐薄膜。因此,巯基硅烷偶联剂成为了铜材保护的一个良好选择<sup>[15]</sup>。

## 1 实验

### 1.1 原材料

原材料包括:铜样品(牌号 H90)、正硅酸乙酯(TEOS)、巯基丙基三甲氧基硅烷(MAPMS)、无水

乙醇、乙酸、丙酮、氯化钠。所有试剂无进一步处理,直接使用。

### 1.2 涂层制备

铜样品经 400<sup>#</sup>、800<sup>#</sup>、1200<sup>#</sup>砂纸打磨抛光,经丙酮超声洗涤、水洗、氮气吹干备用。

将 MAPMS、TEOS 在烧杯中混合,其中 MAPMS 与 TEOS 的物质的量比分别为 1:1、1.5:1、2:1,分别记为 SOL-A、SOL-B、SOL-C,加入 0.2 mol/L 乙酸水溶液作为水解水,水的物质的量为 MAPMS 和 TEOS 中可水解基团数目的 1.2 倍。混合后,在室温下搅拌 5 h,水解完毕后,用乙醇将溶胶固含量调至 20%(固含量基于 MAPMS 和 TEOS 中不可水解的成分计算)。

铜样品经前处理后,浸入溶胶溶液 5 min,120 °C 下干燥 1 h。

### 1.3 性能测试

电化学测试:实验采用三电极体系,其中甘汞电极作为参比电极(R),铂棒为对电极(C),裸露或涂覆涂层的铜合金为工作电极(W)。使用美国 AMETEK 公司生产的 Modulab 电化学工作站,测定样品在 3.5%NaCl 溶液中的极化曲线以及阻抗参数。其中,裸露铜电极浸入 NaCl 溶液后立刻测量,而有涂层的样品浸泡 30 min 后再进行测量。

中性盐雾(NSS)试验:按国家标准 GB/T 10125—1997 进行,试样大小为 50 mm×25 mm×1 mm,采用 50 g/L 的盐水溶液,调节 pH 在 6.5~7.2 之间,试验条件为 0.1 MPa/37 °C。

盐雾微观形貌:采用 Quanta FEG 250 型扫描电镜观察。硅烷膜层为不导电样品,在测试前进行喷金处理,对比涂层样品在经耐盐雾测试前后的微观形貌。

接触角测定:采用德国 Dataphysics 公司的接触角测定仪 OCA20,将 3 μL 的水分别滴至涂层表面 3 个不同的区域,取平均值作为此样品的接触角。

铅笔硬度:铅笔硬度作为一种检测涂膜硬度的测试方法和度量体系,以铅笔笔芯的硬度为参照,由最硬的 9H 到最软的 9B,分为 20 个等级,依据标准 GB/T

6739—2006 进行测试。

划格试验：依据标准 GB/T 9286—1998 进行，试片放置在有足够硬度的平板上，使用多刃切割刀垂直于试片平面，以 2~5 cm/s 的切割速度割划，将刀片旋转 90°，在所割划的切口上重复以上操作，使其形成格阵图形。用软毛刷刷去碎屑，用胶带粘住划格区域，并以 60°左右角度撕去胶带，利用金相显微镜观察划痕附近涂层的脱落情况。

## 2 结果与讨论

### 2.1 电化学分析

图 1 为经 SOL-A、SOL-B、SOL-C 溶胶-凝胶溶液处理的样品及裸露的铜样品在 3.5%NaCl 中的极化曲线，其中腐蚀电位以及腐蚀电流通过塔菲尔法得出，并通过以下公式计算得到涂层保护效率  $\eta$ <sup>[16]</sup>，其中， $J_{corr0}$  与  $J_{corr}$  分别代表裸露与涂覆涂层的铜电极的腐蚀电流密度。

$$\eta = \frac{J_{corr0} - J_{corr}}{J_{corr0}} \times 100\%$$

从图中可以看出，所有的溶胶涂层都显著降低了铜电极阴极以及阳极区间的腐蚀电流密度。通过 Tafel 方法计算得出自腐蚀电流密度以及电位，见表 1。当巯基比例较低（1 : 1）时，腐蚀电位并未有明显变化，

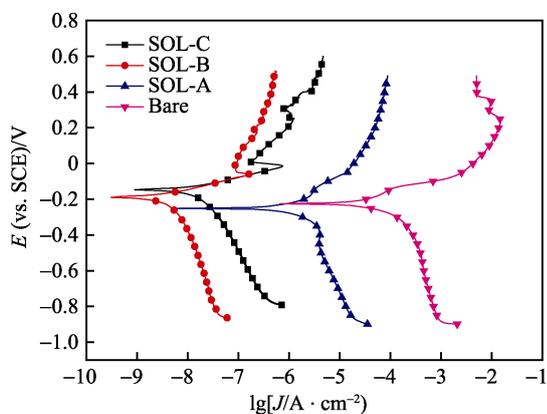


图 1 经 SOL-A、SOL-B、SOL-C 溶胶-凝胶溶液处理的样品和裸露的铜样品在 3.5% NaCl 中的极化曲线

Fig.1 Polarization curves of bare copper samples and Sol-A, Sol-B, Sol-C coated samples in 3.5% NaCl aqueous solution

表 1 由极化曲线获得裸露铜样品及涂覆溶胶-凝胶涂层的铜电极的电化学参数

Tab.1 Electrochemical parameters for the bare copper and sol-gel coated copper electrodes obtained from the polarization curves

Electrode	$E_{corr}$ (vs. SCE)/mV	$J_{corr}/(A \cdot cm^{-2})$	$\eta/\%$
Bare	-260	$3.23 \times 10^{-5}$	
SOL-A	-280	$1.02 \times 10^{-7}$	99.61
SOL-B	-285	$1.16 \times 10^{-8}$	99.92
SOL-C	-225	$2.83 \times 10^{-8}$	99.72

但自腐蚀电流密度显著下降。当溶胶巯基硅烷比例较高（1.5 : 1 与 2 : 1）时，自腐蚀电流进一步下降，且腐蚀电位有所上升。腐蚀电位的上升是由于高巯基比例具有较大的疏水隔离作用，因而具有较大的极化电阻<sup>[17]</sup>。

另外在 -100 mV 左右，腐蚀电流密度出现先增大后减小的趋势。电流密度增大与铜电极表面反应生成 CuCl 有关；而后电流密度减小，这与生成的不溶物堵塞了凝胶层表面缺陷有关；再然后 CuCl 进一步氧化为可溶的 CuCl<sub>2</sub>，使得腐蚀电流密度进一步升高。在高于 400 mV 的电位区间，腐蚀电流密度仍能保持在较低水平，因此巯基有机硅溶胶-凝胶涂层能显著提高铜合金 H90 表面耐蚀性能，保护效率顺序为 SOL-B>SOL-C>SOL-A，且保护效率都在 99%左右。

通常采用低频区的阻抗值来说明涂层的耐蚀性能。从电极在 NaCl 溶液中的 Bode 图（图 2）可以看出，在 0.01 Hz 处，裸露样品以及涂覆 SOL-A、SOL-B、SOL-C 溶胶涂层的电极阻抗值分别为 2.43、5026.01、9330.61、7451.43 kΩ·cm<sup>2</sup>，其阻抗值由大到小依次为：SOL-B>SOL-C>SOL-A>Bare，说明溶胶涂层在合适的巯基比例下才具有最佳的耐蚀性能。

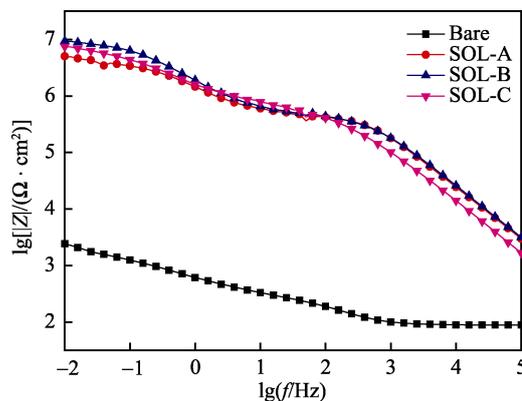


图 2 经 SOL-A、SOL-B、SOL-C 溶胶-凝胶溶液处理的样品及裸露的铜样品在 3.5%NaCl 中的 Bode 谱图

Fig.2 Bode plots of bare copper coppers and Sol-A, Sol-B, Sol-C coated samples in 3.5%NaCl aqueous solution

图 3 为不同电极的 Nyquist 谱图。裸露铜电极的 Nyquist 曲线是由一段圆弧以及一段约 45°直线组成，说明其表面电化学反应过程是由物质扩散控制的。铜表面存在的溶胶涂层抑制了铜电极的阴极反应，使得物质扩散过程不再是控制步骤，因而低频的 Warburg 阻抗消失，涂有溶胶涂层的铜电极的 Nyquist 图谱均拥有两段容抗弧。高频区圆弧对应了膜层阻抗，SOL-C 样品具有最高的阻抗模量，因此可以得出，高巯基含量有助于提高膜层本身的阻抗模量。而在对应铜基底与溶液界面阻抗的低频区段，其阻抗模量降低了，说明过高的巯基比例反而会在一定层面降低涂层的耐蚀性。

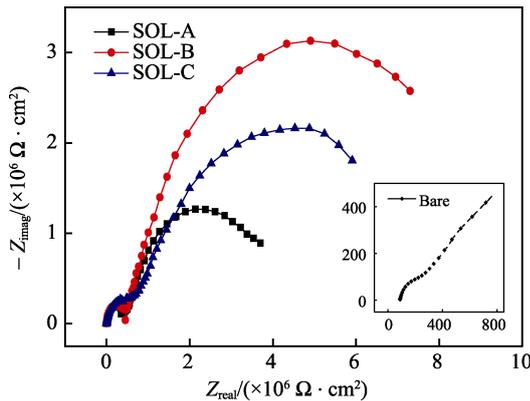


图 3 经 SOL-A、SOL-B、SOL-C 溶胶-凝胶溶液处理的样品及裸露的铜样品在 3.5%NaCl 中的 Nyquist 谱图  
Fig.3 Nyquist plots of bare copper samples and Sol-A, Sol-B, Sol-C coated samples in 3.5% NaCl aqueous solution

结合以上电化学分析，溶胶对铜材保护效率随巯基比例的提高，先升后降。其原因在于，当 TEOS 比例较高时，提高了凝胶的交联密度；但过高的 TEOS 含量会造成胶粒过大，膜层内空隙增多，且硅羟基与铜基材的结合强度不如巯基，因而在膜层内部以及膜层与铜基材结合处造成缺陷，使得阻隔效果降低。当巯基比例过高时，其交联密度不如具有四官能链节的 TEOS，使得电解液更容易在膜层交联缺陷处渗入，因而使得阻隔作用降低。这说明 TEOS 与 MAPMS 在

合适比例的时候具有最优的保护效率。

在图 4 的电路图中， $R_s$  表示的是工作电极及参比电极间的溶液电阻； $R_{ct}$  是金属表面与溶液界面上的电荷传递电阻； $W$  是 warburg 电阻； $R_{film}$  是电子通过溶胶-凝胶涂层的电阻； $Q_{dl}$  是金属表面/电解液界面平板电容； $Q_{film}$  代表的是溶胶-凝胶涂层的电容，其中用常相位角元件来替代标准电容，以便更准确地描述电容元件。根据表 2 给出的数据，计算  $R_p$  来表征溶胶-凝胶涂层的耐蚀性： $(R_p=R_{film}+R_{ct})$ ，最后得出，SOL-B 具有最大的  $R_p$  值，具有最好的防护效果。

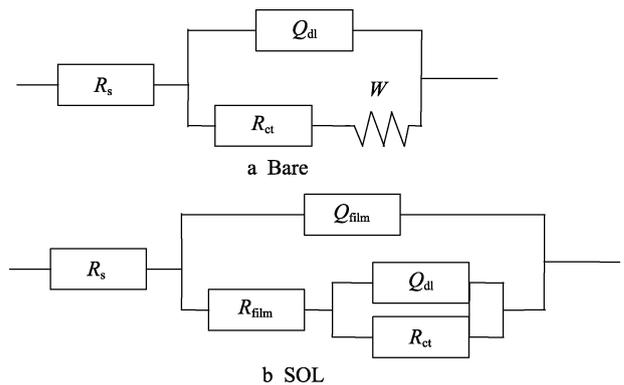


图 4 用于分析电化学阻抗谱的等效电路图  
Fig.4 Equivalent circuits for analysis of EIS plots

表 2 由 Nyquist 谱图获得的裸露铜样品及涂覆溶胶-凝胶涂层的铜电极的电化学参数

Tab.2 Electrochemical parameters for the bare copper and sol-gel coated copper electrodes obtained from the Nyquist plots

Electrode	$Q_{film}/(\Omega^{-1}\cdot s^n\cdot cm^{-2})$	$n_{film}$	$R_{film}/(\Omega\cdot cm^2)$	$Q_{dl}/(\Omega^{-1}\cdot s^n\cdot cm^{-2})$	$n_{dl}$	$R_{ct}/(\Omega\cdot cm^2)$	$W/(\Omega^{-1}\cdot s^{0.5}\cdot cm^{-2})$	Equivalent circuit
Bare				$3.74\times 10^{-5}$	0.79	198.7	$0.94\times 10^{-3}$	$R(Q(RW))$
SOL-A	$1.58\times 10^{-9}$	0.91	$4.47\times 10^5$	$1.89\times 10^{-7}$	0.73	$3.88\times 10^6$		$R(Q(R(QR)))$
SOL-B	$1.70\times 10^{-9}$	0.91	$4.60\times 10^5$	$1.40\times 10^{-7}$	0.75	$9.42\times 10^6$		$R(Q(R(QR)))$
SOL-C	$3.81\times 10^{-9}$	0.89	$5.02\times 10^5$	$2.40\times 10^{-7}$	0.57	$9.20\times 10^6$		$R(Q(R(QR)))$

## 2.2 中性盐雾测试

图 5 为铜样品在 SOL-A、SOL-B、SOL-C 胶溶液中处理后所进行的盐雾测试宏观照片。经 30 d 盐雾测试后，裸露的铜样品表面出现了较多的铜绿，即已经腐蚀得较为严重，而其他组别基材表面仅出现极少量斑点，溶胶涂层未出现大面积剥落碎裂现象。

8 d 后，SOL-A 基材边沿出现少量腐蚀痕迹。这是由于铜板防腐蚀作用的来源是巯基凝胶涂层的疏水隔离作用，由于有相对较大的脆性，高 TOES 比例的凝胶层固化时表面形成了一定的缺陷，导致了盐雾溶液的渗透，于是短时间内在缺陷区域形成了腐蚀斑点。但在接下来的 30 d 内，腐蚀区域周边并未出现腐蚀扩大的现象。

SOL-B 与 SOL-C 并未出现明显的腐蚀痕迹，涂层在 30 d 的盐雾测试中出现了少许变色。这是由于 H90 铜合金中的锌成分活性较大，一部分先于铜被腐

蚀，造成了铜基材颜色变深。可见溶胶涂层与铜结合力是比较强的，既使出现少许腐蚀，只要涂层并未剥落，仍可对 H90 铜基底进行良好的保护。

从图 6 可以看到，三组样品在盐雾测试前均具有较为完好的表现形貌。经 8 d 的盐雾测试后，SOL-A 样品表面已有较多片状的膜层鼓起；SOL-C 样品表面则呈现出斑点形貌的鼓起；而 SOL-B 样品表面虽然有少许线状突起，但仍较为平滑。可见，SOL-B 样品的硅烷膜层与铜基材结合较为紧密，对基材具有较好的保护性能。结合盐雾照片可以认为，涂层的这部分缺陷引起了 H90 铜合金锌成分的腐蚀流失，造成了铜样品一定程度的变色。

## 2.3 接触角测定

通过测量水与涂覆溶胶涂层以及裸露铜的接触角，考察溶胶涂层表面的浸润特性。通过图 7 可知，经洗净后裸露的铜表面接触角为  $54^\circ$ ，而经巯基溶胶

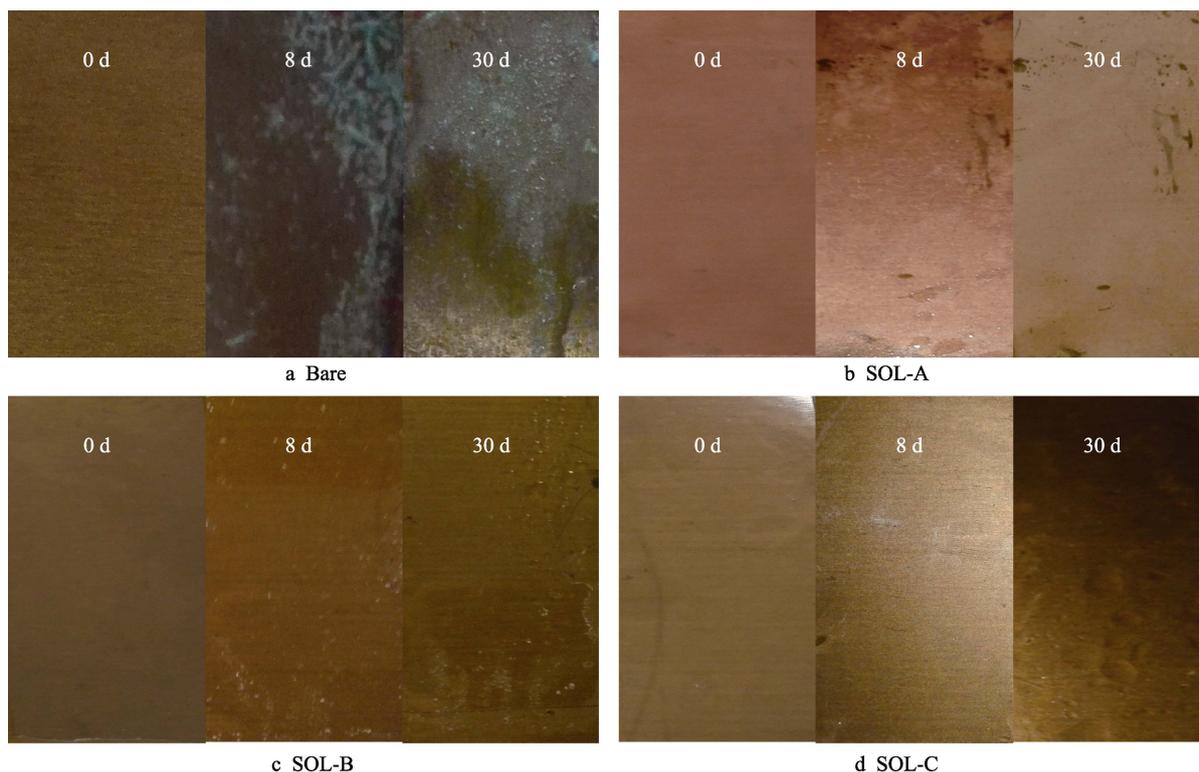


图5 经溶胶-凝胶溶液处理的样品及裸露的铜样品在盐雾中暴露不同时间的照片  
Fig.5 Photos of sol-gel coated samples and bare copper samples for different time exposure to salt spray

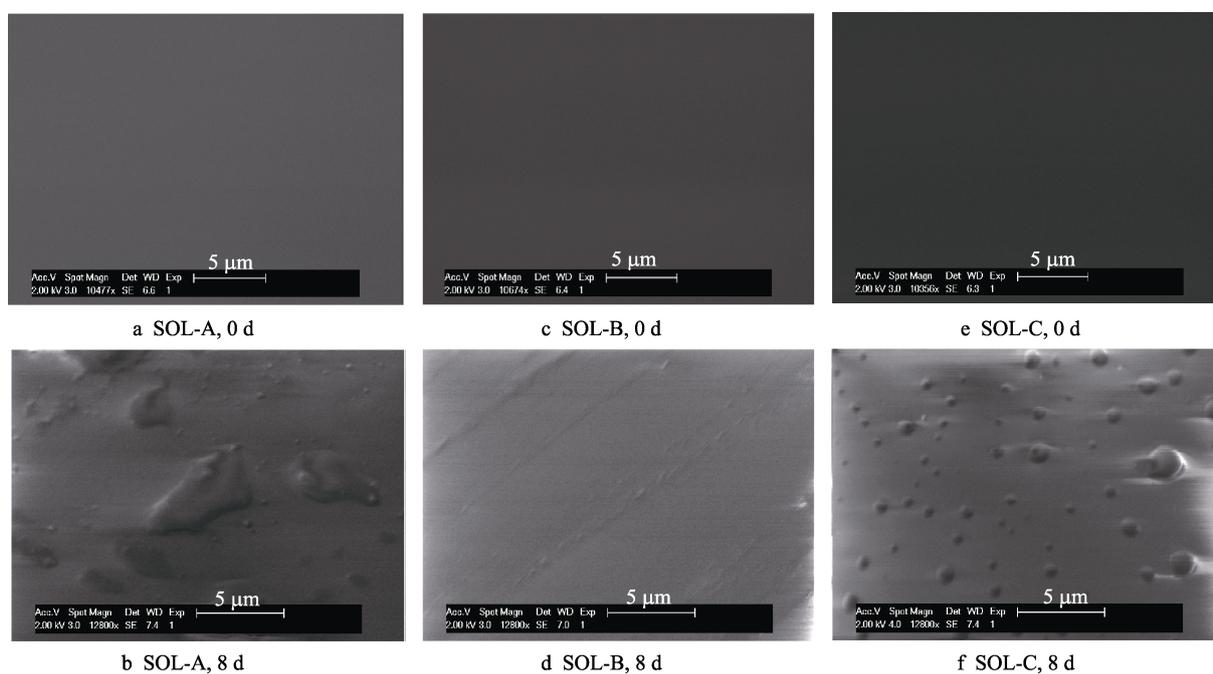


图6 经溶胶-凝胶溶液处理的铜样品在盐雾测试前后的形貌  
Fig.6 Surface morphology sol-gel coated copper samples before and after salt spray

处理后的铜表面接触角分别上升至  $74^\circ$ 、 $82^\circ$ 以及  $86^\circ$ ，铜表面的疏水性有一定提高。这说明硅烷溶胶的疏丙基基团除了与铜基材结合外，还有一部分伸展在凝胶层表面，从而引起了水接触角的升高。疏基比例的升高，有利于硅烷膜层疏水隔离的效果，但提高到一定比例后，提升效果并不明显。

## 2.4 铅笔硬度

从图8中可以看到，疏基比例从1:1提升至2:1的过程中，涂层硬度只从5H稍稍下降至4H，影响并不是很明显，疏基硅烷与TOES的交联是比较紧密的。由于溶胶内Si—O—Si网络结构的存在，有机硅

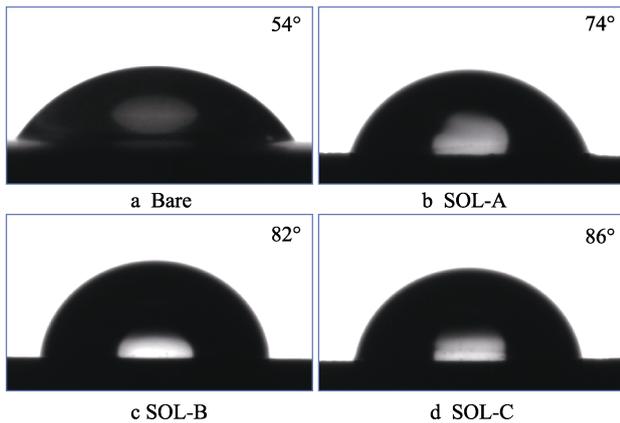


图 7 铜样品水接触角照片

Fig.7 Photos of water contact angles on copper samples

涂层具有较高的硬度，当 TOES 相对比例降低时，由于硅烷总体的官能链节数降低，交联的网状结构内存在缝隙，从而造成了硬度的下降。

## 2.5 划格试验

图 9 是溶胶涂层划格试验后在荧光金相显微镜

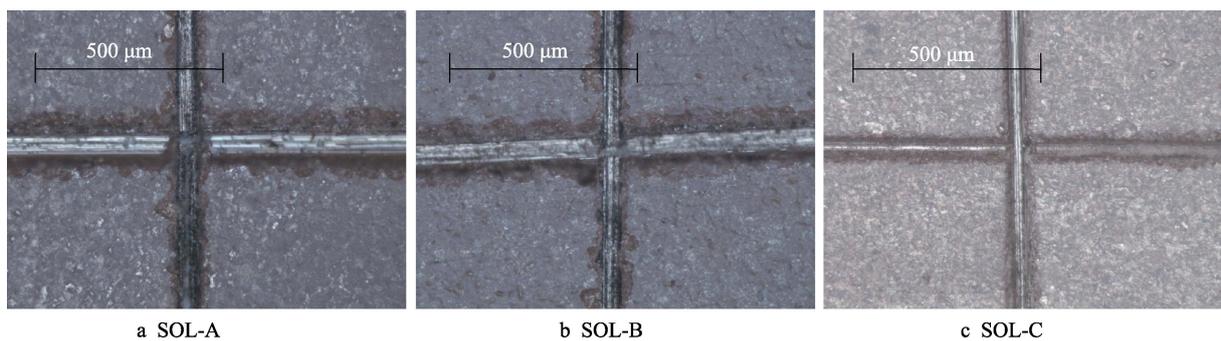


图 9 不同巯基硅烷比例溶胶涂层划格试验后在荧光金相显微镜下的形貌

Fig.9 Morphology of different proportions of mercapto sol coatings under Fluorescence Metallurgical Microscopy during cross-cut test

根据以上划格试验的形貌照片，判定三种溶胶在 H90 黄铜表面的附着力等级均可达到最高的 0 级，可见巯基溶胶在铜合金表面的附着力非常优良。

## 3 结论

1) 电化学分析显示，巯基溶胶防腐能力随巯基前驱体与 TEOS 摩尔比升高，先升后降，当 MAPMS 与 TEOS 达到 1.5 : 1 时，具有最佳的防腐性能。盐雾试验中，三种巯基溶胶都表现出了优良的附着力及防腐性能。巯基改性的硅烷溶胶在铜材防腐应用方面有着巨大的潜力。

2) 接触角测试结果显示，巯基溶胶涂层提升了铜材表面的疏水性，水接触角最大可达 84°。

3) 巯基溶胶涂层铅笔硬度测试和划格试验显示，涂层最大硬度可达 5H，附着力等级达到 0 级，具有一定的物理防护能力以及抗脱落能力。

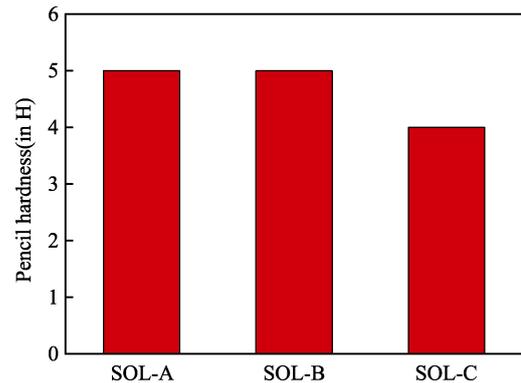


图 8 溶胶-凝胶涂层 SOL-A、SOL-B、SOL-C 的铅笔硬度 Fig.8 Pencil hardness of sol-gel coatings: SOL-A, SOL-B and SOL-C

下的形貌，在 20 倍下，可以看到划痕边沿较为平整，涂层在划痕交叉处并未发生大面积脱落，棱角较为完整。总体来看，SOL-A 涂层的划痕破坏呈块状，划痕边沿破坏带较宽。SOL-C 的划痕破坏带较窄，可见 SOL-C 的膜层较为紧致，且具有相对较高的韧性，这说明较高比例的 TEOS 使得膜层的硬度变高，但相应的脆性也升高。

## 参考文献：

- [1] 董延涛, 段绍甫. 中国铜矿资源产业可持续发展研究[J]. 石家庄经济学院学报, 2016, 39(4): 54-58.  
DONG Yan-tao, DUAN Shao-pu. The ideas and suggestions to optimize the layout of the development of copper resources exploration in China[J]. Journal of Hebei GEO University, 2016, 39(4): 54-58.
- [2] 涂料工艺编委会. 涂料工艺[M]. 第三版. 北京: 化学工业出版社, 1997.  
Coating process editorial board. Coating technology[M]. Third edition. Beijing: Chemical Industry Press, 1997.
- [3] 李美明, 徐群杰, 韩杰, 等. 绿色铜缓蚀剂的研究进展[J]. 腐蚀与防护, 2014, 35(12): 1243-1247.  
LI Mei-ming, XU Qun-jie, HAN Jie, et al. Research progress of environment-friendly inhibitors for copper[J]. Corrosion & protection, 2014, 35(12): 1243-1247.
- [4] 刘惊, 胡吉明, 张鉴清, 等. 金属表面硅烷化防护处理

- 及其研究现状[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2009, 26(1): 59-64.
- LIU Liang, HU Ji-ming, ZHANG Jian-qing, et al. Progress in anti-corrosive treatment of metals by silanization[J]. Journal of chinese society for corrosion and protection, 2009, 26(1): 59-64.
- [5] RAO B V A, REDDY M N. Formation, characterization and corrosion protection efficiency of self-assembled 1-octadecyl-1H-imidazole films on copper for corrosion protection[J]. Arabian journal of chemistry, 2014, 10: 3270-3283.
- [6] 王浩伟, 慕仙莲, 刘成臣. 基体表面状态对硅烷环氧杂化树脂涂层/2024 铝合金间附着力影响[J]. 装备环境工程, 2016, 13(1): 14-18, 44.
- WANG Hao-wei, MU Xian-lian, LIU Cheng-chen. Effect of substrate surface state on adhesion of silane epoxy hybrid resin coating/2024 aluminium alloy[J]. Equipment environmental engineering, 2016, 13(1): 14-18, 44.
- [7] 邓碧鑫, 张金生, 毛祖国, 等. 镀锌层硅酸盐及有机硅钝化研究进展[J]. 电镀与精饰, 2016, 38(7): 12-17.
- DENG Bi-xin, ZHANG Jin-sheng, MAO Zu-guo, et al. Research progress of silicate and silane passivation treatment on zinc coatings[J]. Plating and finishing, 2016, 38(7): 12-17.
- [8] OOIJ W J, STACY Z M, SETH A, et al. Corrosion protection properties of organofunctional silanes—An overview[J]. Tsinghua science and technology, 2005, 10(6): 639-665.
- [9] WANG D, BIERWAGEN G P. Sol-gel coatings on metals for corrosion protection[J]. Progress in organic coatings, 2009, 64: 327-338.
- [10] 陈振宇, 黄礼平, 黄玲, 等. 硫醇分子自组装膜在铜表面的作用行为研究[J]. 表面技术, 2012, 41(2): 1-4.
- CHEN Zhen-yu, HUANG Li-ping, HUANG Ling, et al. Study on behavior of docecane-thiol SAMs on pure copper surface[J]. Surface technology, 2012, 41(2): 1-4.
- [11] BECCANRIA A M, BERTOLOTTI C. Inhibitory action of 3-trimethoxysilylpropanethiol-1 on copper corrosion in NaCl solutions[J]. Electrochimica acta, 1997, 42: 1361-1371.
- [12] KARTHIK N, LEEA Y R, SETHURAMAN M G. Hybrid sol-gel/thiourea binary coating for the mitigation of copper corrosion in neutral medium[J]. Progress in organic coatings, 2017, 102: 259-267.
- [13] KARTHIK N, SETHURAMAN M G. Surface protection of copper by allyl thiourea and hybrid sol-gel coatings[J]. Progress in organic coatings, 2016, 90: 390-389.
- [14] RAJKUMAR G, SETHURAMAN M G. Corrosion protection ability of self-assembled monolayer of 3-amino-5-mercapto-1,2,4-triazole on copper electrode[J]. Thin solid films, 2014, 562: 32-36.
- [15] PENG S, ZENG Z, ZHAO W, et al. Performance evaluation of mercapto functional hybrid silica sol-gel coating on copper surface[J]. Surface & coatings technology, 2014, 251: 135-142.
- [16] MANSFELD F. Tafel slopes and corrosion rates obtained in the pre-Tafel region of polarization curves[J]. Corrosion science, 2005, 47(12): 3178-3186.
- [17] WANG Y, GU Z, XIN Y, et al. Facile formation of super-hydrophobic nickel coating on magnesium alloy with improved corrosion resistance[J]. Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects, 2018, 538: 500-505.