

石墨烯在涂镀层防腐领域的应用研究及进展

李泽民, 王胜民, 赵晓军, 张俊, 潘艳芝

(昆明理工大学 材料科学与工程学院, 昆明 650093)

摘 要: 石墨烯作为新型材料, 具有优异的化学稳定性、极好的导电性及可增强树脂附着力和无二次污染等综合性能, 成为诸多工业应用领域的研究热点。首先, 简要概述了近年来石墨烯分散性的发展历程, 分散方法主要以物理和化学分散法为主, 并对两种方法的弊端进行了分析和讨论, 得出两种方法在分散过程中都会引入缺陷及结构受损。其次, 概述了石墨烯的两种防腐机理, 第一种机理是石墨烯片状结构堆叠形成致密物理阻隔层, 第二种机理是依靠石墨烯良好的导电性, 给涂镀层提供良好的导电循环通路, 赋予涂镀层良好的电化学保护性能。然后, 对石墨烯在薄膜防腐领域和水性有机防腐涂料功能化填料应用等方面进行了详细介绍, 比较了各类复合涂料制备方法的优缺点并提出了改进策略, 分析得到了石墨烯增强有机涂料附着力的同时, 还提升了有机涂料的物理屏蔽性能、力学性能和防腐性能。另外, 介绍了石墨烯作为增强相在金属微粉镀层中的应用, 通过电沉积和化学沉积法, 在基体表面沉积石墨烯金属微粉复合镀层, 复合镀层中的石墨烯具有极好的化学稳定性, 抑制了镀层的腐蚀速率。最后, 基于上述石墨烯在涂镀层中的作用及机械镀工艺, 提出了“石墨烯-锌”的研究概念, 并从分散稳定性、环保性、经济性、适用范围、产业标准化等方向, 提出了石墨烯在防腐材料领域里的发展趋势及研究建议。

关键词: 石墨烯; 涂料; 镀层; 电沉积; 防腐; 导电性

中图分类号: TQ639.1; TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)01-0154-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.01.018

Application and Development of Graphene in the Field of Coating-plating Corrosion Protection

LI Ze-min, WANG Sheng-min, ZHAO Xiao-jun, ZHANG Jun, PAN Yan-zhi

(School of Material Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

ABSTRACT: As a new material, graphene has become a research hotspot in many industrial application fields due to its superior chemical stability, excellent electrical conductivity, enhanced resin adhesion and no secondary pollution as well as other comprehensive properties at coating-plating. Firstly, the development history of graphene dispersion in recent years was briefly summarized. The dispersion methods were mainly physical and chemical dispersion methods. The disadvantages of the two methods were analyzed and discussed and both methods more or less introduced defects and structural damage in the dispersion process. Secondly, two anticorrosive mechanisms of graphene were outlined. Firstly, the sheet structure of graphene was stacked to form a lethal physical barrier layer. Secondly, the good electrical conductivity of graphene provided a good conductive

收稿日期: 2019-05-29; 修订日期: 2019-08-14

Received: 2019-05-29; Revised: 2019-08-14

作者简介: 李泽民 (1994—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为金属表面工程。

Biography: LI Ze-min (1994—), Male, Master, Research focus: metal surface engineering.

通讯作者: 王胜民 (1977—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为金属表面工程。邮箱: wsmkm2000@sina.com

Corresponding author: WANG Sheng-min (1977—), Male, Doctor, Professor, Research focus: metal surface engineering. E-mail: wsmkm2000@sina.com

circulation path for the coating, endowing the coating with a good electrochemical protection performance. Then, the application of graphene in the field of thin-film anticorrosive and anticorrosion coating of water-borne organic functional filler was introduced in detail. The advantages and disadvantages of all kinds of composite coating preparation method were compared and improving strategies were put forward. Through analysis, graphene could enhance the organic coating adhesion and improve the physical shielding, mechanics and anti-corrosion performance of organic coatings. In addition, the application of graphene as a reinforcing phase in the coating of metal powder was introduced. The graphene composite coating of metal powder was deposited on the surface of the substrate by electrodeposition and chemical deposition. The graphene in the composite coating had excellent chemical stability and inhibited the corrosion rate of the coating. Finally, based on the above mentioned graphene's role in coating-plating and mechanical plating process, the research concept of "graphene-zinc" was put forward, and the development trend and research suggestions of graphene in the field of anticorrosive materials were put forward from the directions of dispersion stability, green, environmental protection, low cost, wider application range and industrial standardization.

KEY WORDS: graphene; coating; plating; electro-deposition; corrosion protection; electrical conductivity

腐蚀造成建筑、设备、结构件、桥梁等失效与破坏, 给人们的日常生活带来了巨大的损失。自 2004 年英国物理学家 Andre Geim 从石墨中成功分离出单层石墨烯以来, 开辟了单层纳米材料的全新研究与应用^[1]。通常以石墨或者膨胀石墨为原料, 通过机械剥离法^[2]、外延生长法^[3]、化学气相沉积法 (CVD)^[4]、氧化还原法^[5]等制备石墨烯。石墨烯除了单独作为防腐层外, 还可以添加到涂镀层中, 以提高其防腐性能。目前, 市场上石墨烯的应用主要集中在石墨烯有机复合涂料及石墨烯富锌底漆防腐领域, 被应用于管道、船舶、器材、桥梁、输电铁塔等金属表面防护。基于石墨烯在金属防腐领域巨大的应用潜力, 本文将针对石墨烯在传统涂镀层技术的添加应用及性能提升方面展开全面的综述、分析与归纳, 以期促进石墨烯材料在金属涂镀领域的应用和现代涂镀层技术的发展。

1 石墨烯的物化特征

1.1 石墨烯的电、力学性能

石墨烯是一种电子能量与动量呈线性关系的典型零带隙半金属材料, 石墨烯的 C—C 键成键轨道和反键轨道完全对称分布在平面, 每一个 π 轨道之间相互作用形成巨大的共轭体系。这一特殊的能带结构, 赋予了石墨烯极高的电子迁移率 $2 \times 10^5 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{S})$ ^[6]。石墨烯内部碳原子 sp^2 杂化后会形成牢固的碳键, 且石墨薄层之间依靠范德华力和 π 电子的耦合作用, 使导热率高达 $5300 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ^[7], 同时赋予了石墨烯优异的力学性能 (55 N/m)^[8]。

1.2 石墨烯分散技术

石墨烯纳米片层间存在范德华力且比表面积大, 导致石墨烯在涂镀层中发生团聚, 失去石墨烯本征优异性能, 导致涂镀层易形成孔洞, 造成缺陷。为了改进石墨烯在涂镀层中的分散效果, 利用物理分散法、化学分散法预分散石墨烯。

1.2.1 物理分散法

机械分散法利用石墨粉为原料, 借助机械剪切力或强力搅拌方式分散石墨烯。超声分散法以膨胀石墨为原料, 利用超声的空化作用, 以高能振荡减弱石墨烯表面能, 且以高速剪切的方式克服膨胀石墨层间的范德华力, 将石墨层与层分离, 获得石墨烯分散液。目前应用最成熟的分散剂是 N-甲基-2-吡咯烷酮, 经超声剥离法制备高浓度石墨烯分散液, 范围为 $0 \sim 63 \text{ mg/mL}$, 尺寸在 $1 \mu\text{m}$ 以上^[9-11]。随着超声分散法逐步成熟, 分散剂也形成多样性, 如十二烷基磺酸钠 (SDS)、酒精、丙酮、乙醇和甲酰胺等, 在石墨烯薄片之间抑制了石墨烯聚集, 获得短时间内较稳定的分散溶液^[12-14]。该方法没有复杂的氧化过程, 不会引入缺陷, 可制备出高质量石墨烯分散液。但超声时间过长, 导致石墨烯薄片出现局部缺陷, 同时减小石墨烯薄片面积^[13], 在涂镀层中填充孔隙的效果差, 容易发生团聚, 且添加量大, 成本高, 因此在实际应用中不采用此种方法。

1.2.2 化学分散法

目前, 最常用的石墨烯化学修饰方法以共价功能化和非共价功能化为主, 共价功能化在石墨烯表面选择性地修饰和亲核取代特殊的官能团, 使石墨烯稳定均匀地分散在有机溶剂中。Tolle 等人^[15]以石墨为原料, 利用 Hummers^[16]法制备了石墨烯, 再经过热还原处理和高压均质处理, 获得均匀分散的石墨烯分散液。由于还原过程中, 氧化石墨烯 (GO) 表面的含氧基团未能被完全还原, 这些含氧基团的残留促进石墨烯分散于溶剂中, 可实现产量化。但含两个共价键的氧原子的氧化作用复杂, 导致碳苯环上带有很多缺陷, 使石墨烯分散液的品质不佳。非共价功能化属于物理反应, 主要通过 π - π 键相互作用、静电作用和氢键作用等分散石墨烯。Parviz 等^[17]采用多种表面活性剂和聚合物与石墨烯共混, 在石墨烯表面吸附特殊官能团, 削弱石墨烯片层间的 π - π 键作用力, 提高其在

溶剂中的分散性。Li 等^[18]通过氢化反应使碳原子从 sp^2 杂化转变为 sp^3 杂化, 伸长碳键, 使石墨堆叠层趋于松弛, 在溶剂中超声处理后得到稳定的分散液。Park 等^[19]利用 KOH 修饰石墨烯表面基团, 使石墨烯表面携带负电荷, 利用同种电荷之间的互斥原理, 阻止石墨烯团聚, 可起到分散效果。

化学分散法制备的石墨烯分散液较好, 石墨烯面积较大, 但分散过程中会引入新缺陷和化学溶剂残留, 影响涂镀层的性能, 比如降低涂镀层的硬度和导电性。值得注意的是: 分散液一般以弱酸或弱碱为主, 与涂镀材料复合时, 会改变其本身的分散环境, 导致石墨烯分散效果减弱, 从而影响涂镀层形层, 降低涂镀层厚度及防腐性能。

2 石墨烯的防腐机理

基于石墨烯独特的结构, 其具有优异的物理防腐和化学防腐作用。物理防腐机制主要归功下列两类机制: 其一, 石墨烯薄片在涂层中呈片层结构层层叠加、交错排列和网格状分布等, 使 H_2O 、 O_2 和其他腐蚀介质的渗透路径显著延长, 在涂层内部形成“迷宫式”屏蔽结构; 其二, 石墨烯具有大表面积和优异的疏水性, 同时石墨烯尺寸很小, 可以填充涂层孔隙、缺陷, 形成致密的屏蔽层 (如图 1 所示)。

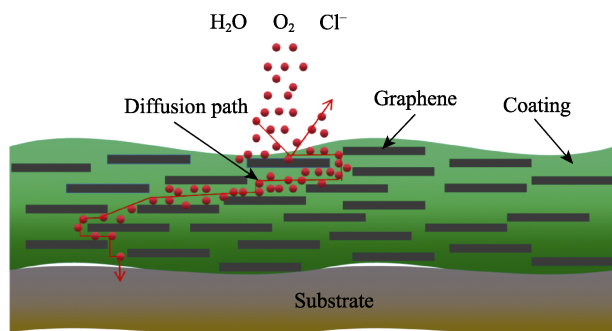


图1 石墨烯防腐涂层的防腐机理示意图
Fig.1 Schematic diagram of anticorrosive mechanism of graphene anticorrosive coatings

大气环境中, 腐蚀介质主要渗透到基体/涂层界面形成原电池, 从而发生电化学腐蚀。因上述两方面的贡献, 使腐蚀介质不能连续渗透到界面或延长渗透路径; 同时石墨烯优异的导电性能使基体/涂层间有良好的电化学接触, 可提供良好的电子通道, 并赋予涂层良好的电化学保护性能。如图 2, 石墨烯将基体失去的电子传到涂层表面, 与涂镀层表面 OH^- 反应生成 $Fe(OH)_3$, 防止 Fe^{3+} 沉淀, 由于基体表面 Fe^{3+} 不断积累, 从而减缓了基体的腐蚀速率。但目前石墨烯涂层的防腐机理、规律仍然不明确, 石墨烯优异的导电性是否对涂层防腐效果产生影响仍有待深入研究, 如: 石墨烯良好的导电性使涂层表面更容易发生阴极还原反应; 当水渗透到基体/涂层界面时, 导电石墨烯/

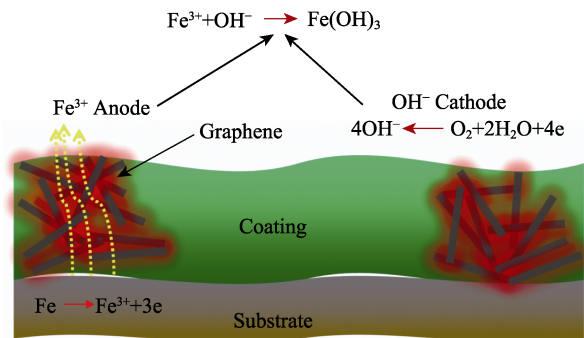


图2 石墨烯化学腐蚀原理示意图
Fig.2 Schematic diagram of chemical corrosion mechanism of graphene

基体材料形成腐蚀微电池, 加速基体腐蚀。

石墨烯提高无机镀层耐蚀性能的基本机理有: 石墨烯作为纳米材料, 可以填补金属镀层的微孔隙, 提高了镀层的致密度, 有效阻隔腐蚀介质渗透; 石墨烯为金属微颗粒提供形核质点并细化晶粒, 可提高镀层的致密性和硬度; 石墨烯具有优异的导电性能, 在镀层中无规则分布连接微颗粒, 形成了良好的电子通道, 并将电子输送到金属基体上; 腐蚀中后期, 石墨烯的惰性极高, 仍保持优异的抗腐蚀介质渗透性和导电性能, 降低了金属微颗粒腐蚀性环境的强度, 提高了金属微颗粒的利用率。

目前研制的高性能石墨烯、GO 复合防腐涂镀层大都基于上述复合涂镀层的防腐机理。GO 与石墨烯具有同样的优异性能, 除了单独作为防腐薄膜层, 还可以作为填料改善涂镀层的防腐性能。相比于石墨烯, GO 表面含有的含氧基团, 极易分散在涂镀层中并进行化学修饰, 与有机涂料基团反应生成稳定的化学键, 形成较好的结合界面, 可提高涂镀层的耐蚀性, 常用于海洋重防腐涂镀层中。但 GO 表面的亲水性基团会促进腐蚀介质渗透, 增加涂镀层的腐蚀速率。为了使 GO 在涂镀层均匀分散, 同时还兼具石墨烯优异的疏水性, 通常对 GO 表面改性和添加还原剂还原 GO, 改变 GO 表面的结构, 将亲水性 GO 转变为疏水性。对氧化石墨烯进行特殊官能团化可以赋予其更多性质, 扩展其应用范围, 除应用于防腐涂料领域外, 还可应用于导电涂料、导热涂料、抗静电涂料、阻燃涂料、抗菌涂料等多种领域。

3 石墨烯防腐薄膜

目前制备石墨烯薄膜的方法中, CVD 应用最广泛, 其成膜质量高, 薄膜面积大, 进而被很多研究者直接应用于薄膜防腐领域^[20]。CVD 法自催化体系如图 3 所示, 溶解在金属内的碳原子析出成核与碳源 (CH_4) 经催化分解溶解到金属表面的碳原子结合形成石墨烯^[21]。Chen 等人^[22-23]采用 CVD 法在 Cu 和 Cu/Ni 合金表面制备石墨烯薄膜, 并对薄膜防腐性能

能进行测试,结果显示,石墨烯薄膜能够保护 Cu 及 Cu/Ni 合金不被氧化,在金属表面形成物理屏蔽层,对基体具有较好的保护作用。为了使石墨烯薄膜对其他金属材料起到防腐作用,Prasai 等^[24-25]用 CVD 法在 Cu 表面制备石墨烯薄膜,采用机械转移法在 Ni 和 Ag 表面转移石墨烯,其在不影响基体金属光泽度的同时,极大地提高了基体的耐蚀性和抗氧化性,且随着基体表面石墨烯薄膜转移层数的增多,其耐蚀性随之提高。

目前 CVD 法制备防腐薄膜的研究成果取得众多进展^[26-28],但影响薄膜的质量因素较多,包括金属基底的选择要求、基底预处理、碳源种类、高温真空环境等,不可避免地导致石墨烯缺陷的残留,加速电化学腐蚀,缩短石墨烯薄膜保质期,制约了该方法的广泛应用。

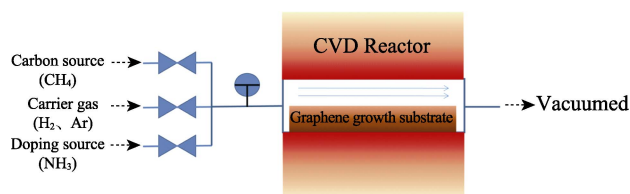


图 3 石墨烯的生长 CVD 系统示意图
Fig.3 CVD system for graphene growth

4 石墨烯在金属涂镀技术中的应用

4.1 石墨烯有机涂料

石墨烯作为一种纳米材料,添加到有机涂料中可提升聚合物的附着力、耐蚀性、力学性能等,是目前改性涂料的研究热点,其制备方法主要包括熔融共混法、溶液共混法、原位聚合法等^[29-31]。

4.1.1 石墨烯/聚氨酯防腐涂料

聚氨酯 (PU) 是由多异氰酸酯与多羟基化合物加聚合成,是一种耐蚀性佳、强度高的有机高分子防腐涂料。二维层状结构石墨烯纳米片具有较高的强度、导电性和屏蔽性能,与 PU 复合可进一步提升涂料的综合性能。Ramezanzadeh 等^[32]在 GO 表面接枝聚异氰酸酯 (PI),形成酰胺和氨基甲酸酯键,并附着在 GO 表面,当功能化 GO 添加量为 1% 时,其耐蚀性能最佳。借此石墨烯表面功能化可提高在涂料中的分散性特点,Xin 等人^[33-35]选择硅烷偶联剂将 GO 功能化,使功能化 GO 与 PU 基质共价链接,用溶胶-凝胶法制备了功能化 GO/PU 复合涂料,有效阻隔了水及腐蚀介质的渗入,提高了 PU 的防腐性能。GO 表面共价键能强,容易引入亲水性基团,使石墨烯分散性质得到很大改善,但共价键改性一般会破坏石墨烯面内结构,改变其疏水性质,且反应过程的精确性和功能化溶剂用量不易控制。

4.1.2 石墨烯/环氧树脂防腐涂料

环氧树脂是以脂肪族、脂环族和芳香族等有机化合物为骨架,且具有多个环氧基团的低聚物^[36]。固化后的树脂热塑性线性结构变成高交联密度的三维网状结构,容易形成微孔,导致树脂韧性、导电性和导热性差^[37]。因此,诸多研究者在氨基硅烷的作用下,将纳米粒子 TiO_2 ^[38]、 Al_2O_3 ^[39]、 SiO_2 ^[40]、 Fe_2O_3 ^[41] 吸附在 GO 薄片表面上,并与环氧树脂共混制备复合涂料,纳米粒子促进 GO 在涂料中的分散效果的同时填充涂料微孔,提高了复合涂料的防护性能,但增大了 GO 薄片的厚度,降低了涂料的流动性,增大了涂层表面粗糙度。Zhang 等^[42]采用原位合成法制备了 GO 环氧树脂复合涂料,GO 在聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 作用下被还原得到 PVP-GO,经 PVP 改性后的 GO 在环氧树脂中具有良好的分散性和粘附性,从而降低了涂层的孔隙率。原位合成法制备过程中使用大量的有机溶剂,对人体和环境都有害。为了减少复合涂料制备过程中有机溶剂的用量,Liu 等^[43]将石墨烯超声分散在聚丙烯酸钠溶液中,再用 NH_4OH 将分散溶液的 pH 值调整为 8~9,并加入抗沉淀剂,与水性环氧树脂磁力搅拌混合制备复合涂料,分散在涂层中的石墨烯作为防腐屏障,提高了复合涂料的耐蚀性。

4.1.3 石墨烯/聚苯胺防腐涂料

聚苯胺 (PANI) 有良好的导电性,在防腐涂料领域里应用较广泛。为了提升 PANI 在钢铁中的腐蚀防护性能,Chang 等^[44]采用廉价的石墨和氨基苯甲酸在多聚磷酸和五氧化二磷混合溶液中进行酰基化反应,然后与苯胺单体聚合制备复合涂料,与未添加石墨烯的 PANI 相比,石墨烯复合涂料具有较好的纵横比,使复合涂层的腐蚀速率降低了一个数量级。但石墨烯表面易吸附氨基苯甲酰基团,从而改变石墨烯层状结构。随后 Lin^[45]采用原位聚合法将石墨烯分散在 SDS 溶液中,并与 PANI 混合制备石墨烯/PANI 复合涂料 (PAGC),SDS 作为分散剂转变了 PAGC 复合涂料的 π - π 极化结构,提升了复合涂料的导电率。值得注意的是,SDS 作为掺杂剂,加入 SDS 后,复合涂料形貌由颗粒状和片状混合结构转变为板状结构,且影响 PANI 的 π - π 过渡结构,对其复合涂料结构和性能影响很大。张兰河等^[46]采用原位聚合-氧化还原法制备出片层间距较小的 PAGC 涂料,然后与水性环氧树脂共混制备出复合防腐涂层,PANI 在 GO 表面和层间发生聚合反应,形成插层层状结构,提高了 PANI 的抗渗透性。然而,PAGC 防腐涂料制备过程对掺杂剂过度依赖,污水处理成本高且污染环境。另外,PANI 与 GO 在掺杂剂的作用下发生聚合作用,容易形成颗粒状 PANI 结构,复合涂料表面微孔增多,腐蚀介质扩散加快。

4.1.4 石墨烯/丙烯酸防腐涂料

水性丙烯酸被誉为环境友好型防腐涂料,但存在

亲水性差、强度低、耐热性差、耐蚀性差等缺陷。为了进一步改善丙烯酸的性能,更好地应用于工业防腐,蓝席建等人^[47]利用分散剂和偶联剂平衡纳米石墨烯的表面电荷,以控制其在水性丙烯酸树脂中均匀分散,分析发现石墨烯粒子表面电荷与偶联剂基团发生化学键合和物理吸附反应,在石墨烯表面形成了有机吸附层,有效改善了石墨烯上浮团聚现象,提高了涂料的综合防腐性能。Zhang 等人^[48]用霍夫曼重排法获得氨基化 GO,用氨基取代 GO 表面羧基,用搅拌法制备复合涂料,对其性能的测试结果表明,涂膜拉伸强度提高了 3 MPa,断裂伸长率下降了 217%。吴平等人^[49]在丙烯酸酯中加入磺化石墨烯,磺化石墨烯表面含有磺酸基和羟基,与聚合物表面羟基发生反应促进石墨烯分散,且复合涂料中的极性基团与基体极性基团形成化学键,增大附着力,当添加量为 1% 时,涂料的拉伸强度、导电性、导热性达到最大。然而,石墨烯加入到丙烯酸中,会破坏聚合物原有的交联分子,从而影响聚合物本征性能,且石墨烯颜色为黑色,致使丙烯酸涂料光泽度下降,不适合用于装饰防腐涂料领域。

4.1.5 石墨烯/富锌防腐涂料

富锌底漆具有良好的屏蔽、表面钝化和电化学保护作用,而成为大型金属结构件最常采用的防护涂料。传统的环氧富锌涂层中,锌含量高达 80%,涂覆过程中锌粉密度大、易沉降,加大了施工难度。另外,高含量的锌粉在生产过程中存在环境污染和“锌热病”的威胁。因此,王清海等人^[50]采用石墨烯作为孔隙填充物,制备了锌烯复合涂料,盐雾实验结果发现,石墨烯含量为 1% 时,防腐性能最好。关迎东等人^[51]利用混合溶剂作为分散剂,制备了锌含量为 48% 的石墨烯复合防腐涂料,涂层中石墨烯薄片与散乱分布的锌粉链接成一个微导电循环通路(图 4),石墨烯分布于锌粉颗粒之间,起到导电搭桥作用,经 2500 h 中性盐雾腐蚀后,划痕的横向扩展小于 1 mm,未划痕的试样没有发生腐蚀和涂层脱离现象,可见石墨烯显著提高了涂层的耐盐雾腐蚀性能。但是,由于石墨烯具有较强的吸附力,在制备过程中容易吸附在锌粉颗粒表面,造成锌粉颗粒分散不均匀的现象,且石墨

烯较好的导电性,在基体与外界腐蚀介质之间形成导电通路,导致基体直接发生局部腐蚀,缩短了涂料的保质期,增大了防腐成本。

4.1.6 石墨烯/聚吡咯防腐涂料

聚吡咯(PPy)是一种含有大键的本征导电聚合物,可以改变金属腐蚀电位,使金属表面产生活性钝化的防腐涂料。然而,PPy 的加工性及导电性较差,掺杂石墨烯可提高 PPy 的综合性能,并修补石墨烯缺陷。Merisalu 等人^[52]采用 PPy 封闭铜箔表面上 CVD 法制备的石墨烯薄膜涂层,能够覆盖石墨烯薄层的缺陷,阻碍腐蚀介质扩散。Li 等人^[53]用 PPy 作为还原 GO 的掺杂剂,在钢表面采用扫描循环伏安法还原氧化石墨烯和 PPy,制备了新型 PPy-GO 复合涂料,其与 H₂O 具有较大的接触角,表现出良好的疏水性。另外,张兰河等人^[54]利用水合肼还原制备了还原石墨烯/PPy 复合产物,PPy 以石墨烯作为模版,在石墨烯表面和片层间发生聚合,使石墨烯的排列有序度提升,能够充分填充和修复 PPy 涂料的孔隙缺陷,提升了涂料的致密度。但是,石墨烯与 PPy 的复合吸附作用力较弱,分散在聚合物中的石墨烯结构完整性较低,不能充分发挥其优异性能。

4.2 石墨烯无机物复合防腐镀层

基于上述石墨烯能显著提高有机涂料的耐蚀性,且石墨烯独特的化学惰性和疏水性,许多研究学者通过电沉积和化学沉积法,将石墨烯与金属微粉进行复合共沉积形成复合镀层,以提升复合镀层的防腐性能。

4.2.1 电沉积法

电沉积法通过外加电流和机械辅助配合,将分散在金属盐溶液中的石墨烯和金属微粉共沉积在阴极金属表面。Karimi 等人^[55]在 pH 值为 2.5 的 Zn-Ni 合金镀液中,以 N,N 二乙基胺为还原剂,制备还原氧化石墨烯(rGO),机械搅拌作用下采用直流电沉积法,在阴极铜基体表面沉积复合镀层。结果表明,与纯 Zn-Ni 合金镀层相比,加入 GO 和 rGO 后的镀层晶粒细化,且耐蚀性能提高。Kumar 等^[56]以 1 A/dm² 的直流电流在普通钢表面沉积石墨烯-镍复合镀层,石墨烯加入使镀层晶粒细化,择优取向从(220)晶面转向(200)晶面,提升了镀层硬度,且镀层耐蚀性增强了 1 个数量级。

然而,直流电沉积在沉积过程中只有一个电极参数可调控,制备的镀层不均匀,并出现孔洞等缺点,而脉冲电沉积法有三个参数可调节多样波形,沉积过程通过调节参数,可获得性能更佳的镀层。Wang 等人^[57]以 Ni-Co 合金为基础镀液,采用 SDS 阴离子型分散剂分散 GO 薄片,通过阶段性电流密度为 2 A/dm² 的脉冲电沉积法,在不锈钢表面沉积 Ni-Co-GO 复合镀层,研究结果表明,随着镀液 GO 浓度的增大,复合镀层的耐蚀性能和力学性能更优。为了解释石墨烯

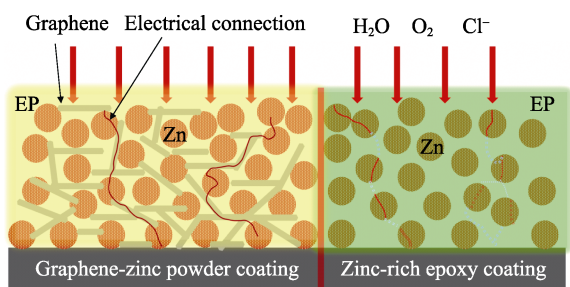


图4 石墨烯-锌粉防腐涂料机理
Fig.4 Mechanism of graphene-zinc powder anticorrosive coating

薄片在镀层中的防腐机理, Li 等人^[58]以 ZnCl_2 和 GO 混合溶液为基础镀液, 在温度为 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 和机械搅拌作用下, 通入脉冲电流制备 Zn-GO 复合镀层, 通过测试表明, 添加 GO 的复合镀层晶粒细化, 且 Zn 的择优取向从(101)晶面变为(002)晶面, 随着 GO 含量的增大, 择优取向(002)晶面转变趋势更强。电阻抗测试表明, 加入 GO 薄片的复合镀层的耐蚀性更好, 因为腐蚀初期复合镀层表面形成了致密的钝化层, 且镀层在腐蚀过程中形成的 ZnO/GO 复合物抑制了腐蚀介质扩散。然而, 脉冲电沉积法在制备过程中需要借助超声波和机械搅拌等外力辅助分散石墨烯, 其沉积时间长, 添加剂量大, 成本高, 只适用于尺寸小、表面较平整的物件, 难以在实际应用中推广。

4.2.2 化学沉积法

化学沉积法是利用还原剂将金属离子还原沉积在基体表面形成金属镀层, 相比于电化学沉积法, 化学沉积法能在结构复杂零件和非金属基体表面沉积厚度均匀的镀层。Xie 等人^[59]将 GO 作为磷化促进剂, 在 Q235 基体表面制备了 GO 复合磷化膜。实验结果表明, GO 在沉积过程中吸附金属离子, 并作为沉积床, 促进磷酸盐晶体成核, 有效加快了磷化过程, 且 GO 在镀膜中起到额外屏障阻挡腐蚀介质的作用, 提高了镀膜的耐蚀性。Zhang 等人^[60]在碱性镀液中, 利用偶联铝代替还原剂, 在铜表面成功制备了 Fe-GO 复合镀层, 镀液中 GO 使复合镀层的晶粒尺寸更小, 结构更致密, 提高了铁基镀层的耐蚀性。石墨烯代替传统的化学镀促进剂, 提高了镀层的耐蚀性能, 降低了制备成本, 且绿色环保, 但镀液中石墨烯不易均匀分散, 易吸附于金属离子表面, 使金属离子趋向惰性,

导致镀层厚度变薄。

基于上述化学沉积石墨烯复合镀层的成功制备, 且根据机械镀沉积环境认为: 镀筒玻璃珠、工件徊转运动的搅拌作用, 促进石墨烯薄片分散; 镀筒酸洗环境的持续氧化作用, 增加了石墨烯表面亲水基团, 提升了石墨烯薄片均匀分散; 锌粉表面和石墨烯含氧基团呈相反的电性, 产生了库仑吸引力, 石墨烯吸附在锌颗粒表面共沉积在基体表面^[61-62]。

大多数金属石墨烯为阴极性, 为了能够将石墨烯镀层调整为阳极性, 将锌颗粒镀层作为阴极性, 提出一种新型“石墨烯-锌”机械镀复合镀层新研究思路, 设计出防腐性能更好的复合镀锌层。机械镀复合镀层增厚过程中 GO 沉积体系如图 5 所示: (I) 镀筒中加入锌颗粒和硫酸亚锡后, 出现气泡, 锌颗粒集聚成藻团状, 部分 GO 薄片夹杂在锌藻团中, 与藻团状锌颗粒共吸附沉积在基体表面, 过程如(1)所示; (II) 玻璃珠在镀液中对锌颗粒表面起到摩擦和冲击的作用, 对锌粉颗粒产生较高的局部冲击应力, 将锌粉颗粒冲击到基体表面形成致密度高的镀层, 导致锌粉球形颗粒局部发生塑性变形, 同时将分散在镀液中的 GO 薄片冲击在镀层中, 在玻璃珠连续冲击作用下, GO 薄片被锌颗粒掩埋, 使 GO 薄片镶嵌在镀锌层内部和表面, 过程如(2)所示; (III) 镀液中的浓 H_2SO_4 对 GO 有氧化作用, GO 本身具有丰富的含氧基团, 包括羟基和羧基等, 不仅促进了 GO 薄片在镀液中的分散性, 而且含氧基团中氧原子的孤对电子可以与锌离子共享一个电子, GO 表面负载的化合物与金属粒子产生螯合作用, 使 GO 薄片吸附在锌粒子表面, 并共沉积在镀层中, 过程如(3)所示。

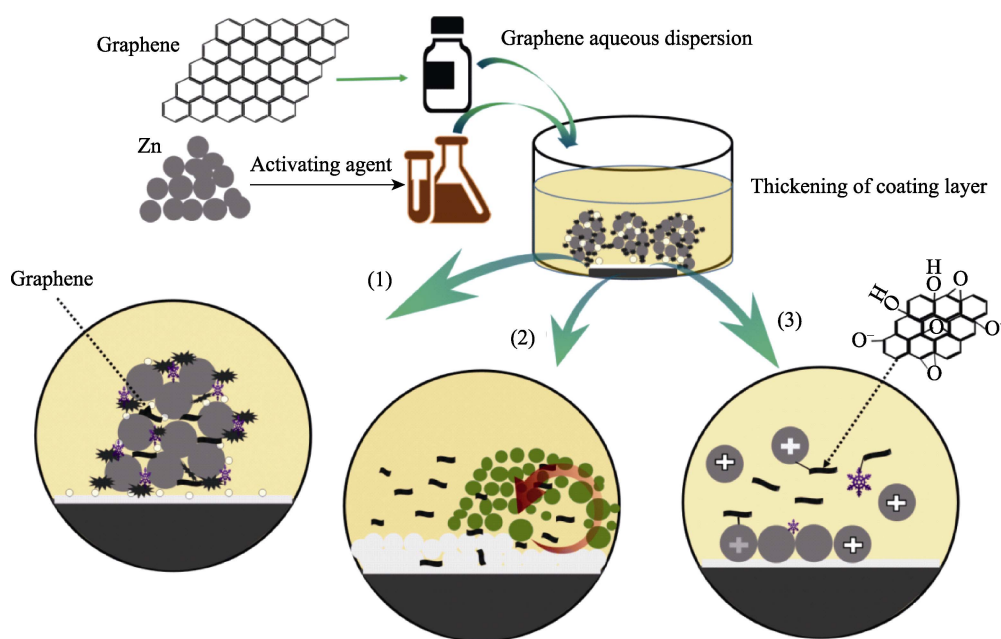


图 5 镀液中反应体系示意图

Fig.5 Schematic illustration of the reaction system in the plating solution

5 石墨烯防腐材料发展趋势

5.1 分散稳定性

石墨烯与防腐材料制备复合防腐材料,兼顾了石墨烯的优异性能和防腐材料的特点,但石墨烯很难均匀分散,且石墨烯的分散效果对石墨烯复合防腐材料的性能起决定性作用。目前,分散石墨烯的方法主要以物理分散法和化学改性法两大类,但制备出没有缺陷的石墨烯和影响石墨烯优异性能的分散液难以实现。物理分散法在停止外力辅助时容易发生团聚,并且在外力强作用下可能会破坏石墨烯的完整结构;化学改性法在石墨烯表面功能化和改性过程中都会引入其他官能团和缺陷。由此可见,石墨烯在分散过程中结构完整性容易发生变化,在防腐材料中并没有完全发挥石墨烯真正优异的性能,并且现在的分散技术不能应用于大规模生产的防腐材料或其他应用。因此,如何实现石墨烯分散液更稳定的同时,不改变石墨烯固有的本征性能,将成为研究者下一步着力研究的目标。

5.2 环保性

目前在金属防腐领域中,以有机涂料、金属镀层为主,但随着国家可持续发展战略的提出和提倡发展环境友好型防腐材料,以及人们对“绿色”理念一致的认知,优化防腐材料产品性能成为当今防腐材料发展的趋势。稳定的物理化学性能和环境友好的石墨烯,可增强传统防腐材料的耐蚀性能。纳米石墨烯可填充材料孔隙,取代涂料中大部分防腐有机物和金属微颗粒,成膜厚度增加,使有机物易挥发的传统涂料逐渐演变为低有机物、高固体分和低VOC排放的涂料。因此,在保证防腐材料延长基体服役寿命、减少基体防腐维护费用和工作量的同时,开发更加绿色、环保的石墨烯基复合防腐材料具有非常广阔的发展前景。

5.3 经济性及适用范围

石墨烯防腐材料适用于大规模的工业应用,然而,迄今为止,石墨烯制备方法的高费用和低效率是制约其工业防腐应用的最大挑战。随着我国研发手段的不断改进,制备大面积石墨烯薄膜的方法很多,为实现石墨烯规模化生产提出了更高要求:要求改进石墨烯和生长基底的分离方法,降低在分离过程中污水处理成本;要求减少石墨烯产品单层含量低、尺寸不均匀、层数多样等问题;要求实现生产简单化,摆脱对昂贵设备和化学药物的依赖;要求避免对石墨烯结构的破坏,保证大面积石墨烯薄膜的完整性;要求石墨烯规模化生产技术革新和工艺改进,达到国际最先进,拓展石墨烯复合防腐材料的应用范围。

5.4 产业标准化

石墨烯作为一种新型防腐材料强化填料,在防腐

领域正处于研究与规模应用并举阶段,迫切需要制定一套完整的标准,促进石墨烯复合防腐材料的研究成果转化。依据石墨烯本征特点及在防腐领域的研究进展,石墨烯复合防腐材料标准化以几个方面为主:针对防腐材料应用领域里石墨烯制备方法的基本标准,有CVD法、氧化还原法、化学还原法等;复合防腐材料中石墨烯含量标准,石墨烯过多过少都会影响涂镀层的防护性能,甚至加快基体的腐蚀速率,因此制定最理想的石墨烯添加量标准极其重要;复合防腐材料中石墨烯分散效果的标准,如在材料中石墨烯分散均匀度、结构完整度等;石墨烯复合防腐材料的制备工艺标准,如制备过程中药物用量、制备设备、制备方法工艺、废水处理、安全环保等;石墨烯复合防腐材料性能评价标准,如表面粗糙度、导电性能、电化学性能等。另外,石墨烯应在导电材料、医疗材料、航空材料、传感器材料、环保材料等领域加快制定产业化标准,掌握石墨烯产品市场竞争力的主动权,提升中国制造在国际市场上的影响力。

6 结语

综上述石墨烯优良的综合性能,在防腐领域的发展势头较好,同时石墨烯防腐材料这项技术填补了国内防腐材料领域的技术空缺,推动我国新型防腐材料的生产化进程。但是石墨烯防腐材料在实践应用中仍不景气,没有一致的理论基础支撑,石墨烯的耐蚀机制和缺陷对石墨烯性能的影响仍需进一步深入研究,以指导新型防腐技术的开发。随着研究的进一步深入,加上实验与理论相结合,石墨烯防腐材料有望推向市场,将被广泛应用。

参考文献:

- [1] NOORDEN V, RICHARD. Moving towards a graphene world[J]. Nature, 2006, 442(7100): 228-229.
- [2] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. Science, 2004, 306(5696): 666-669.
- [3] BERGER C, SONG Z, LI T, et al. Ultrathin epitaxial graphite: 2D electron gas properties and a route toward graphene-based nanoelectronics[J]. J phys chem, 2004, 108(52): 19912-19916.
- [4] MATTEVI C, KIM H, CHHOWALLA M. A review of chemical vapour deposition of graphene on copper[J]. Journal of materials chemistry, 2011, 21(10): 3324-3334.
- [5] MARCANO D C, KOSYNKIN D V, BERLIN J M, et al. Improved synthesis of graphene oxide[J]. ACS nano, 2010, 4(8): 4806-4814.
- [6] DU X, SKACHKO I, BARKER A, et al. Approaching ballistic transport in suspended graphene[J]. Nature nanotechnology, 2008, 3(8): 491-495.
- [7] BALANDIN A A, GHOSH S, BAO W, et al. Superior

- thermal conductivity of single-layer graphene[J]. Nano letters, 2008, 8(3): 902-907.
- [8] LEE C, WEI X, KYSTAR J W, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene[J]. Science, 2008, 321(5887): 385-388.
- [9] KHAN U, O'NEILL A, LOTYA M, et al. High-concentration solvent exfoliation of graphene[J]. Small, 2010, 6(7): 864-871.
- [10] KHAN U, PORWAL H, O'NEILL A, et al. Solvent-exfoliated graphene at extremely high concentration[J]. Langmuir, 2011, 27: 9077-9082.
- [11] HERNANDEZ Y, NICOLASI V, LOTYA M, et al. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite[J]. Nat nanotechnol 2008, 3: 563-568
- [12] LOTYA M, HERNANDEZ Y, KING P J, et al. Liquid phase production of graphene by exfoliation of graphite in surfactant/water solutions[J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(10): 3611-3620.
- [13] O'NEILL A, KHAN U, NIRMALRAJ P N, et al. Graphene dispersion and exfoliation in low boiling point solvents[J]. J phys chem C, 2011, 115: 5422-5428.
- [14] SKALTSAS T, KE X, BITTENCOURT C, et al. Ultra-sonication induces oxygenated species and defects onto exfoliated graphene[J]. J phys chem C, 2013, 117: 23272-23278.
- [15] TÖLLE F J, FABRITIUS M, MÜLHAUPT R. Emulsifier-free graphene dispersions with high graphene content for printed electronics and freestanding graphene films[J]. Advanced functional materials, 2012, 22(6): 1136-1144.
- [16] JR W S H, OFFEMAN R E. Preparation of graphitic oxide[J]. J am chem soc, 1958, 80(6): 1339.
- [17] PARVIZ D, DAS S, AHMED H S T, et al. Dispersions of non-covalently functionalized graphene with minimal stabilizer[J]. ACS nano, 2012, 6(10): 8857-8867.
- [18] LI Xiao-lin, WANG Xin-ran, ZHANG Li, et al. Chemically derived, ultrasmooth graphene nanoribbon semiconductors[J]. Science, 2008, 319(5867): 1229-1232.
- [19] PARK S, AN J, PINER R D, et al. Aqueous suspension and characterization of chemically modified graphene sheets[J]. Chemistry of materials, 2008, 20(21): 6592-6594.
- [20] 刘平, 龙明生, 李铭, 等. 铜镍合金催化制备大面积均匀的少层石墨烯[J]. 材料科学与工程学报, 2014, 32(5): 630-633.
- LIU Ping, LONG Ming-sheng, LI Ming, et al. Synthesis of large area few-layer graphene through catalysis of Cu-Ni alloy[J]. Journal of materials science and engineering, 2014, 32(5): 630-633.
- [21] KIM H K, SAIZ E, CHHOWALLA M, et al. Modeling of the self-limited growth in catalytic chemical vapor deposition of graphene[J]. New journal of physics, 2013, 15(5): 1-5.
- [22] CHEN S, BROWN L, LEVENDORFMARK, et al. Oxidation resistance of graphene coated Cu and Cu/Ni alloy [J]. ACS nano, 2011, 5(2): 1321-1327.
- [23] RAMAN R K S, BANERJEE P C, LOBO D E, et al. Protecting copper from electrochemical degradation by graphene coating[J]. Carbon, 2012, 50(11): 4040-4045.
- [24] PRASAI D, TUBERQUIA J C, HARL R R, et al. Graphene: Corrosion-inhibiting coating[J]. ACS nano, 2012, 6(2): 1102.
- [25] ZHAO Yu-da, XIE Yi-zhu, HUI Yeung-yu, et al. Highly impermeable and transparent graphene as an ultra-thin protection barrier for Ag thin films[J]. Journal of materials chemistry C, 2013, 32(1): 4956-4961.
- [26] DONG Yu-hua, LIU Qing-qing, ZHOU Qiong. Corrosion behavior of Cu during graphene growth by CVD[J]. Corrosion science, 2014, 89(10): 214-219.
- [27] PU Nen-wen, SHI Gia-nan, LIU Yin-ming, et al. Graphene grown on stainless steel as a high-performance and ecofriendly anti-corrosion coating for polymer electrolyte membrane fuel cell bipolar plates[J]. Journal of power sources, 2015, 282(5): 248-256.
- [28] KIRKLAND N T, SCHILLER T, MEDHEKAR N, et al. Exploring graphene as a corrosion protection barrier[J]. Corrosion science, 2012, 56(9): 0-4.
- [29] TU Yu-song, LV Min, XIU Peng, et al. Destructive extraction of phospholipids from *Escherichia coli* membranes by graphene nanosheets[J]. Nature nanotechnology, 2013, 8: 594-601.
- [30] JIN S K, HONG S, DONG W P, et al. Water-borne graphene-derived conductive SBR prepared by latex hetero-coagulation[J]. Macromolecular research, 2010, 18(6): 558-565.
- [31] MATTEVI Cecilia, KIM Hokwon, CHHOWALLA Manish. A review of chemical vapour deposition of graphene on copper[J]. Journal of materials chemistry, 2011, 21(10): 3324-3334.
- [32] RAMEZANZADEH B, GHASEMI E, MAHDAVIAN M, et al. Covalently-grafted graphene oxide nanosheets to improve barrier and corrosion protection properties of polyurethane coatings[J]. Carbon, 2015, 93(5): 555-573.
- [33] WANG Xin, XING Wei-yi, SONG Lei, et al. Fabrication and characterization of graphene-reinforced waterborne polyurethane nanocomposite coatings by the sol-gel method[J]. Surface & coatings technology, 2012, 206(23): 4778-4784.
- [34] MO Meng-ting, ZHAO Wen-jie, CHEN Zi-fei, et al. Excellent tribological and anti-corrosion performance of polyurethane composite coatings reinforced with functionalized graphene and graphene oxide nanosheets[J]. RSC advances, 2015, 70(5): 56486-56497.
- [35] FEI Gui-qiang, WANG Jiao, WANG Hai-hua, et al. Preparation and properties of waterborne polyurethane acrylate/graphene oxide anti-corrosion coating[J]. Polymer materials science & engineering, 2016, 32(4): 173-178.
- [36] 陈平, 王德中. 环氧树脂及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- CHEN Ping, WANG De-zhong. Epoxy resin and its application[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004.
- [37] 陈建剑, 俞科静, 钱坤, 等. 石墨烯改性对环氧树脂/碳纤维复丝拉伸性能的影响[J]. 合成纤维工业, 2012, 35(6): 12-16.
- CHEN Jian-jian, YU Ke-jing, QIAN Kun, et al. Effects of graphene modification on tensile properties of epoxy/carbon fiber composites[J]. Synthetic fiber industry, 2012, 35(6): 12-16.
- [38] YU Zong-xue, DI Hai-hua, MA Yu, et al. Preparation of graphene oxide modified by titanium dioxide to enhance the anti-corrosion performance of epoxy coatings[J]. Sur-

- face & coatings technology, 2015, 276(25): 471-478.
- [39] YU Zong-xue, DI Hai-hua, MA Yu, et al. Fabrication of graphene oxide-alumina hybrids to reinforce the anti-corrosion performance of composite epoxy coatings[J]. Applied surface science, 2015, 351(10): 986-996.
- [40] MA Yu, DI Hai-hua, YU Zong-xue, et al. Fabrication of silica-decorated graphene oxide nanohybrids and the properties of composite epoxy coatings research[J]. Applied surface science, 2016, 360: 936-945.
- [41] DI Hai-hua, YU Zong-xue, MA Yu, et al. Graphene oxide decorated with Fe_3O_4 nanoparticles with advanced anti-corrosive properties of epoxy coatings[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2016, 64(6): 244-251.
- [42] ZHANG Zhi-yi, ZHANG Wen-hua, LI Dian-se, et al. Mechanical and anticorrosive properties of graphene/epoxy resin composites coating prepared by in-situ method[J]. International journal of molecular sciences, 2015, 16(1): 2239-2251.
- [43] LIU Shuan, GU Lin, Zhao Hai-chao, et al. Corrosion resistance of graphene-reinforced waterborne epoxy coatings[J]. Journal of materials science & technology, 2016, 32(5): 425-431.
- [44] CHANG Chi-hao, HUANG Tsao-cheng, PENG Che-wen, et al. Novel anticorrosion coatings prepared from polyaniline/graphene composites[J]. Carbon, 2012, 50(14): 5044-5051.
- [45] LIN Yu-chun, HSU Feng-hao, WU Tzong-ming. Enhanced conductivity and thermal stability of conductive polyaniline/graphene composite synthesized by in situ, chemical oxidation polymerization with sodium dodecyl sulfate [J]. Synthetic metals, 2013, 184(11): 29-34.
- [46] 张兰河, 李尧松, 王冬, 等. 聚苯胺/石墨烯水性涂料的制备及其防腐性能研究[J]. 中国电机工程学报, 2015, 35(S1): 170-176.
- ZHANG Lan-he, LI Yao-son, WANG Dong, et al. Study on preparation and anti-corrosion properties of polyaniline/graphene waterborne coatings[J]. Proceedings of the CSEE, 2015, 35(S1): 170-176.
- [47] 蓝席建, 周福根, 冯伟东. 石墨烯导电海洋重防腐涂料的研制[J]. 上海涂料, 2014, 52(12): 17-20.
- LAN Xi-jian, ZHOU Fu-gen, FENG Wei-dong. Development of graphene conductive marine heavy anticorrosive coating[J]. Shanghai coatings, 2014, 52(12): 17-20.
- [48] ZHANG Wen-bo, MA Jian-zhong, GAO Deng-gao, et al. Preparation of amino-functionalized graphene oxide by Hoffman rearrangement and its performances on polyacrylate coating latex[J]. Progress in organic coatings, 2016, 94(5): 9-17.
- [49] 吴平, 叶昕瑜, 舒杨, 等. 磺化石墨烯在丙烯酸酯涂料中的性能研究[J]. 涂料工业, 2017, 47(3): 67-71.
- WU Ping, YE Xin-yu, SHU Yang, et al. Study on the properties of sulfonated graphene in acrylate coatings[J]. Paint & coatings industry, 2017, 47(3): 67-71.
- [50] 王清海, 王秀娟, 方健君, 等. 石墨烯在环氧富锌底漆中的应用[J]. 涂料工业, 2016, 46(12): 42-47.
- WANG Qing-hai, WANG Xiu-juan, FANG Jian-jun, et al. Application of graphene in epoxy zinc rich primer[J]. Paint & coatings industry, 2016, 46(12): 42-47.
- [51] 关迎东, 侯晓燕, 孙春龙, 等. 石墨烯-锌粉长效防腐涂料的研制[J]. 电镀与涂饰, 2017(14): 725-730.
- GUAN Ying-dong, HOU Xiao-yan, SUN Chun-long, et al. Preparation of long-lasting anticorrosive graphene-zinc powder coating[J]. Electroplating & finishing, 2017(14): 725-730.
- [52] MERISALU M, KAHRO T, KOZLOVA J, et al. Graphene-polypyrrole thin hybrid corrosion resistant coatings for copper[J]. Synthetic metals, 2015, 200: 16-23.
- [53] LI Mei-xiu, JI Xu-qiang, CUI Liang, et al. In-situ preparation of graphene/polypyrrole nanocomposite via electrochemical co-deposition methodology for anti-corrosion application[J]. Journal of materials science, 2017, 52(7): 1-15.
- [54] 张兰河, 李佳栋, 刘春光, 等. 新型石墨烯/聚吡咯水性防腐涂料的制备及性能[J]. 化工进展, 2017, 36(12): 4562-4568.
- ZHANG Lan-he, LI Jia-dong, LIU Chun-guang, et al. Preparation and anticorrosion performance of an innovative graphene/polypyrrole waterborne anticorrosive coatings[J]. Chemical industry and engineering progress, 2017, 36(12): 4562-4568.
- [55] KARIMI M A, BANIFATEMEH F, RANJBAR M. Chemical synthesis of graphene oxide and graphene and application of them in corrosion and electronic behavior of Ni-Zn-GO/rGO composite coatings on copper[J]. Journal of materials science: Materials in electronics, 2017, 28(2): 1844-1851.
- [56] KUMAR C M P, VENKATESHA T V, SHABADI R. Preparation and corrosion behavior of Ni and Ni-graphene composite coatings[J]. Materials research bulletin, 2013, 48(4): 1477-1483.
- [57] WANG Guo-feng, LI You, LIU Si-yu, et al. Electrodeposition of Ni-Co/graphene oxide nanocomposites and deformational behavior of tension and bulging[J]. Journal of composite materials, 2017, 51(25): 3505-3513.
- [58] LI Rui-qian, LIANG Jun, HOU Yuan-yuan, et al. Enhanced corrosion performance of Zn coating by incorporating graphene oxide electrodeposited from deep eutectic solvent[J]. RSC advances, 2015, 75(5): 60698-60707.
- [59] XIE Yu-hui, CHEN Ming-zhi, XIE De-long, et al. A fast, low temperature zinc phosphate coating on steel accelerated by graphene oxide[J]. Corrosion science, 2017, 128(11): 1-8.
- [60] ZHANG Xin-kai, YAN Zhou, LIANG Ai-min, et al. Facile fabrication and corrosion behavior of iron and iron-reduced graphene oxide composite coatings by electroless plating from baths containing no reducing agent[J]. Surface and coatings technology, 2016, 304(10): 519-524.
- [61] KHASENOVA R, KOMAROV S, ISHIHARA S, et al. Discrete element method simulations of mechanical plating of composite coatings on aluminum substrates[J]. Surface and coatings technology, 2018, 349: 949-958.
- [62] WANG S, HE M, ZHAO X. Bonding mechanism of mechanically deposited coating/substrate[J]. Physics procedia, 2013, 50: 315-321.