

# 环境友好型达克罗处理技术的 现状及研究进展

李红玲

(新乡学院, 河南 新乡 453000)

**摘要:** 达克罗涂层的无氢脆、耐高温、强耐腐蚀性、附着力良好、高渗透性和强涂覆能力等特点使其近年来广泛用于汽车、家用电器、建筑、石油化工等领域。然而该涂层中的  $\text{Cr}^{6+}$  由于具有较强的致癌、致畸、致突变作用而受到限制, 且其硬度仅有 1~2H, 抗划伤能力差, 耐磨性低, 因此使用该涂层的工件不适用于硬度和耐磨性要求高的场合。本文先介绍了达克罗涂液的主要组成成分(金属粉末、溶剂、铬酸盐钝化剂和特殊有机物)及铬酸盐在达克罗涂层中的作用(钝化作用、黏结作用和自愈作用); 接着从环境友好型达克罗防腐涂层的成膜物质-铬酸盐替代物(无铬钝化剂-含氧酸盐及氧化物、稀土盐和有机黏结剂-硅烷偶联剂、硅烷偶联剂+缓蚀剂、树脂+缓蚀剂)的选取、无铬钝化液的配方优化、纳米微粒增强达克罗涂层三方面分别综述了国内外关于提高环境友好型达克罗涂层的硬度和耐蚀性, 指出了各种成膜物质的不足并指出进一步的研究方向; 最后简要介绍了稀土改性达克罗处理技术的防腐蚀机理, 对环境友好型达克罗涂层研究中存在的问题进行了归纳, 并对其发展方向进行了展望。在总结与分析的基础上可知, 随着环境保护要求的提高, 开发由有机聚合物(硅烷或树脂)和稀土盐组成的具有钝化和自愈作用的复合成膜系统, 以及纳米粒子将具有很大的发展潜力。

**关键词:** 环境友好型达克罗涂层; 铬酸盐替代物; 防腐机理; 纳米颗粒

**中图分类号:** TB34    **文献标识码:** A    **文章编号:** 1001-3660(2023)10-0115-09

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.10.008

## Present Situation and Research Progress of Environment-friendly Dacromet Treatment Technology

LI Hong-ling

(Xinxiang University, Henan Xinxiang 453000, China)

**ABSTRACT:** Dacromet coating is widely used in automobile, home appliance, architecture and petrochemical industry because of its non-hydrogen embrittlement, high temperature resistance, strong corrosion resistance, good adhesion, high permeability and strong coating ability. However, the  $\text{Cr}^{6+}$  content in the dacromet coating is limited due to its strong carcinogenic, teratogenic and mutagenic effects, and the hardness of dacromet coating is only 1H ~ 2H, the scratch resistance is poor, and the wear resistance is low. Therefore, the workpiece with such a coating is not suitable in the situation requiring high hardness and wear resistance. Under this background, the chromium-free dacromet technology is put forward. Chromium-free Zn/Al coating has become the trend of development. However, without chromate, the coating will lose self-repair capabilities, so the corrosion

收稿日期: 2022-07-29; 修订日期: 2022-09-30

Received: 2022-07-29; Revised: 2022-09-30

基金项目: 河南省科技发展计划项目(1521023102122)

Fund: Henan Provincial Science and Technology Development Plan Project (1521023102122)

引文格式: 李红玲. 环境友好型达克罗处理技术的现状及研究进展[J]. 表面技术, 2023, 52(10): 115-123.

LI Hong-ling. Present Situation and Research Progress of Environment-friendly Dacromet Treatment Technology[J]. Surface Technology, 2023, 52(10): 115-123.

resistance is to be further improved. In addition, the hardness and wear resistance of chromium-free dacromet coating is not high enough, which limits the use of the coating.

The chromium-free dacromet technology solves the pollution problem well, but the hardness and wear resistance of the coating are low, so the coating is easy to scratch. It is not possible to use chromium-free dacromet technology for workpieces requiring wear resistance. The workpiece is often scratched and worn during transportation, assembly and use. At the same time, the corrosion resistance of dacromet coating is also weakened in the high salt spray and high humidity environment, which affects the corrosion resistance of coating and the appearance of products. Therefore, it is urgent to improve the hardness and corrosion resistance of the coating by adding reinforcing phase to the non-chromium dacromet coating.

In this work, the main components of dacromet coating solution (metal powders, solvents, chromate passivators and special organic compounds) and the effect of chromate (passivation, adhesion and self-healing) in dacromet coating were introduced. Then, the selection of chromate substitutes (non-chromate passivating agent-oxygen-containing salts and oxides, rare earth salts and organic binders-silane coupling agent, silane coupling agent + corrosion inhibitor, resin + corrosion inhibitor), and the formulation optimization of non-chromate passivating solution and nano-particle reinforced dacromet coatings were reviewed to improve the hardness and corrosion resistance of environment-friendly dacromet coatings in China and abroad. At present, there are many reinforcing phases including oxylate and oxide, rare earth salt, silane coupling agent, silane coupling agent + corrosion inhibitor, resin + corrosion inhibitor, which can improve the corrosion resistance of the coating. However, the research on nano-particles is limited. In the previous research, nano-particles can improve the hardness and wear resistance of coatings, but nano-ions have little effect on the corrosion resistance of coatings. Finally, the anti-corrosion mechanism of rare earth modified dacromet treatment technology is briefly introduced, the existing problems in the research of environment-friendly dacromet coatings are summarized, and the development trend of the dacromet coatings is prospected. On the basis of summary and analysis, it is pointed out that with the improvement of environmental protection requirements, the development of composite film-forming systems consisting of organic polymers (silane or resin) and rare earth salts with passivation and self-healing effects and nanoparticles will have great potential.

**KEY WORDS:** environment-friendly dacromet coating; chromate substitutes; anti-corrosion mechanism; nanoparticle

达克罗是1种防腐涂料,由锌粉、铝粉、铬酐、去离子水、分散剂、消泡剂和其他溶剂制成。将达克罗涂覆在工件表面,并烧结固化后可形成具有良好耐腐蚀性的金属表面保护膜,以达到防腐的目的<sup>[1-4]</sup>。铬酸盐钝化膜不仅具有良好的外观和优异的耐腐蚀性,而且具有自愈功能。同时,它还具有工艺操作简单、效果稳定、应用范围广的优点<sup>[5-7]</sup>。然而,铬酸盐不仅对人体有很强的致癌作用,而且对生态环境也有很大的危害。选择铬酸盐替代品是金属防腐领域的1个重要方向,也是开发环保的达克罗涂层时,迫切需要解决的问题。

本文首先介绍了铬酸盐在达克罗涂层中的作用,然后从铬酸盐替代品的选择、无铬钝化液配方的优化等方面总结了国内外关于提高达克罗涂层硬度和耐腐蚀性、减少对人体和环境危害的建议,并展望了环境友好型达克罗技术的发展前景。

## 1 达克罗涂液主要组成成分及铬酸盐在达克罗涂层中的作用

### 1.1 达克罗涂液主要组成成分

达克罗涂层溶液包括金属粉末、溶剂、钝化剂和

特殊有机物。<sup>[8]</sup>

1) 金属粉末: 锌和铝粉是达克罗涂层溶液的主要成分,也是薄膜的主要成分。当基体处于腐蚀性介质环境中时,锌粉对阴极起到电化学保护作用。

2) 溶剂: 通常为惰性有机溶剂,如乙二醇。

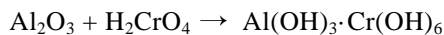
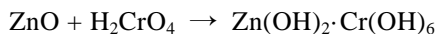
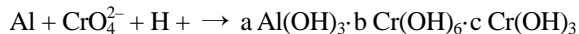
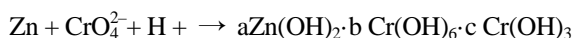
3) 钝化剂: 主要是铬酐、铬酸盐、重铬酸盐及其混合物。 $\text{Cr}^{6+}$ 在烧结成膜过程中还原为 $\text{Cr}^{3+}$ ,形成铬和锌的聚合物。同时,这种材料具有粘合剂的作用,可以钝化锌粉和基体,以提高膜的耐腐蚀性。

4) 特殊有机物: 涂料液的增稠分散剂成分,主要成分为纤维素白色粉末。

## 1.2 铬酸盐在达克罗涂层中的作用

### 1.2.1 钝化作用

$\text{CrO}_3$  溶解于水 ( $\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{CrO}_4$ ) 形成铬酸,六价 Cr 具有良好的钝化性能, $\text{H}_2\text{CrO}_4$  与涂层中的锌粉、铝粉发生化学反应<sup>[9]</sup>:



钢铁试样表面生成钝化膜<sup>[10-11]</sup>:



### 1.2.2 黏结作用

在转化膜的烧结和固化过程中,大部分  $\text{Cr}^{6+}$  与有机还原剂反应生成  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 部分  $\text{Cr}^{6+}$  直接脱水生成  $\text{CrO}_3$ ; 涂层中的非晶态  $\text{CrO}_3 \cdot n\text{Cr}_2\text{O}_3$  与锌粉表面的  $\text{ZnO}$  反应生成  $\text{ZnO} \cdot m(\text{CrO}_3 \cdot n\text{Cr}_2\text{O}_3)$ , 而铝粉生成  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m(\text{CrO}_3 \cdot n\text{Cr}_2\text{O}_3)$ ; 包裹在非晶态  $\text{CrO}_3 \cdot n\text{Cr}_2\text{O}_3$  中的锌和铝粉与铁基体表面生成的  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot m(\text{CrO}_3 \cdot n\text{Cr}_2\text{O}_3)$  形成 1 个整体, 并吸附在基体上形成三价铬骨架结构, 以确保膜的完整性和牢固性<sup>[9,12-13]</sup>。

### 1.2.3 自愈作用

当达克罗涂层受损时, 涂层中残留的六价铬离子会在受损处的金属活性区富集再生钝化膜, 以抑制腐蚀的持续发展, 并起到自我修复作用<sup>[14-15]</sup>。

作为达克罗涂层的成膜物质, 铬酸盐决定了涂层最基本的物理和化学性质, 提供涂层对基体的粘附力、对腐蚀介质的屏蔽和耐腐蚀性、对涂层组合中其他成分的粘附力等。它对涂层的最终性能有重要影响, 是达克罗涂层的最重要组成部分。众所周知,  $\text{Cr}^{6+}$  毒性强, 不仅对人有致癌作用, 对生态环境是 1 种非常危险的污染物<sup>[16]</sup>。因此, 研究和开发无铬成膜材料势在必行, 以取代在达克罗涂层中起钝化和粘结作用的铬酸盐, 从而实现无铬达克罗技术。

## 2 环境友好型达克罗涂层中无铬物质的研究现状

选择铬酸盐替代品是当前环境友好型达克罗涂料亟需解决的问题。替代铬酸盐的成膜材料主要包括无铬酸盐钝化剂和有机粘合剂<sup>[17]</sup>。无铬钝化剂有两种: 无机钝化剂和有机钝化剂。无机钝化剂包括具有钝化或缓蚀作用的含氧酸盐、氧化物和稀土盐; 有机钝化剂包括聚合物、甲酸和柠檬酸盐。有机聚合物主要是硅烷偶联剂和有机树脂, 包括环氧树脂、聚氨酯和含氟乙烯基树脂。

### 2.1 无机钝化剂

#### 2.1.1 含氧酸盐及氧化物

具有钝化作用的含氧酸主要有钼酸盐、磷酸盐、硅酸盐及二氧化锰等。卢锦堂等<sup>[18]</sup>分别采用一步法和两步法在热镀锌钢板表面制备了钼酸盐/硅烷复合膜。通过 X 射线光电子能谱分析 (XPS)、俄歇电子能谱剥离分析 (AES)、盐雾腐蚀试验 (NSS) 和 Tafel 极化曲线, 比较了两种方法所得复合膜的化学成分和耐蚀性。结果表明, 两种方法制备的复合膜内层主要是钼酸盐转化膜, 外层主要是硅烷膜, 具有相似的双层结构。与单独的钼酸盐膜和硅烷膜相比, 两种复合膜的自腐蚀电流密度降低到单层膜的 1/5, 对阴极过

程的抑制作用显著增强。李慧莹等<sup>[19]</sup>研究了钼酸钠含量的变化对无铬锌铝涂层的形貌、组成、孔隙率、附着力和耐蚀性的影响, 发现钼酸钠的质量分数为 1.8%, 涂层的综合性能最好。朱筱军等<sup>[20]</sup>使用磷酸与锌、铝、镁的氧化物制备成的水溶性复合磷酸二氢盐代替铬酐作为涂层粘合剂, 金属锌铝粉末、复合磷酸二氢盐和其他添加剂反应生成网络结构的产物, 涂层完整且具有良好的结合强度、高致密性和良好的耐腐蚀性。鲁俊等<sup>[21]</sup>采用磷酸作为钝化剂和粘合剂, 磷酸与锌粉、铝粉在固化过程中形成的磷酸铝、磷酸锌, 稀土铈盐的加入提高了涂层的附着力, 降低了涂层的腐蚀电流, 制备的无铬达克罗涂层具有优异的耐蚀性。江曼等<sup>[22]</sup>首次用  $\text{MnO}_2$  替代铬酸盐氧化剂, 将锌粉和铝粉混合, 涂覆烧结, 制备了 1 种新型的高耐蚀、低成本、环保涂料。王再德等<sup>[23]</sup>为了提高无铬达克罗涂层的耐蚀性, 在无铬达克罗涂层中添加不同钝化剂——钼酸盐、磷酸盐、硅酸盐、柠檬酸盐, 通过盐雾试验、硝酸铵快速腐蚀试验、极化曲线、附着力、表面观察等方法 and 手段, 结果表明, 添加钼酸盐可以大大提高涂层的钝化效果。

通过含氧酸盐及氧化物取代铬酸盐制得的无铬达克罗涂层的耐蚀性能明显提高, 同时无毒、无害绿色环保, 对环境没有污染, 但是涂层的硬度和耐磨性并未得到改善, 依然影响涂层的使用。

#### 2.1.2 稀土盐

稀土盐是 1 种具有自愈合作用的环保钝化剂, 在金属表面防护领域可以替代铬酸盐。在硅烷膜中掺杂稀土盐可以提高膜的耐腐蚀性, 并赋予膜自愈性。

石存秀等<sup>[24]</sup>在无铬锌铝涂料(片状锌粉与铝粉质量比为 5 : 1, 适量硅烷等)中加入硝酸铈, 浸泡 Q235 钢件 3~5 min。通过 SEM、EDS 和 XRD 研究了稀土铈盐对复合涂层微观结构的影响。盐雾试验和极化曲线表明, 当硝酸铈用量为 5 g/L 时, 复合涂层的耐蚀性最好。陈丽姣<sup>[25]</sup>分别研究了稀土  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  和  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  对无铬锌铝合金涂层的影响, 当  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  的用量为 1.5 g/L 时涂层的耐蚀性最好,  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  的用量为 0.1 g/L 时涂层的耐蚀性最好, 并大大降低了能耗。李新波等<sup>[26]</sup>为了提高无铬锌铝涂层的耐蚀性, 在硅烷钝化溶液体系的基础上, 加入不同量的稀土钪盐制备了无铬锌铝涂层。通过 SEM、EDS、EIS 和极化曲线对涂层的结构和性能进行了评价。研究了不同稀土钪盐含量对涂层钝化效果的影响。结果表明, 适量的稀土钪盐可以改善涂层结构, 使涂层均匀致密。

稀土盐改性对达克罗涂层性能的影响: 提高了涂层的耐蚀性, 同时改善涂层的附着力, 但是对涂层的硬度和耐磨性影响不大。对于耐磨要求高的工件, 稀

土改性依然无法满足。

## 2.2 有机黏结剂

### 2.2.1 硅烷偶联剂

硅烷膜具有与金属基体结合力强、耐蚀性能优异等优点。周文娟等<sup>[27]</sup>通过各项物理性能(涂层厚度、附着力铅笔硬度)、表面形貌和电化学性能,对比了磷酸酯、钼酸钠、醇溶性硅烷、水溶性硅烷后发现,在4种粘结剂中水溶性硅烷作粘结剂的涂层性能最好,以硅烷KH-560为粘结剂,在碳钢表面制备了无铬硅烷锌铝涂层。涂层中的硅烷不仅可以作为粘合剂,还可以降低锌粉的反应性,从而抑制其在腐蚀过程中的消耗。陈鹏等<sup>[28]</sup>以硅烷偶联剂KH-560为粘结剂,片状锌铝粉为原料,在20#钢基体上制备了无铬环保耐蚀涂料。XRD光谱中锌或氧化铝和硅化合物没有明显的衍射峰,表明KH-560仅在涂层的固化过程中起到粘结作用,没有改变锌和铝粉的状态。Gou等<sup>[29]</sup>使用2种硅烷偶联剂(GPTMS和MTMS)复合来制备无铬达克罗涂层。通过NaCl溶液浸泡试验,分析了涂层的防腐机理。

单一硅烷膜较薄,厚度往往只有几十纳米,且表面存在微孔和微裂纹,因此对金属基体的保护有限<sup>[30]</sup>。一旦膜损坏,硅烷膜的阻隔作用就会消失,腐蚀介质( $H_2O$ 、 $O_2$ 、 $Cl^-$ )很容易穿透金属基体表面,引起金属腐蚀,一定程度上限制了硅烷膜在实际生产中的应用。

### 2.2.2 硅烷偶联剂+缓蚀剂

为了增加硅烷膜的厚度,提高膜的机械性能,同时赋予膜自修复性能,并提高其对金属基底的保护,一些学者将硅烷与稀土盐<sup>[31]</sup>、钼酸盐<sup>[32]</sup>或钛盐<sup>[18]</sup>等复配使用。

王典等<sup>[33]</sup>以锌粉、铝粉、硅烷偶联剂KH-560为主要成膜物质制备无铬达克罗涂层。通过电化学手段研究钛添加剂对无铬达克罗涂层性能的影响,实验发现:添加1%(质量分数)的钛添加剂可以明显提高无铬达克罗涂层的防护性能,使涂层的耐盐雾时间达到180 h。季利亚等<sup>[34]</sup>选择硅烷偶联剂作为粘合剂,钼酸钠作为缓蚀剂,向无铬达克罗涂液中分别添加1%(质量分数)的纳米离子 $SiO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 和 $ZnO$ ,添加后发现无铬涂层的耐蚀性与达克罗涂层相似,而涂层的硬度得到了一定程度的提高。

### 2.2.3 树脂+缓蚀剂

近年来,将硅烷与树脂复合制备“超级涂层”的相关研究引起了广泛关注<sup>[35-37]</sup>。在制备“超级涂层”过程中无需预处理即可实现无铬钝化。通过物理或化学改性将硅烷偶联剂掺杂到有机涂层中,实现有机涂层与无机界面之间的偶联,既提高涂层的附着力、耐腐蚀性,又改善涂层的机械性能<sup>[38]</sup>。

乔伟等<sup>[39]</sup>将有机树脂和硅烷偶联剂KH-560以7:1的质量比化学交联,形成树脂聚合物,并将其

添加到均匀分散的湿锌铝粉中,制备无铬达克罗涂层(粘合剂占30%)。通过扫描电镜和能谱仪研究了粘结剂含量对涂层耐蚀性的影响。当粘结剂含量为30%时,涂层均匀致密,无孔隙和裂纹。王全全<sup>[40]</sup>选用聚氨酯改性环氧树脂作为粘合剂替代传统的铬酸盐,聚酰胺树脂作为固化剂,当聚氨酯改性环氧树脂与聚酰胺树脂的比例为1:1时,无铬达克罗涂层的结合力及耐蚀性得到显著提高。张明明等<sup>[41]</sup>采用聚氨酯改性环氧树脂代替铬酐作为粘结剂制备无铬达克罗层,通过SEM、XRD、EIS等手段表明树脂固化交联形成致密、均匀、连续的膜层,能有效阻止腐蚀介质的入侵,显著提高涂层的耐蚀性。

## 3 无铬钝化液的配方优化

季利亚<sup>[42]</sup>通过正交试验研究了金属粉末含量、润湿分散剂含量、缓蚀剂含量和粘合剂含量对涂层外观、粗糙度、颜色、附着力和耐蚀性的影响,得出了无铬锌铝涂层基本成分的理想配比:锌铝粉含量为26%;润湿分散剂20%;缓蚀剂6%;粘合剂8%。毛冰玉<sup>[43]</sup>选择钼酸钠和硅烷偶联剂KH-560的复合体系代替铬酐作为钝化剂,制备无铬达克罗涂层溶液。通过单因素实验和正交实验,考察了KH-560含量、溶剂(甲醇、乙醇)体积分数、甘油浓度、钝化液pH值和温度对水解体系的影响,确定了最佳无铬钝化液配方:30℃、25%的KH-560硅烷偶联剂,甲醇和乙醇(1:1)混合溶液的体积分数为15%,甘油浓度为0.7 g/L,溶液的pH值为5。同时,毛冰玉还对国内生产的片状锌粉、铝粉(湖南金昊)与进口的片状锌、铝粉(德国Eckart)对涂层性能的影响进行了对比。图1是采用扫描电镜(SEM)对这几种金属粉体的微观形貌进行了表征。实验结果表明,用进口片状锌粉和铝粉制备的涂层分散均匀,状态良好,粘度适中,涂层表面光滑,呈现明亮的银白。然而,用国产金属粉末制备的涂层分散性差,粘度高,涂层表面粗糙厚,呈银灰色,各项性能较差。

大量实验研究发现,片状锌铝粉的纯度、形状、颜色和均匀性对无铬达克罗涂层的耐蚀性有很大影响。目前,我国生产的超细片状锌粉和铝粉的制备水平有待提高。

## 4 纳米颗粒增强达克罗涂层

### 4.1 纳米氧化物离子

研究<sup>[44-46]</sup>表明,向硅烷水解液中添加 $SiO_2$ 、 $CeO_2$ 、 $ZrO_2$ 等纳米粒子可以改性硅烷膜,增加硅烷膜的厚度,改善机械性能,延长从腐蚀介质到金属基体的路径,并提高硅烷膜的阻隔性能。Palanivel等<sup>[47]</sup>发现,向硅烷溶液中添加纳米 $SiO_2$ 颗粒可以增加复合膜的

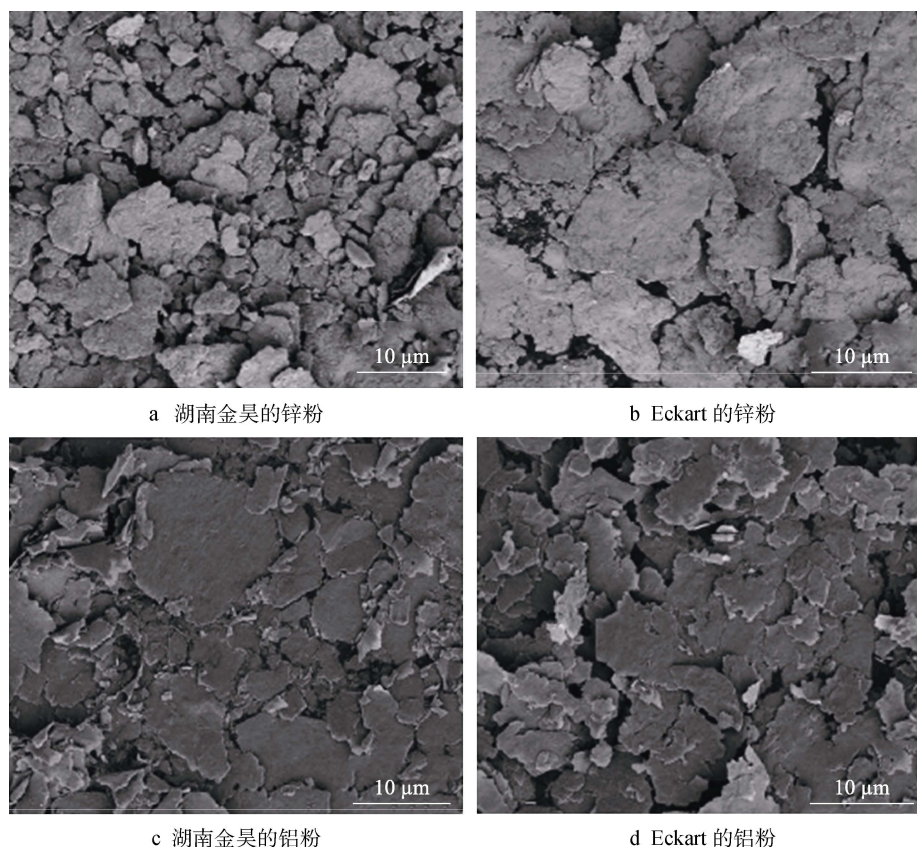


图 1 金属粉 SEM

Fig.1 SEM of metal powder: a) zinc powder of Hunan Jinhao; b) zinc powder of Eckart; c) aluminum powder of Hunan Jinhao; d) aluminum powder of Eckart

厚度，但添加的纳米颗粒数量有限。当硅烷溶液中  $\text{SiO}_2$  在  $5 \times 10^{-6} \sim 15 \times 10^{-6}$  时，腐蚀电位显著降低，表明  $\text{SiO}_2$  纳米粒子对阴极反应起到了显著的抑制作用，提高了硅烷膜的耐蚀性；当  $\text{SiO}_2$  含量过高时，虽然膜的硬度增加，但很容易形成多孔膜，并且膜的耐腐蚀性降低。郑秋红等<sup>[48]</sup>在达克罗涂液中加入纳米  $\text{SiO}_2$  颗粒，涂层硬度提高约 1 H。这是因为当添加纳米颗粒时，除了对涂层表面存在增强作用外，其中一些填充在片状间隙中，使涂层表面致密均匀，这也有利于硬度的提高。两者的协同作用使涂层硬度增加。由于纳米粒子的自润滑作用，耐磨性也得到了一定程度的提高。纳米复合涂层的减摩性能和耐磨性分别提高了 20% 和 1 倍，表明纳米  $\text{SiO}_2$  颗粒在涂层中起到了减摩和耐磨的作用。另一方面，致密涂层具有小孔，这增加了离子的扩散通道，减少了扩散面积，大大减缓了腐蚀介质对金属基体的渗透速率<sup>[49]</sup>，提高涂层的耐蚀性。乔静飞等<sup>[50]</sup>以钼酸铵和硼酸为钝化剂，硅烷偶联剂 KH-560 为粘合剂，在无铬锌铝涂层溶液中加入纳米氧化钇颗粒。采用极化曲线、中性盐雾试验、扫描电镜和能谱分析等方法研究了  $\text{Y}_2\text{O}_3$  纳米粒子对普通碳钢表面无铬达克罗涂层耐蚀性的影响。 $\text{Y}_2\text{O}_3$  纳米粒子通过抑制阴极还原反应来控制整个腐蚀过程。同时，它们还起到物理屏障的作用，防止腐蚀介质渗透到涂层中，但它的存在并不改变极化曲线的形状。Montemor

等<sup>[51]</sup>将  $\text{CeO}_2$  和  $\text{ZrO}_2$  纳米颗粒同时掺杂到硅烷膜中，发挥两者的协同作用，使硅烷膜具有自愈和阻隔性能。纳米颗粒虽然具有优异的阻隔性能，但将其用于硅烷薄膜的掺杂改性时，必须注意其分散性和添加量。

由于纳米粒子的高表面能，存在自发团聚现象。上述文献中尚未研究纳米颗粒的表面改性，也未系统研究纳米颗粒增强涂层的腐蚀行为。

## 4.2 石墨烯

近年来，石墨烯在金属表面防腐领域受到了广泛关注。作为 1 种新型的二维碳纳米材料，石墨烯具有独特的结构和物理性能。将石墨烯添加到硅烷中，可以获得具有良好阻隔性和疏水性的涂层<sup>[52-54]</sup>。任鹏禾等<sup>[55]</sup>为了改善无铬达克罗涂层耐蚀性差的问题，采用石墨烯和硝酸铈铵对无铬达克罗涂层进行改性。通过 X 射线衍射、扫描电镜、拉曼光谱、快速腐蚀试验和极化曲线测试，研究了涂层的相组成、微观结构和耐蚀性。如图 2a 所示，涂层表面主要为片状锌粉和片状铝粉，致密性好。图 2b 涂层截面中分层堆叠结构清晰，层状结构在区域 1 (Area 1) 中清晰可见，片状锌粉和铝粉相互堆叠，可以大大延长腐蚀介质的渗透路径<sup>[56]</sup>。从区域 2 (Area 2) 可以看出，涂层和基体材料之间的结合状态良好。石墨烯通过物理屏蔽和促进牺牲阳极保护来提高涂层的耐腐蚀性。黄平等<sup>[57]</sup>



研究了石墨烯改性锌铝水性涂料在汽车制动盘上的涂覆工艺。在 240 h 中性盐雾腐蚀试验后, 40% 的无铬锌铝涂层制动盘表面被腐蚀, 而只有 2% 的石墨烯涂层制动盘表面被腐蚀, 见图 3。结果表明, 石墨烯改性无铬达克罗涂层具有很强的耐腐蚀性(中性盐雾试验 NSS 240 h), 提高了制动盘的防锈性和耐磨性, 延长了制动盘的使用寿命。

由于石墨烯具有不腐蚀、疏水性和层状结构的特点, 使其形成难以直接穿透的物理隔离层, 阻止了腐蚀过程中的分子扩散。虽然涂层中越来越多的锌被腐蚀, 不溶性沉积物阻塞了导电路径, 但石墨烯不参与反应, 可以继续连接一些锌粉, 使更多的锌粉发挥作用, 实现更持久的保护。但石墨烯具有较大的比表面积, 容易团聚, 从而影响其阻隔效应。

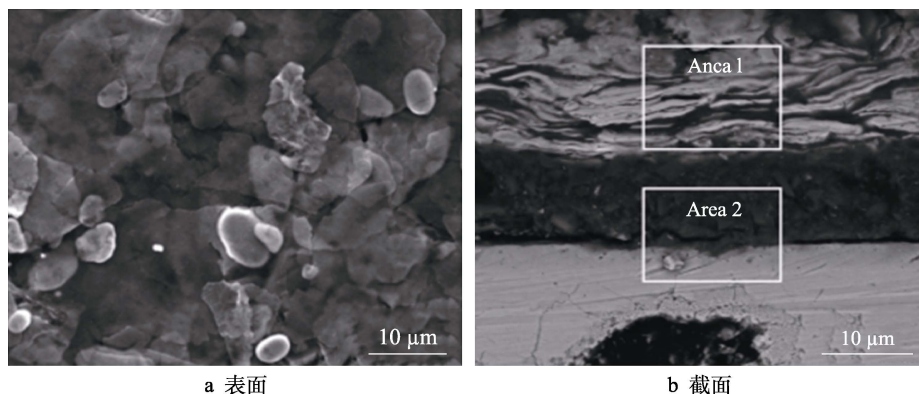


图 2 石墨烯改性无铬达克罗涂层 SEM 形貌

Fig.2 SEM morphology of graphene-modified chromium-free dacromet coatings: a) surface; b) cross section

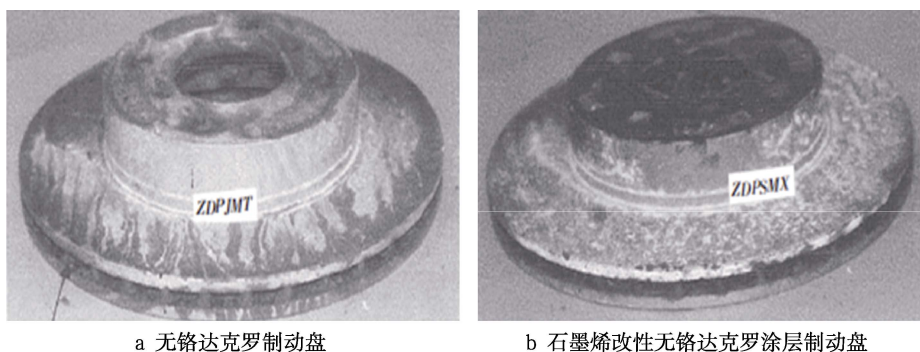


图 3 制动盘耐热冲击腐蚀结果对比

Fig.3 Comparison of the results of heat shock corrosion resistance of brake disc: chromium-free dacromet brake disc; b) brake disc with graphene-modified chromium-free dacromet coating

## 5 稀土改性达克罗涂层的防腐蚀机理

### 5.1 自修复作用

腐蚀介质与涂层表面的金属粉末发生反应, 片状锌铝粉溶解成海绵状结构, 生成难溶于水的腐蚀产物。腐蚀产物在腐蚀裂纹中密集堆积, 自动填充涂层的损伤区域, 起到自修复作用。同时, 稀土钝化物特有的自我修复特性对涂层的防护也起到自修复作用。

### 5.2 物理屏蔽作用

片状锌粉和铝粉通过粘结剂形成致密的网状结构与基体牢固结合, 同时锌粉和铝粉的“分层重叠”起到物理屏蔽作用。

### 5.3 牺牲阳极保护阴极的抑制作用

当腐蚀介质透过涂层到达基体时, 由于锌和铝的

腐蚀电位远低于铁, 锌铝合金粉作为阳极自我牺牲, 基体铁作为阴极被保护, 此时涂层起到牺牲阳极而保护阴极的作用。

### 5.4 稀土钝化作用

稀土钝化膜经过烘烤和干燥后生成的  $\text{La}_2\text{O}_3$  和  $\text{LaO}_2$  形成物理屏障, 阻碍腐蚀反应中的电荷转移从而抑制阴极反应, 最终抑制腐蚀反应的发生。

## 6 环保型达克罗涂层的发展前景及展望

虽然国外环保达克罗技术的研究和产业化已经成熟, 但由于技术封锁, 我国环保达克罗涂料的研究仍处于试验阶段, 短时间内无法实现产业化。如何实现工业化生产, 降低生产成本, 创造最大的环境、经济和

社会效益, 将是今后很长一段时间的研究重点<sup>[58]</sup>。总的来说包括以下几个方面。

## 6.1 优化主要原材料

进一步加强环保型达克罗涂料原料的开发研究。我国超细片状锌粉和铝粉的制备水平还相对落后, 优质涂料的锌粉和铝粉需要从国外进口, 严重影响了我我国无铬达克罗技术的产业化水平和规模。

## 6.2 减少能源消耗

环保型达克罗涂层在烧结和固化过程中温度高、时间长、能耗高, 明显不符合国家产业政策的发展要求。今后, 相关研究人员应进一步研究催化剂, 以降低固化温度, 缩短固化时间, 有效降低能耗。

## 6.3 开发功能性无铬达克罗涂层

与传统的达克罗涂层相比, 环保型达克罗涂层对环境和人体没有污染, 但其耐腐蚀性和硬度较差。相关科研人员应积极研究开发新工艺, 提高环保达克罗涂层的耐蚀性和硬度, 增强其耐磨性能。

用成膜物质(氧化物和氧化物、稀土盐、硅烷偶联剂、硅烷耦合剂+缓蚀剂和树脂+缓蚀药)取代铬酸盐制备的环保型达克罗涂层的耐蚀性已显著提高, 但涂层的硬度并未提高。纳米颗粒改性达克罗涂层的硬度显著提高。在未来, 开发由有机聚合物(硅烷或树脂)和稀土盐组成的具有钝化和自愈作用的复合成膜系统以及纳米粒子将具有很大的发展潜力。

## 参考文献:

- [1] 乔静飞. 达克罗涂层的制备及性能研究[D]. 新乡: 河南师范大学, 2016: 3-6.  
QIAO Jing-fei. Study on the Preparation and Properties of Dacromet Coating[D]. Xinxiang Henan Normal University, 2016: 3-6.
- [2] 刘子利, 章守东, 刘希琴, 等. 硼酸对镁合金达克罗涂层耐蚀性能的影响[J]. 表面技术, 2017, 46(8): 7-14.  
LIU Zi-li, ZHANG Shou-dong, LIU Xi-qin, et al. Effect of Boric Acid on the Corrosion Resistance of Dacromet Coating on Magnesium Alloy[J]. Surface Technology, 2017, 46(8): 7-14.
- [3] 蒋穹. 基于达克罗技术的 Zn-Al 基合金涂层的制备及耐蚀机制研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2014: 13-16.  
JIANG Qiong. Preparation and Corrosion Resistance Mechanism of Zn-Al Based Alloy Coating Based on Dacromet Technique [D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2014: 13-16.
- [4] 肖齐洪. 石墨烯增强绿色达克罗涂层制备及防护机理研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2019: 12-15.  
XIAO Qi-hong. Preparation and Protective Mechanism of Graphene-reinforced Green Dacromet Coatings[D]. Guiyang: Guizhou University, 2019: 12-15.
- [5] 赵琦, 刘海忠, 李宁, 等. 不同钝化体系用于铝极耳的可行性探讨[J]. 电镀与涂饰, 2021, 40(13): 1037-1041.  
ZHAO Qi, LIU Hai-Zhong, LI Ning, et al. Study on the Feasibility of Different Passivation Systems for Aluminum Ear[J]. Plating and Finishing, 2021, 40(13): 1037-1041.
- [6] 王雅晴, 方圆, 朱防修, 等. 无铬钝化技术在镀锡板表面处理中的应用研究[J]. 材料保护, 2019, 52(6): 98-101.  
WANG Ya-qing, FANG Yuan, ZHU Fang-xiu, et al. Study on the Application of Chromium-free Passivation Technology in Surface Treatment of Tinplate[J]. Material Protection, 2019, 52(6): 98-101.
- [7] 杨明悦, 刘定富. 化学镀 Ni-P 合金镀层铬酸盐钝化及其耐蚀性的研究[J]. 电镀与环保, 2016, 36(5): 24-26.  
YANG Ming-yue, LIU Ding-fu. Chromate Passivation and Corrosion Resistance of Electroless Ni-P Alloy Coatings[J]. Electroplating and Environmental Protection, 2016, 36(5): 24-26.
- [8] 胡会利, 李宁, 韩家军, 等. 达克罗的研究现状[J]. 电镀与涂饰, 2005, 24(3): 31-33.  
HU Hui-li, LI Ning, HAN Jia-jun, et al. Current Status of Dacromet[J]. Plating and Finishing, 2005, 24(3): 31-33.
- [9] 张旭明, 刘春明, 王建军, 等. 无铬达克罗成膜物质的研究进展[J]. 材料与冶金学报, 2012, 11(1): 58-62.  
ZHANG Xu-ming, LIU Chun-ming, WANG Jian-jun, et al. Research Progress on Materials to Form the Chromium-free Dacromet Film[J]. Journal of Materials and Metallurgy, 2012, 11(1): 58-62.
- [10] YASUHIKO E, TOMIO S, SABURO S. Surface Coated Aluminum Fine Powder and Aqueous Chromium-Free Corrosion Inhibiting Coating Composition Including the Same: United States Patent, 6740424[P]. 2004.
- [11] 徐军明. 锌铬化学转化膜的制备、性能和结构研究[D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2001: 52-55.  
XU Jun-ming. Study on the Preparation, Properties and Structure of Zn-Cr Chemical Conversion Film[D]. Qinhuangdao: Yanshan University, 2001: 52-55.
- [12] 胡会利. 无铬锌铝烧结涂料的研制及耐蚀机理[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2008: 4-6.  
HU Hui-li. Development and Corrosion Resistance Mechanism of Chromium-Free Zinc-Aluminium Sintered Coatings[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2008: 4-6.
- [13] 于升学, 陈玲, 李宁. 烧结式锌铝涂层的粘结原理研究[J]. 电镀与环保, 2001, 21(5): 20-22.  
YU Sheng-xue, CHEN Ling, LI Ning. Study on Bonding Principle of Sintered Zinc-Aluminium coating[J]. Electroplating and Environmental Protection, 2001, 21(5): 20-22.
- [14] 韩树民, 郑场曾, 于升学, 等. 锌铝铬膜的防腐性能与机理[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(3): 619-622.  
HAN Shu-min, ZHENG Yang-zeng, YU Sheng-xue, et al. Corrosion Resistance and Mechanism of Zn-Al Film[J].

- Chinese Journal of Non-Ferrous Metal, 2002, 12 (3): 619-622.
- [15] PROSEK T, THIERRY D. Mobility and Mode of Inhibition of Chromate at Defected Area of Organic Coatings Under Atmospheric Conditions[J]. Corrosion, 2004, 60(12): 1122-1132.
- [16] 江澜, 王小兰. 铬的生物作用及污染治理[J]. 重庆工商大学学报(自然科学版), 2004, 21(4): 325-328.  
JIANG Lan, WANG Xiao-lan. Biological Function of Chromium and Measures to Prevent Its Chromic Pollution[J]. Journal of Chong qing Technology and Business University (Natural Sciences Edition), 2004, 21(4): 325-328.
- [17] 魏小昕, 冯立新, 沈杰. 无铬达克罗涂层的研究进[J]. 专论与综述, 2014, 17(2): 34-36.  
WEI Xiao-xin, FENG Li-xin, SHEN Jie. Progress in Research on Chromium-Free Dacromet Coatings[J]. Monograph and Review, 2014, 17(2): 34-36.
- [18] 卢锦堂, 张双红. 镀锌钢上钼酸盐/硅烷复合膜的组成与耐蚀性[J]. 华南理工大学学报, 2009, 37(12): 12-17.  
LU Jin-tang, ZHANG Shuang-hong, et al. Composition and Corrosion Resistance of Molybdate/Silane Composite Films on Galvanized Steel[J]. Journal of South China University of Technology, 2009, 37(12): 12-17.
- [19] 李慧莹, 赵君文, 戴光泽, 等. 钼酸钠含量对无铬锌铝涂层性能的影响[J]. 材料导报, 2020, 34(2): 02105-02109.  
LI Hui-ying, ZHAO Jun-wen, DAI Guang-ze, et al. Effect of Sodium Molybdate Content on Properties of Chromium-Free Zn-Al Coating[J]. Materials Report, 2020, 34(2): 02105-02109.
- [20] 朱筱军, 何明奕, 刘丽, 等. 水性铝基金属微粉涂层的性能研究[J]. 电镀与涂饰, 2006, 25(1): 27-29.  
ZHU Xiao-jun, HE Ming-yi, LIU Li, et al. Study on Properties of Waterborne Aluminum-based Metal Micro-powder Coatings[J]. Plating and Finishing, 2006, 25(1): 27-29.
- [21] 鲁俊, 梁英, 汤尚文, 等. 无铬达克罗涂料工艺及耐蚀性能研究[J]. 应用化学, 2011, 40(4): 612-617.  
LU Jun, LIANG ying, TANG Shang-wen, et al. Study on the Process and Corrosion Resistance of Chromium-Free Dacromet Coatings[J]. Applied Chemistry, 2011, 40(4): 612-617.
- [22] 江曼, 毕渭滨, 毛钢红, 等. 新型无铬达克罗防腐材料[J]. 西北大学学报(自然科学版), 2010, 40(2): 215-218.  
JIANG Man, BI Wei-bin, MAO Gang-hong, et al. New Type Non-chromium Dacromet Anticorrosive Material[J]. Journal of Northwestern University (Natural Science), 2010, 40(2): 215-218.
- [23] 王再德, 陈玲, 焦明泉, 等. 无铬达克罗钝化剂的选择[J]. 材料保护, 2008, (9): 58-60.  
WANG Zai-de, CHEN Ling, JIAO Ming-quan, et al. Selection of Chromium-free Dacromet Passivators[J]. Material Protection, 2008, (9): 58-60.
- [24] 石存秀, 曾鹏, 李国亮, 等. 稀土盐对水性锌铝合金涂层的微观结构与耐蚀性能的影响[J]. 电镀与涂饰, 2010, 29(6): 51-54.  
SHI Cun-xiu, ZENG Peng, LI Guo-liang, et al. Effect of Rare Earth Salts on Microstructure and Corrosion Resistance of Waterborne Zn-Al Alloy Coatings[J]. Plating and Finishing, 2010, 29(6): 51-54.
- [25] 陈丽蛟. 无铬达克罗工艺及耐蚀性的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2007: 18-21.  
CHEN Li-Jiao. The Study on Process and Corrosion Resistance of Chrome-free Dacromet Coating[D]. Harbin: Journal of Harbin Institute of Technology, 2007: 18-21.
- [26] 李新波, 曾鹏, 谢光荣, 等. 稀土钼盐对水性锌铝涂层的钝化作用[J]. 材料保护, 2011, 44(10): 19-22.  
LI Xin-bo, ZENG Peng, XIE Guang-rong, et al. Passivation of Rare Earth Cerium Salts on Water-based Zn-Al Coatings[J]. Materials Protection, 2011, 44(10): 19-22.
- [27] 周文娟. 水性锌铝粉防腐涂层的研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2007: 59-60.  
ZHOU Wen-juan. Study on Waterborne Zinc-Aluminium Powder Anticorrosive Coating[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2007: 59-60.
- [28] 陈鹏, 王旭东, 孙冬柏, 等. 环保型锌铝基耐蚀涂层的制备与性能[J]. 机械工程材料, 2010, 34(2): 67-69.  
CHEN Peng, WANG Xu-dong, SUN Dong-bai, et al. Preparation and Properties of Environment-Friendly Zinc-Aluminum Base Corrosion Resistant Coating[J]. Mechanical Engineering Materials, 2010, 34(2): 67-69.
- [29] GOU J, WANG G, NING Y, et al. Preparation and Corrosion Resistance of Chromium-free Zn-Al Coatings with Two Different Silane Coupling Agents[J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 366: 1-6.
- [30] 邹忠利, 马金福. 镁合金表面有机硅烷膜掺杂改性的研究进展[J]. 材料保护, 2014, 47(6): 45-47.  
ZOU Zhong-li, MA Jin-fu. Research Progress of Organosilane Film Doping on Magnesium Alloy[J]. Material Protection, 2014, 47(6): 45-47.
- [31] FERREIRA M G S, DUARTE R G, MONTEMOR M F, Silanes and Rare Earth Salts as Chromate Replacers for Pre-treatments on Galvanized Steel[J]. Electrochemical Acta, 2004, (49): 2927-2935.
- [32] 科赫 M, 莫茨凯特 C, 哈克巴斯 H, 等. 不含铬的防腐剂和防腐方法: 中国, 00807712.6[P]. 2002-06-05.  
COTY M, MOSKET C, HUCKABUS Ka, et al. Chromium-Free Preservatives and Methods: China, 00807712.6[P]. 2002-06-05.
- [33] 王典, 刘建国, 殷跃军, 等. 钛添加剂对无铬达克罗防护性能的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2009, 21(4): 426-428.  
WANG Dian, LIU Jian-guo, YIN Yue-Jun, et al. Effect of Titanium Additive on the Protective Performance of Chromium-Free Dacromet[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2009, 21(4): 426-428.
- [34] 季利亚, 姚正军. 无铬达克罗涂层的工艺研究[J]. 电镀与环保, 2011, 31(3): 22-24.



- JI li-ya, YAO Zheng-jun. Study on the Process of Chromium-free Dacromet Coating[J]. Electroplating and Environmental Protection, 2011, 31(3): 22-24.
- [35] SETH A, VAN OOIJ W J, PUOMI P, et al. Novel, One-step, Chromate-Free Coatings Containing Anticorrosion Pigments for Metals-an Overview and Mechanistic Study[J]. Progress in Organic Coatings, 2007, 58(2): 136-145.
- [36] SETH A, VAN OOIJ W J, Novel, Water -based High Performance Primers That Can Replace Metal Pretreatments and Chromate Containing Primers[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2004, 13(4): 468-474.
- [37] 王章薇, 宋鹏宇, 游波. 改性聚酯涂层的制备及在食品包装材料中的应用[J]. 包装工程, 2022, 43(9): 1-10.  
WANG Zhang-wei, SONG Peng-yu, YOU Bo. Preparation of Modified Polyester Coating and Its Application in Food Packaging Materials[J]. Packaging Engineering, 2022, 43(9): 1-10.
- [38] 陈伟, 蒋梅燕, 伍廉奎, 等. 硅烷改性聚合物防护涂层的研究进展[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2015, 27(1): 85-89.  
CHEN Wei, JIANG Mei-yan, WU Lian-kui, et al. Progress in Silane Modified Polymer Protective Coatings[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2015, 27(1): 85-89.
- [39] 乔维, 蔡晓兰, 李明明, 等. 采用硅烷黏结剂制备无铬锌铝涂层[J]. 电镀与涂饰, 2010, 29(12): 61-63.  
QIAO Wei, CAI Xiao-lan, LI Ming-ming, et al. Chromium-free Zn-Al Coating was Prepared with Silane Binder[J]. Plating and Finishing, 2010, 29(12): 61-63.
- [40] 王全全. 新型防腐涂层无铬达克罗的制备及耐蚀机理研究[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2010: 18-19.  
WANG Quan-quan. Study on the Preparation and Anticorrosion Mechanism of Chromium-free Dacromet Coating[D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2010: 18-19.
- [41] 张明明, 张克冰, 张圣麟. 改性环氧树脂无铬达克罗涂层的制备及其性能[J]. 腐蚀与防护, 2018, 39(3): 227-231.  
ZHANG Ming-ming, ZHANG Ke-bing, ZHANG Sheng-lin, et al. Preparation and Property of Modified Epoxy Resin Chrome-free Docromet Coating[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2018, 39(3): 227-231.
- [42] 季利亚. 碳钢表面纳米水性锌铝涂层的配方及性能研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2011: 35-37.  
JI li-ya. Formulation and Properties of Nano-aqueous Zn-Al Coating on Carbon Steel[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2011: 35-37.
- [43] 毛冰玉. 金属件表面锌铝防腐涂层制备及性能研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2021: 24-30.  
MAO Bing-yu. Preparation and Properties of Zn-Al Anticorrosive Coatings on Metal Parts[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2021: 24-30.
- [44] LIU J G, GONG G P, YAN C W. Enhancement of the Erosion-corrosion Resistance of Dacromet with Hybrid SiO<sub>2</sub> Sol-Gel[J]. Surface & Coatings Technology, 2005, 200(16): 967-4975.
- [45] WANG D H, TANG X, QIU Y Y, et al. A Study of the Film Formation Kinetics on Zinc in Different Acidic Corrosion Inhibitor Solutions by Quartz Crystal Microbalance[J]. Corrosion Science, 2005, 47(9): 2157-2172.
- [46] 崔廷昌. 无铬达克罗技术的研究及应用进展[J]. 材料保护, 2018, 51(3): 98-102.  
CUI Ting-chang. Application Development of Non-chromium Dacromet Technology[J]. Materials Protection, 2018, 51(3): 98-102.
- [47] PALANIVEL V, ZHU D, VAN OOIJ W J. Nanoparticle-filled Silane Films as Chromate Replacements for Aluminum Alloys[J]. Progress in Organic Coatings, 2003, 47(3): 384-392.
- [48] 郑秋红, 李小红, 宋新民, 等. 二氧化硅纳米微粒对达克罗涂层性能的影响[J]. 材料保护, 2006, 39(11): 14-17.  
ZHENG Qiu-hong, LI Xiao-hong, SONG Xin-min, et al. Effect of Silicon Dioxide Nanoparticles on the Properties of Dacromet Coatings[J]. Material Protection, 2006, 39(11): 14-17.
- [49] 郑秋红, 李小红, 郭新勇, 等. SiO<sub>2</sub> 纳米微粒/达克罗涂层的电镜观察[J]. 电子显微学报, 2006, (25): 73-74.  
ZHENG Qiu-hong, LI Xiao-hong, GUO Xin-yong, et al. Electron Microscopic Observation of SiO<sub>2</sub> Nanoparticles/Dacromet Coating[J]. Electron Microscope, 2006, (25): 73-74.
- [50] 乔静飞, 张明明, 张小麟, 等. 氧化钇纳米颗粒对无铬达克罗涂层耐蚀性能的影响[J]. 金属热处理, 2016, 41(7): 178-181.  
QIAO Jing-fei, ZHANG Ming-ming, ZHANG Xiao-lin, et al. Effect of Yttrium Oxide Nanoparticles on Corrosion Resistance of Chromium-free Dacromet Coatings[J]. Heat Treatment of Metals, 2016, 41(7): 178-181.
- [51] MONTEMOR M F, TRABELSI W, LAMAKA S V, et al. The Synergistic Combination of Bis-silane and CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> Nanoparticles on the Electrochemical Behaviour of Galvanised Steel in NaCl Solutions[J]. Electrochimica Acta, 2008, 53 (20): 5913-5922.
- [52] 黄仕钰, 朱炎彬, 张双红, 等. 石墨烯或氧化石墨烯改性有机涂层耐蚀性能的研究现状[J]. 电镀与涂饰, 2019, 38(8): 393-401.
- [53] HUANG Shi-yu, ZHU Yan-bin, ZHANG Shuang-hong, et al. Research Status of Corrosion Resistance of Organic Coatings Modified by Graphene or Graphene Oxide[J]. Plating and Finishing, 2019, 38 (8): 393-401.
- 陶祯臻. 石墨烯纳米复合水性涂层的防腐性能研究[D]. 马鞍山: 安徽工业大学, 2015: 45-47.  
TAO Zhen-zhen. Study on Anticorrosion Performance of Graphene Nanocomposite Waterborne Coating[D]. Ma On Shan: Anhui University of Technology, 2015: 45-47.