

SNAP 溶胶组成对镁合金涂层耐蚀性的影响

郭兴华 安茂忠* 杨培霞 李海先
(哈尔滨工业大学化工学院, 哈尔滨 150001)

摘要: 本文利用纳米自组装颗粒工艺(SNAP)在 AZ31B 镁合金表面制备了防腐涂层。通过透射电镜(TEM)和扫描电镜(SEM)观察及电化学阻抗谱(EIS)、电导率测试等,对 SNAP 溶胶的纳米粒子形态和电导率,以及 SNAP 涂层的表面形貌和耐蚀性进行了测试,研究了不同含量的有机硅烷前驱体 3-缩水甘油醚丙基三甲氧基硅烷(GPTMS)和正硅酸乙酯基硅烷(TEOS)、溶剂水、助溶剂无水乙醇、交联剂三乙烯四胺(TETA)等对镁合金 SNAP 涂层耐蚀性的影响。研究表明,随着溶胶中 TEOS 和 TETA 含量的增大,镁合金涂层耐蚀性呈先增大后减小的趋势;随着溶胶中水含量的增大,镁合金涂层耐蚀性提高;溶胶中无水乙醇的含量较低时,对镁合金涂层耐蚀性的影响较小。

关键词: 纳米自组装颗粒工艺; 镁合金; 溶胶凝胶; 耐蚀性

中图分类号: TG174.2*3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2009)07-1254-08

Effect of Sol Compositions on Corrosion Protection of SNAP Film Coated on Magnesium Alloy

GUO Xing-Hua AN Mao-Zhong* YANG Pei-Xia LI Hai-Xian
(School of Chemical Engineering and Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

Abstract: In this paper, anticorrosion film was prepared on the surface of AZ31B magnesium alloy by SNAP (self-assembled nanophase particle) technology. Nanoparticle morphology, sol conductivity, surface morphology and corrosion protection of SNAP film were studied by transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and conductivity, respectively. And we obtained content effect of precursors of 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane (GPTMS) and tetraethoxysilane (TEOS), solvent of water, cosolvent of ethanol and crosslink agent of triethylene tetramine (TETA) on the corrosion protection of the SNAP film. The results indicated that, the corrosion protection of the SNAP film were improved when the content of TEOS, TETA and water increase, however it decreased when the contents of TEOS and TETA increased further; The effect on the corrosion protection of the SNAP film could be neglected when the ethanol content was small.

Key words: SNAP; magnesium alloy; sol-gel; corrosion protection

0 引 言

镁及其合金作为最轻的结构金属材料,具有优良的物理性质和机械性质:密度低、弹性模量低、比

强度高、切削性能好以及良好的屏蔽电磁干扰能力,因此可广泛应用于汽车工业^[1]、航天工业^[2,3]、电子产品^[4,5]等。虽然镁及其合金具有很多优点,但是镁合金是高活性金属,耐蚀性较差,所以在使用前

收稿日期:2009-01-12。收修改稿日期:2009-04-10。

国家自然科学基金资助项目(No.50774025)。

*通讯联系人。E-mail: mzan@hit.edu.cn

第一作者:郭兴华,男,28岁,博士研究生;研究方向:金属腐蚀与防护。

必须做适当的表面处理。目前,适用于镁合金的表面处理方法较多,主要有化学转化膜^[6,7]、电镀^[8]和化学镀^[9]等。

溶胶-凝胶法^[10-13]可在温度较低的情况下在金属基体表面形成一层具有防腐功能的薄膜,近年来受到各国研究者的广泛关注。当前,关于溶胶-凝胶法用于镁合金的报道还很少,在已有的报道中,大多采用多组分配方^[14-16],这虽然在一定程度上能够提高镁合金的防腐性能,但多组分溶胶具有成本高,影响因素复杂,反应难以控制等缺点。因此,低成本、高性能的溶胶合成工艺将成为镁合金表面防腐处理的发展方向之一。

近年来,Khramov 等^[17-20]发明了自组装纳米颗粒(SNAP)工艺,并成功应用于铝合金表面的防腐,其防腐性能已经接近铬酸盐转化膜的效果。同传统的溶胶工艺相比,SNAP 工艺具有溶胶体系为水溶液,无毒环保,有机硅烷前驱体价格低,操作工艺简单,反应易于控制等优点。目前,尚未看到 SNAP 工艺应用于镁合金处理的相关报道。本文首次尝试将 SNAP 溶胶工艺应用于 AZ31B 镁合金的防腐处理。

1 试验方法

1.1 镁合金基体的前处理

试验采用 AZ31B 镁合金,试样规格为 80 mm×25 mm×2 mm,利用 150#、1 000# 和 2 000# 水磨砂纸逐级打磨,用水清洗后置于丙酮中超声波振荡 5 min 之后,用蒸馏水冲洗干净,吹干备用。

1.2 SNAP 溶胶的合成

硅烷有机前驱体采用 3-缩水甘油醚丙基三甲氧基硅烷(GPTMS)和正硅酸乙酯基硅烷(TMOS),交联剂采用三乙烯四胺(TETA)。将硅烷有机前驱体 GPTMS 和 TEOS 以一定的比例混合,快速搅拌一段时间后,加入适量的无水乙醇,再经搅拌后使之充分混溶。之后,在混合液中滴加浓度为 0.05 mol·L⁻¹ 的乙酸溶液,持续搅拌至溶液澄清,陈化 3 d 后备用。

1.3 SNAP 涂层的制备

取少许 SNAP 溶胶于烧杯中,加入少量交联剂 TETA 使之发生交联反应,将预先处理好的镁合金试样浸入到 SNAP 溶胶中,停留 2~3 min 后,利用自制的提拉机以 1 mm·s⁻¹ 的速度将镁合金样品从 SNAP 溶胶中缓慢拉出,并在空气中停留 3~5 min,反复几次。最后将制备好的样品置于恒温干燥箱中,在 100 ℃下干燥 20 min 左右。

1.4 溶胶稳定性评价

通过电导率变化来判断溶胶的水解程度;采用透射电子显微镜(TEM, Hitachi S-800, 加速电压 100 kV)来观测溶胶粒子的团聚程度;利用扫描电镜(SEM, Hitachi S-4700)来观测 SNAP 涂层形貌的变化,进而判断溶胶稳定性。

1.5 涂层耐蚀性评价

通过比较不同涂层的电化学阻抗谱(EIS)Bode图($Z_{\text{max}} \sim f$ 图)低频区阻抗值的大小,可直观的反映涂层耐蚀性的好坏。EIS 测试采用三电极体系:以研究待测试样为工作电极,铂片为辅助电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,测试电解液为 0.005 mol·L⁻¹ 的 NaCl 水溶液^[21-23]。EIS 测试系统为美国 EG&G 公司生产的 M273 电化学综合测试系统,测试前在开路电压下浸泡 10 min,以保证测试过程稳定。测试条件:交流信号幅值为 5mV,频率响应范围为 10⁵~10⁻¹ Hz,采用开路电势测量。

1.6 涂层厚度测量

用 HCC-25A 数字式电涡流测厚仪测量 SNAP 涂层的厚度,测量点在膜层表面均匀选择,取 5 个点的平均值作为膜层的厚度。

1.7 涂层结合力的评价

用锋利的刀片在 SNAP 涂层表面划出若干组平行的划痕,使镁基体能够显露出来。通过光学显微镜观察划痕两侧是否有膜层脱落,进而定性的对 SNAP 涂层与镁基体的结合情况做出判断。

2 结果与讨论

2.1 有机前驱体相对比例的影响

通过大量的摸索性试验,发现有机硅烷 GPTMS 和 TEOS 的相对含量对溶胶性能影响较大。当有机前驱体中 TEOS 的物质的量分数为 20%~35%时,能够得到透明稳定的溶胶溶液。图 1 所示为 TEOS 含量不同的溶胶所形成的 SNAP 涂层的 SEM 像;图 2 为相应涂层的 Bode 图;表 1 为相应涂层的厚度。SNAP 溶胶中其他成分的组成为 $n_{\text{硅烷}}:n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}:n_{\text{H}_2\text{O}}:n_{\text{TETA}}=4:0.5:10:0.2$ 。

由图 1 可以看出,TEOS 含量为 20%时,SNAP 涂层表面平整度较差,局部有白色颗粒出现;当 TEOS 含量为 25%时,涂层表面平整细致;当 TEOS 含量为 33%时,涂层表面出现了微小的裂纹。由图 2(a)和表 1 可知,随着 TEOS 含量的提高,涂层低频阻抗和厚度都先增大后减小。由于阻抗值越高,涂层

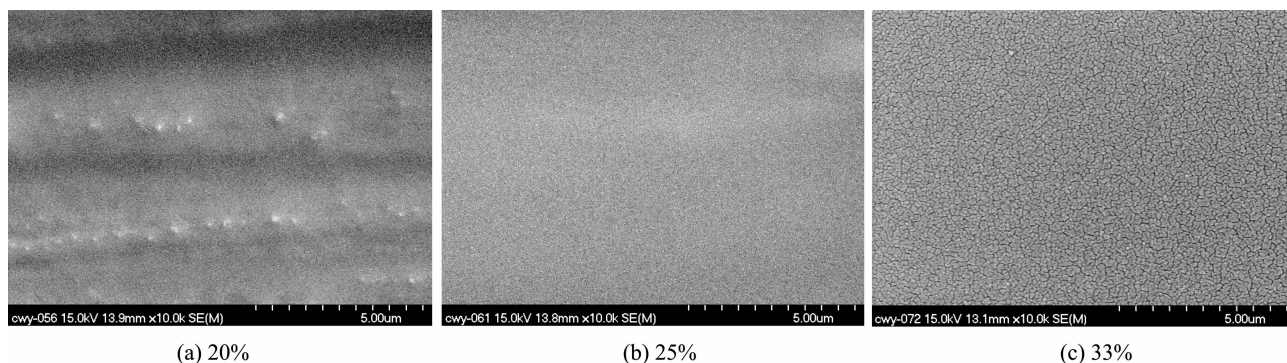


图 1 不同 TEOS 含量的溶胶在镁合金表面形成的 SNAP 涂层的 SEM 像

Fig.1 SEM images of SNAP films coated on magnesium alloy formed by different molar percentage of TEOS in SNAP sol

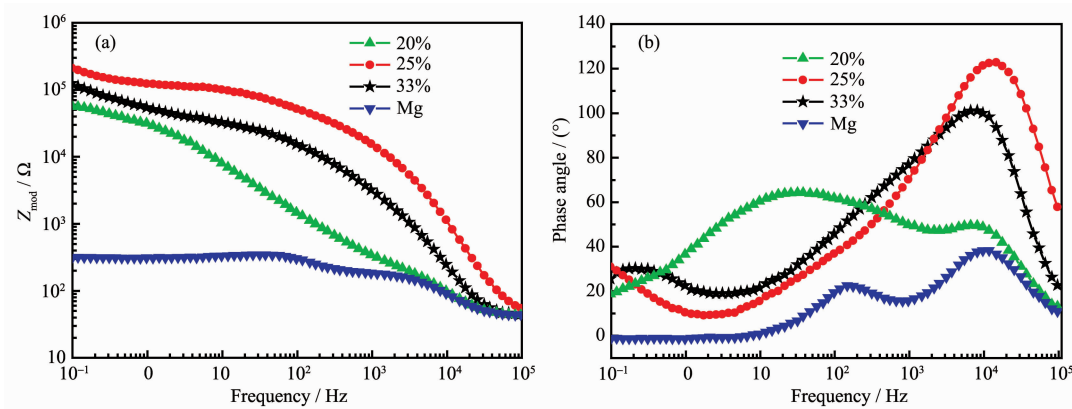


图 2 不同 TEOS 含量的溶胶在镁合金表面形成的 SNAP 涂层的 Bode 图

Fig.2 Bode diagrams for the SNAP films coated on magnesium alloy formed by different molar percentage of TEOS in SNAP sol

表 1 不同 TEOS 含量的溶胶在镁合金表面所形成的 SNAP 涂层的厚度

Table 1 Thickness of the SNAP films coated on magnesium alloy formed by different molar percentage TEOS in SNAP sol

Molar percentage of TEOS in SNAP sol / %	20	25	33
Thickness of the SNAP films / μm	3.2	4.3	3.8

厚度越大,涂层耐蚀性越好。随着溶胶中 TEOS 含量的增大,SNAP 涂层耐蚀性先增大后减小。

以上分析发现,当 TEOS 含量较小时,由于 Si-OH 基含量相对较少,不能形成大规模的 Si-O-Si 网状结构,导致 SNAP 涂层不均匀,局部出现较大的颗粒;随着 TEOS 含量的增大,溶胶中 Si-OH 基含量增多使无机组分的含量增大,成膜后涂层中 Si-O-Si 三维网状结构增多,以上 2 个过程都能促进涂层均匀性和致密性的提高,有利于涂层的耐蚀性的提高;如果 TEOS 含量过大(超过 30%)时,一方面过量的 Si-OH 基会使 SNAP 涂层交联不彻底,涂层结构中会出现更多缺陷,涂层致密性下降。另一方面会使溶胶中无机组分含量“过剩”,使 SNAP 涂层韧性

降低,表面易出现微小裂纹(如图 1c 所示)。通过以上分析得出,当 TEOS 含量为 25% 时,镁合金表面 SNAP 涂层的耐蚀性最好。

2.2 水含量的影响

由于 SNAP 溶胶水含量较高,为了淡化催化剂乙酸对溶胶因素,统一将乙酸配成 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的稀溶液。在本文中主要考察水含量对 SNAP 溶胶的影响^[7]。图 3 为不同水含量的溶胶在镁合金表面形成的 SNAP 涂层的 SEM 像;图 4 为相应 SNAP 涂层的 Bode 图;图 5 为相应溶胶的电导率随时间变化的曲线;表 2 为相应涂层的厚度。溶胶中其他成分的组成为 $n_{\text{CPTMS}}:n_{\text{TEOS}}:n_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}}:n_{\text{TETA}}=3:1:0.5:0.2$,水量占硅烷和水物质的量总数的百分比分别为 66.7%、83.3%、90%和 93.8%。

由图 3 可以看出,当 SNAP 溶胶中的水含量从 66.7% 增加到 83.3% 时,SNAP 涂层表面裂纹宽度减小;当水含量继续增加到 90% 时,裂纹数量明显减少,宽度进一步减小,表面出现白色颗粒;当水含量达到 93.8% 时,得到均匀无裂纹的 SNAP 涂层。由图 4(a)和表 2 可知,当水含量达到 93.8% 时,涂层的低

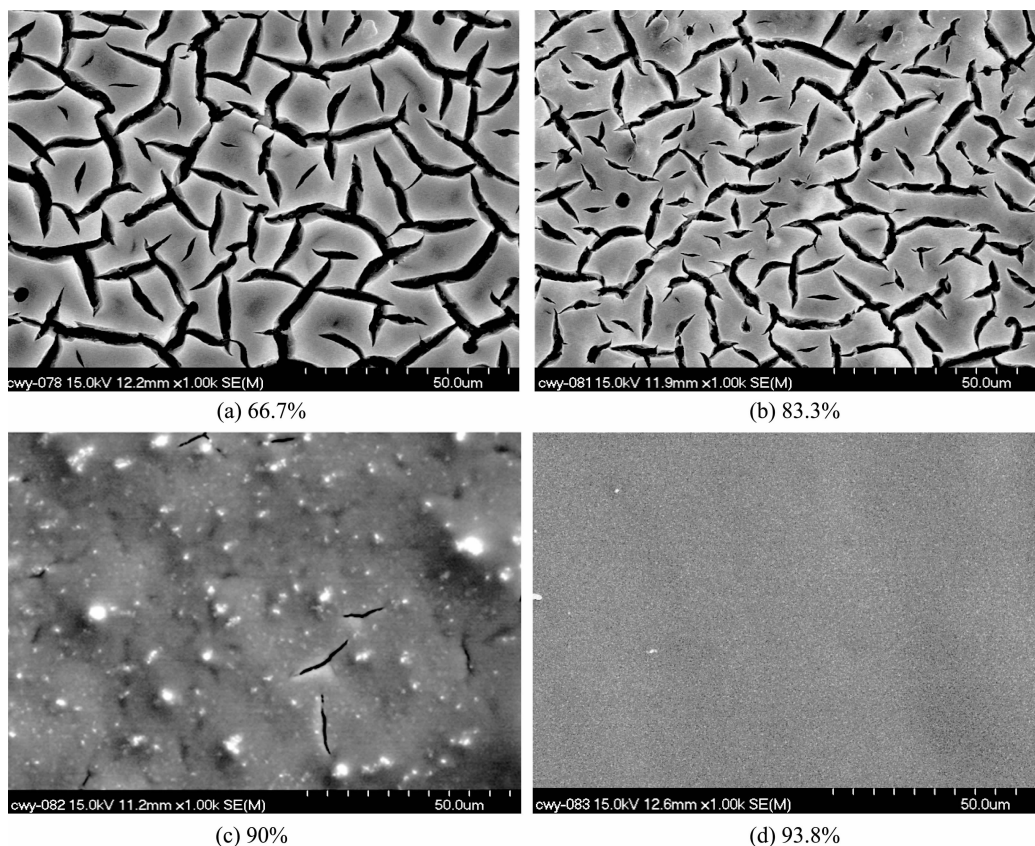


图 3 不同水含量的溶胶在所镁合金表面形成的 SNAP 涂层的 SEM 像

Fig.3 SEM images of SNAP films coated on magnesium alloy formed by different molar percentage of water in SNAP sol

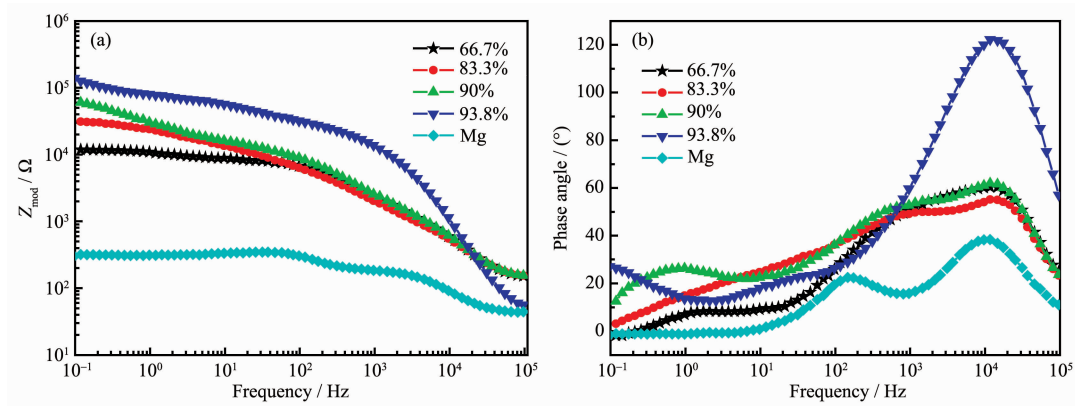


图 4 不同水量的溶胶在镁合金表面形成的 SNAP 涂层的 Bode 谱图

Fig.4 Bode diagrams for the SNAP films coated on magnesium alloy formed by different molar ratio water in SNAP sol

频阻抗值最高,膜层厚度最大,耐蚀性最好。由图 5 可以看出,随着溶胶中水含量的增大,溶胶电导率提高,表明硅烷水解程度增大。

以上分析发现,SNAP 溶胶中水的物质的量分数 R 对溶胶的最终水解产物结构和膜层的生长机理都有很大的影响^[18]:在低水浓度的溶胶($R < 80\%$)中,硅烷的水解程度较差,水解产物以多孔的链式结合为主,形成涂层表面裂纹数量较多、宽度较大,

裂纹彼此之间相互连通,导致涂层耐蚀性较差;在中等水浓度的溶胶($80\% < R < 90.9\%$)中,溶胶电导率提高,硅烷水解程度增大,水解产物以链式和网状混合的形式结合,涂层表面裂纹数量减少直至消失,裂纹宽度也随之减小,涂层耐蚀性得到提高。另外,涂层表面的不均匀白色颗粒是硅烷水解不充分造成的;在高水浓度的溶胶($90.9\% < R < 95.2\%$)中,溶胶电导率持续增大,硅烷水解程度比较完全,水解

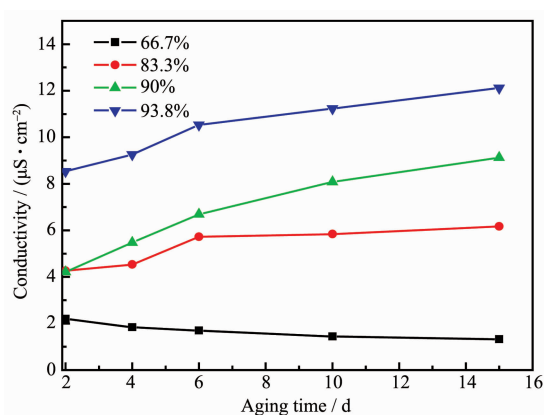


图 5 不同水量的 SNAP 溶胶的电导率随时间变化的曲线

Fig.5 Conductivity curves of the SNAP sol containing different water molar ratio versus aging time

表 2 不同水量的溶胶在镁合金表面所形成的 SNAP 涂层的厚度

Table 2 Thickness of the SNAP films coated on magnesium alloy formed by different molar ratio of water in SNAP sol

Molar ratio of water in SNAP sol / %	66.7	83.3	90.0	93.8
Thickness of the SNAP films / μm	3.2	3.6	4.0	4.1

产物形成致密的网状结构,形成的涂层表面均匀、平整度好,涂层耐蚀性明显提高。通过试验发现,水浓度进一步升高($R > 95.2\%$),涂层耐蚀性下降。所以,当($90.9\% < R < 95.2\%$)时,镁合金 SNAP 涂层的耐蚀性最好。

2.3 乙醇含量的影响

由于硅烷 GPTMS 和水的互溶性差,在水溶液中容易形成油滴状乳液,影响 SNAP 溶胶的水解。因此,在 SNAP 溶胶中加入助溶剂无水乙醇可以有效地改善 GPTMS 与水的混溶问题。

图 6 为不同含量无水乙醇的 SNAP 溶胶中纳米颗粒的 TEM 像;图 7 为不同无水乙醇含量的溶胶在镁合金表面形成的 SNAP 涂层的 Bode 谱图;表 3 为相应涂层的厚度。SNAP 溶胶中其他成分的组成为 $n_{\text{GPTMS}}:n_{\text{TEOS}}:n_{\text{H}_2\text{O}}:n_{\text{TETA}}=3:1:15:0.2$,无水乙醇占硅烷和无水乙醇总物质的量的百分比分别为 88.9%、75%、44.4%和 33.3%。

由图 6 可以看出,当无水乙醇含量大于 50%时,所形成的纳米溶胶颗粒团聚程度比较大,微粒直径一般在几百纳米到 $1\ \mu\text{m}$ 之间;当无水乙醇含量小于 50%时,未出现明显的团聚现象,所形成的

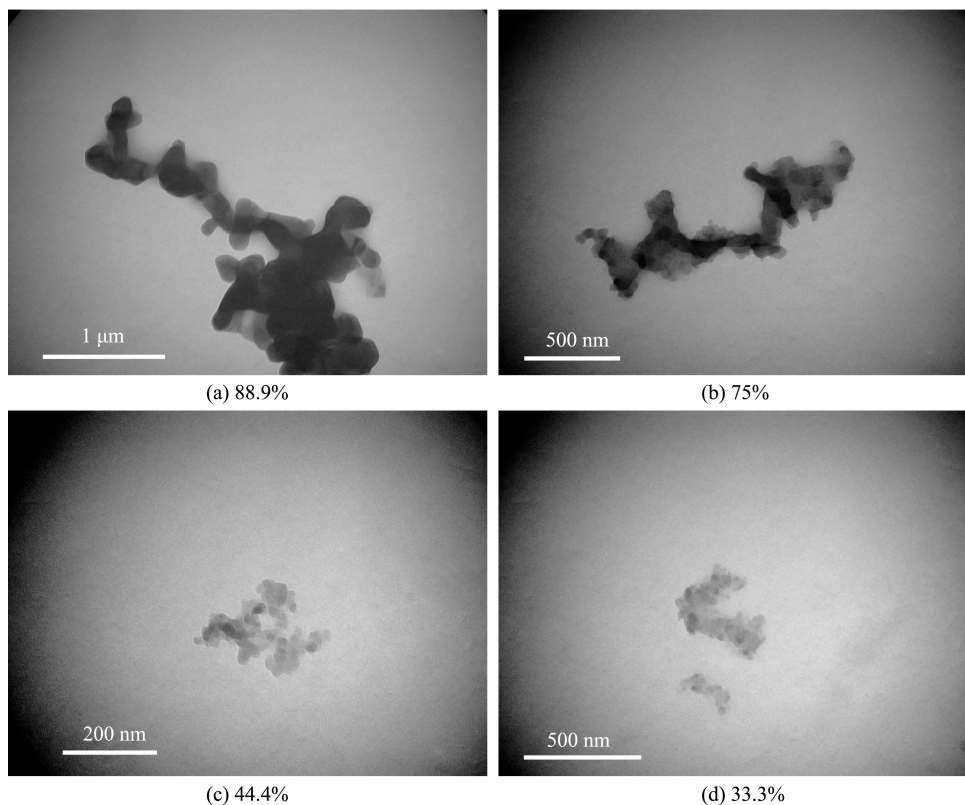


图 6 不同无水乙醇含量的 SNAP 溶胶中纳米颗粒的 TEM 像

Fig.6 TEM images of SNAP films coated on magnesium alloy formed by different molar percentage of ethanol in SNAP sol

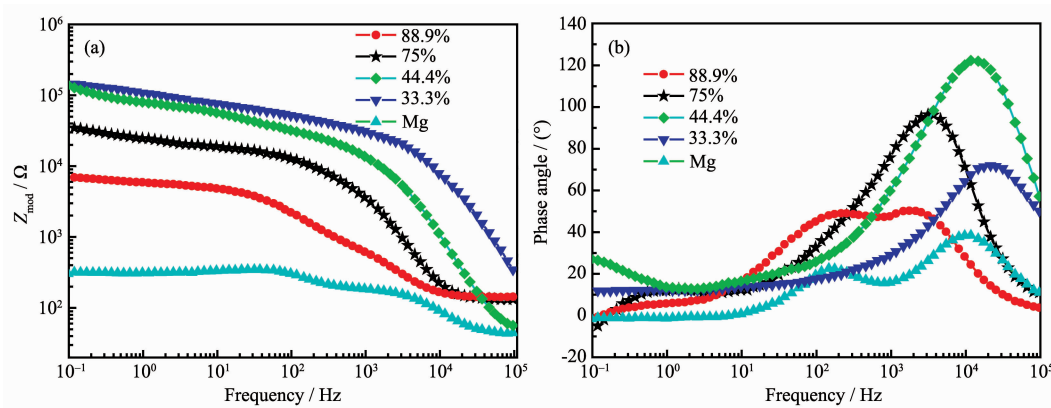


图 7 不同无水乙醇含量的溶胶在镁合金表面形成的 SNAP 涂层的 Bode 谱图

Fig.7 Bode diagrams for the SNAP films coated on magnesium alloy formed by different molar percentage of ethanol in SNAP sol

表 3 不同无水乙醇含量的溶胶在镁合金表面形成的 SNAP 涂层的厚度

Table 3 Thickness of the SNAP films coated on magnesium alloy formed by different molar ratio of ethanol in SNAP sol

Molar percentage of ethanol in SNAP sol / %	33.3	44.4	75.0	88.9
Thickness of the SNAP films / μm	4.2	4.0	2.1	1.2

颗粒直径一般为几十纳米。从图 7 和表 3 可以看出,随着无水乙醇含量的减小(<50%),涂层低频阻抗提高,厚度增大,耐蚀性明显增大。

较高水浓度能够获得稳定的 SNAP 溶胶,这是由于水含量提高,可以加速水解反应速率,让水解反应充分进行;另外,大量水分子还可以减小纳米颗粒之间碰撞的几率,阻碍了纳米粒子之间的缩合反应^[9],因此,SNAP 溶胶中的纳米粒子可以稳定的存在长达数月之久。

同样,无水乙醇的含量对溶胶的稳定性影响也比较大:当无水乙醇含量小于 50%时,无水乙醇对纳米粒子间的水解和缩合反应影响不大,此时乙醇

主要起助溶剂的作用;当乙醇含量较高时,在促进 GPTMS 与水混溶的同时,含量过高的乙醇则充当了溶剂的作用,促进了纳米颗粒之间的缩合反应,导致了大量的溶胶粒子团聚,形成的 SNAP 涂层均匀性下降,涂层耐蚀性降低。

综上所述,只有将无水乙醇占硅烷和无水乙醇物质的量总数的百分比控制在 50%以下,才能保证 SNAP 溶胶具有长期的稳定性,镁合金 SNAP 涂层具有良好的耐蚀性。

2.4 TETA 含量的影响

在交联反应中,TETA 通过胺基与纳米硅粒子中的环氧官能作用^[7],从而将众多纳米硅粒子交联在一起,在镁合金表面形成致密的 SNAP 涂层。

图 8 为不同 TETA 含量的溶胶在镁合金表面形成的 SNAP 涂层的 Bode 谱图;表 4 为相应涂层的厚度。溶胶中其他成分的组成为 $n_{\text{GPTMS}}:n_{\text{TEOS}}:n_{\text{H}_2\text{O}}:n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}=3:1:15:0.5$,TETA 占硅烷与 TETA 总物质的量的百分比分别为 0%、4.76%、13.04%、25%。

从图 8(a)和表 4 可以看出,TETA 含量过高,不

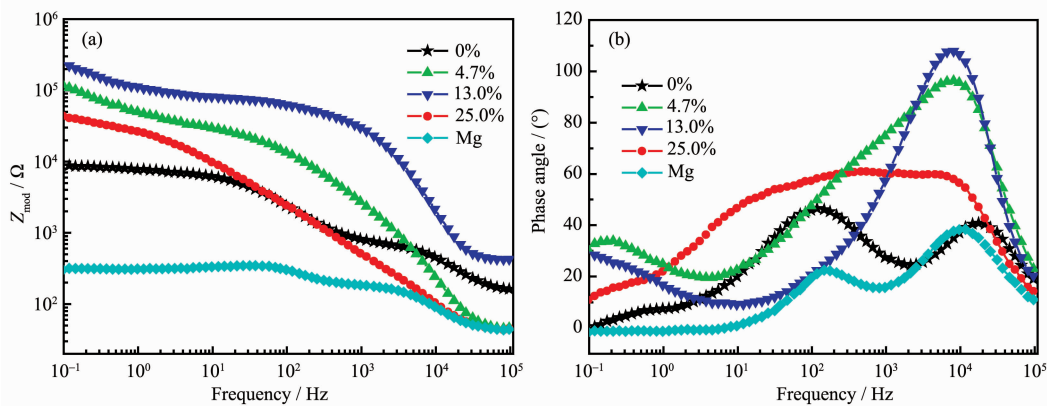


图 8 不同 TETA 含量的溶胶在镁合金表面形成的 SNAP 涂层的 Bode 谱图

Fig.8 Bode diagrams for the SNAP films coated on magnesium alloy formed by different molar percentage of TETA in SNAP sol

表 4 不同 TETA 含量的溶胶在镁合金表面所形成的 SNAP 涂层的厚度

Table 4 Thickness of the SNAP films coated on magnesium alloy formed by different molar ratio of TETA in SNAP sol

Molar percentage of TETA in SNAP sol / %	0	4.7	13.0	25.0
Thickness of the SNAP films / μm	1.1	3.2	4.4	2.5

利于 SNAP 涂层厚度和耐蚀性的提高。随着 TETA 含量的降低,过量的环氧官能团能与 TETA 充分反应,能明显提高涂层厚度和耐蚀性^[7];但是,如果 TETA 的含量过低,使 SNAP 溶胶交联程度过低,导致 SNAP 涂层致密性下降,不利于 SNAP 涂层耐蚀性的提高。通过进一步的试验,发现当 TETA 占硅烷与 TETA 总物质的量的 13%~17%时,SNAP 涂层的耐蚀性较好。

综上所述,镁合金 SNAP 涂层耐蚀性最佳的 SNAP 溶胶组成为:TEOS 在有机硅烷中的物质的量分数为 25%,水在硅烷和水总量中的物质的量分数大于 90.9%且小于 95.2%,无水乙醇在硅烷和无水乙醇总量中的物质的量分数小于 50%,TETA 在硅烷与 TETA 总量中的物质的量分数为 13%~17%。即: $n_{\text{GPTMS}}/n_{\text{TEOS}}=3, 10 < n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{硅烷}} < 20, n_{\text{乙醇}}/n_{\text{硅烷}} < 1, 0.15 < n_{\text{TETA}}/n_{\text{硅烷}} < 0.2$ 。

2.5 SNAP 涂层结合力测试

图 9 是优化后的镁合金 SNAP 涂层结合力划痕照片。从右面放大图中可以看出,在光学显微镜下平行的划痕呈现明亮的银白色,在划痕两侧膜的边缘处,并未发现明显的膜层脱落现象,表明 SNAP 涂层与镁基体的结合较好。

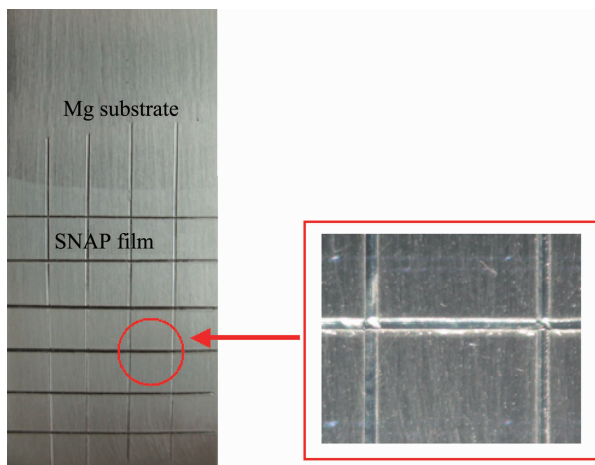


图 9 镁合金 SNAP 膜经结合力测试后的像

Fig.9 Optical image of SNAP film coated on AZ31B magnesium alloy after adhesion test

3 结 论

通过考察有机硅烷前驱体的相对含量以及 0.05 mol·L⁻¹ 乙酸水溶液、无水乙醇、TETA 含量镁合金 SNAP 涂层耐蚀性的影响,得出如下结论:

(1) 当 SNAP 溶胶组成为: $n_{\text{GPTMS}}/n_{\text{TEOS}}=3, 10 < n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{硅烷}} < 20, n_{\text{乙醇}}/n_{\text{硅烷}} < 1, 0.15 < n_{\text{TETA}}/n_{\text{硅烷}} < 0.2$ 时,镁合金 SNAP 涂层的耐蚀性最好。

(2) 随着溶胶中 TEOS 和交联剂 TETA 含量的增大,镁合金 SNAP 涂层耐蚀性呈先增大后减小的趋势;随着溶胶中水含量的增大,镁合金 SNAP 涂层耐蚀性提高;溶胶中无水乙醇的含量较低时,镁合金 SNAP 涂层耐蚀性的影响较小。

(3) SNAP 涂层与镁合金基体的结合较好。

参考文献:

- [1] Alves H, Koster U, Aghion E, et al. *Mater. Technol.*, **2001**, **16**(2):110~126
- [2] Dhahri M, Masse J E, Mathieu J F, et al. *Adv. Eng. Mater.*, **2001**,**3**(7):504~507
- [3] Furuya H, Kogiso N, Matunaga S, et al. *Mater. Sci. Forum*, **2000**,**350**:341~348
- [4] CHEN Zhen-Hua (陈振华). *Magnesium Alloy* (镁合金). Beijing: Chemical Industry Press, **2004**.364~371
- [5] Kimura K, Nishii K, Kawarada M. *Mater. Trans.*, **2002**,**43** (10):2516~2522
- [6] Gray J, Luan B. *J. Alloys Compd.*, **2002**,**336**(1~2):88~113
- [7] Ono S, Osaka T, Asami K, et al. *Corros. Rev.*, **1998**,**16**(1~2): 175~190
- [8] LI Jian-Zhong (李建中), SHAO Zhong-Cai (邵忠财), HAO Jian-Jun (郝建军). *J. NEU(Nat. Sci.)(Dongbei Daxue Xuebao (Ziran Kexueban))*, **2005**,**26**(3):282~284
- [9] Anik M, Körpe E. *Surf. Coat. Technol.*, **2007**,**201**(8):4702~4710
- [10] Zheludkevich M L, Salvado I M, Ferreira M S G. *J. Mater. Chem.*, **2005**,**15**(48):5099~5111
- [11] Guglielmi M. *J. Sol-gel Sci. Technol.*, **1997**,**8** (1~3):442~449
- [12] Durán A, Castro Y, Aparicio M, et al. *Int. Mater. Rev.*, **2007**,**52**(3):175~192
- [13] Saji V S, Thomas J. *Curr. Sci.*, **2007**,**92**(1):51~55
- [14] Phani A R, Gammel F J, Hack T, et al. *Mater. Corros.*, **2006**,**56**(2):77~82
- [15] Phani A R, Gammel F J, Hack T. *Surf. Coat. Technol.*, **2006**,**201**(6):3299~3306

- [16] Lamaka S V, Montemor M F, Galio A F, et al. *Electrochim. Acta*, **2008**,**53**(14):4773~4783
- [17] Vreugdenhil J, Balbyshev V N, Donley M S. *J. Coat. Technol.*, **2001**,**73**(915):35~43
- [18] Khramov A N, Balbyshev V N, Voevodin N N, et al. *Prog. Org. Coat.*, **2003**,**47**(3~4):207~213
- [19] Donley M S, Mantz R A, Khramov A N, et al. *Prog. Org. Coat.*, **2003**,**47**(3~4):401~415
- [20] Donley M S, Balbyshev V N, Voevodin N N. *Prog. Org. Coat.*, **2005**,**52**(1):34~38
- [21] Zheludkevich M L, Serra R, Montemor M F, et al. *Electrochim. Acta*, **2005**,**51**(2):208~217
- [22] Trabelsi W, Dhouibi L, Triki E, et al. *Surf. Coat. Technol.*, **2005**,**192**(2~3):284~290
- [23] Ferreira M G S, Duarte R G, Montemor M F, et al. *Electrochim. Acta*, **2004**,**49**(17~18):2927~2935