

## SSA 掺杂的苯胺/吡咯导电共聚物的制备及结构表征和防腐蚀性能

吕龙飞, 林生岭, 陈传祥, 文丹, 李潇霜

(江苏科技大学, 镇江 212003)

**[摘要]** 在磺基水杨酸(SSA)的酸体系中,以过硫酸铵为氧化剂,采用化学氧化聚合法,调整聚合单体配比,制备了 SSA 掺杂的苯胺/吡咯导电共聚物(PANI/PY-SSA),通过 FT-IR, SEM 和 XRD 等测试手段对其分子结构、微观结构和有序化程度进行了表征。同时,将该导电共聚物加入到环氧树脂涂料中,通过 Tafel 极化曲线和 EIS 阻抗谱研究了 PANI/PY-SSA 对低碳钢材料的防腐蚀性能。结果表明, PY 共聚改性明显提高了聚苯胺对金属的保护能力,且当聚合单体配比  $n(\text{AN}) : n(\text{PY}) = 3 : 7$  时,制备的 PANI/PY-SSA 防腐蚀性能最好,涂层的  $E_{\text{corr}}$  为  $-0.335 \text{ V}$ ,  $J_{\text{corr}}$  为  $7.972 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ ,  $R_c$  为  $2.103 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ,  $C_c$  为  $1.646 \times 10^{-8} \text{ F/cm}^2$ 。

**[关键词]** 磺基水杨酸; 单体比例; 掺杂; 导电共聚物; 防腐蚀

**[中图分类号]** TQ630.4

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2013)04-0110-05

## Preparation, Structure Characterization and Anti-corrosion Properties of Conductive Copolymer Doped with SSA

LYU Long-fei, LIN Sheng-ling, CHEN Chuan-xiang, WEN Dan, LI Xiao-shuang

(Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212003, China)

**[Abstract]** This experiment adjusted different polymerization monomer ratio to prepare polyaniline/pyrrole conductive copolymer doped with SSA by chemical oxidative polymerization in the condition of sulfosalicylic acid (SSA) system and ammonium persulfate (APS) as oxidizing agents. The molecular structure, microstructure and ordering degree were analyzed by FT-IR, SEM and XRD test means. The anti-corrosion properties of PANI/PY-SSA for low carbon steel material were studied by using the Tafel polarization curve method and EIS impedance spectrum after filling the conductive copolymer into EP resin at the same time. The results show that the abilities of metal protection of PANI have been improved apparently by PY copolymerizing, and the anti-corrosion property of PANI/PY-SSA is the best when  $n(\text{AN}) : n(\text{PY}) = 3 : 7$ ,  $E_{\text{corr}}$  is  $-0.335 \text{ V}$ ,  $J_{\text{corr}}$  is  $7.972 \text{ A/cm}^2$ ,  $R_c$  is  $2.103 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ,  $C_c$  is  $1.646 \times 10^{-8} \text{ F/cm}^2$ .

**[Key words]** sulfosalicylic acid; monomer ratio; doped; conductive copolymer; anti-corrosion

在导电聚合物家族中,聚苯胺(PANI)具有价格低廉、性质稳定、抗腐蚀机制独特的优点<sup>[1]</sup>,因而被广泛应用于防腐蚀领域<sup>[2-4]</sup>;聚吡咯(PPY)具有易合成、导电性能优良、单体毒性低等优点,在防腐蚀领域的应用同样深受关注<sup>[5-7]</sup>。为了制备出防腐蚀性能更加优越的导电聚合物,人们通过共聚对聚合物进行改性。共聚可以综合几种链结的优点,进而制备出电化学性能更好的新型导电聚合物。徐慧等<sup>[8]</sup>采用循环伏安法在

不锈钢表面电聚合聚苯胺/聚吡咯复合薄膜,发现复合薄膜比纯聚苯胺薄膜具有更好的耐腐蚀性能。目前,国内外对于单一导电均聚物的合成、结构、性能的研究较多<sup>[9-11]</sup>,而对共聚型导电聚合物的研究不多见。文中制备了 SSA(磺基水杨酸)掺杂的苯胺/吡咯导电共聚物(PANI/PY-SSA),并以其为功能成分,以环氧树脂(EP)为成膜物质,通过机械共混制备了涂料,研究了导电共聚物涂膜对低碳钢基材的防腐蚀性能。

**[收稿日期]** 2013-04-02; **[修回日期]** 2013-05-10

**[基金项目]** 国家自然科学基金资助项目(20704020);江苏省自然科学基金资助项目(BK2012699)

**[作者简介]** 吕龙飞(1988—),男,吉林榆树人,硕士生,主攻功能导电高分子材料的电化学性能。

**[通信作者]** 林生岭(1957—),男,安徽天长人,教授,主要研究方向为功能复合材料和光谱电化学。

## 1 实验

### 1.1 导电共聚物的制备

#### 1.1.1 PANI-SSA 的制备

将 2.78 g SSA(分析纯)加入 120 mL 去离子水中,电磁搅拌 0.5 h 使之充分溶解,再加入一定量经减压蒸馏处理的苯胺(化学纯),常温下电磁搅拌 1 h,形成均一乳液。将 2.49 g APS(过硫酸铵,分析纯)加入 50 mL 去离子水中配成溶液,缓慢滴加到上述乳液中,控制滴速,0.5 h 内滴完。控制反应温度在 20 ℃,继续反应 6 h,保持反应液的 pH 约为 4.0。反应结束后,将反应物倒出,抽滤,用大量丙酮(分析纯)和蒸馏水洗涤至中性,当滤液变为无色时,停止抽滤。在 60 ℃ 下恒温干燥 12 h,所得墨绿色产物即为 SSA 掺杂的导电聚苯胺(PANI-SSA)。

#### 1.1.2 PANI/PY-SSA 的制备

将 2.78 g SSA 加入 120 mL 去离子水中,电磁搅拌 0.5 h 使之充分溶解,再加入一定量经减压蒸馏处理的苯胺和吡咯(化学纯),在冰水浴条件下电磁搅拌 1 h,形成均一乳液。将 4.98 g APS 加入 50 mL 去离子水中配成溶液,缓慢滴加到上述乳液中,控制滴速,0.5 h 内滴完。控制反应温度在 0~5 ℃,继续反应 6 h,保持反应液的 pH 约为 4.0。反应结束后,用与 1.1.1 小节中相同的方法进行抽滤、干燥,所得黑色产物即为 SSA 掺杂的苯胺/吡咯导电共聚物(PANI/PY-SSA)。

### 1.2 导电共聚物/环氧树脂涂层的制备

将 0.5 g 正丁醇(分析纯)、0.38 g 二甲苯(分析纯)、0.34 g 乙二醇丁醚(化学纯)充分混合,制得混合溶剂,向其中加入一定量的导电共聚物,一边搅拌,一边超声波振荡,待导电共聚物在混合溶剂中分散均匀后,加入 1 g 环氧树脂(工业级),搅拌至环氧树脂充分溶解,得到组分 A。向与上述同样的混合溶剂中加入 1 g 聚酰胺树脂(工业级),搅拌至聚酰胺树脂充分溶解,得到组分 B。将组分 A 和组分 B 混合,加入 0.1 g 二甲基硅油(分析纯),充分搅拌 0.5 h,熟化 40 min 后,刷涂于准备好的低碳钢工作电极表面(工作区 20 mm×20 mm),置于烘箱中固化 24 h,备用。

### 1.3 表征与测试

1) 采用 KBr 压片法制样,用 DIGILAB-FTS2000 红外光谱仪(德国)测定导电共聚物在 400~4000  $\text{cm}^{-1}$  范围内的红外光谱。

2) 采用日本 JEOL JSM-6480 型扫描电子显微镜分析样品的粒径分布和表观形貌,确认物质微观结构。仪器参数及条件如下:加速电压 20 kV,信号为二次电

子像,工作距离 10 mm,束斑大小 36 nm。

3) 采用日本岛津 XRD-6000 型 X 射线衍射仪分析样品物相结构,确认化合物类型。仪器参数及条件如下:以  $\text{CuK}\alpha$  为射线源,步进速率 6 ( $^{\circ}$ )/min,步进宽度 0.02 $^{\circ}$ ,扫描范围 10 $^{\circ}$ ~70 $^{\circ}$ 。

4) 采用 CHI660d 电化学工作站测定 Tafel 曲线和 EIS 谱。以导电共聚物/环氧树脂漆膜试样为工作电极,以铂片电极为对电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,3.5%(质量分数)的 NaCl 溶液为电解质。测定 Tafel 曲线时,工作电极控制扫描速率 5 mV/s,以自腐蚀电位为基点,从 -600 mV 扫至 +300 mV。测定 EIS 谱时,频率范围为  $10^5 \sim 10^{-1}$  Hz,正弦波电压幅值为 10 mV,涂层的电化学腐蚀行为按图 1 所示的等效电路图进行分析,其中  $R_s$  为溶液电阻,  $C_c$  为涂层电容,  $R_c$  为涂层电阻,各电化学阻抗参数用 Ziew 软件进行拟合。

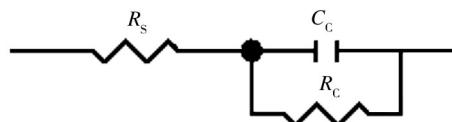


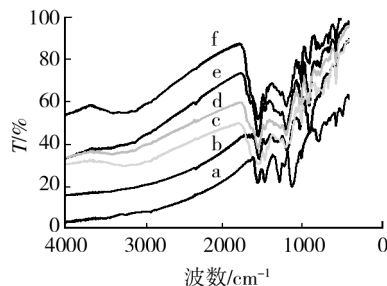
图 1 涂层的等效电路图

Fig. 1 Equivalent circuit of coatings

## 2 结果和讨论

### 2.1 FT-IR 分析

图 2 为 PANI-SSA(曲线 a)和不同聚合单体比例条件下合成的 PANI/PY-SSA(曲线 b—f)的红外光谱图。曲线 a 的 1576, 1489, 1304, 1146, 823  $\text{cm}^{-1}$  处出现了聚苯胺的特征吸收峰: 1576  $\text{cm}^{-1}$  和 1489  $\text{cm}^{-1}$  处分别为醌环和苯环的 C=C 伸缩振动的特征吸收峰, 1304  $\text{cm}^{-1}$  处为芳香胺 Ar—N 伸缩振动的特征吸收峰, 1146  $\text{cm}^{-1}$  处为醌亚胺结构的特殊振动吸收峰, 823  $\text{cm}^{-1}$  处的特征



a— $n(\text{AN}) : n(\text{PY}) = 10 : 0$     b— $n(\text{AN}) : n(\text{PY}) = 1 : 9$   
c— $n(\text{AN}) : n(\text{PY}) = 9 : 1$     d— $n(\text{AN}) : n(\text{PY}) = 5 : 5$   
e— $n(\text{AN}) : n(\text{PY}) = 3 : 7$     f— $n(\text{AN}) : n(\text{PY}) = 7 : 3$

图 2 不同聚合单体配比下合成的 PANI/PY-SSA 的红外光谱图

Fig. 2 FT-IR spectra of PANI/PY-SSA

with synthesis polymerization monomer ratio

吸收峰归属于对位取代苯的 C—H 面内弯曲振动。

曲线 b—f 在 1573, 1481, 1214, 1033, 929, 800  $\text{cm}^{-1}$  左右出现了明显的特征吸收峰; 1573  $\text{cm}^{-1}$  处为醌环和吡咯环的 C=C 伸缩振动的特征吸收峰; 1481  $\text{cm}^{-1}$  和 800  $\text{cm}^{-1}$  处分别为苯环的 C=C 伸缩振动和 C—H 面内弯曲振动特征吸收峰, 峰位较单一聚合物出现了一定程度的蓝移, 振动强度随着吡咯含量的增加而逐渐变弱; 1214  $\text{cm}^{-1}$  和 1033  $\text{cm}^{-1}$  处归属聚吡咯环的 N—H 和 C—H 的面内弯曲振动特征吸收峰; 929  $\text{cm}^{-1}$  处归属于掺杂态吡咯环的伸缩振动特征吸收峰<sup>[12]</sup>, 振动强度随着吡咯含量的增加而逐渐增加。分析表明, 合成的物质确为苯胺和吡咯的导电共聚物。

## 2.2 SEM 分析

图 3 为 PANI-SSA (a 图) 和不同聚合单体比例条件下合成的 PANI/PY-SSA (b—f 图) 在扫描电子显微镜下的形貌。由图 3a 可以看出, PANI-SSA 为不规则的颗粒状结构, 团聚现象较为严重, 颗粒堆积紧密程度一般, 粒子间缝隙较大。由图 3b—f 可以看出, PANI/PY-SSA 同样呈颗粒状, 聚合单体的比例对其微观形貌影响较为明显, 当苯胺比例相对较大时, 共聚物的颗粒微观形貌与 PANI-SSA 较为相似, 随着吡咯含量的增加, 共聚物颗粒的粒径明显减小, 并且团聚程度也明显

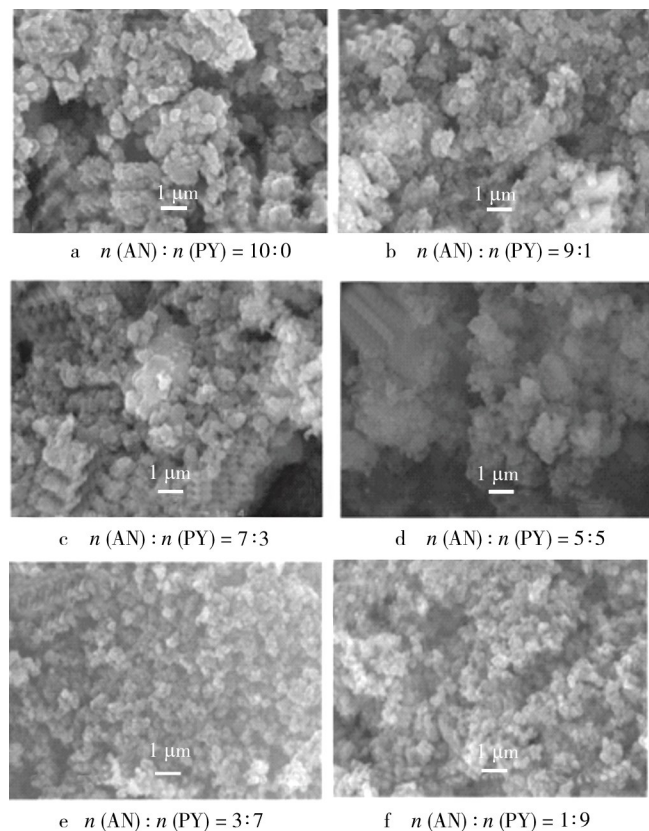


图 3 不同聚合单体配比下合成的 PANI/PY-SSA 的 SEM 形貌

Fig. 3 SEM images of PANI/PY-SSA with synthesis polymerization monomer ratio

减轻。当  $n(\text{AN}) : n(\text{PY}) = 3 : 7$  时, 共聚物的颗粒粒径最小, 约为 0.3  $\mu\text{m}$ , 且颗粒均匀、细致, 堆积更加紧密, 团聚现象基本消失。导电高分子材料的电化学性质与其颗粒大小、形态以及堆积的紧密程度密不可分<sup>[13]</sup>。综上所述,  $n(\text{AN}) : n(\text{PY}) = 3 : 7$  条件下合成的 PANI/PY-SSA 颗粒可能较 PANI-SSA 颗粒呈现出更好的电化学特性。

## 2.3 XRD 分析

图 4 为 PANI-SSA (曲线 a) 和不同聚合单体比例条件下合成的 PANI/PY-SSA (曲线 b, c) 的 X 射线衍射图。曲线 a 中, 在 16° 和 21° 左右出现较大的宽峰, 在 25.46° 出现锐峰, 表明经过 SSA 掺杂, PANI 出现了部分结晶。曲线 b 和 c 中, 在 22° 左右均出现了宽而弥散的衍射峰, 随着聚合单体吡咯比例的增大, 谱线峰型未见明显变化, 可见 PANI/PY-SSA 呈明显的无定型结构。这是由于 PANI/PY-SSA 经 PY 共聚改性后, 单体之间的共聚作用破坏了聚苯胺分子排列的有序性, 使其规整度变差。

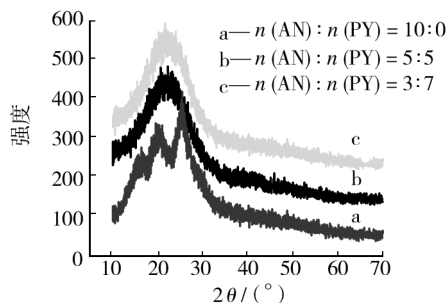


图 4 不同聚合单体配比下合成的 PANI/PY-SSA 的 XRD 图

Fig. 4 XRD patterns of PANI/PY-SSA

with synthesis polymerization monomer ratio

## 2.4 耐腐蚀性能分析

### 2.4.1 Tafel 极化曲线

通过 Tafel 曲线研究聚合单体比例对含 PANI/PY-SSA 的 EP 涂层耐蚀性能的影响, 如图 5 所示。同时,

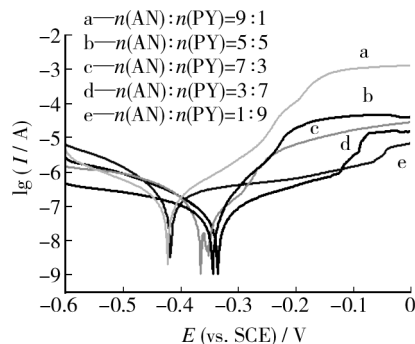


图 5 聚合单体配比不同的 PANI/PY-SSA+EP 涂层的 Tafel 曲线对比

Fig. 5 Comparison of the Tafel curves of PANI/PY+EP with synthesis polymerization monomer ratio coatings



对比了未加导电填料和加入 PANI/PY-SSA, PANI-SSA 的 EP 涂层的 Tafel 曲线,如图 6 所示。表 1 和表 2 为根据 Tafel 曲线得出的  $E_{\text{corr}}$  和  $J_{\text{corr}}$ 。

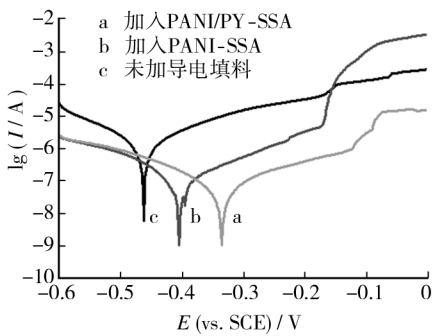


图 6 未加和加入不同导电填料的涂层的 Tafel 曲线对比  
Fig. 6 Comparison of the Tafel curves of blank coating and coatings contained synthesis conductive fillers

表 1 根据图 5 得出的  $E_{\text{corr}}$  和  $J_{\text{corr}}$

Tab.1  $E_{\text{corr}}$  and  $J_{\text{corr}}$  in accordance with Figure 5

$n(\text{AN}) : n(\text{PY})$	$E_{\text{corr}}/\text{V}$	$J_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
1 : 9	-0.418	$3.149 \times 10^{-7}$
3 : 7	-0.335	$7.972 \times 10^{-8}$
5 : 5	-0.344	$4.053 \times 10^{-8}$
7 : 3	-0.365	$5.477 \times 10^{-8}$
9 : 1	-0.423	$1.962 \times 10^{-7}$

表 2 根据图 6 得出的  $E_{\text{corr}}$  和  $J_{\text{corr}}$

Tab.2  $E_{\text{corr}}$  and  $J_{\text{corr}}$  in accordance with Figure 6

导电填料	$E_{\text{corr}}/\text{V}$	$J_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
PANI/PY-SSA	-0.335	$7.972 \times 10^{-8}$
PANI-SSA	-0.405	$1.267 \times 10^{-7}$
未添加	-0.462	$1.720 \times 10^{-6}$

当 AN 所占比例偏高或偏低时,添加 PANI/PY-SSA 的涂层的  $E_{\text{corr}}$  和  $J_{\text{corr}}$  与添加 PANI-SSA 的涂层较为接近。这说明当某种聚合单体比例过高时,合成的 PANI/PY-SSA 与单一聚合物的电化学性能较为相似,形成的钝化膜致密程度不高,达不到经共聚改性提高防腐性能的目的。当  $n(\text{AN}) : n(\text{PY})$  在 3 : 7 ~ 7 : 3 的范围内时,添加 PANI/PY-SSA 的涂层的  $E_{\text{corr}}$  较添加 PANI-SSA 的涂层有了较大提升。 $n(\text{AN}) : n(\text{PY}) = 3 : 7$  时,添加 PANI/PY-SSA 的涂层  $E_{\text{corr}}$  最高,较添加 PANI-SSA 的涂层提高了 70 mV,较未添加填料的涂层提高了 127 mV;其  $J_{\text{corr}}$  较添加 PANI-SSA 的涂层下降了  $4.698 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ ,较未添加填料的下降了  $1.640 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ 。说明 PANI-SSA 经 PY 共聚改性后,钝化金属的能力增强,使得低碳钢表面生成了一层高致密度的氧化膜,增强了其抑制阳极反应的能力,使  $E_{\text{corr}}$  向阳极方向移动,表现出了更好的抗腐蚀性能。测试结果与

SEM 分析结果相吻合。

2.4.2 EIS 谱 Bode 曲线

图 7 为未加导电填料和加入 PANI/PY-SSA, PANI-SSA 的 EP 涂层的 EIS 谱 bode 曲线,表 3 为拟合的电化学阻抗参数。与添加 PANI-SSA 和未添加导电填料的涂层相比,添加 PANI/PY-SSA 的涂层的  $R_c$  分别高出 1 个和 2 个数量级,  $C_c$  值最小。这是由于 PANI/PY-SSA 钝化金属的能力更强,使得低碳钢表面形成了高致密度的钝化膜,更好地隔离金属基材与腐蚀介质。该结果与 Tafel 极化曲线的讨论结果具有一致性。

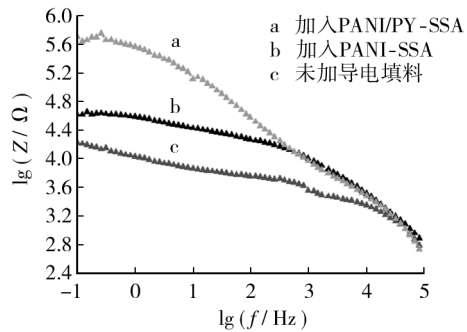


图 7 未加和加入不同导电填料的涂层的 Bode 图

Fig. 7 Bode plots of the blank coating and coatings contained synthesis conductive fillers

表 3 电化学阻抗参数

Tab.3 The electrochemical impedance spectrums parameters

填料	$R_c/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C_c/(\times 10^{-8} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2})$
PANI/PY-SSA	$2.103 \times 10^5$	1.646
PANI-SSA	$2.107 \times 10^4$	5.868
未添加	$4.497 \times 10^3$	6.761

3 结论

1) PY 共聚改性使得共聚物各特征吸收峰较单一聚合物出现了不同程度的蓝移,聚合单体配比对特征峰强度影响较大。

2) PANI/PY-SSA 呈明显的无定型结构,颗粒粒径较 PANI-SSA 更小,微观形貌均匀细致,堆积更加紧密,团聚现象基本消失。

3) 当  $n(\text{AN}) : n(\text{PY}) = 3 : 7$  时,制备的 PANI/PY-SSA 钝化金属的能力最强,可使低碳钢表面形成一层更加致密的氧化膜,提高涂层对金属的阳极保护和隔离腐蚀介质的能力,有效地阻止腐蚀介质对低碳钢材料的腐蚀。

[ 参 考 文 献 ]

[1] WESSLING B. Passivation of Metals by Coating with Polyani-

- line; Corrosion Potential Shift and Morphological Changes [J]. *Advanced Materials*, 1994, 6: 226—228.
- [2] SATHIYANARAYANAN S, KARPAKAM V, KAMARAJ K, et al. Sulphonate Doped Polyaniline Containing Coatings for Corrosion Protection of Iron [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2010, 204: 1426—1431.
- [3] KAMARAJ K, SATHIYANARAYANAN S, MUTHUKRISHNAN S, et al. Corrosion Protection of Iron by Benzoate Doped Polyaniline Containing Coatings [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2009, 64: 460—465.
- [4] JOS'E IGNACIO Iribarren Lacoa, FRANCISCO Cadena Vilotab, FRANCISCO Liesa Mestres, et al. Corrosion Protection of Carbon Steel with Thermoplastic Coatings and Alkyd Resins Containing Polyaniline as Conductive Polymer [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2005, 52: 151—160.
- [5] ELAINE Armelina, ROSA Pla, FRANCISCO Liesa, et al. Corrosion Protection with Polyaniline and Polypyrrole as Anticorrosive Additives for Epoxy Paint [J]. *Corrosion Science*, 2008, 346: 721—728.
- [6] 朱日龙, 李国希, 刘晓阳. 聚吡咯的电化学合成及其对不锈钢的保护作用[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2008, 2(1): 7—10.
- [7] 李倩倩, 黄健涵, 刘素琴, 等. 对甲苯磺酸掺杂聚吡咯的合成、表征及其对金属镁的防腐蚀性能研究[J]. *化学学报*, 2008, 66(5): 571—575.
- [8] 徐慧, 王新颖, 刘小育. 聚苯胺/聚吡咯复合薄膜的制备及其抗腐蚀性能研究[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2012, 3(2): 127—131.
- [9] YANG Ji-ping, WENG Bo. Inverse Emulsion Polymerization for High Molecular Weight and Electrically Conducting Polyanilines [J]. *Synthetic Metals*, 2009, 159: 2249—2252.
- [10] JING Sheng-yu, XING Shuang-xi. Synthesis and Characterization of Ag/Polypyrrole Nanocomposites Based on Silver Nanoparticles Colloid [J]. *Materials Letters*, 2007, 61: 4528—4530.
- [11] ZHANG Long, LIU Peng, WANG Ting-mei. Preparation of Superparamagnetic Polyaniline Hybrid Hollow Microspheres in Oil/Water Emulsion with Magnetic Nanoparticles as Cosurfactant [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 171: 711—716.
- [12] XU P, HAN X J, WANG C. Morphology and Physico-electrochemical Properties of Poly(Aniline-co-pyrro) [J]. *Synthetic Metals*, 2009, 159: 430—434.
- [13] 曹旭. 聚吡咯/纳米复合材料的制备、表征及其性能研究[D]. 镇江: 江苏科技大学, 2009.

(上接第 11 页)

经过一定转数的摩擦磨损以后, 涂层表面凹坑分布率变化较为平缓, 涂层磨损量趋于稳定值。当载荷为 19.6 N 时, 涂层经过 800 r 的摩擦磨损后, 表面凹坑分布率急剧变小, 涂层磨损量有增加的趋势, 这说明表面凹坑分布率的大小对涂层磨损产生了一定的影响, 凹坑分布率在一定范围内可以使涂层具有较好的耐磨性, 该范围的确定与载荷工况有很大的联系。

### 3 结论

1) 图像处理技术可以用来提取表征涂层表面形貌的特征参数——凹坑分布率, 以便研究其与摩擦磨损之间的关系, 从而为动态摩擦磨损的研究提供了思路和方法。

2) 仿生涂层表面凹坑分布率随摩擦次数的增加而逐渐减小, 磨损量则随摩擦次数的增加而呈非线性增大。在不同载荷工况下, 涂层表面的摩擦磨损特性略有不同, 当载荷增大时, 涂层更容易受到磨损, 磨损率增加。

3) 表面凹坑分布率的大小影响着涂层摩擦磨损性能, 存在一个使得涂层耐磨性能较好的凹坑分布率范围, 该范围的确定与载荷工况有关。

### [参 考 文 献]

- [1] 任露泉, 王再宙, 韩志武. 仿生非光滑表面滑动摩擦磨损试验研究[J]. *农业机械学报*, 2003, 34(2): 86—88, 92.
- [2] 韩志武, 任露泉, 刘祖斌. 激光织构仿生非光滑表面抗磨性能研究[J]. *摩擦学学报*, 2004, 24(4): 289—293.
- [3] 杨卓娟. 凹坑形仿生非光滑轧辊耐磨性研究[D]. 长春: 吉林大学, 2006.
- [4] 邓宝清. 内燃机活塞缸套系统非光滑效应的仿生研究[D]. 长春: 吉林大学, 2004.
- [5] 金敬福. 仿生结构在润滑条件下耐磨性能的研究[D]. 长春: 吉林大学, 2007.
- [6] 张志辉. 激光仿生耦合处理热作模具的热疲劳性能研究[D]. 长春: 吉林大学, 2007.
- [7] MILMAN Yu V, CHUGUNOVA S, GONCHARUCK V, et al. Low and High Temperature Hardness of WC-6wt% Co Alloys [J]. *Int J of Refractory Metals & Hard Materials*, 1997, 15: 97—101.
- [8] 杨元政, 刘正义. 等离子喷涂  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 13\% \text{TiO}_2$  陶瓷涂层的组织结构及其耐磨性[J]. *功能材料*, 2000, 31(4): 390—392.
- [9] 李平, 张延安, 汪秉宏, 等. 灰度阈值对图像分形特征参数提取的分析[J]. *东北大学学报(自然科学版)*, 2006, 27(1): 57—60.