

镁合金表面有机防腐导电涂层的制备及性能研究

张秀萍¹, 穆耀钊¹, 李雷¹, 谢燕翔¹, 戴君¹, 徐可为², 石京³

(1.西安文理学院 陕西省表面工程与再制造重点实验室 西安市智能增材制造重点实验室, 西安 710065; 2.西安交通大学 材料科学与工程学院, 西安 710049; 3.辛辛那提大学 机械与材料工程学院, 美国 辛辛那提 45221)

摘要: **目的** 通过在 AZ31 镁合金表面微弧氧化陶瓷层上制备有机导电涂层, 实现其既防腐又导电的功能。**方法** 加入无机导电炭黑制备涂料体系, 在前期制备的微弧氧化层表面, 应用刮涂法制备不同配比的有机防腐导电涂层。采用场发射电子显微镜观察涂层的微观形貌, 用电化学方法测试涂层耐蚀性, 用双电侧四探针测试仪测量涂层电阻值。**结果** 有机物中添加无机导电炭黑颗粒, 对材料形貌有较大影响, 随导电颗粒的添加, 涂层表面质量下降, 出现较多裂纹。与只有微弧氧化涂层的材料相比, 其腐蚀电位提高了 0.6~0.68 V。导电炭黑能有效地改善涂层的导电性, 当炭黑添加量为 10% 时, 涂层的平均电阻仅为 70 Ω 。**结论** 有机涂层由于封孔和惰性反应作用, 能进一步提高微弧氧化涂层的耐蚀性, 由于导电炭黑颗粒的隧道效应及导电网络作用, 使得涂层导电性大幅提高。

关键词: 镁合金; 有机涂层; 炭黑; 耐腐蚀性; 导电性

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)11-0341-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.11.039

Preparation and Properties of Organic Anticorrosive Conductive Coating on Magnesium Alloy

ZHANG Xiu-ping¹, MU Yao-zhao¹, LI Lei¹, XIE Yan-xiang¹, DAI Jun¹, XU Ke-wei², SHI Jing³

(1. Shaanxi Key Laboratory of Surface Engineering and Remanufacturing, Xi'an Key Laboratory of Intelligent additive manufacturing, Xi'an University, Xi'an 710065, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 3. School of Mechanical and Materials Engineering, University of Cincinnati, Cincinnati 45221, USA)

ABSTRACT: The work aims to prepare organic conductive coating on the micro-arc oxidation ceramic layer on the surface of the magnesium alloy (AZ31) to achieve the function of corrosion prevention and conduction. On the surface of the micro-arc oxidation layer prepared in the previous stage, inorganic conductive carbon black was added, and different ratios of organic anti-corrosion conductive coatings were prepared by knife coating method. The microscopic morphology of the coating was observed by field emission electron microscopy, the corrosion resistance of the coating was tested electrochemically, and the coating resistance was measured by a four-electrode four-probe tester. The addition of inorganic conductive carbon black particles to the organic matter had a great influence on the morphology of the material. With the addition of conductive particles, the surface quality of coating decreased and more cracks appeared. Compared with the material with only micro-arc oxidation

收稿日期: 2019-03-06; 修订日期: 2019-09-25

Received: 2019-03-06; Revised: 2019-09-25

基金项目: 陕西省战略性新兴产业重大产品项目 (2016KTCQ01-80); 陕西省教育厅重点实验室科研计划项目 (18JS100)

Fund: Shaanxi Province Strategic Emerging Industry Major Product Project (2016KTCQ01-80), Shaanxi Provincial Department of Education Key Laboratory Research Project (18JS100)

作者简介: 张秀萍 (1983—), 女, 博士, 讲师, 主要研究方向为涂层表面防护。邮箱: zhang_xp2017@126.com

Biography: ZHANG Xiu-ping (1983—), Female, Ph. D., Lecturer, Research focus: coating surface protection. E-mail: zhang_xp2017@126.com

coating, the corrosion potential was increased by 0.6~0.68 V. The conductive carbon black could effectively improve the conductivity of the coating and when the carbon black was added in an amount of 10 wt.%, the average resistance of the coating was only 70 Ω . Due to the sealing and inert reaction, the organic coating can further improve the corrosion resistance of the micro-arc oxidation coating. Due to the tunneling effect of the conductive carbon black particles and the conductive network, the conductivity of the coating is greatly improved.

KEY WORDS: magnesium alloy; organic coating; carbon black; corrosion resistance; conductivity

应军用电子装备轻量化要求,目前,高强度的镁及镁合金轻质金属成为军用装备的重要结构材料^[1-2]。由于机载设备经常处在高空、高速和高温差环境中,使镁及镁合金构件极易受到磨损和电化学腐蚀,因此对构件的耐磨损和耐腐蚀性提出了严峻的挑战^[3]。利用微弧氧化技术能够通过微区瞬间高温烧结,在合金表面生成陶瓷涂层,可有效提高构件的硬度与耐蚀性^[4-6]。但是微弧氧化陶瓷层高的绝缘特性使其作为军用电子设备外壳时,因表面电荷的集聚而严重干扰无线电设备的正常工作,所以需要对其表面进行导电处理,使其表面的静电得以释放。因此,导电性与耐腐蚀性成为军用电子设备的两项重要性能指标。

目前,镁合金微弧氧化陶瓷层导电改性方法主要有两种:一种是表面金属导电改性^[7-12],主要通过化学镀的方法将金属沉积于微弧氧化陶瓷层上,目前已研究的金属有 Al、Cr、Ni、Nd、Zn 等;另一种为有机导电改性^[13-15],通过涂敷有机导电涂料使其表面具有导电性。这两种方法都能较好地提高镁基微弧氧化陶瓷层的导电性。有机导电涂料的导电性虽不如金属镀层,但提升空间大,且制备过程简单,涂层的涂敷也容易操作,已被国内外学者广泛关注。

根据成分和导电机理,有机导电涂料可分为本征导电涂料和掺杂导电涂料^[16-18]。本征型导电涂料以导电聚合物为主要基元,主要包括聚吡咯、聚苯胺,由于其固有特性而具有有限的导电性,因此它们通常用作静电传导或屏蔽效果,很少用于需要高导电性的接地网腐蚀保护^[19-21]。对于掺杂的导电涂层,是通过混合基质树脂和导电颗粒(碳系、金属系、金属氧化物系及复合型),来制备导电粘合剂。树脂改善了基质和颗粒之间的粘合强度,掺杂的导电颗粒提供了导电性^[22-24]。

在镁合金表面微弧氧化涂层上制备掺杂型导电防腐涂层,既能进一步提高涂层的耐蚀性,又可弥补原涂层导电性的不足。因此,本研究以 AZ31 镁合金表面制备的微弧氧化陶瓷层为基础,在陶瓷层表面通过刮涂法,涂覆不同配比的有机涂料,选择经济、性能优异的原料,通过改变非导电体系中物质的比例,研究组分对导电性及耐蚀性的影响规律。同时,控制导电颗粒的添加量及成膜物质间的配比,分析不同涂层的导电性和耐腐蚀性,揭示其导电和防腐机理,从而为镁合金的导电防腐提供新的表面处理技术思路。

1 实验

1.1 实验原料及配比

采用的基体为 AZ31 镁合金。由于炭黑对基材的附着性良好,具有润滑性,常温下具有良好的化学稳定性,因此本研究所选导电材料为炭黑,粒径约为 30 μm ,呈球形。成膜物质为环氧树脂,此种树脂耐腐蚀性较好,且固化成膜后对底材具有良好的附着力。选用聚酰胺作为固化剂,其抗冲击性能、漆膜柔韧性以及附着力都要优于其他胺类固化环氧漆。稀释剂的主要作用是调节树脂黏度,并且改善颗粒的浸润性,考虑挥发性以及树脂的溶解度,本实验中选用丙酮溶液作为稀释剂。硅烷偶联剂(3-氨丙基三乙氧基硅烷)用于改善无机颗粒在有机物中的相容性。考虑到材料体系复杂、变量较多,参考之前实验结果,将聚酰胺添加量固定为 10%,硅烷偶联剂添加量固定为 0.2%,通过改变体系中环氧树脂、导电炭黑和丙酮的含量,在镁合金表面制备了不同配比的有机涂层,其中添加量均为质量百分比。环氧树脂和丙酮的比值选取三种,分别是 5:3、3:1、2:1,研究导电系配比对性能的影响。有机涂层具体配比如表 1 所示。

表 1 有机涂层配比参数
Tab.1 Organic coating ratio parameters

Test number	Epoxy /%	Carbon black/%	Acetone /%	Ratio of epoxy/acetone
1	51.1	8	30.7	5:3
2	54.6	8	27.2	2:1
3	61.4	8	20.4	3:1
4	49.9	10	29.9	5:3
5	52.9	10	26.9	2:1
6	59.9	10	19.9	3:1
7	48.6	12	29.2	5:3
8	51.9	12	25.9	2:1
9	58.4	12	19.4	3:1
10	46.8	15	28	5:3
11	49.9	15	24.9	2:1
12	56.1	15	18.7	3:1
13	43.6	20	26.2	5:3
14	52.4	20	17.4	3:1

1.2 制备过程

首先在 AZ31 镁合金表面制备微弧氧化膜,制备

工艺参数如下：微弧氧化溶液为硅酸钠（质量浓度为 20 g/L），微弧氧化工艺频率为 400 Hz，占空比为 50%，平均电流密度为 3 A/dm²，终止电压为（470±5）V，准备时间为 47 min。在已制备的微弧氧化涂层上，选用刮涂法制备有机导电涂层。将有机涂层各原料按照预先设计的配比称量好，依次在环氧树脂中加入炭黑、聚酰胺、丙酮和硅烷偶联剂，在搅拌器中搅拌 10 min。搅拌均匀后，用工字刮涂器均匀平整地涂覆在基体上。

1.3 分析

涂层表面及截面形貌采用场发射扫描电镜（SEM）观察分析。涂层导电性采用双电测四探针电阻仪测试，器件如图 1 所示。使用四探针和双测位组合测量技术，四探针间距为（1±0.01）mm，探针材料为碳化钨，直径为 0.5 mm，测试结果消除了样品几何形状、边界效应和探针不等的影响因素。

涂层耐腐蚀性采用中性盐雾实验法和电化学腐

蚀法进行表征，中性盐雾实验法采用 SHT270 型中性盐雾试验箱，将 5%（质量分数）的 NaCl 溶液加入盐雾试验箱，观察盐雾腐蚀 96 h 后的涂层表面形貌。电化学腐蚀法实验仪器如图 2 所示，使用标准三电极系统，工作电极是样品，参比电极是饱和甘汞电极，铂板是辅助电极。工作表面的面积约为 1 cm²，剩余表面用石蜡包裹。在 3.5% NaCl 腐蚀性介质中浸渍 20 min 后，室温下测量极化电压和电流，实验参数为：扫描速度 0.01 V/s，初始电位-2 V，终止电位 1 V。



图 2 电化学耐腐蚀测试仪
Fig.2 Electrochemical corrosion tester



图 1 双电测四探针电阻仪
Fig.1 Double electric four-probe tester

2 结果与讨论

2.1 有机导电涂层形貌

选择炭黑添加量为 8%~15%、环氧树脂和丙酮的质量比为 3:1 的涂层进行形貌观察，结果如图 3 所示。炭黑添加量为 20%的涂料因涂覆困难且涂层不连续，故没有对此配比的形貌进行观察。

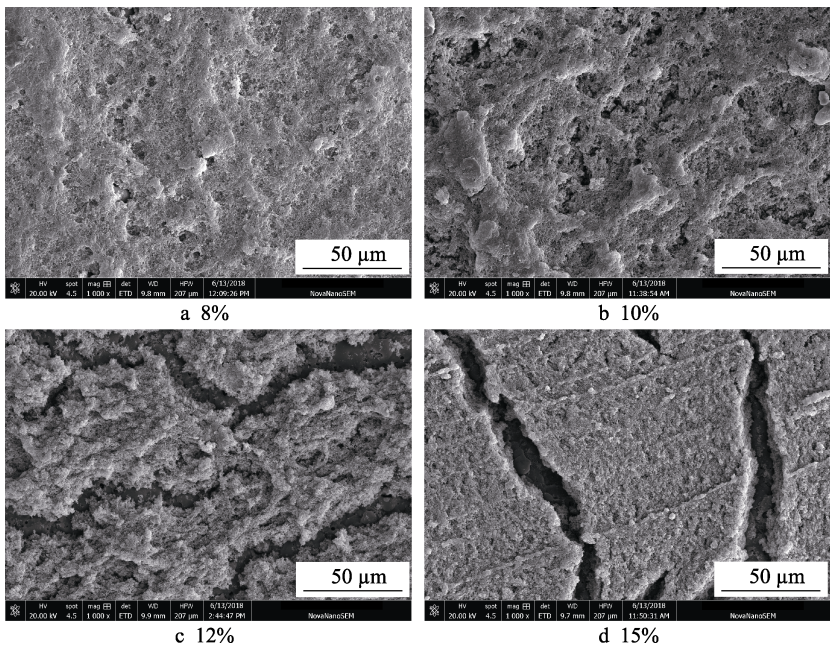


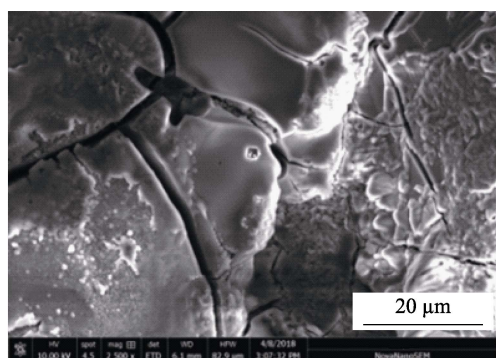
图 3 不同导电炭黑添加量的镁合金有机涂层表面形貌

Fig.3 Microstructure of organic coatings with different amounts of conductive carbon black particles on magnesium alloy

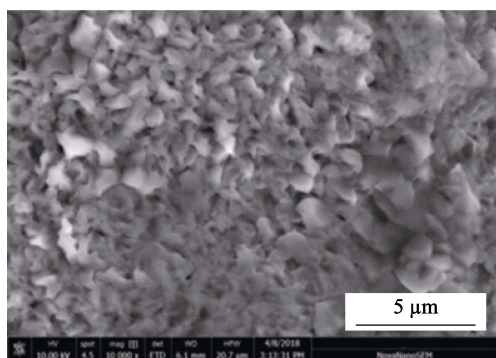
从图中可以观察到,不同颗粒添加量对涂层表面质量影响很大。导电颗粒添加量为8%时,涂层表面平整均匀,在高倍照片中发现存在孔洞。随着颗粒添加量增加至10%,涂层表面的质量逐渐下降,表面出现微小的裂纹,裂纹宽度尺寸达到微米级。在颗粒增加的过程中,颗粒和颗粒之间变得紧促,空隙逐渐被填满。随着导电颗粒含量继续增加,表面缺陷越发明显,在数量及尺寸上不断增加。涂层形貌出现的缺陷会影响涂层导电性,使耐腐蚀性下降。

2.2 有机导电涂层耐蚀性

选取表面较致密的含10%炭黑的涂层进行盐雾腐蚀试验,经盐雾腐蚀96 h后的涂层表面形貌如图4所示。对比腐蚀前致密的表面,发生了较大变化,腐蚀表面低倍图片中出现较多裂纹,裂纹宽度达到 $2\text{ }\mu\text{m}$ 以上。局部放大图片中,涂层因腐蚀脱落形成新的断面,露出细小不规则形状晶粒。



a 低倍率



b 高倍率

图4 添加10%炭黑镁合金有机涂层盐雾腐蚀后的表面形貌
Fig.4 Microstructure of organic coatings with 10wt.% carbon black particles on magnesium alloy after salt spray corrosion: a) low magnification; b) high magnification

采用电化学腐蚀方法研究涂层耐蚀性,根据实验结果绘制的极化曲线如图5所示。因15%和20%试样涂覆效果差,试样尺寸不满足进行腐蚀实验的要求,故测试结果中没有此两种含量试样的数据。

添加不同含量导电炭黑的有机涂层,其腐蚀电位在 $-0.4\sim-0.6\text{ V}$ 之间,根据文献报道^[25],镁合金微弧氧化陶瓷层的腐蚀电位为 -1.208 V ,有机涂层较微弧

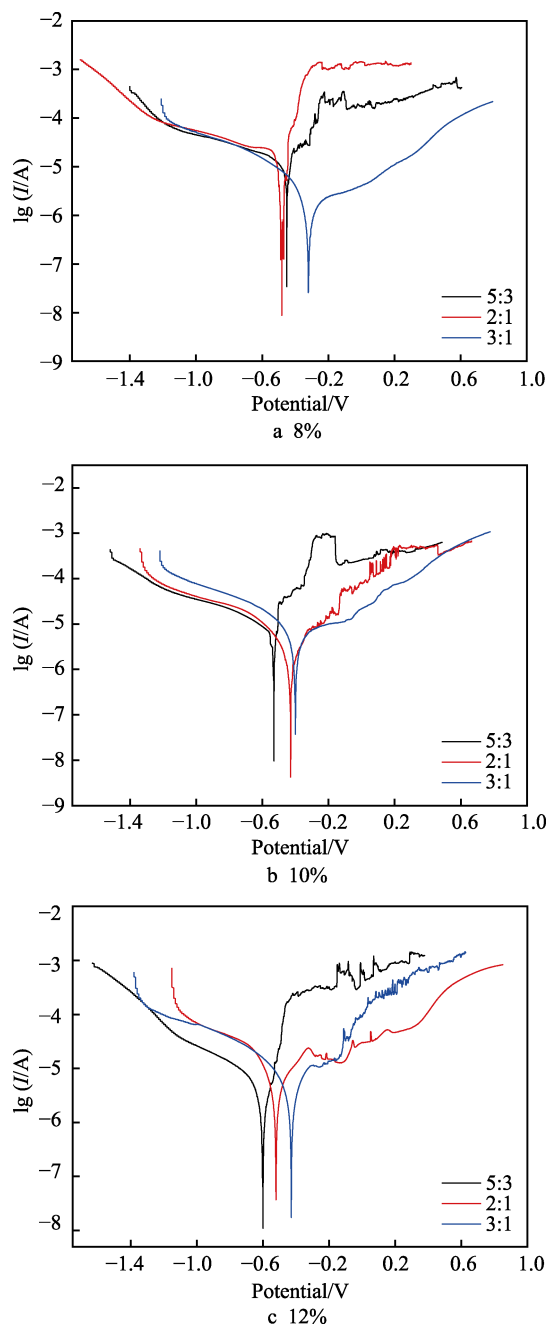


图5 添加不同含量炭黑的有机涂层极化曲线
Fig.5 Polarization curve of organic coatings with different amounts of carbon black particles

氧化陶瓷层的腐蚀电位升高了 $0.608\sim0.808\text{ V}$ 。说明利用有机涂层对镁合金微弧氧化表面处理后,使其腐蚀电位大幅正移,耐腐蚀性提高。对比不同炭黑含量的涂层腐蚀电位发现,炭黑含量变化对涂层耐蚀性有一定影响。具有相同非导电系比值的涂层,炭黑含量较低时,其腐蚀电位较高,如环氧树脂和丙酮比值为2:1时,炭黑含量分别为8%、10%、12%的涂层,其腐蚀电位分别为 -0.32 、 -0.44 、 -0.54 V 。此外,含有相同炭黑含量的涂层,环氧树脂和丙酮含量比值的改变也会影响涂层的耐蚀性,比值越高,耐蚀性越好。如炭黑含量为10%的涂层,当环氧树脂和丙酮的含量

比值逐渐增大时, 腐蚀电位发生正向移动, 由 -0.54 V 升高至 -0.4 V 。这是由于, 作为基体材料的环氧树脂, 其本身为耐蚀性物质, 而作为稀释剂的丙酮, 由于后期会挥发, 不会对涂层耐蚀性产生影响。综上, 环氧树脂含量越高, 涂层耐蚀性越好。

有机涂层提高材料耐蚀性, 从成分分析来看, 原微弧氧化陶瓷层主要含 MgO 陶瓷相及一定量的 MgSiO_3 化合物, 电化学腐蚀过程中, 电解液中的 Cl^- 吸附于微弧氧化陶瓷层表面, 使得 MgO 中的 O 被 Cl^- 替代, 形成可溶性的 MgCl_2 , 促成了微弧氧化膜的溶解, 从而发生腐蚀。相比之下, 有机涂层的主要成分为炭黑和树脂, 均为惰性物质, 较难和电解液中的粒子发生化学反应。另一方面, 通过结构分析可知, 微弧氧化陶瓷层的多孔结构为 Cl^- 等腐蚀介质提供了迁移通道, 降低了试样发生腐蚀的阻力。而有机涂层对微弧氧化层进行了封孔, 降低了反应的活性点。因此, 有机导电涂层从成分及结构上进一步提高了涂层的耐蚀性。

2.3 有机涂层导电性

在掺杂性导电涂料体系中, 导电颗粒含量的多少是影响复合材料导电性的重要因素之一, 本研究针对此影响因素, 测试分析了导电颗粒含量为 $8\%\sim 20\%$ 时, 涂层的方块电阻值。

从有机涂层导电性数据中可以看出 (图 6), 当导电颗粒的添加量为 8% 时, 涂层电阻值较高且分散, 当导电颗粒含量增加至 10% 时, 涂层的平均方块电阻呈现逐渐降低的趋势, 且涂层电阻达到最低值, 即此时涂层导电性最佳。对于掺杂型导电涂料而言, 电流传导是通过导电颗粒之间的接触和导电颗粒之间的电子跃迁而进行的。当导电颗粒添加量较低时, 导电颗粒之间被树脂隔离, 间隔较大, 涂层体现出树脂的绝缘性, 导电颗粒在基体中彼此不能搭接, 未形成连续导电网络, 导电微粒之间间距很大, 自由电子很难在涂层中移动, 此时隧道理论起主要作用。继续增加导电颗粒至一定量时, 导电网络形成, 涂层电阻达到最低值。

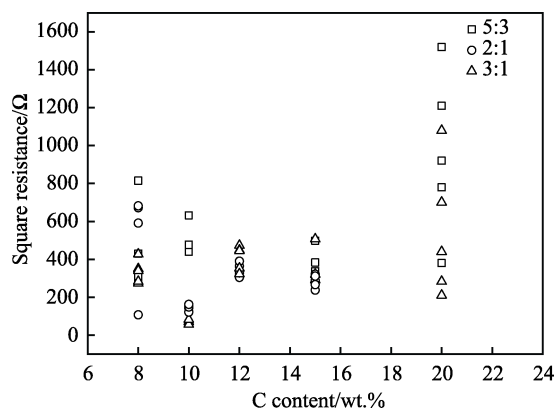


图 6 有机导电涂层电阻值与导电炭黑添加量的关系
Fig.6 Relationship between the resistance of organic coating and the amount of conductive carbon black particles

当导电颗粒的添加量继续增加至 12% 时, 涂层的平均方块电阻反而逐渐升高, 当导电颗粒添加量增加至 20% 时, 涂层的电阻值很分散, 且电阻平均值高于导电颗粒含量低的涂层。这是由于随着颗粒添加量的增加, 分散性不好的导电颗粒会出现局部团聚现象, 阻碍导电通道的形成。除了颗粒团聚造成的影响外, 涂层表面出现裂纹, 导电网络被破坏也是造成电阻高的原因。

炭黑含量为 $8\%\sim 10\%$ 时, 树脂和丙酮比例的改变对涂层电阻值影响较大, 不同配比的涂层电阻值较分散, 炭黑含量为 10% 、环氧树脂和丙酮的含量比为 $3:1$ 的涂层电阻达到最低, 其平均电阻约为 $70\ \Omega$ 。这是由于, 导电网络的好坏依赖于涂层的致密性和均匀性, 丙酮作为稀释剂, 在后续过程中挥发, 影响涂层质量, 尤其在炭黑添加量较少时影响更大。因此, 低炭黑含量时, 环氧树脂和丙酮含量比值高的涂层表现出较优异的导电性。当炭黑含量增至 $12\%\sim 15\%$ 时, 由于导电颗粒含量的增加, 导电体系逐渐完善, 非导电体系比例的变化对导电性影响减少, 不同比例的涂层电阻值较集中。但由于无机颗粒与有机物间物理化学性质的差别, 涂层表面质量下降, 出现裂纹, 进而影响了导电性。在二者共同的作用下, 随导电颗粒含量的增加, 涂层电阻值变化较小。当导电颗粒的含量增加至 20% 时, 涂层表面裂纹已严重影响了导电性, 电阻值分散且高于炭黑低含量时的电阻值。

因此, 在低颗粒含量的有机涂层中, 涂层的导电性主要依靠隧道效应, 当导电颗粒含量增加到一定浓度时, 涂层导电性主要依靠导电颗粒间的接触, 慢慢形成导电网络。与此同时, 无机导电颗粒与有机基体间的不相容性, 以及稀释剂的挥发, 也导致涂层表面质量下降, 影响涂层导电性。

3 结论

本研究将微弧氧化陶瓷层与有机导电涂层进行复合, 涂覆在 AZ31 镁合金表面, 实现其既防腐又导电的功能。通过研究分析, 得出以下结论:

1) 导电颗粒的含量对涂层形貌有较大影响, 炭黑添加量超过 10% 后, 涂层表面有微米级裂纹出现。涂层形态的缺陷会影响性能, 阻碍导电路径的形成, 并且涂层裂纹和微孔的出现使得腐蚀性介质容易渗透, 导致涂层导电性和耐腐蚀性降低。

2) 在镁合金微弧氧化陶瓷表面制备有机涂层后, 腐蚀电位正向移动了 $0.608\sim 0.808\text{ V}$, 耐腐蚀性提高。这与有机涂层惰性成分以及对微弧氧化陶瓷层的封孔作用有关。

3) 炭黑添加量为 10% 的有机涂层, 具有较好的导电性。添加较少导电颗粒的有机涂层, 其导电性主要取决于隧道效应; 添加较多导电颗粒的有机涂层, 导电性主要取决于导电网络的优劣。非导电体系比例的变换主要影响涂层致密性, 进而影响涂层导电性。

参考文献:

- [1] XU W Q, BIRBILIS N, SHA G, et al. A high-specific-strength and corrosion-resistant magnesium alloy[J]. *Nature materials*, 2015, 14: 1229-1235.
- [2] ÇELİK İ. Structure and surface properties of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ceramic coated AZ31 magnesium alloy[J]. *Ceramics international*, 2016, 42(12): 13659-13663.
- [3] 廖启宇, 乐启焱. 镁合金装甲板防弹测试[J]. *精密成形工程*, 2017, 9(5): 144-147.
LIAO Q Y, LE Q C. Bullet proof test of magnesium alloy armor plate[J]. *Netshape forming engineering*, 2017, 9(5): 144-147.
- [4] DURDU S, AYTAC A, USTA M. Characterization and corrosion behavior of ceramic coating on magnesium by micro-arc oxidation[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2011, 509(34): 8601-8606.
- [5] LIU P, PAN X, YANG W H, et al. Improved anticorrosion of magnesium alloy via layer-by-layer self-assembly technique combined with micro-arc oxidation[J]. *Materials letters*, 2012, 75(15): 118-121.
- [6] CHEN F, ZHOU H, YAO B, et al. Corrosion resistance property of the ceramic coating obtained through microarc oxidation on the AZ31 magnesium alloy surfaces[J]. *Surface and coatings technology*, 2007, 201(9-11): 4905-4908.
- [7] YANG H Y, GUO X W, WU G H, et al. Electrodeposition of chemically and mechanically protective Al-coatings on AZ91D Mg alloy[J]. *Corrosion science*, 2011, 53(1): 381-387.
- [8] YU N, CAI S, WANG F W, et al. Microwave assisted deposition of strontium doped hydroxyapatite coating on AZ31 magnesium alloy with enhanced mineralization ability and corrosion resistance[J]. *Ceramics international*, 2017, 43(2): 2495-2503.
- [9] BOGYA E S, KAROLY Z, BARABAS R. Atmospheric plasma sprayed silica-hydroxyapatite coatings on magnesium alloy substrates[J]. *Ceramics international*, 2015, 41(4): 6005-6012.
- [10] XU J Y, ZOU B L, ZHAO S M, et al. Fabrication and properties of $\text{ZrC-ZrB}_2\text{/Ni}$ cermet coatings on a magnesium alloy by atmospheric plasma spraying of SHS powders [J]. *Ceramics international*, 2014, 40(10): 15537-15544.
- [11] LEVY G K, AGHION E. Influence of heat treatment temperature on corrosion characteristics of biodegradable EW10X04 Mg alloy coated with Nd[J]. *Advanced engineering materials*, 2016, 18(2): 269-276.
- [12] GAN R, WANG D M, XIE Z H, et al. Improving surface characteristic and corrosion inhibition of coating on Mg alloy by trace stannous (II) chloride[J]. *Corrosion science*, 2017, 123(15): 147-157.
- [13] WU L P, ZHAO J J, XIE Y P, et al. Progress of electroplating and electroless plating on magnesium alloy[J]. *Transaction of nonferrous metals society of China*, 2010, 20(2): 630-637.
- [14] ZHANG Y J, SHAO Y W, ZHANG T, et al. The effect of epoxy coating containing emeraldine base and hydrofluoric acid doped polyaniline on the corrosion protection of AZ91D magnesium alloy[J]. *Corrosion science*, 2011, 53(11): 3747-3755.
- [15] BALINT R, CASSIDY N J, CARTMELL S H. Conductive polymers: Towards a smart biomaterial for tissue engineering[J]. *Acta biomaterialia*, 2014, 10(6): 2341-2353.
- [16] AL-OQLA F M, SAPUAN S M, ANWER T, et al. Natural fiber reinforced conductive polymer composites as functional materials: A review[J]. *Synthetic metals*, 2015, 206: 42-54.
- [17] KALEDOVA A, VESELY D, KOHL M, et al. Anticorrosion efficiency of zinc-filled epoxy coatings containing conducting polymers and pigments[J]. *Progress in organic coatings*, 2015, 78: 1-20.
- [18] XIE Y B, WANG D. Supercapacitance performance of polypyrrole/titanium nitride/polyaniline coaxial nanotube hybrid[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2016, 665(25): 323-332.
- [19] MOSTAFAEI A, NASIRPOURI F. Epoxy/polyaniline-ZnO nanorods hybrid nanocomposite coatings: Synthesis, characterization and corrosion protection performance of conducting paints[J]. *Progress in organic coatings*, 2014, 77(1): 146-159.
- [20] LI X X, ZHENG B Y, XU L M, et al. Study on properties of conductive adhesive prepared with silver nanoparticles modified by silane coupling agent[J]. *Rare metal materials and engineering*, 2012, 41(1): 24-27.
- [21] NGUYEN H V, ANDREASSEN E, KRISTIANSEN H, et al. Rheological characterization of a novel isotropic conductive adhesive-epoxy filled with metal-coated polymer spheres[J]. *Materials & design*, 2013, 46: 784-793.
- [22] ZHANG Y, QI S H, WU X M, et al. Electrically conductive adhesive based on acrylate resin filled with silver plating graphite nanosheet[J]. *Synthetic metals*, 2011, 161(5-6): 516-522.
- [23] CHEN D P, QIAO X L, QIU X L, et al. Effect of silver nanostructures on the resistivity of electrically conductive adhesives composed of silver flakes[J]. *Journal of materials science: Materials in electronics*, 2010, 21(5): 486-490.
- [24] KIRALY A, RONKAY F. Temperature dependence of electrical properties in conductive polymer composites[J]. *Polymer testing*, 2015, 43: 154-162.
- [25] 孙海荣. 镁合金微弧氧化陶瓷层表面有机导电涂层的制备及性能研究[D]. 西安: 西安理工大学, 2014.
SONG H R. Preparation and properties of organic conductive coatings on magnesium alloys with a micro-arc oxidation ceramic layer[D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2014.