

# 利用电化学阻抗谱研究 水在聚丙烯涂层中的传输行为

余祖新<sup>1,2</sup>, 李茜<sup>1</sup>, 张伦武<sup>1,3</sup>, 李胤铭<sup>4</sup>, 王忠维<sup>4</sup>

(1.西南技术工程研究所, 重庆 400039; 2.重庆江津大气环境材料腐蚀国家野外科学观测研究站, 重庆 402260; 3.环境效应与防护重庆市重点实验室, 重庆 400039; 4.重庆理工大学, 重庆 400054)

**摘要:** **目的** 研究聚丙烯涂层的失效机制。**方法** 利用电化学阻抗谱技术, 对某聚丙烯涂层在 3.5%NaCl 溶液中的失效机制及水在该涂层中的传输行为进行了研究, 使用等效电路图对电化学阻抗谱数据进行了拟合, 评价了涂层在不同浸泡时间后的腐蚀保护性能, 并计算了水在涂层中的扩散速率。**结果** 聚丙烯涂层浸泡在 3.5%NaCl 溶液后, 其腐蚀防护性能会快速下降, 当浸泡到第 6 天时, 涂层阻值从初始  $5.33 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$  快速下降至  $1.08 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , 随后开始稳定。通过对在 10 kHz 下涂层电容值随浸泡时间的变化关系获知, 在浸泡初期, 水在涂层中的渗透是均匀的, 其传输行为符合 Fick 第二定律, 属于复杂的非稳态过程, 其扩散系数为  $3.12 \times 10^{-11} \text{cm}^2/\text{s}$ 。水在涂层中的均匀传输时间与涂层阻值下降并达到稳定的时间基本相符, 大约为 144 h, 此时涂层吸水率为 8.25%。**结论** 聚丙烯树脂涂层在 NaCl 溶液中浸泡时, 水的浸入及向金属基体方向传输是导致涂层失效的主要原因。在浸泡初期, 水在涂层中的传输符合 Fick 第二定律, 当水在涂层中传输不再符合 Fick 第二定律, 水在涂层中到达饱和, 此时涂层的保护性能大幅下降, 腐蚀反应已经开始在界面发生。电化学阻抗谱技术可以很好地检测水在涂层中的传输行为, 并给出量化数据, 这可以用于评价涂层防护性能、预测涂层使用寿命和分析涂层失效机制。

**关键词:** 聚丙烯涂层; 腐蚀防护; 电化学阻抗谱; 电解质; 扩散; 失效机制

**中图分类号:** TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2021)02-0321-06

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.02.034

## Investigation of Water Transportation Behavior of Polypropylene Coating by Using Electrochemical Impedance Spectrum

SHE Zu-xin<sup>1,2</sup>, LI Qian<sup>1</sup>, ZHANG Lun-wu<sup>1,3</sup>, LI Yin-ming<sup>4</sup>, WANG Zhong-wei<sup>4</sup>

(1.Southwest Institute of Technology and Engineering, Chongqing 400039, China; 2.Jiangjin Atmospheric Material Corrosion Field National Observation and Research Station, Chongqing 402260, China; 3.Chongqing Key Laboratory of Environmental Effect and Protection, Chongqing 400039, China; 4.Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China)

收稿日期: 2020-09-02; 修订日期: 2020-12-22

Received: 2020-09-02; Revised: 2020-12-22

基金项目: 重庆市教育委员会科学技术研究项目 (KJQN201901132); 国防技术基础项目 (JSZL2018601B004-1)

Fund: Supported by the Science and Technology Research Program of Chongqing Municipal Education Commission (KJQN201901132); National Defense Technology Foundation (JSZL2018601B004-1)

作者简介: 余祖新 (1988—), 女, 硕士, 主要研究方向为环境试验与评价。

Biography: SHE Zu-xin (1988—), Female, Master, Research focus: environmental test and assessment.

通讯作者: 王忠维 (1989—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为腐蚀与防护。邮箱: fmrw@qq.com

Corresponding author: WANG Zhong-wei (1989—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: corrosion and protection. E-mail: fmrw@qq.com

引文格式: 余祖新, 李茜, 张伦武, 等. 利用电化学阻抗谱研究水在聚丙烯涂层中的传输行为[J]. 表面技术, 2021, 50(2): 321-326.

SHE Zu-xin, LI Qian, ZHANG Lun-wu, et al. Investigation of water transportation behavior of polypropylene coating by using electrochemical impedance spectrum[J]. Surface technology, 2021, 50(2): 321-326.

**ABSTRACT:** The failure mechanism and the transportation behavior of water of a polypropylene coating in 3.5wt.%NaCl solution was investigated by electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The EIS data were fitted by equivalent circuits, the corrosion protection performance in different immersing time was obtained, and the diffusion rate of water in the coating was calculated. The results indicated that the corrosion protection performance of the polypropylene coating was rapidly weakened after immersed in the 3.5wt.% NaCl solution. The resistance of the coating dramatically dropped from  $5.33 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$  to  $1.08 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$  after immersed for 6 days, and then became stable. Based on the relation between the capacitance of coating and immersing time under 10 kHz, the water had uniform penetration in the coating at the early stage, and its transportation behavior followed the second Fick's law, which was a complex unsteady process. The diffusion coefficient was  $3.12 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ . The time of homogeneous diffusion of water in the coating is about 144 h, consistent with the time for the resistance of coating dropped down to a stable value. At this time, the water absorptivity of the coating was 8.25wt.%. When the polypropylene resin coating was immersed in NaCl solution, the infiltration of water and its transportation to the metal substrate was the main reason to lead the failure of the polypropylene coating. When the water transportation did not follow the the second Fick's law, the water in the coating reached saturation. At that time, the protection performance of the coating was hugely declined, and the corrosion reaction has begun to occur at the interface. It could be known from this study that the EIS could be well used in detecting the diffision of water through coating quantitatively. This could be used in evalating the protection performance of coating, preticting the service life and analysing failure mechanism.

**KEY WORDS:** polypropylene coating; corrosion protection; electrochemical impedance spectroscopy; electrolyte; diffusion; failure mechanism

腐蚀是引起金属材料失效的主要方式之一,它不仅会导致金属材料的损失浪费,还会导致设备和部件的损坏,引发经济损失和安全事故,是国民经济、国防安全等领域的重大威胁。因此,对金属材料进行腐蚀防护显得尤为重要<sup>[1-3]</sup>。在腐蚀防护中,除提高金属材料本身的耐蚀性能外,还可以通过涂镀层防护、阴极保护、添加缓蚀剂等手段来缓解金属的腐蚀,其中在金属上进行涂装保护是最有效、最简单并且成本控制最佳的腐蚀控制手段,在飞机外壳、轮船船体、航空发射架石油、石油化工管道、汽车车体等领域均有广泛的使用<sup>[4-8]</sup>。

在实际的涂装中,主要使用有机涂层,如环氧树脂涂层、聚丙烯涂层、硅氧烷涂层、沥青涂层等<sup>[9-11]</sup>,这些有机涂层可以使金属与腐蚀介质隔绝开来,避免被保护的金属构件与腐蚀介质直接接触(物理隔绝效应),此外有机涂层还是很好的绝缘层(电阻效应),因此,金属上的电化学腐蚀反应难以发生,从而达到腐蚀防护的目的。涂层中还可以添加填料来实现其他功能,如隐身涂层、荧光涂层、阳极牺牲富锌涂层等<sup>[12-13]</sup>。虽然有机涂层具有良好的腐蚀保护效果,并且易于实施涂装,已经获得了广泛的应用,但是有机涂层在使用过程中不可避免地会受到环境的破坏,如腐蚀介质溶液、紫外线、高温、机械磨损等,其中腐蚀介质溶液是有机涂层普遍接触的,如雨水、露水、海水等<sup>[14-17]</sup>。由于高分子涂层非致密的网状结构,水分子会渗透进入其中,最终接触到金属基底,使其发生腐蚀,随着腐蚀的不断发生,最终发生鼓泡、脱离,涂层也就失去了腐蚀保护作用<sup>[18]</sup>。因此,水在有机涂层中的传输

行为是决定涂层保护性能及耐久性能的关键因素之一,对其进行研究有着非常重要的意义。

目前研究水在有机涂层中的传输有两种方法:质量法和电容法<sup>[19-20]</sup>。质量法就是直接对涂层进行质量分析,通过涂层增重与浸泡时间的关系获得水在涂层中的传输速率,该方法虽然比较简单,但是实验过程中极易引入误差,比如涂层内水在空气中的反向扩散导致增重减小。另一种方法是电容法,利用水的进入会导致涂层电容值的改变来研究水在其中的扩散行为<sup>[21]</sup>。在测试中经常使用电化学阻抗谱技术来进行测试,灵敏度高。使用电化学阻抗谱还可以同时获得涂层的腐蚀保护性能的变化,这可以与水的传输行为结合起来,共同分析涂层的失效机制。但是目前水在有机涂层中的传输行为与有机涂层保护能力间的确切关系尚未清晰,尤其缺乏量化研究。

本文对水在某聚丙烯涂层中的传输行为进行了研究,让涂覆有涂层的碳钢样品在 3.5%NaCl 溶液中浸泡,利用电化学阻抗谱技术对不同浸泡时段的样品进行测试,最终通过数据处理分析获得了涂层耐蚀性能、水的传输行为及两者间的关联,并分析了涂层的失效机理,为评价涂层性能、预测涂层使用寿命提供了重要参考。

## 1 试验

### 1.1 涂层制备

使用的基体材料为 Q235 钢,未经热处理,样品尺寸为 120 mm×50 mm×2 mm,其化学组成(质量分

数)为: C 0.17%, Mn 1.4%, Si<0.35%, S<0.04%, P<0.04%, 其余为 Fe。喷涂的涂层体系主体为聚丙烯涂层, 总的漆膜厚度为 100  $\mu\text{m}$ 。

## 1.2 电化学测试

采用 Gamry Reference 3000 电化学工作站对样品进行电化学测试, 腐蚀介质为 3.5%NaCl 溶液。实验中使用自制电化学池, 让位于样品中间直径为 20 mm 的圆形区域暴露在腐蚀介质中, 暴露面积为 3.14  $\text{cm}^2$ 。另外使用 Ag/AgCl 电极作为参比电极, 尺寸为 30 mm×30 mm 的 Pt 片作为辅助电极。测试开始时先进行 1 h 的开路电位测试, 之后开始电化学阻抗谱测试。在电化学阻抗谱测试中, 交流扰动信号为  $\pm 20$  mV, 测试频率为  $10^5 \sim 0.1$  Hz, 施加电位为之前测试获得的开路电位值。此后每隔 1 h 测试 1 次交流阻抗谱, 6 d 后改为每隔 2 h 测试 1 次, 最终测试时间为 12 d。

## 2 结果及分析

### 2.1 聚丙烯涂层腐蚀保护能力随浸泡时间的变化关系

图 1 显示了聚丙烯涂层的 Nyquist 图谱随浸泡时间的变化, 可以看到在浸泡时间到达 6 d 前, 容抗弧半径随着浸泡时间的延长快速缩小, 这意味着涂层保护性能下降。而当浸泡时间超过 6 d 后, 图像开始稳定, 没有较大的差异, 几乎重叠在一起。

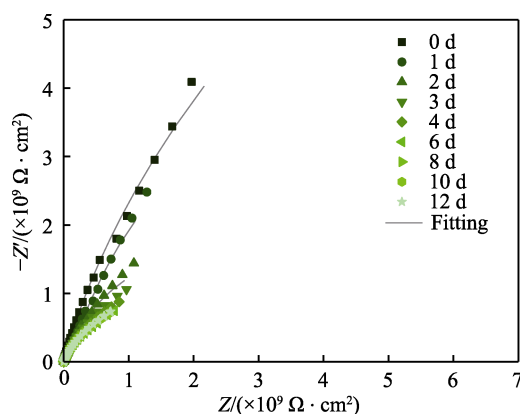


图 1 聚丙烯涂层的 Nyquist 图谱随浸泡时间的变化  
Fig.1 The Nyquist plots of the polypropylene coating in different immersing time

图 2a 和图 2b 显示了涂层在不同浸泡时间的 Bode 图谱。在阻值图中可以看到, 随着浸泡时间的增加, 中低频区域有所下降, 其中低频区的下降幅度最明显, 这说明随着浸泡时间的延长, 涂层的电阻性质下降, 而电容性质增强, 这往往意味着涂层保护性能下降。这也可以从相位角图中看出: 在浸泡初期, 相位角整体向小角度移动, 中低频区域尤其明显。此外,

阻值图中还发现在 1~6 d 浸泡时间内,  $\log Z - \log f$  在中频区呈线性关系, 这种现象一般发生在浸泡中期。这是由于溶液在有机涂层中扩散时, 会遇到添加物颗粒的阻碍, 只能沿着颗粒间的间隙曲折向内渗入所致, 因此这一段的浸泡过程中有扩散控制出现。图 2c 为聚丙烯涂层阻值随浸泡时间的变化关系, 可以看到在浸泡前 6 d, 涂层阻值随着浸泡时间的增加快速下降, 这说明涂层的电阻效应在退化, 意味着涂层的腐蚀保护性能下降<sup>[22]</sup>, 随后涂层的阻值开始稳定, 并随浸泡时间的延长略有下降。

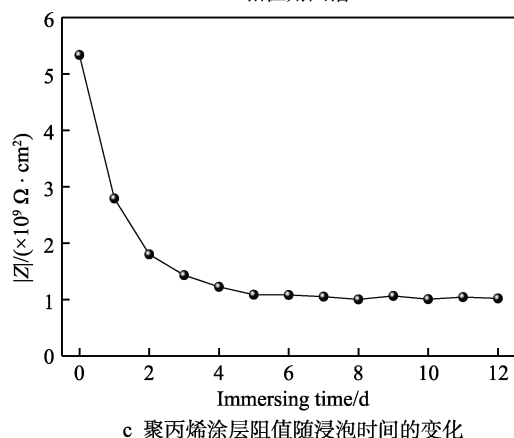
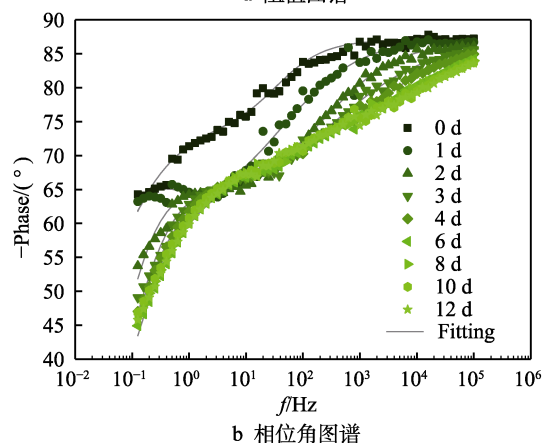
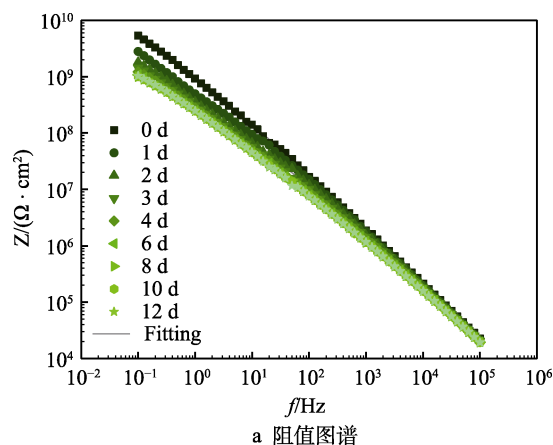


图 2 聚丙烯涂层 Bode 图谱随浸泡时间的变化  
Fig.2 The Bode plots of the polypropylene coating in different immersing time: (a) impedance and (b) phase angle, (c) the resistance of the polypropylene coating in different immersing time

## 2.2 水在聚丙烯涂层中的传输行为

在前言中已经提到,水的渗入是造成有机涂层失效的主要因素,特别是在本研究的实验条件下,因此,对水在涂层中的传输行为进行研究是非常有必要的。水在聚合物中的扩散是复杂的非稳态过程,可以使用菲克扩散第二定律来研究水在涂层中的传输行为。根据 CM 模型 (Continuous model),若水在涂层中扩散符号菲克第二定律,那么涂层电容与浸泡时间可以满足以下关系<sup>[23]</sup>:

$$\frac{\log C_t - \log C_0}{\log C_\infty - \log C_0} = \frac{2\sqrt{t}}{L\sqrt{\pi}} \sqrt{D} \quad (1)$$

其中,  $C_t$  为浸泡时间为  $t$  时的涂层电容,  $C_0$  为初始状态的涂层电容,  $C_\infty$  是涂层吸水饱和后的电容,  $L$  为涂层厚度,  $D$  为水在涂层中的扩散系数。通过交流阻抗谱测试,可以获得涂层的电容值,因为阻抗中的虚部可以由式(2)进行计算。

$$-Z'' = \frac{\omega R_c^2 C_c}{1 + (\omega R_c C_c)^2} \quad (2)$$

其中,  $\omega$  为相位角,  $R_c$  为涂层电阻,  $C_c$  为涂层电容。当测试频率 ( $f$ ) 足够高时,式(2)可以简化为:

$$C_c = \frac{1}{2\pi f Z''} \quad (3)$$

这样就可以通过某个固定高频下的阻抗虚部值来计算涂层电容值,本研究中采用 2 kHz 进行计算。此外,在计算中,  $CPE_c$  (用于替代涂层电容) 均远大于  $Q_p$  (涂层中的微孔缝隙所产生的电容),  $R_c$  (涂层电阻) 也远大于  $R_p$  (涂层微孔缝隙所产生的电阻),虽然没有使用  $R$ 、 $C$  作为拟合电路图,但是阻抗中的虚部值主要由这两者构成,因此可以使用式(2)对涂层电容进行计算。图 3 显示了涂层电容 ( $\ln C_c$ ) 随浸泡时间的变化关系,在浸泡初期,电容值的上升速度随着浸泡时间的增加而增加,随后呈现线性增长趋势,到大约 144 h 后,电容值开始趋于稳定。在浸泡时间为 4~122 h 期间,  $\ln C_c$  与  $t^{1/2}$  呈现了很好的线性

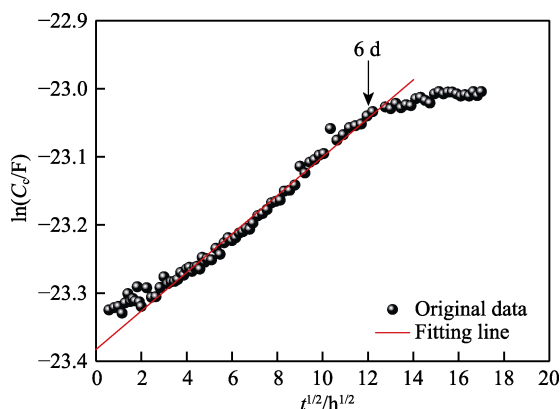


图 3 聚丙烯涂层电容随浸泡时间的变化关系

Fig.3 The capacitance of the polypropylene coating in different immersing time

关系,说明水在聚丙烯涂层的传输符号菲克第二定律。通过拟合线性段数据 (红色直线),可以计算出水在涂层中的扩散系数。

由于有机涂层可以看作是平板电容器,假设在浸泡过程中涂层电容值的改变完全由水的渗入所致,而且渗入的水的介电常数为恒定值,此外涂层在渗透过程中的肿胀较小,可以忽略不计,即涂层厚度不发生改变,那么就可以进行如下的分析。将涂层看作是由高分子聚合物、水和空气组成,则涂层的介电常数可以表示为<sup>[24-25]</sup>:

$$\varepsilon = \varepsilon_s^{\varphi_s} \times \varepsilon_w^{\varphi_w} \times \varepsilon_a^{\varphi_a} \quad (4)$$

其中,  $\varepsilon$  代表介电常数,  $\varphi$  代表体积分数,  $s$  代表高分子聚合物,  $w$  代表水,  $a$  代表空气。因此,涂层的电容可以表示为:

$$C_c = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 A}{L} \quad (5)$$

其中,  $\varepsilon_0$  为真空介电常数 ( $\varepsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12}$  F/m),  $A$  为涂层面积,  $L$  为涂层厚度。式(5)指出了涂层电容与涂层介电常数成反比,因此,可以通过涂层的介电常数变化来反映涂层的吸水能力,即<sup>[24]</sup>:

$$\varphi_w = \frac{K \log \left( \frac{C_t}{C_0} \right)}{\log \varepsilon_w} \quad (6)$$

其中,  $C_t$  为浸泡时间为  $t$  时的涂层电容,  $C_0$  为初始状态的涂层电容,  $K$  为与涂层体积增加相关的常数,但是假设中忽略了体积的变化,故  $K$  值取 1。最终,水在聚丙烯中的传输行为参数见表 1。

表 1 水在聚丙烯涂层中的传输行为参数

Tab.1 Parameters of the transportation of water through the polypropylene coating

Diffusion coefficient $D/(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	Relative dielectric coefficient of dry coating $\varepsilon_d$	saturation volume fraction of water in coating $\varphi_w/\text{wt.}\%$
$3.12 \times 10^{-11}$	0.025	8.25

## 2.3 聚丙烯涂层失效机制及其与水传输的关系

为了进一步分析涂层的失效机制,等效电路图被用于拟合交流阻抗谱数据。图 4 展示了 2 个等效电路图,分别用于拟合不同浸泡时间段的交流阻抗数据。在电路图中,  $R_s$  代表溶液电阻,  $Q_p$  为涂层中微孔缝隙所产生的电容,  $R_p$  为涂层微孔缝隙所产生的电阻,  $Q_c$  为涂层电容,但是在电路图中使用常相位角元件  $CPE_c$  (constant phase angle element) 代替,因为涂层电容与真实电容之间存在一定差异,  $R_c$  为涂层电阻,  $Z_w$  为 Warburg 阻抗。在拟合过程中,图 4a 电路图用于拟合浸泡时间为 0、8、10、12 d 的阻抗谱数据,图 4b 电路图用于拟合 1、2、3、4、6 d 的阻抗谱数

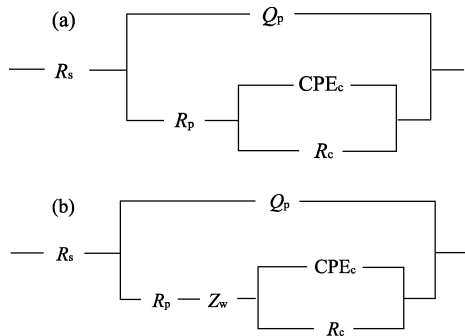


图 4 用于拟合电化学阻抗谱数据的等效电路图  
Fig.4 Equivalent circuits for fitting the EIS data

据，拟合曲线用实线绘制在了图 2 和图 3 中，具体的拟合结果见表 2。

从拟合结果来看，当涂层刚开始浸泡到 NaCl 溶液中，涂层显示了较小的电容值和较大的电阻值，随着浸泡时间的增加， $Q_p$  和 CPE 均开始增大，而  $R_p$  和  $R_c$  均开始下降，这是由于水的渗入所致，水有较大的相对介电系数和较低的电阻率（含有离子），涂层微孔缝隙被溶液快速充满，导致  $R_p$  快速下降，同时涂层电阻  $R_c$  也快速下降，这意味着涂层保护性能弱化<sup>[26]</sup>。浸泡 1 d 后出现新元件 Warburg 阻抗（ $Z_w$ ），

说明扩散控制的出现，这是由涂层中的填料阻碍了电解质扩散，参与界面反应的离子传质过程成为了腐蚀反应的控制步骤<sup>[27-28]</sup>。但 Warburg 阻抗随着浸泡时间的延长不断增大，说明扩散控制逐渐减弱，当浸泡 8 d 后，Warburg 阻抗消失，这与水的传输并达到饱和的时间有密切关系；当浸泡 6 d 后，水在涂层中基本达到饱和，扩散过程不再是控制腐蚀反应的关键步骤，因此，在 6 d 后 Warburg 阻抗消失。而当水逐渐在涂层中饱和时，涂层电容和涂层电阻也开始逐渐稳定，不再继续增大和减小。此外涂层电阻在浸泡 6 d 后反而开始增大，并保持稳定（相对初始值仍然很低），这可能是电解质已经到达基体，与碳钢基体发生反应，产生的腐蚀产物使阻值增大，但这种增大对腐蚀保护的意义不大，因为当界面开始产生腐蚀时，腐蚀产物会在涂层和金属界面上形成，导致涂层剥离，最终会引起涂层失效。以上说明水在涂层中的传输与涂层保护能力的下降密切相关，并且具有较好的对应性，即当水在涂层中传输不再符合菲克第二定律，水在涂层中到达饱和，此时涂层的保护性能已经被严重破坏，腐蚀反应已经在界面开始发生。

表 2 使用等效电路图拟合聚丙烯涂层浸泡不同时间后的交流阻抗谱所获得的各元件参数

Tab.2 Element parameters obtained by using equivalent circuits to fit EIS of the polypropylene coating after immersed for different time

Immersing time/d	$Q_p/(\text{F}\cdot\text{cm}^{-2})$	$R_p/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$Z_w/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$\text{CPE}_c/(\text{S}\cdot\text{s}^n\cdot\text{cm}^{-2})$	$n_c$	$R_c/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$
0	$1.06\times10^{-10}$	$2.32\times10^8$		$1.52\times10^{-10}$	0.673	$2.88\times10^{10}$
1	$1.19\times10^{-10}$	$2.16\times10^7$	$7.29\times10^{-10}$	$8.43\times10^{-10}$	0.999	$3.62\times10^9$
2	$1.28\times10^{-10}$	$5.68\times10^6$	$1.54\times10^{-9}$	$9.37\times10^{-10}$	0.881	$1.81\times10^9$
3	$1.21\times10^{-10}$	$5.87\times10^5$	$2.41\times10^{-9}$	$9.90\times10^{-10}$	0.830	$1.42\times10^9$
4	$7.77\times10^{-11}$	$1.33\times10^5$	$8.16\times10^{-9}$	$9.39\times10^{-10}$	0.736	$2.24\times10^9$
6	$7.59\times10^{-11}$	$6.81\times10^4$	$1.79\times10^{-8}$	$1.03\times10^{-9}$	0.715	$1.89\times10^9$
8	$6.26\times10^{-11}$	$1.09\times10^3$		$9.47\times10^{-10}$	0.712	$2.34\times10^9$
10	$7.47\times10^{-11}$	$1.00\times10^3$		$9.51\times10^{-10}$	0.706	$2.41\times10^9$
12	$1.01\times10^{-10}$	$2.93\times10^5$		$1.02\times10^{-9}$	0.674	$2.37\times10^9$

### 3 结论

- 1) 聚丙烯涂层在 3.5%NaCl 溶液中浸泡时，在浸泡前 6 d，其腐蚀保护性能会随着浸泡时间的延长而下降，之后则开始稳定。
- 2) 在涂层保护性能下降期间，水在聚丙烯涂层中的传输符合 Fick 第二定律，即复杂的非稳态过程，通过涂层电容与浸泡时间的关系计算出水在聚丙烯涂层中的扩散系数为  $3.12\times10^{-11}\text{ cm}^2/\text{s}$ 。当水在聚丙烯涂层中达到饱和时，涂层含水量为 8.25%。
- 3) 聚丙烯涂层的失效机制是水通过在涂层中的传输，使涂层电阻性能下降，电容值提高，腐蚀保护效果减弱，最终电解质接触基体引起腐蚀。

4) 水在聚丙烯涂层中的传输与涂层保护能力的下降密切相关，并且具有较好的对应性，即当水在涂层中传输不再符合 Fick 第二定律，水在涂层中到达饱和，此时涂层的保护性能下降，腐蚀反应已经在界面开始发生。

#### 参考文献：

[1] NISHIMURA R, MAEDA Y. SCC evaluation of type 304 and 316 austenitic stainless steels in acidic chloride solutions using the slow strain rate technique[J]. Corrosion science, 2004, 46: 769-785.

[2] WANG Z, YAN Y, QIAO L. Effect of deformed subsurface on the corrosion resistance of biomedical CoCrMo alloy

- in simulated physiological solution[J]. *Journal of materials science*, 2020, 55: 13351-13362.
- [3] 钱鸿昌, 李海扬, 张达威. 超疏水表面技术在腐蚀防护领域中的研究进展[J]. *表面技术*, 2015, 44(3): 15-24.  
QIAN Hong-chang, LI Hai-yang, ZHANG Da-wei. Research progress of superhydrophobic surface technologies in the field of corrosion protection[J]. *Surface technology*, 2015, 44(3): 15-24.
- [4] 曹凌宇, 罗兴柏, 刘国庆, 等. 军用装甲防护技术发展及应用[J]. *包装工程*, 2018, 39(3): 223-228.  
CAO Ling-yu, LUO Xing-bai, LIU Guo-qing, et al. Development and application of military armor protection technology[J]. *Packaging engineering*, 2018, 39(3): 223-228.
- [5] ZHELUDKEVICH M L, POZNYAK S K, RODRIGUES L M, et al. Active protection coatings with layered double hydroxide nanocontainers of corrosion inhibitor[J]. *Corrosion science*, 2010, 52: 602-611.
- [6] NGUYEN T A, NGUYEN T H, NGUYEN T V, et al. Effect of nanoparticles on the anticorrosion and mechanical properties of epoxy coating[J]. *Surface & coatings technology*, 2009, 204(9): 237-245.
- [7] CHO S H, WHITE S R, BRAUN P V. Self-healing polymer coatings[J]. *Advanced materials*, 2009, 21: 645-649.
- [8] MENG E C, GUAN S K, WANG H X, et al. Effect of electrodeposition modes on surface characteristics and corrosion properties of fluorine-doped hydroxyapatite coatings on Mg-Zn-Ca alloy[J]. *Applied surface science*, 2011, 257(11): 4811-4816.
- [9] 刘勇, 陈海涛, 刘润芳, 等. 弹药金属包装材料的腐蚀与防护综述[J]. *包装工程*, 2020, 41(9): 232-237.  
LIU Yong, CHEN Hai-tao, LIU Run-fang, et al. Review of corrosion and anti-corrosion of ammunition metal packaging materials[J]. *Packaging engineering*, 2020, 41(9): 232-237.
- [10] ZHANG Z Q, ZENG R C, LIN C G, et al. Corrosion resistance of self-cleaning silane/polypropylene composite coatings on magnesium alloy AZ31[J]. *Journal of materials science & technology*, 2020, 41: 43-55.
- [11] TRABELSI W, TRIKI E, DHOUBI L, et al. The use of pre-treatments based on doped silane solutions for improved corrosion resistance of galvanised steel substrates[J]. *Surface & coatings technology*, 2006, 200(14-15): 4240-4250.
- [12] WU K H, CHANG Y C, YANG C C, et al. Synthesis, infrared stealth and corrosion resistance of organically modified silicate-polyaniline/carbon black hybrid coatings[J]. *European polymer journal*, 2009, 45(10): 2821-2829.
- [13] RAMANAUSKAS R, QUINTANA P, MALDONADO L, et al. Corrosion resistance and microstructure of electrodeposited Zn and Zn alloy coatings[J]. *Surface & coatings technology*, 1997, 92(1-2): 16-21.
- [14] FANG J, XU K, ZHU L, et al. A study on mechanism of corrosion protection of polyaniline coating and its failure[J]. *Corrosion science*, 2007, 49(11): 4232-4242.
- [15] STEWART S, AHMED R. Contact fatigue failure modes in hot isostatically pressed WC-12%Co coatings[J]. *Surface & coatings technology*, 2003, 172(2-3): 204-216.
- [16] HE S, XIONG J, TANG Y, et al. The failure behavior of a polyurethane composite coating in 3.5% NaCl solution under ultraviolet irradiation[J]. *Journal of applied polymer science*, 2015, 120(4): 1892-1898.
- [17] WANG W, XU L, LI X, et al. Self-healing mechanisms of water triggered smart coating in seawater[J]. *Journal of materials chemistry A*, 2014, 2(6): 1914-1921.
- [18] BOUVET G, TRINH D, MALLARINO S, et al. In situ monitoring of organic coating swelling by dynamic mechanical analysis and scanning electrochemical microscopy[J]. *Progress in organic coatings*, 2016, 96: 13-18.
- [19] KOLEK Z. Characterization of water penetration inside organic coatings by capacitance measurements[J]. *Progress in organic coatings*, 1997, 30: 287-292.
- [20] 张金涛. 有机涂层中水传输与涂层金属失效机制的电化学研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2005.  
ZHANG Jin-tao. Electrochemical investigation on water transport behavior of organic coatings and degradation mechanism of coated-metals[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2005.
- [21] THU Q L, TAKENOUTI H, TOUZAIN S. EIS characterization of thick flawed organic coatings aged under cathodic protection in seawater[J]. *Electrochimica acta*, 2006, 51(12): 2491-2502.
- [22] SHE Z, LI Q, WANG Z, et al. Researching the fabrication of anticorrosion superhydrophobic surface on magnesium alloy and its mechanical stability and durability[J]. *Chemical engineering journal*, 2013, 228: 415-424.
- [23] BELLUCCI F, NICODEMO L. Water transport in organic coatings[J]. *Corrosion*, 1993, 49(3): 235-247.
- [24] DEFLORIAN F, FEDRIZZI L, ROSSI S, et al. Organic coating capacitance measurement by EIS: Ideal and actual trends[J]. *Electrochimica acta*, 1999, 44: 4243-4249.
- [25] CASTELA A S, SIMES A M. Assessment of water uptake in coil coatings by capacitance measurements[J]. *Progress in organic coatings*, 2003, 46: 55-61.
- [26] REZAEI F, SHARIF F, SARABI A A, et al. Evaluating water transport through high solid polyurethane coating using the EIS method[J]. *Journal of coatings technology and research*, 2010, 7(2): 209-217.
- [27] SKALE S, DOLECEK V, SLEMNICK M. Substitution of the constant phase element by Warburg impedance for protective coatings[J]. *Corrosion science*, 2007, 49(3): 1045-1055.
- [28] JUN H. Diffusion impedance of electroactive materials, electrolytic solutions and porous electrodes: Warburg impedance and beyond[J]. *Electrochimica acta*, 2018, 281: 170-188.