

氧化石墨烯改性自润滑耐磨涂层的组织与耐磨机理

田浩亮¹, 郭孟秋¹, 王长亮¹, 汤智慧¹, 魏世丞², 徐滨士²

(1. 北京航空材料研究院 航空材料先进腐蚀与防护航空科技重点实验室, 北京 100095)

(2. 装甲兵工程学院 装备再制造技术国防科技重点实验室, 北京 100072)

摘要: 为了降低 WC-Co 涂层的摩擦系数, 采用湿法球磨工艺实现了氧化石墨烯(Graphene Oxide, GO)和 WC-Co 喷涂粉末的均匀混合, 基于爆炸喷涂技术制备了氧化石墨烯改性 WC-Co 涂层。借助 XRD、SEM、EDS 等手段分析了涂层的氧化石墨烯存在、组织结构形貌、化学成分组成。采用显微硬度计、万能拉伸机及 UMT-2 摩擦磨损试验机研究了涂层的力学及摩擦磨损性能。结果表明: 氧化石墨烯改性后涂层内均匀分布有片层状氧化石墨烯, 涂层组织致密、均匀, 结合强度约 82 MPa, 显微硬度 HV_{0.3} 为 10062 MPa, 氧化石墨烯改性后涂层相比 WC-Co 涂层摩擦系数降低了 30%, 氧化石墨烯的添加提高了 WC-Co 涂层的抗磨、减磨性能。

关键词: 爆炸喷涂; 氧化石墨烯; 自润滑; 耐磨性能

中图分类号: TB333; O643.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)07-1881-06

爆炸喷涂技术是热喷涂技术的一种, 其原理是利用气体爆炸产生一定能量和爆炸轰击波, 将喷涂粉末加热到较高温和高速撞击基体表面形成涂层^[1]。爆炸喷涂制备 WC-Co 涂层是常用的耐磨涂层, 相同载荷条件下, 普通涂层的耐磨性优于纳米涂层^[2]。但在实际工作环境中, 由于 WC-Co 涂层较高的硬度, 摩擦体系的摩擦系数较大, 对摩擦副会产生较严重的磨损, 甚至影响耐磨防护涂层的使用寿命。因此, 必须对其改性以满足在极端摩擦条件下服役^[3]。基于此向涂层中添加润滑剂来降低其摩擦系数, 制备固体自润滑耐磨复合材料的技术应运而生。

经长期研究发现石墨烯是碳原子紧密堆积成单层二维蜂窝状晶格结构的一种碳质新材料^[4], 是构建最常用的固体润滑剂-石墨的基本单元^[5], 其作为润滑油添加剂或用化学气相沉积法在基体表面制备石墨烯薄膜改善摩擦副耐磨性已有较广泛的研究, E. Varrla 等^[6]在原油中添加浓度为 0.025 mg/mL 的石墨烯后, 对摩擦副的摩擦系数和磨痕直径分别减少了 80%和 33%。J. S. Lin 等^[7]发现润滑油中添加质量分数为 0.075%的石墨烯时润滑剂的减磨耐磨性较为优异。H. J. Song 等^[8]研究石墨烯添加到润滑油中具有优异耐磨性的主要原因为其极大的机械强度和拓扑

结构。另外, 石墨烯本身具备的自润滑性能也可用于制备石墨烯润滑膜, J. H. Lee 等^[9]通过化学气相沉积法将石墨烯沉积到铜表面制成薄膜, 摩擦实验表明显著降低了铜基体的摩擦系数。Y. J. Mi 等^[10]通过原位还原和组合法将石墨烯润滑膜添加到不同的基底上, 发挥其优异的耐磨性能。但石墨烯作为自润滑相改性热喷涂涂层的研究鲜有报道, 本研究是基于爆炸喷涂技术制备氧化石墨烯改性 WC-Co 自润滑耐磨涂层, 分析其组织结构及氧化石墨烯改性涂层的抗磨、减磨机理, 以期提高 WC-Co 涂层的使用寿命, 拓展其在空间领域等极端环境下零部件的耐磨防护应用。

1 实验

氧化石墨烯选用北京航空材料研究院石墨烯研究及应用中心采用传统 Hummer 方法制备, 其微观形貌如图 1a 所示。可以看到较薄厚度的纳米片层氧化石墨烯尺度均匀、分散较好。喷涂粉末材料选用北京矿业研究总院生产的 WC-Co 合金粉末, 粉末粒度为 15~50 μm, 其微观形貌如图 1b 所示。湿法球磨制备氧化石墨烯改性 WC-Co 喷涂粉末的工艺为: 分别称取质量分数为 99.9%的 WC-Co 粉末和 0.1%的氧化石墨烯, 在无水乙醇介质中球磨 10 h,

收稿日期: 2016-07-05

基金项目: 国家自然科学基金(51605455); 国家自然科学基金优秀青年基金项目(51222510); 国家自然科学基金面上项目(51675533)

作者简介: 田浩亮, 男, 1986 年生, 博士, 高级工程师, 北京航空材料研究院航空材料先进腐蚀与防护航空科技重点实验室, 北京 100095, E-mail: haoliangtian@163.com

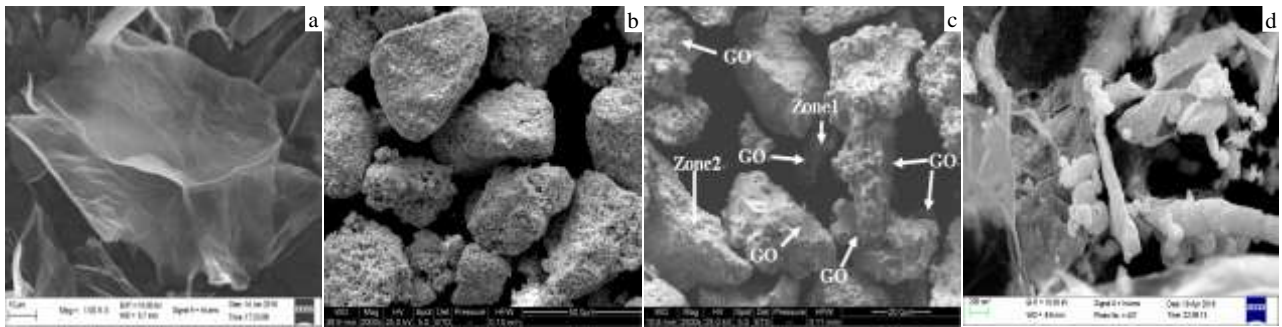


图 1 氧化石墨烯改性喷涂粉末微观形貌

Fig.1 Morphologies of GO modified spraying powder: (a) GO, (b) WC-Co, (c) GO modified WC-Co, and (d) GO in WC-Co

球磨机转速为 3 r/min，将球磨后含有液态介质的混合粉末超声分散处理 2 h，40 °C 烘干 2 h 后筛分出粒度为 25~45 μm 的氧化石墨烯改性后 WC-Co 喷涂粉末，其微观形貌如图 1c 所示，与图 1b 对比可以发现，经过改性后粉末表面包覆有透明状氧化石墨烯薄膜(如图中箭头所示)，并进行微区成分分析(见表 1)，氧化石墨烯包覆碳化钨颗粒区域 (Zone 1) 碳的质量分数明显高于裸露颗粒区域 (Zone 2)，进一步证明了氧化石墨烯在喷涂粉末表面均匀分布。且对箭头所指出氧化石墨烯进行高倍下观察(如图 1d) 所示，可以看到明显呈纳米层结构的氧化石墨烯与 WC-Co 颗粒紧密混合在一起，并且在球磨过程中 WC-Co 颗粒受碾压作用变成小颗粒和氧化石墨烯得到了更好的结合。证明氧化石墨烯在球磨过程中加入分散剂以及前期对氧化石墨烯高频超声分散两方面共同作用下可以保证氧化石墨烯仍在纳米尺度范围内呈片层形态存在于混合粉末中。

选用俄罗斯 OB 爆炸喷涂设备制备涂层，乙炔和丙烷为燃气，氧气为助燃气体，氮气为送粉气体，喷涂工艺参数如表 2 所示。喷涂基体材料为 304 不锈钢，金相试样尺寸为 100 mm×20 mm×2 mm，喷涂前对基体表面采用丙酮或乙醇清洗去油、除污，随后进行喷砂粗化处理，喷砂选用 46 目白刚玉，喷

砂压力为 0.5~0.6 MPa，制备涂层厚度约 200 μm。

采用德国布鲁克 AXS 公司生产的 D8 型 X 射线衍射仪分析涂层的相结构，采用 Cu 靶的 Kα 射线(λ=0.154 060 nm)，加速电压 40 kV，电流 100 mA，扫描范围 10°~90°，衍射速度 2°/min，步长为 0.02°。采用 Quanta 600 型扫描电镜分析粉末形貌、粒度及涂层截面组织形貌，EDS 能谱仪分析涂层的化学成分，孔隙率分析软件测试涂层孔隙率。采用 Struers Duramin 型显微硬度计测试涂层的显微硬度，载荷为 300 g，加载时间为 15 s，每个试样测 10 个测试点，根据航标 HB5143-1996 在 Instron5882 型拉伸机上测试涂层与基体的结合强度，每个试样测试 3 个值，取其平均值。涂层的摩擦磨损特性在美国 CETR 公司生产的 UMT-3 型多功能摩擦磨损试验机上进行，试验采用球-面接触方式，上试样为直径 Φ4 mm 的 GCr15 钢球，硬度(HRC)≥60。下试样为 Φ24 mm×7.8 mm，涂层表面抛光处理，涂层最终厚度约为 0.3 mm，试验前涂层表面磨削、抛光至 Ra 小于 0.4 μm。试验参数为：磨损时间 30 min，频率 6 Hz，位移幅值 D 为 3 mm，法向载荷分别为 30、70 和 120 N。

2 结果与讨论

2.1 XRD 物相分析

如图 2 所示，未改性的 WC-Co 涂层 (No GO) 主要相为 WC 相和 Co 的衍射峰。经过氧化石墨烯改性后涂层 (Add GO) 除了存在 WC 和 Co 的衍射峰外，还在 26.5° 有出现 1 个尖锐的特征峰，这是还原氧化石墨烯 (002)，(100) 的衍射峰，峰位与氧化石墨烯标准的衍射图 (PDF No.01-0646) 相吻合^[11]，说

表 1 图 1c 氧化石墨烯改性 WC-Co 合金粉末微区成分分析
Table 1 Micro-zone chemical composition of GO modified WC-Co in Fig.1c (ω/%)

Zone	C	O	Co	W
1	57.59	5.44	5.03	31.94
2	6.80	2.37	16.74	74.09

表 2 喷涂工艺参数

Table 2 Parameters of spraying

Parameters	O ₂ /C ₂ H ₂	O ₂ /C ₂ H ₂ in-gun ratio/%	Frequency/shot s ⁻¹	Powder feed rate/g s ⁻¹	Distance/mm	Barrel diameter/mm
Values	1.2	50	4	0.15	240	20

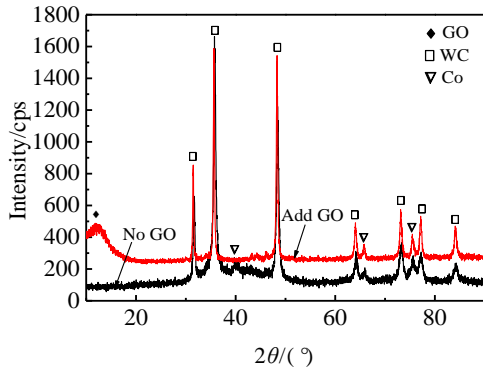


图 2 涂层 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of GO modified coating

明在喷涂过程中氧化石墨烯得到有效的保留。

2.2 涂层组织形貌及成分分析

涂层截面组织形貌如图 3a 所示。可以看出涂层截面组织致密、均匀，无裂纹，孔隙率约 1.3%，涂层内部未发现未熔颗粒，在结合界面未发现明显的孔洞或微裂纹存在，与基体结合紧密。另外，在涂层内部（如箭头所示）可以看到有细小的深灰色氧化石墨烯薄片状组织镶嵌在白色和浅灰色组织之间，其中对涂层中 Zone A 区域（图 3a）在高倍下进行观察，如图 3b 中 Zone B 所示。可以看到薄片组织在涂层之间均匀铺展，采用能谱对深灰色组织（Zone B）、白

亮组织（Zone C）和浅灰色组织（Zone D）进行微区成分分析，如表 3 所示，深灰色组织碳的质量分数明显高于白亮和浅灰色组织，进一步证明其为氧化石墨烯，与喷涂粉末对比，氧化石墨烯紧密包覆在粉末粒子表面，在喷涂过程中由于熔融粒子动能较高，沉积到基体表面后，氧化石墨烯仍以薄膜或片层存在于涂层内部。白亮组织为钴，浅灰色组织含有较多的钨，说明其为 WC 相，这是由于 WC-Co 粉末为 WC 颗粒外部包覆有金属 Co 作为粘结相，喷涂过程中熔融粒子外层 Co 熔化，而内部 WC 陶瓷成分仍处于固态，形成涂层时由液固两相粒子沉积形成^[12]。

为了精确分析氧化石墨烯在涂层中的存在形式及分布状态，对涂层断口进行了微细观察，如图 4a 所示，可以看到在涂层组织内部紧密“键合/嵌合”有透明、片层、薄膜状组织，明显不同于周围颗粒状 WC-12Co 基体状态，对其进行拉曼光谱分析，结果表明 D 峰明显高于 G 峰，属于氧化石墨烯存在的典型特征，进一步证明了氧化石墨烯在喷涂粉末中的较好掺杂，在喷涂过程中较大程度上得到了保留，仍以较薄片层状薄膜状态存在于涂层组织内部，将有益于改善涂层的自润滑、耐磨性能。

2.3 硬度及结合强度分析

石墨烯是目前发现的强度最高的物质，是钢的 200 倍，如表 4 所示，氧化石墨烯改性后涂层显微

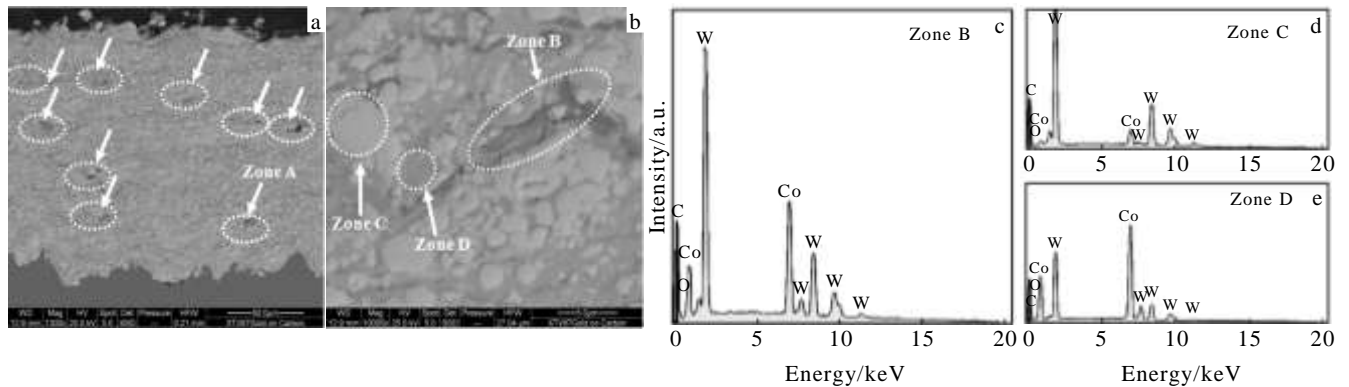


图 3 氧化石墨烯改性涂层截面组织形貌及 EDS 能谱分析

Fig.3 Cross-section morphologies and EDS spectra of GO modified coating: (a) microstructure, (b) EDS analysis zones, (c) EDS spectrum of zone B in Fig.3b, (d) EDS spectrum of zone C in Fig.3b, and (e) EDS spectrum of zone D in Fig.3b

表 3 图 3b 中微区成分分析

Table 3 Chemical content of coating micro-zone in Fig.3b (wt%)

Zone	C	O	Co	W
B	38.10	1.52	5.40	54.98
C	12.84	3.02	31.92	52.22
D	9.59	1.25	4.26	84.53

硬度 $HV_{0.3}$ 约 10062 MPa，略高于 WC-Co 涂层。C. Lee 等^[13]利用纳米压入方法测量无支撑的单层氧化石墨烯的杨氏模量和固有强度，结果显示单层氧化石墨烯具有 1 TPa 的弹性模量，其在涂层中的分布会在一定程度上提高涂层的抗承载能力。

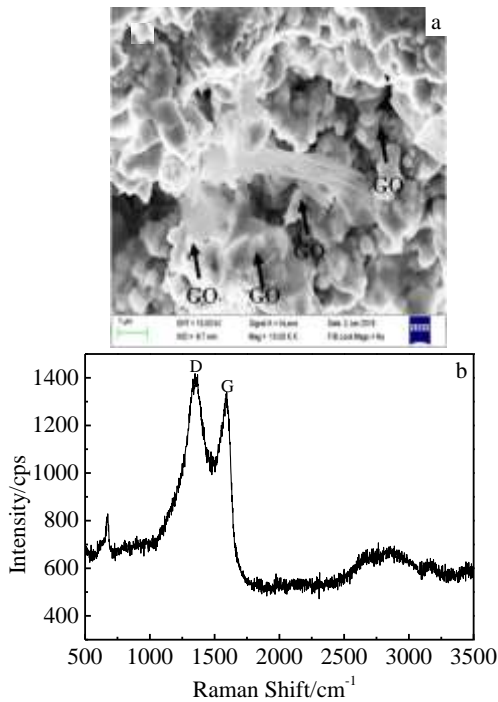


图 4 涂层断口中氧化石墨烯存在形貌及拉曼光谱

Fig.4 Morphology (a) and Raman spectrum (b) of GO in coating fracture

表 4 氧化石墨烯改性涂层显微硬度

Table 4 Microhardness of GO modified coating (MPa)						
Modified coating	1	2	3	4	5	Average
No GO	9780	8640	9630	9920	11240	9942
With add Go	9430	11370	8880	9260	11370	10062

如表 5 所示, WC-Co 涂层平均结合强度约 85.09 MPa, 略高于添加氧化石墨烯后涂层结合强度 (82.39 MPa), 说明氧化石墨烯的添加对提高涂层结合强度影响不大, 另外由于结合强度试样都属于胶断, 也不能完全反应涂层的真实结合强度。

2.4 涂层摩擦性能分析

图 5 为 2 种涂层不同载荷下摩擦系数。如图 5a 所示, WC-Co 涂层的摩擦系数随着载荷的增大而升高, 30 N 载荷条件下摩擦系数在摩擦初期 (0~15 min) 持续在 0.5~0.6 的范围内波动, 随后趋于稳定, 整个摩擦过程中平均摩擦系数约 0.55。氧化石墨烯改性涂层摩擦系数曲线也波动较大, 但平均摩擦系数明显低于 WC-Co 涂层, 维持在 0.45 的一个范围

表 5 氧化石墨烯改性涂层结合强度

Table 5 Cohesive strength of GO modified coating (MPa)						
Modified coating	1	2	3	4	5	Average
Add Go	78.95	83.42	84.67	83.67	81.27	82.39
No Go	84.62	87.23	86.43	82.82	84.36	85.09

内变化, 摩擦系数降低了 18%。

图 5b 所示, 载荷为 70 N 时 WC-Co 涂层摩擦系数在初期 (0~15 min) 摩擦系数较高, 达到 0.71, 随后缓慢降低维持在 0.6~0.65 范围内波动。同样现象, 氧化石墨烯改性涂层的摩擦系数在 0~15 min 有一定的波动, 随后趋于稳定, 整个过程中摩擦系数约 0.43, 摩擦系数降低了 28%。

图 5c 所示, 载荷为 120 N 时 WC-Co 涂层摩擦系数在初期 (0~100 s) 存在 1 个较高的值, 随后略有下降, 整个摩擦过程中摩擦系数呈上升趋势, 平均摩擦系数约 0.63。氧化石墨烯改性涂层摩擦系数在 0~400 s 时间段先上升后下降, 随后在 0.35~0.4 范围内波动, 摩擦系数降低了 32%。

有研究表明^[14,15], 摩擦系数在摩擦初期波动较大是由于摩擦副之间存在一个“跑和”阶段, 随着摩擦过程的进行, 摩擦副表面的微凸体逐渐被磨平, 摩擦系数会略有下降, 有一个稳定阶段, 随后又会上升, 其原因在于涂层内部存在细小的孔隙和微裂纹, 在一定摩擦载荷和剪切力的作用下, 在这些缺陷处会造成涂层剥落形成磨屑, 磨屑存在于摩擦副之间, 也会对涂层起到一定的刮擦作用, 加剧磨损的进行。氧化石墨烯改性涂层摩擦系数随着载荷的增大而降低, 说明氧化石墨烯的添加, 明显提高了涂层在较高载荷下的摩擦自润滑性能, 有一定的减磨、抗磨作用。

2.5 涂层磨损性能及耐磨机理分析

分析氧化石墨烯改性前后涂层的磨痕形貌, 如图 6a 所示, WC-Co 涂层的磨痕沿摩擦方向出现明显的犁沟, 磨痕出现较大面积的片状剥落坑, 剥落磨屑会在摩擦过程中进一步对涂层进行刮擦磨损, 或存在于摩擦副之间, 造成涂层的摩擦系数波动较大。且剥落坑之间存在密集的贯穿裂纹, 这些剥落坑的产生一是涂层在较高载荷作用下, 涂层发生脆性剥离; 二是涂层内部本身存在的孔隙成为发生剥离的薄弱区域。因此, WC-Co 涂层是典型的疲劳磨损和磨粒磨损复合作用^[16,17]。图 6b 所示, 氧化石墨烯改性后涂层的磨痕比较平滑, 几乎看不到摩擦犁沟, 出现的剥落坑尺寸较小, 且比较孤立, 未出现密集分布的微裂纹, 说明涂层仅是发生脆性剥离引起的磨粒磨损, 耐磨性较好。其机理为氧化石墨烯作为一种力学强度极高的片状纳米填料, 提高了涂层的强度, 从而降低了涂层发生疲劳磨损的可能, 减少了剥落坑和磨屑的产生^[18,19]。

图 7a 为氧化石墨烯改性涂层磨痕的微区分析, 对图 7a 中微区 Zone A 进行拉曼光谱分析, 如图 7b 所示。在 1350 和 1605 cm^{-1} 处分别出现了 D 峰和 G

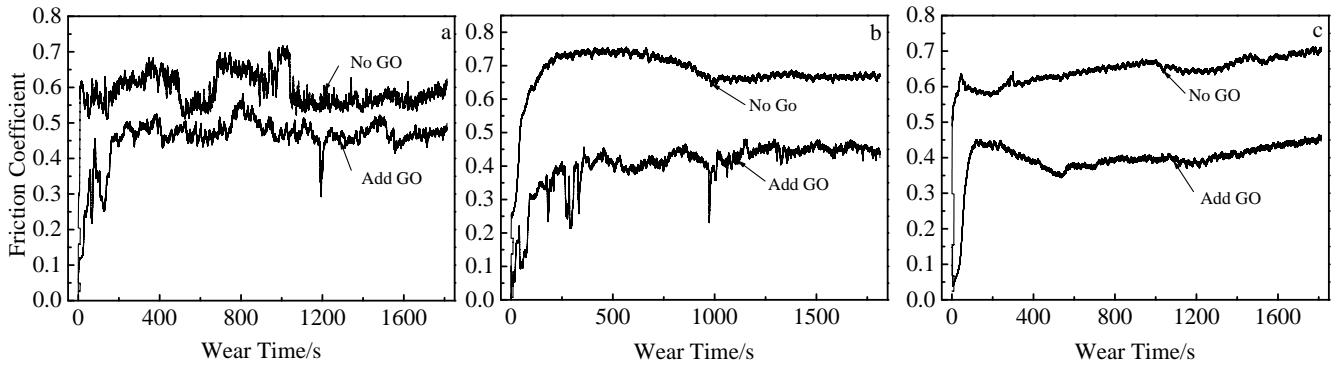


图 5 2 种涂层不同载荷下摩擦系数变化

Fig.5 Friction coefficient of the coatings under different loads: (a) 30 N, (b) 70 N, and (c) 120 N

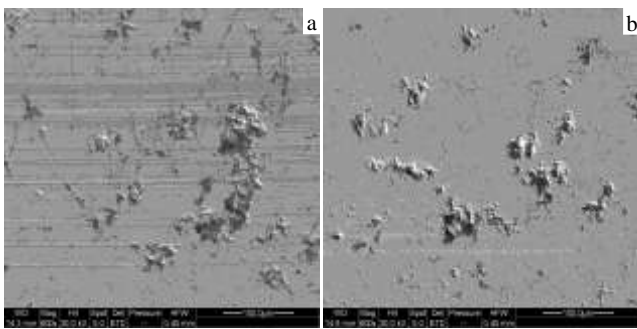


图 6 涂层磨痕微观形貌

Fig.6 Morphologies of coating wear track: (a) WC-Co and (b) WC-Co+GO

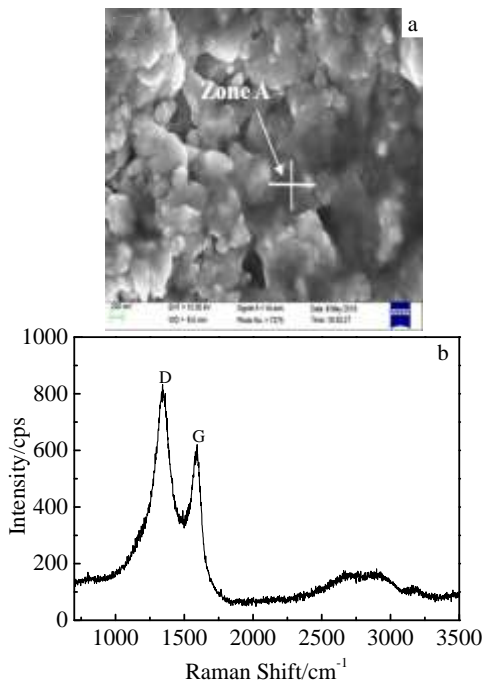


图 7 氧化石墨烯涂层磨痕微区组织及拉曼光谱

Fig.7 Morphology (a) and Raman spectrum (b) of WC+GO coating wear track

峰，且 D 峰强度高于 G 峰，属于典型的氧化石墨烯特征峰。图 7a 箭头所示，Zone A 区域可以明显看到深黑色片状薄膜氧化石墨烯覆盖在 WC 涂层基体上，并且氧化石墨烯膜的厚度为纳米级别，其在摩擦过程中使摩擦副之间发生较大的滑移作用，从而降低摩擦副之间的咬合和对磨，可以起到较好的自润滑耐磨作用。

氧化石墨烯改性 WC 涂层的自润滑耐磨机理在于：随着摩擦过程的进行，摩擦过程中摩擦力和摩擦热的作用更为显著，涂层中 WC 被磨损，包裹或镶嵌在 WC 周围的氧化石墨烯逐渐裸露出而在磨痕表面而分布在磨痕表面，形成纳米厚的氧化石墨烯转移膜^[2]，在摩擦过程中氧化石墨烯片层之间发生相对滑动，可以代替摩擦副表面金属件的相对滑动，实现磨屑与摩擦副表面的分离，起到自润滑减磨、抗磨作用，提高了涂层的耐磨性能。

3 结 论

1) 采用湿法球磨工艺实现了氧化石墨烯粉末和 WC-12C 粉末实现了较好的复合，氧化石墨烯与 WC-12Co 粉末呈紧密的键合/嵌合存在形式。

2) 采用爆炸喷涂工艺制备了氧化石墨烯改性涂层，氧化石墨烯在涂层中得到有效的保留，而且对涂层硬度、结合强度等基本性能无影响。

3) 添加氧化石墨烯后的碳化钨/钴涂层摩擦系数明显降低，其机理在于氧化石墨烯磨痕表面形成氧化石墨烯转移膜，起到自润滑减磨、抗磨作用，提高了涂层耐磨性。

参考文献 References

[1] Gao Junguo(高俊国), Lu Feng(陆峰), Tang Zhihui(汤智慧) *et al.* *Journal of Aeronautical Materials*(航空材料学

- 报)[J], 2013, 33(2): 29
- [2] Wang Ruixue(王瑞雪), Liu Yang(刘阳), Li Shu(李曙). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2005, 15(11): 1687
- [3] Zhou Kesong(周克崧), Deng Chunming(邓春明), Liu Min(刘敏) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(4): 671
- [4] Wang Ruimeng(王瑞萌), Liu Hui(刘辉). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(9): 2444
- [5] Zeng Yongxiang(曾永香), He Rui(贺瑞), Pei Xibo(裴锡波) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(3): 727
- [6] Varrla E, Venkataraman S, Sundara R. *ACS Apply Mater Interface*[J], 2011, 3(11): 4221
- [7] Lin J S, Wang L W, Chen G H. *Tribology Letter*[J], 2011, 41(1): 209
- [8] Song H J, Jia X H, Li N. *Mater Chemical*[J], 2012, 22(3): 895
- [9] Lee J H, Kim S H, Cho D H. *Metals Material*[J], 2012, 50(3): 206
- [10] Mi Y J, Wang Z F, Liu X H. *Material Chemical*[J], 2012, 22(16): 8036
- [11] Pan Bingli(潘炳力), Xing Yali(邢雅丽), Liu Jingchao(刘敬超) *et al. Tribology*(摩擦学学报)[J], 2011, 31(2): 150
- [12] Ji Shouchang(姬寿长), Li Zhengxian(李争显), Du Jihong(杜继红) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(11): 2005
- [13] Lee C, Wei X, Kysar J W. *Science*[J], 2008, 321: 385
- [14] Wang Zhihui(王智慧), Yang Aidi(杨爱弟), He Dingyong(贺定勇) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(10): 1869
- [15] Deng Y, Yu S F, Xing S L *et al. Applied Surface Science* [J], 2011, 258: 382
- [16] Giovanni B, Benedetta B, Jussi L *et al. Wear*[J], 2012, (276-277): 29
- [17] Byoungchul H, Sunghak L, Jeehoon A. *Material Science and Engineering A*[J], 2002, A335: 268
- [18] Ren L L, Wang X Y, Guo S Z *et al. Journal of Nanoparticle Research*[J], 2011, 13(12): 6389
- [19] Fu Yingqing(傅迎庆), Zhou Feng(周锋), Gao Yang(高阳) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(2): 731

Microstructure and Wear Behavior of Graphene Oxide Modified Self-lubricated Wear Resistant Coating

Tian Haoliang¹, Guo Mengqiu¹, Wang Changliang¹, Tang Zhihui¹, Wei Shicheng², Xu Binshi²

(1. Aviation Key Laboratory of Science and Technology on Advanced Corrosion and Protection for Aviation Material Beijing, Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

(2. National Key Laboratory for Remanufacturing, Academy of Armored Forces Engineering, Beijing 100072, China)

Abstract: Aiming to reduce the friction coefficient of WC-Co coating, the grapheme oxide (GO) and WC-Co spraying powder were uniformly mixed by wet milling. The GO modified WC-Co coating was prepared by detonation gun spraying. The existence of GO, microstructure and chemical composition of the coating were analyzed by XRD, SEM and EDS instrument. Mechanical and wear properties of the coating were studied by micro-hardness tester, universal tensile machine and wear testing machine. The results show that laminar GO exists in the GO modified WC-Co coating. The coating has the dense and uniform structure. The adhesive strength and micro-hardness of the coating is 82 MPa and 10062 MPa, respectively. The friction coefficient of the GO modified WC-Co coating is decreased by 30% compared with that of the WC-Co coating. The addition of GO highly improves the wear resistance of the WC-Co coating.

Key words: detonation gun spraying; grapheme oxide; self-lubricate; wear resistance

Corresponding author: Tian Haoliang, Ph. D., Senior Engineer, Aviation Key Laboratory of Science and Technology on Advanced Corrosion and Protection for Aviation Material Beijing, Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, P. R. China, Tel: 0086-10-62496449, E-mail: haoliangtian@163.com