



金属表面有机防腐涂层研究进展

杲广尧¹, 曹凤婷^{1*}, 高雅², 王铁钢^{1*}, 范其香¹, 刘艳梅¹, 陶建涛³, 贺泽权¹

(1. 天津职业技术师范大学/天津高速切削与精密加工重点实验室, 天津 300222; 2. 天津环科环境咨询有限公司, 天津 300191; 3. 天津因科科创科技有限公司, 天津 300393)

摘要: 环氧涂层是一种重要的有机涂层,因其优异的绝缘特性和粘附力,被广泛应用于金属构件的腐蚀防护中。为了提高有机涂层的耐蚀性能,通过添加填料对其进行改性。根据金属表面有机涂层的防护机理将其分为物理屏障涂层、自修复涂层,以及兼具物理阻隔作用和自修复性的双功能涂层,并且对其发展现状进行了总结,详细阐述了每类涂层的防护机制、研究进展及优劣势,最后指出研发双功能环氧涂层是大幅度提升涂层服役寿命的潜在途径,也是防腐涂层未来的发展趋势和前沿课题。

关键词: 腐蚀防护;有机涂层;物理屏障;自修复;双功能

中图分类号: TG665

文献标志码: A

文章编号: 1673-9981(2023)02-0251-14

引文格式: 杲广尧,曹凤婷,高雅,等. 金属表面有机防腐涂层研究进展[J]. 材料研究与应用,2023,17(2):251-264.

GAO Guangyao, CAO Fengting, GAO Ya, et al. Research Progress of Organic Anti-Corrosive Coatings on Metal Components [J]. Materials Research and Application, 2023, 17(2): 251-264.

金属的腐蚀可显著降低金属材料的强度、塑性、韧性等力学性能,造成巨大的经济损失及人员伤亡。在金属基底上涂敷涂层可以将金属与腐蚀性物质隔离,有效切断腐蚀回路,是金属基体腐蚀防护最有效的措施之一^[1]。目前,涂层的研究方向主要包括制备具有物理屏障功能的涂层,以及在聚合物中加入存储缓蚀剂的纳米材料或微胶囊以赋予涂层自修复功能。事实上,涂层宏观的防腐能力来源于阻隔腐蚀介质传输的被动防护及腐蚀发生后缓蚀剂成膜的主动防护,两者兼顾才能将涂层耐蚀性能最大化。

本文针对具有物理屏障功能或自修复功能的单一涂层,以及兼具两种功能的复合涂层近年来的研究进展进行了全面综述,分类归纳了各类涂层的优势和劣势,并展望了未来防腐涂层的发展趋势。

1 物理屏障涂层

腐蚀防护涂层初期的研发思路是增强涂层的物理屏障功能,但随着纳米容器及微胶囊技术的发展,

逐渐出现了自修复涂层及兼顾两种功能的复合涂层。

1.1 向聚合物中添加二维材料

虽然传统的纯环氧涂层具有优异的机械性能和化学稳定性^[2],但是在涂覆和应用过程中其内部会产生大量的细微孔洞和裂纹,这些微观缺陷可成为腐蚀性组分的扩散通道,导致涂层的物理阻隔性能降低。针对该问题,有学者通过向聚合物涂层中添加二维纳米材料(如石墨烯、黏土、二氧化硅等)加以应对。由于纳米二氧化硅(SiO₂)具有良好的分散性和优异的稳定性,因此在涂层研究中得到广泛的关注^[3-5]。Tang等^[6]通过层层自组装技术将植酸(PA)负载到二氧化硅纳米粒子上并添加到涂层当中,利用二氧化硅提高涂层的物理屏障功能,使涂层的防腐性能得到加强。Gu等^[7]通过将疏水性SiO₂颗粒接枝到聚氨酯膜(PU)上,使其具有粗糙的表面,同样提高了膜层的阻隔性能,表明传统纯环氧涂层的

收稿日期:2022-08-26

基金项目:天津市教委科研项目(2020KJ1103)

作者简介:杲广尧,硕士研究生,研究方向为防腐涂层,E-mail:1004357975@qq.com。

通信作者:曹凤婷,博士研究生,从事金属的腐蚀与防护研究,E-mail:ftcao_88@163.com;

王铁钢,博士研究生,从事刀具涂层、高温防护涂层研究,E-mail:tgwang@tute.edu.cn。

防腐性能主要取决于所添加二维材料的物理屏蔽性能。

作为典型的二维材料,石墨烯具有高强度、层状结构及极高的比表面积等优点,在防腐领域中具有巨大的应用潜力,近年来得到了广泛的关注和研究^[8-11]。Chang等^[12]采用纳米铸造技术制备了环氧树脂/石墨烯复合材料涂层,该涂层具有优异的物理屏障功能,可显著减缓金属的腐蚀。Kumar等^[13]采用等离子喷涂向二氧化铈(CeO_2)复合涂层中掺杂石墨烯纳米片(GNPs),结果显示GNPs存在于 CeO_2 基质中,并在等离子喷涂过程中转化为层状石墨烯,有效增强了涂层的物理屏障功能,使得复合涂层的耐腐蚀性和机械性能均得以提高。Xie等^[14]向磷酸盐涂层中加入氧化石墨烯(GO),利用氧化石墨烯的层状结构加强了涂层的物理屏障功能。值得注意,单纯的加入石墨烯容易在聚合物中发生团聚,反而引起涂层防腐性能的下降^[15],因此石墨烯在涂层中的分散性是实现涂层耐蚀性的关键因素。

目前,石墨烯的分散技术按照修饰机理分为无修饰分散及共价修饰分散。无修饰分散石墨烯是指利用物理手段,如超声震荡等直接对石墨烯进行分散。Liu等^[16]和Ziat等^[17]将分散后的石墨烯加入到环氧涂层(EP)中并涂覆在金属表面,制备出的涂层防腐性能高于纯环氧树脂涂层。与无修饰的物理分散相比,共价修饰分散则更为普遍,其是指在石墨烯表面负载各类与聚合物高分子具有亲和性的官能

团,从而形成共价键结合,提高石墨烯与聚合物的相容性,降低石墨烯的团聚倾向。如Ding等^[18]合成了一种新型羟基环氧磷酸酯单体(PGHEP),将其作为石墨烯的有效分散剂,避免了石墨烯在涂层中发生团聚(见图1)。Li等^[19]通过环烷偶联剂对氧化石墨烯进行了改性处理,增强了氧化石墨烯在涂层中的分散性,制备出含有硅烷化氧化石墨烯(SGO)的复合涂层,SGO延缓了腐蚀性组分的渗透,因此复合涂层的防护功能得到增强。Pourhashem等^[20]利用3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTES)也实现了对GO的硅烷功能化,显著提高了涂层在金属基体上的附着力并显示出了优异的阻隔性能。通过在GO表面负载有机或无机物质,使其与GO生成共价键也能够有效解决GO的分散问题。Cui等^[21]制备了一种负载聚多巴胺(PDA)的GO纳米片,研究表明GO与PDA之间的 $\pi-\pi$ 相互作用,提高了GO在涂层中的分散性,促进GO充分发挥其物理阻隔性能。Zhou团队^[22]使用具有双胺(Lysine)的氨基酸对GO进行改性获得LY-GO纳米片,相对于改性前的GO,该纳米片在WEP涂层中的分布得到明显改善。Zhang等^[23]利用月桂胺(DDA)制备出改性氧化石墨烯(GO-DDA)用于合成GO-DDA/飞机结构腐蚀抑制化合物(CIC-23)复合涂层,由于GO-DDA纳米片的良好分散性,二维材料突出的比表面积充分发挥了物理屏障作用,极大地提升了复合涂层的防腐性能。

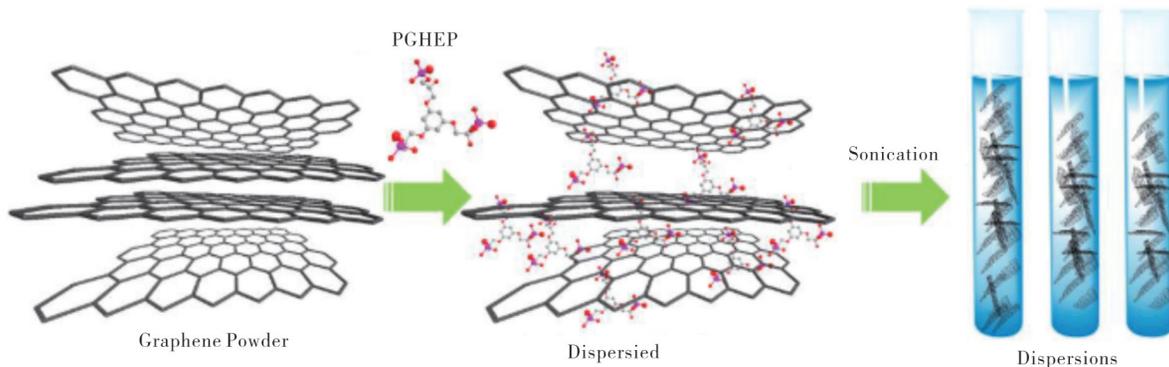


图1 PGHEP功能化石墨烯在水中的分散过程^[18]

Figure 1 the Dispersion process of PGHEP functionalizes graphene in water

除了单一的二维材料外,一维材料与二维材料的组合,或多种二维材料的组合也可在涂层中通过协同效应有效增强涂层的物理屏障功能。Jia等^[24]用埃洛石纳米管(HNT)和还原氧化石墨烯(rGO)合成了一种基于石墨烯的纳米容器(IIN),该纳米

容器不仅具备还原氧化石墨烯的被动保护作用,同时得益于埃洛石纳米管独特的管腔和内、外表面的特殊化学条件,能够延长腐蚀组分到达基体表面的时间,中断可能形成的导电通路,复合涂层的物理屏障功能得到显著增强。Xiong等^[25]将含有水杨醛

(SA)的 ZIF-8 纳米颗粒负载于 GO 纳米片上合成二维纳米复合材料(SCG),将其加入到 AA2024 铝合金表面的 PVB 涂层之中,研究表明 GO 的二维结构和 ZIF-8 纳米颗粒优异的抗渗性能使其阻隔性能增强。Li 等^[26]合成出含有亚麻籽油的聚脲甲醛(PUF)/SiO₂杂化微胶囊并向环氧树脂中加入合成出的微胶囊,制备出复合环氧树脂涂层,研究表明含有一定浓度微胶囊的复合环氧涂层在 NaCl 溶液中

浸泡 1 d 后的阻抗模值比同等条件下的纯环氧涂层高 4 个数量级。Chen 等^[27]合成了二氧化钛/氧化石墨烯/聚苯胺(TiO₂/GO/PANI)纳米复合材料,并以此制备了复合涂层(TiO₂/GO/PANI/EP),图 2 为该涂层的耐蚀机理。GO 提高了涂层的致密性,提供了额外的阻挡层,而均匀分散在涂层中的 PANI 可以钝化金属基体,同时 TiO₂减缓了电子的流失,三者共同作用实现了对金属基体的保护。

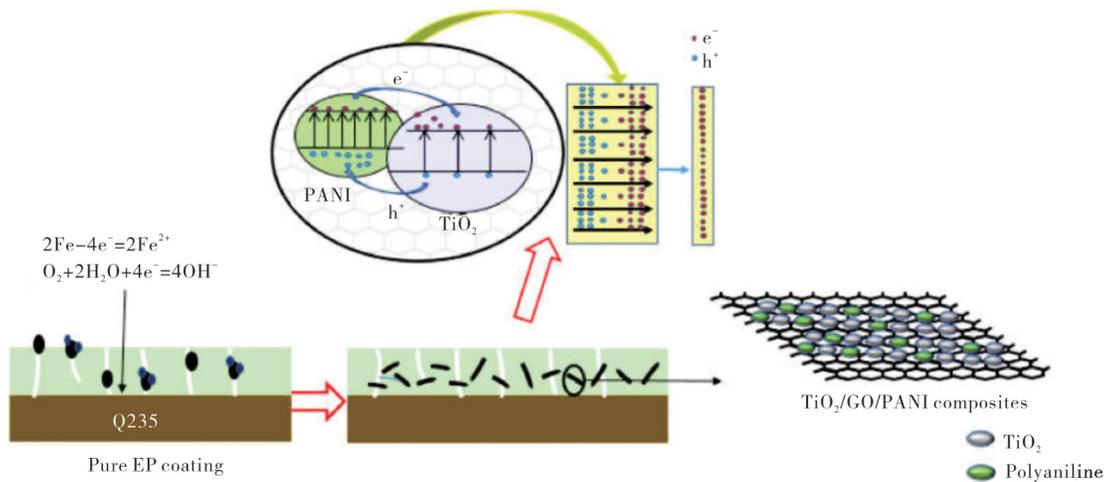


图 2 TiO₂/GO/PANI/EP 涂层的耐蚀机理^[27]

Figure 2 Corrosion resistance mechanism of TiO₂/GO/PANI/EP coating

1.2 向聚合物中添加有机分子材料

除典型的二维材料以外,一些新型的有机分子材料也能起到物理阻隔的作用,并已应用于实际金属防腐领域中。黄德勇等^[28]将聚苯胺(PANI)与短切玻纤(GB)通过原位化学氧化聚合法制备出 PANI-GB 的复合材料,并将 PANI-GB 与环氧树脂混合制备出所需的复合涂层,研究表明加入 PANI-GB 的环氧涂层的物理屏障功能有所提高。冯悠等^[29]同样认为聚苯胺有助于提高涂层对腐蚀性组分的阻挡作用,他们将聚苯胺颗粒加入水性环氧涂层中,聚苯胺会催化金属基体表面生成钝化层,阻碍腐蚀介质的进一步渗入,增强了涂层的阻隔性能。

此外,部分有机分子在与金属基体表面接触后会生成化学转化膜起到隔离腐蚀组分的作用^[30]。Gao 等^[31]利用植酸优秀的螯合能力,在 AZ31B 镁合金上制备了植酸转化膜,研究表明具有植酸转化膜的 AZ31B 镁合金具有较强的耐腐蚀性。Hernández-Alvarado 等^[32]在镁合金基体上涂覆植酸涂层,通过动电位极化技术在 37 °C 的 Hank 溶液中

对裸露样品和具有涂层的样品的耐腐蚀性进行测试,结果表明植酸转化膜涂层为镁合金基体提供了屏障保护。Yan 等^[33]将植酸分子与铁基体中溶解的 Fe²⁺ 离子络合,利用添加金属离子的桥接作用,在 PA/Fe²⁺ 底层逐层沉积 PA-金属络合物,经过检测发现添加金属离子后形成的有机薄膜密度更大、物理屏障功能更加优异,防腐性能也得到了提升。

具有物理屏障功能的涂层,主要是从两方面来增强涂层的防腐性能。一是,用于涂层改性的物质本身具有阻隔作用,可增加腐蚀组分扩散路径的曲折度,阻碍腐蚀组分向基体扩散,延长腐蚀组分到达基体表面的时间;二是,改性的物质与环氧或其他有机涂层发生诸如偶联反应等过程,生成具有物理屏障作用的涂层结构。通过阻挡腐蚀性组分发挥防腐作用的涂层具有较好的性能优势,但是涂层在长期服役过程中也会出现诸多问题,如服役过程中受到机械损伤或由应力引发微裂纹,这些破损部位会成为腐蚀组分向基体扩散的通道,造成基体金属的腐蚀。因此,为实现涂层的长期防护,赋予涂层自修复性能已成为实际工程应用的迫切要求^[34]。

2 自修复功能涂层

自修复涂层是指当服役状态的涂层受到机械损伤或产生微裂纹时,涂层内部通过一系列自发的物理或化学的变化生成新的膜层,将损伤部位修复愈合以重新获得腐蚀防护的效果。根据修复机理,可将其分为本征型自修复涂层和外援型自修复涂层^[35-36]。

2.1 本征型自修复涂层

本征型自修复涂层,涂层材料本身含有特殊的化学键或官能团,在发生破坏后通过化学键的重组、官能团的反应或物理作用等方式实现自修复,但因涉及到对涂层基体材料的改性等,在制备难度上要高于外援型自修复体系。Yuan等^[37]通过二酚酸酯的二缩水甘油醚(DGEDP)和热塑性聚氨酯(TPU)预聚物混合的生物基环氧树脂,制备了自修复涂料体系。Andreeva等^[38]通过将抗腐蚀剂8-羟基喹啉(8-Quinololinol)填入聚合物涂层中,制备了一种具有自修复能力的涂层,当涂层受到损伤后,通过聚合物链段的运动和抗腐蚀剂的溢出实现对涂层的自修复。Hu等^[39]通过紫外(UV)固化,将不饱和环氧树脂与 β -环糊精/石墨烯复合物通过自由基共聚连接,制备出具有多刺激响应的本征自修复环氧树脂涂层,采用加热或近红外线来触发环氧链的自愈合过程,并利用石墨烯的交联锚定作用使断裂键重新结合。Zhang等^[40]通过自由基共聚,制备了基于氟-硅共聚物(FSiAC)和氧化石墨烯(GO)的新型自修复涂层(GO/FSiAC涂层),随着浸泡时间的延长该涂层的孔隙率降低、阻抗增加,表明涂层具有自修复能力。由于本征型自修复涂层体系对于材料自身性能要求过高,其制备工艺难度相对较大。

2.2 外援型自修复涂层

外援型自修复涂层是指向涂层基体中引入外加组分,以赋予涂层具有自我修复的功能。外加组分往往负载于纳米容器中,如微胶囊、水滑石、金属有机框架(MOF)等。自修复涂层在受损时,修复剂(多为缓蚀剂)在外界刺激下(如机械撕裂、pH值、光或热等)从纳米存储器中释放到损伤区域,生成新的保护膜代替原有涂层继续保护基体^[41]。2001年,White等^[42]首次利用微胶囊技术研究自修复涂层,他们采用原位聚合法制备了含双环戊二烯(DCPD)的脲醛树脂微胶囊,吸引了大量学者对自修复涂层展开了研究。Yin等^[43]通过原位聚合法,将尿素与

甲醛聚合为脲醛树脂(UF)微胶囊,该胶囊中负载的环氧树脂可通过pH刺激释放,与聚合物中的CuBr₂固化剂相结合,达到自修复的效果。Wilson等^[44]制备出负载双环戊二烯的微胶囊,并将其混入环氧乙烯基酯基质中,当微胶囊受到外力破裂时内部的双环戊二烯会扩散到损伤的部分,实现对基质的自修复。层状双金属氢氧化物(LDHs)作为一种具有双金属氢氧化物层状结构的无机材料,其由结合紧密的氢氧化物层和处于层间的阴离子组成,层间的阴离子具有显著的可交换特性,同时也可起到负载缓蚀剂的作用^[45-46]。

目前,自修复涂层主要是通过外部环境触发涂层的响应机制,释放缓蚀剂在金属表面生成保护性膜层。根据修复剂实现自修复的机理,可将外援型自修复涂层分为钝化膜型、吸附膜型和沉积膜型自修复涂层^[47-48]。

2.2.1 钝化膜型自修复涂层

钝化膜型自修复涂层是指所添加的填料在涂层受到损伤后释放到损伤部位而生成具有保护性的钝化膜,抑制腐蚀进程。Yang等^[49]通过将苯丙三氮唑(BTA)负载在ZIF-8中,然后用单宁酸(TA)对ZB颗粒表面进行亲水改性,合成的新型纳米材料ZBT与水性环氧涂料结合制备复合涂层,在腐蚀过程发生时单宁酸可与Fe³⁺在金属界面形成稳定的单宁酸铁钝化膜层,可显著提高WEP涂料的长期防腐性能。Liu等^[50]将苯并三唑(BTA)负载到多孔TpPa-1(Tp: 1,3,5-三甲酰基苯甲酚,Pa-1: 1,4苯二胺)中,然后将质量分数0.5%的BTA/TpPa-1和0.5%的TpPa-1分别加入到环氧涂层中,在局部电化学阻抗谱(LEIS)测试中发现:随着浸入时间的延长,缺陷处的TpPa-1/EP涂层的阻抗持续降低;而BTA/TpPa-1/EP涂层缺陷处的阻抗呈现上升趋势,表现出自修复性能。这是由于腐蚀性物质进入涂层后,金属基体发生腐蚀产生OH⁻与FeOH²⁺,引发溶液pH值发生变化,进而导致BTA从纳米容器中释放,与其他含氧粒子共同在金属表面形成钝化膜(见图3)。Ma等^[51]利用介孔二氧化硅负载1-羟基苯并三唑(HOBT)制备出一种新型纳米颗粒,并以此为核心合成了具有自修复能力的复合涂层,当涂层的外部pH值发生变化时缓蚀剂C₆H₄N₃-OH会被释放,并与Cu⁺形成成分为C₆H₄N₃-O-Cu(I)的氧化膜层来抑制金属腐蚀,达到自修复的效果。

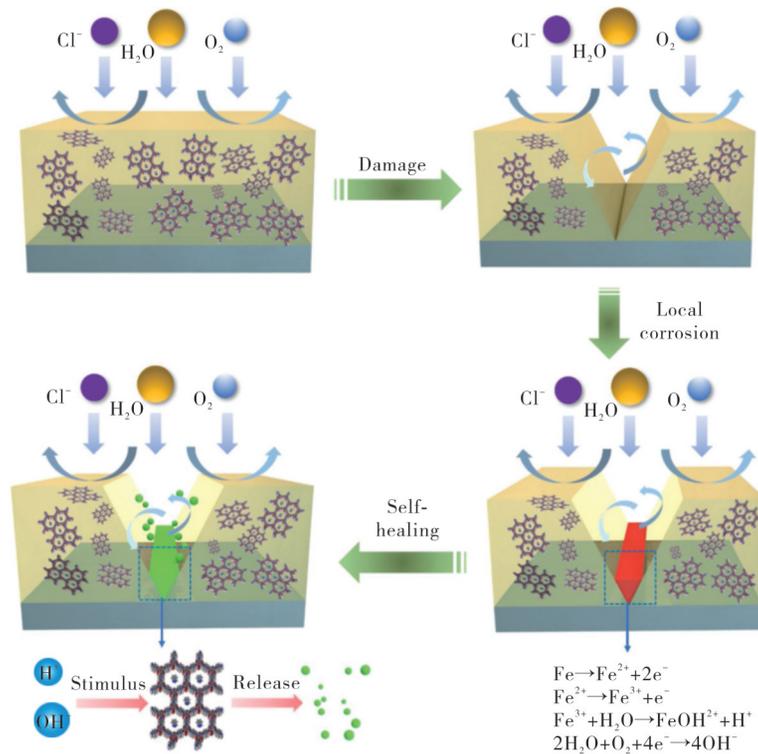


图 3 涂层的防腐蚀和自修复机理^[50]

Figure 3 Anti-corrosion and self-repair mechanisms of coatings

2.2.2 吸附膜型自修复涂层

吸附膜型自修复涂层是指所添加的填料在涂层受到损伤后, 释放到损伤部位并吸附到基体表面生成具有保护性的吸附膜, 从而实现涂层的自修复。Liu 等^[52]用天然多糖壳聚糖负载植酸钠、海藻酸钠等缓蚀剂并分散到水性涂层中, 含有质量分数 5% 的壳聚糖微球水性涂层具有很高的防腐性能, 缓蚀剂植酸钠吸附在金属基体表面生成吸附膜, 使涂层具备了自修复能力。Fu 等^[53]制备了负载咖啡因分子的 SiO₂ 微胶囊, 当 pH 值发生变化时, 微胶囊会释放咖啡因分子在基体表面, 然后通过化学吸附形成分子膜来保护金属基体。Zhao 等^[54]制备了表面具有开孔的中空树莓型聚苯乙烯亚微胶囊, 微胶囊内负载缓蚀剂 BTA, 该微胶囊表面的孔洞在溶液为酸性或者碱性时打开, 在溶液为中性时闭合, 实现了 BTA 的可控释放, 释放后的 BTA 可与金属基体生成金属络合物, 或通过化学吸附生成吸附膜。Qian 等^[55]通过 BTA 和环氧基形状记忆树脂(SMP)制备复合涂层, 通过释放 BTA 在涂层表面生成吸附膜, 解决复合涂层的自修复问题。王照鹏等^[56]将缓蚀剂 BTA 负载于钛酸盐纳米管中, 然后将改性后的纳米管加入涂层中, 当改性涂层表面受到机械损伤或外部 pH 环境发生变化时, 纳米管中的 BTA 会被释

放, 并且与 Cu 离子形成金属络合物对金属基体进行防护。

Yabuki 等^[57]将油酸(OA)和纤维素纳米纤维(CNF)加入聚合物涂层中制备出一种具有自修复能力的复合涂层, 当涂层受到破坏时会释放缓蚀剂 CNF, 其产生 OH⁻可提高溶液 pH 值, 促进 OA 解吸并通过化学吸附附着在基体表面, 实现切断腐蚀回路抑制腐蚀进程的效果。Nawaz 等^[58]以合成的纤维素的微纤维(CMF)为载体, 负载十二胺缓蚀剂(DOC)和聚乙烯亚胺(PEI), 并他们完全分散到聚合物基体中以制备复合自愈环氧涂层, 涂层在受到外力损伤时, 会释放缓蚀剂 PEI 以充当阳离子聚合物, 并且在金属表面生成吸附膜层(见图 4)。

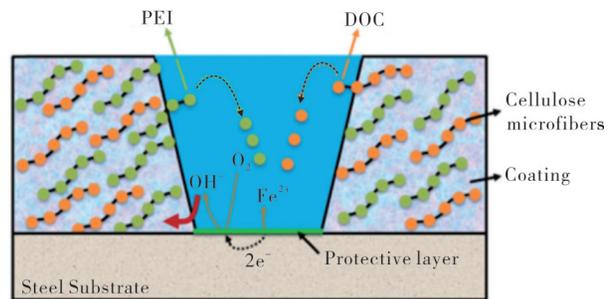


图 4 智复合自愈环氧涂层的自修复机制^[58]

Figure 4 Self-healing mechanism of epoxy coating

2.2.3 沉积膜型自修复涂层

沉积膜型自修复涂层是指所添加的填料在涂层受到损伤后, 释放到损伤部位并通过涂层中正负离子的迁移发生氧化还原反应生成沉积膜, 以实现自修复效果的涂层。Li等^[59]通过原位聚合制备了负载桐油的脲醛(UF)微胶囊, 并将其添加到环氧树脂中以制备自修复涂层, 其可在涂层划痕处生成新的膜层, 这主要归功于微胶囊中的桐油酸甘油酯与氧气发生聚合, 在涂层损伤处生成沉积膜。

Sakai等^[60]利用TiO₂颗粒和酪蛋白缓蚀剂制备了一种自修复涂层, 随着pH值的变化, 会在涂层表面形成组分为TiO₂颗粒和酪蛋白的沉积膜。Du等^[61]通过水热结晶-离子交换-自组装晶种生长-热

压技术合成了一种硅烷/Ce-ZSM-5涂层, 当涂层受到破坏引发pH发生变化时, 缓蚀剂Ce³⁺释放并与ZSM-5沸石生成Ce(OH)₃或CeO₂析出物, 从而形成致密的保护层, 达成自修复的效果(见图5)。Javidparvar等^[62]将三价铈离子和苯并咪唑负载在氧化石墨烯上, 并将修饰后的氧化石墨烯分散到环氧树脂/聚酰胺复合涂层中, 三价铈离子可在阴极区沉淀并形成稳定的沉积膜。Zhou等^[63]和Wang等^[64]用植酸修饰的氧化石墨烯(PA-GO)制备了环氧树脂涂料以改性环氧树脂涂层, 在腐蚀发生时涂层中的植酸与基体表面的金属离子螯合沉淀, 从而生成沉积膜对涂层进行保护。

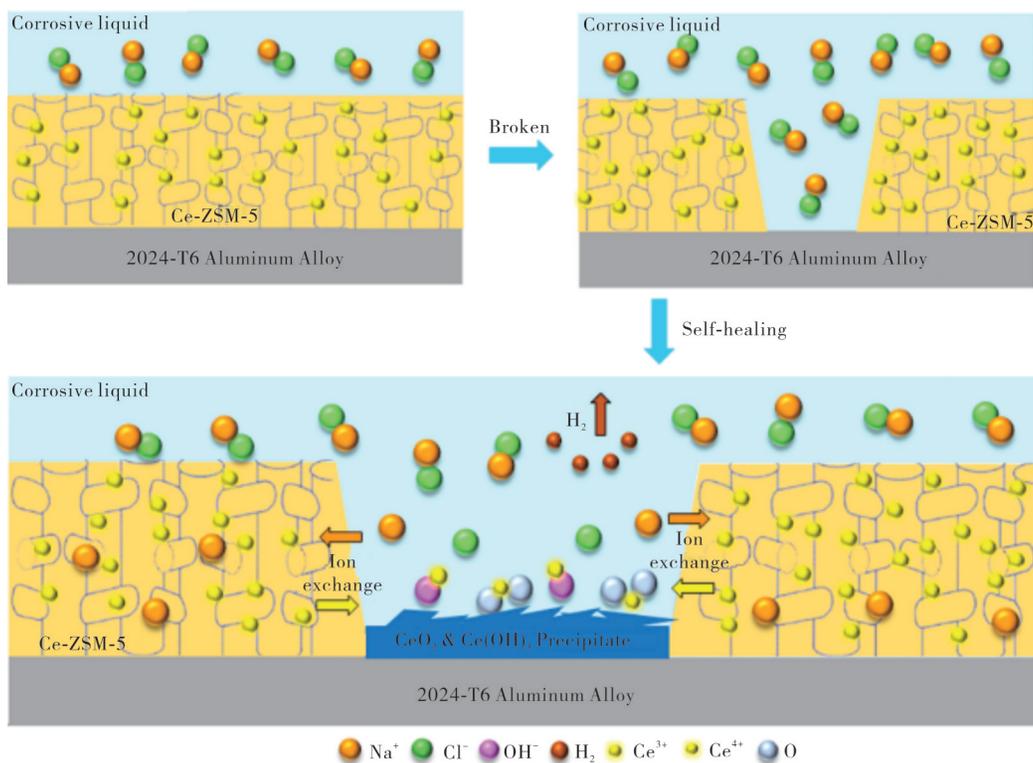


图5 Ce-ZSM-5涂层的自修复机理^[61]

Figure 5 Self-repair mechanism of Ce-ZSM-5 coating

具有自修复功能的涂层,除了少部分通过在微胶囊中负载聚合物与固化剂之外,其主流方式则是通过在纳米粒子与微胶囊中负载各类缓蚀剂,依赖外部环境触发响应机制得以释放,在基体表面生成不同类型的膜层填补涂层破损部分,完成自修复过程,阻止腐蚀组分对于基体的持续性破坏。但是,该类涂层的作用是事后补救形式的主动防护,而其本身的屏蔽作用不足以阻止腐蚀组分向涂层的扩散和迁移,无法避免腐蚀组分在短时间内引发的金属基

体腐蚀。因此,只具有单一自修复性能的涂层也不能满足金属长期防护的需求。

3 兼顾物理屏蔽性和自修复性的双功能涂层

3.1 微胶囊载体

目前,双功能涂层主要通过具有物理阻隔作用的纳米容器承载具有修复作用的缓蚀剂来实现。

Han等^[65]制备了含有聚苯胺(PANI)/环氧树脂共聚物的脲醛树脂(UF)微胶囊,并以此获得了新型自修复涂层。PANI在涂层中不仅可以形成均匀的膜层结构,将腐蚀介质与金属基体隔离,还可起到钝化金属基体的作用,因此含有改性后UF微胶囊的涂层具有优异的自修复性能和防腐性能。Ren等^[66]将负载 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 的乙烯-醋酸乙烯酯聚合物(EVA)微球加入形状记忆环氧涂层中,采用高温固化的方法使EVA微球之间融合,增强了涂层的耐腐蚀性能与自修复能力,自修复后的复合涂层的低频阻抗模量比空白环氧涂层高3个数量级。Li等^[67]通过在Pickering乳液中的油/水界面处自组装GO,获取氧化石墨烯微胶囊GOMCs,其核壳结构可以转移到水性PU基体上制备自修复涂层GOMCs/PU,该涂层表现出比纯PU涂层更好的防腐性能。Huang等^[68]同样利用聚苯胺与苯并三唑合成了一种新型的纳米微胶囊(PANI/BTA),并与形状记忆聚合物(SMP)环氧涂层混合制备出新型复合涂层,PANI/BTA纳米胶囊可以实现BTA的可控释放,使其吸附在金属表面抑制腐蚀,并且PANI能促进 Fe_2O_3 钝化层的形成,SMP涂层在加热后可使划痕尺寸变窄,有利于减少所需的缓蚀剂用量,表明PANI、BTA和SMP涂层具有协同抑制作用,PANI/BTA涂层的自修复性能相对于单一的SMP涂层得到增强。

3.2 二维材料载体

相比于微胶囊,更多研究者倾向于采用改性后的二维材料作为修复剂/缓蚀剂的载体,这主要缘于二维材料突出的比表面积在物理屏蔽方面具有天然的优势。Hao等^[69]制备出含有植酸掺杂聚苯胺(PANI-PA)的环氧涂层,质量分数2%的PANI-PA环氧涂层具有优异的保护能力和一定程度的自愈功能。Hao等^[70]将聚苯胺改性后的石墨烯($\text{Gr}@$ PANI)作为纳米容器负载苯并三唑,发现PANI能促进 Fe_2O_3 钝化层的形成,BTA的释放可为金属基体提供有效的修复功能,石墨烯则会提供物理屏障功能。Liu等^[71]合成了一种新型石墨烯/ β -环糊精基超分子纳米容器负载BTA,制备了复合涂层,局部电化学阻抗谱(LEIS)证明了复合涂层的自愈功能,EIS的监测结果表明含有石墨烯/ β -环糊精基纳米容器的聚合物涂层具有持久的防腐性能。Ye等^[72]将苯并三唑负载到多孔石墨烯片材中,然后分散到环氧树脂涂层中形成8-PG-BTA/EP复合涂层,由于石墨烯基纳米容器的自发释放复合涂层具有良好的自愈能力,同时石墨烯的物理屏障作用可以抑制腐蚀介

质的渗透,提高了涂层的防腐能力。Liu等^[73]通过GO纳米片和乙二胺- β -环糊精(EDA-CD)之间的环氧化物开环和酰胺化反应,制备出了表面负载了环糊精的 β -环糊精/石墨烯(CD-G),通过石墨烯表面的环糊精与高分子链上的金刚烷之间的动态主客体识别,可以实现自修复效果,同时石墨烯纳米片作为典型的二维材料具有极高的比表面积,能在很大程度上阻止腐蚀性成分的扩散来减缓金属的腐蚀。

Kasaecian等^[74]用1H-苯并咪唑(BIM)分子对氧化石墨烯(GO)纳米片进行了非共价功能化,发现含有0.1%的GO-BIM的复合环氧涂层的阻隔性能得到增强,负载GO-BIM的复合涂层具有优异的自修复性能。Habibiyan等^[75]将聚多巴胺和锌离子共同负载于氧化石墨烯之上,制备了GO-PDA-Zn纳米复合材料,该复合材料的聚合物涂层具有更好的耐腐蚀性,并通过浸入盐溶液的划痕涂层的阻抗测量证明了其良好的自愈性。Chen等^[76]通过静电自组装,将GO和 PO_4^{3-} 与插层水滑石(PIH)结合,制备了GO@PIH纳米复合材料并将其分散到WEC涂层中得到复合涂层GO@PIH/WECs,与空白WEC涂层相比,含有GO@PIH的WEC涂层具有更好的耐腐蚀性和自修复性能。类似的,以氧化石墨烯为纳米容器的双功能涂层可负载种类繁多的修复剂,诸如苯并咪唑-磷酸锌(ZP-BIM)^[77]、掺杂有 Zn^{2+} 的聚吡咯(PPy)纳米粒子PPy-Zn^[78]等,该类涂层均借助于氧化石墨烯对腐蚀性组分的“迷宫效应”及修复剂/缓蚀剂在涂层损伤处的成膜作用,实现涂层优异的长期防腐效果(见图6^[78])。

Li等^[79]将单宁酸(TA)和铈(III)阳离子(Ce^{3+})负载于石墨烯上并与水性环氧树脂混合以制备新型复合环氧涂层,由于石墨烯的阻隔特性使腐蚀介质的穿透速率降低,同时在酸性条件下 Ce^{3+} 会在基体表面生成氢氧化铈或氧化铈膜,含有Gr-TA- Ce^{3+} 材料的水性环氧涂层表现出显著的阻隔性能和高效的自修复能力。Ma^[80]通过原位聚合方法将GO和负载苯并三唑的介孔二氧化硅纳米颗粒(BTA/MSNs)结合制备了一种改性氧化石墨烯fGO,并将其作为纳米填料用于增强水性环氧(WEP)涂层的防腐性能,使fGO/WEP涂层兼具物理阻隔及损伤自修复的双重功能。具有双功能的复合涂层通过涂层体系中的载体发挥物理屏障功能,而负载的缓蚀剂或修复剂则发挥损伤修复的作用,二者分别在腐蚀的预防阶段和损伤阶段起到被动防护和主动防护的效果,共同延长涂层的服役寿命(见图7^[81])。

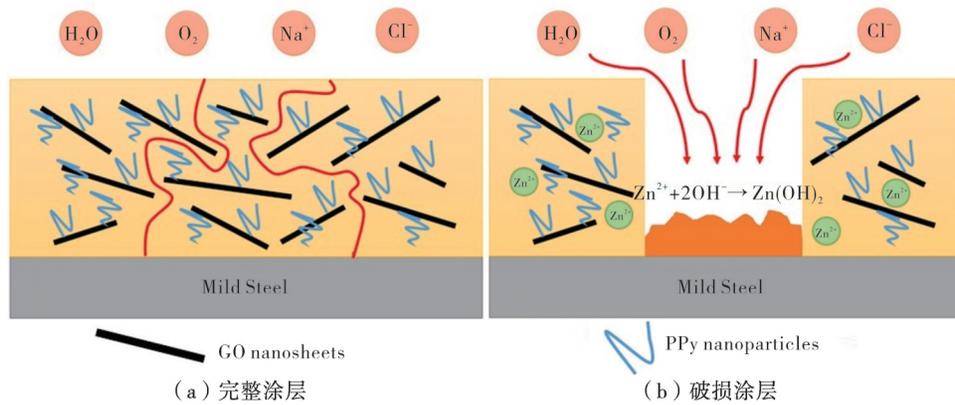


图6 纳米颗粒对完整涂层和破损涂层的腐蚀防护机理^[78]

Figure 6 Anti-corrosion mechanism of nano-particles against entire coating and damaged coating

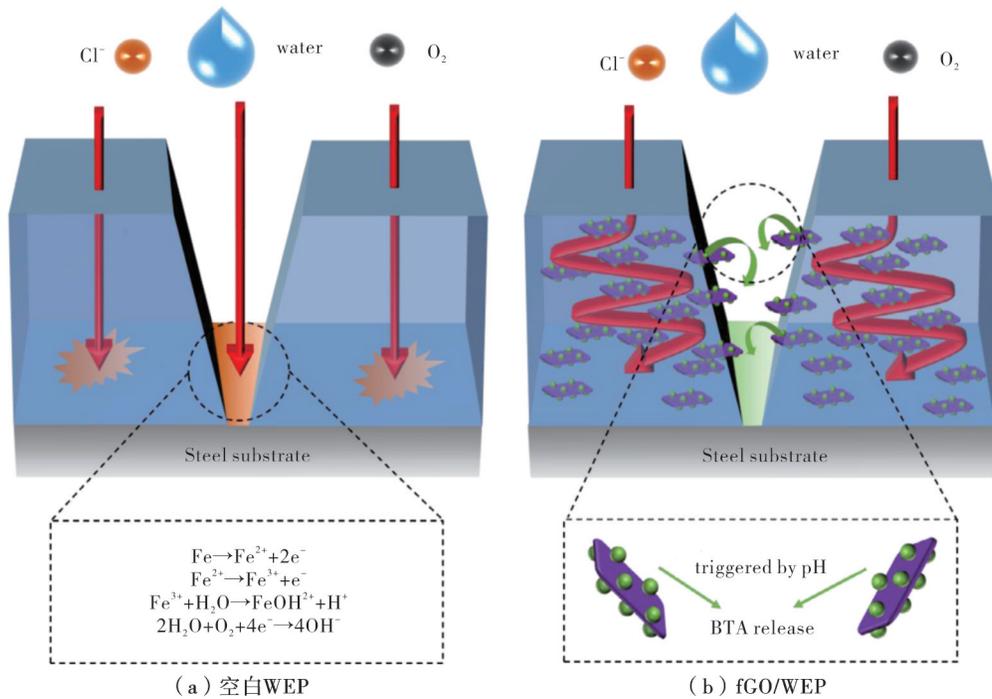


图7 空白WEP和fGO/WEP的防腐性能示意图^[81]

Figure 7 Schematic diagram of the corrosion resistance of blank WEP and fGO/WEP

3.3 超疏水分子载体

除添加具有突出表面积的二维材料以外,利用具有超疏水功能的分子储存器也是开发双功能涂层的有效策略^[81]。实现超疏水性一般是用低表面自由能涂层对粗糙表面进行化学修饰,或在疏水基底上创建分层形貌^[82]。Wang等^[83]将三氯丙基硅烷(TCPS)和低粘度硅油自修复剂(SO)填入聚二甲基硅氧烷(PDMS)基质中,制备了具有自修复能力的超疏水材料。Yang^[84]将缓蚀剂2-巯基苯并噻唑(MBT)负载至埃洛石(HNTs)孔道中获得HNTs/MBT,将氟化物改性的HNTs/MBT与疏水性纳米

级SiO₂填充到聚偏二氟乙烯(PVDF)涂层中,制备了一种新型自修复超疏水涂层,该涂层的防腐性能远远高于纯PVDF涂层,这主要归因于超疏水表面和缓蚀剂的协同作用。

超疏水表面可为金属和腐蚀液体之间提供隔离屏障,在涂层发生破损时缓蚀剂的释放能够配位到基体表面钝化裸露区域,从而使金属达到耐腐蚀的效果。鲁焱焱等^[85]将环氧树脂、中性硅酮胶和疏水纳米SiO₂按照一定比例混合制备出涂层的底层部分,再将纳米SiO₂与无水乙醇混合得到涂层的表层部分,以此获得具有自修复能力的双层复合超疏水

涂层,当表层磨损后底层EP/硅酮胶/SiO₂复合涂层通过加热使SiO₂迁移到涂层上层,为涂层表面提供大量微/纳米尺度的孔隙,形成与表层SiO₂层相似

的微观结构,表明所制备的新型超疏水涂层不仅具有良好的耐腐蚀性能,还具备优异的自修复能力(见图8)。

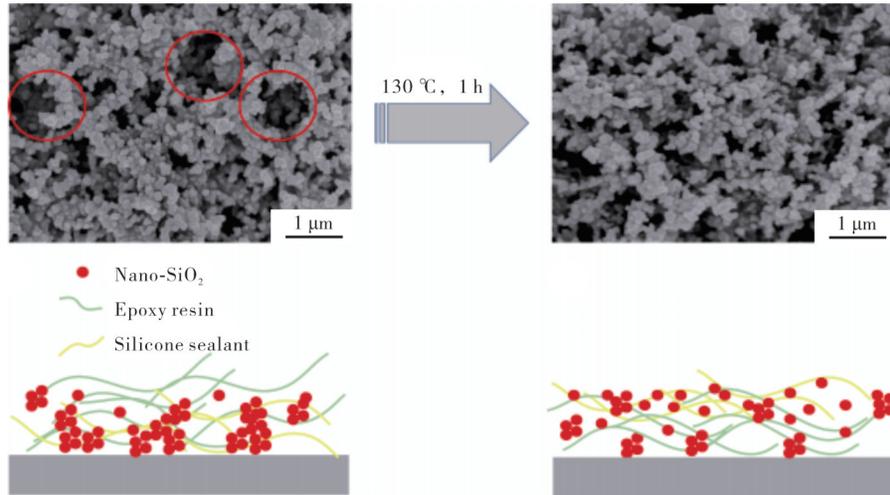


图 8 涂层自修复前后的SEM图像及涂层的自修复机理^[85]

Figure 8 SEM images of the coating before and after self-repair and the self-repair mechanism of the coating

具有双功能的涂层不再局限于单一防护的思维,而是从整体布局,综合发挥涂层中各类填料的潜能,兼顾阻隔腐蚀组分和修复涂层破损部位的任务,为实现涂层对金属的长期防护发挥重要作用。

功能的涂层(见图9)。但是,单一物理屏障功能的涂层在受到破坏或外部环境变化时,往往会迅速失去防护功能,甚至会加速金属的腐蚀。虽然纳米存储器负载缓蚀剂的自修复涂层的研究取得了长足的发展,但其大范围的工程应用依然没有实现。究其原因,缘于该类涂层在实际服役环境中的耐蚀性不足、所用填料合成过程复杂、涉及有毒溶剂及价格高昂等问题,更重要的是,目前涂层填料的开发缺乏统

4 结语及展望

目前,对于金属基底表面改性有机涂层的研究大部分是聚焦于具有单一物理屏障功能或是自修复

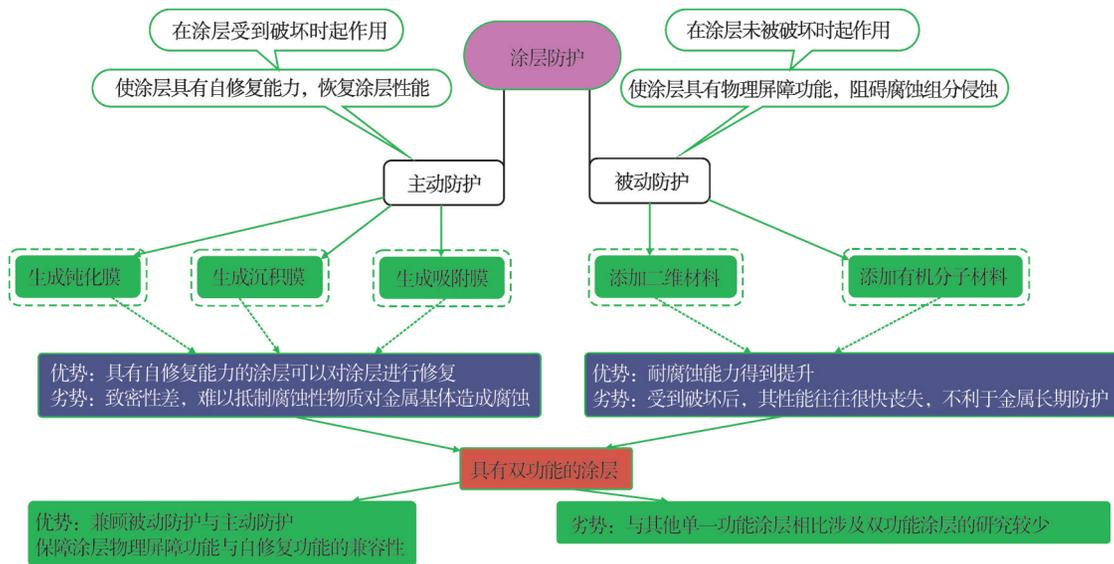


图 9 金属表面有机防护涂层汇总分类

Figure 9 Summary of organic protective coatings on metal surfaces

一的设计原则和导向依据,尚处在性能试错-机理解释的模式,无法统筹利用各关键因素实现涂层耐蚀性能的最大化,也不可避免地消耗大量的人力和高昂的时间成本。因此,亟需以性能为着眼点,兼顾工艺、环境、成本等,打破被动防护或主动防护的单一思维壁垒,综合发挥涂层填料中纳米存储器载体和缓蚀剂各自的潜能,从腐蚀介质阻隔和损伤部位修复的角度出发,提出更具普适性的填料设计模式,这对全面提升涂层的长效防护性能已变得十分必要。兼具物理屏蔽性和自修复性的双功能涂层正是在这种需求下应运而生,目前已成为防腐涂层的研究热点和前沿课题,并初步显示了在腐蚀防护领域中的巨大潜力。

相对于单一功能的涂层,双功能涂层的发展尚不完善,还存在以下问题需要科研工作者共同探讨。

(1)双功能涂层中的填料制备过程复杂且成本高昂,这对于大范围的工业生产是不现实的,如何以经济有效的方式开发耐久性优良的防腐涂层仍然是一个亟待研究的热点课题。

(2)大多数涂层中添加的填料具有一定的毒性,或者在填料合成过程涉及的前驱体/辅助试剂可对环境造成伤害,若要实现大规模应用必须要避免这类问题。

(3)双功能涂层对涂层耐蚀性之外的性能(如力学性能、摩擦性能等)可能存在副作用,而相关研究较为匮乏,也是未来需要特别关注的问题。

(4)双功能涂层在实际应用中的防腐性能依然无法满足实际要求,特别是在复杂的环境中这些涂层的防护功能与实验室研究存在较大差距。如何基于实际服役环境设计高性能的复合涂层,使其从实验室真正走向工程应用,是未来科学研究必须要解决的难题。

参考文献:

- [1] 李海燕,冯莹莹,张茗珺,等.微胶囊型自修复防腐涂层的研究[C].沈阳:中国腐蚀与防护学会,2021.
- [2] GE T H, ZHAO W J, WU X, et al. Design alternate epoxy-reduced graphene oxide/epoxy-zinc multilayer coatings for achieving long-term corrosion resistance for Cu[J]. *Materials & Design*, 2020, 186(C): 108299-108299.
- [3] 曲爱兰,文秀芳,皮丕辉,等.复合SiO₂粒子涂膜表面的超疏水性研究[J].*无机材料学报*,2008(2):373-378.
- [4] 杨辉,高红芳.二氧化硅/聚乙烯基倍半硅氧烷超疏水涂层的制备与表征[J].*高分子材料科学与工程*,2016, 32(11):130-134.
- [5] 王岚.二氧化硅基超疏水涂层的研究[D].上海:华东理工大学,2017.
- [6] TANG F, WANG X, XU X, et al. Phytic acid doped nanoparticles for green anticorrosion coatings [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2010, 369(1-3): 101-105
- [7] GU H, LI G, LI P, et al. Superhydrophobic and breathable SiO₂/polyurethane porous membrane for durable water repellent application and oil-water separation [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 512: 144837.
- [8] ZHONG D, YANG Q, GUO L, et al. Fusion of nacre, mussel, and lotus leaf: Bio-inspired graphene composite paper with multifunctional integration [J]. *Nanoscale*, 2013, 5(13): 5758-5764.
- [9] LEI H, ZHOU D, TANG J, et al. Epoxy graphene oxide from a simple photo-fenton reaction and its hybrid with phytic acid for enhancing U(VI) capture [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 738: 140316.
- [10] LI H, CHEN S, LI Z, et al. Preparation of PU/GO hybrid wall microcapsules and their self-lubricating properties for epoxy composites [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, 596: 124729.
- [11] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films [J]. *Science*, 2004, 306: 666-669.
- [12] CHANG K, HSU M, LU H, et al. Room-temperature cured hydrophobic epoxy/graphene composites as corrosion inhibitor for cold-rolled steel [J]. *Carbon*, 2014, 66: 144-153.
- [13] KUMAR R, PANDEY K K, ISLAM A, et al. Graphene nanoplatelets: A promising corrosion inhibitor and toughening inclusion in plasma sprayed cerium oxide coating [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 809: 151819.
- [14] XIE Y, CHEN M, XIE D, et al. A fast, low temperature zinc phosphate coating on steel accelerated by graphene oxide [J]. *Corrosion Science*, 2017, 128: 1-8.
- [15] ATIF R, INAM F. Reasons and remedies for the agglomeration of multilayered graphene and carbon nanotubes in polymers [J]. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2016, 7(1): 1174-1196.
- [16] LIU S, GU L, ZHAO H, et al. Corrosion resistance of graphene-reinforced waterborne epoxy coatings [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2016, 32(5): 425-431.
- [17] ZIAT Y, HAMMI M, ZARHRI Z, et al. Epoxy coating modified with graphene: A promising

- composite against corrosion behavior of copper surface in marine media [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 820: 153380.
- [18] DING J, UR RAHMAN O, PENG W, et al. A novel hydroxyl epoxy phosphate monomer enhancing the anticorrosive performance of waterborne graphene/epoxy coatings [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 427: 981-991.
- [19] LI J, CUI J, YANG J, et al. Silanized graphene oxide reinforced organofunctional silane composite coatings for corrosion protection [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2016, 99: 443-451.
- [20] POURHASHEM S, VAEZI M R, RASHIDI A, et al. Distinctive roles of silane coupling agents on the corrosion inhibition performance of graphene oxide in epoxy coatings [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2017, 111: 47-56.
- [21] CUI M, REN S, ZHAO H, et al. Polydopamine coated graphene oxide for anticorrosive reinforcement of water-borne epoxy coating [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 335: 255-266.
- [22] ZHOU X, HUANG H, ZHU R, et al. Facile modification of graphene oxide with lysine for improving anti-corrosion performances of water-borne epoxy coatings [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 136: 105200.
- [23] ZHANG H, ZHOU H, YANG J, et al. Synergism of modified graphene oxide to aircraft structural corrosion inhibiting compounds coatings [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 132: 490-498.
- [24] JIA Y, QIU T, GUO L, et al. Preparation of pH responsive smart nanocontainer via inclusion of inhibitor in graphene/halloysite nanotubes and its application in intelligent anticorrosion protection [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 504: 144496.
- [25] XIONG L, LIU J, YU M, et al. Improving the corrosion protection properties of PVB coating by using salicylaldehyde@ZIF-8/graphene oxide two-dimensional nanocomposites [J]. *Corrosion Science*, 2019, 146: 70-79.
- [26] LI K, LI H, CUI Y, et al. Dual-functional coatings with self-lubricating and self-healing properties by combining Poly(urea-formaldehyde)/SiO₂ hybrid microcapsules containing linseed oil [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58 (48): 22032-22039.
- [27] CHEN S, LI B, XIAO R, et al. Design an epoxy coating with TiO₂/GO/PANI nanocomposites for enhancing corrosion resistance of Q235 carbon steel [J]. *Materials*, 2021, 14(10): 2629.
- [28] 黄德勇. 改性聚苯胺/环氧树脂涂层的制备及防腐性能研究[D]. 吉林: 吉林大学, 2015.
- [29] 冯悠. 磷酸锌和聚苯胺颗粒对水性环氧树脂防腐性能影响研究[D]. 北京: 中国科学院大学(中国科学院过程工程研究所), 2018.
- [30] 张金涛, 胡吉明, 张鉴清, 等. LY12 铝合金/钝化膜/环氧涂层复合电极的腐蚀电化学行为[J]. *金属学报*, 2006, 42(5): 528-532.
- [31] GAO H F, ZHANG S T, LIU C L, et al. Phytic acid conversion coating on AZ31B magnesium alloy [J]. *Surface Engineering*, 2012, 28(5): 387-392.
- [32] HERNÁNDEZ-ALVARADO L A, LOMELÍ M A, HERNÁNDEZ L S, et al. Caracterización y comportamiento frente a la corrosión de recubrimientos de ácido fólico, obtenidos por conversión química, sobre sustratos de magnesio en solución fisiológica [J]. *Revista de Metalurgia*, 2014, 50(2): e012.
- [33] YAN R, GAO X, HE W, et al. A simple and convenient method to fabricate new types of phytic acid-metal conversion coatings with excellent anti-corrosion performance on the iron substrate [J]. *RSC Advances*, 2017, 7(65): 41152-41162.
- [34] ZHANG D, PENG F, LIU X. Protection of magnesium alloys: From physical barrier coating to smart self-healing coating [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 853: 157010.
- [35] 汪海平, 容敏智, 章明秋. 微胶囊填充型自修复聚合物及其复合材料[J]. *化学进展*, 2010, 22(12): 2397.
- [36] 李海燕, 崔业翔, 王晴, 等. 自修复涂层材料研究进展 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2016, 32(10): 177-182.
- [37] YUAN D, SOLOUKI BONAB V, PATEL A, et al. Design strategy for self-healing epoxy coatings [J]. *Coatings*, 2020, 10(1): 50.
- [38] ANDREEVA D V, FIX D, MÖHWALD H, et al. Self-healing anticorrosion coatings based on pH-sensitive polyelectrolyte/inhibitor sandwichlike nanostructures [J]. *Advanced Materials*, 2008, 20 (14): 2789-2794.
- [39] HU Z, ZHANG D, LU F, et al. Multistimuli-responsive intrinsic self-healing epoxy resin constructed by host-guest interactions [J]. *Macromolecules*, 2018, 51(14): 5294-5303.
- [40] ZHANG H, LIANG T, LIU Y, et al. Low-surface-free-energy GO/FSiAC coating with self-healing function for anticorrosion and antifouling applications [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2021, 425: 127690.
- [41] NAZEER A A, MADKOUR M. Potential use of smart coatings for corrosion protection of metals and alloys: A review [J]. *Journal of Molecular Liquids*,

- 2018, 253: 11-22.
- [42] WHITE S R, SOTTOS N R, GEUBELLE P H, et al. Autonomic healing of polymer composites [J]. *Nature*, 2001, 409: 794-797.
- [43] YIN T, RONG M Z, ZHANG M Q, et al. Self-healing epoxy composites-preparation and effect of the healant consisting of microencapsulated epoxy and latent curing agent [J]. *Composites Science and Technology*, 2007, 67(2): 201-212.
- [44] WILSON G O, MOORE J S, WHITE S R, et al. Autonomic healing of epoxy vinyl esters via ring opening metathesis polymerization [J]. *Advanced Functional Materials*, 2008, 18(1): 44-52.
- [45] 雷立旭,张卫锋,胡猛.层状复合金属氢氧化物:结构、性质及其应用[J].*无机化学学报*, 2005, 21(4): 451-463.
- [46] SUBASRI R, SOMA RAJU K R C, REDDY D S, et al. Environmentally friendly Zn-Al layered double hydroxide (LDH) -based sol-gel corrosion protection coatings on AA 2024-T3 [J]. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2019, 16(5): 1447-1463.
- [47] GARCÍA S J, FISCHER H R, WHITE P A, et al. Self-healing anticorrosive organic coating based on an encapsulated water reactive silyl ester: Synthesis and proof of concept [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2011, 70(2-3): 142-149.
- [48] UDOH I I, SHI H, DANIEL E F, et al. Active anticorrosion and self-healing coatings: A review with focus on multi-action smart coating strategies [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, 16: 224-237.
- [49] YANG C, XU W, MENG X, et al. A pH-responsive hydrophilic controlled release system based on ZIF-8 for self-healing anticorrosion application [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 415: 128985.
- [50] LIU T, LI W, ZHANG C, et al. Preparation of highly efficient self-healing anticorrosion epoxy coating by integration of benzotriazole corrosion inhibitor loaded 2D-COF [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2021, 97: 560-573.
- [51] MA X, XU L, WANG W, et al. Synthesis and characterisation of composite nanoparticles of mesoporous silica loaded with inhibitor for corrosion protection of Cu-Zn alloy [J]. *Corrosion Science*, 2017, 120: 139-147.
- [52] LIU X, LI W, WANG W, et al. Synthesis and characterization of pH-responsive mesoporous chitosan microspheres loaded with sodium phytate for smart water-based coatings [J]. *Materials and Corrosion*, 2018, 69(6): 736-748.
- [53] FU J J, CHEN T, WANG M D, et al. Acid and alkaline dual stimuli-responsive mechanized hollow mesoporous silica nanoparticles as smart nanocontainers for intelligent anticorrosion coatings [J]. *ACS Nano*, 2013, 7(12): 11397-11408.
- [54] ZHAO D, WANG M, XU Y, et al. The fabrication and corrosion resistance of benzotriazole-loaded raspberry-like hollow polymeric microspheres [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2014, 238: 15-26.
- [55] QIAN H, XU D, DU C, et al. Dual-action smart coatings with a self-healing superhydrophobic surface and anti-corrosion properties [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(5): 2355-2364.
- [56] 王照鹏,王洪涛,许志龙,等.添加装载缓蚀剂纳米管溶胶-凝胶涂层的缓蚀自修复行为[J].*腐蚀与防护*, 2021, 42(7): 8.
- [57] YABUKI A, SHIRAIWA T, FATHONA I W. pH-controlled self-healing polymer coatings with cellulose nanofibers providing an effective release of corrosion inhibitor [J]. *Corrosion Science*, 2016, 103: 117-123.
- [58] NAWAZ M, HABIB S, KHAN A, et al. Cellulose microfibers (CMFs) as a smart carrier for autonomous self-healing in epoxy coatings [J]. *New Journal of Chemistry*, 2020, 44(15): 5702-5710.
- [59] LI J, SHI H, LIU F, et al. Self-healing epoxy coating based on tung oil-containing microcapsules for corrosion protection [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2021, 156: 106236.
- [60] YABUKI A, SAKAI M. Self-healing corrosion protective coatings by TiO₂ particles and a pH-sensitive organic agent on a magnesium alloy [C]. Ghent: Ghent University, 2013.
- [61] DU J, WANG Z, WEI Z, et al. An environmental friendly self-healing coating with Silane/Ce-ZSM-5 zeolite structure for corrosion protection of aluminum alloy [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2022, 436: 128290.
- [62] JAVIDPARVAR A A, NADERI R, RAMEZANZADEH B. Manipulating graphene oxide nanocontainer with benzimidazole and cerium ions: Application in epoxy-based nanocomposite for active corrosion protection [J]. *Corrosion Science*, 2020, 165: 108379.
- [63] ZHOU X, HUANG H, ZHU R, et al. Green modification of graphene oxide with phytic acid and its application in anticorrosive water-borne epoxy coatings [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 143: 105601.
- [64] WANG N, GAO H, ZHANG J, et al. Phytic acid intercalated graphene oxide for anticorrosive

- reinforcement of waterborne epoxy resin coating [J]. *Polymers*, 2019, 11(12): 1950.
- [65] HAN R, HE H, LIU X, et al. Anti-corrosion and self-healing coatings with polyaniline/epoxy copolymer-urea-formaldehyde microcapsules for rusty steel sheets [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 616: 605-617.
- [66] REN C, HUANG Y, HAO W, et al. Multi-action self-healing coatings with simultaneous recovery of corrosion resistance and adhesion strength [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, 101: 18-27.
- [67] LI J, FENG Q, CUI J, et al. Self-assembled graphene oxide microcapsules in Pickering emulsions for self-healing waterborne polyurethane coatings [J]. *Composites Science and Technology*, 2017, 151: 282-290.
- [68] HUANG Y, LIU T, MA L, et al. Saline-responsive triple-action self-healing coating for intelligent corrosion control [J]. *Materials & Design*, 2022: 110381.
- [69] HAO Y, SANI L A, GE T, et al. Phytic acid doped polyaniline containing epoxy coatings for corrosion protection of Q235 carbon steel [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 419: 826-837.
- [70] HAO Y, ZHAO Y, LI B, et al. Self-healing effect of graphene@PANI loaded with benzotriazole for carbon steel [J]. *Corrosion Science*, 2020, 163: 108246.
- [71] LIU C, ZHAO H, HOU P, et al. Efficient graphene/cyclodextrin-based nanocontainer: Synthesis and host-guest inclusion for self-healing anticorrosion application [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(42): 36229-36239.
- [72] YE Y, CHEN H, ZOU Y, et al. Corrosion protective mechanism of smart graphene-based self-healing coating on carbon steel [J]. *Corrosion Science*, 2020, 174: 108825.
- [73] LIU C, LI J, JIN Z, et al. Synthesis of graphene-epoxy nanocomposites with the capability to self-heal underwater for materials protection [J]. *Composites Communications*, 2019, 15: 155-161.
- [74] KASAEIAN M, GHASEMI E, RAMEZANZADEH B, et al. Construction of a highly effective self-repair corrosion-resistant epoxy composite through impregnation of 1H-benzimidazole corrosion inhibitor modified graphene oxide nanosheets (GO-BIM) [J]. *Corrosion Science*, 2018, 145: 119-134.
- [75] HABIBIYAN A, RAMEZANZADEH B, MAHDAVIAN M, et al. Rational assembly of mussel-inspired polydopamine (PDA) -Zn (II) complex nanospheres on graphene oxide framework tailored for robust self-healing anti-corrosion coatings application [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 391: 123630.
- [76] CHEN C, HE Y, XIAO G, et al. Synergistic effect of graphene oxide@phosphate-intercalated hydrotalcite for improved anti-corrosion and self-healable protection of waterborne epoxy coating in salt environments [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7(8): 2318-2326.
- [77] ASALDOUST S, RAMEZANZADEH B. Synthesis and characterization of a high-quality nanocontainer based on benzimidazole-zinc phosphate (ZP-BIM) tailored graphene oxides: A facile approach to fabricating a smart self-healing anti-corrosion system [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 564: 230-244.
- [78] MOHAMMADKHANI R, RAMEZANZADEH M, SAADATMANDI S, et al. Designing a dual-functional epoxy composite system with self-healing/barrier anti-corrosion performance using graphene oxide nano-scale platforms decorated with zinc doped-conductive polypyrrole nanoparticles with great environmental stability and non-toxicity [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 382: 122819.
- [79] LI C, HE Y, LI Z, et al. Graphene loaded with corrosion inhibitor cerium (III) cation for enhancing corrosion resistance of waterborne epoxy coating: Physical barrier and self-healing [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 635: 128048.
- [80] MA Y, HUANG H, ZHOU H, et al. Superior anti-corrosion and self-healing bi-functional polymer composite coatings with polydopamine modified mesoporous silica/graphene oxide [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2021, 95: 95-104.
- [81] ZHANG X F, CHEN R J, LIU Y H, et al. Electrochemically generated sol-gel films as inhibitor containers of superhydrophobic surfaces for the active corrosion protection of metals [J]. *Journal of materials chemistry A*, 2016, 4(2): 649-656.
- [82] LI L, ZHANG G, SU Z. One-step assembly of phytic acid metal complexes for superhydrophilic coatings [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(31): 9093-9096.
- [83] WANG L, URATA C, SATO T, et al. Self-healing superhydrophobic materials showing quick damage recovery and long-term durability [J]. *Langmuir*, 2017, 33(38): 9972-9978.
- [84] 杨晓娜. Q235 碳钢表面超疏水自修复防腐蚀涂层的

制备及其性能研究[D].吉林:吉林大学,2021.
[85] 鲁焱焱,唐超,梁杨,等.自相似双层结构自修复超疏

水涂层的制备及性能[J].表面技术,2022,51(2):
392-401.

Research Progress of Organic Anti-Corrosive Coatings on Metal Components

GAO Guangyao¹, CAO Fengting^{1*}, GAO Ya², WANG Tiegang^{1*}, FAN Qixiang¹, LIU Yanmei¹,
TAO Jiantao³, HE Zequan¹

(1. School of Mechanical Engineering, Tianjin Key Laboratory of High Speed Cutting and Precision Machining, Tianjin University of Technology and Education, Tianjin 300222, China; 2. Tianjin Huanke Environmental Consulting Co., Ltd., Tianjin 300191, China; 3. Tianjin Inco technology Co., Ltd., Tianjin 300393, China)

Abstract: Organic coatings, such as epoxy coatings, have become an important strategy for corrosion protection of metal components due to their excellent insulation and adhesion, especially when fillers are added, which can greatly improve their corrosion resistance. In this paper, the development of organic anti-corrosion coatings on metal surfaces is reviewed according to their protective mechanisms, which can be divided into physical barrier coatings, self-repairing coatings, and bi-functional coatings that have both physical barrier and self-repairing functions. The protective mechanisms, current research progress, advantages and disadvantages of each type of coating are reviewed in detail. It is also pointed out that the development of bi-functional epoxy coatings is a potential way to significantly improve the service life of coatings. This is also the development trend and frontier subject of anti-corrosion coating in the future.

Keywords: anti-corrosion; organic coating; physical barrier; self-healing; bi-function

(学术编辑:孙文)