

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2023.11.009

金属表面纳米粒子/聚合物复合防腐涂层的研究进展

韩文静^{1*}, 宋进朝², 张晓光³

(1. 永城职业学院 机电工程系, 河南 永城 476600; 2. 永城职业学院 建筑工程系, 河南 永城 476600; 3. 东北石油大学 机械科学与工程学院, 黑龙江 大庆 163318)

摘要: 纳米材料(NMs)具有独特的性能, 由其构成的纳米粒子/聚合物复合涂层在金属表面防腐蚀方面是非常经济有效的。本文总结了氧化物基和碳基两种不同纳米材料对纳米粒子/聚合物涂层性能的影响, 概述了典型纳米粒子/聚合物复合防腐涂层防腐机理, 表明碳基纳米材料可以作为提高防腐涂层阻隔性能的较有前途的纳米填料。最后展望了将纳米粒子/聚合物材料有效应用到金属表面防腐涂层中所面临的挑战和未来发展前景。

关键词: 金属表面; 防护涂层; 纳米粒子/聚合物; 防腐; 进展

中图分类号: TG178 文献标识码: A

Research progress of nanoparticle/polymer composite anti-corrosion coatings on metal surface

Han Wenjing^{1*}, Song Jinchao², Zhang Xiaoguang³

(1. Department of Mechanical and Electrical Engineering, Yongcheng Vocational College, Yongcheng 476600, China; 2. Department of Architectural Engineering, Yongcheng Vocational College, Yongcheng 476600, China; 3. College of Mechanical Science and Engineering, Northeast Petroleum University, Daqing 163318, China)

Abstract: Nanomaterials (NMs) have a wide range of engineering properties in shape and size. Nanoparticle/polymer composite coating is very economical and effective in corrosion protection of metal surface. The effects of two different nanomaterials, oxide and carbon, on the performance of nanoparticle/polymer coatings and the anti-corrosion mechanism of typical nano-particle/polymer composite coating were summarized. Carbon-based nanomaterials can be used as a promising nano-filler to improve the barrier performance of anti-corrosion coatings. Finally, the challenges and future development prospects of the effective application of nanoparticles/polymer materials to metal surface anti-corrosion coatings are proposed.

Keywords: metal surface; protective coating; nanoparticle/polymer; anti-corrosion; progress

为了保护金属免受腐蚀损害, 人们已经尝试了各种方法, 其中包括采用与金属基材附着力强的有机涂层。有机涂层由于固有孔隙率的影响, 容易导致金属表面腐蚀或易受机械损伤。根据我国的一项

研究, 工业防腐成本的 66.5% 花费在防腐涂料方面^[1], 因此需要开发经济有效、性能好和环境友好的防腐蚀涂层^[2]。

纳米材料至少有一个维度低于 100 nm, 结构缺

收稿日期: 2023-02-22

修回日期: 2023-03-09

作者简介: 韩文静(1985—), 女, 硕士, 副教授, email: hanwenjing19850122@126.com

基金项目: 2021 年度河南省高等学校重点科研项目资助计划(21A880017)

陷少^[3-4]。纳米颗粒可以分为零维(例如,二氧化硅原子簇)、一维(例如纳米管)、二维和三维纳米颗粒四种。防腐涂层的典型功能是作为金属基体的物理屏障层,阻断或限制活性物质从侵蚀性环境进入,从而降低金属的腐蚀速率^[5]。在纳米尺度上对材料过程和行为进行改善,通过各种机制提高涂层的耐腐蚀性和其它性能,在材料设计和制造领域已取得了重大进展^[4]。纳米材料(石墨纳米材料、层状硅酸盐纳米片、纳米二氧化硅、金属和金属氧化物纳米粒

子、氮化物、硼化物等)加入传统的聚合物涂层后,能显著提高这些涂层在金属基体上的防腐性能^[6]。这里主要介绍氧化物基和碳基两种不同纳米粒子/聚合物纳米涂层对金属表面防腐性能的研究情况。

1 氧化物基纳米纳米粒子/聚合物复合防腐涂层

1.1 防腐涂层防腐性能及其它特性

表1是氧化物基纳米纳米粒子/聚合物复合防腐涂层的防腐性能。

表1 氧化物基纳米纳米粒子/聚合物复合防腐涂层防腐性能

Tab. 1 Anti-corrosion performance of oxide-based nanoparticle/polymer composite anti-corrosion coating

金属基底	纳米材料	形状	聚合物	纳米复合涂层的缓蚀效果	其它特性	参考文献
DSS2205 不锈钢	SiO ₂	球形	环氧树脂	在3.5% NaCl溶液浸泡1 h后2% NM的缓蚀率为37.9%	润湿性更低,机械性能更好	[7]
镀锌钢	ZnO	球形	环氧聚酰胺	在3.5% NaCl溶液中浸泡120 d后5% NM的缓蚀率为89.5%	浸渍后纳米复合涂层的交联密度、压痕硬度和黏附力的降低小于对照样品	[8]
铝合金 1050	TiO ₂	—	聚苯胺	1% NM在3.5% NaCl溶液中的缓蚀率为5.7%	—	[9]
Q235钢	SiO ₂	球形	聚乙烯吡咯烷酮/丙烯酸酯/硅烷	7 d后0.5% NM在3.5% NaCl溶液中缓蚀率为83.4%	水接触角和硬度增加	[10]
	ZrO ₂	球形	环氧树脂	8 d后3% NM在混合酸溶液中缓蚀率为91.8%	—	[11]
	CeO ₂	球形和杆形	环氧树脂	15 d后3% 纳米球和纳米棒NM在3.5% NaCl溶液中的缓蚀率分别为60%和75%	—	[12]
	改性和未改性Fe ₂ O ₃	—	环氧树脂	50 d后未改性0.7%和改性3.5% NM在NaCl溶液中缓蚀率为90%和98%	—	[13]
低碳钢	Fe ₃ O ₄	球形	环氧丙烯酸酯树脂	25 d后32.5% NM在NaCl溶液缓蚀率为99.99%	抗冲击性和划痕硬度增加	[14]
	未改性和改性ZnO	球形	聚氨酯	35 d后未改性NM和改性的NM在5% NaCl溶液中缓蚀率分别为69.1%和97.7%	硬度、抗冲击性、耐磨性、储能模量都有所增加	[15]
	未改性和改性TiO ₂	球形	环氧树脂	7 d后未改性1% NM和改性3.5% NM在NaCl溶液中缓蚀率分别为89.3%和98.4%	拉伸强度和模量增加,吸水率降低	[16]
	未改性和改性ZrO ₂	球形	环氧树脂	在3.5% NaCl溶液中2%未改性ZrO ₂ 和改性ZrO ₂ 缓蚀率分别为87.8%和99.9%	拉伸强度和硬度得到改善	[17]
	未改性和改性CeO ₂	球形	环氧树脂	在3.5% NaCl溶液中未改性1% NM和改性1% NM缓蚀率分别为99.8%和99.9%	黏合强度增加	[18]

表 1 (续)

金属基底	纳米材料	形状	聚合物	纳米复合涂层的缓蚀效果	其它特性	参考文献
低碳钢	未改性和改性 SiO ₂	球形	聚苯胺	71 d后 1% 未改性和改性的 NM 在 0.1 mol/L H ₂ SO ₄ 中缓蚀率分别为 99.6% 和 99.9%	润湿性降低	[19]
	Fe ₂ O ₃	PANI 链/球形	醇酸聚合物	140 d后 5% NM 在 5% NaOH、5% 盐酸、3.5% 氯化钠溶液中缓蚀率分别为 28.1%、	划痕硬度增加	[20]
碳钢	未改性、改性和石墨烯接枝的	片状	丙烯酸树脂	3 h后 1% 未改性、改性和石墨烯接枝 NM 在 3.5% NaCl 溶液中缓蚀率分别为 45%、70%	—	[21]
	改性 CeO ₂	棒状	聚二甲基硅氧烷	1% NM 在 3.5% NaCl 溶液中 1 h 后缓蚀率为 21%	耐磨性、拒水性、紫外线和化学稳定性都得到提高	[22]
钢	SiO ₂ 、Fe ₂ O ₃	球形	环氧树脂	28 h后 SiO ₂ 、Fe ₂ O ₃ (在 1% NM 下) 在 3% NaCl 溶液中缓蚀率分别为 96.6%、98.2%	SiO ₂ 提高了杨氏模量, 而 Fe ₂ O ₃ 降低杨氏模量	[23]
	SiO ₂ 、Fe ₂ O ₃	未注明	环氧树脂	105 h后在 0.1 mol/L NaOH 中 SiO ₂ 、Fe ₂ O ₃ (在 1% NM 下) 缓蚀率分别为 72.8%、86.9%	—	[24]

1.2 典型氧化物基纳米粒子/聚合物复合防腐涂层防腐机理

Zhang 等^[12]制备了 PVDF/EP (聚偏氟二乙烯/环氧树脂) 复合涂层, 研究 CeO₂ 纳米颗粒对复合涂层耐蚀性的影响。图 1 为复合涂层的防腐机理, PVDF 和 EP 基质在复合涂层中形成含氟网络^[25], 分散的 CeO₂ 纳米颗粒形成孔隙和曲折的扩散路径, 能有效防止金属表面受到腐蚀性离子的侵蚀。球状纳米颗粒 CeO₂ (FCNS) 的表面积更大, 水平屏障更多, 进一步扩展腐蚀溶液的扩散路径, 比棒状纳米颗粒 CeO₂ (FCNR) 能更显著提高防腐性能。在第一阶段, 阴极部位羟基离子 (OH⁻) 氧还原, 在局部 pH 升高后, OH⁻ 与溶液中的铈离子形成铈氧化物/氢氧化物, 阻碍阴极反应以及涂层的分层^[26]。此外 FCNR 出现的氧空位比 FCNS 的 Ce⁴⁺/Ce³⁺ 氧化还原反应更活跃。

FAS-CeO₂/PDMS (三甲氧基硅烷-氧化铈/聚二甲基硅氧烷) 超疏水涂层的防腐机理如图 2 所示^[22]。由于 FAS-CeO₂ 的疏水性, 在开始浸入阶段在涂层和腐蚀介质之间形成了气垫, 能有效防止水、氯离子和氧气的渗透, 起到物理屏障的作用, 形成了涂层的第一道防线^[27]。腐蚀介质在穿透涂层的第二道防线 (空气屏障) 后, 渗透到涂层内部。由于 CeO₂ 的萤石结构不稳定, 形成氧空位^[28]。CeO₂ 在腐蚀介质中转化为 Ce₂O₃, Ce³⁺ 被释放到腐蚀性介质中, 在

FAS-CeO₂/PDMS 涂层中形成 CeO₂^[29]。

2 碳基纳米粒子/聚合物复合涂层

2.1 涂层防腐性能以及其它特性

自富勒烯、碳纳米管和石墨烯被成功制备以来, 碳基纳米材料以其优异的特性受到了越来越多的关注。表 2 是碳基纳米粒子/聚合物复合防腐涂层在金属表面防腐上的应用情况。

Kumar 等^[33]通过施加超声波和轴流叶轮产生的剪切力, 在环氧树脂基体中将多壁碳纳米管 (MWCNT) 实现了无簇均匀分散。当低碳钢涂覆 MWCNT/环氧纳米复合材料 (0.75 wt.%) 时, 缓蚀率提高至 99% 以上^[33]。MWCNT 的优异分散性扩大了氧分子、氯离子和 H₂O 分子在基体中扩散路径。MWCNTs 的高纵横比增大了阴极反应的表面积, 降低了过电势氧分子的还原。1.0 wt.% 的 MWCNT/环氧纳米复合材料形成的 MWCNT 簇充当缺陷, 会导致了防腐性能退化。在防腐涂层中掺入纳米材料, 如图 3 所示, 通过降低孔隙率和增加腐蚀性物质 (如水、氧和氯离子) 的曲折路径, 大大提高了其阻隔性能^[33], 但这并不是纳米材料的唯一防腐机制。

低表面能纳米材料 (如硅烷修饰的纳米颗粒) 可使防腐涂层的表面具有超疏水性, 从而有效防止水和海洋微生物的侵蚀^[37-38]。改性纳米材料的功能基

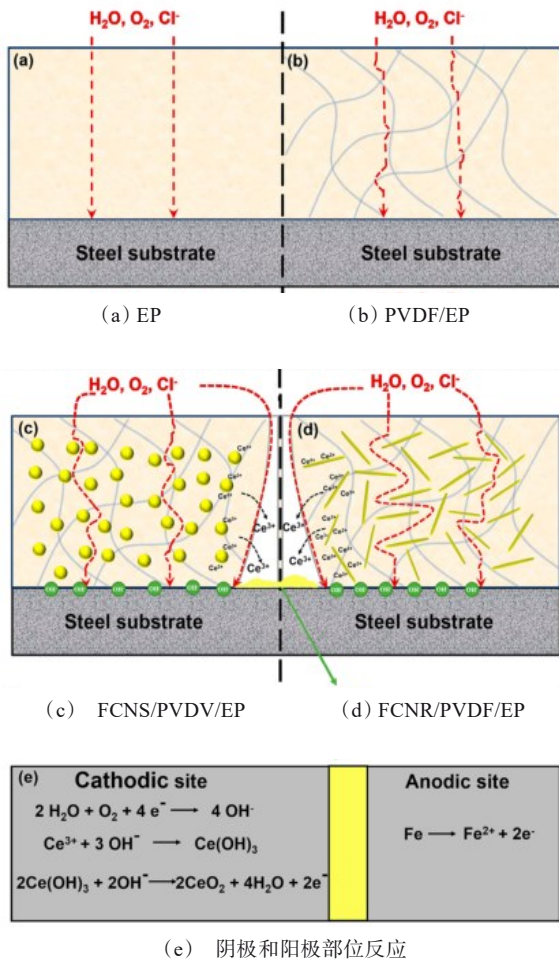


图1 腐蚀过程中的保护机制示意图^[12]
 Fig. 1 Schematic illustration of the protection mechanism during corrosion process and reactions on cathode and anode^[12]

团可接枝到聚合物树脂上,形成具有低渗透形态的、

致密的和高度交联的结构。Zhao等^[36]通过简单和环保的方法制备了聚多巴胺(PDA)-功能化氧化石墨烯(GO)纳米复合材料。PDA在GO表面实现了有效修饰和覆盖。GO-PDA在水溶液中稳定分散,通过溶液共混将GO-PDA引入水性聚氨酯(WPU)中时,PDA促进了GO纳米片在聚合物涂层中的均匀分散。电化学阻抗谱和盐雾试验证实,0.5 wt.% GO-PDA的加入能显著提高WPU的抗腐蚀性能。图4为不同条件下防腐机制。纯WPU涂层阻隔性能较差,无法获得长期阻隔效果,腐蚀性介质可在短时间内到达涂层/金属基底界面,与基底接触而引起腐蚀。含有GO-PDA的复合涂层明显优于纯WPU涂层的防腐性能。PDA改性的GO纳米片亲水性的较低,高纵横比的石墨烯纳米片可以实现更均匀地分散,有效地阻碍了腐蚀介质的渗透。作为缓冲抑制层的聚多巴胺覆盖了GO纳米片,又进一步增强了涂层的保护功能。

纳米粒子/聚合物复合防腐涂层防腐机理可分为:电活性聚合物的阳极保护机理、层状纳米材料的气体屏障改善机理、涂层表面的超疏水形态和使用溶胶-凝胶混合材料获得的疏水黏附层^[37]。对于非共轭聚合物系统,气体屏障改善机制已经成功用于防腐。例如层状材料(如蒙脱石黏土)纳入聚合物基质中,已被应用于纳米复合材料的防腐涂层上。分散体中剥离或插入纳米黏土,良好的分散性可大大扩展O₂和H₂O气体的扩散途径。加入纳米二氧化硅和沸石等纳米颗粒而改进气体路径,也获得了成功应用。因此,气体阻挡机制可作为纳米聚合物复合材料有效的腐蚀保护机制。

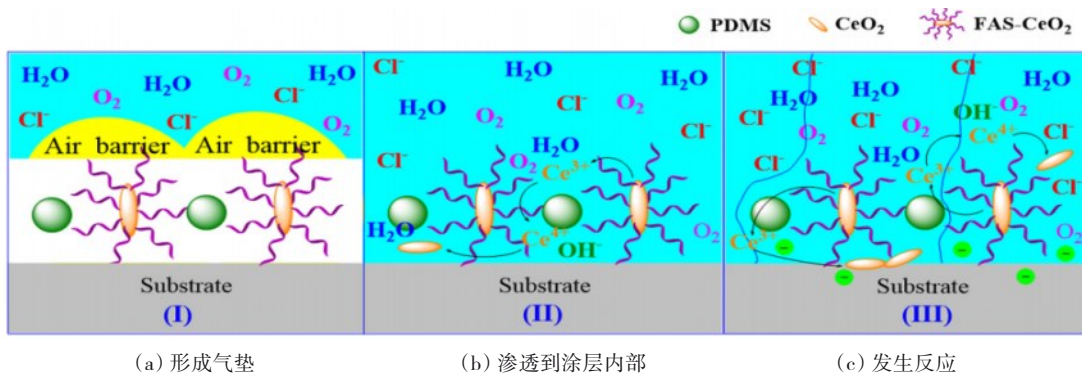


图2 FAS-CeO₂/PDMS超疏水涂层防腐机理示意图^[22]
 Fig. 2 Schematic illustration of anti-corrosion mechanism of FAS-CeO₂/PDMS super-hydrophobic coating^[22]

表2 碳基纳米粒子/聚合物复合防腐涂层防腐性能

Tab. 2 Anti-corrosion performance of carbon nanoparticle/polymer composite anti-corrosion coating

金属基底	纳米材料	形状	聚合物	纳米复合涂层的缓蚀效果	其它特性	参考文献
铝双极	碳纳米管	管状	聚苯胺	0.4%、0.6%、0.8% NM 在 0.1 M H ₂ SO ₄ 中缓蚀率分别为 70.6%、87.9%、96.9%	导电性和黏合强度提高, 渗透性降低	[30]
低碳钢	功能化多壁 CNT	管状	聚苯胺	1%、2%、3% NM 在 3.5% NaCl 中缓蚀率分别为 67.3%、85.2%、98.4%	硬度显著增加, 表面变得更疏水	[31]
钢	富勒烯(C60)	球形	环氧树脂	1% NM 在 3.5% NaCl 中 200 h 后的缓蚀率为 99.99%	抗拉强度、极限应变和杨氏模量增加	[32]
	碳纳米管(CNT)	管状		0.75% NM 在 3.5% NaCl 中的缓蚀率为 99.63%	拉伸强度、韧性和储存模量增加	[33]
	氧化石墨烯(GO)	纳米片		64 d 后 0.25% NM 在 3.5% NaCl 中缓蚀率为 98.78%	—	[34]
	改性和未改性 CNT	管状	聚氨酯	6 d 后 1% 改性和未改性 NM 的缓蚀率分别为 90.99% 和 95.17%	黏附强度和硬度增加	[35]
	改性和未改性 GO	纳米片		20 d 后 0.5% 未改性和改性 NM 在 3.5% NaCl 中缓蚀率分别为 83.3% 和 98.3%	黏附强度和疏水性增加	[36]
	有机官能化 GO	板状		聚苯乙烯	30 d 后 1%、1.5%、2% 的 NM 在 3.5% NaCl 中的蚀率分别为 91.4%、96.4%、99.2%	剥离分散体降低了气体渗透性, 提高了机械强度

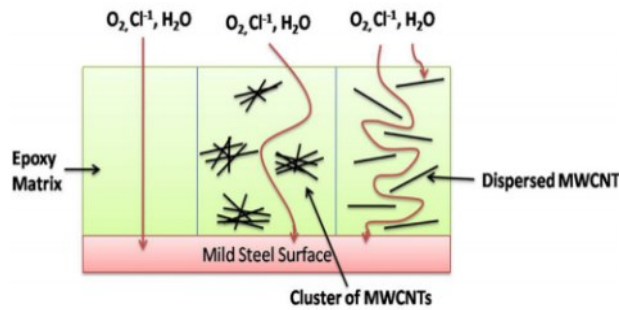
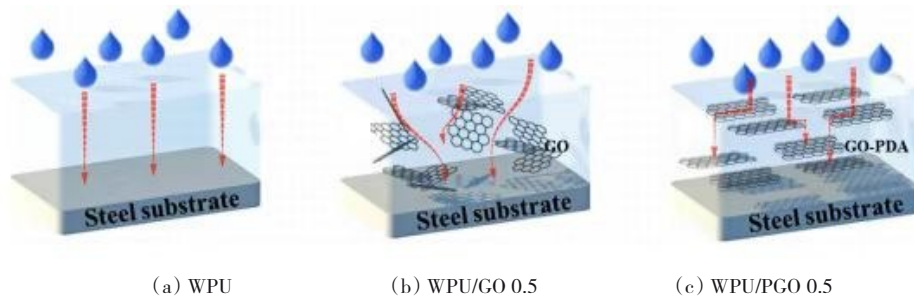


图3 在纯环氧树脂和 MWCNT/纳米复合材料中 O₂、氯离子和 H₂O 分子的防腐路径^[33]

Fig. 3 Proposed path of O₂, chlorine ions and H₂O molecules for corrosion protection in neat epoxy and MWCNT/nanocomposites^[33]



(a) WPU (b) WPU/GO 0.5 (c) WPU/GO-PDA 0.5

图4 GO-PDA 复合涂层的防腐机制示意图^[36]

Fig. 4 Schematic diagram of anti-corrosion mechanism of GO-PDA composite coatings^[36]

3 纳米粒子在防腐机制中的作用

纳米材料在涂层中的分散状态对整个体系的防腐性能影响很大。分散良好的纳米材料涂层能表现出更好的耐腐蚀性能。图5所示的是聚合物基纳米复合涂层增韧机理。

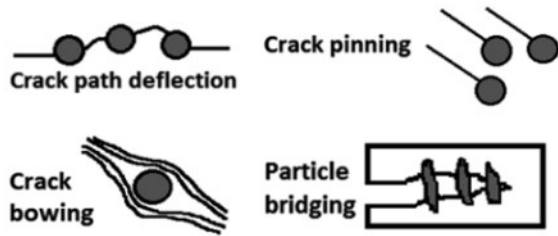


图5 聚合物基纳米复合涂层增韧机理研究^[39]

Fig.5 Scheme of toughening mechanism of polymer-based nanocomposite coatings^[39]

纳米材料可以堵塞空隙,实现增韧和防腐的作用^[39]。纳米材料可阻止热固性聚合物涂层在固化过程中解体,从而增加涂层的均匀性。由于纳米材料具有体积小、表面积大等优点,在聚合物固化过程中可以填充由于局部收缩而产生的孔隙。最后纳米材料可在聚合物分子之间架桥,使固化聚合物的交联密度更高^[40]。在热塑性纳米复合材料中,除了固有的屏蔽效应之外,纳米颗粒可作为聚合物链的成核剂,以形成更多的晶体结构,使复合材料对腐蚀性物质的阻隔性能更好。因此,含有纳米材料的有机涂层,能有效防腐并大大减少涂层起泡或分层的可能性^[40]。

4 结语

防腐涂层的防腐保护是基于阻隔性、自愈性、阳极钝化和阴极保护作用。将纳米粒子加入到聚合物涂层中,可以减少孔隙率,增加腐蚀性物质(如水、氧和氯离子)的曲折路径,能显著改善阻隔性能。对比发现,氧化物基纳米粒子/聚合物复合涂层的缓释率大部分在60%~80%之间,碳基纳米粒子/聚合物复合涂层的缓释率相对较高,大部分在80%之上。在金属表面防腐防护中,碳基纳米材料是较有希望的纳米填料,在设计高性能防腐涂层方面具有巨大潜力。为了设计和制造具有良好耐久性的复合涂层,需要开发更环保的防腐纳米材料;协同多种先进的表征方法原位研究涂层结构与性能;需要深入研究

纳米复合涂层的腐蚀性能和机理,在不同尺度上解释作用机理。此外,需进一步研究金属表面性质、分子渗透和腐蚀速率之间的关系,开发出多维和多尺度、定量的模拟模型,以有效评估金属表面纳米粒子/聚合物复合涂层的防腐性能和耐久性。

参考文献

- [1] Hou B, Li X, Ma X. The cost of corrosion in China[J]. NPJ Materials Degradation, 2017, 1(1): 1-10.
- [2] Qian Y, Li Y, Jungwirth S, et al. The application of anti-corrosion coating for preserving the value of equipment asset in chloride-laden environments: A review[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2015, 10(12): 10756-10780.
- [3] 杨琰嘉, 孙文, 王立达, 等. 刚性石墨烯基复合纳米填料的制备及其防腐性能研究[J]. 材料保护, 2022, 56(6), 1-10, 47.
- [4] Gacitua W E, Ballerini A A, Zhang J. Polymer nanocomposites: synthetic and natural fillers: A review[J]. Maderas Cienciay tecnología, 2019, 7(3): 159-178.
- [5] Shi X, Nguyen T A, Suo Z, et al. Effect of nanoparticles on the anticorrosion and mechanical properties of epoxy coating[J]. Surface and Coatings Technology, 2010, 204(3): 237-245.
- [6] 颜东, 钟萍, 袁建新, 等. 纳米材料的表面修饰及其改性环氧涂料耐蚀性能的研究进展[J]. 材料保护, 2022, 56(12), 156-165, 184.
- [7] Conradi M, Kocijan A, Zorko M, et al. Damage resistance and anticorrosion properties of nanosilica-filled epoxy-resin composite coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2015, 80: 20-26.
- [8] B Ramezanzadeh, M M Attar. Studying the effects of micro and nano sized ZnO particles on the corrosion resistance and deterioration behavior of an epoxy-polyamide coating on hot-dip galvanized steel[J]. Progress in Organic Coatings. 2011, 71(3): 314-328.
- [9] Ates M, Topkaya E. Nanocomposite film formations of polyaniline via TiO₂, Ag, and Zn, and their corrosion protection properties[J]. Progress in Organic Coatings, 2015, 82: 33-40.
- [10] Eduok U, Faye O, Ohaeri E, et al. Synthesis and characterization of protective silica reinforced hybrid poly(vinylpyrrolidone)/acrylate/silane nanocomposite coatings[J]. New Journal of Chemistry, 2020, 44(3): 1117-1126.

- [11] Xu W H, Wang Z Y, Han, E H, et al. Corrosion performance of nano-ZrO₂ modified coatings in hot mixed acid solutions[J]. *Materials*, 2018, 11(6): 934.
- [12] Zhang W B, Wang H Y, Lv C J, et al. Effects of CeO₂ geometry on corrosion resistance of epoxy coatings[J]. *Surface Engineering*, 2019, 36(2): 175-183.
- [13] Liu T, Liu Y, Ye Y W, et al. Corrosion protective properties of epoxy coating containing tetraaniline modified nano- α -Fe₂O₃[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 132: 455-467.
- [14] Rahman O, Kashif M, Ahmad S. Nanoferrite dispersed waterborne epoxy-acrylate: Anticorrosive nanocomposite coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2015, 80: 77-86.
- [15] Kathalewar M, Sabnis A, Waghoo G. Effect of incorporation of surface treated zinc oxide on non-isocyanate polyurethane based nano-composite coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2013, 76(9): 1215-1229.
- [16] Sekhavat P Z, Ghaemy M, Bordbar S. Effects of surface treatment of TiO₂ nanoparticles on the adhesion and anticorrosion properties of the epoxy coating on mild steel using electrochemical technique[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2018, 119: 99-108.
- [17] Haddadi S A, Mahdavian M, Karimi E. Evaluation of the corrosion protection properties of an epoxy coating containing sol - gel surface modified nano-zirconia on mild steel[J]. *RSC Advances*. 2015, 5(36): 28769-28777.
- [18] Hosseini M G, Aboutalebi K. Enhancement the anticorrosive resistance of epoxy coatings by incorporation of CeO₂ @polyaniline@2-mercaptobenzotiazole nanocomposite[J]. *Synthetic Metals*, 2019, 250: 63-72.
- [19] Shi S E, Zhang Z M, Yu L M. Hydrophobic polyaniline/modified SiO₂ coatings for anticorrosion protection[J]. *Synthetic Metals*, 2017, 233: 94-100.
- [20] Alam J, Riaz U, Ashraf S M, et al. Corrosion-protective performance of nano polyaniline/ferrite dispersed alkyd coatings[J]. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2008, 5(1): 123-128.
- [21] Li H Q, Wang J H, Yang J X, et al. Large CeO₂ nanoflakes modified by graphene as barriers in waterborne acrylic coatings and the improved anticorrosion performance[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 143: 105607.
- [22] An K, Long C, Sui Y, et al. Large-scale preparation of superhydrophobic cerium dioxide nanocomposite coating with UV resistance, mechanical robustness, and anticorrosion properties[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2020, 384: 125312.
- [23] Shi X, Nguyen T A, Suo Z, et al. Effect of nanoparticles on the anticorrosion and mechanical properties of epoxy coating[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2009, 204(3): 237-245.
- [24] Nguyen T A, Nguyen T H, Pham T L, et al. Application of nano-SiO₂ and nano-Fe₂O₃ for protection of steel rebar in chloride contaminated concrete: Epoxy nanocomposite coatings and nano-modified mortars[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2017, 17(1): 427-436.
- [25] Wang H, Wang R, Sun L. Mechanical and tribological characteristics of carbon nanotube-reinforced polyvinylidene fluoride (PVDF)/epoxy composites[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(51): 45636-45644.
- [26] Ramezanzadeh B, Rostami M. The effect of cerium-based conversion treatment on the cathodic delamination and corrosion protection performance of carbon steel-fusion-bonded epoxy coating systems[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 392: 1004-1016.
- [27] Xie J, Hu J, Lin X D, et al. Robust and anti-corrosive PDMS/SiO₂ superhydrophobic coatings fabricated on magnesium alloys with different-sized SiO₂ nanoparticles [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 457: 870-880.
- [28] Fedel M, Ahniyaz A, Ecco L G, et al. Deflorian. Electrochemical investigation of the inhibition effect of CeO₂ nanoparticles on the corrosion of mild steel[J]. *Electrochim Acta*, 2014, 131: 71-78.
- [29] Zhao Y B, Zhang Z, Shi L Q, et al. Corrosion resistance of a self-healing multilayer film based on SiO₂ and CeO₂ nanoparticles layer-by-layer assembly on Mg alloys[J]. *Materials Letters*, 2019, 237: 14-18.
- [30] Deyab M A. Corrosion protection of aluminum bipolar plates with polyaniline coating containing carbon nanotubes in acidic medium inside the polymer electrolyte membrane fuel cell[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 268: 50-55.
- [31] Madhan K A, Gasem Z M. In situ electrochemical synthesis of polyaniline/F-MWCNT nanocomposite coatings on mild steel for corrosion protection in 3.5% NaCl solution[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2015(2): 387-394.
- [32] Wang X, Tang F, Qi X, et al. Enhanced protective coatings based on nanoparticle fullerene C60 for oil & gas pipeline corrosion mitigation[J]. *Nanomaterials*, 2019, 9(10): 1476.

- [33] Kumar A, Ghosh P K, Yadav K L, et al. Thermo-mechanical and anti-corrosive properties of MWCNT/epoxy nanocomposite fabricated by innovative dispersion technique[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2017, 113: 291-299.
- [34] Rajabi M, Rashed G R, Zaarei D. Assessment of graphene oxide/epoxy nanocomposite as corrosion resistance coating on carbon steel[J]. *Corrosion Engineering Science and Technology*, 2015, 50(7): 509-516.
- [35] Vu C M, Bach Q V. Oxidized multiwall carbon nanotubes filled epoxy-based coating: Fabrication, anticorrosive, and mechanical characteristics[J]. *Polymer Bulletin*, 2021, 78(5): 2329-2339.
- [36] Zhao Z, Guo Lei, Feng L, et al. Polydopamine functionalized graphene oxide nanocomposites reinforced the corrosion protection and adhesion properties of waterborne polyurethane coatings[J]. *European Polymer Journal*, 2019, 120: 109249.
- [37] Huang W F, Xiao Y L, Huang Z J, et al. Super-hydrophobic polyaniline-TiO₂ hierarchical nanocomposite as anticorrosion coating[J]. *Materials Letters*, 2020, 258: 126822.
- [38] Verma S, Mohanty S, Nayaka S K. Preparation of hydrophobic epoxy-polydimethylsiloxane-graphene oxide nanocomposite coatings for antifouling application [J]. *Soft Matter*, 2020, 16(5): 1211-1226.
- [39] Nazari M H, Shi X. Polymer-based nanocomposite coatings for anticorrosion applications, Industrial applications for intelligent polymers and coatings[M]. Springer International Publishing, 2016: 373-398.
- [40] Kim C, Karayan A I, Milla J, et al. Smart coating embedded with pH-responsive nanocapsules containing a corrosion inhibiting agent[J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2020, 12(5): 6451-6459.