综 述

碳钢基体耐腐蚀涂层制备研究现状

许智轩，王博文，周张燕，钟京城，鲍浩添，马北越
（东北大学冶金学院，辽宁 沈阳 110819）

摘要：碳钢作为核心工程材料在工业领域广泛应用，但其腐蚀问题每年造成全球GDP约3%~5%的经济损失。传统防护技术如磷化/铬化工艺存在重金属污染，环氧树脂涂层由于挥发导致的孔隙率高等问题日益凸显。近年来，受“荷叶效应”启发，通过多种技术制备的超疏水涂层可以有效降低碳钢的腐蚀。通过梯度化设计（如KCC-1、ZIFs底层+超疏水表层）、智能响应材料的应用（pH/温度触发自修复剂）等能够显著提升超疏水原本的防护性能同时实现自修复的效果。然而，机械耐久性不足（微纳结构易损）、复杂环境适应性差（高温/强酸碱失效）、制备工艺瓶颈（纳米分散困难）及生态兼容性挑战（含氟化合物污染）仍是制约耐腐蚀涂层发展的关键问题。综述了碳钢基体防腐涂层目前的研究进展并重点介绍超疏水涂层的发展现状，为未来仿生多级结构优化、环保型材料开发，以及自修复-超疏水协同防护体系的构建提供思路，推动碳钢防护技术向长效化、智能化、绿色化方向发展。

关键词：碳钢；超疏水；防腐蚀；复合涂层
中图分类号：TG142 **文献标志码：**A **文章编号：**1006-4613（2026）04-0008-12
DOI：10.3969/j.issn.1006-4613. 2026. 04. 002

Research Status on Fabrication of Corrosion-resistant Coatings for Carbon Steel Substrates

XU Zhixuan, WANG Bowen, ZHOU Zhangyan, ZHONG Jingcheng, BAO Haotian, MA Beiyue
（School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, Liaoning, China）

Abstract: Carbon steel, as a core engineering material, is widely applied across industrial sectors. However, its corrosion issues result in annual global economic losses equivalent to approximately 3%~5% of GDP. Traditional protection technologies, such as phosphating/chromating processes (associated with heavy metal contamination) and epoxy resin coatings (limited by high porosity), have become increasingly prominent in their shortcomings. In recent years, inspired by the lotus effect, superhydrophobic coatings fabricated by various techniques can effectively mitigate the corrosion of carbon steel. Gradient design strategies (e. g., KCC-1 or ZIFs-based underlayers combined with superhydrophobic topcoats) and the adoption of stimuli-responsive materials (pH-or temperature-triggered self-healing agents) can greatly improve the intrinsic protective performance of superhydrophobic coatings and endow them with self-repairing functionality simultaneously. Nevertheless, several critical issues still restrict further development, including inadequate mechanical durability (vulnerability of micro/nanostructures), poor adaptability to complex service environments (performance failure under high temperature or strong acid-alkali conditions), fabrication bottlenecks (difficult dispersion of nanomaterials), and ecological compatibility risks (pollution induced by

基金项目：国家级大学生创新训练计划项目（251146），中央高校基本科研业务费项目（N25BSS014）

通讯作者：马北越，博士，教授，主要研究冶金耐火材料与表面防护涂层。E-mail: maceramic@126.com

fluorinated compounds). Current research progress of anti-corrosion coatings for carbon steel substrates is summarized herein with a focus on the development status of superhydrophobic coatings. Outcomes can guide subsequent optimization of biomimetic hierarchical structures, exploitation of eco-friendly materials, and establishment of synergistic self-healing-superhydrophobic protection systems, so as to advance carbon steel protection technologies toward long-term service life, intelligence and environmental sustainability.

Key words: carbon steel; superhydrophobic; corrosion resistant; composite coating

金属腐蚀是制约工程材料服役性能的关键挑战，其中碳钢作为一种重要的金属工程材料，在交通建筑、制造业、航空等行业中应用广泛，例如碳钢作为输电铁塔的主要金属材料，具有良好的力学性能和经济性，但其耐蚀能力较差，在电网系统长期的运行过程中，容易发生腐蚀，使用寿命缩短，强度降低，甚至导致灾难性的事故[1]。金属腐蚀给人类社会带来的直接损失是巨大的，据估计，世界各发达国家每年因金属腐蚀而造成的经济损失约占其GDP的3.5%~4.2%[2]。在海洋环境中，海水中的氯离子、微生物等因素加速了金属的腐蚀进程[3]，传统防护技术（如磷化/铬化工艺、环氧树脂涂层等）虽能部分缓解腐蚀问题，但普遍存在工艺复杂、环境毒性高或长效性不足等缺陷，例如环氧树脂涂层可能会由于挥发导致孔隙率提升[4]，防腐效果大幅衰减。并且随着船舶与海洋工程结构向深海远海方向发展，结构服役环境日趋复杂，现有的腐蚀防护技术体系尚不能满足需求[5]。

受荷叶表面独特微观结构及其超疏水性能（“荷叶效应”）的启发，科研人员通过仿生设计，在涂层表面构建了类似的微纳粗糙结构。这种设计使水珠在涂层上呈高球形度，并能快速滚落，其原理在于通过截留空气来大幅减少水与基底的接触面积。通过这种方式，涂层可有效隔绝金属与腐蚀性介质的直接接触，从而达到显著的腐蚀防护目的[6]。研究显示[7]，基于SiO_2/PDMS等复合涂层，其接触角可达152.6°以上，腐蚀电流密度降低3~7个数量级，防腐效率超过99.8%。此外，涂层技术已从单一防腐功能向自修复、环境响应、发光集成等多方向拓展，展现了多场景应用潜力。

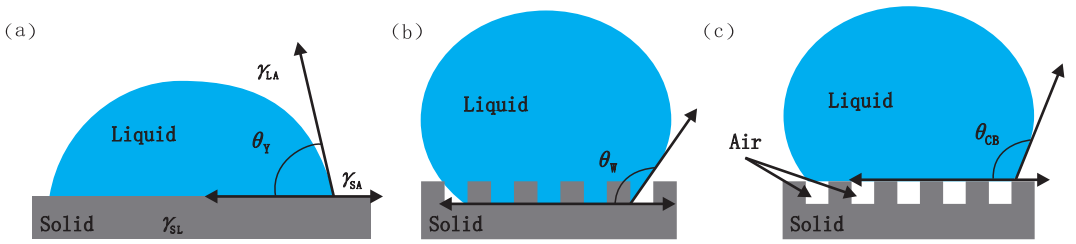
然而，当前研究仍面临三大瓶颈：一是微纳结构的稳定性不足，砂纸磨损或胶带剥离循环后易导致疏水性能衰减；二是复杂环境下的耐久性有待提升；三是含氟材料的环境风险与规模化制备成本制约了工业化推广。究其原因，是涂层和基底的界面结合力薄弱、结构设计单一化。针对以上问题，未来研究需聚焦以下方向：开发环保型低表面能材料（如生物基硅烷替代氟化物），梯度设计复合涂层（底层防腐+中层自修复+表层超疏水）从而实现防腐和自修复等多种功能的集成，以及探索3D打印等绿色制造工艺。此外，智能响应涂层的设计（如pH/温度触发缓蚀剂释放）与多功能集成将成为突破技术壁垒的关键。

本文系统梳理碳钢基体防腐涂层的研究进展并着重关注超疏水涂层的发展现状，从材料体系、制备工艺、性能优化到应用场景进行多维度分析，旨在了解碳钢基体耐腐蚀涂层制备研究现状以及明晰未来发展方向。

1 超疏水理论

自然界中不沾水的现象，即超疏水现象，是广泛存在的。例如，水滴滴到荷叶表面迅速滚落而不沾附的“荷叶效应”就是一种常见的表现形式。基于这一现象，德国波恩大学植物学家Wilhelm Barthlott发现了“荷叶效应”与微纳结构关系。经研究证实，荷叶的超疏水特性，源于其表面独特的微纳分级粗糙结构。该结构由微米级的乳突及乳突表面更精细的纳米结构共同组成，二者的协同作用是产生“荷叶效应”的根本原因[8]。表面疏水性的本质源于其润湿特性，而润湿性通常以水的接触角为量化指标。接触角是指在气、液、固三相平衡时，气-液界面切线与固-液交界线之间的夹角θ。当表面上的接触角大于90°时，该表面被定义为疏水表面。根据接

触角的具体范围,可进一步细分:接触角大于90°、小于150°的表面被称为疏水表面,而接触角大于150°的表面则被称为超疏水表面[9]。自1805年以来,Young[10]、Wenzel[11]、Cassie[12]等相继对表面润湿理论进行了深入研究与完善,各种润湿理论模型的示意图如图1所示。



(a) Young's理论模型;(b) Wenzel理论模型;(c) Cassie-Baxter 理论模型

图1 各种润湿理论模型的示意图[13]

Fig. 1 Schematic Diagrams of Various Wetting Theoretical Models[13]

2 制备技术

2.1 传统涂层制备思路

目前的传统防腐思路主要有以下几种:改变外部环境、表面氧化处理、电化学保护、涂层防护等。

(1) 通过改变外部环境实现防腐蚀的核心机理在于消除或抑制腐蚀发生的必要条件,即干预金属基底所处环境,消除发生腐蚀需要的介质。主要处理形式有去湿(干燥)、除氧、脱盐等,操作手段包括改变环境湿度,添加化学物质除氧或充入惰性气体,调节基底外部环境的酸碱性等条件。这种思路具有操作简单、成本低廉、便于实现等优点。

(2) 金属基底表面与氧气发生反应会产生一层氧化薄膜,这种通过氧化处理在基底表面附着氧化膜的方法被称为表面氧化处理,包括阳极氧化法和化学氧化法两种。相较一般防腐蚀膜,氧化处理产生的氧化膜硬度更高,与材料表面的附着力更强,防腐蚀能力更好。

(3) 阳极防护法、阴极防护法都属于电化学防护法,两者的区别在于释放的电流造成基底的变化不同。阳极防护向基底释放阳极电流,使活性金属的电位正移到"钝化区",在其表面形成一层极薄的、致密的钝化膜,将金属与腐蚀介质隔离,从而极大抑制腐蚀。阴极保护法向基底添加直流电源,通过向被保护金属(阴极)提供电子,使其电位负移至腐蚀电池的阳极开路电位以下,从而完全抑制金属的阳极溶解反应。

(4) 涂层防护指的是在基底表面沉积一些性能优异的耐腐蚀材料,制成均匀的薄层涂覆层,将需要保护的金属基底和环境隔离。基底所处的环境、涂层实际防护要求、涂层制备工艺以及基底的防护级别等因素都决定了涂层的实际类型。

2.2 超疏水涂层的制备思路

超疏水涂层的构建主要由两步:一是表面构筑微纳米层级粗糙结构,二是低表面能物质修饰。目前超疏水涂层的制备方法有化学刻蚀法[15-16]、喷涂法[19-20]、电化学沉积法[23-24]、溶胶-凝胶法[11,28]等。

2.2.1 化学刻蚀法

化学刻蚀法是通过酸、碱或盐溶液选择性溶解金属表面,形成微纳米级粗糙结构从而增大接触角以形成超疏水表面的方法,是早期制作超疏水涂层的方法之一[14]。此工艺通常要求基体金属可被常见刻蚀剂(酸/碱)腐蚀,并能在大面积表面处理时展现出其技术优势。赵斌等[15]通过化学-电化学协同刻蚀在铝合金表面制备超疏水表面,铝合金表面的疏水角为165.0°、滚动角为3.0°,表现出优异的超疏水性能及自清洁性能。武帅[16]将铝片浸泡在由1 mol/L盐酸溶液和0.08 mol/L草酸溶液1:1均匀混合制成的刻蚀液中一段时间,取出清洗并干燥,之后用高锰酸钾和全氢聚硅氮烷进行表面处理,制成了超疏水涂层。经过处理后接触角为154°,在户外放置一年后仍具有粗糙微观结构,这表明盐酸刻蚀处理后

的基底具有长效优秀的超疏水性能。

化学刻蚀法设备简单、成本低廉，适合工业化推广[5]，而且刻蚀后的固体表面具有高粗糙度和复合结构。但该方法需要采用低表面能改性材料，这些材料不但会危害人类健康[17]，而且在物理摩擦过程中很容易损坏，导致涂层机械稳定性较差，抗腐蚀性能不佳[18]。

2.2.2 喷涂法

喷涂法是一种通过将含有疏水性纳米颗粒的分散液或功能涂料雾化后喷涂至基材表面，利用颗粒自组装或溶剂挥发[8]形成微纳粗糙结构，从而实现超疏水性能的技术。其核心是通过调控喷涂参数，在基材表面构建稳定的微米-纳米复合结构，并结合低表面能物质（如氟碳树脂）协同增强疏水性。Shen 等[19]在铝基板表面喷涂一层 F-SiO_2 超疏水涂层，制备的铝基粗糙结构表面接触角高达 154.3°，滚动角仅为 5°。樊磊等[20]采用喷涂法将改性纳米二氧化硅(F-SiO_2)与环氧树脂复合，喷涂在玻璃基底表面，成功构建出微纳米粗糙结构，并探究了 F-SiO_2 掺量对涂层防冰性能和润湿性的影响，涂层最优接触角达到了(164.05±4.11)°，滚动角可以低至(1.38±0.51)°。与此同时，涂层可以显著延缓玻璃表面的水滴结冰，最长结冰时间达到了(1 180.50±74.72) s，较未处理玻璃表面延长了约 28 倍，并且其冰黏附强度低至(63.87±8.18) kPa，相较处理前下降了 76.02%，在碳钢基底上，可以借助这些特性实现防腐蚀目的。由于喷涂法特殊的制备方式，相对于其他方法，其在大面积、复杂的基体表面制备超疏水涂层的工艺更加简便，无需复杂设备，在制备过程中可以调整喷涂参数和材料配比，能够更加精确设计超疏水涂层表面微纳结构。由于受工艺所限，手工喷涂无法保证其均匀性，仍需提升自动化设备一致性。与化学刻蚀法相同，部分喷涂法所用材料和溶剂等可能具有毒性，这些材料容易受机械磨损的同时还会对环境造成不良影响，并且涂层的耐久性低，与基体材料间的黏结力还需加强[21]。

2.2.3 电化学沉积法

电化学沉积法是一种利用外加电场驱动金属阳离子在阴极（基底）表面获得电子，还原为金属原子，从而在基底表面沉积一层金属或合金镀层的过程，电沉积过程示意图如图 2 所示。

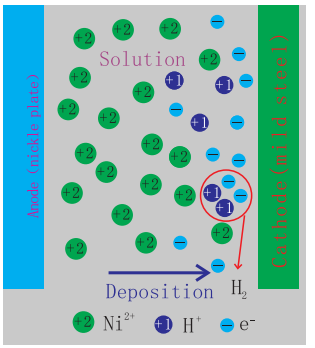


图 2 电沉积过程示意图[25]

Fig. 2 Schematic Diagram of Electrodeposition Process [25]

由图 2 可知，阳极的金属溶解产生阳离子，阳离子在电场中向阴极迁移，并在阴极表面获得电子而沉积为金属涂层。通过精确调控沉积电位、电流密度、电解液组成与温度等参数，在基底表面可控地构筑具有特定粗糙度的微纳级结构，进而实现表面的超疏水功能[22]。与化学刻蚀法不同，电化学沉积法减少了大量废液的产生，而且其原理是在碳钢基体表面构建一层粗糙结构来提升其接触角而并非溶解金属表面，因此电化学沉积法能够获得比刻蚀法更加精密的结构。凌凌等[23]利用电沉积法，成功在碳钢表面制备了接触角为 160°滚动角为 1.3°的超疏水膜，腐蚀参数如表 1 所示。

表 1 从 Tafel 极化曲线中拟合的腐蚀电化学参数[23]

Table 1 Corrosion Electrochemical Parameters Fitted from Tafel Polarization Curves[23]

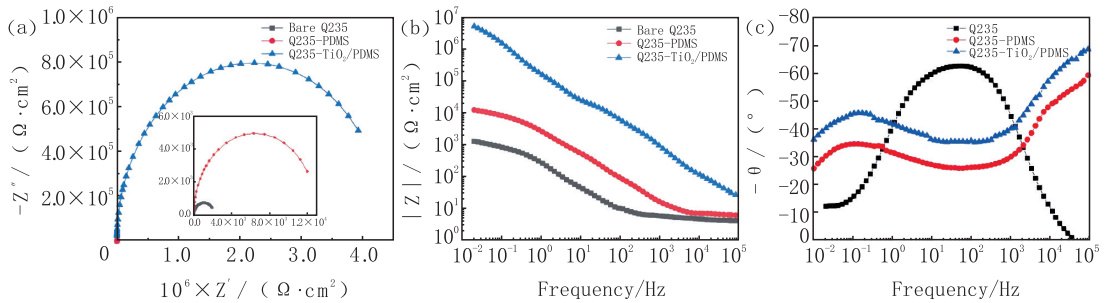
试样	φ_{corr}(vs. SCE)/V	j_{corr}/(A·cm^{-2})	C_R/(mm·a^{-1})	PE/%
裸碳钢	-1.072	7.55×10^{-5}	5.77×10^{-5}	
Zn	-0.740	6.47×10^{-6}	4.95×10^{-6}	91.43
MA-Zn	-0.554	1.66×10^{-6}	1.27×10^{-6}	97.80

白高帆[24]采用自主研发的管道内壁刷镀装置，通过电刷镀技术，在管道内壁局部施加电流，使金属离子沉积在管道表面，在管道内制备了 Ni-SiO_2 超疏水涂层，在浓度为 4 g/L 时，接触角达到了 150.1°，表现出优异的疏水性，并且孔隙率和表面粗糙度达到最佳平衡，形成了理想的超疏水表面。同时，涂层的机械性能得到了获得了极大提高，硬度达到了 631(HV)，摩擦系数低至

0.219。其电化学参数也证实了该涂层具备出色的长效防腐能力,实现了耐磨与防腐性能的协同提升。电化学沉积法能以较低成本和较高速度构建超疏水表面,同时在各种金属基底上,通过简单调节沉积参数即可实现对表面粗糙度的精准调控。这些综合优势推动了该技术走向大规模实际应用[25]。但是和化学刻蚀法以及喷涂法相同的是,电化学沉积法中用到的试剂可能会对身体有害。例如沉积所使用的铬镀液中常含有六价铬Cr(VI)等有害物质,Cr(VI)具有高毒性和致癌性,在沉积作业过程中会产生铬雾,很可能使人发生癌变。

2.2.4 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶(Sol-Gel)法的原理是通过化学调控溶胶反应形成微纳米粗糙的结构,并结合低表面能物质修饰,最终实现涂层表面的超疏水性能[26]。溶胶-凝胶法具有工艺简单高效,反应条件易于控制等优点,以TiO_2/PDMS制备超疏水涂层为例[27],无机材料和有机材料的复合可以使金属基体获得更好的耐腐蚀能力和优良的服役可靠性。图3为不同试样3.5%NaCl溶液中的EIS,模值及相位角图。由图3(a)可知,TiO_2/PDMS复合涂层的容抗弧半径远远大于单PDMS涂层和碳钢基底,耐腐蚀性能得到极大提升。由图3(b)可知,相对于PDMS涂层对碳钢基体提升的一个数量级阻抗值,TiO_2/PDMS超疏水涂层低频下的阻抗值则比碳钢基底高4个数量级,这说明TiO_2 / PDMS超疏水涂层具有更有效的耐腐蚀效果。由图3(c)可知,超疏水表面低频处的时间常数相较碳钢基底更低,表面隔离性能更好,防腐蚀性能更优秀。谭嘉伟[28]等利用溶胶-凝胶法,将硅烷改性GO涂层的优点和与硅烷的超疏水性结合,在钢材表面制备超疏水硅烷/GO复合涂层(SSi-GO),电化学测试结果表明,SSi-GO的腐蚀电流电压和腐蚀速率都出现极大地降低。而且相对于化学刻蚀法,溶胶-凝胶法无需在高温或强酸环境中进行;相对于电化学沉积法,溶胶-凝胶法不用满足电化学沉积的导电性要求,同时也以避免了这两种所需材料可能会产生的环境污染和对人体造成的危害。



(a) 不同试样3.5%NaCl溶液中的EIS图; (b) 模值图; (c) 相位角

图3 不同试样3.5%NaCl溶液中的EIS,模值及相位角图[27]

Fig. 3 EIS, Impedance Modulus and Phase Angle Plots of Different Specimens in 3.5% NaCl Solution[27]

3 超疏水涂层的性能优化

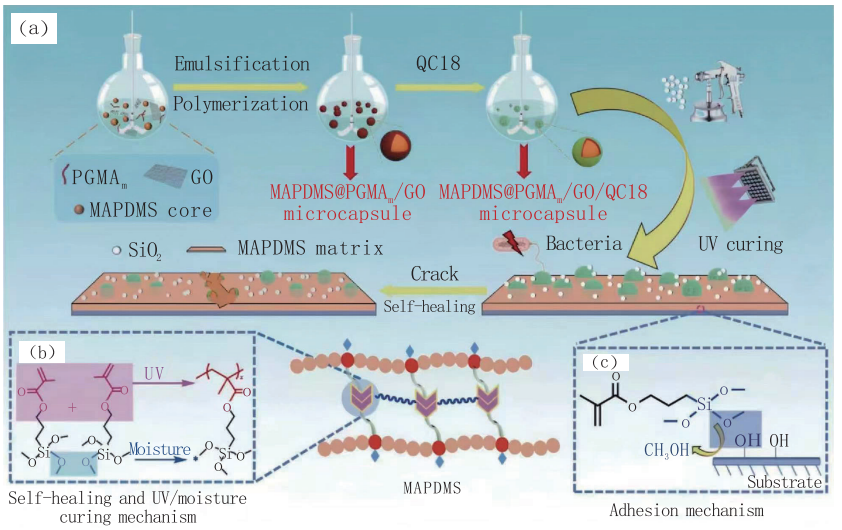
3.1 智能响应材料的应用

超疏水材料在防腐领域相较于传统材料(如普通环氧涂层、磷化处理、金属镀层等)具有自清洁效应、气膜阻隔效应、自修复功能和更好的环保性等优点[29]。随着研究的不断深入,超疏水材料的研究方向逐渐转向对复合功能材料的开发,目前已在自修复功能实现、涂层机械稳定性提升、环保型工艺开发等方面取得技术突破[30]。

自修复机制分为外源性自修复和本征自修复,通过和负载缓蚀剂的纳米容器(如KCC-1、ZIFs)进行结合的超疏水材料从而实现涂层损伤后的自修复,这种属于外源性自修复[31]。Zheng等[32]以自制的功能化聚二甲基硅氧烷(MAPDMS)为芯材,以修饰后的聚合物/氧化石墨烯/季铵盐复合体系为壳层,构建了具有自修复功能的微胶囊,并将纳米SiO_2与该微胶囊结合,成功制备出兼具自修复与超疏水性能的复合涂层。

涂层的自修复性能通过微胶囊内修复剂的双重固化机制实现。当涂层受损导致微胶囊破裂时，所含修复剂被释放至损伤处。其中，丙烯酰氧基团在紫外光激发下迅速交联固化，实现快速初步封闭；与此同时，甲氧基硅烷基团吸收环境湿气，逐步水解并缩合形成稳定的Si-O-Si网络，与基体表面羟基形成共价键合。该过程不仅增强了修复区域的机械强度，也实现了从表面到深层的化学键合式修复，从而显著提升环氧改性有机硅涂层的愈合效率与耐久性。制备工艺和修复原理如图4所示[33]。

本征自修复与外源性自修复的不同在于修



(a) 制备工艺；(b) 紫外线/水分双重愈合固化机理；(c) MPMS功能材料的黏附机理

图4 制备工艺和修复原理[35]

Fig. 4 Fabrication Process and Repair Mechanism [35]

复过程无需依赖修复剂参与，在超疏水涂层引入含有非共价键[33]或可逆共价键[34]的热塑性聚合物材料可经由一系列化学反应实现可逆共价键和非共价键的自修复。

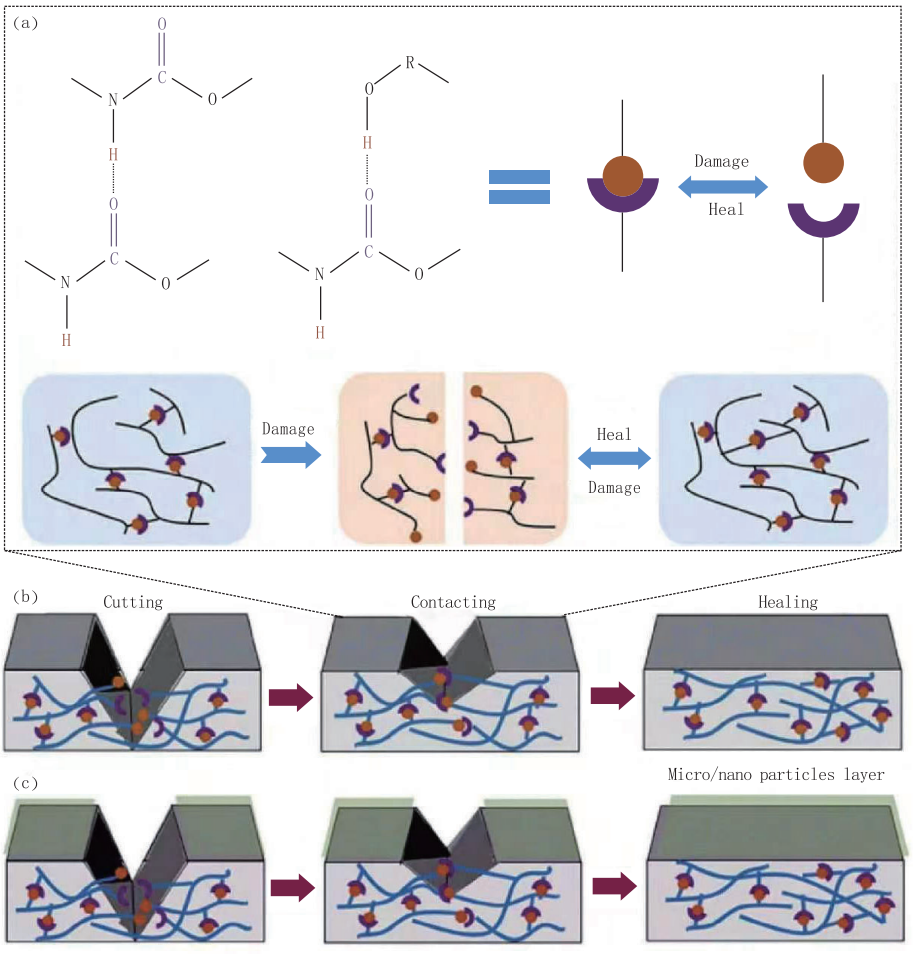
基于氢键与自生气泡协同作用实现自修复超疏水的思路，陈耀峰等[35]对有机硅聚氨酯(PU)进行改性，并在涂层表面附加一层由$NaHCO_3$与$C_6H_8O_7$组成的发泡层，从而开发出一种能够在水下实现自修复的超疏水涂层。其主要修复机制如图5所示。由图5(a)可知，一方面，PU分子链中酮基与相邻链的氨基/羟基之间可形成动态氢键网络；由图5(b)可知，当涂层受损时，氢键可逆地断裂与重建，带动分子链运动与界面重构，实现基体的自愈合。另一方面，由图5(c)可知，该动态作用也促使微纳米颗粒在损伤区域重新排布，恢复表面所需的微纳粗糙度，使超疏水性能得以修复。此外，表层的发泡材料在遇水后迅速反应生成CO_2，可驱离界面水分子，修复微纳结构中的空间层，从而显著提升修复效率。

3.2 涂层机械稳定性提升

在对超疏水涂层的不断研究中，提升涂层本身的机械稳定性是一个关键方向。但在实际应用中，主要思路包括优化涂层结构，提高涂层材料性能，创新设计自修复机制等。

涂层表面微观结构是构建超疏水涂层的关键，改善其表面微观结构可以有效提升涂层的机械稳定性，崔霖坤等[36]采用飞秒激光元素掺杂策略制备高性能超疏水防冰铝合金表面，在基体表面形成了负曲率和多层次的微纳米结构，并伴随着氧化铝的生成。液滴在该表面的接触角为153.2°，滑动角为6°；其表面静态液滴的延迟结冰时间最优可达到258.6 s，较未加工铝合金表面提升了约10.2倍，此种技术在碳钢基体的防腐蚀研究也有极大的研究价值。

除了涂层自身的超疏水性质以外，涂层和基材的结合程度也极大影响了其表面机械稳定



(a) 自愈PU分子链上特定基团之间氢键的产生和解离;(b) PU在分子尺度上的自愈机制示意图;(c) PU涂层的自愈过程示意图

图5 主要修复机制[35]

Fig. 5 Main Repair Mechanism[35]

性,通过引入中间层可以显著增加涂层与基材的胶黏。Li等[37]以水性聚氨酯(PU)为黏结剂,利用1H, 1H, 2H, 2H-全氟癸基三乙氧基硅烷(PFDTES)对TiO_2纳米粒子进行表面处理,制备了PFDTES@TiO_2/PU超疏水涂层。经测试该涂层的水接触角达到了(160±0.83)°,滚动角低至(5.95±0.59)°,缓蚀率达到了98.8%,该方法显著增强了涂层的抗腐蚀性能。摩擦测试结果表明,处理后的表面在磨损后仍能维持卓越的超疏水特性,并表现出良好的机械耐久性。

例如在Q235碳钢表面构建一个SiO_2/PDMS复合超疏水涂层,SiO_2纳米粒子被镶嵌在PDMS中,在Q235表面形成了一种微纳粗糙结构,平均粗糙度为2.2 μm;涂层表面能仅为5.6 mJ/m^2,接触角为152.6°;涂层机械稳定性和结合力表现优异,砂纸磨损15个周期及划格试验30个周期后,仍保持超疏水[7]。SiO_2/PDMS超疏水涂层制备流程如图6所示。

3.3 环保型工艺开发

经过前文的讨论发现,刻蚀法和电化学沉积法始终无法避免对环境造成污染和对人体产生伤害,由此产生发展了溶胶-凝胶法的环保型工艺。以不溶性的结晶型Mn-P涂层为例,该涂层摆脱了像Cr(VI)的毒性及污染性,同时在中低温条件下具备较优耐腐蚀性能,具有节约能源兼顾绿色环保的优势。涂层形成过程的机理如图7所示,其涂层的生成机理分为两步反应:①由图7(a)可知,阳极碳钢发生溶解,同时发生阴极的析氢反

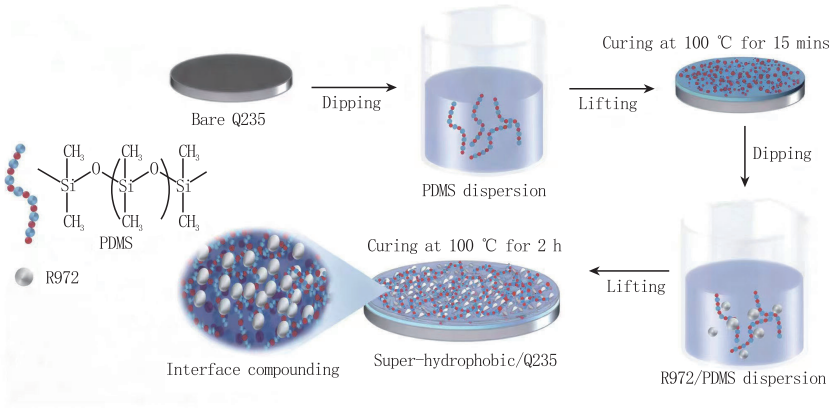
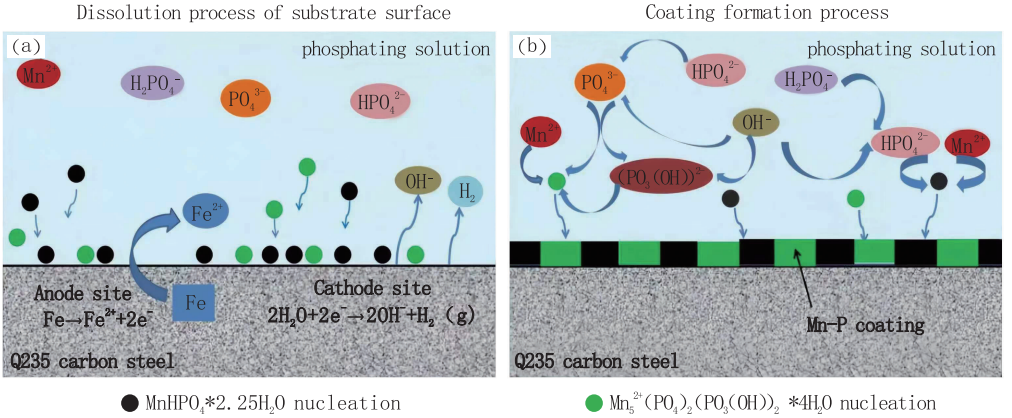


图6 SiO_2/PDMS超疏水涂层制备流程图[7]

Fig. 6 Fabrication Flow Chart of SiO_2/PDMS Superhydrophobic Coating [7]

应。②由图7(b)可知,基体溶解的同时pH值升高,导致微阴极氧化产物生成增多,与此同时,HPO_4^{2-}、PO_4^{3-}和OH^-可与Mn^{2+}反应产生磷酸锰盐/氧化物。该涂层可以隔绝环境中腐蚀性离子的侵入,同时锰盐的存在使膜层具有较强的耐腐蚀性和较高的耐磨性,与基体的附着力较强,在防止钢铁腐蚀的同时也减轻了表面磨损[38]。夏雪等[39]以无溶剂环氧基树脂作为预涂层,通过在半固化的预涂层表面喷涂半固化的氟化纳米氧化锌,在马口铁片上成功制备了无溶剂漆酚环氧基超疏水复合涂层。相对于其他喷涂法所需溶剂材料,无溶剂树脂在成膜时几乎没有有机物质释放的特性,完美契合了当前环境友好型涂层材料发展的核心方向。在不同pH液体浸泡12 h后,涂层的接触角仍然大于150°,表明其在不同的酸碱环境下具有优异的防腐蚀性能。涂层同时拥有极好机械稳定性,实部阻抗能够达到$3.4\times10^8\ \Omega\cdot cm^2$,接触角为155.5°,在800目砂纸打磨50次后,接触角仍能超过150°。



(a)第一步反应;(b)第二步反应

图7 涂层形成过程的机理示意图[38]

Fig. 7 Schematic Diagram of Formation Process for Coating[38]

3.4 优化仿生结构

通过优化仿生结构,长效实现“荷叶效应”,还可以利用3D打印技术参考鲨鱼皮仿生设计[18],降低流体剪切力,提升减阻率从而达到减少实际应用场景对涂层表面损伤的目的。Kang等[40]采用熔融沉积成型的3D打印技术(FDM 3D)制备了PLA模具,并利用聚二甲基硅氧烷聚合物进行填充。制成表面显示出的粗糙结构,经过凝固和分

离后成功制备了超疏水表面。相较于FDM 3D打印,基于光固化技术的3D打印在构建微观层次方面更具优势,其中立体光刻技术(SLA 3D)可以在实现超疏水性能的同时形成更加精密的表层结构。Barraza等[41]以仿生水稻叶片为灵感,利用SLA 3D技术制备出一条3D打印微通道,并在其中加入十六烷基三甲基硅氧烷功能化的TiO_2纳米颗粒对其表面进行修饰,得到了一种新型三级分层超疏水表面,接触角高达165°,表现出优秀的超疏水性能。

3.5 梯度化涂层设计

梯度化涂层即复合涂层,例如外源性自修复涂层,通过负载缓蚀剂来实现涂层损伤后的自修复,即在上层为超疏水层实现防腐功能,下层携带微胶囊填充缓蚀剂等材料,通过响应光、热、pH等条件释放修复超疏水层。通过采用多层微胶囊结构设计,该材料得以同时集成优异的力学性能、防污/防冰、自修复及抗菌等多重功能[35]。谢雨龙等[42]通过在改性SiO_2分散液中加入光热材料Fe_3O_4,制备得到Fe_3O_4@SiO_2复合粒子。在保留涂层浸润特性条件下,显著提高了防冰和除冰能力。测试结果表明,制得涂层表面接触角达到158.0°,滚动角小于3°,具有较好的防浸润特性。石尔等[43]采用两步喷涂法在玻璃纤维增强环氧树脂基材上制备出接触角达156.1°的超疏水复合涂层。将疏水性的氟碳树脂作为黏合剂层喷涂后,再将γ-(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷偶联剂改性的SiO_2纳米颗粒分散体喷涂到半固化的黏合剂层,通过自由沉降,纳米颗粒得以在氟碳树脂内均匀分布,增加了涂层的疏水性。涂层经400目砂纸磨损160个周期后,接触角、滚动角分别保持在152.9°和8.7°,两步喷涂法和自组装沉降技术有效提高了超疏水复合涂层的防覆冰性能和耐久性。

3.6 新型材料开发

通过提升金属表面接触角,除刻蚀法、溶胶-凝胶法制备技术以外,还有制备纳米复合超疏水涂层等新型技术。纳米复合超疏水涂层已在金属防腐领域展现出极高的工业应用潜力,Hu等[44]开发了一类基于纳米TiO_2/SiO_2与交联氟硅烷复合的超疏水涂层,该涂层通过纳米粒子构建的多级粗糙表面展现出优异的疏水特性,其接触角可达166.6°,滚动角低至3.4°。同时,体系中引入的交联氟硅烷不仅增强了涂层的稳定性,还赋予其显著的自清洁功能,从而使涂层在复杂使用条件下仍能保持良好的耐久性与表面性能。但这种纳米复合超疏水涂层的大规模的工业化应用,仍需在构建防腐蚀性能优异涂层和建立科学有效耐久性评价方法等方面做出努力[45]。生物基防腐涂层是一种利用植物、微生物或农业废弃物等可再生资源制成的涂层材料,具有绿色、可持续、易降解等优点,其中的纳米纤维素(NC)源自植物、细菌、藻类等生物质。Binyaseen等[46]将纤维素纳米晶须(CNW)与稀土掺杂铝酸盐纳米颗粒(REA-NPs)复合于环氧树脂中,制备E-CNW-REA涂层,表现出高阻抗和超疏水性能。此外,NC还可作为纳米载体、负载缓蚀剂和自愈剂等,实现点击释放或智能释放[47]。Ji等[48]将油酸和环氧树脂封装于醋酸纤维素纳米纤维中,制备了新型超疏水核壳纤维/环氧树脂复合涂层,该涂层展现出优异的pH响应自修复性能、超疏水性和化学稳定性。

4 现存关键问题与原因分析

当前研究取得技术突破同时伴随产生了许多问题。例如自修复功能实现较差、机械耐久性不足、复杂环境适应性差、生态兼容性挑战。外源性自修复的主要问题在于愈合剂有限性与制备复杂性,前者影响修复的可持续性,后者则妨碍其工业化。而本征自修复的性能则受制于光、热、电和外力等外部刺激条件,其修复功能的触发与维持易受环境干扰,可能导致功能提前丧失[35]。

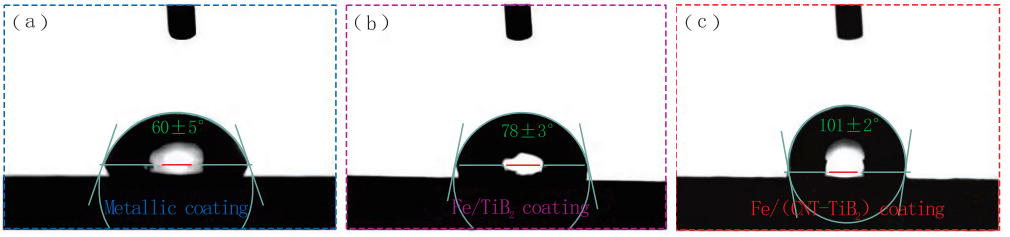
尽管当前的研究实现了涂层机械稳定性的大幅提升,但是由于超疏水涂层结构所致,其微纳结构与传统涂层相比更易磨损,涂层-基底界面结合力弱,导致早期的超疏水涂层在多次砂纸刮擦后失效[49]。防腐蚀涂层的实际应用环境也会对超疏水涂层的适应性产生极大影响。在其主要应用场景的海洋、高温湿热、强酸强碱等环境中,超疏水材料的防腐蚀功能很可能会失效,而作为一种新兴材料,其不稳定性很大程度限制了它的工业化应用。以污染最小的溶胶-凝胶法制备Mn-P涂层为例,最优条件下生长Mn-P涂

层的碳钢片在盐雾加速腐蚀试验(5%NaCl)时间达30 h以上的表面无明显锈蚀变化,但是最长耐盐雾时间达120 h后出现轻微腐蚀[38],涂层的实际有效时间还远远无法支撑其在复杂环境下的应用。

在生态兼容性方面,上文提到的刻蚀法、电化学沉积法以及部分喷涂法或多或少都无法避免产生环境污染,例如在制备白炭黑-氟碳漆复合超疏水涂层中选用的氟碳漆、丙酮等溶剂就可能会导致重金属污染并且有一定的化学毒性[8]。虽然这种涂层制备工艺简单且使用时效性长,但是如何实现涂层的绿色环保仍然是制约超疏水材料发展的难题之一。

5 超疏水涂层工艺发展方向

超疏水材料和制备方法不断推陈出新的同时其制备工艺也在不断创新,极大提高了涂层制备效率。以空气助燃-高速火焰喷涂(High velocity air-fuel,HVAF)为例,在各类喷涂技术中,HVAF喷涂技术是近年来发展起来的一种制备涂层的新型工艺,它介于传统超音速火焰喷涂和冷喷涂之间。在喷涂过程中,首先使燃料与压缩空气中的氧气发生燃烧,产生的高温使粉末部分熔化,随后受热的喂料粉在高压气流下加速至1 000 m/s以上,通过短暂的飞行撞击基体,形成氧化物含量和孔隙率极低的涂层。刘孝青[49]采用HVAF喷涂工艺制备出掺杂TiB_2陶瓷相的Fe/TiB_2金属陶瓷复合涂层,得益于涂层表面熔化状态和粗糙度的改善,涂层各项性能得到了极大的提升。在2.94 N压头载荷下,其平均硬度值达到了662(HV)远超金属合金涂层的368(HV),并且其接触角平均值达到了78°,参杂了CNTs的复合涂层更是达到了101°,均实现了超疏水特性,超音速火焰喷涂制备的三种涂层的接触角结果如图8所示。



(a)金属合金涂层;(b)Fe/TiB_2金属陶瓷涂层;(c)Fe/(TiB_2-CNT)复合涂层

图8 超音速火焰喷涂制备的三种涂层的接触角结果[49]

Fig. 8 Contact Angle Results of Three Coatings Fabricated by High Velocity Air-fuel Spraying[49]

赵霞等[51]通过将硬脂酸改性发光颗粒与疏水高岭土和疏水SiO_2颗粒均匀分散在环氧树脂中,利用刷涂法在碳钢表面制成了长余辉发光材料/超疏水颗粒改性防腐涂层,制备流程如图9所示。

涂层中的疏水高岭土颗粒与改性发光颗粒的质量比为1∶4时,涂层经过20次的磨损循环后仍具有超疏水性,且涂层质量仅损失了10.79%。在经过60 d的盐雾测试后,其阻抗保持在10^{10} Ω·cm^2以上。在经过15次的干湿循环后,涂层体系的阻抗降至2.4×10^9 Ω·cm^2。经过60 d盐雾测试后,涂层的发光强度降至0.22 cd/m^2。在涂层中添加疏水高岭土颗粒提高了涂层的防腐性能,并且为特殊海洋环境应用场景下金属类指示构件的防腐和夜间发光辨识提供了新思路。在实现防腐效果的同时满足发光的需要,在远洋以及岛屿上有很大的应用场景。

6 结语

近年来,碳钢表面耐腐蚀涂层的开发在材料防护领域取得了显著进展,研究重点聚焦于涂层功能化设计以及性能优化。现有技术体系主要包括金属/陶瓷复合涂层、纳米填料增强涂层及自修复涂层等。超疏水涂层通过构建微纳粗糙结构与低表面能修饰(如PDMS、氟硅烷等),有效阻隔腐蚀介质渗透,其接触角可达150°以上,腐蚀电流密度降低2~3个数量级,但机械稳定性与长效耐久性仍需通过纳米填料(如SiO_2、TiO_2)掺杂或多层结构设计进一步提升。复合涂层通过引入稀土

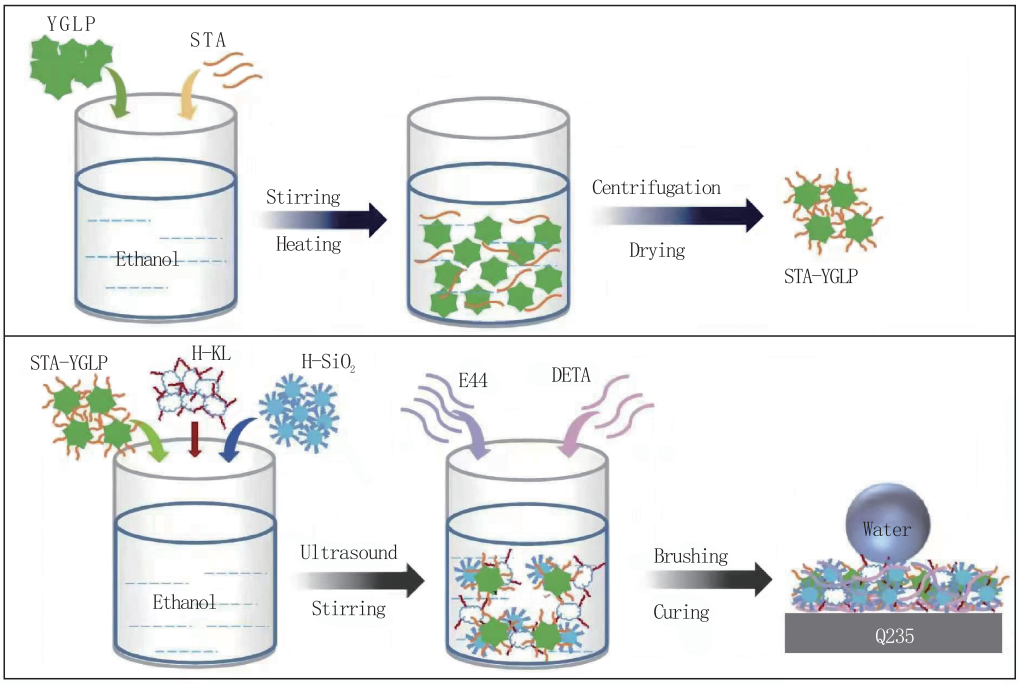


图9 发光颗粒改性及涂层制备示意图[51]

Fig. 9 Schematic Diagram of Luminescent Particle Modification and Coating Fabrication[51]

元素、纳米颗粒和天然生物质等,显著增强涂层的致密性与界面结合力,腐蚀防护效率得到了极大提升,且兼具环保优势。自修复涂层通过负载缓蚀剂(如MAPDMS)的纳米容器实现损伤响应释放,结合pH或光热刺激触发修复机制,使涂层在划痕后阻抗值仍维持其原有效果。然而,现有研究仍面临挑战:超疏水涂层的机械耐久性与复杂环境适应性不足;纳米填料的分散均一性与界面相容性需进一步优化;自修复涂层的可控释放效率与长久有效性亟待提升;超疏水涂层表面和基底的结合力不足。在对超疏水涂层的性能评价体系方面,刀具刮擦、砂纸打磨、胶带剥落等都可作为评估超疏水涂层强度的方法,这些方法可以直观的体现涂层的机械强度,但是这类方法通常难以真实模拟超疏水材料在实际服役环境中的复杂工况,其评价结果存在客观性不足与误导风险。因此,未来的研究亟待从两方面深入:一是着力提升涂层本身的机械性与耐久性;二是建立更为科学、统一的标准化耐久性评价体系。此外,未来研究应聚焦于多种复合涂层设计、环境友好型工艺开发和涂层性能综合评价体系的建立,推动实验成果向实际工业应用的转化,为碳钢在海洋、化工等严苛环境中的长效防护提供创新解决方案。

参考文献

[1] 姜宝建. 城市轨道交通再生储能与智能微电网的融合应用探索[J]. 城市轨道交通研究,2022,25(3):199-203.
[2] 李兵. 金属的腐蚀与防护[J]. 金属世界,2005(4):42-44.
[3] 刘焱熠. 船舶海水管路系统的腐蚀问题分析及解决措施[J]. 船舶物资与市场,2025,33(7):92-94.
[4] 李巍. 碳钢表面Ce-MOFs基环氧涂层的制备及自修复性能研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工程大学,2023.
[5] 杨宏启. 海洋工程防腐涂层/碳钢体系的力学化学行为研究[D]. 大连:大连理工大学, 2017.
[6] 周娟,彭健,韦红草,等. 超疏水涂层在金属防腐蚀领域的研究进展[J]. 复合材料学报,2025,42(4):1739-1762.
[7] 于元昊,董玉花,邢静,等. Q235碳钢表面SiO_2/PDMS超疏水涂层的制备及防腐性能研究[J]. 表面技术,2023(9): 209-219.
[8] 叶明,王冠,关学刚. 白炭黑-氟碳漆复合超疏水涂层的制备及其在金属防腐蚀中的应用[J]. 工业技术创新,2021, 8(1):34-39.
[9] 黄秀玲,王付,张凡,等. 超疏水涂层在镁合金防腐蚀领中的研究进展[J]. 中国有色金属学报,2025,35(2): 411-438.
[10] YOUNG T. An essay on the cohesion of fluids[J]. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 1832(1): 172-172.

[11] Wenzel N R. Resistance of solid surfaces to wetting by water [J]. Industrial & Engineering Chemistry, 2002, 28(8): 988-994.

[12] CASSIE A B D, BAXTER S. Wettability of porous surfaces[J]. Transactions of the Faraday Society, 1944, 40: 546-551.

[13] 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]. 长春: 吉林大学, 2021.

[14] 闫青雪. 碳钢表面超疏水涂层的制备及腐蚀行为研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2021.

[15] 赵斌, 廖静, 任延杰, 等. 化学-电化学协同刻蚀制备超疏水铝合金及其性能研究[J]. 化工学报, 2025, 76(11): 6008-6017.

[16] 武帅. 微纳结构超疏水铝基涂层制备及性能研究[D]. 株洲: 湖南工业大学, 2022.

[17] 邢敏, 雷西萍, 关晓琳, 等. 铝合金超疏水表面的构建及其稳定性与自清洁性能研究[J]. 表面技术, 2021, 50(9): 152-161.

[18] 杨欢, 周张燕, 马北越. 金属材料表面超疏水涂层研究进展[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2024(5): 353-361.

[19] SHEN YIZHOU, CAI ZEYU, TAO JIE, et al. Multi-type nano particles in superhydrophobic PU-based coatings towards elf-cleaning, self-healing and mechanochemical durability [J]. Progress in Organic Coatings, 2021, 159: 106451.

[20] 樊磊, 李波, 何锦航, 等. 改性纳米SiO_2制备超疏水绝缘子防冰涂层[J]. 广东化工, 2025, 52(12): 29-31, 14.

[21] 张美菊. 金属基超疏水表面的制备与防除冰研究[J]. 自动化应用, 2025, 66(11): 256-260, 265.

[22] LINZ, ZHANGW, XUL, et al. Fabrication of NiCo/Cusuper hydrophobiccoating with improved corrosion resistance [J] Materals Chemistry and Physics, 2022, 277: 125503.

[23] 凌凌, 白超云, 尹华伟, 等. 碳钢表面超疏水锌涂层的制备及防腐性能[J]. 电镀与涂饰, 2021, 40(22): 1677-1685.

[24] 白高帆. 管道内壁电刷镀Ni-SiO_2超疏水涂层的制备及其性能研究[D]. 新乡: 河南科技学院, 2025.

[25] 项腾飞. 低碳钢表面超疏水结构的构建及其耐蚀性能研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2019.

[26] Rajeev G, Rajeev V, Saurabh K, et al. A critical review on re cent progress, open challenges, and applications of corrosion resistant superhydrophobic coating [J]. Materials Today Com munications, 2023, 34: 105201.

[27] 薛鑫宇, 尹正生, 蒋永锋, 等. 碳钢表面防腐超疏水TiO_2/PDMS涂层的制备及性能[J]. 中国表面工程, 2021, 34(4): 53-59.

[28] 谭嘉伟, 谭新玉. 溶胶-凝胶超疏水薄膜材料的研制及其金属防护效果研究[J]. 化学工程师, 2024, 38(10): 110-113, 94.

[29] 丁晓杰, 梁秋鸿, 陈杜刚. 超疏水涂层应用研究进展[J]. 化学试剂, 2025, 47(5): 9-20.

[30] 顾宇菲, 陈妍, 刘思含, 等. 超疏水表面的耐久性研究进展[J]. 胶体与聚合物, 2025, 43(2): 88-92.

[31] GUO Y D, WU Y L, GUO T F, et al. Preparation of Self Healing-Superhydrophobic Polyacrylate Coatings Based on Silica Matrix Microcapsules Containing Corrosion Inhibitor for LongTerm Corrosion Protection[J]. Progress in Organic Coatings, 2024, 188: 108267.

[32] ZHENG N, LIU J, WANG G Q, et al. Robust UV/Moisture Dual Curable PDMS-Microcapsule-Silica Functional Material for Self-Healing, Antifouling, and Antibacterial Applications [J]. Nano Research, 2023, 16(5): 7810-7819.

[33] WANG X Z, HUANG X B, JI Z M, et al. Self-Healing Icepho bic Coating with UV Shielding and Removability Based on Bio based Epoxy and Reversible Disulfide Bonds [J]. Polymer, 2023, 283: 126274.

[34] SUN L J, CHEN S, GUO Y F, et al. Ionogel-Based, Highly Stretchable, Transparent, Durable Triboelectric Nanogenerators for Energy Harvesting and Motion Sensing over a Wide Temperature Range[J]. Nano Energy, 2019, 63: 103847.

[35] 陈耀峰, 李禹静, 赵广宾, 等. 自修复超疏水涂层制备研究进展[J]. 表面技术, 2025, 54(10): 61-81.

[36] 崔霖坤. 飞秒激光制备超疏水铝合金表面的防结冰性能研究[D]. 长春: 中国科学院大学(中国科学院长春光学精密机械与物理研究所), 2025.

[37] LI X W, MA C H, SHI T, et al. Waterborne robust superhydrophobic PFDTES@ TiO_2- PU coating with stable corrosion resistance long- term environmental adaptability, and delayed icing functions on Al- Li alloy[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2024, 32: 3357-3370.

[38] 郭丽华. Q235碳钢原位生长Mn-P耐腐蚀性涂层及其应用研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2021.

[39] 夏雪, 魏铭, 朱飞, 等. 无溶剂漆酚环氧基超疏水复合涂的制备及性能[J]. 化工新型材料, 2025, 53(S1): 204-209.

[40] KANG B, SUNG J, SO HY. Realization of superhydrophobic surfaces based on three-dimensional printing technology [J]. International Journal of Precision Engineering and Manufacturing Green Technology, 2021, 8: 47-55.

[41] BARRAZA B, OLATE-MOYA F, MONTECINOS G, et al. Superhydrophobic SLA 3D printed materials modified with nanopar ticles biomimicking the hierarchical structure of a rice leaf[J]. Science and Technology of Advanced Materials, 2022, 23(1): 300-321.

[42] 谢雨龙, 李黎, 罗超月岭, 等. 基于Fe_3O_4@SiO_2复合粒子的光热超疏水涂层制备及性能[J]. 中国表面工程, 2025, 38(4): 255-265.

[43] 石尔, 刘博文, 赵斌, 等. 纳米二氧化硅/氟碳树脂耐用超疏水复合涂层制备及防覆冰特性[J]. 中国表面工程, 2025, 38(4): 244-254.

(下转第45页)

2019, 271: 456-466.
[10] Haiko O, Valtonen K, Ijalainen A, et al. Effect of tempering on the impact-abrasive and abrasive wear resistance of ultra-high strength steels[J]. Wear, 2019, 440-441: 203098.
[11] Zhao L, Wang X, Zhang Y. Design of carbide free bainitic steels for hot rolling practices[J]. Materials Science and Technology, 2024, 40(6): 678-689.
[12] Kim J H, Park S J, Lee Y K. Influence of quenching conditions on texture and mechanical properties of ultra-high-strength steels [J]. Materials Science & Engineering A, 2019, 758: 127-135.
[13] Bhadeshia H K D H. Mechanical behaviour and microstructural characteristics of high-silicon ultra-strong bainitic steels for hot rolling practice[J]. ISIJ International, 2025, 65(3): 412-420.
[14] Luo H, Wang X, Liu Z, et al. Influence of refined hierarchical martensitic microstructures on yield strength and impact toughness of ultra-high strength stainless steel[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2020, 51: 130-136.
[15] 范泽熙,杨弋涛. 重载车用特种低合金钢的铌钛微合金化技术研究与应用现状[J]. 铸造,2021,70(1):62-67.

(编辑 白璐)
修回日期:2026-03-10

(上接第19页)

[44] HU J P,FANG Z,HUANG Y F,et al. Fabrication of superhydrophobic surfaces based on fluorosilane and TiO_2/SiO_2 nanocomposites[J]. Surface Engineering,2021,37(3):271-277.
[45] 曹皓,孙宏刚,庞思洋,等. 纳米复合超疏水涂层在防腐领域的研究进展[J]. 涂层与防护,2025,46(2):55-62.
[46] Binyaseen A M, Bayazeed A, Al-nami S Y, et al. Development of epoxy/rice straw-based cellulose nanowhiskers composites mart coating immobilized with rare-earth doped aluminate:Photoluminescence and anticorrosionproperties for sustainability [J].Ceramics International, 2022, 48(4):4841-4850.
[47] 陈子汉, 刘晓阳,杨天祥,等. 生物基防腐涂层的研究进展[J]. 化工学报,2026,77(1):96-113.
[48] JI X H, JI W H, Pourhashem S,et al. Novel superhydrophobic core-shell fibers/epoxy coatings with self-healing anticorrosion properties in both acidic and alkaline environments[J]. Reactive and Functional Polymers,2023,187:105574.
[49] 刘孝青. 超音速火焰喷涂铁基复合涂层的制备及其耐磨耐蚀性能研究[D]. 广州:华南理工大学,2022.
[50] 赵乐. 超疏水材料及其涂层的研究进展[J]. 表面技术,2024,53(24):54-68.
[51] 赵霞, 朱泳昊,金祖权,等. 长余辉发光材料/超疏水颗粒改性防腐涂层性能研究[J]. 表面技术, 2023,52(11):51-52.

(编辑 白璐)
修回日期:2026-03-09

(上接第29页)

processing maps[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2002,130:540-545.
[8] BALASUBRAHMANYAM V, PRASAD Y. Deformation behaviour of beta titanium alloy Ti-10V-4.5Fe-1.5Al in hot upset forging[J]. Materials Science and Engineering: A,2002,336(1-2): 150-158.
[9] ZENER C, HOLLOMON J H. Effect of strain rate upon plastic flow of steel[J]. Journal of Applied Physics,1944,15(1):22-32.
[10] 孙文伟,张楚函,赵亚军,等. 奥氏体不锈钢的热压缩本构方程及动态再结晶行为[J]. 机械工程材料,2022,46(6):49-56.

(编辑 查松妍)
修回日期:2025-09-08