

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2021 年 12 月 9 日 (09.12.2021)



(10) 国际公布号
WO 2021/243771 A1

(51) 国际专利分类号:

C09D 127/16 (2006.01) *B05D 1/38* (2006.01)
C09D 5/08 (2006.01) *B05D 5/00* (2006.01)
C09D 163/00 (2006.01) *B05D 7/24* (2006.01)
C09D 7/61 (2018.01) *C23F 15/00* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2020/098227

(22) 国际申请日: 2020 年 6 月 24 日 (24.06.2020)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:

202010495675.3 2020年6月3日 (03.06.2020) CN

(71) 申请人: 深圳先进技术研究院 (SHENZHEN INSTITUTE OF ADVANCED TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。

(72) 发明人: 王彬 (WANG, Bin); 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。 黄俊贤 (HUANG, Junxian); 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。

(74) 代理人: 深圳市铭粤知识产权代理有限公司 (MING & YUE INTELLECTUAL PROPERTY LAW FIRM);

中国广东省深圳市南山区南山街道前海路泛海城市广场2栋604室, Guangdong 518066 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告 (条约第21条 (3))。

(54) Title: ANTI-CORROSION SYSTEM, PREPARATION METHOD THEREFOR, AND ANTI-CORROSION COATING

(54) 发明名称: 一种防腐蚀体系及其制备方法、防腐蚀涂料

(57) Abstract: Disclosed are an anti-corrosion system, a preparation method therefor, and an anti-corrosion coating, the anti-corrosion system comprising a first functional layer wrapping a protected matrix, wherein the first functional layer contains a fluorine-containing piezoelectric material, and the first functional layer may generate dynamic response current under a stress condition so as to prevent corrosive ions from being transmitted to the protected matrix. The transmission process of corrosive ions in the anti-corrosion system may be actively regulated and controlled by the anti-corrosion system provided by the present invention, and the permeation effect of the corrosive ions in the anti-corrosion system is markedly relieved. Further provided by the present invention is the preparation method for the anti-corrosion system and an application of the anti-corrosion system in a corrosive environment. Meanwhile, also provided by the present invention is the anti-corrosion coating. After the coating is dried to form a coating layer, dynamic response current may be generated under the stress condition so as to prevent corrosive ions from being transmitted to the protected matrix, and the permeation effect of the corrosive ions in the coating layer is markedly relieved.

(57) 摘要: 本发明公开了一种防腐蚀体系及其制备方法、防腐蚀涂料, 该防腐蚀体系包括包覆于被保护基体上的第一功能层, 所述第一功能层中包含有含氟压电材料, 所述第一功能层在受力条件下能够产生动态响应电流以阻碍腐蚀性离子传输至所述被保护基体。本发明提供的防腐蚀体系能够主动调控腐蚀性离子在防腐蚀体系内部的传输过程, 显著减缓腐蚀性离子在防腐蚀体系中的渗透作用。本发明进一步提供前述防腐蚀体系的制备方法和该防腐蚀体系在腐蚀性环境中的应用。本发明同时还提出一种防腐蚀涂料, 该涂料干燥形成涂层后, 在受力条件下能够产生动态响应电流以阻碍腐蚀性离子传输至所述被保护基体, 显著减缓腐蚀性离子在涂层中的渗透作用。

WO 2021/243771 A1

一种防腐蚀体系及其制备方法、防腐蚀涂料

技术领域

- 5 本发明涉及防腐蚀材料技术领域，具体涉及一种防腐蚀体系及其制备方法、防腐蚀涂料。

背景技术

- 长期在海洋环境中使用的舰船、采油平台等金属工程设备会面临严峻的腐蚀问题，这是因为海洋环境中存在大量的腐蚀性物质。金属腐蚀是世界性的问题，根据相关调查报告显示，世界年平均由腐蚀直接及间接造成损失可达数十亿美元，占全球国民生产总值的 3.4%，而其中海洋腐蚀的损失约占总损失的三分之一。近年来我国每年因海洋腐蚀所造成的损失甚至已超过当年自然灾害损失的总和。因此，金属的腐蚀防护成为急需解决的重要问题，特别是海洋腐蚀防护的相关技术研发。

- 15 在腐蚀防护的工程领域中，常用的防腐蚀技术有：电化学阴极保护法、电化学阳极保护法、缓蚀剂保护法、开发新型耐腐蚀合金材料、金属表面保护层等。

- (1) 电化学阴极保护法又包括牺牲阳极的阴极保护法和强制电流阴极保护法，其基本原理在于通过阴极极化使被保护金属达到保护电位，使电化学腐蚀过程的速率降低或完全停止。此方法容易使被保护金属的电位太负，造成能源的浪费、拉升成本，而且由于表面析出氢气，可能使金属产生氢脆的危险，出现过保护现象。

- (2) 电化学阳极保护法指在外加阳极电流的作用下，金属在腐蚀介质中发生钝化，进而使腐蚀速率显著下降的保护方法。此方法通常应用在硫酸、有机磺酸等强氧化介质的腐蚀防护中，对于不能钝化的体系或含 Cl^- 离子的介质中不能使用阳极保护，应用范围有限。

- (3) 缓蚀剂保护法是通过引入特殊的化学物质以降低金属的腐蚀速率。缓蚀剂的成分、作用机理及应用非常广泛。需要注意的是，许多性能较好的缓

蚀剂被证明对环境有不可忽视的污染作用及对生物的毒害作用，例如，已应用的含铬等缓蚀剂效果明显，但往往对生态环境毒性大，有些已被发达国家明令禁止，在缓释性能与环境负荷之间的抉择，已成为制约缓蚀剂在实际应用中的一个重大问题。

5 (4) 开发新型耐腐蚀合金材料的关键在于掌握材料的耐腐蚀机理、各元素的耐腐蚀性能以及对合金材料的成分调配、工艺改进等。然而，金属腐蚀规律尤为复杂，在不同外界环境如不同温度、湿度、不同腐蚀介质浓度时腐蚀规律都不尽相同，因此，想在开发新型合金方面取得突破性进展，仍需要花费大量的人力与时间去进行基础性探索与研究。

10 (5) 金属表面保护层包括金属保护层和非金属涂层，其根本目的是在金属基体表面和腐蚀介质之间引入一物理屏障，以阻止或延缓腐蚀性离子等通过扩散或渗透作用到达涂层-金属界面，造成金属腐蚀。其中金属保护层一般是通过电镀、热镀、渗镀、化学镀等方法将一种或多种惰性金属镀在被保护金属的表面，形成一层致密的金属保护层；而非金属保护层范围则更加广泛，包含
15 有机涂层、无机涂层及复合涂层等。其中有机防腐蚀涂层由于具有操作简单、经济实用、防腐蚀性能优异等优点而被广泛应用。

上述现有防腐蚀技术各有优缺点，其中，现有的防腐蚀涂层技术只能起到物理屏障的作用，只能被动阻隔腐蚀性物质。而在成分复杂的海水环境中服役仅仅依靠自身的屏障并不能对各类腐蚀性物质形成长期有效的阻隔。

20 **发明内容**

为了解决现有的防腐蚀涂层只能起到被动阻隔腐蚀性物质的问题，本发明提供了一种具有主动调控腐蚀性离子传输功能的新型的防腐蚀体系，并进一步提供了该防腐蚀体系的制备方法。

25 为了达到上述发明目的，本发明提供一种防腐蚀体系，包括包覆于被保护基体上的第一功能层，所述第一功能层中包含有含氟压电材料，所述第一功能层在受力条件下能够产生动态响应电流以阻碍腐蚀性离子传输至所述被保护基体。

进一步地，用于形成所述第一功能层的材料包含有含氟压电材料、成核剂以及溶剂。

优选地，所述含氟压电材料与所述成核剂的质量比为 10:1-200:1。

优选地，所述含氟压电材料为含氟压电树脂。

5 优选地，所述含氟压电树脂选择聚偏二氟乙烯、偏氟乙烯-三氟乙烯共聚物、偏二氟乙烯-三氟氯乙烯共聚物、偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物和偏氟乙烯-三氟乙烯-氯氟乙烯三元共聚物中的至少一种；所述成核剂选自碳纳米管、氧化石墨烯、二氧化硅纳米颗粒、钛酸钡纳米颗粒、碳酸钙纳米颗粒和云母纳米颗粒中的至少一种。

进一步地，所述防腐蚀体系还包括形成在所述第一功能层之上的至少一个第二功能层，所述第二功能层为防腐蚀涂层。

10 优选地，用于形成所述第二功能层的材料包含有环氧树脂、助剂和固化剂。

优选地，所述助剂为消泡剂和/或流平剂。

优选地，所述第一功能层与所述第二功能层的厚度之比为 1:1-1:5。

本发明还提供一种上述的防腐蚀体系的制备方法，包括：

将用于形成第一功能层的材料按照选定的比例配制形成第一前驱体溶液；

15 将所述第一前驱体溶液涂布于被保护基体上，干燥后形成所述第一功能层，获得包含有所述第一功能层的防腐蚀体系。

优选地，所述制备方法还包括：将用于形成第二功能层的材料按照选定的比例配制形成第二前驱体溶液；

20 将所述第二前驱体溶液涂布于所述第一功能层之上，固化后在所述第一功能层上形成所述第二功能层，获得包含有所述第一功能层和所述第二功能层的防腐蚀体系。

基于上述的防腐蚀体系，本发明进一步提供一种该防腐蚀体系的应用，将所述防腐蚀体系应用于在腐蚀性环境中对金属基体进行防腐蚀保护。

25 进一步地，所述腐蚀性环境为酸性腐蚀环境、碱性腐蚀环境、盐性腐蚀环境、水性腐蚀环境中的任意一种。

进一步地，在海洋环境中，所述压力作用包括海浪拍击所述防腐蚀体系带来的压力作用、潮汐作用给所述防腐蚀体系带来的压力作用。

本发明还提供一种防腐蚀涂料，其包含有含氟压电材料、成核剂以及溶剂。

进一步地，在防腐蚀涂料中，所述含氟压电材料与所述成核剂的质量比为10:1-200:1。

进一步地，所述含氟压电材料为含氟压电树脂。

- 5 进一步地，所述含氟压电树脂选择聚偏二氟乙烯、偏氟乙烯-三氟乙烯共聚物、偏二氟乙烯-三氟氯乙烯共聚物、偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物和偏氟乙烯-三氟乙烯-氯氟乙烯三元共聚物中的至少一种。

进一步地，所述成核剂选自碳纳米管、氧化石墨烯、二氧化硅纳米颗粒、钛酸钡纳米颗粒、碳酸钙纳米颗粒和云母纳米颗粒中的至少一种。

- 10 进一步地，所述溶剂选自二氯甲烷、三氯甲烷、正己烷、丁内酯、乙醚、乙酸乙酯、四氢呋喃、二甲基亚砷、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、1,3-二氧杂环戊烷、甲苯和二甲苯中的至少一种。

相比现有技术，本发明具有如下有益效果：

- 15 本发明提供的防腐蚀体系，其创造性地提出将具有压电性的含氟压电材料作为第一功能层应用于防腐蚀体系中，第一功能层受到压力作用时，能产生动态响应电流进而扰乱腐蚀性离子在防腐蚀体系内部的传输过程，显著减缓腐蚀性离子在防腐蚀体系中的渗透作用。因此，本发明提供的防腐蚀体系能达到主动调控腐蚀性离子在防腐蚀体系内部的传输过程的效果。

- 20 本发明提供的防腐蚀体系的制备方法，其制备工艺简单，成本低廉，制备得到的防腐蚀体系能够调控腐蚀性离子在防腐蚀体系内部的传输过程，显著减缓腐蚀性离子的渗透作用。因此，上述制备方法制备得到的防腐蚀体系能达到主动调控腐蚀性离子在涂层体系内部的传输过程的效果。

附图说明

- 25 通过结合附图进行的以下描述，本发明的实施例的特点和优点将变得更加清楚，附图中：

图1为实施例一、实施例二、对比例一和对比例二4个防腐蚀体系15天模拟测试的动电位极化曲线谱图；

图 2-1~图 2-4 分别为实施例一、实施例二、对比例一和对比例二 4 个防腐
蚀体系 15 天模拟测试的奈奎斯特谱图；

图 3-1~图 3-4 分别为实施例一、实施例二、对比例一和对比例二 4 个防腐
蚀体系 15 天模拟测试的电化学阻抗谱图。

5 具体实施方式

以下，将参照附图来详细描述本发明的实施例。然而，可以以许多不同的
形式来实施本发明，并且本发明不应该被解释为限制于这里阐述的具体实施例。
相反，提供这些实施例是为了解释本发明的原理及其实际应用，从而使本领域
的其他技术人员能够理解本发明的各种实施例和适合于特定预期应用的各种
10 修改。

本发明的发明人基于现有技术中的防腐蚀涂层只能起到被动阻隔腐蚀性
物质的问题，提供了一种具有主动调控腐蚀性离子传输功能的新型的防腐蚀体
系，并进一步提供了该防腐蚀体系的制备方法。

1、本发明实施例提供一种防腐蚀体系，包括包覆于被保护基体上的第一
15 功能层，所述第一功能层中包含有含氟压电材料，所述第一功能层在受力条件
下能够产生动态响应电流以阻碍腐蚀性离子传输至所述被保护基体。

进一步地，用于形成所述第一功能层的材料包含有含氟压电材料、成核剂
以及溶剂。

在一些优选的实施例中，所述含氟压电材料与所述成核剂的质量比为
20 10:1-200:1。

所述含氟压电材料可以是本身含氟的压电材料，也可以是含氟材料与压电
材料的混合。

其中，本身含氟的压电材料可以是含氟压电树脂材料，例如：聚偏二氟乙
烯、偏氟乙烯-三氟乙烯共聚物、偏二氟乙烯-三氟氯乙烯共聚物、偏二氟乙烯-
25 六氟丙烯共聚物和偏氟乙烯-三氟乙烯-氯氟乙烯三元共聚物中的至少一种。

所述成核剂可以选自碳纳米管、氧化石墨烯、二氧化硅纳米颗粒、钛酸钡
纳米颗粒、碳酸钙纳米颗粒和云母纳米颗粒中的至少一种。

所述溶剂用于溶解其他形成第一功能层的材料，在制备过程中一般会被干燥去除。溶剂包括但不限于二氯甲烷、三氯甲烷、正己烷、丁内酯、乙醚、乙酸乙酯、四氢呋喃、二甲基亚砷、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、1,3-二氧杂环戊烷、甲苯和二甲苯中的一种或多种。

- 5 在一些优选的实施例中，所述第一功能层为含氟压电树脂涂层。含氟压电树脂涂层包括但不限于聚偏二氟乙烯涂层、偏氟乙烯-三氟乙烯共聚物涂层、偏二氟乙烯-三氟氯乙烯共聚物涂层、偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物涂层和偏氟乙烯-三氟乙烯-氯氟乙烯三元共聚物涂层。

- 10 在一些优选的实施例中，还在第一功能层之上设有至少一个具有防腐功能的第二功能层。第二功能层的作用是为了更好地阻隔腐蚀性物质，避免第一功能层直接暴露于腐蚀环境中，进而延长第一功能层的使用寿命，具有防腐功能的涂层材料种类繁多，不便在此一一列举。

在一些优选的实施例中，用于形成所述第二功能层的材料包含有环氧树脂、助剂和固化剂。

- 15 在一些优选的实施例中，用于形成所述第二功能层的材料还包含有消泡剂和/或流平剂。

在一些优选的实施例中，为了进一步保护第一功能层，将第一功能层与第二功能层的厚度之比设置为 1:1-1:5。

- 20 本发明实施例提供的防腐体系，将具有防腐性、压电性的含氟压电材料作为第一功能层应用于防腐体系中，第一功能层受到压力作用时，能产生动态响应电流进而扰乱腐蚀性离子在防腐体系内部的传输过程，显著减缓腐蚀性离子在防腐体系中的渗透作用。因此，本发明提供的防腐体系能主动调控腐蚀性离子在涂层体系内部的传输过程。

- 25 更具体的防腐机理在于：含氟压电材料中的氟原子与金属表面所存在的羟基（FeOOH）之间存在氢键作用。氟原子通过氢键作用紧密而有序的排布在金属基体-防腐体系界面，而氟原子本身又具负电性，可排斥阴离子，使海水中的腐蚀性离子（主要是活性阴离子，例如 Cl^- ）不易到达金属基体-防腐体系界面；配合含氟压电材料所产生的响应电流，可扰乱腐蚀性离子的传输过程，以达到阻止腐蚀性离子的目的。

本发明另一些实施例提供的防腐蚀体系，将具有防腐蚀性、压电性的压电材料作为第一功能层应用于防腐蚀体系中，并进一步在所述防腐蚀压电涂层上增设具有防腐蚀功能的第二功能层。第二功能层可以帮助更好地阻隔腐蚀性物质，避免第一功能层直接暴露于腐蚀环境中，进而延长第一功能层的使用寿命。

- 5 2、本发明实施例还提供上述防腐蚀体系的应用：当防腐蚀体系的应用环境处于海洋领域时，所述被保护基体为金属基体，通常是舰船、采油平台等金属工程设备。而所述第一功能层覆盖的区域一般是有可能被应用环境中腐蚀性物质接触的区域，第一功能层可以全面覆盖这些区域，也可以选择性覆盖，具体的覆盖范围需要根据实际需求和要求进行选择，故不便对此在本发明进行限制。
- 10

海洋环境中的压力作用包括但不限于海浪拍击所述防腐蚀体系带来的压力作用、潮汐作用给所述防腐蚀体系带来的压力作用。

- 其中，第一功能层受到压力作用时，能产生动态响应电流进而扰乱腐蚀性离子在涂层内部的传输过程，显著减缓腐蚀性离子在防腐蚀体系中的渗透作用。
- 15 因此防腐蚀体系能主动调控腐蚀性离子在防腐蚀体系内部的传输过程。

3、本发明的实施方案还提供了一种防腐蚀涂料，该防腐蚀涂料包含有含氟压电材料、成核剂以及溶剂。

在一些优选的实施例中，所述含氟压电材料与所述成核剂的质量比为10:1-200:1。

- 20 所述含氟压电材料可以是本身含氟的压电材料，也可以是含氟材料与压电材料的混合。

其中，本身含氟的压电材料可以是含氟压电树脂材料，例如：聚偏二氟乙烯、偏氟乙烯-三氟乙烯共聚物、偏二氟乙烯-三氟氯乙烯共聚物、偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物和偏氟乙烯-三氟乙烯-氯氟乙烯三元共聚物中的至少一种。

- 25 所述成核剂可以选自碳纳米管、氧化石墨烯、二氧化硅纳米颗粒、钛酸钡纳米颗粒、碳酸钙纳米颗粒和云母纳米颗粒中的至少一种。

所述溶剂用于溶解其他材料，也便于使防腐蚀涂料形成涂层，在实际使用过程中一般会被干燥去除或在自然状态下缓慢挥发掉。溶剂包括但不限于二氯甲烷、三氯甲烷、正己烷、丁内酯、乙醚、乙酸乙酯、四氢呋喃、二甲基亚砷、

N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、1,3-二氧杂环戊烷、甲苯和二甲苯中的一种或多种。

本发明实施例提供的防腐蚀涂料，在干燥形成涂层后，即为前述防腐蚀体系中的第一功能层。

- 5 4、本发明的实施例还提供了一种上述的防腐蚀体系的制备方法，包括将用于形成第一功能层的材料按照选定的比例配制形成第一前驱体溶液；然后，将所述第一前驱体溶液涂布于被保护基体上，干燥后形成所述第一功能层，获得包含有所述第一功能层的防腐蚀体系。

- 10 在一些优选的实施例中，第一功能层为涂层。涂层形成的步骤一般包括：将涂层原料制成特定的形式，例如，将固态的涂层原料溶于溶剂，溶解并混合后形成液态的涂层原料，然后采用涂布工艺形成涂层。

本发明实施例中涉及的混合操作可以是机械搅拌或磁力搅拌，混合时涂层原料的温度为 20-90℃，混合的时间为 0.5-10 h。

- 15 常用的涂布工艺有喷漆枪涂布法、线棒涂布法、毛刷涂布法及滚涂等，本发明的实施例中对此不做特别限制。

在一些优选的实施例中，所述第一功能层为含氟压电材料涂层。

- 20 在一些优选的实施例中，所述含氟压电材料涂层为含氟压电树脂涂层。所述含氟压电树脂涂层包括但不限于聚偏二氟乙烯涂层、偏氟乙烯-三氟乙烯共聚物涂层、偏二氟乙烯-三氟氯乙烯共聚物涂层、偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物涂层和偏氟乙烯-三氟乙烯-氯氟乙烯三元共聚物涂层。

其中，含氟压电树脂涂层的制备方法具体包括：将含氟压电树脂溶于溶剂中，混合后得到含氟压电树脂前驱体溶液；然后将含氟压电树脂前驱体溶液涂覆在被保护基体表面，干燥后形成含氟压电树脂涂层。（此处的含氟压电树脂前驱体溶液即可看作是前述的防腐蚀涂料）

- 25 其中，干燥可以是室温下进行干燥，也可以是温度为 25-60℃的鼓风干燥箱进行干燥，干燥时间为 2-24 h，用于除去溶剂。

其中，溶剂包括但不限于二氯甲烷、三氯甲烷、正己烷、丁内酯、乙醚、乙酸乙酯、四氢呋喃、二甲基亚砷、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、1,3-二氧杂环戊烷、甲苯和二甲苯中的一种或多种。

在一些优选的实施例中，所述含氟压电树脂前驱体溶液中还包括成核剂。

其中，成核剂包括但不限于碳纳米管（CNT）、氧化石墨烯（GO）、二氧化硅（SiO₂）钛酸钡（BaTiO₃）、碳酸钙（CaCO₃）、云母等纳米颗粒中的一种或多种。

5 其中，成核剂加入的目的是提升含氟压电树脂的压电性能，如作为聚偏二氟乙烯中极性晶型（ β 相）的结晶核，促进并诱导晶相转换，生成更多的 β 相结晶进而提升聚偏二氟乙烯树脂的压电性能。而对于本身压电性能较好的含氟压电树脂如偏氟乙烯-三氟乙烯共聚物等，成核剂用量可适当减少或不进行添加。

10 在一些优选的实施例中，含氟压电树脂与溶剂以及成核剂的质量比的范围为(5-20):(30-90):(0.1-20)。

在一些优选的实施例中，所述制备方法还包括：将用于形成第二功能层的材料按照选定的比例配制形成第二前驱体溶液；然后，将所述第二前驱体溶液涂布于所述第一功能层之上，固化后在所述第一功能层上形成所述第二功能层，
15 获得包含有所述第一功能层和所述第二功能层的防腐蚀体系。

在一些优选的实施例中，第二功能层为涂层。涂层形成的步骤一般包括：将涂层原料制成特定的形式，例如，将固态的涂层原料溶于溶剂，溶解并混合后形成液态的涂层原料，然后采用涂布工艺形成涂层。第二功能层的作用是为了更好地阻隔腐蚀性物质，避免第一功能层直接暴露于腐蚀环境中，进而延长
20 第一功能层的使用寿命，具有防腐蚀功能的涂层材料种类繁多，不便在此一一列举。

在一些优选的实施例中，第二功能层为环氧树脂涂层。

其中，环氧树脂涂层的制备方法具体包括：将环氧树脂与固化剂混合，得到环氧树脂前驱体溶液；然后将环氧树脂前驱体溶液涂覆在第一功能层之上，
25 干燥固化后形成环氧树脂涂层。

优选地，干燥固化时的温度 25-120℃，干燥固化时间为 6-48 h。

优选地，环氧树脂的环氧当量为 50-350 g/eq；固化剂的作用在于增进或控制环氧树脂的固化反应，其种类繁多，不便在此一一列举。例如，可以采用胺

类固化剂，常用的胺类固化剂包括但不限于乙二胺、己二胺、二乙烯三胺、三乙烯四胺、二乙氨基丙胺、间苯二胺、聚醚胺中的一种或多种。

其中，固化剂与环氧树脂的质量之比的范围为 1:(1-10)，进一步优选的范围为 1:(1-4)。

5 在一些优选的实施例中，环氧树脂前驱体溶液中还包括助剂，用于减少或抑制气泡缺陷、提升涂层表面的流平性。该助剂包括消泡剂和/或流平剂。

其中，消泡剂包括但不限于长链醇型消泡剂、聚醚型消泡剂、有机硅型消泡剂、聚醚改性有机硅型消泡剂；流平剂包括但不限于聚二甲基硅氧烷、聚醚聚酯改性有机硅氧烷、烷基改性有机硅氧烷。

10 其中，固化剂、环氧树脂以及助剂的质量之比的范围为 1:(1-10):(0.1-1)；助剂中消泡剂与流平剂的质量之比是任意的。

如上所述的防腐蚀体系的制备方法，其制备工艺简单，成本低廉，制备得到的防腐蚀体系能够调控腐蚀性离子在防腐蚀体系内部的传输过程，显著减缓腐蚀性离子的渗透作用。本发明实施例提供的防腐蚀体系能主动调控腐蚀性离子在防腐蚀体系内部的传输过程。

以下将结合具体的实施例来说明本发明的上述及其制备方法，本领域技术人员所理解的是，下述实施例仅是本发明上述防腐蚀体系及其制备方法的具体典型示例，而并不用于限制其全部。

20 在本发明的实施例中，第一功能层简称为“A 涂层”；第二功能层简称为“B 涂层”。

本发明实施例的耐酸碱性测试是根据《GB1763-79 漆膜耐化学试剂性测定法》，将各实施例和对比例中前驱体溶液成膜后分别浸泡在 5 wt%硫酸水溶液中 30 天、浸泡在 5 wt%氢氧化钠水溶液中 30 天，观察涂层和被保护的金属材料表面是否出现生锈、气泡、裂痕、脱落等现象。

25 本发明实施例的耐盐水性测试是根据《GB1763-79 漆膜耐化学试剂性测定法》，将各实施例和对比例中前驱体溶液成膜后，将试板的 2/3 面积浸入 3 wt%氯化钠水溶液中，按产品规定时间取出并检查观察膜层和被涂覆的金属材料表面是否出现生锈、气泡、裂痕、脱落等现象。

本发明实施例的耐水性测试是根据《GB/T1733-93 漆膜耐水性测定法》，将各实施例和对比例中前驱体溶液成膜后，在 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 的水中浸泡 45 天，观察膜层和被涂覆的金属材料表面是否出现生锈、气泡、裂痕、脱落等现象。

实施例一

5 按质量计算，称取 10 份聚偏二氟乙烯压电树脂，然后加入 90 份二甲基亚砷溶剂，在 60°C 加热条件下搅拌 2 h 至混合均匀。然后停止加热，加入二氧化硅成核剂 0.5 份，继续搅拌 1 h，得到 A 前驱体溶液。

10 取 Q235 碳钢基体，先分别经 200 目、400 目、800 目、1000 目、1500 目砂纸逐级打磨，然后分别在乙醇、丙酮中进行 30 min 的超声洗涤，用氮气将基体表面吹干。

采用刷涂法将制备好的 A 前驱体溶液均匀涂在金属表面，然后放置在 50°C 的鼓风干燥箱中 2 h 除去溶剂，制备形成了 A 涂层，测得膜厚为 $7.01\ \mu\text{m}$ 。

15 按质量计算，称取 50 份双酚 A 二缩水甘油醚，20 份聚醚胺 D230，常温下搅拌均匀，然后加入 1 份聚醚改性聚硅氧烷消泡剂，0.5 份聚丙烯酸含氟酯流平剂，继续搅拌至均匀。然后置于真空干燥箱中除泡 10 min，得到 B 前驱体溶液。

采用线棒涂布法将 B 前驱体溶液均匀涂在 A 涂层之上，然后将其放在鼓风干燥箱中 100°C 条件下固化 6 h，制备形成了 B 涂层，厚度为 $34.24\ \mu\text{m}$ 。

20 本实施例制备获得的防腐体系包括：Q235 碳钢基体，涂覆于 Q235 碳钢基体上的 A 涂层，以及涂覆于 A 涂层上的 B 涂层，A 涂层与 B 涂层的厚度分别为 $7.01\ \mu\text{m}$ 和 $34.24\ \mu\text{m}$ 。

对上述防腐体系进行海洋环境腐蚀的模拟测试：将防腐体系静置浸泡在 3.5 wt% 氯化钠的水溶液中，在固定间隔时间（1、3、5、7、10、15 天）取出样品并进行各项电化学性能测试。

25 实施例二

本实施例的防腐体系及其制备方法与实施例一的相同，但模拟测试方法不同，不同之处在于：将样品固定在充满 3.5 wt% 氯化钠水溶液的容器中，将容器放置在往复式振荡器上反复震荡，以此模拟真实海洋环境中的海浪对金属基体的拍打等压力作用。

对比例一

本实施例的制备方法 with 实施例一中 B 涂层的制备方法相同，仅在 Q235 碳钢基体上形成厚度为 40 μm 的单一环氧树脂涂层。

本实施例制备获得的防腐蚀体系包括：Q235 碳钢基体，涂覆于 Q235 碳钢基体上的 B 涂层。

对上述防腐蚀体系进行与实施例一相同的海洋环境腐蚀的模拟测试。

对比例二

本实施例的制备方法 with 对比例一的相同，海洋环境腐蚀的模拟测试方法与实施例二相同。

10 测试结果分析

将上述实施例一、实施例二、对比例一和对比例二中经模拟测试的 4 个防腐蚀体系进行电化学性能和耐腐蚀性能测试。

图 1 分别为上述 4 个防腐蚀体系的 15 天模拟测试的动电位极化曲线谱图。

在动电位极化曲线谱图中，通常腐蚀电流 I_{corr} 越低、腐蚀电位 E_{corr} 越高代表涂层对金属基体的防腐蚀效果越好。从图中可以看出，经过 15 天的模拟测试，实施例一、实施例二的各项电化学数据表现比两个对比例好，而对比例一、对比例二均显示出较差的耐腐蚀性能，其中对比例二的腐蚀电流 I_{corr} 、腐蚀电位 E_{corr} 、腐蚀速率 CR 分别为 $1.94 \times 10^{-9} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、 -246 mV 、 $2.25 \times 10^{-5} \text{ mm} \cdot \text{year}^{-1}$ ；与实施例一比较，实施例二的 I_{corr} 减小、 E_{corr} 增大、CR 减小，分别达到了 $7.85 \times 10^{-10} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、 -189 mV 、 $9.13 \times 10^{-6} \text{ mm} \cdot \text{year}^{-1}$ ，说明防腐蚀体系在模拟海浪拍击环境下的防腐蚀性能比静置浸泡情况下的表现更好，外力作用所产生的动态响应电流有效地扰乱了腐蚀性离子对防腐蚀体系的渗透，显著提升了防腐蚀体系的耐腐蚀性能。

图 2-1~图 2-4 依次为实施例一、实施例二、对比例一、对比例二各自的防腐蚀体系的 15 天模拟测试的奈奎斯特谱图。

从图中可以看出，四个防腐蚀体系的阻抗弧半径均随模拟测试时间的增长而逐渐减小，即防腐蚀性能逐渐降低。在开始进行模拟测试时，四个防腐蚀体系状态完好，均显示出最大的阻抗弧；在模拟测试的第五天，除了实施例二外，

其他三个防腐蚀体系的阻抗弧半径发生了大幅减小,说明腐蚀性离子开始渗透进防腐蚀体系的涂层并在涂层内扩散,防腐蚀性能开始受到影响。而纵观整个模拟测试过程,实施例二的防腐蚀体系仅略受影响,阻抗弧半径缓慢随时间减小,表现出对腐蚀性离子的美好阻隔功能。

5 图 3-1~图 3-4 依次为实施例一、实施例二、对比例一、对比例二各自的防腐蚀体系的 15 天模拟测试的电化学阻抗谱图,其中,时间轴的单位为:天。

在电化学阻抗谱中,通常以 0.01 Hz 处的阻抗值来评价涂层的防腐蚀性能。可以看到,在开始进行测试时,四个防腐蚀体系的阻抗值相差不大;在整个模拟测试过程中,四个防腐蚀体系在 0.01 Hz 处的阻抗均有逐渐降低的现象,说明防腐蚀性能呈降低趋势。在测试初期(1-5 天),四个防腐蚀体系的阻抗值下降相对平稳;在测试后期(7-15 天),由于腐蚀性离子的渗透,实施例一和两个对比例的阻抗值降低有加快趋势,而实施例二的阻抗值仍相对比较稳定,并在测试周期结束后显示出最高的阻抗值,达到 $3.172.42 \times 10^8 \Omega \text{ cm}^{-1}$,表明实施例二的防腐蚀体系具有优异的防腐蚀性能。

15 将各实施例及对比例的电化学数据及耐腐蚀性能数据列入表 1,其中, I_{corr} 、 E_{corr} 、CR、 $Z_{0.01\text{Hz}}$ 分别代表腐蚀电流、腐蚀电位、腐蚀速率以及 0.01 Hz 处的阻抗值,“+”表示没有观察到起泡、开裂、生锈、脱落等现象。

表 1 各实施例及对比例的电化学数据及耐腐蚀性能数据

项目	实施例一	实施例二	对比例一	对比例二
$I_{\text{corr}} (\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$ (15 天)	2.89×10^{-9}	7.85×10^{-10}	1.73×10^{-9}	1.94×10^{-9}
$E_{\text{corr}} (\text{mV})$ (15 天)	-253	-189	-294	-246
CR ($\text{mm} \cdot \text{year}^{-1}$) (15 天)	1.24×10^{-5}	9.13×10^{-6}	2.44×10^{-5}	2.25×10^{-5}
$Z_{0.01\text{Hz}} (\Omega \text{ cm}^{-1})$ (15 天)	2.03×10^8	3.17×10^8	2.49×10^8	2.42×10^8
耐酸性 (30 天)	+	+	起泡	起泡、生锈
耐碱性 (30 天)	+	+	+	+
耐盐水性 (30 天)	+	+	+	+
耐水性 (45 天)	+	+	+	+
抗 1° 弯曲	无裂纹	无裂纹	无裂纹	无裂纹

经过 15 天的浸泡/震荡测试发现：（1）实施例二的防腐蚀体系在震荡条件下表现出最低的腐蚀电流 I_{corr} 与腐蚀速率 CR 以及最高的腐蚀电位 E_{corr} ；（2）包含含氟压电树脂涂层的防腐蚀体系的腐蚀速率 CR 均低于不包含含氟压电树脂涂层的防腐蚀体系；（3）实施例一和实施例二的结果说明，包含含氟压电树脂涂层的防腐蚀体系即使在静置浸泡情况下也具有优异防腐蚀性能。

通过长期的耐酸碱、盐水、水测试后，包含含氟压电树脂涂层的防腐蚀体系没有出现开裂、起泡、脱落等现象；不包含含氟压电树脂涂层的防腐蚀体系耐酸性较差。

从上述测试数据谱图可以看出，本发明实施例一和实施例二中的防腐蚀体系的动电位极化曲线和交流电化学阻抗测试均显示出更优异的防腐蚀效果；双层的防腐蚀体系（即实施例二的防腐蚀体系）在模拟海浪拍击环境下的防腐蚀性能比静置浸泡情况（即实施例一的模拟测试条件）下的表现更好，而对比例一和对比例二中的防腐蚀体系是单一的环氧树脂涂层，它们不论在静置还是震荡环境下防腐蚀性能均劣化很快。

15 实施例三

按质量计算，称取 20 份压电树脂：偏氟乙烯-三氟乙烯共聚物，加入 80 份溶剂：1,3-二氧杂环戊烷，在 45℃加热条件下搅拌 1 h 至混合均匀。然后停止加热，加入 0.1 份氧化石墨烯，继续搅拌 1 h，得到 A 前驱体溶液。

取不锈钢基体，先分别经 200 目、400 目、800 目、1000 目、1500 目、2000 目砂纸逐级打磨，然后用氧化铝及碳化硅微粉磨料进行抛光处理，用乙醇反复清洗后在丙酮中进行 30 min 超声洗涤，随后用氩气将不锈钢基体表面吹干，密封保存。

采用喷涂法将制备好的 A 前驱体溶液均匀喷在不锈钢基体的表面，然后放置在 70℃的鼓风干燥箱中 30 min 除去溶剂，制备形成了 A 涂层。

25 称取 65 份邻苯二甲酸二缩水甘油酯，30 份偏苯三酸酐，常温下搅拌均匀，然后加入异辛醇消泡剂 1 份，聚乙烯醇缩丁醛流平剂 1 份，继续搅拌至均匀；然后放置于真空干燥箱中除泡 20 min，得到 B 前驱体溶液。

采用线棒涂布法将 B 前驱体溶液均匀涂在 A 涂层之上，将试样放在鼓风干燥箱中 130℃固化 6 h，制备形成了 B 涂层。

本实施例制备获得的防腐蚀体系包括：不锈钢基体，涂覆于不锈钢基体上的 A 涂层，以及涂覆于 A 涂层上的 B 涂层，A 涂层与 B 涂层的厚度分别为 15.30 μm 和 32.43 μm 。

实施例四

5 按质量计算，称取 15 份偏二氟乙烯-三氟氯乙烯共聚物压电树脂，然后加入 85 份 N,N-二甲基乙酰胺溶剂，在 70℃加热条件下搅拌 2 h 至混合均匀。然后停止加热，加入氧化石墨烯成核剂 1 份，继续搅拌 1 h，得到 A 前驱体溶液。

取 Q195 碳钢基体，先分别经 200 目、400 目、800 目、1000 目、1500 目砂纸逐级打磨，然后分别在乙醇、丙酮中进行 30 min 的超声洗涤，用氮气将基
10 体表面吹干，置入真空箱中待用。

采用刷涂法将制备好的 A 前驱体溶液均匀涂在金属表面，然后放置在 50℃的鼓风干燥箱中 2 h 除去溶剂，制备形成了 A 涂层，测得膜厚为 13.66 μm 。

按质量计算，称取 90 份 E-51 型树脂，10 份二乙烯三胺固化剂，常温下搅拌均匀，然后加入 0.5 份二甲基硅油消泡剂，0.5 份醋丁纤维素流平剂，继续搅
15 拌至均匀。然后置于真空干燥箱中除泡 15 min，得到 B 前驱体溶液。

采用线棒涂布法将 B 前驱体溶液均匀涂在 A 涂层之上，然后将其放在鼓风干燥箱中 50℃条件下固化 6 h，制备形成了 B 涂层，厚度为 51.53 μm 。

本实施例制备获得的防腐蚀体系包括：Q195 碳钢基体，涂覆于 Q195 碳钢基体上的 A 涂层，以及涂覆于 A 涂层上的 B 涂层，A 涂层与 B 涂层的厚度分
20 别为 13.66 μm 和 51.53 μm 。

实施例五

按质量计算，称取 25 份偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物压电树脂，然后加入 75 份 N,N-二甲基甲酰胺溶剂，在 70℃加热条件下搅拌 1 h 至混合均匀。然后停止加热，加入碳纳米管成核剂 0.5 份，继续搅拌 1 h，得到 A 前驱体溶液。

25 取 Q195 碳钢基体，先分别经 200 目、400 目、800 目、1000 目、1500 目砂纸逐级打磨，然后分别在乙醇、丙酮中进行 30 min 的超声洗涤，用氮气将基体表面吹干，置入真空箱中待用。

采用刷涂法将制备好的 A 前驱体溶液均匀涂在金属表面,然后放置在 50℃ 的鼓风干燥箱中 2 h 除去溶剂,制备形成了 A 涂层,测得膜厚为 5.45 μm 。

按质量计算,称取 80 份 E-44 型树脂,20 份二乙氨基丙胺固化剂,常温下搅拌均匀,然后加入 0.5 份矿物油消泡剂,1 份异佛尔酮流平剂,继续搅拌至
5 均匀。然后置于真空干燥箱中除泡 15 min,得到 B 前驱体溶液。

采用线棒涂布法将 B 前驱体溶液均匀涂在 A 涂层之上,然后将其放在鼓风干燥箱中 50℃ 条件下固化 6 h,制备形成了 B 涂层,厚度为 21.61 μm 。

本实施例制备获得的防腐蚀体系包括:Q195 碳钢基体,涂覆于 Q195 碳钢基体上的 A 涂层,以及涂覆于 A 涂层上的 B 涂层,A 涂层与 B 涂层的厚度分
10 别为 5.45 μm 和 21.61 μm 。

实施例六

按质量计算,称取 10 份偏氟乙烯-三氟乙烯-氯氟乙烯三元共聚物压电树脂,然后加入 90 份 N-甲基吡咯烷酮溶剂,在 75℃ 加热条件下搅拌 1 h 至混合均匀。然后停止加热,加入二氧化硅纳米粒 0.1 份,继续搅拌 1 h,得到 A 前驱体溶
15 液。

取 Q215 碳钢基体,先分别经 200 目、400 目、800 目、1000 目、1500 目、2000 目砂纸逐级打磨,然后用氧化铝及碳化硅微粉磨料进行抛光处理,用乙醇反复清洗后在丙酮中进行 30 min 超声洗涤,随后用氩气将不锈钢基体表面吹干,置入真空箱中待用。

20 采用喷涂法将制备好的 A 前驱体溶液均匀喷涂在金属表面,然后放置在 60℃ 的鼓风干燥箱中 2 h 除去溶剂,制备形成了 A 涂层,测得膜厚为 3.74 μm 。

按质量计算,称取 75 份双(2,3-环氧基环戊基)醚树脂,25 份甲基环己烯四酸二酐固化剂,常温下搅拌均匀,然后加入 1 份异聚丙烯酸酯流平剂,继续搅拌至均匀。然后置于真空干燥箱中除泡 25 min,得到 B 前驱体溶液。

25 采用线棒涂布法将 B 前驱体溶液均匀涂在 A 涂层之上,然后将其放在鼓风干燥箱中 50℃ 条件下固化 6 h,制备形成了 B 涂层,厚度为 13.11 μm 。

本实施例制备获得的防腐蚀体系包括:Q215 碳钢基体,涂覆于 Q215 碳钢基体上的 A 涂层,以及涂覆于 A 涂层上的 B 涂层,A 涂层与 B 涂层的厚度分别为 3.74 μm 和 13.11 μm 。

将实施例四~实施例六防腐体系的耐腐蚀性能数据列入表 2, 其中, “+”表示没有观察到起泡、开裂、生锈、脱落等现象。

表 2 实施例四~实施例六的耐腐蚀性能数据

项目	实施例四	实施例五	实施例六
耐酸性 (30 天)	+	+	+
耐碱性 (30 天)	+	+	+
耐盐水性 (30 天)	+	+	+
耐水性 (45 天)	+	+	+
抗 1° 弯曲	无裂纹	无裂纹	无裂纹

通过长期的耐酸碱、盐水、水测试后, 上述包含含氟压电树脂涂层的防腐
5 蚀体系均没有出现开裂、起泡、脱落等现象。

通过上述实施例可以得知, 本发明实施例提供的防腐体系, 将具有防腐
蚀性、压电性的含氟压电树脂材料作为 A 涂层应用于防腐体系中, 当受到压
力作用时, A 涂层能产生动态响应电流进而扰乱腐蚀性离子在防腐体系内部
的传输过程, 显著减缓腐蚀性离子在防腐体系中的渗透作用, 达到了主动调
10 控腐蚀性离子在防腐体系内部的传输过程的效果。

虽然已经参照特定实施例示出并描述了本发明, 但是本领域的技术人员将
理解: 在不脱离由权利要求及其等同物限定的本发明的精神和范围的情况下,
可在此进行形式和细节上的各种变化。

权利要求书

1、一种防腐蚀体系，其中，包括包覆于被保护基体上的第一功能层，所述第一功能层中包含有含氟压电材料，所述第一功能层在受力条件下能够产生动态响应电流以阻碍腐蚀性离子传输至所述被保护基体。

5 2、根据权利要求 1 所述的防腐蚀体系，其中，用于形成所述第一功能层的材料包含有含氟压电材料、成核剂以及溶剂。

3、根据权利要求 2 所述的防腐蚀体系，其中，其中，所述含氟压电材料与所述成核剂的质量比为 10:1-200:1。

10 4、根据权利要求 2 所述的防腐蚀体系，其中，所述含氟压电材料为含氟压电树脂。

15 5、根据权利要求 4 所述的防腐蚀体系，其中，所述含氟压电树脂选择聚偏二氟乙烯、偏氟乙烯-三氟乙烯共聚物、偏二氟乙烯-三氟氯乙烯共聚物、偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物和偏氟乙烯-三氟乙烯-氯氟乙烯三元共聚物中的至少一种；所述成核剂选自碳纳米管、氧化石墨烯、二氧化硅纳米颗粒、钛酸钡纳米颗粒、碳酸钙纳米颗粒和云母纳米颗粒中的至少一种。

6、根据权利要求 2 所述的防腐蚀体系，其中，所述防腐蚀体系还包括形成在所述第一功能层之上的至少一个第二功能层，所述第二功能层为防腐蚀涂层。

20 7、根据权利要求 6 所述的防腐蚀体系，其中，用于形成所述第二功能层的材料包含有环氧树脂、助剂和固化剂。

8、根据权利要求 7 所述的防腐蚀体系，其中，用于形成所述第二功能层的材料，所述固化剂、所述环氧树脂以及所述助剂之间的质量之比的范围为 1:(1-10):(0.1-1)。

9、一种防腐蚀体系的制备方法，其中，包括：

25 将用于形成第一功能层的材料按照选定的比例配制形成第一前驱体溶液；

将所述第一前驱体溶液涂布于被保护基体上，干燥后形成所述第一功能层，获得包含有所述第一功能层的防腐蚀体系；

其中，所述用于形成第一功能层的材料包含有含氟压电材料，所述第一功能层在受力条件下能够产生动态响应电流以阻碍腐蚀性离子传输至所述被保护基体。

10、根据权利要求 9 所述的防腐蚀体系的制备方法，其中，所述用于形成
5 所述第一功能层的材料包含有含氟压电材料、成核剂以及溶剂。

11、根据权利要求 10 所述的防腐蚀体系的制备方法，其中，其中，所述含氟压电材料与所述成核剂的质量比为 10:1-200:1。

12、根据权利要求 10 所述的防腐蚀体系的制备方法，其中，所述含氟压电材料为含氟压电树脂。

10 13、根据权利要求 12 所述的防腐蚀体系的制备方法，其中，所述含氟压电树脂选择聚偏二氟乙烯、偏氟乙烯-三氟乙烯共聚物、偏二氟乙烯-三氟氯乙烯共聚物、偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物和偏氟乙烯-三氟乙烯-氯氟乙烯三元共聚物中的至少一种；所述成核剂选自碳纳米管、氧化石墨烯、二氧化硅纳米颗粒、钛酸钡纳米颗粒、碳酸钙纳米颗粒和云母纳米颗粒中的至少一种。

15 14、根据权利要求 9 所述的防腐蚀体系的制备方法，其中，所述制备方法还包括：在所述第一功能层制备形成第二功能层，所述第二功能层为防腐蚀涂层；所述在所述第一功能层制备形成第二功能层具体包括：

将用于形成第二功能层的材料按照选定的比例配制形成第二前驱体溶液；

20 将所述第二前驱体溶液涂布于所述第一功能层之上，固化后在所述第一功能层上形成所述第二功能层，获得包含有所述第一功能层和所述第二功能层的防腐蚀体系。

15、根据权利要求 14 所述的防腐蚀体系的制备方法，其中，所述用于形成所述第二功能层的材料包含有环氧树脂、助剂和固化剂。

25 16、根据权利要求 15 所述的防腐蚀体系的制备方法，其中，用于形成所述第二功能层的材料，所述固化剂、所述环氧树脂以及所述助剂之间的质量之比的范围为 1:(1-10):(0.1-1)。

17、一种防腐蚀涂料，其中，所述防腐蚀涂料包含有含氟压电材料、成核剂以及溶剂。

18、根据权利要求 17 所述的防腐蚀涂料，其中，所述含氟压电材料与所述成核剂的质量比为 10:1-200:1。

19、根据权利要求 17 所述的防腐蚀涂料，其中，所述含氟压电材料为含氟压电树脂。

- 5 20、根据权利要求 19 所述的防腐蚀涂料，其中，所述含氟压电树脂选择聚偏二氟乙烯、偏氟乙烯-三氟乙烯共聚物、偏二氟乙烯-三氟氯乙烯共聚物、偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物和偏氟乙烯-三氟乙烯-氯氟乙烯三元共聚物中的至少一种；所述成核剂选自碳纳米管、氧化石墨烯、二氧化硅纳米颗粒、钛酸钡纳米颗粒、碳酸钙纳米颗粒和云母纳米颗粒中的至少一种；所述溶剂选自二氯甲烷、三氯甲烷、正己烷、丁内酯、乙醚、乙酸乙酯、四氢呋喃、二甲基亚砷、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、1,3-二氧杂环戊烷、甲苯和二甲苯中的至少一种。
- 10

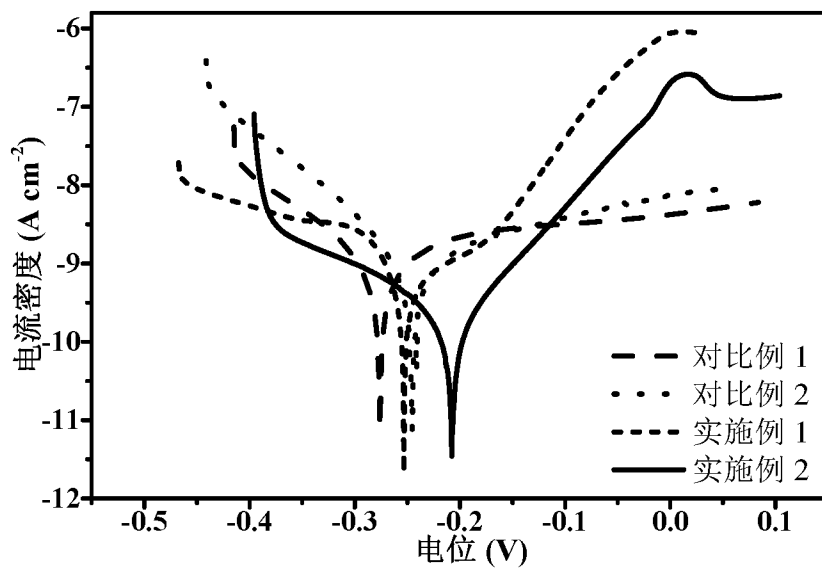


图 1

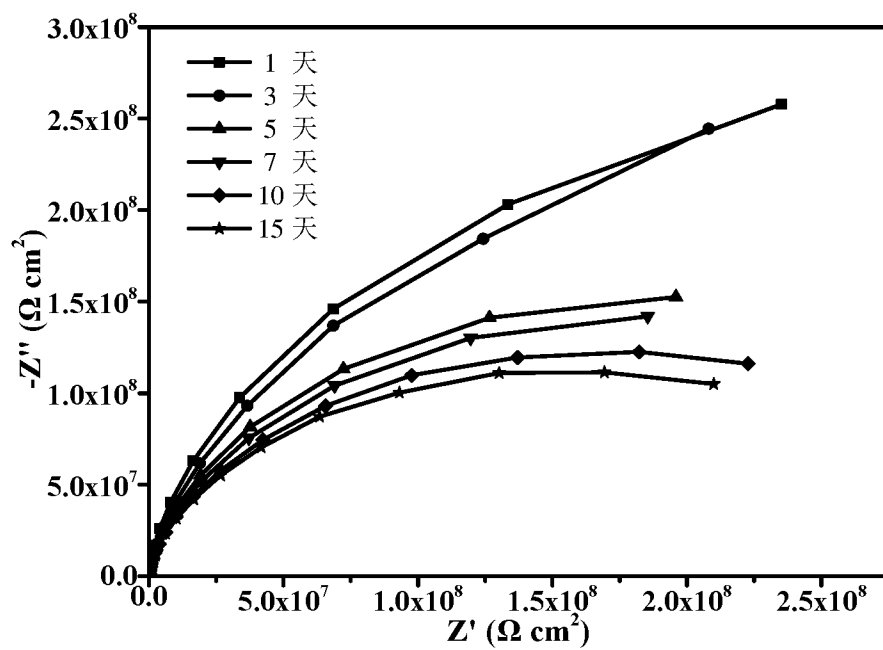


图 2-1

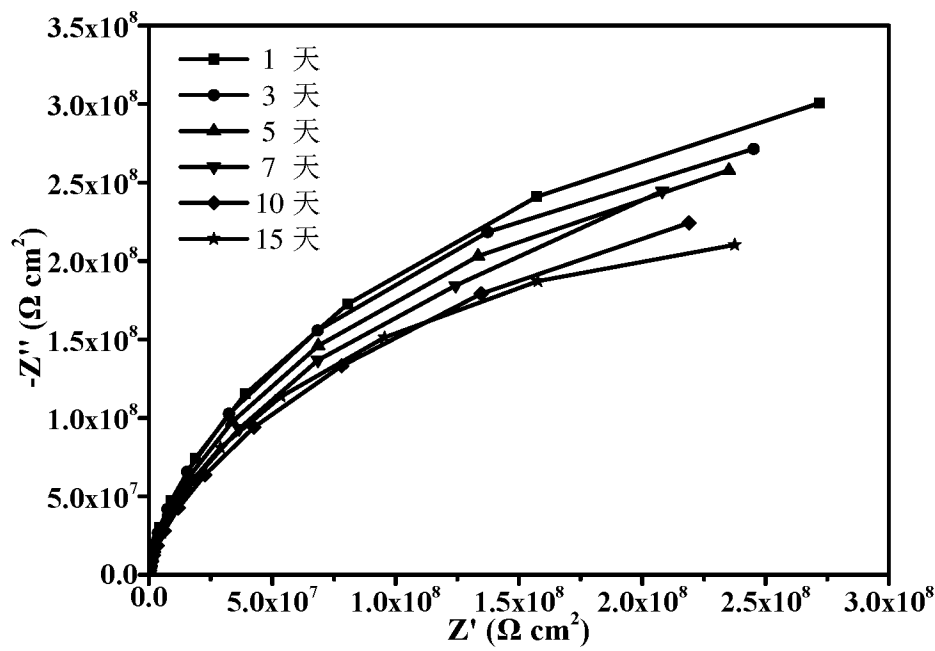


图 2-2

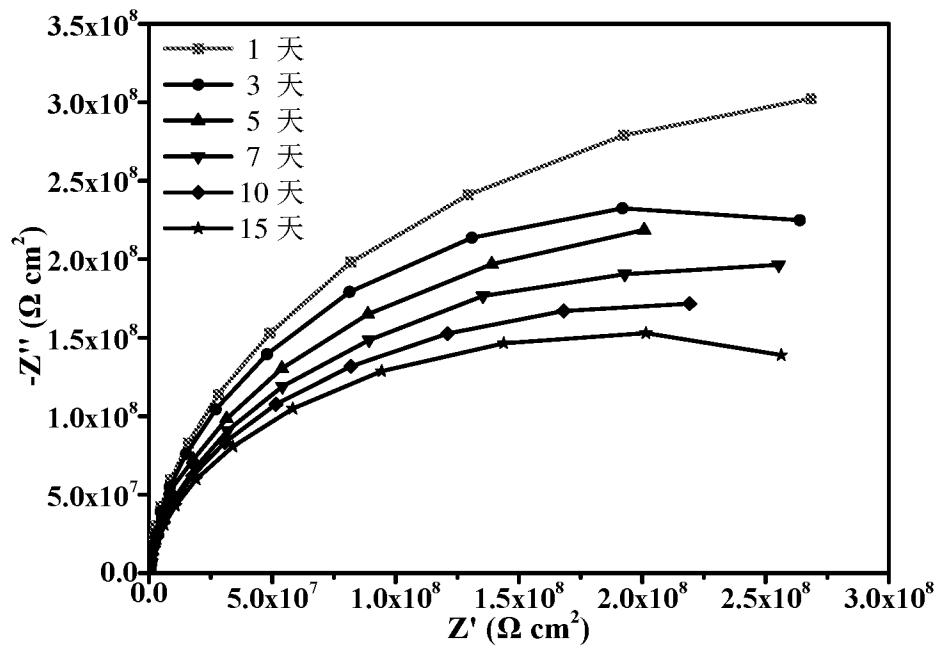


图 2-3

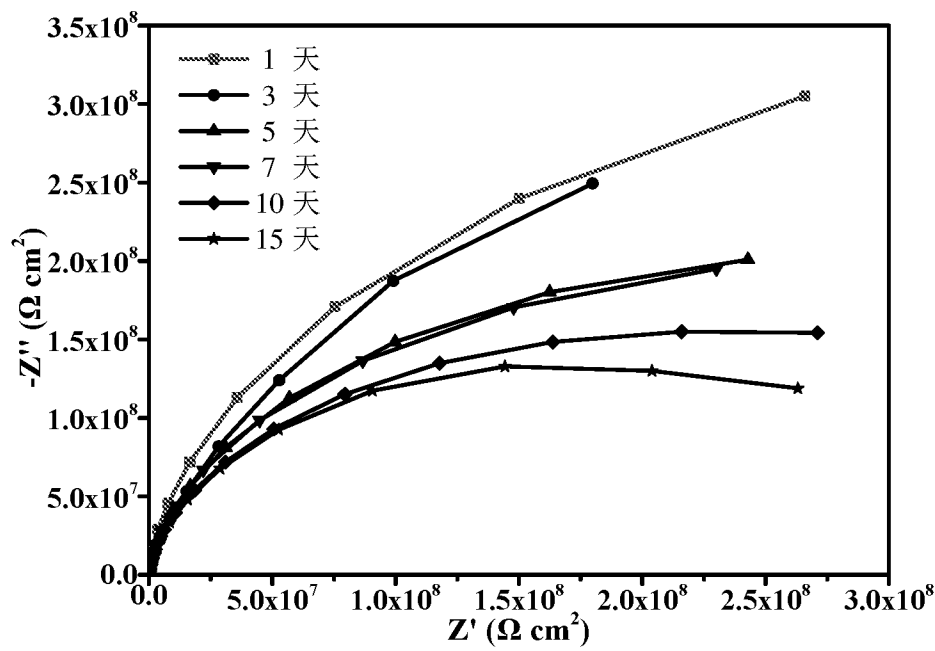


图 2-4

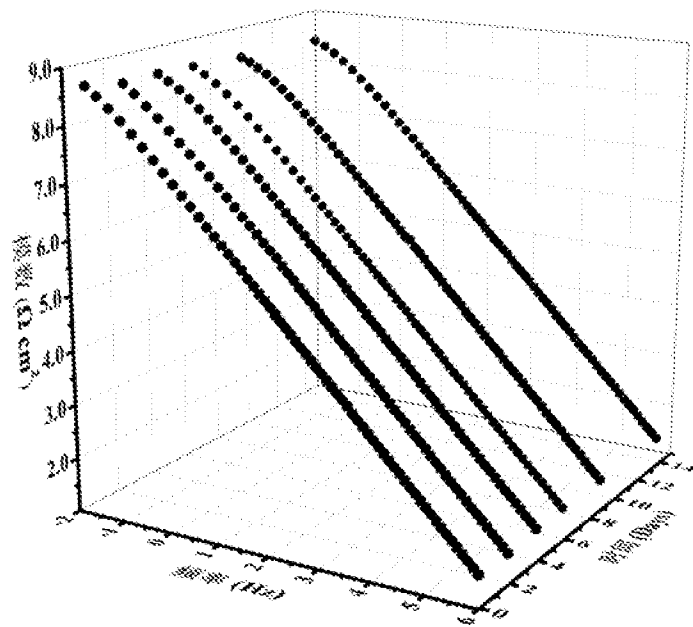


图 3-1

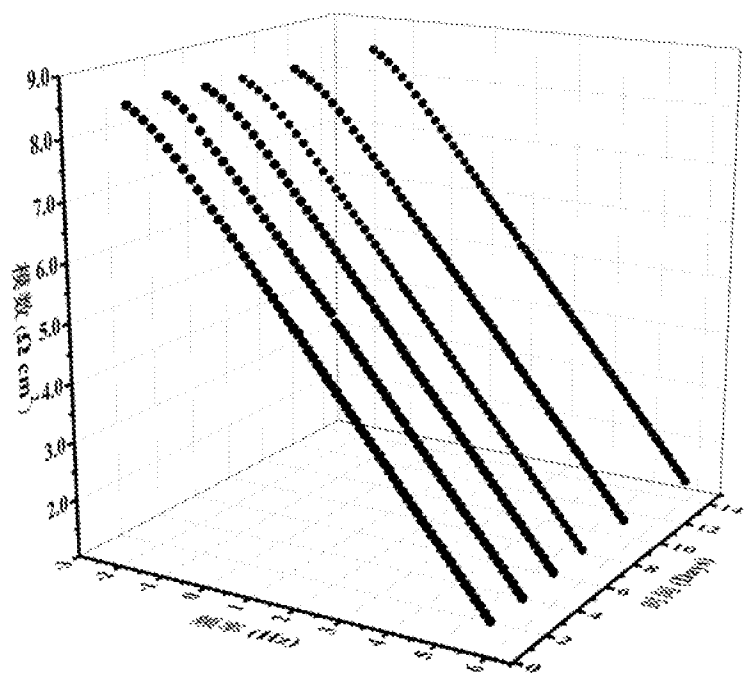


图 3-2

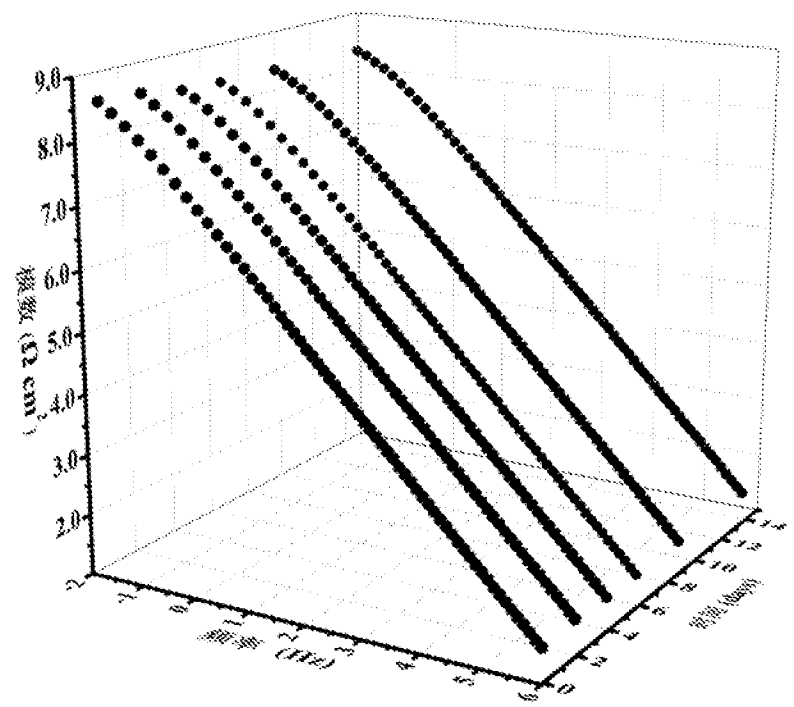


图 3-3

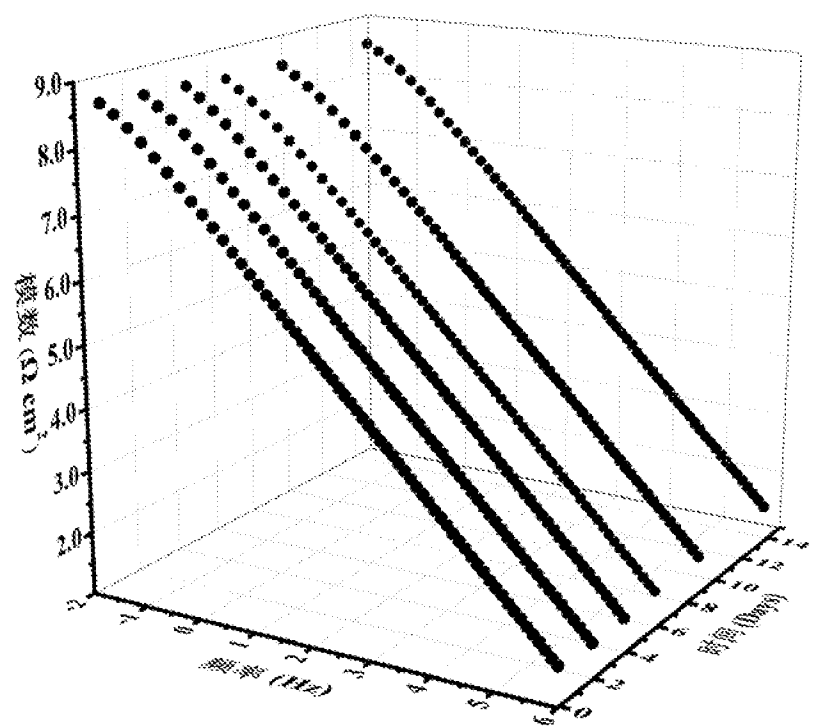


图 3-4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/098227

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D 127/16(2006.01)i; C09D 5/08(2006.01)i; C09D 163/00(2006.01)i; C09D 7/61(2018.01)i; B05D 1/38(2006.01)i; B05D 5/00(2006.01)i; B05D 7/24(2006.01)i; C23F 15/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09D; B05D; C23F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, CNTXT, CNKI, VEN, USTXT, WOTXT, EPTXT, 读秀, 深圳先进技术研究, 王彬, 黄俊贤, 压电, 成核, 防腐, 腐蚀, 抗腐, 耐腐, 抗蚀, 耐蚀, 氟, 海洋, 海水, 偏氟乙烯, 偏二氟乙烯, PVDF, 环氧, 潮汐, 海浪, 压力, 腐蚀性离子, 阻碍, 阻隔, 防止, 避免, 阻止, 阻挡, 传输, 输送, 传送, 输入, 扩散, 底漆, 底涂, 底层, 第一涂, 第一层, 第一功能层, 面漆, 面涂, 第二涂, 第二功能层, 保护, 压电聚合物, 压电树脂, 压电材料, 涂层, 涂膜, 固化剂, 碳纳米管, 氧化石墨烯, 二氧化硅, sio2, 钛酸钡, 碳酸钙, CaCO3, 云母, nucleat+, piezoelectric+, fluor+, anti??, prevent+, +corros+, sea?, brine??, seawater?, ocean??, mare, profound, polyvinylidene??, firstcoat+, undercoat+, basecoat+, first, under, base???, coat+, film?, firstfilm+, underfilm+, basefilm+, eros+, corrupt+, rust+, polymer???, resin???, paint+, epoxy???, protect

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 109401507 A (SUZHOU YANGTZE NEW MATERIALS CO., LTD.) 01 March 2019 (2019-03-01) embodiment 1	1-20
X	CN 111057421 A (TAIZHOU POWER SUPPLY COMPANY OF STATE GRID ZHEJIANG ELECTRIC POWER CO., LTD. et al.) 24 April 2020 (2020-04-24) description paragraphs 2-5, 27-54, embodiment 1	1-20
X	CN 107922702 A (ARKEMA INC.) 17 April 2018 (2018-04-17) description, paragraphs 6-23, 32-58	1-20
X	CN 109796816 A (JIANGSU KFCC NEW MATERIALS CO., LTD.) 24 May 2019 (2019-05-24) description, paragraphs 29-66, 79-82	1-20



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 “&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 January 2021

Date of mailing of the international search report

09 March 2021

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/098227**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4283461 A (THE UNITED STATES OF AMERICA AS REPRESENTED BY THE SECRETARY OF THE NAVY) 11 August 1981 (1981-08-11) description column 2 line 4 to column 3 line 58, description figures 1-2	1-20
X	US 4297394 A (THE UNITED STATES OF AMERICA AS REPRESENTED BY THE SECRETARY OF THE NAVY) 27 October 1981 (1981-10-27) description column 1 line 11 to column 4 line 65, description figures 1-2	1-20
A	JP 2006218699 A (KANSAI PAINT CO., LTD. et al.) 24 August 2006 (2006-08-24) entire document	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2020/098227

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	109401507	A	01 March 2019	CN	109401507	B	15 September 2020
CN	111057421	A	24 April 2020	None			
CN	107922702	A	17 April 2018	US	2018201775	A1	19 July 2018
				JP	2018527428	A	20 September 2018
				WO	2017007645	A1	12 January 2017
				EP	3320040	A1	16 May 2018
				AU	2016289386	A1	01 February 2018
				KR	20180030631	A	23 March 2018
				SG	11201800123	A1	27 February 2018
				IN	201817000965	A	30 March 2018
CN	109796816	A	24 May 2019	None			
US	4283461	A	11 August 1981	None			
US	4297394	A	27 October 1981	None			
JP	2006218699	A	24 August 2006	JP	4351640	B2	28 October 2009

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2020/098227

A. 主题的分类

C09D 127/16(2006.01)i; C09D 5/08(2006.01)i; C09D 163/00(2006.01)i; C09D 7/61(2018.01)i; B05D 1/38(2006.01)i; B05D 5/00(2006.01)i; B05D 7/24(2006.01)i; C23F 15/00(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C09D; B05D; C23F

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNABS, CNTXT, CNKI, VEN, USTXT, WOTXT, EPTXT, 读秀, 深圳先进技术研究, 王彬, 黄俊贤, 压电, 成核, 防腐, 腐蚀, 抗腐, 耐腐, 抗蚀, 耐蚀, 氟, 海洋, 海水, 偏氟乙烯, 偏二氟乙烯, PVDF, 环氧, 潮汐, 海浪, 压力, 腐蚀性离子, 阻碍, 阻隔, 防止, 避免, 阻止, 阻挡, 传输, 输送, 传送, 输入, 扩散, 底漆, 底涂, 底层, 第一涂, 第一层, 第一功能层, 面漆, 面层, 面涂, 第二涂, 第二功能层, 保护, 压电聚合物, 压电树脂, 压电材料, 涂层, 涂膜, 固化剂, 碳纳米管, 氧化石墨烯, 二氧化硅, sio2, 钛酸钡, 碳酸钙, CaCO3, 云母, nucleat+, piezoelectric+, fluor+, anti??, prevent+, +corros+, sea?, brine??, seawater?, ocean??, mare, profound, polyvinylidene??, firstcoat+, undercoat+, basecoat+, first, under, base???, coat+, film?, firstfilm+, underfilm+, basefilm+, eros+, corrupt+, rust+, polymer???, resin???, paint+, epoxy???, protect

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	CN 109401507 A (苏州扬子江新型材料股份有限公司) 2019年 3月 1日 (2019 - 03 - 01) 实施例1	1-20
X	CN 111057421 A (国网浙江省电力有限公司台州供电公司等) 2020年 4月 24日 (2020 - 04 - 24) 说明书第2-5, 27-54段, 实施例一	1-20
X	CN 107922702 A (阿科玛股份有限公司) 2018年 4月 17日 (2018 - 04 - 17) 说明书第6-23, 32-58段	1-20
X	CN 109796816 A (江苏考普乐新材料有限公司) 2019年 5月 24日 (2019 - 05 - 24) 说明书第29-66, 79-82段	1-20

☒ 其余文件在C栏的续页中列出。

☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2021年 1月 27日

国际检索报告邮寄日期

2021年 3月 9日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局(ISA/CN)

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

授权官员

贺丽娜

电话号码 (86-20)-28950509

C. 相关文件		
类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
X	US 4283461 A (The United States of America as represented by the Secretary of the Navy) 1981年 8月 11日 (1981 - 08 - 11) 说明书第2栏第4行至第3栏第58行，说明书附图图1-2	1-20
X	US 4297394 A (The United States of America as represented by the Secretary of the Navy) 1981年 10月 27日 (1981 - 10 - 27) 说明书第1栏第11行至第4栏第65行，说明书附图图1-2	1-20
A	JP 2006218699 A (KANSAI PAINT CO LTD等) 2006年 8月 24日 (2006 - 08 - 24) 全文	1-20

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2020/098227

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	109401507	A	2019年 3月 1日	CN 109401507 B	2020年 9月 15日
CN	111057421	A	2020年 4月 24日	无	
CN	107922702	A	2018年 4月 17日	US 2018201775 A1	2018年 7月 19日
				JP 2018527428 A	2018年 9月 20日
				WO 2017007645 A1	2017年 1月 12日
				EP 3320040 A1	2018年 5月 16日
				AU 2016289386 A1	2018年 2月 1日
				KR 20180030631 A	2018年 3月 23日
				SG 11201800123 A1	2018年 2月 27日
				IN 201817000965 A	2018年 3月 30日
CN	109796816	A	2019年 5月 24日	无	
US	4283461	A	1981年 8月 11日	无	
US	4297394	A	1981年 10月 27日	无	
JP	2006218699	A	2006年 8月 24日	JP 4351640 B2	2009年 10月 28日