

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20190106001

改性硅藻土及 PDMS 对环氧涂层的阻垢耐蚀性能的影响

陈茜茜¹, 汪怀远^{1,2}, 张文博¹, 李洪伟¹, 张晓莹¹, 朱艳吉²

(1. 东北石油大学 化学与化工学院, 大庆 163000; 2. 天津大学 化工学院, 天津 300072)

摘要: 利用氨基硅油改性的硅藻土 (Si-ASO), 结合聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 设计了一种有机硅环氧树脂基 (EP) 复合功能涂层 (EP/Si-ASO/PDMS) 用于金属表面的防垢和防腐。采用扫描电镜、电化学测试、摩擦测试等对涂层性能进行表征。结果表明, EP/Si-ASO/PDMS 复合涂层具有独特的防垢性能, 涂层表面的 CaCO_3 沉积量与 EP/Si 涂层相比减少了 45%。耐腐蚀试验证明 EP/Si-ASO/PDMS 复合涂层具有优异的耐蚀性, 制备的 EP/Si-ASO/PDMS 复合涂层在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 34 d 后仍然保持着较高的阻抗模量 ($10^{10} \Omega/\text{cm}^2$ 左右)。摩擦实验表明 EP/Si-ASO/PDMS 复合涂层具有良好的耐摩擦性, 经过 5000 转摩擦后, 质量损失仅为 EP/Si 涂层的 26.47%。

关键词: 硅藻土; 氨基硅油; 阻垢; 防腐; 功能涂层

中图分类号: TG174.46; TB333.23

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2019)04-0102-07

Effects of Modified Celatom and PDMS on Antiscaling and Corrosion Resistance of Epoxy Coatings

CHEN Xixi¹, WANG Huaiyuan^{1,2}, ZHANG Wenbo¹, LI Hongwei¹, ZHANG Xiaoying¹, ZHU Yanji²

(1. Chemistry and Chemical Engineering College, Northeast Petroleum University, Daqing 163000, China; 2. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: The celatom particles modified (Si-ASO) were combined with polydimethylsiloxane (PDMS) to design an organosilicon epoxy resin-based (EP) composite functional coating (EP/Si-ASO/PDMS) for antiscaling and anti-corrosion on metals. The properties of coatings were characterized by scanning electron microscope (SEM), electrochemical workstation and friction testing machine. Results show that the EP/Si-ASO/PDMS composite coating exhibits unique antiscaling properties with the deposition of CaCO_3 on the coating surface decreasing by 45% compared with that of the EP/Si coating. At the same time, the corrosion resistance test proves that the EP/Si-ASO/PDMS composite coating has excellent corrosion resistance with the high impedance modulus (above $10^{10} \Omega/\text{cm}^2$) after immersion in 3.5% NaCl solution for 34 days. Additionally, the friction test shows that the EP/Si-ASO/PDMS composite coating has marvelous rubbing resistance with the weight loss only 26.47% of the EP/Si coating after 5000 cycles of rotational friction.

Keywords: celatom; amino silicon oil; antiscaling; corrosion protection; functional coating

0 引言

在石油化工行业产生的大量废水或采出液中, 很多含有丰富的腐蚀离子和污垢离子如 Cl^- 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 和 HCO_3^- 等。在存储与运输这些

液体的过程中, 金属管道和设备不可避免地会遭受严重的腐蚀和结垢, 这会大大降低管道的使用寿命和效率, 并导致设备和操作成本增加^[1-3]。因此, 提高金属管道及设备的防腐防垢能力是解决这些问题的必经之路。

收稿日期: 2019-01-06; 修回日期: 2019-05-16

通信作者: 汪怀远 (1977—), 男 (汉), 教授, 博士; 研究方向: 表界面设计与强化; E-mail: wanghyjiji@163.com

基金项目: 万人计划青年拔尖人才 (2013042); 国家自然科学基金 (21676052, 21606042)

Fund: Supported by National Young Top Talents Plan of China (2013042) and National Science Foundation of China (21676052, 21606042)

引用格式: 陈茜茜, 汪怀远, 张文博, 等. 改性硅藻土及 PDMS 对环氧涂层的阻垢耐蚀性能的影响[J]. 中国表面工程, 2019, 32(4): 102-108.

CHEN X X, WANG H Y, ZHANG W B, et al. Effects of modified celatom and PDMS on antiscaling and corrosion resistance of epoxy coatings[J]. China Surface Engineering, 2019, 32(4): 102-108.

碳酸钙是工业生产过程中最常见的污垢之一,结垢严重是至今待解决的热点问题。目前,有3种方法可以延缓或防止碳酸钙结垢:阻垢剂、水预处理和表面处理。前两种方法均能有效延缓结垢,但所需水量大,且存在潜在的水污染,成本较高。而第三种方法成本相对较低,因为只有少量的固体表面需要改性以达到防垢目的。人们普遍认为,涂层技术是一种简单、经济的方法,可广泛应用于金属管道的防垢防腐领域^[4-6]。

涂层表面特性对管道及设备的防垢防腐性能具有重要影响。其中,低表面能是影响涂层防垢防腐性能的关键因素之一^[7]。Charpentie等^[8]利用静电沉积法制备了聚吡咯微孔涂层,随后将低表面能润滑剂(离子液体1-丁基-3-甲基咪唑双(三氟甲基磺酰亚胺)亚胺(BMIm))注入多孔涂层中,制备了一种光滑的防垢涂层,与表面未经处理的不锈钢相比,前者表面具有显著的防污性能,碳酸钙沉积减少了18倍。Cai等^[9]利用化学气象沉积法在304碳钢上制备了一种具有纳米结构的ZrO₂-TiO₂防垢涂层应用于地热水中,取得了较好的防垢防腐效果。但是这些方法制备过程复杂,不适用于工业应用。研究表明^[10-11],含有F、Si等元素的低表面能超疏水涂层也能够有效降低涂层表面的污垢附着力。Jiang等^[12]在铜箔上制备CuO纳米线并用1H,1H,2H,2H-全氟癸基三乙氧基硅烷(FAS-17)进行修饰得到了超疏水表面。将其表面应用于防止CaCO₃结垢。结果表明,该表面具有良好的阻垢效果。Li等^[13]经过电沉积、溶液浸泡和氟化改性等步骤在钢管表面制备了一种Cu-Zn合金超疏水防垢涂层。该涂层较抛光钢表面具有良好的阻垢效果。超疏水涂料具有良好的阻垢、防腐性能,主要依靠气泡形成的气垫和相对较低的表面能。然而,大多数超疏水表面制备过程繁琐,且在连续的动、静水条件下,由于压力或温度引起的液体浸渍,会自发变成亲水表面,这不利于涂层的长期阻垢与防腐^[14]。因此,开发一种制备方法简单,能够持久阻垢防腐的功能涂层是工业发展的必然要求。

该文以具有低表面能性质的有机硅环氧树脂作为基体树脂,氨基硅油改性的硅藻土为填料,并结合低表面能物质聚二甲基硅氧烷(PDMS),设

计并制备了一种制备方法简单、环保、持久的阻垢防腐复合涂层(EP/Si-ASO/PDMS),这对热交换器、各种蒸发器、地热水采集管道及一些海洋设备的防结垢和防腐研究具有重要的参考意义。

1 试验方法

1.1 材料

试验所用主要材料有:商用W304有机硅环氧树脂(EP),湖北新西海化工公司;硅藻土,宁波海曙有限公司;四水硝酸钙(Ca(NO₃)₂·4H₂O),沈阳华东试剂厂;碳酸氢钠(NaHCO₃),天津恒兴化学试剂厂;过氧化氢(H₂O₂)、氯化钠(NaCl),阿拉丁试剂厂;所用的金属基板为Q235钢板。聚二甲基硅氧烷,麦克林生化科技有限公司。所有试剂均采用分析纯,没有经过进一步处理。

1.2 硅藻土的疏水改性

称取5g硅藻土(Si)和1gNaOH置于烧杯中,并加入25mL10% H₂O₂的水溶液,置于磁力搅拌器上搅拌4h。然后将样品经过抽滤,水洗,烘干,制得羟基化硅藻土以备。

将1g制备好的羟基化硅藻土置于20mL水溶液中超声30min。将含有0.02g氨基硅油(ASO)的3mL乙酸乙酯溶液逐滴加入到上述溶液中并将含有混合溶液的烧杯置于80℃水浴锅中加热,以500r/min的转速搅拌至溶液挥发完为止,再用少量乙酸乙酯溶液将粒子经过抽滤,洗涤等处理后放入烘箱烘干。最终得到氨基硅油改性的硅藻土复合疏水粒子(Si-ASO)。

1.3 环氧复合涂层的制备

1.3.1 EP/Si涂层的制备

将0.45g羟基化硅藻土置于含有15mL乙酸乙酯的烧杯中超声分散40min以形成均一溶液。称取2.55g有机硅环氧树脂加入上述溶液中,室温搅拌10min,得到均一的复合涂料,用喷枪在60℃的条件下将上述溶液喷到80mm×80mm×1mm铁板上以得到复合涂层。将涂层置于烘箱中先在80℃下恒温60min后将温度升至200℃保持4h,得到固化好的涂层(EP/Si)。

1.3.2 EP/Si-ASO/PDMS涂层的制备

0.45g氨基硅油改性的羟基化硅藻土置于含有15mL乙酸乙酯的烧杯中超声分散40min以形

成均一溶液。称取 2.4 g 有机硅环氧树脂与 0.15 g PDMS 加入上述溶液中, 室温搅拌 10 min, 得到均一的复合涂料。喷涂过程与固化条件与 EP/Si 涂层制备一致, 最终得到 EP/Si-ASO/PDMS 复合涂层。所有涂层厚度均为 $(100 \pm 5) \mu\text{m}$ 。

1.4 测试表征

利用 Tensor 27 型傅里叶红外变换光谱测试仪 (FT-IR) 检测氨基硅油改性后的羟基化硅藻土表面的官能团。Quanta 200 型扫描电子显微镜 (SEM) 用于研究碳酸钙的表面形貌。采用 Autolab PGSTAT302N 型电化学工作站检测涂层的耐蚀性。同时, 通过 JST-3393 型 Taber 摩擦测试机对涂层的耐磨性进行判断。

2 结果与讨论

2.1 粒子表面改性分析

氨基硅油中含有氨基, 氨基能够与硅藻土粒子表面的亲水基团形成氢键。氨基硅油改性硅藻土颗粒的机理图如图 1 所示。

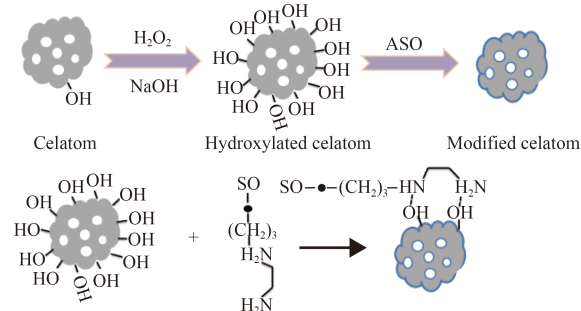


图 1 氨基硅油改性硅藻土颗粒的机理示意图

Fig.1 Mechanism diagram of celatom particles modified by amino silicone oil

通过 FT-IR 分析, 确定了羟基化硅藻土改性前后的表面基团 (图 2)。与图 2(b) 相比, 图 2(a) 中出现了 4 个新的特征峰, 分别为 2964.39 、 1262.33 、 1023.38 和 865.38 cm^{-1} 。 2964.39 cm^{-1} 处的吸收峰为 $-\text{CH}_3$ 中 C-H 的强对称伸缩振动峰。 1262.33 cm^{-1} 与 865.38 cm^{-1} 为 Si-C 键的面内弯曲振动峰和摇摆振动峰。 1023.38 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 Si-O-Si 的伸缩振动^[15]。这些新的特征峰的出现表明氨基硅油成功接枝到了硅藻土上。

从图 3 也可以看出, 硅藻土被氨基硅油改性后 (Si-ASO), 粒子从超亲水性转变为超疏水性

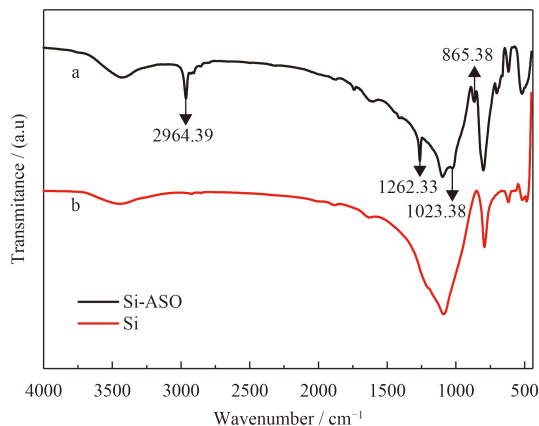


图 2 氨基硅油改性后的硅藻土粒子及未改性的硅藻土红外光谱

Fig.2 Infrared spectra of celatom particles modified by amino silicone oil and unmodified celatom

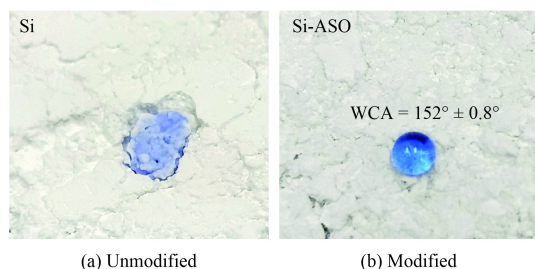


图 3 未改性的硅藻土及氨基硅油改性后的硅藻土粒子疏水角

Fig.3 Hydrophobic angle (WCA) of celatom particles modified by amino silicone oil and unmodified celatom

($\text{WCA} = 152^\circ \pm 0.8^\circ$), 液滴无法浸润粒子。

2.2 阻垢性能测试与分析

为评价涂层的阻垢性能, 对不同涂层在 60°C 的过饱和碳酸钙溶液中进行结垢测试。图 4 中 WCA 为水的静态接触角, 随着浸泡时间的增加, 不同涂层上 CaCO_3 的重量呈增加趋势。可以看出, EP/Si 涂层表面 CaCO_3 的质量增长速度明显高于 EP/Si-ASO/PDMS 复合涂层。

从图 4 可以看出, 所有涂层表面的碳酸钙晶体生长分为两个阶段: $0 \sim 24 \text{ h}$ 和 $24 \sim 120 \text{ h}$ 。在第一阶段, 从一开始到 24 h , EP/Si 涂层表面的 CaCO_3 沉积质量随时间变化线性增加到 1.6 mg/cm^2 , 平均增长速率约为 $0.067 \text{ mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$ 。在第二阶段, CaCO_3 的生长速度有所减缓, CaCO_3 的重量从 1.6 mg/cm^2 略微增加到 2.31 mg/cm^2 , 平均增长速率约为 $0.0071 \text{ mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$ 。 CaCO_3 的生长速度减慢是由于溶液中 CaCO_3 浓度随着时间的增加而显著降低引起的^[12]。

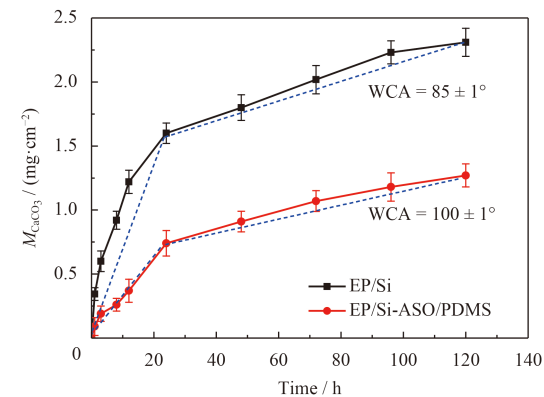


图 4 EP/Si 及 EP/Si-ASO/PDMS 涂层表面沉积的 $CaCO_3$ 质量随时间的变化情况

Fig.4 Variation of $CaCO_3$ mass deposited on EP/Si coating and EP/Si-ASO/PDMS coating surfaces with time

然而, 在有机硅环氧涂层中加入氨基硅油改性后的硅藻土和 PDMS 后, $CaCO_3$ 晶体的平均生长速率在第一阶段显著降低至 $0.031 \text{ mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$, 而第二阶段 $CaCO_3$ 晶体的平均生长速率仅为 $0.0055 \text{ mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$ 。当结垢试验时间延至 120 h

时, EP/Si-ASO/PDMS 复合涂层表面 $CaCO_3$ 含量仅 $1.27 \text{ mg}/\text{cm}^2$, 相当于 EP/Si 涂层表面的 55%。

经过 $CaCO_3$ 防垢测试后, 通过 SEM 对样品进行分析, 确定了涂层表面 $CaCO_3$ 相应形貌和结晶相, 如图 5 所示。所有样品表面的 $CaCO_3$ 形貌都以立方体为主, 这是方解石的典型形态^[16]。EP/Si 涂层结垢 24 h 后, 涂层表面沉积了大量 $CaCO_3$ 晶体。当浸泡时间延长至 120 h 时, EP/Si 涂层表面紧密堆积大量晶体, 覆盖整个涂层。而 EP/Si-ASO/PDMS 复合涂层在结垢 24 h 后表面附着的 $CaCO_3$ 晶体密度相对于 EP/Si 涂层明显减少。当浸泡时间延长到 120 h 时, 复合涂层表面的 $CaCO_3$ 晶体数量仍然远远小于 EP/Si 涂层的。这是由于硅藻土表面接枝了低表面能的氨基硅油, 并且涂层中含有具有低表面能性质的物质 PDMS, 使得 EP/Si-ASO/PDMS 涂层具有更高的疏水性($WCA=100^\circ \pm 1^\circ$), 让亲水性 $CaCO_3$ 晶体难以粘附^[17]。因此, EP/Si-ASO/PDMS 涂层与 EP/Si 涂层相比, 具有出色的防垢性能。

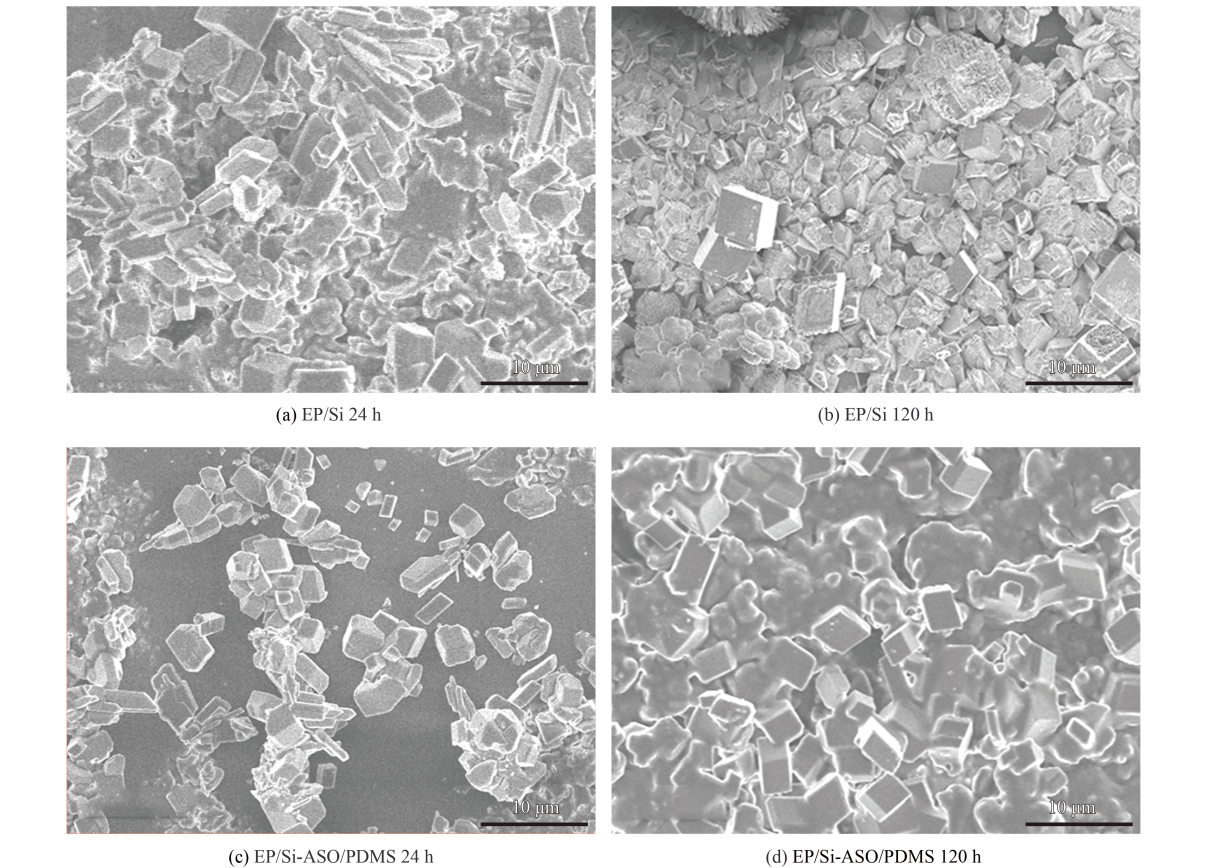


图 5 不同浸泡时间下 $CaCO_3$ 在 EP/Si 涂层及 EP/Si-ASO/PDMS 涂层表面上的 SEM 形貌

Fig.5 Surface SEM images of $CaCO_3$ on EP/Si and EP/Si-ASO/PDMS coatings at different soaking time

2.3 防腐性能分析与测试

Chambers 和 Srensen 等^[18-19]指出了优秀的阻隔涂层必须具备良好的耐蚀性能。所以,在浸泡不同时间后对 EP/Si 及 EP/Si-ASO/PDMS 涂层分别进行了耐蚀性能的研究,其结果如图 6 和图 7 所示。浸泡溶液为 3.5% NaCl 溶液,测试频率范围为 0.01~10⁵ Hz。

从能奎斯特图(图 6)中可以看出涂层在腐蚀环境中浸泡不同时间后阻抗的变化情况。在浸泡 7 和 14 d 后,EP/Si 涂层的能奎斯特图都呈现两个外观近似半圆的电容弧,且半圆半径随浸泡时间增加而减小。此外,波特图中(图 7)可以看出,随着浸泡时间的延长,EP/Si 涂层的阻抗值逐渐降低至 10⁷ Ω/cm²,相角值降低至 17°。这表明氧气、腐蚀性离子和水已经穿透涂层到达金属表面,导致金属基体发生腐蚀^[20]。这是由于未改性的硅藻土粒子具有一定的亲水性,不利于长期防腐。而 EP/Si-ASO/PDMS 复合涂层的能奎斯特图仅为一个近似半圆大的电容弧。

随着浸泡时间从 1 d 增加到 34 d, EP/Si-ASO/

PDMS 奈奎斯特图中的半圆直径也会变小,但仍然只有一个近似半圆的电容弧。在 Bode 图中,低频阻抗模量 $|Z|_{0.01\text{ Hz}}$ 已被定义为测量涂层阻隔效应的半定量指标。制备的 EP/Si-ASO/PDMS 涂层在浸泡 34 d 后, $|Z|_{0.01\text{ Hz}}$ 值仍保持在 10¹⁰ Ω/cm² 以上,比 EP/Si 涂层浸泡 14 d 的 $|Z|_{0.01\text{ Hz}}$ 值(10⁷ Ω/cm²)高约 3 个数量级,这表明制备的 EP/Si-ASO/PDMS 涂层具有优异的防腐性能。且 EP/Si-ASO/PDMS 涂层在浸泡 34 d 以后仍然具有较高的相角(40°),这表明涂层具有较大的电阻值及较小电阻^[21]。

为了精确定量涂层的腐蚀行为,文中采用了两种不同的模拟等效电路,如图 8 所示。图 8(a)与 8(b)分别为 EP/Si-ASO/PDMS 复合涂层和 EP/Si 涂层在 3.5%NaCl 溶液中浸泡后的等效电路。 Q_c 及 R_c 分别代表涂层的电容及电阻。 R_{ct} 和 Q_{dl} 分别代表电荷转移电阻和双电层电容。一般来说 R 值越高而 Q 值越低,则表明涂层具有较高的耐腐蚀性能。从等效电路中得到的模拟参数如表 1 所示。随着浸泡时间的增加,EP/Si 涂层及 EP/Si-ASO/PDMS 涂层的 R_c 值都呈降低趋势,

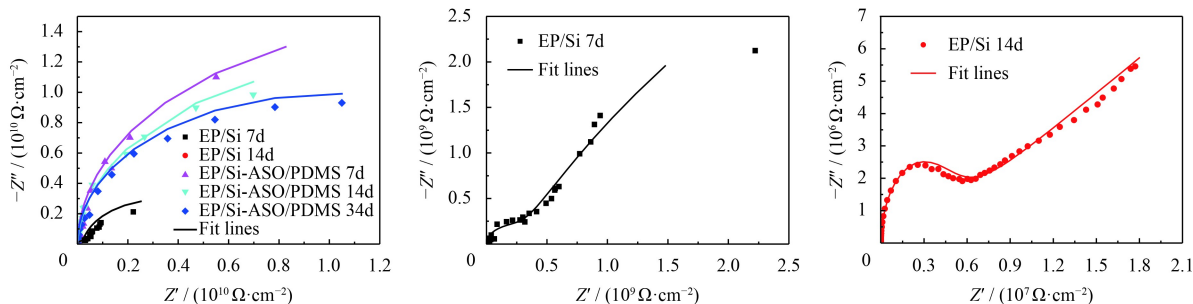


图 6 在 3.5%NaCl 溶液中浸泡不同时间后 EP/Si 涂层及 EP/Si-ASO/PDMS 涂层的 Nyquist 图

Fig.6 Nyquist plots of the EP/Si and EP/Si-ASO/PDMS coatings after immersed in 3.5% NaCl solution with different time

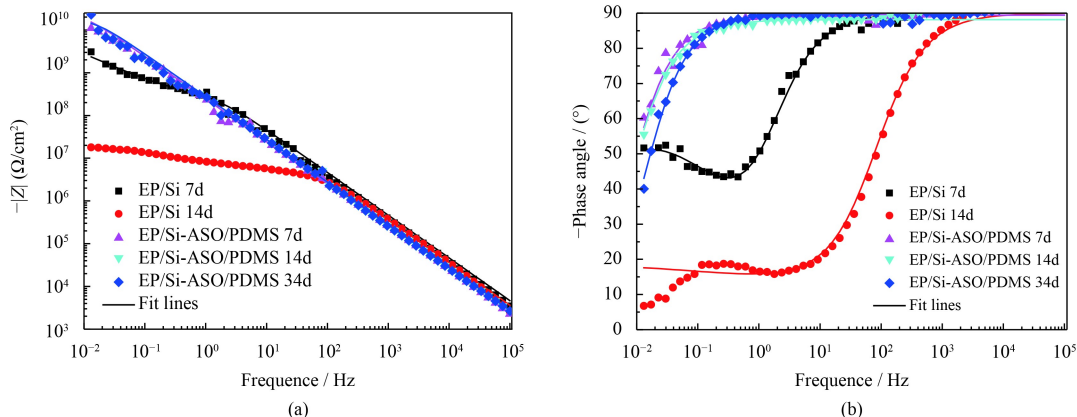


图 7 在 3.5%NaCl 溶液中浸泡不同时间后 EP/Si 涂层及 EP/Si-ASO/PDMS 涂层的波特图

Fig.7 Bode plots and of EP/Si coatings and EP/Si-ASO/PDMS coatings after immersion in 3.5% NaCl solution with different time

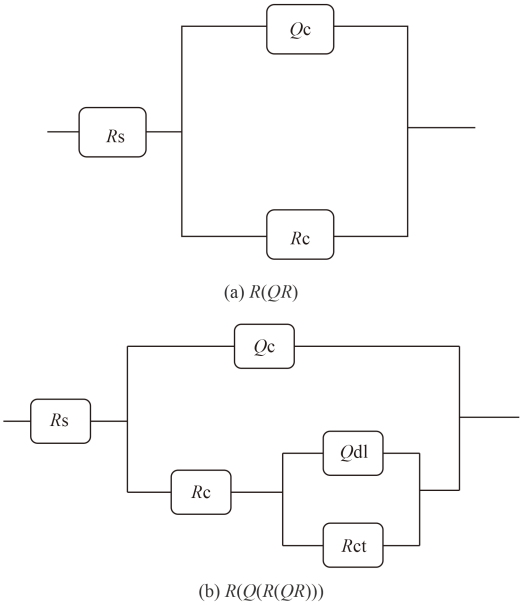


图 8 EP/Si 及 EP/Si-ASO/PDMS 涂层在 3.5%NaCl 溶液中浸泡不同时间后的等效电路模型

Fig.8 Equivalent circuit model of EP/Si coating and EP/Si-ASO/PDMS coating after immersion in 3.5% NaCl solution for different periods

EP/Si 涂层经过 14 d 浸泡后, 具有较低的 R_{ct} 值及较高 Q_{dl} ($1.05\times10^{-7} \Omega/\text{cm}^2$), 这是由于腐蚀性离子已渗透至金属/涂层界面, 引起金属表面发生腐蚀。而 EP/Si-ASO/PDMS 涂层即使在浸泡 34 d 后, 仍然具有较高的 R_c 值 ($2.45\times10^{10} \Omega/\text{cm}^2$) 比 EP/Si 涂层的 R_c 值 ($2.4\times10^6 \Omega/\text{cm}^2$) 及 R_{ct} 值 ($1.3\times10^7 \Omega/\text{cm}^2$) 分别高 4 个数量级和 3 个数量级, 这些结果充分说明 EP/Si-ASO/PDMS 复合涂层具有优异的防腐性能。

EP/Si-ASO/PDMS 复合涂层具有优异防腐性能的 3 个原因: ①硅藻土经氨基硅油改性后转变为疏水性粒子, 在涂层中能起到很好的阻隔效应, 迫使氯离子, 氧气, 水分子等扩散阻力增大。②氨基硅油具有氨基, 可以促进有机硅环氧树脂固化交联, 减少环氧涂层内部缺陷, 使涂层具有长效防腐作用。③PDMS 的加入降低了涂层的表面能, 使水分子更难渗透涂层到达金属基板表面。

表 1 EP/Si 涂层和 EP/Si-ASO/PDMS 涂层的参数值

Table 1 Parameter values of EP/Si coating and EP/Si-ASO/PDMS coating

Immersion time	$R_c/(10^8 \cdot \Omega \cdot \text{cm}^2)$	Q_c		$R_{ct}/(10^9 \cdot \Omega \cdot \text{cm}^2)$	Q_{dl}	
		$Y_1/(10^{-10} \cdot \Omega^{-1} \text{cm}^{-2} \text{S}^n)$	n_1		$Y_2/(10^{-7} \cdot \Omega^{-1} \text{cm}^{-2} \text{S}^n)$	n_2
EP/Si (7 d)	5.34	0.422±0.05	0.99±0.05	6.51	148.7±0.03	0.97±0.03
EP/Si (14 d)	0.024	4.38±0.04	0.99±0.04	0.013	1.05±0.02	0.22±0.05
EP/Si-ASO/PDMS (7 d)	1358	6.10±0.02	0.98±0.06			
EP/Si-ASO/PDMS (14 d)	292	6.53±0.03	0.99±0.03			
EP/Si -ASO/PDMS (34 d)	245	7.50±0.01	0.97±0.06			

2.4 涂层的耐磨性

为评价涂层的耐磨性能, 对复合涂层进行摩擦学测试。如图 9 所示, 经过 5000 转摩擦后,

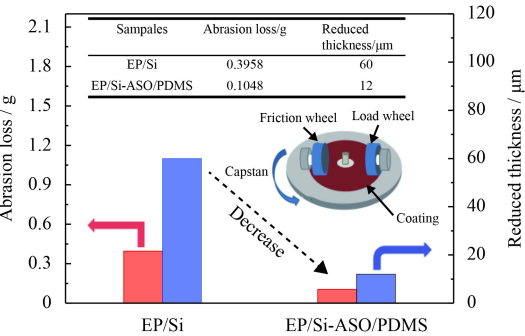


图 9 5000 转磨损后 EP/Si 及 EP/Si-ASO/PDMS 涂层的质量损失和厚度变化

Fig.9 Quality loss and thickness change of EP/Si coating and EP/Si-ASO/PDMS coating after 5000 cycles of wear

EP/Si-ASO/PDMS 涂层质量损失及厚度变化明显少于 EP/Si 涂层。EP/Si-ASO/PDMS 涂层的质量损失仅为 EP/Si 涂层的 26.47%, 厚度变化仅为 EP/Si 涂层的 20%。结果表明制备的 EP/ Si-ASO/PDMS 复合涂层具有良好的耐摩擦性能, 这是因为 Si-ASO 复合填料和 PDMS 具有一定的自润滑性能^[22]。

3 结 论

(1) 氨基硅油改性的硅藻土结合低表面能物质 PDMS 制备的 EP/Si-ASO/PDMS 复合涂层具有优异的阻垢性能。与 EP/Si 涂层相比, CaCO_3 在 EP/Si-ASO/PDMS 复合涂层表面沉积量减少了 45%。

(2) EP/Si-ASO/PDMS 复合涂层具有优异的防腐性能。浸入 34 d 后低频阻抗模量比 EP/Si 复合涂层浸泡 14 d 后低频阻抗模量高 3 个数量级。

(3) EP/Si-ASO/PDMS 复合涂层具有良好的耐摩擦性能, 经过 5000 转摩擦后质量损失仅为 EP/Si 涂层的 26.47%。

参考文献

- [1] GALLUP D L, SUGIAMAN F, CAPUNO V, et al. Laboratory investigation of silica removal from geothermal brines to control silica scaling and produce usable silicates[J]. *Applied Geochemistry*, 2003, 18(10): 1597-1612.
- [2] CHENG Y H, ZOU Y, CHENG L, et al. Effect of the microstructure on the anti-fouling property of the electroless Ni-P coating[J]. *Materials letters*, 2008, 62: 4283-4285.
- [3] KOSTOGLU M, MITROULI S T, KARABELAS A J. Model development and experimental data analysis for calcium carbonate membrane scaling during dead-end filtration with agitation[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, 56: 603-613.
- [4] WANG W, CAO Z. Opinion on the recent development of environmentally friendly marine anti-fouling coating[J]. *Science China Technological Science*, 2016, 59: 1968-1970.
- [5] ARUKALAM I O, OGUZIE E E, LI Y. Fabrication of FDTD-modified PDMS-ZnO nanocomposite hydrophobic coating with anti-fouling capability for corrosion protection of Q235 steel[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2016, 484: 220-228.
- [6] WANG G G, ZHU L Q, LIU H C, et al. Galvanic corrosion of Ni-Cu-Al composite coating and its anti-fouling property for metal pipeline in simulated geothermal water[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2012, 206(18): 3728-3732.
- [7] ZHAO Q, LIU Y, WANG C, et al. Effect of surface free energy on the adhesion of biofouling and crystalline fouling[J]. *Chemical Engineering Science*, 2005, 60(17): 4858-4865.
- [8] CHARPENTIER T V J, NEVILLE A, BAUDIN S, et al. Liquid infused porous surfaces for mineral fouling mitigation[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015, 444: 81-89.
- [9] CAI Y W, QUAN X J, LI G. Anticorrosion and scale behaviors of nanostructured ZrO₂-TiO₂ coatings in simulated geothermal water[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55(44): 11480-11494. 444: 81-86.
- [10] HE K, CHEN Y, FENG J. Investigation on the thermal conductivity and anti-fouling property of Ni-P-PTFE electroless composite coating[J]. *Materials Review*, 2013, 27: 121.
- [11] DOWING D P, NWANKIRE C E, RIIHIMAKI M, et al. Evaluation of the anti-fouling properties of nm thick atmospheric plasma deposited coatings[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2010, 205(5): 1544-1551.
- [12] JIANG W, HE J, XIAO F, YUAN S J, et al. Preparation and antiscaling application of superhydrophobic anodized CuO nanowire surfaces[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 54(27): 6874-6883.
- [13] LI H, YU S R, HAN X X, et al. A stable hierarchical superhydrophobic coating on pipeline steel surface with self-cleaning, anticorrosion, and anti-scaling properties[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2016, 503: 43-52.
- [14] BOREYKO J B, COLLIER C P. Delayed frost growth on jumping-drop superhydrophobic surfaces[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(2): 1618-1627.
- [15] HE L P, LI W J, CHEN D H, et al. Effects of amino silicone oil modification on properties of ramie fiber and ramiefiber/polypropylene composites[J]. *Materials & Design*, 2015, 77: 142-148.
- [16] CHEONG W C, GASKELL P H, NEVILLE A. Substrate effect on surface adhesion/crystallisation of calcium carbonate[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2013, 363: 7-21.
- [17] QIAN H, ZHU Y, WANG H, et al. Preparation and antiscaling performance of superhydrophobic poly (phenylene sulfide)/polytetrafluoroethylene composite coating[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, 56(44): 12663-12671.
- [18] CHAMBERS L D, STOKES K R, WALSH F C, et al. Modern approaches to marine antifouling coatings[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2006, 201: 3642-52.
- [19] SØRENSEN P A, KIIL S, DAM-JOHANSEN K, et al. Anticorrosive coatings: a review[J]. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2009, 6(2): 135-176.
- [20] MOHAMMADI S, TAROMI F A, SHARIATPANAH H, et al. Electrochemical and anticorrosion behavior of functionalized graphite nanoplatelets epoxy coating[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2014, 20(6): 4124-4139.
- [21] LV C J, WANG H Y, LIU Z J, et al. A study self-cleaning and anti-corrosion superhydrophobic coating assembled by amino silicon oil modifying potassium titanate whisker-silica particles[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 435: 903-913.
- [22] WANG C J, WANG H Y, LI M L, et al. Anti-corrosion and wear resistance properties of polymer composite coatings: effect of oily functional fillers[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2018, 85: 248-256.