

二氧化铈/氮化硼纳米片/水性聚氨酯防腐涂层的中子辐照稳定性

林志雄^{1,2} 王淑芬^{1,2} 洪兵³ 谢茹萍^{1,2} 李梦宇^{1,2} 崔家宁^{1,2} 郑旭冉^{1,2}

¹(合肥大学能源材料与化工学院 合肥 230601)

²(安徽省绿色涂料高性能助剂工程研究中心 合肥 230601)

³(合肥综合性国家科学中心能源研究院(安徽省能源实验室) 合肥 230031)

摘要 聚合物防腐涂层的辐射稳定性对辐射环境中工业设施的防护至关重要。本研究采用3-氨基丙基三乙氧基硅烷(KH-550)改性二氧化铈(CeO_2)纳米颗粒,并以水性聚氨酯(WPU)为助剂制备功能化氮化硼纳米片(WPU-BNNSs),将上述两种改性纳米材料共同引入WPU基体中,制备了 CeO_2 /BNNSs/WPU复合涂层。考察了 CeO_2 与WPU-BNNSs的添加量对涂层防腐性能及辐射稳定性的影响。利用傅里叶变换红外光谱、X射线衍射和扫描电子显微镜表征涂层结构,通过电化学测试考察涂层在3.5% NaCl溶液中的防腐性能,并对比中子辐照(总注量为 10^{10} cm^{-2})前后的变化。结果表明,当 CeO_2 与WPU-BNNSs质量比1:1、总添加量1%时,复合涂层的综合性能达到最优。该复合涂层浸泡14 d后,低频阻抗模量($|Z|_{0.01\text{Hz}}$)达 $3.15 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$,较纯WPU提升一个数量级;中子辐照后,阻抗模量仍保持 $1.72 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$,较辐照前降低45%,远小于纯WPU的80%降幅,展现出优异的辐射稳定性。本研究为辐射环境中的金属防护提供了耐辐射防腐涂层的优化策略,兼具理论与实际意义。

关键词 辐射稳定性, 水性聚氨酯, 氧化铈, 氮化硼纳米片, 腐蚀防护

中图分类号 TG174.4, TB332

DOI: 10.11889/j.1000-3436.2026-0047

CSTR: 32195.14.j.JRRRP.1000-3436.2026-0047

引用该文:

林志雄, 王淑芬, 洪兵, 等. 二氧化铈/氮化硼纳米片/水性聚氨酯防腐涂层的中子辐照稳定性[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, XXXX, XX(X): XXXXXX. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2026-0047.

LIN Zhixiong, WANG Shufen, HONG Bing, *et al.* Neutron irradiation stability of the cerium dioxide/boron nitride nanosheets/water-based polyurethane anti-corrosion coating[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, XXXX, XX(X): XXXXXX. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2026-0047.



第一作者: 林志雄,男,2002年8月出生,2024年本科毕业于中原工学院(河南),现为合肥大学在读硕士研究生,材料科学与工程专业, E-mail: 1282542596@qq.com

通信作者: 王淑芬, 博士研究生, 副教授, E-mail: dbyotw@126.com

收稿日期: 初稿 2026-04-14; 修回 2026-07-03

First author: LIN Zhixiong (male) was born in August 2002. He graduated from Zhongyuan University of Technology (Henan) with a bachelor's degree in 2024. Now he is a master's candidate in Materials Science and Engineering at Hefei University, E-mail: 1282542596@qq.com

Corresponding author: WANG Shufen, doctoral degree candidate, associate professor, E-mail: dbyotw@126.com

Received 14 April 2026; accepted 03 July 2026

Neutron irradiation stability of the cerium dioxide/boron nitride nanosheets/water-based polyurethane anti-corrosion coating

LIN Zhixiong^{1,2} WANG Shufen^{1,2} HONG Bing³ XIE Ruping^{1,2}

LI Mengyu^{1,2} CUI Jianing^{1,2} ZHENG Xuran^{1,2}

¹(School of Energy Materials and Chemical Engineering, Hefei 230601, China)

²(Anhui Provincial Engineering Research Center for High-Performance Additives for Green Coatings, Hefei 230601, China)

³(Hefei Comprehensive National Science Center Energy Research Institute

(Anhui Provincial Energy Laboratory), Hefei 230031, China)

ABSTRACT The radiation stability of polymer-based anticorrosive coatings is critical for the protection of industrial facilities in radiation environments. In this study, cerium dioxide (CeO_2) nanoparticles were modified with 3-aminopropyltriethoxysilane (KH-550), and functionalized boron nitride nanosheets (WPU-BNNSs) were prepared using water-based polyurethane (WPU) as an agent. Both materials were incorporated into the WPU to obtain CeO_2 /BNNSs/WPU composite coatings. The effects of the addition of CeO_2 and WPU-BNNSs on the anti-corrosion performance and radiation stability of the coating were systematically investigated. The coating structure was characterized using Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray diffraction, and scanning electron microscopy. The coating's corrosion resistance in a 3.5% NaCl solution was evaluated through electrochemical testing, and the changes before and after neutron irradiation (with a total fluence of 10^{10} cm^{-2}) were compared. The results indicated that the composite coating exhibits optimal performance when the mass ratio of CeO_2 to WPU-BNNSs is 1:1 and the total loading is 1%. After 14 d of immersion, the low-frequency impedance modulus ($|Z|_{0.01\text{Hz}}$) of this composite coating reached $3.15 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$, which is one order of magnitude higher than that of pure WPU. After neutron irradiation, the impedance modulus remained at $1.72 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$, representing a 45% reduction compared to the pre-irradiation value. This is significantly less than the 80% reduction observed in pure WPU, demonstrating excellent radiation stability. This study provides an optimized strategy for radiation resistant anti-corrosion coatings for metal protection in radiation environments, offering both theoretical and practical significance.

KEYWORDS Radiation stability, Water-based polyurethane, Cerium oxide, Boron nitride nanosheets, Corrosion protection

CLC TG174.4, TB332

聚合物涂层作为金属材料腐蚀防护的关键屏障,通过有效阻隔腐蚀性介质向基体金属的渗透,显著延缓金属腐蚀的进程,对保障核电、化工等领域的金属装备长周期安全运行具有重要作用^[1-2]。水性聚氨酯(WPU)因其优异的力学性能、耐化学介质及辐射稳定性,被广泛应用于核电站安全壳内及辐射控制区金属构件的表面防护^[3-4]。然而,在强辐射环境下,高能粒子(如中子)辐射会诱发WPU分子链断裂与交联,导致涂层出现脆化、开裂及防腐蚀性能衰退,严重影响涂层的服役寿命。随着第三代核电站设计寿命从40 a延长至60 a,大修周期同步从10 a扩展至20 a,对涂层的长期防护性能提出了更高的要求^[5-6]。因此,提高WPU防腐涂层的辐射稳定性,对于延长其在电离

辐射下的服役寿命具有重要意义^[7-8]。

与功能型助剂复合是提高有机涂层防腐蚀性能的有效策略之一。六方氮化硼(h-BN)因其优异的阻隔性、绝缘性和极高的中子吸收截面,在增强涂层防腐蚀性能和辐射稳定性方面展现出应用潜力^[9-10]。Cui等^[11]研究了不同含量的h-BN/环氧复合涂层的防腐性能。在3.5% NaCl溶液中浸泡60 d后,添加1% h-BN的复合涂层阻抗模量达到 $1 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$,较纯环氧涂层高出两个数量级,展现出优异的防腐蚀性能。中国科学技术大学林铭章教授团队的研究表明,h-BN可通过物理阻隔氧气扩散,有效抑制环氧树脂在 γ 射线辐照过程中的氧化降解,从而将h-BN/环氧树脂复合材料的拉伸强度下降50%时的吸收剂量从1 300 kGy提升为

1 600 kGy^[12]。理论上，少层氮化硼纳米片（Boron nitride nanosheets, BNNSs）凭借其超高的径厚比与比表面积，可在聚合物基体中构筑致密的“迷宫”型物理屏障，显著延长腐蚀介质的扩散路径，从而比未剥离h-BN粉末具有更优异的阻隔和限氧能力^[13]。尽管如此，在电离辐射下，WPU仍不可避免地会产生大量活性自由基，从而引发分子链断裂，从而导致涂层性能加速劣化。因此，构建兼具“阻隔限氧”与“自由基清除”功能的协同防护体系，是提升电离辐射环境中WPU涂层防腐性能的理想途径。二氧化铈（CeO₂）通过其Ce⁴⁺/Ce³⁺氧化还原循环特性能够高效猝灭自由基，可延缓分子链降解^[14-15]。Rui等^[16]通过Ce⁴⁺/Ce³⁺氧化还原清除自由基的能力，显著抑制全氟磺酸树脂的化学降解，使得树脂降解产生的三氟化物减少52.7%。Bedar团队^[17]研究发现，CeO₂可高效清除γ辐射下聚砜水解产生的羟自由基，使1% CeO₂/聚砜复合膜与自由基的反应速率从0.418 nM/s提高到0.676 nM/s，有效延缓聚砜的降解，提升其在γ辐射环境中的结构稳定性。

然而，纳米粒子因极高的表面能，在聚合物基体中易受范德华力或 π - π 相互作用影响而发生团聚，导致分散不均，最终劣化复合材料的性能^[18]。针对这一共性难题，纳米材料表面功能化改性是行之有效的解决方法^[19]。本研究用WPU对h-BN进行同步剥离与功能化改性，制备功能化的WPU-BNNSs，并采用3-氨基丙基三乙氧基硅烷（KH-550）对CeO₂纳米颗粒进行表面修饰，以改善两者在WPU基体中的相容性。将改性后的CeO₂与WPU-BNNSs引入WPU基体中，制备了CeO₂/BNNSs/WPU复合涂层，通过CeO₂的自由基猝灭效应与WPU-BNNSs的物理阻隔作用实现协同防护，提升涂层在中子辐照环境下的耐腐蚀性能。本研究为核工业等相关领域金属构件的腐蚀防护

提供了理论支持与实验依据。

1 材料与方法

1.1 原料

h-BN（粉末状，纯度99%，原始平均粒径1~3 μm），上海阿拉丁生化科技有限公司；WPU（型号F0401，固含量32%），深圳市吉田化工有限公司；CeO₂（球形粉体，纯度99%，平均粒径20~60 nm），上海阿拉丁生化科技有限公司；KH-550（无色透明液体），东莞市康锦新材料科技有限公司；无水乙醇（优级纯），昆山金城试剂有限公司。WPU-BNNSs为实验室采用球磨剥离法自制，其具体可控制备工艺与剥离参数见文献^[20]，WPU-BNNSs的平面尺寸为2~5 μm，厚度为3~6 nm，其表面吸附有WPU分子。

1.2 改性CeO₂的制备

将未改性CeO₂和KH550加入三口烧瓶中经超声分散均匀后，置于恒温加热搅拌器中，进行油浴加热反应。反应结束后，加入适量超纯水继续加热搅拌。随后将混合液转入离心管中，以4 000 r/min离心，保留沉淀，并依次用无水乙醇和超纯水洗涤离心。最后干燥至恒重，得到KH-550改性的CeO₂。

1.3 CeO₂/BNNSs/WPU复合涂层的制备

将Q235钢板依次经1 200目（21.17 μm）砂纸打磨、工业磷酸除锈、无水乙醇清洗后，置于真空干燥箱中烘干备用。随后，将改性CeO₂、WPU-BNNSs与WPU按不同比例混合，磁力搅拌15 min，然后将其放置到真空泵中去除气泡，最后涂覆于钢板表面，室温下干燥成膜^[21]，得到涂层厚度约为（300±10）μm的复合涂层。

表1 CeO₂/BNNSs/WPU复合涂层的组成
Table 1 Composition of the CeO₂/BNNSs/WPU composite coating

样品 Sample	改性CeO ₂ / g Modified CeO ₂	WPU-BNNSs悬浮液(质量分数7.2%) / g WPU-BNNSs suspension (mass fraction is 7.2%)	WPU / g
WPU	0	0	10
0.5% CeO ₂ /BNNSs/WPU	0.008	0.111	10
1% CeO ₂ /BNNSs/WPU	0.016	0.222	10

1.4 测试与表征方式

衰减全反射傅里叶变换红外光谱 (ATR-FTIR) 测试采用岛津 IRAffinity-1S 型光谱仪进行。将样品直接置于 ATR 附件的样品台上, 用压力钳压实以确保样品与晶体表面紧密接触。光谱采集范围为 $700\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$, 分辨率为 4 cm^{-1} , 扫描次数为 32 次, 以空气为背景进行空白校正。扫描电子显微镜 (SEM) 测试采用日本 Hitachi 公司的 SU8010 型冷场发射扫描电子显微镜与能谱仪 (EDS) 联用实现微区成分的定性与定量分析, 加速电压设定为 10 kV, 制样方式为将样品粘贴在电镜台子上, 通过喷金处理使其导电性加强。将复合涂层涂敷于 Q235 钢板表面, 随后进行中子辐照试验。辐照试验在合肥综合性国家科学中心能源研究院的中子发生器上完成, 中子注量率为 $\sim 10^7\text{ cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$, 总注量为 $\sim 10^{10}\text{ cm}^{-2}$ 。采用电化学工作站 (型号 CHI760E) 评估中子辐照前后复合涂层的防腐蚀性。选用 3.5% 氯化钠 (NaCl) 溶液作为电解液, 并使用三电极体系, 记录并分析复合涂层在 3.5% NaCl 溶液中不同浸泡周期的电化学阻抗数据。

2 结果与讨论

我们的前期工作已证实, 在 WPU 辅助下, h-BN 可被有效剥离并同步功能化, 得到 WPU-BNNSs^[20]。对改性前后的 CeO_2 进行了 ATR-FTIR 表征, 结果如图 1 (a) 所示。改性前后样品在 720 cm^{-1} 处均存在吸收峰, 这源于高温下空气中 CO_2 与 $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ 相互作用形成的 $\text{Ce}-\text{O}-\text{C}$ 键的伸缩振动^[22]。经 KH-550 改性后, 谱图中在 $1\,070\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,560\text{ cm}^{-1}$ 及 $2\,900\text{ cm}^{-1}$ 处出现了新的特征峰, 依次对应于 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 骨架振动、 $-\text{NH}_2$ 弯曲振动以及 $-\text{CH}_2-$ 伸缩振动峰。这些新峰的出现表明 KH-550 已成功修饰于 CeO_2 表面^[23]。通过 XRD 对 CeO_2 改性前后的晶体结构进行表征 (图 1b)。样品在 28° 、 47° 和 59° 处分别出现了三个主要的衍射峰, 对应晶面指数 (111), (200) 和 (220)。改性后 CeO_2 的衍射峰位置未发生明显偏移, 峰形亦无明显宽化或锐化, 表明表面修饰过程未改变 CeO_2 的本征晶体结构, KH550 仅接枝于颗粒表面, 未引起晶格畸变或相变^[23]。

进一步通过 SEM 观察 CeO_2 的形貌, 可见改性前的 CeO_2 (图 1 (c)) 存在明显团聚, 形成尺寸较大且致密的聚集体。而改性后其分散性得到显

著改善。相比之下, 经过改性处理后的 CeO_2 样品 (图 1 (d)) 大块致密团聚体基本消失, 颗粒整体分布均匀。改性后 CeO_2 的元素分布分析如图 1 (e) ~ (h) 所示, 可以清晰地观察到 Ce 和 Si 两种元素在样品中的空间分布情况。Ce 元素主要对应于 CeO_2 基体的特征信号, 而 Si 元素则均匀地分布在 CeO_2 颗粒表面, 未出现明显的局部富集现象。这一均匀分布特征说明 Si 元素已均匀覆盖于 CeO_2 表面。为评估改性后 CeO_2 和 WPU-BNNSs 在 WPU 中的分散稳定性, 将 $\text{CeO}_2/\text{BNNSs}/\text{WPU}$ 复合涂料静置 14 d 后, 并通过数码照片记录其沉降行为 (图 1 (i))。结果显示, 1% $\text{CeO}_2/\text{BNNSs}/\text{WPU}$ 的复合涂料在长期静置后仍保持稳定的悬浮状态, 相较于未改性的 CeO_2 未出现明显分层或沉淀, 表明其具有优异的分散稳定性。

为探究不同复合涂层的微观结构及填料分散状态, 采用 SEM 对涂层的表面形貌与截面结构进行了系统表征, 相应结果如图 2 所示。其中, WPU 涂层的表面 (图 2 (a1)) 和截面 (图 2 (a2)) 呈现出相对光滑、致密且连续的形貌特征。表面平整, 无明显凸起、凹坑或裂纹等缺陷; 截面均匀一致, 未见分层或孔洞结构, 表明纯 WPU 具有良好的成膜能力。当添加 0.5% $\text{CeO}_2/\text{BNNSs}$ 后, 涂层整体仍保持相对均匀的状态, 表面并未出现显著的大范围团聚现象 (图 2 (b1))。这表明在该添加量范围内, 填料与 WPU 基体之间具有较好的相容性, 尚未因填料过量而发生颗粒堆积。截面 (图 2 (b2)) 出现了少许褶皱, 主要表现为局部的波纹状起伏或微弱的界面不连续, 而非明显的裂纹或孔洞缺陷。进一步将 $\text{CeO}_2/\text{BNNSs}$ 添加量提升至 1% 时, 涂层表面 (图 2 (c1)) 开始出现少许聚集现象 (如局部可见微小颗粒簇)。尽管聚集点数量不多、尺寸较小, 但表明填料的分散状态已从均匀向局部过饱和转变; 同时截面 (图 2 (c2)) 的褶皱也更加明显。这可能是由于无机填料与 WPU 基体之间的热膨胀或收缩行为差异, 在干燥过程中于界面处产生局部内应力, 从而引起截面褶皱^[24]。不过, 褶皱程度较低, 并未破坏涂层的整体完整性。上述结果表明, 在本实验条件下, 当 $\text{CeO}_2/\text{BNNSs}$ 添加量达到 1% (质量分数) 时, 涂层表面开始出现填料聚集现象, 表明继续增加添加量很可能导致更严重的团聚及成膜缺陷, 因此未进一步提高添加量。

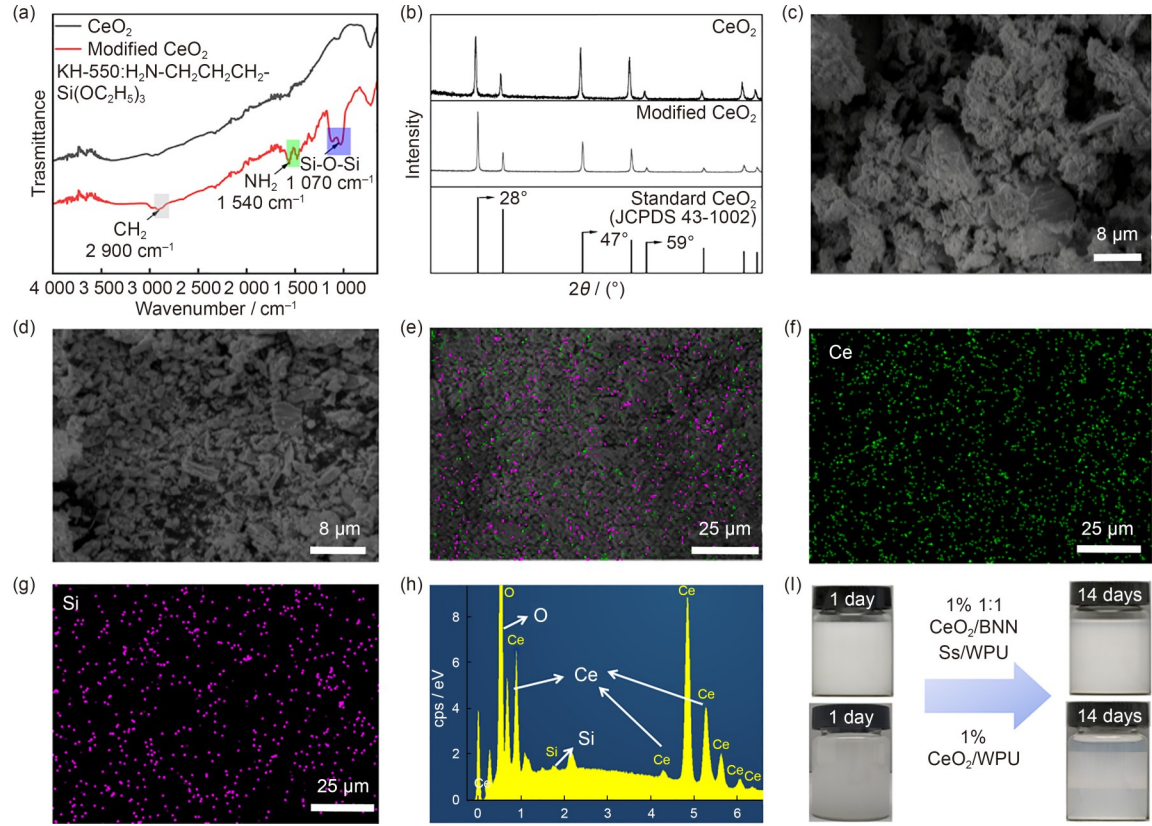


图1 改性前后 CeO_2 的(a)ATR-FTIR图,(b)XRD谱图,(c,d)SEM图;(e-h)改性 CeO_2 的Ce、Si的Mapping图和EDS图(i)复合涂料静置14 d后的照片

Fig.1 (a) ATR-FTIR spectra, (b) XRD patterns, and (c, d) SEM images of CeO_2 before and after modification; (e-g) mapping and EDS images of Ce and Si in the modified CeO_2 ; (h) photographs of the composite coating after standing for 14 d

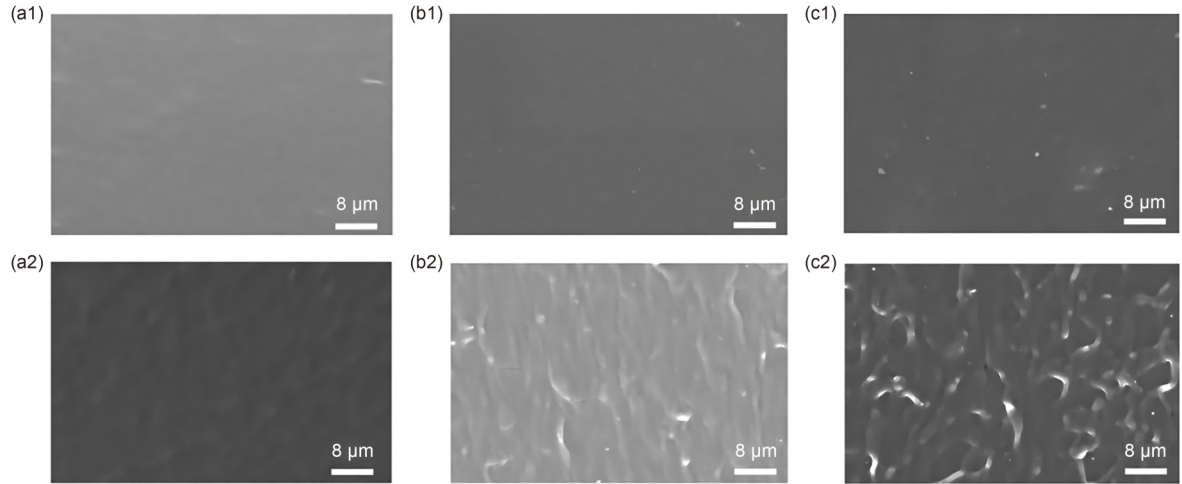


图2 不同涂层表面和截面的SEM形貌:(a1,a2)纯WPU;(b1,b2)0.5% CeO_2 /BNNs/WPU;(c1,c2)1% CeO_2 /BNNs/WPU
Fig.2 SEM morphologies of the surfaces and cross-sections of (a1, a2) pure WPU, (b1, b2) 0.5% CeO_2 /BNNs/WPU, and (c1, c2) 1% CeO_2 /BNNs/WPU

采用电化学阻抗谱(EIS)评估了所有涂层的防腐性能。图3为中子辐照前复合涂层的Bode图和Nyquist图。通常,低频阻抗模量 $|Z|_{0.01\text{Hz}}$ 值越大,涂层的防腐性能越优^[25]。浸泡初期(1 d),除纯WPU涂层外,其余涂层的 $|Z|_{0.01\text{Hz}}$ 均大于 $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$,

表明其对腐蚀介质(如水、离子)具有优异的阻隔性能。随着浸泡时间延长至14 d,所有涂层的 $|Z|_{0.01\text{Hz}}$ 均呈现下降趋势,这主要归因于腐蚀介质在浸泡过程中持续向涂层内部渗透,导致其防护性能逐渐衰减。其中,1% CeO_2 /BNNs/WPU复合涂

层在浸泡 14 d 后仍表现出最高的 $|Z|_{0.01\text{Hz}}$ 值为 $3.15 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。该结果表明, 适量添加改性的 CeO_2 与 WPU-BNNSs 能协同增强涂层的长期防腐能力^[26]。断点频率值 (f_b) 是在相位角为 -45° 时的频率值, 可以用来分析涂层与金属基体之间的分层程度^[27]。通常来说, f_b 值越低, 涂层与基底界面分层的面积越小。在浸泡 14 d 后, 纯 WPU、0.5% CeO_2 /BNNSs/WPU、1% CeO_2 /BNNSs/WPU、涂层的 f_b 值, 分别为 $1 \times 10^3 \text{ Hz}$ 、 $8.25 \times 10^2 \text{ Hz}$ 、 $3.81 \times 10^2 \text{ Hz}$ 。1% CeO_2 /BNNSs/WPU 涂层表现出最低的 f_b 值, 说明其界面稳定性最佳。已有的研究表明, 耐腐蚀性较好的涂层具有较大的阻抗弧半径^[28]。如图 3 (a3、b3、c3) 所示, 随浸泡时间延长, 纯

WPU 涂层的阻抗弧半径快速衰减, 表明其防护性能快速劣化; 而添加 CeO_2 /BNNSs/WPU 的复合涂层阻抗弧半径衰减显著放缓。其中, 1% CeO_2 /BNNSs/WPU 涂层的阻抗弧半径始终保持最大, 展现出最优异的耐蚀性能。这主要归因于 WPU-BNNSs 与 CeO_2 在 WPU 基体中均匀分散, 可填充涂层内部微孔与缺陷, 降低涂层孔隙率; 同时, WPU-BNNSs 的片状结构可延长 Cl^- 等腐蚀离子的渗透路径, 延缓腐蚀介质渗透。另一方面, 在含 Cl^- 等腐蚀性介质中, Ce^{3+} 可与介质中的 OH^- 结合, 生成不溶性氢氧化物如 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Ce}(\text{OH})_4$ 。这些产物沉积于金属基体表面, 能够形成致密的化学防护膜, 抑制电化学腐蚀反应^[29-30]。

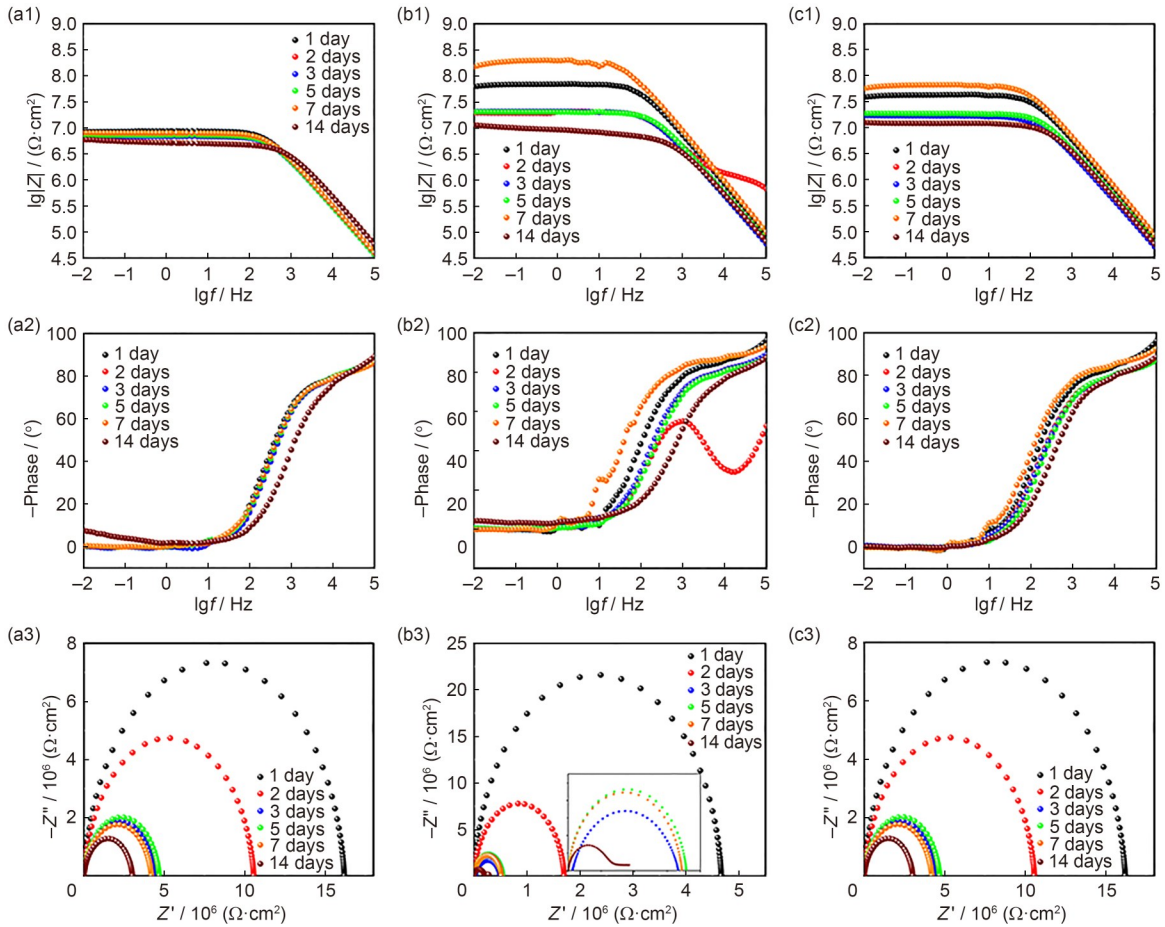


图3 中子辐照前涂层的Bode图和Nyquist图: (a1,a2,a3) WPU; (b1,b2,b3) 0.5% CeO_2 /BNNSs/WPU; (c1,c2,c3) 1% CeO_2 /BNNSs/WPU

Fig.3 Bode and Nyquist plots of coatings without neutron irradiation: (a1,a2,a3) WPU; (b1,b2,b3) 0.5% CeO_2 /BNNSs/WPU; (c1,c2,c3) 1% CeO_2 /BNNSs/WPU

中子辐照后涂层的Bode图和Nyquist图如图4所示, 所有涂层经中子辐照后, 其 $|Z|_{0.01\text{Hz}}$ 和容抗弧半径均低于辐照前, 表明辐照使涂层的防腐性能降低。然而, 1% CeO_2 /BNNSs/WPU 涂层表现出最

大的容抗弧半径和最高的 $|Z|_{0.01\text{Hz}}$, 且其浸泡 14 d 后涂层的 $|Z|_{0.01\text{Hz}}$ 较辐照前仅降低 45%, 降幅为所有涂层中最小 (纯 WPU 涂层降低 80%, 0.5% CeO_2 /BNNSs/WPU 复合涂层降低 68%)。相应地, 该涂

层的 f_0 最低 (4.64×10^3 Hz), 较辐照前仅上升18%, 增幅同样小于其余两种涂层 (75%和67%)。上述结果表明, 1% CeO_2 /BNNSs/WPU涂层在中子辐照后仍保持最佳的防腐性能, 展现出优异的辐射稳定性。这一优异性能可能源于 CeO_2 与WPU-BNNSs的协同作用。一方面, WPU-BNNSs具有高纵横比的二维片层结构, 均匀分散于WPU基体后可显著延长腐蚀介质 (如 H_2O 、 O_2 、 Cl^-) 的渗透

路径, 降低 O_2 在涂层中的扩散速率。更重要的是, 在中子辐照环境中, O_2 扩散的减少可有效抑制含氧自由基 (如 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 $\cdot\text{OH}$ 等) 的生成, 从源头上缓解涂层的氧化降解。另一方面, CeO_2 中 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 的氧化还原特性能够有效捕获并猝灭中子辐照诱导产生的活性自由基 (如 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{H}$), 从而延缓涂层的辐射降解反应, 维持了涂层的结构完整性与阻隔性能^[31-32]。

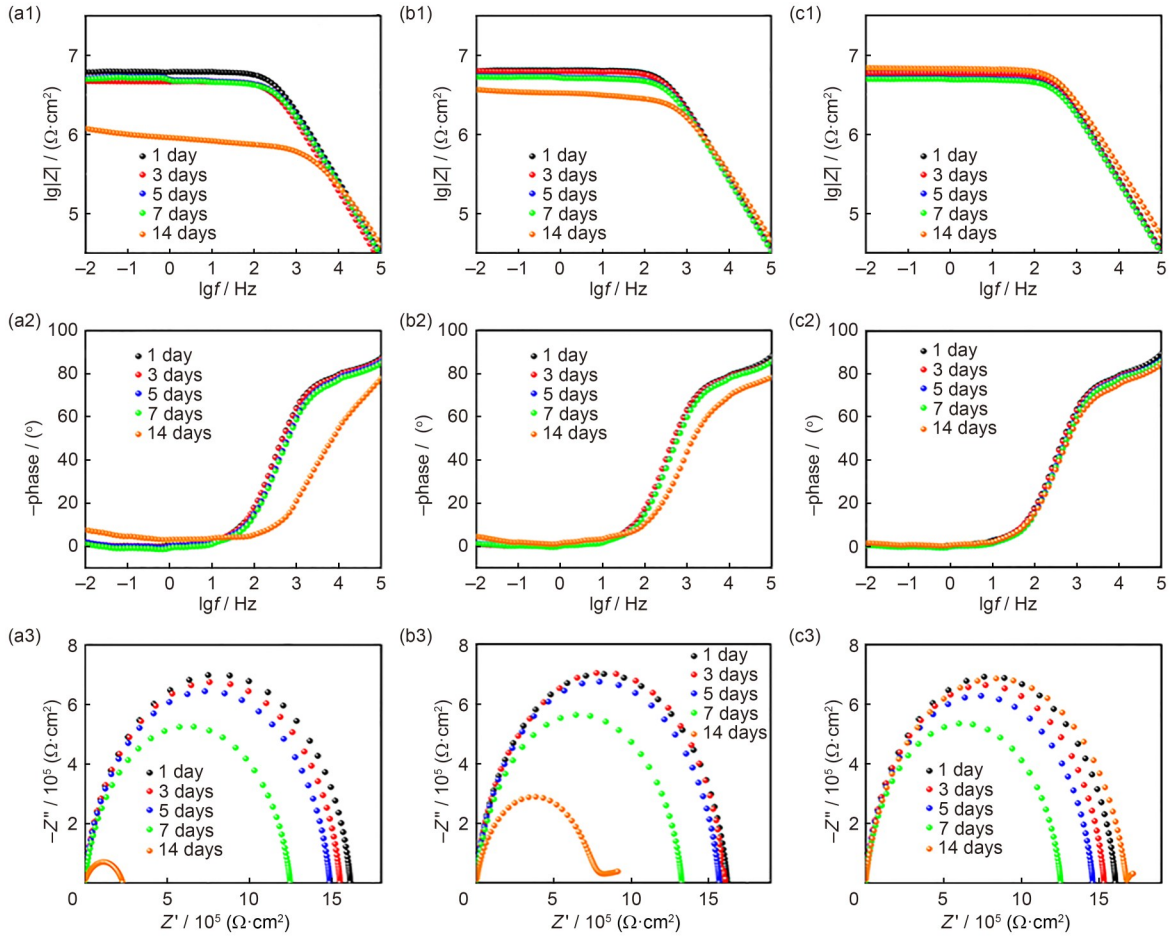


图4 中子辐照后涂层的Bode图和Nyquist图: (a1, a2, a3) WPU; (b1, b2, b3) 0.5% CeO_2 /BNNSs/WPU; (c1, c2, c3) 1% CeO_2 /BNNSs/WPU

Fig.4 Bode and Nyquist plots of coatings after neutron irradiation: (a1, a2, a3) WPU; (b1, b2, b3) 0.5% CeO_2 /BNNSs/WPU; (c1, c2, c3) 1% CeO_2 /BNNSs/WPU

3 结论

本研究以WPU为剥离助剂, 制备了功能化WPU-BNNSs, 并采用KH550对 CeO_2 纳米粒子进行表面改性, 进而将改性 CeO_2 与WPU-BNNSs复合于WPU基体中, 获得 CeO_2 /BNNSs/WPU复合涂层。FTIR、XRD及SEM表征证实, KH550有效锚固于 CeO_2 表面, 显著抑制了 CeO_2 的团聚, 同时WPU-BNNSs在涂层中分散均匀、相容性良好, 为

构建高效防护网络奠定了结构基础。系统考察了填料质量比对复合涂层防腐蚀性能的影响: 当 CeO_2 与WPU-BNNSs质量比为1:1、总添加量为1%时, 涂层在3.5% NaCl溶液中浸泡14 d后的低频阻抗模量 $|Z|_{0.01\text{Hz}}$ 达 $3.15 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 较纯WPU涂层高一个数量级。经中子辐照 (总注量 10^{10} cm^{-2}) 后, 该复合涂层仍保持 $1.72 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 的高阻抗模量, 展现出优异的辐射稳定性与腐蚀防护性能。

作者贡献声明 林志雄负责本研究的实验方案设计、全部实验操作实施,完成材料制备、表征测试,数据处理分析,完成论文初稿撰写、图表整理与文献梳理;王淑芬负责课题整体思路构思,指导实验方案优化、数据分析,负责论文修改、润色以及稿件审核;洪兵负责参与实验方案研讨,指导中子辐照相关实验,协助解析辐照后涂层性能数据;谢茹萍负责论文数据校对;李梦宇负责实验辅助工作;崔家宁负责部分材料表征测试;郑旭冉参与论文格式校对。全部作者均已通读全文,并认可论文最终版本。

参考文献

- 1 陈帅,余磊,周建明,等. 中子与 γ 射线辐照对 B_4C /环氧树脂屏蔽材料性能的影响[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2022, **40**(2): 020201. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2021-0201.
CHEN Shuai, YU Lei, ZHOU Jianming, *et al.* Neutron and gamma irradiation effects on properties of a B_4C /epoxy resin shielding material[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2022, **40**(2): 020201. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2021-0201.
- 2 Zarras P, Stenger-Smith J D. Smart inorganic and organic pretreatment[M]//Intelligent Coatings for Corrosion Control, Amsterdam: Elsevier, 2014: 59-91. DOI: 10.1016/b978-0-12-411467-8.00003-9.
- 3 Zhang J J, Huang H, Ma J, *et al.* Preparation and properties of corrosion-resistant coatings from waterborne polyurethane modified epoxy emulsion[J]. Frontiers in Materials, 2019, **6**: 185. DOI: 10.3389/fmats.2019.00185.
- 4 Xiong W T, Chen B, Peng J, *et al.* A dual-crosslinking strategy for waterborne polyurethane coatings to achieve outstanding anti-smudge and anti-corrosion properties[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, **490**: 151509. DOI: 10.1016/j.cej.2024.151509.
- 5 Bakirov M B, Belunik I A, Nosov Y V. Experience of vindicating extension of the design lifetime of the pipelines in nuclear power plants with fast neutron reactors[J]. Inorganic Materials, 2013, **49**(15): 1369-1374. DOI: 10.1134/S0020168513150028.
- 6 Gorynin I V, Timofeev B T. Aging of materials of the equipment of nuclear power plants after designed service life[J]. Materials Science, 2006, **42**(2): 155-169. DOI: 10.1007/s11003-006-0068-7.
- 7 Mohammadzadeh A, Ghafouri Taleghani H, Lashkenari M S. Preparation and comparative study of anticorrosion nanocomposites of polyaniline/graphene oxide/clay coating[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2021, **13**: 2325-2335. DOI: 10.1016/j.jmrt.2021.05.098.
- 8 Cheng J, Fang K W, Fei K X, *et al.* Failure analysis of CRDINiCr butterfly valves for nuclear power plant applications[J]. Nuclear Technology, 2025, **211**(3): 584-597. DOI: 10.1080/00295450.2024.2344912.
- 9 Dashan A L, Norouzi F, Ramezanzadeh M, *et al.* Hybrid 3D/2D NH_2 -UIO-66/h-BN nanostructures for smart epoxy coatings with enhanced anti-corrosion and mechanical performance[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2025, **37**: 2084-2104. DOI: 10.1016/j.jmrt.2025.06.101.
- 10 王佳健,姜志文,葛志青,等. 六方氮化硼/丙烯酸酯橡胶复合材料的制备、性能及 γ 射线辐射效应[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2022, **40**(6): 060201.
WANG Jiajian, JIANG Zhiwen, GE Zhiqing, *et al.* Hexagonal boron nitride/acrylic rubber composites: preparation, thermal and mechanical properties, and effect of γ -radiation[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2022, **40**(6): 060201.
- 11 Cui M J, Ren S M, Qin S L, *et al.* Non-covalent functionalized hexagonal boron nitride nanoplatelets to improve corrosion and wear resistance of epoxy coatings [J]. RSC Advances, 2017, **7**(70): 44043-44053. DOI: 10.1039/c7ra06835b.
- 12 Jiao L M, Wang Y, Wu Z H, *et al.* Effect of gamma and neutron irradiation on properties of boron nitride/epoxy resin composites[J]. Polymer Degradation and Stability, 2021, **190**: 109643. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2021.109643.
- 13 Wang S F, Xiang H L, Tang J P, *et al.* In-situ exfoliation and functionalization strategy for achieving BNNSs/waterborne epoxy composite coatings with excellent corrosion- and wear-resistance[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2025, **709**: 136128. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2025.136128.
- 14 Anandkumar M, Ramamurthy C H, Thirunavukkarasu C, *et al.* Influence of age on the free-radical scavenging ability of CeO_2 and Au/CeO_2 nanoparticles[J]. Journal of Materials Science, 2015, **50**(6): 2522-2531. DOI: 10.1007/s10853-014-8811-1.
- 15 Malyukin Y, Klochov V, Maksimchuk P, *et al.*

- Oscillations of cerium oxidation state driven by oxygen diffusion in colloidal nanoceria ($\text{CeO}_2\text{-x}$) [J]. *Nanoscale Research Letters*, 2017, **12**(1): 566. DOI: 10.1186/s11671-017-2339-7.
- 16 Rui Z Y, Li Q B, Huo Y X, *et al.* Ceria nanorods as highly stable free radical scavengers for highly durable proton exchange membranes[J]. *RSC Advances*, 2021, **11** (51): 32012-32021. DOI: 10.1039/d1ra05026e.
 - 17 Bedar A, Singh B G, Tewari P K, *et al.* Kinetics studies on free radical scavenging property of ceria in polysulfone-ceria radiation resistant mixed-matrix membrane[J]. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 2021, **19**(8): 779-785.
 - 18 Chandrashekar A, Hegde M, Krishna S, *et al.* Non-covalent surface functionalization of nanofillers towards the enhancement of thermal conductivity of polymer nanocomposites: a mini review[J]. *European Polymer Journal*, 2023, **198**: 112379. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2023.112379.
 - 19 Ghamarpoor R, Jamshidi M, Fallah A, *et al.* Single-step covalent functionalization of CeO_2 /MXene nanohybrids for high-performance smart photocatalytic nano-coatings [J]. *Surfaces and Interfaces*, 2026, **88**: 109025. DOI: 10.1016/j.surfin.2026.109025.
 - 20 Wang S F, Tang J P, Xiang H L, *et al.* Preparation of functionalized boron nitride nanosheets by one-step method for improving the thermal conductivity of polymers[J]. *Colloid and Interface Science Communications*, 2024, **59**: 100776. DOI: 10.1016/j.colcom.2024.100776.
 - 21 Pandya H, Mahanwar P A. Synthesizing self-crosslinking waterborne polyurethane-silanol dispersion for waterproofing application[J]. *Open Journal of Organic Polymer Materials*, 2022, **12**(1): 1-15. DOI: 10.4236/ojopm.2022.121001.
 - 22 Chibac-Scutaru A L, Podasca V, Dascalu I A, *et al.* Exploring the influence of synthesis parameters on the optical properties for various CeO_2 NPs[J]. *Nanomaterials*, 2022, **12**(9): 1402. DOI: 10.3390/nano12091402.
 - 23 Thill A S, Lobato F O, Vaz M O, *et al.* Shifting the band gap from UV to visible region in cerium oxide nanoparticles[J]. *Applied Surface Science*, 2020, **528**: 146860. DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.146860.
 - 24 Guo G L, Liu Y J, Ding Y F, *et al.* Flexible yet impermeable composites with wrinkle structured BNNSs assembling for high-performance thermal management [J]. *npj Flexible Electronics*, 2024, **8**: 34. DOI: 10.1038/s41528-024-00320-4.
 - 25 Chen H D, Yu Z X, Yang G C, *et al.* A hydrophobic smart coating based on hexagonal boron nitride/metal-organic frameworks for high-performance corrosion protection [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2022, **172**: 107154. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2022.107154.
 - 26 Harb S V, Rodrigues M S, de Souza T A C, *et al.* Smart PMMA-cerium oxide anticorrosive coatings: effect of ceria content on structure and electrochemical properties [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2021, **161**: 106548. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2021.106548.
 - 27 Li Y, Zhang X G, Cui Y X, *et al.* Anti-corrosion enhancement of superhydrophobic coating utilizing oxygen vacancy modified potassium titanate whisker[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, **374**: 1326-1336. DOI: 10.1016/j.cej.2019.06.028.
 - 28 Goswami R N, Mourya P, Saini R, *et al.* Polyaniline-wrapped h-boron nitride nanosheets as anticorrosive filler in epoxy coatings for substantially enhanced protection of mild steel[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2024, **140**: 285-297. DOI: 10.1016/j.jiec.2024.05.048.
 - 29 Wang H, Xu J H, Du X S, *et al.* A self-healing polyurethane-based composite coating with high strength and anti-corrosion properties for metal protection[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2021, **225**: 109273. DOI: 10.1016/j.compositesb.2021.109273.
 - 30 Matter E A, Kozhukharov S, Machkova M, *et al.* Comparison between the inhibition efficiencies of Ce(III) and Ce(IV) ammonium nitrates against corrosion of AA2024 aluminum alloy in solutions of low chloride concentration[J]. *Corrosion Science*, 2012, **62**: 22-33. DOI: 10.1016/j.corsci.2012.03.039.
 - 31 Han X, Guo R J, Niu B L, *et al.* Enhanced corrosion resistance of epoxy resin coating via addition of CeO_2 and benzotriazole[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2024, **67**: 89-96. DOI: 10.1016/j.cjche.2023.11.021.
 - 32 Harb S V, Trentin A, de Souza T A C, *et al.* Effective corrosion protection by eco-friendly self-healing PMMA-cerium oxide coatings[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, **383**: 123219. DOI: 10.1016/j.cej.2019.123219.