

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2023.01.005

聚苯胺-TiO₂复合膜对316L不锈钢耐蚀性能的影响

许秀婷¹, 吉连忠², 陈书文¹, 郭菁¹, 滕莹雪^{1*}

(1. 辽宁科技大学 材料与冶金学院, 辽宁 鞍山 114051; 2. 沈阳橡胶研究设计院有限公司, 辽宁 沈阳 110021)

摘要: 以苯胺单体和纳米 TiO₂ 胶体溶液为电解液, 采用电化学聚合法在 316L 不锈钢表面合成了聚苯胺(PANI)膜和 PANI-TiO₂ 复合膜, 并利用扫描电镜、X射线衍射等检测手段对 PANI-TiO₂ 复合膜的 316L 不锈钢表面进行了表征, 用循环伏安法和动电位极化曲线研究不同 pH 值下苯胺聚合的效果及不同 TiO₂ 含量对 316L 不锈钢耐蚀性能的影响。结果表明, 在 pH 为 2.5 的条件下, 聚苯胺的聚合效果最好; 相比于单一聚苯胺膜, PANI-TiO₂ 复合膜对 316L 不锈钢具有更好的保护性能。当 TiO₂ 添加量为 1.5 g 时, 制备的复合膜对提高 316L 不锈钢的耐蚀性效果最佳, 其腐蚀电位为 -0.55 V。

关键词: 聚苯胺; TiO₂; 316L 不锈钢; 耐蚀性

中图分类号: TG174

文献标识码: A

Effect of polyaniline-TiO₂ composite film on corrosion resistance of 316L stainless steel

Xu Xiuting¹, Ji Lianzhong², Chen Shuwen¹, Guo Jing¹, Teng Yingxue^{1*}

(1. School of Materials and Metallurgy, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, China; 2. Shenyang Rubber Research & Design Institute Co., Ltd., Shenyang 110021, China)

Abstract: Polyaniline (PANI) film and polyaniline-TiO₂ composite film were synthesized on 316L stainless steel by electrochemical polymerization using aniline monomer and nano TiO₂ colloidal solution as electrolyte. The surface of 316L stainless steel with polyaniline-TiO₂ composite film was characterized by means of scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The effect of aniline polymerization at different pH and the effect of TiO₂ content on the corrosion resistance of 316L stainless steel were studied by cyclic voltammetry and potentiodynamic polarization curves. The results show that the polymerization effect of polyaniline is the best at pH 2.5. Compared with single polyaniline film, PANI-TiO₂ composite film has better protection performance for 316L stainless steel. When the content of TiO₂ was 1.5 g, the composite film has the best effect on improving the corrosion resistance of 316L stainless steel, and its corrosion potential was -0.55 V.

Keywords: polyaniline; titanium dioxide; 316L stainless steel; corrosion resistance

收稿日期: 2021-01-16

修回日期: 2021-03-31

作者简介: 许秀婷(1999—), 女, 本科, email: 1512077163@qq.com

*通信作者: 滕莹雪, email: tenyingxue@21cn.com

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(52074149); 辽宁省教育厅项目(2020LNZD07, LJKZ0287)

316L不锈钢作为一种奥氏体不锈钢,是目前化工、冶金、医疗等行业应用非常广泛的材料。316L不锈钢表面有一层致密的钝化膜,对大部分介质都有很好的抗腐蚀能力,但氯离子仍可以穿透钝化膜,导致不锈钢发生孔蚀^[1-2]。因此如何采取有效的措施对不锈钢材质的生产设备加以保护,一直是科研人员主要的研究方向^[3-4]。当前,保护不锈钢防腐的方法主要有:电化学保护法、隔离法和缓蚀剂法。其中,隔离法,又称为膜层保护法,是现在应用非常广泛并且效果显著的不锈钢防腐方法,它包括电镀、化学镀、热喷涂、涂覆涂料和金属表面改性与修饰等几种方法^[5]。在这些方法中,导电高分子作为防护涂层可以有有效的保护不锈钢基体。因此,不锈钢表面制备导电高分子薄膜技术引起了广泛的注意。

导电聚苯胺是当今世界的一个热门研究材料,其具有电导率高、氧化还原性好、稳定性好、原料价格低廉、易于获得等特点,在电池、显示器件、化学传感器等领域得到了广泛的应用^[6]。聚苯胺(PANI)是P型半导体,典型导电高分子,它在环境中的稳定性很好,在金属防腐^[7]、电池材料^[8]、超级电容器^[9]、抗菌性能^[10]、电磁屏蔽^[11]等方面具有较好的应用前景。它可以作为稳定剂,也可以作为表面密封剂,表现出对纳米颗粒的捕捉性。所以,通过加入几种活性的无机纳米颗粒,可以提高涂料的耐火性能^[12-14]。TiO₂是一种无毒性的金属氧化物,它的载流子承载能力、化学和光稳定性好,已被广泛应用于多相催化剂、光催化剂、气敏组件、涂料防腐蚀、颜填料等^[15]。TiO₂纳米级具有较大的表面能、宽带隙、散射作用等特殊的物理化学性能。因此,TiO₂作为一种N型半导体材料能够与聚苯胺结合成一种新颖的P-N结材料,发挥其优势,有望在电学、光学和涂层防腐蚀方面发挥重要作用^[16-18]。近年来,PANI-TiO₂复合材料的研究较多,但PANI-TiO₂复合膜的制备常采用多次成膜法^[19-20],且其在电化学防腐方面的应用很少。因此,本文采用电化学聚合法制备PANI-TiO₂纳米复合膜,并研究膜的耐蚀性能。

1 实验

1.1 试剂和材料

浓硫酸、浓盐酸、氢氧化钠、纳米TiO₂、氯化钠、环氧树脂,均为分析纯,苯胺减压蒸馏提纯后使用。材料为316L不锈钢,材料尺寸为10 mm × 10 mm ×

10 mm。

将不锈钢棒切成边长为10 mm的正方体,中间位置钻通,把导线穿过使导线与孔壁紧紧贴合,用环氧树脂进行封样,预留出10 mm × 10 mm的工作面积。把样品放入金属预磨机中,按500#至2000#砂纸逐层打磨,再用去离子水冲洗,用配制好的5%NaOH溶液给电极的表面去油,去油之后用配制好的0.1 mol/L的HCl中和电极表面残留的NaOH溶液,最后用大量的去离子水清洗电极的表面,吹风机吹干,置于干燥器中保存待用。

1.2 聚苯胺-纳米TiO₂复合膜的制备

1.2.1 苯胺溶液的配制

分别配制pH为1.5、2.0、2.5和3.0的盐酸溶液。分别取出200 mL倒入烧杯中,用量筒取4 mL苯胺,倒入200 mL蒸馏水中,再重复量取4 mL苯胺分别倒入pH为1.5、2.0、2.5和3.0的200 mL盐酸溶液中,待用。

1.2.2 纳米TiO₂-苯胺溶液的配制

用电子天平称量出1 g纳米TiO₂粉末,缓慢倒入上述配制的5种苯胺溶液中,磁力搅拌至TiO₂充分溶解。用电子天平分别称量1.5、2.0和2.5 g的纳米TiO₂粉末,重复上述步骤配制TiO₂含量不同的纳米TiO₂-苯胺溶液。

1.2.3 复合膜的电沉积

采用三电极系统,将上述所制作的不锈钢片为工作电极,饱和甘汞电极为参比电极,对电极为铂电极,利用上海精科仪器的厂CS300电化学工作站,通过用循环伏安法,在上述配制的苯胺溶液和纳米TiO₂-苯胺溶液中进行电化学聚合。扫描电位的范围为0.35~0.7 V,扫描的圈数为20圈,扫描的速率为5 mV/s,在室温下进行。聚合完成后,取出工作电极,用去离子水清洗,然后将制得的放入干燥箱中,在60 °C下干燥2 h。

1.3 材料表征及膜性能测试

1.3.1 形貌及物相分析

用美国Edax公司JSM6480LV扫描电子显微镜(SEM)观察聚苯胺表面形貌,用美国Thermo Nicolet公司Nicolet 500 II型红外光谱仪(FT-IR)测量样品存在的官能团分析其结构组成。采用德国Bruker Axs公司D8ADVANCE型X射线衍射仪测量聚苯胺的X射线衍射谱(XRD),2 θ 测试范围为0°~100°。

1.3.2 电化学分析

在CS300电化学工作站上,采用恒电位法对PANI-TiO₂复合膜的耐蚀性能进行极化曲线分析。仍然采用三电极体系,0.5 mol/L的NaCl溶液作为电解液,扫描电位的范围为-1.3~1.0 V,扫描速率为0.1 V/s。阻抗的频率范围是10⁻²~10⁵ Hz。

2 结果与讨论

2.1 聚苯胺沉积条件的选择

图1为不同pH值的苯胺溶液进行聚合时的循环伏安曲线。如图所示,当pH=1.5时,由于质子酸的掺杂不足,使得本征态的聚苯胺不能导电,以至在曲线中没有出现氧化峰。在pH=2.0时,曲线出现了氧化峰,但是不明显,说明聚苯胺在电极表面发生了聚合反应,但效果不理想。当pH=2.5时,曲线中出现了明显的氧化峰,起峰电位为-0.2213 V,说明了在该pH值的溶液下苯胺可以在电极表面发生良好的聚合反应。而pH=3.0时,曲线中的氧化峰消失了,这可能由于316L不锈钢的腐蚀和溶解速率比苯胺的聚合速率要快,因此难以获得与基体相结合的聚苯胺薄膜。因此,在316L不锈钢基体上苯胺聚合的适宜pH值是2.5。

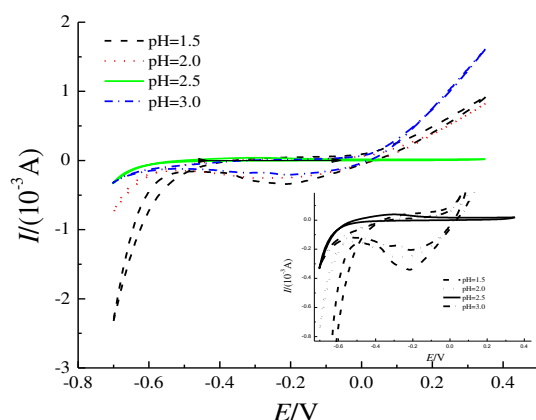


图1 不同pH值溶液中的循环伏安曲线

Fig.1 Cyclic voltammetry curves in solutions with different pH values

2.2 形貌分析与结构表征

图2为pH=2.5时加入不同含量TiO₂获得的PANI-TiO₂电沉积复合膜的微观形貌。由图2(a)可见,当电解液中无纳米TiO₂时,膜表面光滑。当溶液中含有1.0 g纳米TiO₂和1.5 g纳米TiO₂时,样品表面纳米TiO₂颗粒均匀分布,膜平整致密。而当溶

胶中的纳米TiO₂含量为2.0 g和2.5 g时,明显发现样品表面纳米TiO₂颗粒大量团聚,并且膜致密度下降,这是由于TiO₂的含量过高,大量的纳米TiO₂粒子在电流冲刷的作用下到达极板占据了极板上的大量空间,阻碍了聚苯胺的连续成膜,使得复合膜出现大量的缺陷,腐蚀介质会从缺陷的缝隙处进入膜内,腐蚀基体,这种缺陷会降低膜对基体的保护作用。

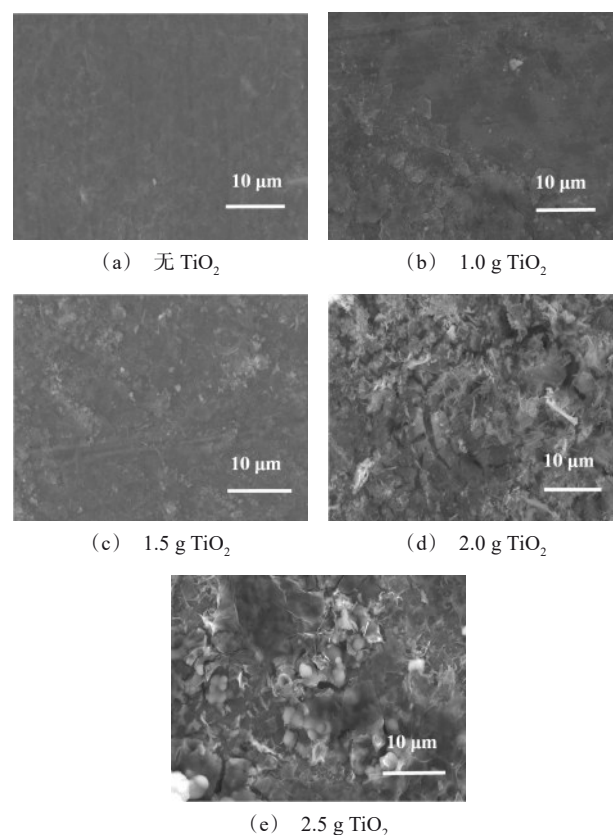


图2 PANI-TiO₂复合膜的扫描电镜照片

Fig.2 SEM images of PANI-TiO₂ composite coatings

2.3 红外光谱分析

图3为PANI-TiO₂复合膜的红外光谱图。由图3可知,在1568 cm⁻¹和1493 cm⁻¹处存在两个吸收峰,分别对应于聚苯胺分子结构中N=Q=N(Q代表醌环)和N=B=N(B代表苯环)上的C=C伸缩振动,1297 cm⁻¹处的吸收峰为苯环C-N的特征吸收峰,1146 cm⁻¹表示为醌环的固有振动模式,826 cm⁻¹为苯环上的C-H面外弯曲振动。这些特征峰基本证实了316L不锈钢表面生成了掺杂态聚苯胺。添加TiO₂前后聚苯胺的特征吸收峰没有发生变化,说明苯胺在聚合过程中没有和纳米TiO₂粒子发生化学

反应, TiO_2 粒子与聚苯胺之间是一种物理填充, 这与图1中的表面扫描照片结果相吻合。在 TiO_2 粒子极少的条件下, 苯胺在 316L 不锈钢表面聚合, 当 TiO_2 粒子增多时, 大量 TiO_2 粒子随电流冲刷和苯胺的聚合反应而沉积在不锈钢表面, 聚苯胺和纳米 TiO_2 粒子在 316L 不锈钢表面上实现了物理上的共沉积。

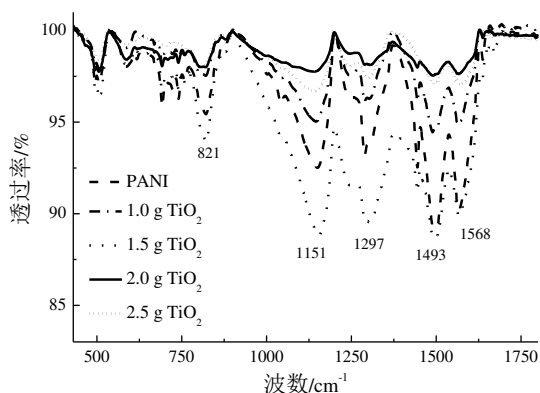


图3 PANI- TiO_2 复合膜的红外光谱

Fig.3 FT-IR spectra of PANI- TiO_2 composites coating

2.4 XRD物相分析

图4为不同组成 PANI- TiO_2 膜 XRD 谱图。聚苯胺的特征峰为 22° 和 39° 。而金红石型 TiO_2 的特征峰出现在 25° 、 39° 和 48° 附近。从图中可以看出, 未添加纳米 TiO_2 的镀液加电聚合后, 膜只显示了聚苯胺的特征峰, 加入 TiO_2 后膜的 XRD 曲线中就出现了明显的 TiO_2 衍射峰, 说明纳米 TiO_2 粒子在电流的作用下, 可以被带到电极表面, 与苯胺实现共沉积。

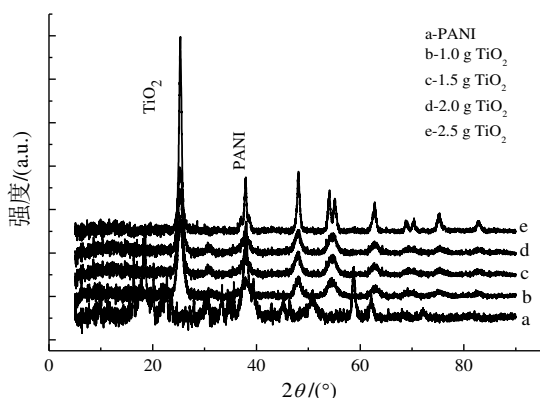


图4 PANI- TiO_2 复合膜的XRD曲线

Fig.4 XRD curve of PANI- TiO_2 composites coating

2.5 耐蚀性能的研究

图5是镀覆不同组成 PANI- TiO_2 复合膜的 316L 不锈钢极化曲线图。从图中可以看出, 镀覆有

PANI- TiO_2 膜涂层的不锈钢试样与只镀覆聚苯胺的不锈钢样品比较, 其腐蚀电位显著正移。由此可以说明, TiO_2 对薄膜的耐蚀性有一定的影响。当采用添加 1.5 g TiO_2 时, PANI- TiO_2 膜耐蚀性最佳, 其腐蚀电位为 -0.55 V。这一结果与 SEM 照片相吻合, 当 TiO_2 加入量为 1.5 g 时, 得到的复合膜更加平整、致密, 有效地保护了基体不被腐蚀; 当 TiO_2 的添加量过多时, 表面出现大量的 TiO_2 团聚, 导致了复合膜松散, 甚至有部分脱落, 使其对基体的保护效果变差, 腐蚀电位下降。

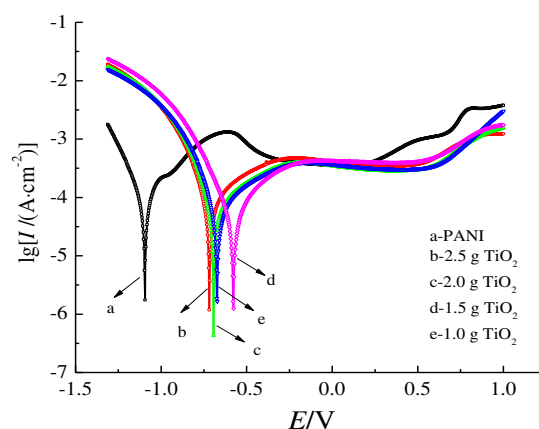


图5 镀覆 PANI- TiO_2 复合膜 316L 不锈钢动电位极化曲线

Fig.5 Potentiodynamic polarization curves of 316L stainless steel coated with PANI- TiO_2 composite film

图6为镀覆有不同 TiO_2 含量 PANI- TiO_2 膜的 316L 不锈钢试样的 Nyquist 图。由图6可明显看出未涂覆 PANI- TiO_2 膜涂层的空白试样的阻抗膜值最小, 而涂层中添加不同含量的 TiO_2 试样的阻抗弧明

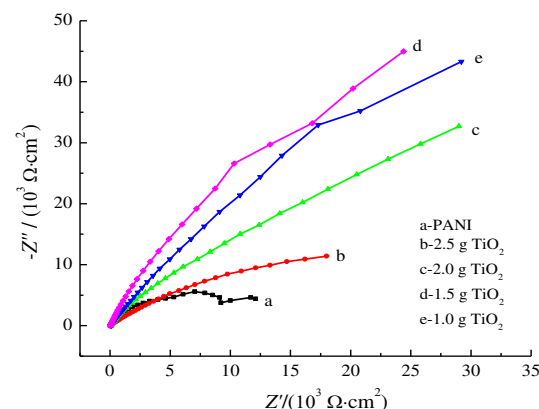


图6 镀覆 PANI- TiO_2 复合膜 316L 不锈钢的 Nyquist 图

Fig.6 Nyquist plots of 316L stainless steel coated with PANI- TiO_2 composite film

显增大,其中当 TiO_2 加入量为1.5 g时试样的阻抗膜值最大,表明其耐蚀性能最优,这与极化曲线结果吻合。通过以上的分析发现,加入 TiO_2 后的PANI- TiO_2 复合膜对316L不锈钢的保护能力明显优于只镀覆聚苯胺的单一膜,其中添加1.5 g TiO_2 制备的PANI- TiO_2 复合膜对316L不锈钢的保护能力最好。

3 结论

采用电化学聚合法合成了聚苯胺及PANI- TiO_2 复合材料,实验在不同pH值的溶液中聚合苯胺,分析得出以下结论:

(1)在pH=2.5时,苯胺在316L不锈钢表面聚合的效果最好,氧化起峰电位为-0.2213 V。

(2)316L不锈钢表面生成了掺杂态聚苯胺,当溶液中纳米 TiO_2 添加量为1.5 g时,PANI- TiO_2 复合膜在316L不锈钢表面共沉积的效果最好。

(3)PANI- TiO_2 复合膜比未掺杂 TiO_2 的聚苯胺膜的耐蚀性明显增加,当溶液中纳米 TiO_2 的添加量为1.5 g时,制备出的膜层的耐蚀性最佳,其腐蚀电位为-0.55 V。

参考文献

- [1] Jang H, Kwon H. In situ study on the effects of Ni and Mo on the passive film formed on Fe-20Cr alloys by photoelectrochemical and Mott-Schottky techniques [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2006, 590(2): 120-125.
- [2] 高宗仁. 简明不锈钢使用手册[M]. 山西: 山西科学技术出版社, 2003.
- [3] 许适群. 不锈钢的耐蚀性能[J]. *石油化工腐蚀与防护*, 2005, 22(1): 41-44.
- [4] 胡方坚, 伍玉琴, 钟祥玉, 等. 铁素体不锈钢的晶间腐蚀性能研究[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2009, 21(2): 110-112.
- [5] 于菲. 不锈钢表面多巴胺复合膜的制备及抗蚀性能的研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2011.
- [6] Bin Y, Wang G C, Ye J K, et al. Corrosion inhibition carbon steel by polyaniline nanofibers[J]. *Materials Letters*, 2008, 62: 1775.
- [7] Qazi T H, Rrai R, Boccaccini A R. Tissue engineering of electrically responsive tissues using polyaniline based polymers: a review[J]. *Biomaterials*, 2014, 35: 9068-9086.
- [8] Amir M, Farzad N. Epoxy/polyaniline-ZnO nanorods hybrid nanocomposite coatings: Synthesis, characterization and corrosion protection performance of conducting paints[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2014, 77(1): 146-159.
- [9] Chang C W, Weng C J, Chien C M, et al. Polyaniline/carbon nanotube nanocomposite electrodes with biomimetic hierarchical structure for supercapacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(1): 14719-14728.
- [10] Pan T J, Zuo X W, Wang T. Electrodeposited conductive polypyrrole/polyaniline composite film for the corrosion protection of copper bipolar plates in proton exchange membrane fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 302: 180-188.
- [11] Deberry D W. Modification of the electrochemical and corrosion behavior of stainless steels with an electroactive coating[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1985, 107(5): 1022-1026.
- [12] 邵军凯, 倪红卫, 陈荣生, 等. 氮离子注入的刀具不锈钢表面性能及微观结构[J]. *材料导报*, 2012(16): 113-116.
- [13] Lee J, Yoon S. Effect of nitrogen alloying on the semi-conducting properties of passive films and metastable pitting susceptibility of 316L and 316LN stainless steels[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2010, 122(1): 194-199.
- [14] 李雪艳. 二氧化钛/聚苯胺复合微粒材料的制备、结构和性能研究[D]. 天津: 天津大学, 2007.
- [15] 苏碧桃, 敏世雄, 余世雄, 等. 导电聚苯胺/ TiO_2 复合纳米纤维的制备和表征[J]. *西北师范大学学报: 自然科学版*, 2006, 42(4): 67-70.
- [16] 太惠玲, 蒋亚东, 谢光忠, 等. 聚苯胺/二氧化钛复合薄膜的制备及其气敏性能[J]. *物理化学学报*, 2007, 23(6): 883-888.
- [17] Yang S, Ishikawa Y, Itoh H S, et al. Fabrication and characterization of core/shell structured TiO_2 /polyaniline nanocomposite[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, 356: 734-739.
- [18] 孙晓君, 蔡伟民, 井立强, 等. 二氧化钛半导体光催化技术研究进展[J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2001, 33(4): 8-13.
- [19] 骆坤. 阴极电沉积法制备二氧化钛膜及其电化学行为[D]. 北京: 北京化工大学, 2008.
- [20] 王华, 王欢. 聚苯胺-二氧化钛复合涂层的制备及性能[J]. *电镀与涂饰*, 2015, 34(2): 94-99.