

本征态聚苯胺对碳钢在 3.5% NaCl 溶液中的腐蚀行为影响

黄辉, 邵亚薇, 张涛, 孟国哲

哈尔滨工程大学 材料科学与化学工程学院腐蚀与防护实验室, 哈尔滨, 150001

摘要:通过化学方法合成本征态聚苯胺,采用动电位极化曲线、电化学噪声(EN)和扫描电化学显微镜(SECM)等方法研究了它对碳钢在3.5% NaCl 溶液中腐蚀行为的影响。结果表明:涂覆本征态聚苯胺后使碳钢的阳极塔菲尔斜率明显增大,抑制了碳钢的阳极过程;随着浸泡时间的延长,本征态聚苯胺涂层的开路电位明显高于碳钢的值,并呈不断升高的趋势,涂层的保护性逐渐增强。电化学噪声随机分析的结果显示聚苯胺涂层的腐蚀孕育速度以及腐蚀发生的概率都要低于碳钢试样。

关键词:本征态聚苯胺, 腐蚀行为, 电化学噪声, 扫描电化学显微镜, 随机分析

中图分类号: TG172.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2009)02-0221-03

EFFECT OF EMERALDINE BASE(EB) FROM OF POLYANILINE ON CORROSION BEHAVIOR OF CARBON STEEL IN 3.5% NaCl SOLUTION

HUANG Hui, SHAO Ya-wei, ZHANG Tao, MENG Guo-zhe

*Corrosion and Protection Laboratory, College of Material Science and Chemical
Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001*

Abstract: Emeraldine base(EB) form of polyaniline was synthesized by chemical method. Potentiodynamic polarization curves, electrochemical noise(EN) and scanning electrochemical microscope(SECM) were used to investigate the effect of EB-PANI on the corrosion behavior of carbon steel in 3.5% NaCl solution. The results showed that EB-PANI increased the anodic Tafel slope and restrained the anodic process of carbon steel obviously. During immersion, the open circuit potential(OCP) of carbon steel decreased quickly, however the OCP of the carbon steel with EB-PANI coating exhibited a tendency of increasing, which was also obviously higher than that of the bare carbon steel. The results of SECM revealed that a protective film was formed on the surface of EB-PANI coating with immersion gradually. The results of stochastic analysis of EN showed the corrosion generation rate and probability of corrosion on the surface of the carbon steel with EB-PANI coating were lower than that of bare carbon steel in 3.5% NaCl solution.

Keywords: emeraldine base(EB) form of polyaniline; corrosion behavior; electrochemical noise(EN); scanning electrochemical microscope(SECM); stochastic analysis

目前,国内外对聚苯胺的防腐蚀研究主要集中在铁、不锈钢、铝及铝合金、铜、镁合金等^[1,2]的腐蚀防护方面。而利用随机分析理论研究本征态聚苯胺对碳钢的作用机制的工作还相对较少。本工作通过化学方法合成本征态聚苯胺,利用动电位极化曲线、电化学噪声(EN)和扫描电化学显微镜(SECM)等电化学方法,并结合随机分析理论研究了本征态聚苯胺对碳钢在3.5% NaCl 溶液中腐蚀行为的影响。

1 实验方法

试样采用 A3 钢,依次用水砂纸 150[#]、400[#]和 600[#]打磨,丙酮除油,无水乙醇除水,吹干,放入干燥器中备用。

本征态聚苯胺(EB)运用文献^[3]中的方法合成。采用美国 IR200 红外光谱仪对合成产物的官能团进行表征。

按照文献^[4]中的方法制备本征态聚苯胺涂层(以下简称 PANI 涂层)。将 EB 粉末溶解于 N-甲基吡咯烷酮(NMP)中,配制成 0.55 mass% 的溶液。滴加在 A3 钢试样表面,50℃ 烘干 3 天得到 EB 涂层。其厚度由滴加数次决定。

电位-时间曲线和动电位极化曲线测试采用三电极体系,涂覆本征态聚苯胺膜的试样或 A3 钢试样为工作电极,铂片为对电极,Ag/AgCl(饱和 KCl)为参比电极。动电位极化

收稿日期:2008-05-30 初稿;2008-09-16 修改稿

作者简介:黄辉(1983-),男,硕士研究生,研究方向为金属材料的腐蚀与防护。

Tel:0451-82519190 E-mail:hui721008@yahoo.com.cn

曲线分别从开路电位向阴极和阳极扫描获得极化曲线,扫描速度为 0.166 mV/s. 两种测试所采用的仪器均为 EG&G 公司的 PAR273 恒电位仪.

电化学噪声测试采用三电极体系,两个相同的试样为工作电极,并放入法拉第笼中减少外界的电磁干扰,Ag/AgCl (饱和 KCl) 为参比电极,采样时间间隔为 0.25 s. 使用 Auto-lab-PGSTAT302 电化学工作站的电化学噪声模块进行电化学噪声测量.

动电位极化曲线和电化学噪声测试所采用的溶液均为 3.5% NaCl 溶液.

扫描电化学显微镜实验测试溶液为 3.5% NaCl + 0.5 mmol/L $K_4[Fe(CN)_6]$,涂覆 PANI 涂层的试样或 A3 钢试样为工作电极,铂片为对电极,Ag/AgCl 为参比电极,直径 10 μm 的 Pt 为探针,同时在探针上施加 0.4 V 的电位使其上发生 $Fe(CN)_6^{4-} \rightarrow Fe(CN)_6^{3-} + e$ 的反应. 用探针检测氧化电流的变化评价金属腐蚀的程度,扫描区间 400 $\mu\text{m} \times 400 \mu\text{m}$.

2 结果与讨论

2.1 红外光谱的测试

图 1 是合成产物的红外光谱图. 图中 1587.88 cm^{-1} 处的吸收峰是醌式结构 ($N=Q=N$) 的吸收峰;1496.66 cm^{-1} 处的吸收峰是苯式结构 ($N-B-N$) 的特征吸收峰;1377.74 cm^{-1} 和 1305.39 cm^{-1} 处出现的吸收峰分别是芳香胺 Ar-N 的吸收所致;831.58 cm^{-1} 和 1145.30 cm^{-1} 峰分别是苯环的面外和面内弯曲振动特征吸收峰. 实验所测得的红外光谱与文献^[5]中本征态聚苯胺的结果吻合的很好,说明合成产物为本征态聚苯胺.

2.2 电位-时间曲线

图 2 是碳钢及 PANI 涂层在 3.5% NaCl 溶液中电位随浸泡时间变化的曲线. 从图中可以看出,碳钢的电位从 -0.577 V 急剧下降,最后维持在 -0.73 V 左右,电位下降约 150 mV;而 PANI 涂层的电位初始值与碳钢的一致,为 -0.577 V,虽然开始阶段略有下降,但随着浸泡时间的延长,其电位值从最低点的 -0.6 V 逐渐上升到起始位置,说明本征态聚苯胺的加入使碳钢出现了钝化.

2.3 动电位极化曲线

动电位极化曲线的测试结果见图 3. 从图中可以看出, PANI 涂层的腐蚀电流比碳钢的略有减小,腐蚀电位降低了 0.077 V. 两者的阴极极化曲线并无明显差异,但 PANI 涂层的阳极塔菲尔斜率明显增大,说明本征态聚苯胺抑制了碳钢的阳极过程. 从极化曲线上看,碳钢的阳极过程是一个活性溶解过程,不存在钝化区,因此本征态聚苯胺的加入虽然抑制了碳钢的阳极过程,但这种保护作用不属于阳极保护,而是在碳钢表面形成了一种钝化膜对碳钢起到了保护作用.

2.4 扫描电化学显微镜

图 4 是扫描电化学显微镜的测试结果. 当 Pt 探针扫描到导电性差的表面时, $Fe(CN)_6^{3-}$ 在表面的还原反应就不易进行,导致探针检测到的电流减小;反之,则有增大的趋势. 由图 4 可见,随浸泡时间的延长,碳钢表面电流变化并不明

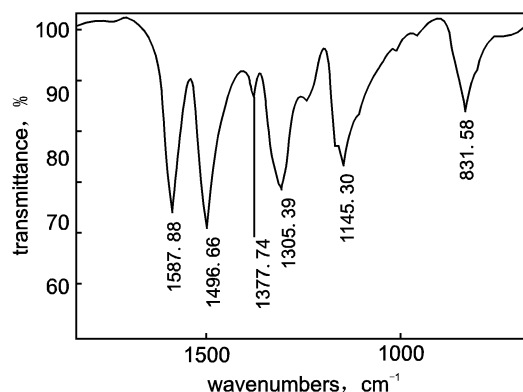


Fig. 1 FTIR spectra of synthesized production

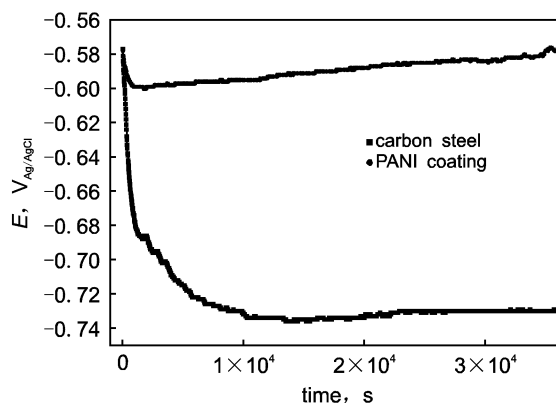


Fig. 2 OCP for carbon steel without and with PANI coating versus immersion time

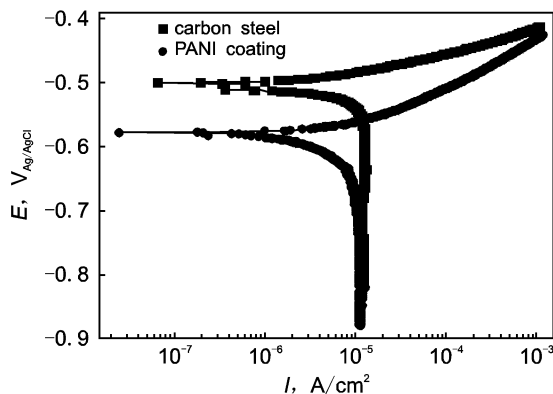


Fig. 3 Potentiodynamic polarization curves for carbon steel without and with PANI coating

显,但 PANI 涂层表面的电流逐渐减小,说明涂有本征态聚苯胺的碳钢表面逐渐形成了钝化层,对碳钢起到了保护作用.

2.5 电化学噪声

图 5(a)是两种试样的电化学噪声电阻 R_n 的倒数随时间变化的曲线. 通常认为噪声电阻 R_n 等同于极化电阻 R_p , $1/R_n$ 正比于瞬时腐蚀速度. 从图中可知 PANI 涂层试样的 $1/R_n$ 在 $0.0005 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ 附近波动,而碳钢的 $1/R_n$ 在 $0.0015 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ 附近波动,说明前者的腐蚀速度比后者慢. 同时,随着浸泡时间的延长,碳钢的 $1/R_n$ 值呈上升趋势,而 PANI 涂层的 $1/R_n$ 值基本不变. 因此,可以认为本征态聚苯胺的加

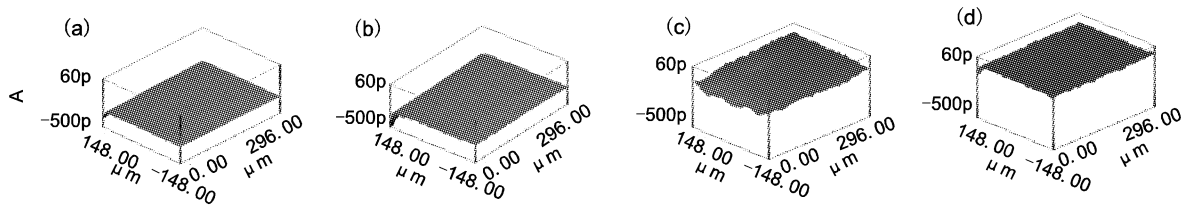


Fig. 4 SECM results for carbon steel and PANI coating versus immersion time

(a) and (b) carbon steel for 0 h and 24 h; (c) and (d) PANI coating for 0 h and 30 h

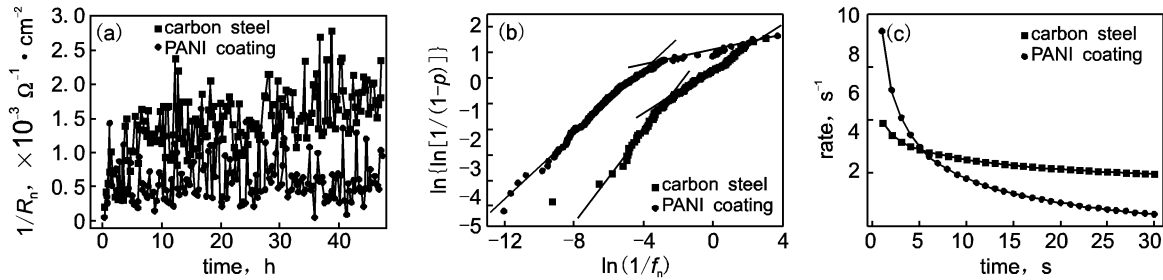


Fig. 5 Reciprocal of noise resistance (a), Weibull probability ($\ln\{\ln[1/(1-P)]\}$) versus $\ln(1/f_n)$ (b), and plots of uniform corrosion generation rate ($r(t)$) versus time (c) for carbon steel and PANI coating

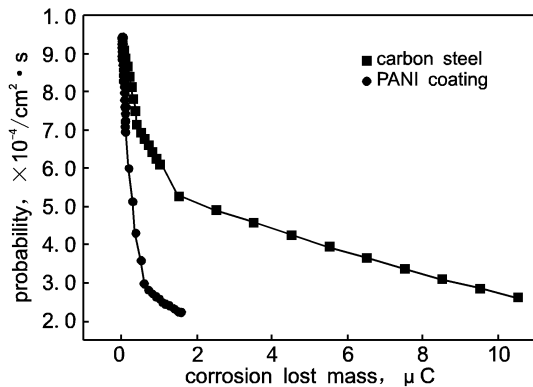


Fig. 6 Probabilities of various corrosion mass loss occurring for carbon steel and PANI coating

入抑制了碳钢的腐蚀。这一结果与电位-时间曲线测试、动电位极化曲线以及 SECM 的结论吻合。

利用散粒噪声理论对电化学噪声结果进行 Weibull 分布函数^[6]分析,研究了碳钢试样的腐蚀破坏机制,结果发现两种试样的腐蚀过程都受两种机制的影响(见图 5(b))。

通过拟合 Weibull 分布图中高频段的曲线,计算出两种试样在指定时间内发生均匀腐蚀的速度(图 5(c)),发现在指定的 30 秒内,PANI 涂层虽然在初始的 5 秒内发生均匀腐蚀的速度较高,但是随后发生均匀腐蚀的速度要低于碳钢的,说明本征态聚苯胺的加入能够抑制碳钢的腐蚀。

通过对 Gumbel 曲线拟合,计算出两种试样发生腐蚀的概率分布(图 6)。从图中可以看出,碳钢的最大腐蚀电量可以达到 $10.5 \mu\text{C}$,而 PANI 涂层的则只有 $1.6 \mu\text{C}$,另外,相同

腐蚀电量下碳钢上发生的概率要比 PANI 涂层的大,这些同样说明了本征态聚苯胺的加入抑制了碳钢的腐蚀。

3 结论

与碳钢相比,涂覆有本征态聚苯胺的碳钢试样极化曲线的阳极塔菲尔斜率明显增大;随着浸泡时间的延长,其开路电位较碳钢的明显上升,使碳钢发生了钝化。扫描电化学显微镜和电化学噪声的结果也证实 PANI 涂层表面的保护性逐渐增强;电化学噪声随机分析结果显示,在 3.5% NaCl 溶液中,PANI 涂层均匀腐蚀的孕育速度及腐蚀发生的概率均低于碳钢试样。

参考文献:

- [1] Özyilmaz A T, Tunc T, Birgül Y, et al. The electrochemical synthesis and corrosion performance of polyaniline on copper[J]. Progress in Organic Coatings, 2005, 52: 92.
- [2] Yanftis A, Paloumpa I, Schmeiber D, et al. Novel corrosion resistant films for Mg alloys[J]. Surf Coat Technol, 2002, 151-152: 400.
- [3] 井新利, 赵卫兵, 郑茂盛. 掺杂态聚苯胺的性能研究[J]. 石化技术与应用, 2001, 19(5): 225-228.
- [4] 井新利, 王杨勇, 强军锋. 本征态聚苯胺的防腐性能[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2004, 24(5): 301-305.
- [5] 张清华, 王献红, 景遐斌. 聚苯胺的合成及光谱特征[J]. 化学世界, 2001, 5: 242.
- [6] Park J, Pyun S. Stochastic approach to the pit growth kinetics of incoel alloy 600 in Cl^- ion-containing thiosulphate solution at temperatures 25 ~ 150°C by analysis of the potentiostatic current transients[J]. Corrosion Science, 2004, 46: 285.