PANI/EP 复合涂层对不锈钢在硫酸溶液中的保护作用

唐园[1]，曾皓[1]，黎红英[2]，唐鋆磊[1]，王莹莹[1]，林冰[1]，李湉[2]

（1.西南石油大学 化学化工学院，成都 610500；
2.中国航发成都航空发动机有限公司，成都 610500）

摘 要：目的 开发一种能够在热硫酸介质中长期保护 316L 不锈钢的新型复合涂层。**方法** 使用化学氧化法制备一次掺杂聚苯胺（PANI），通过脱掺杂-二次掺杂制备十二烷基苯磺酸（DBSA）掺杂的二次掺杂聚苯胺，并添加环氧树脂（EP）作为成膜剂制备 PANI/EP 复合涂层。通过傅里叶变换红外光谱（FT-IR）、扫描电子显微镜（SEM）和 X 射线能谱（EDS）等方法，对材料的官能团、结构和形貌进行表征，用电化学测试法和划痕浸泡实验测试 PANI/EP 复合涂层的耐蚀性能，并对复合涂层的保护机理进行探讨。**结果** 在 50、60 ℃的 1 mol/L 硫酸溶液中，PANI/EP 复合涂层试样的自腐蚀电位相对不锈钢显著提高，其中 50 ℃时提高了 560 mV，60 ℃时提高了 450 mV，均达到不锈钢的钝化电位，阳极极化曲线电流密度下降了两个数量级。电化学交流阻抗测试表明，涂覆涂层后，试样的阻抗模值明显增大。划痕浸泡试验表明，在 50 ℃的 1 mol/L 硫酸溶液中浸泡一周后，PANI/EP 复合涂层试样没有发生脱落，且划痕处几乎没有腐蚀，主要原因是涂层促使不锈钢表面生成了稳定的钝化膜。**结论** 在中温硫酸溶液中，PANI/EP 复合涂层对不锈钢同时提供物理屏蔽作用和阳极保护作用，有良好的防腐蚀保护效果。

关键词：不锈钢；聚苯胺；十二烷基苯磺酸；环氧树脂；防腐涂层；阳极保护

中图分类号：TG174.46；TG172 **文献标识码：**A **文章编号：**1001-3660(2020)08-0275-08

DOI：10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.08.032

Protection Effect of PANI/EP Composite Coating on Stainless Steel in H_2SO_4 Solution

TANG Yuan[1], ZENG Hao[1], LI Hong-ying[2], TANG Jun-lei[1], WANG Ying-ying[1], LIN Bing[1], LI Tian[2]

(1.School of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China;
2.AECC Chengdu Engine Co., Ltd, Chengdu 610500, China)

收稿日期：2020-01-03；**修订日期：**2020-03-20

Received: 2020-01-03; **Revised:** 2020-03-20

基金项目：四川省重点研发计划（2018GZ0429，2018GZ0520）；四川省重大科技专项课题（2019YFG0384）；四川省教育厅科研创新团队（18TD0012）

Fund: Supported by Sichuan Province Key R & D Plan (2018GZ0429, 2018GZ0520), Sichuan Province Science and Technology Major Project (2019YFG0384), Scientific Research Innovation Team of Universities Affiliated to Sichuan Province (18TD0012)

作者简介：唐园（1992—），女，硕士研究生，主要研究方向为腐蚀防护。

Biography: TANG Yuan (1992—), Female, Master, Research focus: corrosion and protection.

通讯作者：唐鋆磊（1983—），男，博士，教授，主要从事腐蚀防护、电化学、材料环境服役行为等相关领域的研究。邮箱：tangjunlei@126.com

Corresponding author: TANG Jun-lei (1983—), Male, Ph. D., Professor, Research focus: corrosion protection, electrochemistry, material environment service behavior, etc. E-mail: tangjunlei@126.com

引文格式：唐园，曾皓，黎红英，等. PANI/EP 复合涂层对不锈钢在硫酸溶液中的保护作用[J]. 表面技术, 2020, 49(8): 275-282.

TANG Yuan, ZENG Hao, LI Hong-ying, et al. Protection effect of PANI/EP composite coating on stainless steel in H_2SO_4 solution[J]. Surface technology, 2020, 49(8): 275-282.

ABSTRACT: The work aims to develop a novel composite coating to protect 316L stainless steel in hot sulfuric acid solution for long term. The primary doped polyaniline (PANI) was prepared by chemical oxidation method, dodecylbenzenesulfonic acid (DBSA) doped polyaniline was obtained by dedoping-redoping process, and epoxy resin (EP) was used as the film former to prepare PANI/EP composite coating. The functional groups, structures and morphologies of the materials were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), scanning electron microscope (SEM) and energy dispersive spectrometer (EDS). The electrochemical tests and scratch immersion tests were used to evaluate the anti-corrosion performance of PANI/EP composite coating, and the protection mechanism of the composite coating was discussed. In 1 mol/L sulfuric acid solution of 50 ℃ and 60 ℃, the corrosion potential of the PANI/EP coated sample increased significantly by 560 mV and 450 mV at 50 ℃ and 60 ℃ respectively compared to stainless steel, reaching the passivation potential range of stainless steel. The current density of anodic polarization curve decreased by two orders of magnitude, and the EIS test showed that the impedance modulus of the PANI/EP coated sample increased significantly. The scratch immersion test showed that after immersed in 1 mol/L sulfuric acid solution of 50 ℃ for one week, the PANI/EP composite coating did not fall off, and there was almost no corrosion at the scratches. The main reason was that the stable passive film formation was promoted by coating. Therefore, the PANI/EP composite coating can provideboth physical shielding and anodic protection to the stainless steel in medium temperature sulfuric acid solution and have good corrosion protection effect.

KEY WORDS: stainless steel; polyaniline; DBSA; epoxy resin; corrosion-resistant coating; anode protection

不锈钢作为一种具有优良耐蚀性和加工性能的金属，被广泛应用于航空航天、石油、化工、食品生产等领域。然而，在中高温硫酸等严苛的腐蚀条件下，不锈钢的耐蚀性急剧下降，从而产生剧烈腐蚀。通过在其表面制备 Pd 基薄膜，可以利用高电位薄膜与不锈钢基体之间的伽伐尼作用获得阳极保护，然而成本较高，寿命有限[1-2]。

有机涂层保护是应对以上环境中不锈钢腐蚀问题的选择之一[3]。环氧树脂（EP）是一种优良的防腐涂层材料，EP 涂层的化学稳定性好，与基体结合力强，在中温硫酸中具有良好的物理屏蔽防腐性能。然而，普通环氧防腐涂层在涂装时，如果有微小缺陷或者使用过程中划伤、破裂后，将局部失去物理屏蔽作用，涂层缺陷处的基体会发生严重的腐蚀[4-6]。因此，开发出针对中高温硫酸使用的长寿命和高耐蚀性有机涂层具有较大的挑战。Deberry[7]发现了 PANI 对不锈钢的防腐作用，提出 PANI 能给金属提供阳极保护作用的观点。PANI 的阳极保护作用来自其氧化还原特性，当聚苯胺接触不锈钢表面时，其较高的电势会氧化不锈钢表面，而自身向还原态转变，从而促进不锈钢表面保护性钝化膜的形成，防止基体被腐蚀，对不锈钢的耐蚀性有巨大提升，而且当涂层破裂后仍能通过阳极保护作用保护不锈钢基体，达到延长保护效果的目的[8-10]。较高的电导率有利于以上氧化还原反应中的电子传输过程，因此导电性更优的二次掺杂 PANI 有利于强化阳极保护作用[11]。但是，由于 PANI 的成膜性能以及与金属基体的结合力不是太好，如何向不锈钢基体提供长效保护仍需进一步的工作，同时也需要验证涂层破损情况下的阳极保护效果。

本文使用二次掺杂 PANI 作为提供阳极保护的材料，环氧树脂（EP）作为涂层的成膜剂。将 PANI 与环氧树脂进行掺杂后制备得到复合涂层，在涂层完整时能同时为基体不锈钢提供物理屏蔽保护与阳极保护；当涂层破损后，涂层的物理屏蔽作用减弱，但是聚苯胺所具有的阳极保护作用仍然存在，能继续保护局部暴露的不锈钢基体不被腐蚀。

1 实验

1.1 试剂与材料

实验试剂为苯胺（An）、盐酸、过硫酸铵（APS）、无水乙醇、正丁醇、氨水、十二烷基苯磺酸（DBSA）、环氧树脂（EP，E-44）以及固化剂（593），均为分析纯试剂。

316L 奥氏体不锈钢（022Cr17Ni2Mo2）为基体材料，其主要成分（质量分数）为：Fe 67.15%，C 0.017%，Si 0.58%，P0.015%，S0.0074%，Cr 16.9%，Mn 1.23%，Ni 11.83%，Mo 2.27%。基体尺寸为 40 mm×13 mm×2 mm，顶端开有直径为 4 mm 的小孔。将基体用 280 目到 1000 目砂纸逐级打磨，然后依次用无水乙醇除油、去离子水洗涤去除杂质，并干燥待用。

1.2 一次掺杂聚苯胺的制备

采用化学氧化法制备盐酸一次掺杂聚苯胺。取 1 mL 苯胺加入到 90 mL、1 mol/L 的盐酸中，在冰水浴条件下磁力搅拌 1 h，得到苯胺/盐酸混合溶液。称取 2.5 g 氧化剂过硫酸铵加入到 100 mL、1 mol/L 的盐酸溶液中，慢慢搅拌至其完全溶解，然后以每秒一滴的速度将其缓慢滴加到上述磁力搅拌下的混合溶液中，继续冰水浴条件下磁力搅拌 6 h 后，停止反应。将反应后的溶液进行抽滤，用去离子水和乙醇冲洗，直至滤液变为无色透明。将所得的产物在干燥箱中于

60 ℃干燥 6 h，干燥后充分研磨成粉末，即为一次掺杂聚苯胺。

1.3　二次掺杂聚苯胺的制备

称取一定量的一次掺杂聚苯胺于烧杯中，加入适量 1 mol/L 的氨水，磁力搅拌 12 h 以脱掺杂，将反应后的溶液抽滤，直至滤液无法检出 Cl^-为止；然后使用去离子水、乙醇依次冲洗至滤液呈无色透明。过滤后的聚苯胺在 60 ℃下干燥 6 h，干燥后充分研磨成粉末，即得到本征态聚苯胺。

将本征态聚苯胺与十二烷基苯磺酸按物质的量之比为 1:0.5，置于玛瑙研钵中充分研磨，得到十二烷基苯磺酸掺杂的二次掺杂聚苯胺。

1.4　涂层的制备

按 3∶1 的质量比将环氧树脂与正丁醇混合，混合均匀后加入 10%（质量分数）的 PANI 粉末，然后磁力搅拌 1 h 以充分混匀。按环氧树脂∶固化剂= 3∶1 的质量比加入固化剂，然后磁力搅拌 20 min，并超声处理 5 min，静置至气泡消散，黏度适宜时进行刷涂。

在 316L 不锈钢试样（40 mm×13 mm×2 mm）表面刷涂一层 PANI/EP 复合涂层，在室温下放置 30 min 后，放入真空干燥箱，在 60 ℃下干燥 6 h，得到 PANI/EP 复合涂层。涂层厚度通过涡流测厚仪测试，为(35±5) μm。

1.5　材料表征与性能测试

使用美国 Nicolet6700 型傅里叶变换红外光谱仪（FT-IR）分析 PANI/EP 复合涂层的官能团组成。使用 ZEISS EVO MA18 型扫描电子显微镜（SEM）观察 PANI/EP 复合涂层腐蚀前后的表面形貌。使用 OXFORD X-Max 型能谱仪获知涂层的元素分布。使用昆德 KDY-4 型四探针仪测试 PANI 粉末的电导率。

使用密封胶将 316L 不锈钢空白试样和涂层试样的边缘和背面密封，留下 10 mm×10 mm 的方形面积。使用 CHI660E 电化学工作站对 316L 不锈钢空白试样和涂层试样进行电化学测试。采用三电极法进行测试，其中工作电极为实验试样，饱和硫酸亚汞电极作为参比电极，铂电极作为对电极，腐蚀介质为 1mol/L 硫酸溶液。待体系开路电位稳定后测试交流阻抗。交流阻抗测试：频率范围设定为 0.01 Hz~100 kHz，正弦交流电压的振幅为 10 mV。极化曲线测试：各试样极化曲线测试扫描电位区间为相对于开路电位−0.15~ +1.8 V，扫描速率为 1 mV/s。

使用划痕浸泡法测试有缺陷的 PANI/EP 涂层的保护性能，划痕浸泡实验按照 ASTM-D1654 划痕试验标准，在 PANI/EP 涂层试样上用手工刀均匀划“×”形痕，将划痕试样浸泡于 50 ℃、1 mol/L 的硫酸溶液中 1 周，观察腐蚀情况和缺陷处的微观腐蚀形貌。

2　结果与讨论

2.1　材料表征

图 1 为 PANI/EP 复合涂层与 PANI 粉末的红外吸收光谱图。在 PANI 粉末的吸收曲线（红色）中，位于 1560 cm^{-1} 和 1470 cm^{-1} 处的吸收峰分别归因于 C═C 的伸缩振动和醌式结构[12]；1300 cm^{-1} 为 C—N 伸缩振动吸收峰[13]；1250 cm^{-1} 处有吸收峰，是与苯环相连的 $C—N^+$伸缩振动[14]；1120 cm^{-1} 处的吸收峰对应于醌环上 C—H 面内伸缩振动峰[12]；820 cm^{-1} 处的吸收峰对应于二取代苯环的 C—H 面外弯曲振动峰[4]，均与文献中记载 PANI 的吸收峰一致。在 PANI/EP 复合涂层的吸收曲线上，位于 3000~3700 cm^{-1} 处宽的吸收峰为材料表面 O—H 的伸缩振动[15]；2871 cm^{-1} 和 2925 cm^{-1} 分别为聚苯胺的 N—H 和 C—H 伸展振动峰[5]；在 1495 cm^{-1} 和 1609 cm^{-1} 处的峰与 C═O 拉伸振动相关，且位于 914 cm^{-1} 处的峰为环氧基的特征吸收峰，即环氧环的骨架振动峰[16]。此外，在 1245、1043、691 cm^{-1} 处的峰与不对称的 O—S—O 拉伸振动和 C—S 拉伸振动相关，表明二次掺杂磺酸基团已成功引入聚苯胺链[4,11,17]。

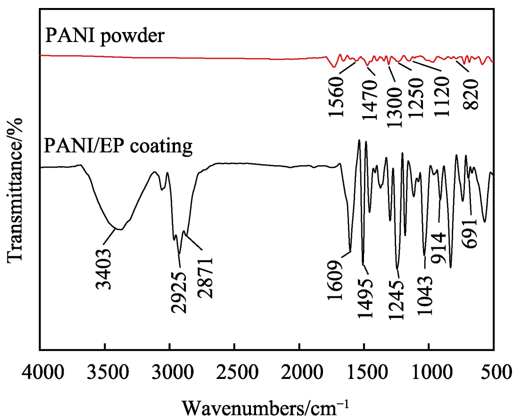
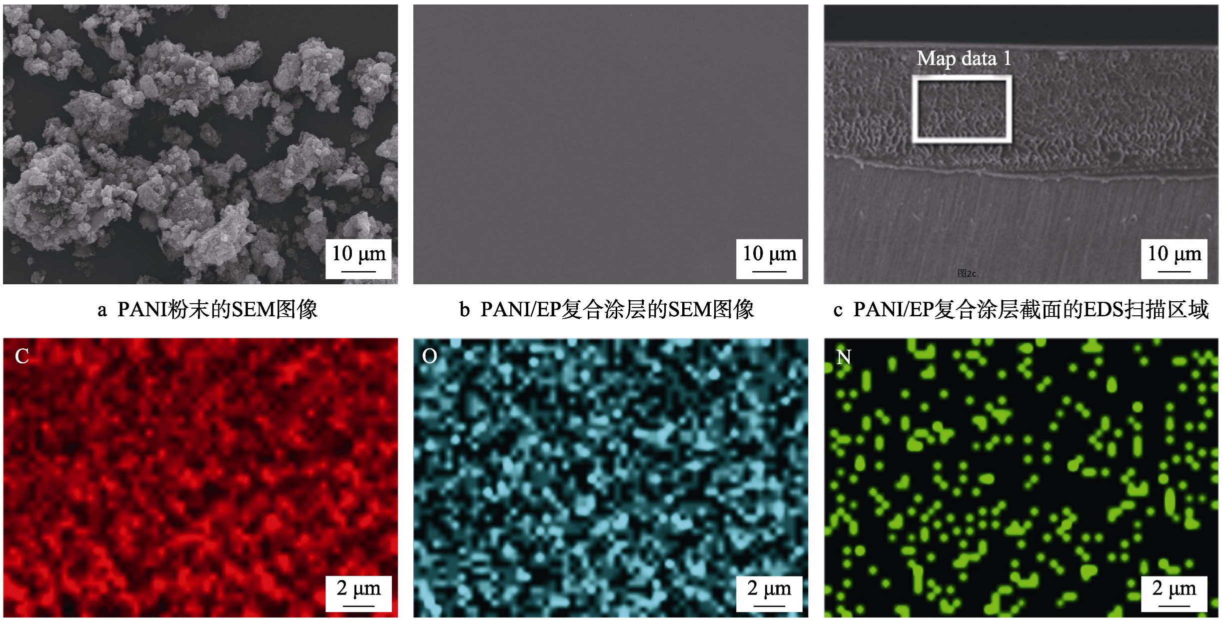


图 1　PANI 粉末与 PANI/EP 复合涂层的红外吸收光谱图
Fig.1 FT-IR spectra of PANI powder and PANI/EP composite coating

图 2 为 PANI 粉末和 PANI/EP 复合涂层的扫描电子显微镜图像与 PANI/EP 复合涂层截面的 EDS 面扫描结果图。从图 2a 中可以看出，制备得到的 PANI 粉末为数微米至数十微米的包心菜状或花菜状颗粒[12]。从图 2b 中可以看出，PANI/EP 复合涂层表面光滑平整，未观察到表面团聚、相分离、裂纹等缺陷。图 2c 则显示 PANI/EP 复合涂层截面没有明显的微观孔隙和缺陷，结构紧密、均匀，同时可以看出涂层与基体界面结合较好。N 元素是 PANI 的特征元素，涂层截面的选区 EDS 分析结果中可以看到 N 元素分布均匀（图 2d—f），说明 PANI 粉体在 EP 中均匀分散，且主要为纳米级，没有显著的团聚现象。



a PANI粉末的SEM图像　b PANI/EP复合涂层的SEM图像　c PANI/EP复合涂层截面的EDS扫描区域

d C元素　e O元素　f N元素

图 2 PANI 粉末和 PANI/EP 复合涂层的 SEM 图像以及 PANI/EP 复合涂层截面的 EDS 元素面扫描分析

Fig.2 SEM images of PANI powder and PANI/EP composite coating, and EDS analysis of cross section of the PANI/EP composite coating: a) SEM image of PANI powder, b) SEM image of PANI/EP composite coating, c) EDS analysis scanningarea of PANI/EP composite coating cross section, d) C element, e) O element, f) N element

对一次掺杂的聚苯胺和二次掺杂的聚苯胺进行电导率测试，结果如表 1 所示，经过二次掺杂的聚苯胺的电导率高于一次掺杂聚苯胺的，这是由聚苯胺的独特掺杂特性引起的[11]。显然，接触不锈钢基体的导电聚苯胺将与不锈钢形成电偶对，在此基础上掺杂的导电聚苯胺在涂层局部相互接触形成导电网络，可进一步增强 PANI 和不锈钢基体之间的电偶作用。

表 1 聚苯胺的电导率

Tab.1 Conductivity data of PANI

Samples	Dopants	Conductivity/($S\cdot cm^{-1}$)
Primary doped PANI	HCl	1.07
Secondary doped PANI	DBSA	1.28

2.2 防腐蚀性能测试

图 3 为 316L 不锈钢与 PANI/EP 复合涂层试样在不同温度的 1 mol/L 硫酸溶液中的开路电位曲线以及开路电位变化趋势比对。可以看出，316L 不锈钢在 40 ℃及以下温度的硫酸溶液中，开路电位为 −700 mV(vs.MSE)左右，且呈现自钝化的特点；50 ℃时 316L 不锈钢的开路电位已出现缓慢下降的趋势，表明钝化性能已经显著下降；而当温度达到 60~80 ℃时，其开路电位出现了波动峰，腐蚀进一步加强；当温度达到 90 ℃时，316L 不锈钢的开路电位曲线出现了剧烈的震荡，这是由于在较高温度下，其发生严重的活化腐蚀[18]。不锈钢表面涂覆了 PANI/EP 复合涂层后，在 60 ℃及以下的硫酸溶液中，体系开路电位均有显著提高，且非常稳定，这是由于具有高氧化还原电位的导电聚苯胺所产生的伽伐尼作用[19]；而在 70 ℃及以上的硫酸溶液中，涂层试样开路电位有明显的降低，且其随着浸泡时间的增加而下降，这是由于在较高的温度下，聚苯胺的氧化还原活性发生下降，阳极保护效果减弱[8]，且涂层在高温下由于高分子热运动增强，导致涂层的化学稳定性和力学性能下降，因此物理屏蔽性能下降，不锈钢基体的阴极极化作用增强，导致混合电位下降。

图 4 为 316L 不锈钢与分别涂覆 PANI/EP 复合涂层和 EP 涂层后的试样在不同温度的 1 mol/L 硫酸溶液中的交流阻抗 Nyquist 图，以及 PANI/EP 复合涂层试样阻抗拟合等效电路图。在 30~80 ℃下 316L 不锈钢的容抗弧半径最小，其数值只达到 10^2 数量级，且随温度的升高而减小，当温度超过 50 ℃时，出现了双曲线扩散动力学特征，反映了不锈钢处于活化极化控制的活性溶解机理，70 ℃和 90 ℃时则发生了剧烈的活性溶解腐蚀。在交流阻抗 Nyquist 图中，高频容抗弧反映出涉及界面电荷转移的各步骤总阻力，低频容抗弧可以反映出涂层的物理屏蔽性能以及界面扩散有关的动力学信息，在涂覆 EP 涂层和 PANI/EP 复合涂层后，EP 涂层的高频容抗弧达到了 10^6 数量级，而 PANI/EP 复合涂层的高频容抗弧达为 10^5 数量级，其与 EP 涂层相比较小的原因是 PANI/EP 复合涂层中加入了高导电性 PANI。由于导电 PANI 的氧化还原反应特性，在硫酸溶液中，PANI 对不锈钢基体产生阳极保护时，涂层为阴极，从基体得到电子，因此涂层中的聚苯胺自身被还原。而还原态的聚苯胺受到溶液中的质子掺杂，又重新被氧化。还原反应与氧化

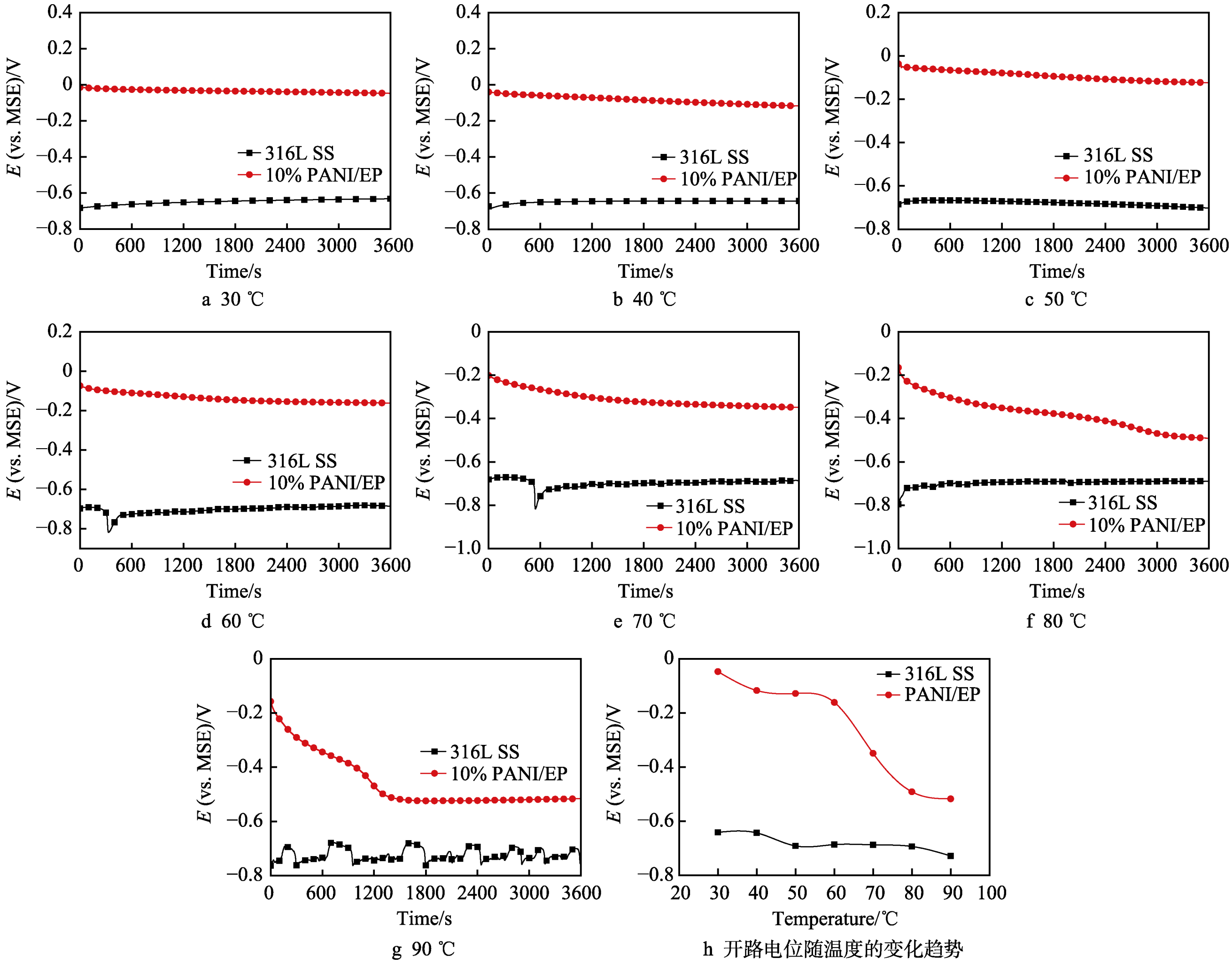


图 3　316L 不锈钢与 PANI/EP 复合涂层试样在不同温度 1 mol/L H_2SO_4 中的开路电位曲线及开路电位随温度的变化趋势

Fig.3 Open circuit potential of 316L stainless steel and PANI/EP coated sample in different temperature of 1 mol/L H_2SO_4 solution: a) 30 ℃; b) 40 ℃; c) 50 ℃; d) 60 ℃; e) 70 ℃; f) 80 ℃; g) 90 ℃; h) open circuit potential vs. temperature

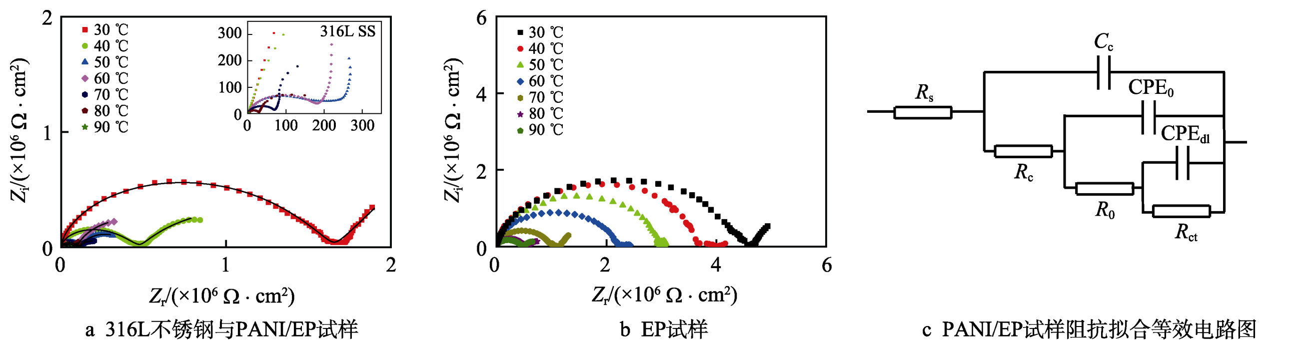


图 4　316L 不锈钢与 EP 涂层试样和 PANI/EP 复合涂层在不同温度下 1 mol/L 硫酸溶液中的交流阻抗 Nyquist 图与 PANI/EP 试样阻抗拟合等效电路图

Fig.4 Nyquist plots of 316L stainless steel, EP coating and PANI/EP composite coating in different temperature of 1 mol/L H_2SO_4 solution and the equivalent electric circuits to fit the impedance diagram of PANI/EP samples: a) 316L SS and PANI/EP samples; b) EP samples; c) Equivalent electric circuits to fit the impedance diagram of PANI/EP samples

反应达到平衡时，聚苯胺的氧化还原状态逐渐趋向具有高导电性的半氧化半还原态的 PANI，导致 PANI/EP 复合涂层的导电性能提高，因此涂层的阻抗减小[9,20]。低频段则均体现出 Warburg 阻抗的特征，说明存在腐蚀产物或是反应物在涂层中的扩散现象[2]。而随着温度的升高，复合涂层的容抗弧逐渐减小，但仍比 316L 不锈钢高出 3~4 个数量级。

使用图 4c 中的等效电路对 PANI/EP 复合涂层在不同温度下 1mol/L 硫酸溶液中的 EIS 谱图进行拟合，拟合参数列于表 2。其中 R_s 为溶液电阻，R_c 和 C_c 分

表 2 PANI/EP 复合涂层试样在不同温度 1 mol/L 硫酸溶液中的 EIS 拟合参数
Tab.2 EIS fitted electrochemical parameters of PANI/EP coated samples in different temperature of 1 mol/L H_2SO_4 solution

Temperature /℃	R_s/ (Ω·cm^2)	C_c/(×10^{-10} Ω^{-1}·cm^{-2}·s^{-1})	R_c/ (×10^4 Ω·cm^2)	Y_0-CPE$_0$/(Ω^{-1}·cm^{-2}·s^{-n})	n_1	R_0/ (×10^4 Ω·cm^2)	Y_0-CPE$_{dl}$/(×10^{-5} Ω^{-1}·cm^{-2}·s^{-n})	n_2	R_{ct}/ (×10^5 Ω·cm^2)
30	0.1225	0.7308	15.86	3.903×10^{-9}	0.5624	150.1	1.064	0.5621	7.715
40	0.1169	1.208	3.603	1.104×10^{-7}	0.4533	54.01	1.245	0.6755	7.266
50	0.1320	1.170	2.332	9.410×10^{-6}	0.3967	6.290	2.095	0.7184	7.004
60	0.1028	1.053	2.286	7.435×10^{-6}	0.3861	5.267	2.194	0.7313	5.744
70	0.1670	91.84	1.202	6.676×10^{-6}	0.2872	5.049	3.602	0.7452	1.778
80	0.1781	80.28	1.185	5.360×10^{-5}	0.2529	4.389	5.076	0.7641	1.357
90	0.1973	72.17	1.029	2.479×10^{-5}	0.2212	4.292	6.339	0.7745	1.162

别为 PANI/EP 复合涂层的电阻与电容，R_0 和 CPE$_0$ 分别为不锈钢表面铬氧化物的电阻与电容，R_{ct} 为电荷转移电阻，CPE$_{dl}$ 为双层电容。较大的 R_c 与较低的 C_c 表明涂层具有较好的物理屏蔽效应，拟合电路图中的 R_0 和 CPE$_0$，是由于不锈钢在 PANI 的氧化作用下表面生成了钝化膜[21-22]。电荷转移电阻 R_{ct} 值随温度的升高而呈现下降趋势，反映出不锈钢基体失去电子的速度随着温度的增加而上升，即钝化性能下降。

图 5 为 316L 不锈钢和 PANI/EP 复合涂层试样在不同温度下 1 mol/L 硫酸溶液中的动电位极化曲线。当测试温度在 40 ℃及以下时，316L 不锈钢在硫酸溶液中有稳定的钝化区且自腐蚀电位处于稳定钝化区，说明 316L 不锈钢此时处于自钝化状态；而相同温度下的 PANI/EP 复合涂层试样的开路电位提高，维钝电流密度下降，此时 PANI/EP 复合涂层的作用主要是物理屏蔽作用起作用，同时能促进钝化膜更加稳定[8]。当测试温度为 50~60 ℃时，316L 不锈钢的极化曲线存在三个自腐蚀电位，说明其理论阳极极化曲线与阴极极化曲线出现了三个交点，分别位于活化腐蚀区（−700 mV 左右）、活化-钝化转变区（−600 mV 左右）以及钝化区（−450 mV 左右），这是含镍不锈钢在硫酸溶液中的活化-钝化震荡现象[23]，此状态下不锈钢的耐蚀性差，随时可能发生活性溶解腐蚀；涂覆 PANI/EP 复合涂层后，其自腐蚀电位显著上升至 −200 mV 左右并进入到稳定钝化区，且自腐蚀电流显著下降约两个数量级，表明不锈钢基体受到 PANI/EP 复合涂层的阳极极化作用而达到稳定钝化[1,24]，另外涂层也具有良好的物理屏蔽作用。同时可以注意到，当测试温度为 70 ℃及以上时，PANI/EP 复合涂层并不能使体系的混合电位提高到 316L 不锈钢的稳定钝化区，无法提供阳极保护。

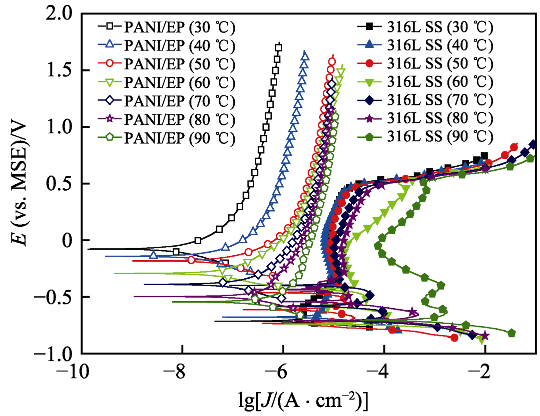


图 5 316L 不锈钢与 PANI/EP 复合涂层试样在不同温度的 1 mol/L 硫酸溶液中的动电位极化曲线
Fig.5 Polarization curves of 316L stainless steel and PANI/EP coated samples in different temperature of 1 mol/L H_2SO_4 solution

采用划痕浸泡实验进一步测试了 PANI/EP 复合涂层的阳极保护作用对不锈钢基体的长期保护性能。图 6 为 PANI/EP 复合涂层划痕试样在 50 ℃、1 mol/L 硫酸溶液中浸泡一周后的表面形貌。从图 6 中可以看

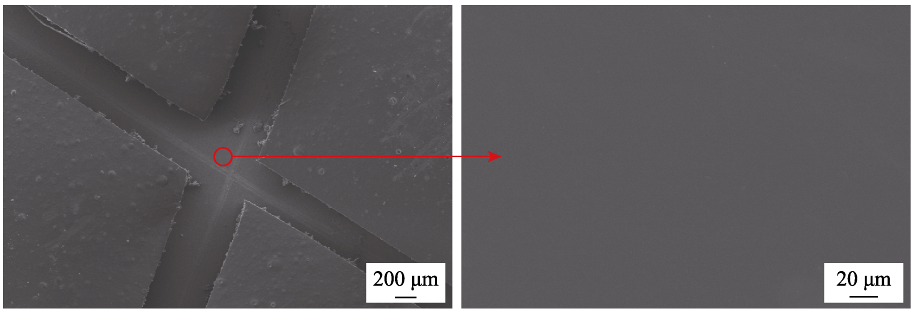


图 6 划痕 PANI/EP 复合涂层试样在 50 ℃的 1 mol/L 硫酸溶液中浸泡一周后的表面 SEM 图像
Fig.6 SEM images of scratched PANI/EP coated sample after one week of immersion in 1 mol/L H_2SO_4 solution at 50 ℃

出，PANI/EP 复合涂层破损处的 316L 不锈钢基体在浸泡 1 周以后，表面依然光滑平整，没有观察到明显的腐蚀现象。这是由于导电 PANI 的阳极极化作用，使得暴露于热硫酸溶液中的 316L 不锈钢表面生成了稳定的钝化膜[7,25]，因此即使涂层存在缺陷或者是在长期服役过程中发生破损，PANI/EP 复合涂层仍能向不锈钢基体提供良好的保护作用。

3 复合涂层保护机理讨论

阳极保护是对具有钝化特性的金属，通过将其自腐蚀电位提高到金属极化曲线的稳定钝化区内，使金属发生稳定钝化而减缓腐蚀的一种腐蚀防护方式[1-2]。在前文的开路电位测试（图 3）与极化曲线（图 5）中，可以观察到 PANI/EP 复合涂层样品的腐蚀电位显著高于裸不锈钢，表明电位较高的复合涂层与电位较低的不锈钢形成了电偶体系，复合涂层对不锈钢产生阳极极化作用，使得复合涂层/不锈钢电偶体系的混合电位提高到不锈钢的钝化区间，能够促进基体表面稳定钝化膜的产生。

聚苯胺能够维持长期稳定的阳极保护作用主要源于其独特的掺杂过程带来的氧化还原特性。当聚苯胺与具有钝化特性的金属基体接触或连接时，因其相对基体更高的电势，在水与氧气的参与下，导电聚苯胺会对基体产生阳极极化作用，促进金属表面氧化物钝化膜的形成，从而减缓金属腐蚀速率；同时，聚苯胺发生可逆的还原反应，向还原态聚苯胺（EB）转变。而还原态聚苯胺在氧化性的电解质溶液中，又会被重新氧化为具有较高电势的半氧化半还原态聚苯胺（ES），继续对金属基体产生阳极保护作用[26]。聚苯胺的可逆还原氧化过程可以由方程式(1)与(2)表示[8-9,27]。

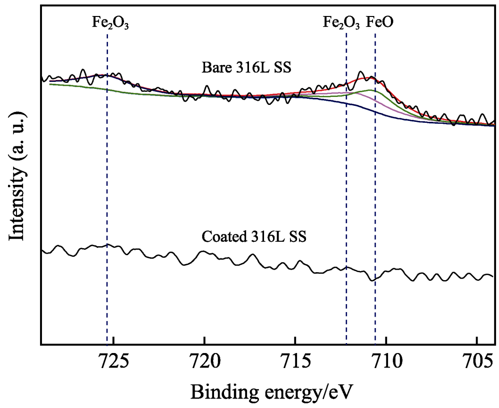
中间态聚苯胺还原反应：

$$\frac{1}{n}\mathrm{M}+\frac{1}{m}\mathrm{ES}^{m+}+\frac{y}{n}\mathrm{H_2O}\rightarrow \frac{1}{n}\mathrm{M(OH)}_y^{(n-y)+}+\frac{1}{m}\mathrm{EB}^0+\frac{y}{n}\mathrm{H}^+ \tag{1}$$

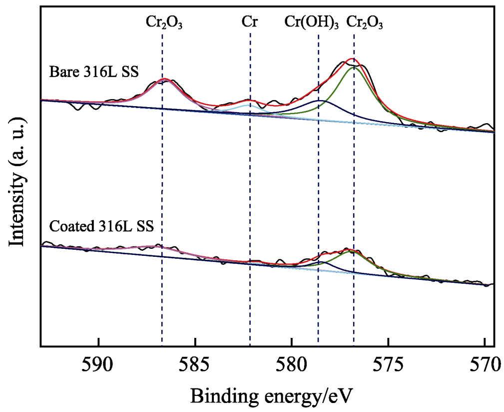
溶解氧还原以促进还原态聚苯胺再氧化：

$$\frac{m}{4}\mathrm{O_2}+m\mathrm{H}^+ +\mathrm{EB}^0\rightarrow \mathrm{ES}^{m+}+\frac{m}{2}\mathrm{H_2O} \tag{2}$$

聚苯胺还原-再氧化的可逆过程持续为不锈钢钝化提供必要的高腐蚀电位，促进不锈钢表面氧化物钝化膜的形成。为了进一步验证复合涂层对不锈钢钝化的促进作用，使用 XPS 分析了腐蚀浸泡试验后揭掉 PANI/EP 复合涂层的不锈钢表面上的钝化膜，并与裸不锈钢腐蚀浸泡后表面的 XPS 分析结果进行对比。图 7 展示了腐蚀浸泡试验后，裸 316L 不锈钢表面和涂覆 PANI/EP 复合涂层的 316L 不锈钢揭掉涂层后表面 Fe 与 Cr 的 XPS 谱图。图 7a 表明裸 316L 样品表面存在着腐蚀产物 FeO 和 Fe_2O_3，而涂层下的不锈钢并没有发现 Fe 的腐蚀产物；图 7b 表明腐蚀产物中的 Cr 元素主要是以氢氧化物和 Cr_2O_3 的形态存在，有金属态 Cr 出现，说明腐蚀产物膜中的 Cr_2O_3 和 $Cr(OH)_3$ 没有能够形成致密的保护膜。而涂层下的不锈钢表面则主要是覆盖了一层以 Cr_2O_3 为主、含有部分 $Cr(OH)_3$ 的致密钝化膜，其保护作用强[28-29]，是不锈钢钝化时具有优异耐蚀性能的原因。



a Fe

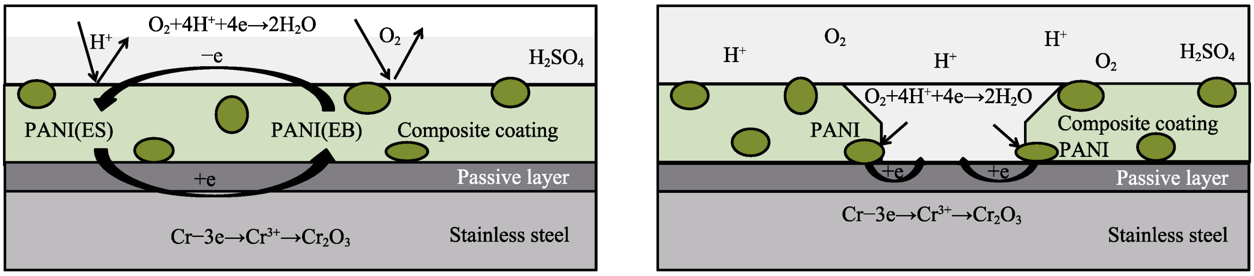


b Cr

图 7 腐蚀浸泡试验后裸 316L 不锈钢表面和涂覆 PANI/EP 复合涂层的 316L 不锈钢揭掉涂层后表面 Fe 与 Cr 的 XPS 谱图

Fig.7 XPS spectra of Fe and Cr on the surface of bare 316L stainless steel and 316L stainless steel coated with PANI/EP composite coating after immersion test

根据本文中的实验结果分析，可以推测出 PANI/EP 复合涂层保护机理，如图 8 所示。完整的 PANI/EP 复合涂层能同时为不锈钢基体提供物理屏蔽作用以及阳极保护作用，而当涂层出现微小缺陷时，由于涂层面积显著大于缺陷面积，PANI 进行氧化还原反应产生的阳极极化电流仍能为暴露出来的不锈钢基体阳极区提供钝化条件，故阳极保护不会失效。在整个阳极保护的过程中，PANI 都倾向于吸收界面附近的 H^+，这在一定程度上也将降低腐蚀速率[25]。



a 完整的PANI/EP复合涂层　　b 有缺陷的PANI/EP复合涂层

图 8 硫酸溶液中 PANI/EP 复合涂层保护机理示意图

Fig.8 Schematic diagram of protection mechanism of PANI/EP coating in sulfuric acid solution: a) complete PANI/EP composite coating; b) defective PANI/EP composite coating

4 结论

1）以过硫酸铵为氧化剂，使用原位聚合法成功制备了盐酸掺杂的聚苯胺，再通过脱掺杂-二次掺杂，制得十二烷基苯磺酸掺杂的二次掺杂聚苯胺。用环氧树脂作为粘结剂，正丁醇作为稀释剂，采用刷涂法在 316L 不锈钢表面制备出 PANI/EP 复合涂层。

2）电化学测试表明，在 50~60 ℃、1 mol/L 的硫酸溶液中，316L 不锈钢自身不能稳定钝化，处于腐蚀状态。PANI/EP 复合涂层既能隔离金属基体与腐蚀介质，又能将体系电位提高到 316L 不锈钢的钝化区，同时提供阳极保护作用与物理屏蔽作用，达到优良的保护效果。划痕浸泡试验表明，在 50 ℃、1 mol/L 的硫酸溶液中，即使涂层破损，失去物理屏蔽作用，PANI/EP 复合涂层仍能提供阳极保护作用，继续保护金属。

参考文献：

[1] TANG Jun-lei, ZUO Yu. Study on corrosion resistance of palladium films on 316L stainless steel by electroplating and electroless plating[J]. Corrosion science, 2008, 50(10): 2873-2878.

[2] TANG Jun-lei. Corrosion resistance mechanism of palladium film-plated stainless steel in boiling H_2SO_4 solution[J]. Corrosion science, 2018, 135: 222-232.

[3] 边洁, 王威强, 管从胜. 金属腐蚀防护有机涂料的研究进展[J]. 材料科学与工程学报, 2003, 21(5): 769-772.
BIAN Jie, WANG Wei-qiang, GUAN Cong-sheng. Metal corrosion and progress in anti-corrosion organic coatings[J]. Journal of materials science & engineering, 2003, 21(5): 769-772.

[4] QIU Shi-hui. Corrosion protection performance of waterborne epoxy coatings containing self-doped polyaniline nanofiber[J]. Applied surface science, 2017, 407: 213-222.

[5] LIU Su-yun. Effects of N-alkylation on anticorrosion performance of doped polyaniline/epoxy coating[J]. Journal of materials science & technology, 2020, 39: 48 .

[6] 崔灿灿, 王磊, 刘浩亮, 等. 水性环氧防腐涂料研究[J]. 表面技术, 2017, 46(12): 18-22.
CUI Can-can, WANG Lei, LIU Hao-liang, et al. Waterborne epoxy anticorrosive paint[J]. Surface technology, 2017, 46(12): 18-22.

[7] DEBERRY W D. Modification of the electrochemical and corrosion behavior of stainless steels with an electroactive coating[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1985, 132: 1022-1026.

[8] WANG Yan-li. Synthesis and corrosion protection of Nb doped TiO_2 nanopowders modified polyaniline coating on 316 stainless steel bipolar plates for proton-exchange membrane fuel cells[J]. Progress in organic coatings, 2019, 137: 105327.

[9] WANG Yan-li. Electropolymerization and corrosion protection performance of the Nb:TiO_2 nanofibers/polyaniline composite coating[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2019, 103: 190-198.

[10] 孙玮婧, 徐淑艳, 田雯雯, 等. 氧化石墨烯复合材料在包装领域应用的研究进展[J]. 包装工程, 2018, 39(11): 121-127.
SUN Wei-jing, XU Shu-yan, TIAN Wen-wen, et al. Study progress of graphene oxide composites applied in packaging field[J]. Packaging engineering, 2018, 39(11): 121-127.

[11] ADRIAN L C O, MARIATTI M, LOCKMAN Z. Effect of dodecylbenzenesulfonic acid as a surfactant on the properties of polyaniline/graphene nanocomposites[J]. Materials today: Proceedings, 2019, 17: 864-870.

[12] OH M, KIM S. Synthesis and electrochemical analysis of polyaniline/TiO_2 composites prepared with various molar ratios between aniline monomer and para-toluenesulfonic acid[J]. Electrochimica acta, 2012, 78: 279-285.

[13] KARIM M R, LIM K T, LEE M S, et al. Sulfonated polyaniline-titanium dioxide nanocomposites synthesized by one-pot UV-curable polymerization method[J]. Synthetic metals, 2008, 159(3): 209-213.

[14] YAO Yin-chao. Corrosion protection of epoxy coatings containing 2-hydroxyphosphonocarboxylic acid doped polyaniline nanofibers[J]. Progress in organic coatings, 2020, 139: 105470.

（下转第 291 页）

[23] MACDIARMID A G, CHIANG J C, RICHTER A F, et al. Polyaniline: A new concept in conducting polymers[J]. Synthetic metals, 1987, 18(1-3): 285-290.

[24] LACO J I I, VILLOTA F C, MESTRES F L. Corrosion protection of carbon steel with thermoplastic coatings and alkyd resins containing polyaniline as conductive polymer [J]. Progress in organic coatings, 2004, 52(2): 151-160.

[25] TALLMAN D E, SPINKS G, DOMINIS A, et al. Electroactive conducting polymers for corrosion control[J]. Journal of solid state electrochemistry, 2002, 6(2): 73-84.

[26] MICHALIK A, ROHWERDER M. Conducting polymers for corrosion protection: A critical view[J]. Zeitschrift für physikalische chemie, 2009, 100(10): 1547-1559.

[27] DEBERRY D W. Modification of the electrochemical and corrosion behavior of stainless steels with an electroactive coating[J]. Journal of the electrochemical society, 1985, 132(5): 1022-1026.

[28] POSDORFER J, WESSLING B. Corrosion protection by the organic metal polyaniline: Results of immersion, volta potential and impedance studies[J]. Fresenius' journal of analytical chemistry, 2000, 367(4): 343-345.

[29] KINLEN P J, MENON V, DING Y W. A mechanistic investigation of polyaniline corrosion protection using the scanning reference electrode technique[J]. Journal of electrochemical society, 1999, 146(10): 3690-3695.

[30] 姜文印, 周婉秋, 赵玉明, 等. 氧气对聚苯胺/316L 不锈钢体系耐腐蚀性能的影响[J]. 电镀与涂饰，2019, 38(4): 166-173.
JIANG Wen-yin, ZHOU Wan-qiu, ZHAO Yu-ming, et al. Effect of oxygen gas on corrosion resistance of polyaniline/316L stainless steel system[J]. Electroplating & finishing, 2019, 38(4): 166-173.

[31] TALLMAN D E, PAE Y, BIERWAGENG P. Conducting-polymers and corrosion: Polyaniline on steel[J]. Corrosion, 1999, 55(8): 779-786.

[32] RAJAGOPALAN R, IROH J O. Characterization of polyaniline-polypyrrole composite coatings on low carbon steel: A XPS and infrared spectroscopy study[J]. Applied surface science, 2003, 218: 58-69.

[33] KANG E T, NEOH K G, TAN K L. Polyaniline: A polymer with many interesting intrinsic redox states[J]. Progress in polymer science, 1998, 23: 277-324.

[34] 朱华. 导电高分子材料腐蚀电化学基础研究[D]. 武汉: 武汉大学, 2004.
ZHU Hua. A fundamental study on the corrosion electrochemistry of the electrically conductive polymer[D]. Wuhan: Wuhan University, 2004.

[35] QAISER A A, HYLAND M M, PATTERSON D A. Effects of various polymerization techniques on PANI deposition at the surface of cellulose ester microporous membranes: XPS and electrical conductivity studies[J]. Synthetic metals, 2012, 162: 958-967.

（上接第 282 页）

[15] ATES M. Polyaniline and polypyrrole/TiO_2 nanocomposite coatings on Al1050: Electrosynthesis, characterization and their corrosion protection ability in saltwater media[J]. Iranian polymer journal, 2015, 24(7): 607-619.

[16] YANG Ning. Polydopamine modified polyaniline-graphene oxide composite for enhancement of corrosion resistance [J]. Journal of hazardous materials, 2019, 377: 142-151.

[17] SUN Min. Anticorrosive performance of polyaniline/ waterborne epoxy/poly(methylhydrosiloxane) composite coatings[J]. Progress in organic coatings, 2019, 78: 05462.

[18] LYU Jin-long, LIANG Tong-xiang, GUO Wen-li. Effect of strain on corrosion resistance of 316L stainless steel as bipolar plates in PEMFC environment[J]. International journal of hydrogen energy, 2015, 40(33): 10382-10389.

[19] CHEN Fei, LIU Peng. Conducting polyaniline nanoparticles and their dispersion for waterborne corrosion protection coatings[J]. ACS applied materials & interfaces, 2019, 3(7): 2694-2702.

[20] MARTINS J C. Electrochemical behavior of polyaniline: A study by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in low-frequency[J]. Solid state ionics, 2020, 346: 245.

[21] KINLEN P J. Corrosion protection using polyanujne coating formulations[J]. Synthetic metals, 1997, 85(1): 487.

[22] PAN Lei. Galvanic corrosion protection and durability of polyaniline-reinforced epoxy adhesive for bond-riveted joints in AA5083/Cf/epoxy laminates[J]. Materials & design, 2018, 160: 1106-1116.

[23] LI Yan-xu, IVES M, COLEY K. Corrosion potential oscillation of stainless steel in concentrated sulphuric acid: Electrochemical aspects[J]. Corrosion science, 2005, 48(6): 1560-1570.

[24] ZUO Yu. An electroless plating film of palladium on 304 stainless steel and its excellent corrosion resistance[J]. Thin solid films, 2008, 516(21): 7565-7570.

[25] LIAN Zhong. Application of polyaniline to galvanic anodic protection on stainless steel in H_2SO_4 solutions[J]. Corrosion science, 2006, 48(12): 3960-3968.

[26] NASEER A, ALAN G M. Inhibition of corrosion of steels with the exploitation of conducting polymers[J]. Synthetic metals, 1996, 78(2): 365.

[27] KINLEN P J, MENON V. A mechanistic investigation of polyaniline corrosion protection using the scanning reference electrode technique[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1999, 146: 3690-3695.

[28] JIANG Li. Electrodeposition of $Ni(OH)_2$ reinforced polyaniline coating for corrosion protection of 304 stainless steel[J]. Applied surface science, 2018, 440: 1011-1021.

[29] SUN Min. Effect of pH on semiconducting property of passive film formed on ultra-high-strength corrosion-eesistant steel in sulfuric acid solution[J]. Metallurgical and materials transactions, 2013, 44(10): 4709-4717.