

430 不锈钢表面 PFDS 硅烷膜的自组装及缓蚀性能研究

李敏娅, 王海人, 屈钧娥, 曹志勇

(湖北大学 材料科学与工程学院, 武汉 430062)

[摘要] 在 430 不锈钢表面制备了 1H, 1H, 2H, 2H-全氟癸基三乙氧基硅烷(PFDS)自组装膜。通过分析傅里叶变换红外光谱、接触角、极化曲线和交流阻抗谱、在三氯化铁溶液中的腐蚀形貌,研究了 PFDS 自组装膜的吸附及其对不锈钢电极的缓蚀作用。结果表明:组装时间为 2 h 时,PFDS 膜表现出较好的抗腐蚀性,150 ℃ 固化 1 h 后,自组装膜具有更优异的抗腐蚀性能。

[关键词] 430 不锈钢; PFDS; 自组装膜; 缓蚀性能

[中图分类号] TG174.42

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2013)05-0066-04

Self-assembling of PFDS on the Surface of 430 Stainless Steel and Its Corrosion Inhibition Performance

LI Min-ya, WANG Hai-ren, QU Jun-e, CAO Zhi-yong

(Faculty of Materials Science and Engineering, Hubei University, Wuhan 430062, China)

[Abstract] Self-assembled monolayers of 1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorodecyltriethoxysilane (PFDS) were formed on the 430 stainless steel surface. The analysis of Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, contact angle, polarization curves and electrochemical impedance spectrum, and corrosion morphology in ferric chloride solution were used to study the adsorption of PFDS SAM and its corrosion inhibition performance for 430 stainless steel. The results showed that PFDS SAM exhibited better corrosion resistance at 2 h self-assembling time point, and the PFDS SAM formed at the curing temperature of 150 ℃ for 1h has more excellent corrosion inhibition performance.

[Key words] 430 stainless steel; PFDS; SAM; corrosion inhibition performance

不锈钢由于价格便宜,成形性好,易加工,被广泛运用在装饰、厨具等方面。不锈钢在温和环境中的耐蚀性较好,但在酸性氯离子溶液中易发生腐蚀^[1]。提高不锈钢抗腐蚀能力的方法有很多,如铬酸盐钝化^[2]、磷化^[3]、添加缓蚀剂^[4]、表面涂层^[5]等,但是这些技术存在污染环境、工艺复杂^[6-7]等缺陷,对环境友好的自组装成膜技术应运而生。

自组装膜技术是借助化学键合,在基体表面自发地形成有序分子膜。缓释剂分子在金属表面可自发地形成致密、有序的自组装膜,有效地阻止溶液中的腐蚀介质向金属表面迁移,起到抑制金属腐蚀的作用。近年来发展起来的硅烷自组装缓蚀膜技术因操作过程简单,对环境友好,耐蚀性好,在金属表面防腐处理领域备受青睐。有机硅烷及其衍生物水解后产生硅羟基,可与基体表面的羟基结合,同时伴随着横向 Si—O—Si 形式的交联,形成一层对金属有良好缓蚀作用的较厚分子膜^[8-9]。硅烷自组装缓蚀膜的研究目前主要集中

在铝^[10-12]、镁^[13]、碳钢^[14-15]表面,在不锈钢表面的研究则较少。文中用 PFDS(1H, 1H, 2H, 2H-全氟癸基三乙氧基硅烷)在 430 不锈钢表面构筑缓蚀自组装膜,并研究了自组装时间和固化温度对 PFDS 分子在 430 不锈钢表面的吸附及缓蚀性能的影响。

1 实验

1.1 硅烷自组装膜的制备

以 20 mmol/L PFDS 的乙醇溶液作为母液,按照水、乙醇和母液的体积比 1 : 1.5 : 2.5 配制浓度为 10 mmol/L 的 PFDS 自组装溶液,用 30% (质量分数)的醋酸调节 pH 至 4,充分搅拌 1 h 后,静置 24 h 以使其充分水解,获得自组装溶液。

基材为 13 mm×13 mm×0.4 mm 的 AISI-430 不锈钢片,其化学成分见表 1。在基材上制备 PFDS 自组装膜的过程如下:碱液除油→砂纸逐级打磨、抛光至镜面

光亮→无水乙醇超声清洗→冷风吹干→30% HNO₃ + 5% H₂O₂(均为体积分数)混合液中化学氧化 30 min→去离子水清洗→自组装溶液中浸泡 0.5 ~ 2.5 h→无水

乙醇超声清洗(除去物理吸附的硅烷分子)→冷风吹干→固化处理(150 ℃烘烤 1 h)。

表 1 430 不锈钢的化学成分

Tab.1 Chemical composition of the used 430SS

元素	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Fe
质量分数(标准)/%	≤0.12	≤0.75	≤1.00	≤0.040	≤0.030	≤0.60	16.00 ~ 18.00	2.00 ~ 3.00	余量
质量分数(一般)/%	0.04	0.30	0.45	0.02	0.004	0.30	16.3	2.5	余量

1.2 测试方法

1) 电化学测试。动电位扫描和交流阻抗谱测试在 CS-350 型电化学工作站上完成。采用三电极系统,参比电极为饱和甘汞电极,辅助电极为铂电极,工作电极为待测试样。动电位极化曲线的扫描范围为 -500 ~ +1000 mV(相对于开路电位),扫描速率为 1 mV/s。电化学阻抗在开路电位下进行测定,交流幅值为 5 mV,扫描频率为 10⁵ ~ 10⁻² Hz。腐蚀介质为 3.5%(质量分数)的 NaCl 溶液,在室温下进行测试。

2) 自组装膜的结构确定。用 VERTEX 70 衰减全反射傅里叶变换红外测试仪测基体表面硅烷膜的结构基团,测试范围为 4000 ~ 550 cm⁻¹,分辨率为 0.5 cm⁻¹。

3) 接触角测试。用 JC2000D 型接触角测量仪测试超纯水在试样表面的接触角,超纯水的体积为 4 μL。每个样品至少在不同位置测三次,取平均值。

4) AFM 测试。参考 GB/T 17897—1999,将分析纯三氯化铁(FeCl₃ · 6H₂O) 100 g 溶于配制好的 900 mL 0.05 mol/L 盐酸溶液中,得到 6% 三氯化铁溶液。将试样浸泡在 6% 三氯化铁溶液中 1.5 h,取出后,用去离子水清洗并吹干,用 Nano Scope-III a 型原子力显微镜(AFM),在接触模式下观察腐蚀形貌。

2 结果与讨论

2.1 PFDS 膜的结构

图 1 是组装 2 h 后,试样的表面红外光谱曲线。在 1220 cm⁻¹和 1142 cm⁻¹处出现的吸收峰为—CF₃ 和—CF₂

峰,655 cm⁻¹处的峰为 Si—C 振动峰,可见 PFDS 成功吸附于不锈钢表面。887 cm⁻¹处出现 Si—O—Fe 的吸收峰,说明吸附在不锈钢表面的硅醇与不锈钢表面的羟基发生了化学键合反应。在 1074 cm⁻¹处的峰为 Si—O—Si 的吸收峰,说明在组装过程中,硅烷可能横向自交联形成了线性低聚物,从而形成一层较厚且对 430 不锈钢有良好缓蚀作用的分子膜。

2.2 PFDS 膜的耐腐蚀性能

2.2.1 极化曲线

组装不同时间的 PFDS 膜试样的极化曲线如图 2 所示,相应的极化曲线电化学参数见表 2,其中, E_{corr} 为自腐蚀电位, E_{pit} 为点蚀电位(钝化金属表面引起点状腐蚀的最低电位值), J_{corr} 为自腐蚀电流密度, IE 为缓蚀效率。缓蚀效率的计算公式为^[16]:

IE = (1 - J_{corr}' / J_{corr}) × 100%

式中: J_{corr}' 和 J_{corr} 分别表示不锈钢片自组装前、后的自腐蚀电流密度。由数据可知,经自组装膜修饰的

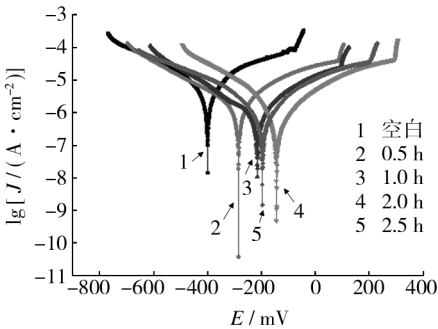


图 2 组装不同时间的 430 不锈钢电极的极化曲线

Fig. 2 The polarization curves of 430 SS electrodes with different assembly time

表 2 与图 2 对应的电化学参数

Tab.2 The electrochemical parameters corresponding to fig. 2

组装时间/h	E _{corr} /mV	E _{pit} /mV	J _{corr} /(A · cm ⁻²)	IE/%
0	-376	-76.3	4.25×10 ⁻⁶	
0.5	-285	85.7	1.12×10 ⁻⁶	73.55
1.0	-217	97.6	8.20×10 ⁻⁷	80.62
2.0	-153	294.0	4.60×10 ⁻⁷	89.04
2.5	-198	206.0	6.30×10 ⁻⁷	85.25

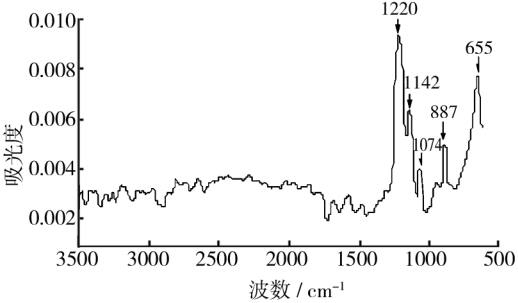


图 1 PFDS 自组装膜表面的红外光谱图

Fig.1 The FTIR spectra of PFDS SAM

不锈钢电极与空白不锈钢电极相比,自腐蚀电位正移,说明吸附膜主要为阳极型缓蚀膜。虽然自腐蚀电位的变化不大,但腐蚀电流密度大幅度降低,说明抗腐蚀性能大大提高。随着组装时间的延长,试样的缓蚀效率先增大,后减小,组装 2 h 的缓蚀膜有最高的缓蚀效率,达到 89.04%,说明不锈钢在缓蚀溶液中组装 2 h 形成的自组装膜最为致密,具有优异的抗腐蚀性能。

将自组装 2 h 的试样于不同温度下固化 1 h,测得的极化曲线和相应的电化学参数分别见图 3、表 3。由表 3 可知,150 ℃ 固化试样的点蚀电位和缓蚀效率比其他两个温度下固化的试样都高。这是因为当固化温度较低时,形成的自组装膜比较疏松;固化温度太高(超过自组装膜的热力学分解温度,且由高温提供的能量超过 Si—O—Si 键的活化能)时,430 不锈钢表面的硅烷膜遭到破坏,抗腐蚀能力会受到抑制。所以,在 150 ℃ 固化 1 h 形成的自组装膜更致密,具有更优异的抗腐蚀性能。

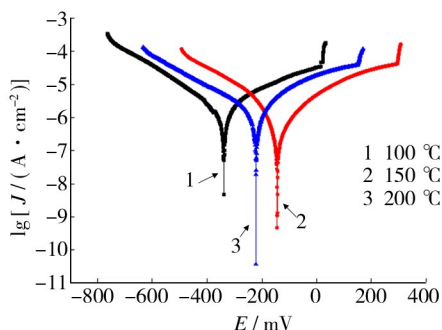


图 3 不同温度下固化的 430 不锈钢电极的极化曲线

Fig. 3 The polarization curves of 430 SS electrodes cured at different temperature

表 3 与图 3 对应的电化学参数

Tab. 3 The electrochemical parameters corresponding to fig. 3

固化温度/℃	$E_{\text{corr}}/\text{mV}$	E_{pit}/mV	$J_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	IE/%
100	-343.62	18.39	1.34×10^{-6}	68.55
150	-152.82	287.70	4.60×10^{-7}	89.04
200	-228.10	149.22	9.20×10^{-7}	78.60

2.2.2 交流阻抗谱

图 4 是组装不同时间的 PFDS 膜试样的电化学阻抗谱。由图 4 可知,电化学阻抗呈现单容抗弧,容抗弧半径随着组装时间的延长而增大,当组装时间达到 2 h 时,容抗弧的半径最大,继续延长组装时间时,容抗弧半径反而降低。用图 5 所示的等效电路对阻抗数据进行拟合,结果见表 4,其中, R_{ct} 为电荷转移电阻, C_{dl} 为双电层电容, n 为弥散常数。由表 4 可知,随着组装时间的延长,试样的 R_{ct} 逐渐增大,说明 PFDS 分子在 430 不锈钢表面成功吸附,形成了有效的缓蚀膜。组装时间

为 2 h 时, R_{ct} 达到最大值 8659 $\Omega \cdot \text{cm}^2$,证明此时形成的自组装膜最致密,这与动电位扫描得到的结论一致。

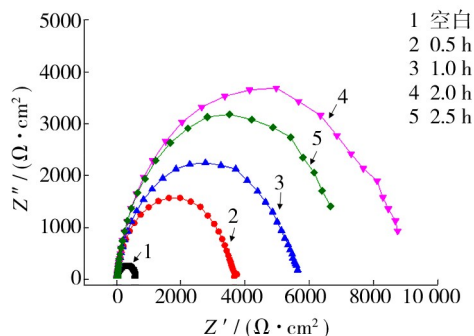


图 4 组装不同时间的 430 不锈钢电极的 Nyquist 图

Fig. 4 The Nyquist plots of 430SS electrodes with different assembly time

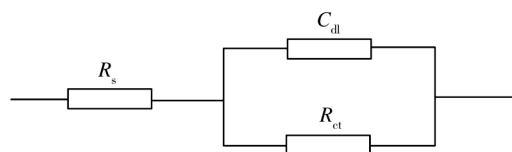


图 5 电化学阻抗谱的等效电路图

Fig. 5 Equivalent circuit used to fit electrochemical impedance spectra

表 4 与图 4 对应的电化学参数

Tab. 4 The electrochemical parameters corresponding to fig. 4

组装时间/h	$R_{\text{ct}}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C_{\text{dl}}/(\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	n
0	756	8.55×10^{-5}	0.8344
0.5	3614	3.94×10^{-5}	0.9082
1.0	5380	2.58×10^{-5}	0.9108
2.0	8659	2.16×10^{-5}	0.9264
2.5	7194	3.50×10^{-5}	0.9194

图 6 是自组装 2 h 后,在不同温度下固化 1 h 的 430 不锈钢试样的 Nyquist 图,对阻抗数据进行拟合,得出的结果见表 5。由数据可知,150 ℃ 固化试样的 R_{ct} 和 n 比其他两个温度下固化的试样都高,证明此固

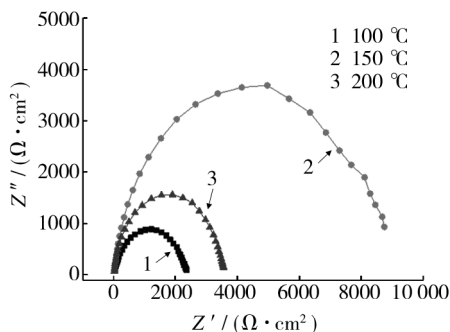


图 6 不同温度下固化的 430 不锈钢电极的 Nyquist 图

Fig. 6 The Nyquist plots of 430SS electrodes cured at different temperature

化温度下形成的自组装膜更加有序致密,这与极化曲线的测试结果一致。

表 5 与图 6 对应的电化学参数

Tab.5 The electrochemical parameters
corresponding to fig.6

固化温度/℃	$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C_{dl}/(\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	n
100	2332	3.23×10^{-5}	0.8351
150	8659	2.16×10^{-5}	0.9264
200	3526	3.59×10^{-5}	0.9369

2.3 接触角

表 6 是组装及未组装试样的接触角测试结果。经化学氧化后的不锈钢表面有亲水性的羟基,测得的接触角为 29.0°。经 PFDS 分子组装后,其表面呈现出疏水性,测得的接触角明显增大。随着组装时间的延长,PFDS 膜表面的接触角逐渐增大,当组装时间为 2 h 时,膜表面的接触角达到最大值 118.0°,说明此时形成的自组装膜最致密。当组装时间超过 2 h 时,接触角反而减小,有可能是部分 PFDS 分子发生了脱附。

表 6 430 不锈钢样品的接触角

Tab.6 The contact angle data of 430SS sample

组装时间 /h	接触角/(°)			
	1 次	2 次	3 次	均值
0	29.0	28.5	29.5	29.0
0.5	98.5	99.5	101.5	99.8
1.0	106.5	106.0	107.0	106.5
2.0	117.5	118.0	118.5	118.0
2.5	113.0	112.5	113.5	113.0

2.4 腐蚀形貌

图 7 为空白及组装 2 h 试样在 6% 三氯化铁溶液中浸泡后的 AFM 照片。与空白未腐蚀试样相比,腐蚀浸泡后,空白试样和组装 2 h 的试样均遭受到一定程度的腐蚀。组装腐蚀试样表面与空白腐蚀试样表面相比,蚀孔数量及尺寸明显减小。这更直观地证实了电化学测试和接触角测试的结果,即通过浸泡法可以成功地在 430 不锈钢表面获得 PFDS 自组装膜,该膜对 430 不锈钢在含氯离子溶液中的腐蚀具有一定程度的抑制作用。

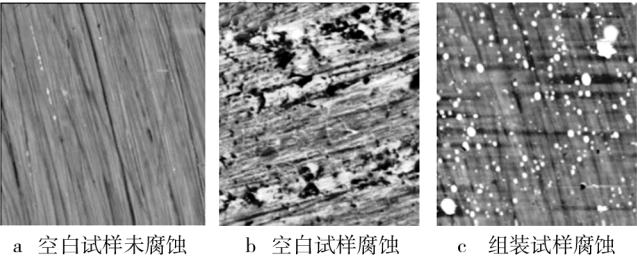


图 7 430 不锈钢试样腐蚀形貌

Fig.7 The corrosion morphologies of 430SS samples

3 结论

1) FTIR 和接触角测试结果证明,PFDS 成功吸附在 430 不锈钢表面,并形成了有效的缓蚀膜。

2) 430 不锈钢片在 10 mmol/L PFDS 溶液中组装 2 h,所得自组装膜能够显著提高不锈钢的耐蚀性。再于 150 ℃ 固化 1 h,自组装膜更致密,具有更优异的抗腐蚀性能。

[参 考 文 献]

[1] 黄彦梁,曹楚南,林海潮. 321 不锈钢在酸性氯离子溶液中的应力腐蚀开裂机理[J]. 金属学报,1993,29(5): B212—B217.

[2] 余存焯. 不锈钢设备及零部件酸洗钝化技术[J]. 清洗世界,2004,20(1):20—24.

[3] 易翔,杨辉琼,郭贤烙. 钢铁表面低温黑膜磷化工艺[J]. 表面技术,2003,32(4):48—50.

[4] KIKUCHI T,ARAMAKI K. The Inhibition Effects of Aniona and Cation Inhibitors on Corrosion of Iron in an Anhydrous Acetonitrile of FeCl₃ Solution [J]. Corrosion Science,2000,42(7):817—829.

[5] 张燕,张行,刘朝辉. 热喷涂技术与热喷涂材料的发展现状[J]. 装备环境工程,2013,10(3):59—62.

[6] 陈泽民,路品,邢海燕. 铝材表面的自组装成膜新工艺[J]. 材料保护,2011,44(1):58—66.

[7] 郭增昌,王云芳,王汝敏. 铝合金表面自组装膜层的表征及耐蚀性研究[J]. 材料保护,2007,40(7):1—5.

[8] SINAPI F,FORGET L,DELHALLE J,et al. Self-assembly of (3-mercaptopropyl) Trimethoxysilane on Polycrystalline Zinc Substrates towards Corrosion Protection [J]. Thin Solid Films,2002,405(112):186—193.

[9] MEKHALIF Z,SINAPIA F,DELHALLE J. XPS and Electrochemical Evaluation of Two-dimensional Organic Films Obtained by Chemicalmodification of Self-assembled Monolayers of (3-mercaptopropyl) Trimethoxysilane on Copper Surfaces [J]. Materials Science and Engineering C,2002,22(9):345—353.

[10] FRANQUET A,LEPEN C,TERRY H,et al. Effect of Both Concentration and Curing Time on the Structure of Non-functional Thin Organosilane Layers on Aluminium [J]. Electrochimica Acta,2003,48(9):1245—1255.

[11] VANOOIJ W J,ZHU D. Electrochemical Impedance Spectroscopy of Bis[triethoxysilylpropyl] Tetrasulfide on Al 2024-T3 Substrates[J]. Corrosion,2001,57(5):413—427.

3 结论

1) 采用直接置换锌法进行预处理,可以在铝基体上得到结合力良好的镍-磷合金镀层。

2) 优化的预处理工艺为:置换时间 10 s, HF 用量 10 mL/L, 置换温度 25 ℃, OP 乳化剂用量 20 mL/L。采用该工艺进行预处理,得到的镀层厚度达 38 μm, 硬度为 503HV, 表面光洁, 与基体结合强度良好, 磷的质量分数达 9.6%, 属高磷合金镀层。

[参 考 文 献]

- [1] 黄昌明, 陈天军, 李忠宝. 铝上化学镀镍层耐蚀性研究[J]. 电子工艺技术, 2003, 24(6): 254—259.
- [2] 刘宏, 卞建胜, 李莎. 化学镀镍磷基合金镀层耐磨性的研

究进展[J]. 表面技术, 2012, 41(4): 91—94.

- [3] 王良洪, 谢红希. 7075 铝合金化学镀 Ni-P/Ni-W-P 双层镀层研究[J]. 表面技术, 2012, 41(2): 43—46.
- [4] 李刚, 赵云龙, 唐明忠. LY12 铝合金电子束表面改性层组织结构及腐蚀性能[J]. 表面技术, 2012, 41(1): 48—50.
- [5] 李志祯, 卫英慧, 侯利峰. 高 Ni-P 镀层的 AFM 表征及耐蚀性[J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38(1): 52—55.
- [6] 唐娟, 程凯, 张韧, 等. 化学镀镍-磷的研究与应用[J]. 电镀与涂饰, 2011, 30(8): 24—27.
- [7] 高岩, 郑志军, 曹达华. 铝基化学镀 Ni-P 前处理工艺对镀层结合力的影响[J]. 电镀与环保, 2005, 25(2): 21—23.
- [8] 李宁, 黎德育, 袁国伟, 等. 铝上一次浸锌工艺研究[J]. 电镀与涂饰, 2001, 20(3): 17—20.
- [9] 尹国光. 铝合金化学镀镍预处理新工艺[J]. 表面技术, 2004, 33(2): 43—45.
- [10] 翁星星. 化学镀高磷 Ni-P 合金及高/低磷双层 Ni-P 合金工艺研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2012.

(上接第 65 页)

- [2] 高玉华, 吴运娟, 刘振法, 等. 聚天冬氨酸衍生物在水处理行业中的研究进展[J]. 河北工业科技, 2008, 25(3): 181—185.
- [3] 李凤亭, 张冰如, 李璐, 等. 聚天冬氨酸的合成及应用研究进展[J]. 工业水处理, 2007(7): 5—7.
- [4] TANG J S, DAVIS R V. Use of Biodegradable Polymers in Preventing Scale Build-up: US, 577-6875[P]. 1998-07-07.
- [5] TANG J S, FU S L, EMMONS D H. Biodegradable Modified Polyaspartic Polymers for Corrosion and Scale Control: US, 6022401[P]. 2000-02-08.
- [6] WON C Y, CHU C C, LEE J D. Novel Biodegradable Copolymers containing Pendant Amine Functional Groups Based on

Aspartic Acid and Poly (Ethylene Glycol) [J]. Polymer, 1998, 39(25): 6677—6681.

- [7] 赵彦生, 闫丰文, 宋鸿梅, 等. 水体系中合成羟化聚天冬氨酸及其阻垢性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2008, 24(11): 44—46.
- [8] 利军, 郭宁, 牟庆平, 等. 聚天冬氨酸衍生物的合成及性能研究[J]. 石油化工, 2003(9): 792—795.
- [9] 王吉龙, 王亭, 酆和生, 等. 含膦酰基聚天冬氨酸的阻垢性能研究[J]. 工业水处理, 2004, 24(9): 22—24.
- [10] 梁志群, 李景宁, 智霞. 改性聚天冬氨酸的合成及阻垢性能研究[J]. 工业水处理, 2008, 28(8): 38—40.

(上接第 69 页)

- [12] BECCARTA A M, CHTARUTTINI L. The Inhibitive Action of Methacryloxypropylmethoxysilane on Aluminium Corrosion in NaCl Solutions[J]. Corrosion Science, 1999, 41(5): 885—899.
- [13] ZUCCHI F, GRASSI V, FRIGNANI A, et al. Influence of a Silane Treatment on the Corrosion Resistance of a WE43 Magnesium Alloy [J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200(12/13): 4136—4143.
- [14] MONTEMOR M F, PTINTO R, FERREIRA M G S. Chemical Composition and Corrosion Protection of Silane Films Modi-

fied with CeO₂ Nanoparticles [J]. Electrochimica Acta, 2009, 54(22): 5179—5189.

- [15] KONG G, LU J T, ZHANG S H, et al. A Comparative Study of Molybdate/Silane Composite Films on Galvanized Steel with Different Treatment Processes [J]. Surface and Coatings Technology, 2010, 205(2): 545—550.
- [16] GHAREBA S, OMANOVIC S. Interaction of 12-aminododecanoic Acid with a Carbon Steel Surface: Towards the Development of "Green" Corrosion Inhibitors [J]. Corrosion Science, 2010, 52(6): 2104—2113.