

# 不锈钢表面有机-无机复合膜的制备及其抗海水腐蚀性能

薛瑞婷, 宋现旺, 尹衍升, 陈守刚

(中国海洋大学材料科学与工程研究院, 山东 青岛 266100)

**摘要:**以多巴胺修饰 304 不锈钢为基体, 采用溶胶凝胶法和自组装成膜法制备了  $\text{SiO}_2$  基、 $\text{TiO}_2$  基和  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$  混合基有机-无机杂化涂层。探讨了钛酸四丁酯、正硅酸乙酯和 11-巯基十一烷酸 (MUA) 在不锈钢基体上的成膜性和成膜后的抗腐蚀性能。借助金相显微镜观察了不锈钢基体上的杂化膜的显微形貌, 塔菲尔曲线和电化学阻抗谱对比分析了杂化膜的抗腐蚀性能。结果表明, MUA 和  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$  能复合成膜, 膜的致密性好, 具有可重复性, 且引入  $\text{TiO}_2$  和  $\text{SiO}_2$  后, 其抗腐蚀性能有较大幅度提高。

**关键词:** 304 不锈钢; 有机-无机杂化膜; 溶胶凝胶法; 抗腐蚀性能

**中图分类号:** TG174.4

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2011)06-0051-04

## Fabrication of organic-inorganic hybrid membrane on 304 stainless steel surface and its anti-corrosion properties

XUE Rui-ting, SONG Xian-wang, YIN Yan-sheng, CHEN Shou-gang

(Institute of Material Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

**Abstract:** In this paper, dopamine is used to modify the surface of 304 stainless steels.  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  and  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  based hybrid membranes are prepared by sol-gel process and self-assembly method. The film forming properties of tetrabutyl titanate, tetraethoxysilane and 11-mercaptoundecanoic acid (MUA) and anti-corrosion property of the hybrid membranes are investigated. The formation and surface structure of hybrid membranes are characterized by metallurgical microscopy. The results show that hybrid membranes can be successfully fabricated on 304 stainless steel substrates and the compactness of hybrid membranes is better than the simple organic film. The corrosion behavior of hybrid films are evaluated by potentiodynamic polarization and the electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results indicate that hybrid membranes based on the adhesive of poly(dopamine) indeed reduce the corrosion of 304 stainless steels.

**Key words:** 304 stainless steels; organic-inorganic hybrid membrane; sol-gel; anti-corrosion

金属发生电化学腐蚀的主要原因之一是由于表面与电解质溶液或潮湿的大气接触, 产生各种腐蚀原电池。据此, 可通过改变金属表面状态, 使金属表面与腐蚀环境隔离, 防止腐蚀的发生, 这已成为国际上的一个研究热点<sup>[1]</sup>。对于有机膜而言, 具有膜的装填密度大、成膜性能优异等优点, 但是有机膜的机械强度不好, 大多不耐高温, 抗腐蚀性差, 因而, 在某些领域中的应用受到限制; 与有机膜相比, 无机膜具有优良的力学性能, 但是无机膜选择性较差, 且膜材料的脆性和低的加工集成度、高的设备投资成本使它的应用受到限制<sup>[2-4]</sup>。因此用有机和无机材料进行复合制备有机-无机杂化膜, 不但可以兼顾有机膜和无机膜的各自的优点, 弥补单一膜材料的缺点, 还可以发展单一膜材料原来没有的综合性能, 扩大应用范围, 满足特定应用要求<sup>[5-9]</sup>。

考虑到有机-无机杂化膜和基体间结合力弱的缺陷<sup>[1,8]</sup>, 笔者先用多巴胺修饰不锈钢的表面。多

巴胺具有儿茶酚结构, 能够吸附在很多种基体上。并且多巴胺还含有一个氨基基团, 因此在吸附多巴胺的基体上还能够吸附其他有机物膜<sup>[10-11]</sup>, 也就是说多巴胺的吸附为二次反应提供了一个平台。而 MUA 的分子结构中恰恰含有巯基基团, 因此可以很好地和修饰在基体上的多巴胺成键, 此外 MUA 的分子结构中还含有羧基基团, 它可以和勃姆石等无机物反应成膜<sup>[12]</sup>。因此, 为了寻求一种有效的、结合力好的有机-无机抗腐蚀膜的构建方式, 笔者先用自组装法在 304 不锈钢表面修饰一层多巴胺, 再以钛酸丁酯、正硅酸乙酯、11-巯基十一烷酸为原料, 用溶胶凝胶法和自组装法, 制备了 MUA- $\text{TiO}_2$  杂化膜、MUA- $\text{SiO}_2$  杂化膜和 MUA- $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  杂化膜。用金相显微镜观察杂化膜的显微形貌, 用电化学阻抗曲线和塔菲曲线表征杂化膜在质量分数 3.5% 的模拟海水中的抗腐蚀性能。

收稿日期: 2011-02-24

基金项目: 国家自然科学基金(51072188)

作者简介: 薛瑞婷(1977-), 女, 博士生; 陈守刚(1974-), 男, 博士, 教授, 主要从事材料的腐蚀与防护研究, 通讯联系人, 0532-66781690, sgchen2009@yahoo.com.cn。

## 1 实验部分

### 1.1 溶胶的制备

#### 1.1.1 TiO<sub>2</sub> 溶胶

取 1 mL 乙酰乙酸乙酯加入到 20 mL 无水乙醇中,在磁力搅拌下,逐滴加入 4 mL 钛酸四丁酯。待反应 1 h 后,在 30 min 内,滴入 0.2 mL 去离子水,搅拌 5 h。放置 1 天,得超微 TiO<sub>2</sub> 溶胶。

#### 1.1.2 SiO<sub>2</sub> 溶胶

按照正硅酸乙酯/H<sub>2</sub>O/HNO<sub>3</sub> 摩尔比为 0.096:0.56:0.008,称取各种试剂,混合后,室温搅拌 20 min,再加适量的去离子水稀释后,于 80℃ 回流 2 h,陈化 24 h。

### 1.2 304 不锈钢基体表面预处理

将 304 不锈钢片依次用不同目数的碳化硅砂纸 400<sup>#</sup>、800<sup>#</sup>、1 200<sup>#</sup>、2 000<sup>#</sup> 打磨后,再用 0.5 μm 的金刚石研磨膏抛光,然后用大量的去离子水冲洗,再将其放入丙酮、乙醇、水 3 种溶剂中各超声 5 min 后,用 N<sub>2</sub> 流干燥后备用。

### 1.3 304 不锈钢基体多巴胺协助 MUA 有机膜的吸附

首先配置浓度为 10 mmol/L、pH 为 8.5 的三(羟甲基)氨基甲烷盐酸盐的缓冲溶液,接着将质量浓度 2 g/L 的多巴胺溶解于上述缓冲溶液中持续搅拌一段时间,然后将处理好的 304 不锈钢基体浸入到多巴胺的溶液中,24 h 后取出试样,用大量的去离子水冲洗,用 N<sub>2</sub> 干燥<sup>[10]</sup>。

将 MUA 溶于无水乙醇中配成 2 mmol/L 的溶液,在进行 MUA 吸附之前应该将溶液用 N<sub>2</sub> 鼓泡的方式将氧气除尽,然后将多巴胺包覆的 304 不锈钢

试样放入 MUA 溶液中。为保持温度恒定,采用 40℃ 的水浴温度,48 h 后将试样取出,用大量的乙醇进行冲洗,然后用 N<sub>2</sub> 干燥,即得所需试样。

### 1.4 有机-无机杂化膜的制备

将 2 mmol/L 的 MUA 乙醇溶液和相应的溶胶以 5:1(MUA-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 杂化膜为 5:1:1) 的体积比混合,30℃ 恒温搅拌 2 h,制成均一稳定的混合溶胶,然后将多巴胺包覆的 304 不锈钢试样放入混合溶胶中,40℃ 的水浴温度,48 h 后将试样取出,用大量的乙醇和去离子水冲洗,再用 N<sub>2</sub> 干燥,100℃ 固化 4 h。

## 2 结果与讨论

### 2.1 金相显微镜表征

图 1 为制备的各种有机-无机杂化膜的显微形貌照片。如图 1(a) 所示,抛光后的不锈钢表面除了一些划痕外,整体上都比较光滑。而经多巴胺修饰的不锈钢基体表面没有了裂纹和划痕,整体上很平整,说明了在不锈钢基体上确实形成了多巴胺膜。而当 11-巯基十一烷酸膜在包覆有多巴胺的不锈钢基体上形成以后,其表面形貌发生了很大的变化,有很多白色突出物出现在不锈钢试样的表面上,见图 1(c)。11-巯基十一烷酸膜在包覆有多巴胺的不锈钢基体上形成以后,其表面形貌发生了很大的变化,有很多白色突出物出现在不锈钢试样的表面上,见图 1(c)。11-巯基十一烷酸膜在包覆有多巴胺的不锈钢基体上形成以后,其表面形貌发生了很大的变化,有很多白色突出物出现在不锈钢试样的表面上,见图 1(c)。11-巯基十一烷酸膜在包覆有多巴胺的不锈钢基体上形成以后,其表面形貌发生了很大的变化,有很多白色突出物出现在不锈钢试样的表面上,见图 1(c)。

在 11-巯基十一烷酸-TiO<sub>2</sub> 的混合溶液中形成的膜层,白色的突出物消失,取而代之的是平整致密的膜层,见图 1(d),说明了杂化膜在修饰有多巴胺的不锈钢基体上形成了,认为它是 MUA-TiO<sub>2</sub> 杂化膜。

(上接第 50 页)

和包封率的影响,最佳工艺条件为:尿素与甲醛摩尔比 1.0:1.8,乳化时间 60 min,酸化时间 1.0 h,固化时间 2.0 h;②最佳工艺条件下所得微胶囊形貌规整,表面光滑,平均粒径 2 μm 左右,粒径分布均匀;③微胶囊具有良好的缓释效果和贮存性能。

### 参考文献

- [1] Mundargi R C, Shelke N B, Rokhade A P, *et al.* Formulation and in vitro evaluation of novel starch-based tableted microspheres for controlled release of ampicillin [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2007, 1(1):42-53.
- [2] Yuan L, Liang G Z, Xie J Q, *et al.* Preparation and characterization of poly(urea-formaldehyde) microcapsules filled with epoxy resins

[J]. *Polymer*, 2006, 47(15):5338-5349.

- [3] Hirech K, Payan S, Carnelle G, *et al.* Microencapsulation of an insecticide by interfacial polymerization [J]. *Powder Technology*, 2003, 130:324-330.
- [4] Sajcerv C, Vinay G, Archua R, *et al.* Oral controlled released formation of diclofenac sodium (DFS) by microencapsulation with ethyl cellulose [J]. *Journal of Microencapsulation*, 2002, 19(6):753-760.
- [5] Li Weigang, Wu Gang, Chen Hongzheng, *et al.* Preparation and characterization of gelatin/SDS/NaCMC microcapsules with compact wall structure by complex coacervation [J]. *Colloids and Surfaces*, 2009, 333(1):133-137.
- [6] Garay I, Pocheville A, Madariaga L. Polymeric microparticles prepared by supercritical antisolvent precipitation [J]. *Powder Technology*, 2010, 197(2):211-217. ■

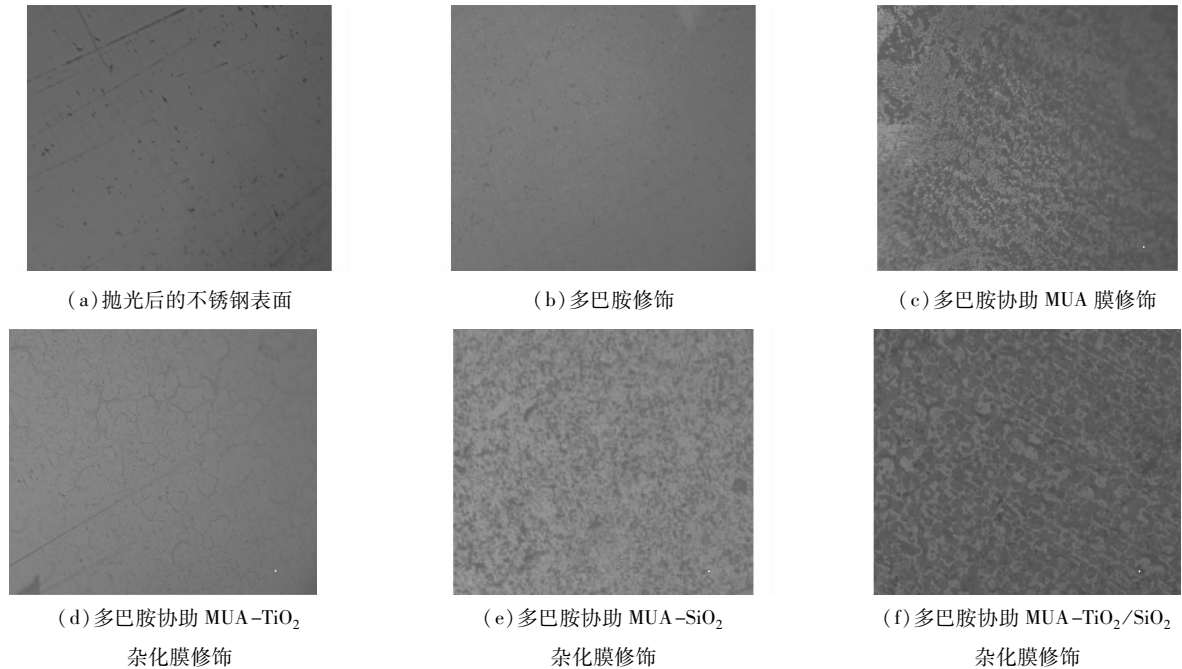


图1 金相显微镜图片(400倍)

从图1(f)中可以看到,在11-巯基十一烷酸-SiO<sub>2</sub>的混合溶液中形成的膜层,白色的突起物反而增多,颗粒也变紧凑,而且突起物很明显变大,这些都归因于SiO<sub>2</sub>和MUA杂化形成了MUA-SiO<sub>2</sub>杂化膜。而在MUA-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>混合溶胶中形成的膜既具有MUA-TiO<sub>2</sub>杂化膜的平整性,又有MUA-SiO<sub>2</sub>杂化膜突起物,这说明形成了不同于MUA-TiO<sub>2</sub>杂化膜和MUA-SiO<sub>2</sub>杂化膜的新的膜层,笔者认为它是MUA-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>杂化膜。

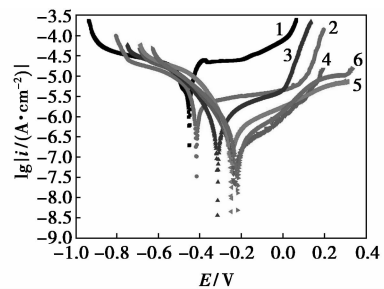
## 2.2 抗腐蚀性能研究

### 2.2.1 动电位极化曲线分析

动电位极化测量被广泛用来监测暴露于腐蚀介质中的金属或合金的腐蚀速率,以及耐腐蚀膜或缓蚀剂存在的条件下缓释速率的变化<sup>[13]</sup>。

图2给出了未修饰的304不锈钢基体与经过处理后试样的动电位极化曲线图,相对于空白样来说,多巴胺修饰后,材料的腐蚀电位并没有发生明显的正移,腐蚀电流密度只下降了1个数量级,表明多巴胺膜在304不锈钢基体上的形成,没能有效阻止金属的腐蚀。

而当11-巯基十一烷酸膜和杂化膜形成后,尤其是杂化膜形成后,其腐蚀电压发生了明显的正移,MUA-TiO<sub>2</sub>杂化膜、MUA-SiO<sub>2</sub>杂化膜和MUA-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>杂化膜的腐蚀电位分别正移到了-0.24、-0.26 V和-0.21 V,同时腐蚀电流密度发生了明显的下降,特别是在阳极曲线部分,腐蚀电流密度



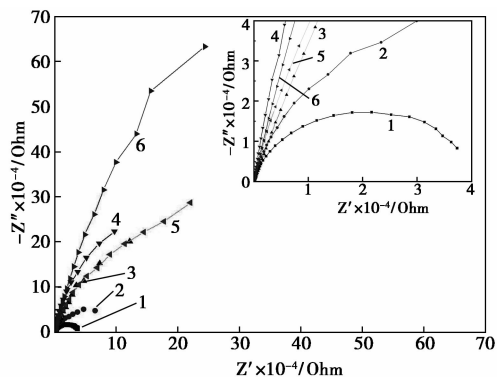
1—304 SS;2—304 SS + DA;3—304 SS + DA + MUA;  
4—304 SS + DA + MUA-TiO<sub>2</sub>;5—304 SS + DA + MUA-SiO<sub>2</sub>;  
6—304 SS + DA + MUA-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>

图2 未修饰、多巴胺修饰、多巴胺协助MUA修饰以及多巴胺协助杂化膜修饰的304不锈钢试样在质量分数为3.5%的氯化钠溶液中动电位极化曲线图

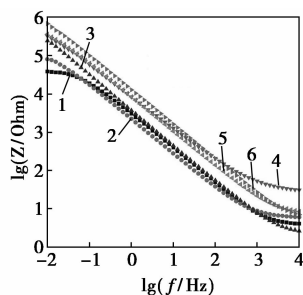
下降了2~3个数量级。说明11-巯基十一烷酸膜和杂化膜的形成,尤其是杂化膜的形成,限制了304不锈钢中Fe<sup>2+</sup>的溶解,从而进一步阻止了304不锈钢基体的腐蚀,有效地提高基体的抗腐蚀能力。

### 2.2.2 电化学阻抗谱研究

为了进一步获得耐腐蚀性能的特征以及确定动电位极化实验数据的可靠性,又进行了电化学阻抗谱测试,相应的Nyquist图和Bode图如图3所示。从图3(a)中可以看出,未经修饰的304不锈钢的阻抗弧的圆心位于实轴的下方,这主要是由于固体电极表面的不均匀性引起的。经过修饰的304不锈钢



(a) Nyquist 图



(b) Bode 图

1—304 SS; 2—304 SS + DA; 3—304 SS + DA + MUA;  
4—304 SS + DA + MUA-TiO<sub>2</sub>; 5—304 SS + DA + MUA-SiO<sub>2</sub>;  
6—304 SS + DA + MUA-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>

图 3 未经修饰和修饰的 304 不锈钢电极的  
电化学阻抗谱图

的阻抗弧的半径有了不同程度的增大。从图 3(b) 中也可以看出, 经过修饰后的不锈钢, 总阻抗值也发生了不同程度的增加, 特别是当有机-无机杂化膜在多巴胺包覆 304 不锈钢基体上形成后, 其阻抗弧的半径比单纯的 MUA 膜的半径要大, 总的阻抗值也比 MUA 膜的高, 这就表明有机-无机杂化膜的抗腐蚀性能比单纯的 MUA 膜的抗腐蚀性好, 更能有效减缓 304 不锈钢的腐蚀, 尤其是 MUA-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 杂化膜, 其抗腐蚀性能的提高最为显著。这和从动电位极化曲线中得出的结论是一致的。

### 3 结语

通过一种简单的自组装的方式, 在多巴胺修饰的不锈钢表面成功构筑了致密而又结合力好的 MUA 有机膜、MUA-TiO<sub>2</sub> 杂化膜、MUA-SiO<sub>2</sub> 杂化膜和 MUA-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 杂化膜。电化学测试的结果表

明, 这些膜层显著提高了基体的抗腐蚀性能, 且有机-无机杂化膜的抗腐蚀效果均比单纯的 MUA 膜的抗腐蚀性能要好, 这为 304 不锈钢在更广阔的领域中的应用提供了前提。

### 参考文献

- [1] 沈广霞, 陈艺聪. 疏水型纳米 TiO<sub>2</sub> 膜的制备、表征及耐蚀性能的研究[J]. 电化学, 2004, 10(1): 65-69.
- [2] 彭跃莲, 刘晓娟. 增强型有机-无机杂化膜的制备方法: 中国, 200610144296[P]. 2007-06-06.
- [3] Sforca M L, Yoshida I V P, Nunes S P. Organic-inorganic membranes prepared from polyether diamine and epoxy silane[J]. Journal of Membrane Science, 1999, 159: 197-207.
- [4] Wu C M, Xu T W, Yang W H. Fundamental studies of a new hybrid (inorganic-organic) positively charged membrane: Membrane preparation and characterizations [J]. Journal of Membrane Science, 2003, 216: 269-278.
- [5] Bottino A, Capannelli G, D' Asti V, et al. Preparation and properties of novel organic-inorganic porous membranes [J]. Separation and Purification Technology, 2001, 22/23: 269-275.
- [6] Bottino A, Capannelli G, D' Asti V, et al. Preparation and characterization of novel porous PVDF-ZrO<sub>2</sub> composite membranes [J]. Desalination, 2002, 146: 25-40.
- [7] Muhammad A Z, Mohammad A W, Nidal H. Preparation and characterization of novel porous PMMA-SiO<sub>2</sub> hybrid membranes [J]. Desalination, 2006, 192: 262-270.
- [8] 张兴文, 胡立江, 赵树山, 等. 正硅酸乙酯对有机无机杂化膜结合强度的影响[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2004, 36(10): 344-350.
- [9] 贾文杰, 朱建龙, 李澄, 等. 二氧化硅基有机-无机防腐杂化膜的制备及性能[J]. 材料保护, 2009, 42(7): 39-41.
- [10] Chen S G, Chen Y, Lei Y H, et al. Novel strategy in enhancing stability and corrosion resistance for hydrophobic functional films on copper surfaces [J]. Electrochemistry Communications, 2009, 11: 1675-1679.
- [11] Yu F, Chen S G, Chen Y, et al. Experimental and theoretical analysis of polymerization reaction process on the polydopamine membranes and its corrosion protection properties for 304 stainless steel [J]. Journal of Molecular Structure, 2010, 982: 152-161.
- [12] Naoko S, Shintaro Y, Yoshihiro K. A self-assembled monolayers assisted solid-state conversion of boehmite particles to aluminum oxide film [J]. J Am Chem Soc, 2007, 129: 10048-10049.
- [13] Yuan S J, Pehkonen S O, Ting Y P, et al. Corrosion behavior of type 304 stainless steel in a simulated seawater-based medium in the presence and absence of aerobic pseudomonas NCIMB 2021 bacteria [J]. Ind Eng Chem Res, 2008, 47(9): 3008-3020. ■

欢迎订阅《现代化工》杂志, 邮发代号 82—67。