

植酸在 316L 不锈钢表面的自组装及缓蚀性能研究

王海人¹, 周洋², 屈钧娥¹, 王海鹏¹, 曹志勇¹

(1. 湖北大学 材料科学与工程学院, 武汉 430062; 2. 湖北大学 化学化工学院, 武汉 430062)

[摘 要] 以浸泡法在化学氧化处理前后的 316L 不锈钢表面制备了植酸自组装膜, 通过动电位扫描、SEM 观察及 FT-IR 测试, 研究了组装液 pH 与组装时间对植酸自组装膜吸附行为及耐蚀性能的影响。结果表明: 植酸被成功地组装到 316L 不锈钢表面, 并使其耐腐蚀性能大大提高。相比而言, 化学氧化处理有利于形成更致密、更耐腐蚀的自组装膜。不经化学氧化处理时, 植酸组装的最佳 pH 为 6.90, 最佳时间为 12 h; 而经化学氧化处理时, 植酸组装的最佳 pH 也为 6.90, 但最佳时间缩短为 4 h。

[关键词] 植酸; 316L 不锈钢; 自组装; 缓蚀

[中图分类号] TG174.42

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2013)04-0083-04

Research on Self-assembly Behavior and Corrosion Inhibition Performance of Phytic Acid on 316L Stainless Steel Surface

WANG Hai-ren¹, ZHOU Yang², QU Jun-e¹, WANG Hai-peng¹, CAO Zhi-yong¹

(1. Faculty of Materials Science and Engineering, Hubei University, Wuhan 430062, China;

2. Faculty of Chemistry and Chemistry Engineering, Hubei University, Wuhan 430062, China)

[Abstract] The phytic acid self-assembled film (SAM) was prepared on 316L stainless steel surface before and after chemical oxidation by immersion method. The effect of SAM solution pH and SAM time on the adsorption behavior and corrosion inhibition performance of the phytic acid SAM was investigated by potential dynamic scan, SEM (scanning electron microscope) observation and FT-IR (Fourier transformed infrared spectroscopy) testing. The experimental results show that phytic acid has been successfully assembled to the surface of 316L stainless steel, which greatly improves the corrosion resistance of the metal. The chemical oxidation pretreatment is beneficial for the formation of a denser SAM with more notable corrosion resistant performance. For the samples without chemical oxidation treatment, the optimum pH for the assembly of phytic acid is 6.90 and the best assembly time is 12 h. And for those with chemical oxidation, the optimum pH is still 6.90 while the best assembly time reduces to 4 h.

[Key words] phytic acid; 316L stainless steel; SAM; corrosion inhibition

316L 不锈钢是一种广泛应用的人体植入材料^[1], 但鲜有报道研究探讨其在人体体液环境中的点蚀特性及相关缓蚀技术。自组装单层膜(SAMs)是近年来发展起来的一种新型有机超薄膜, 是活性分子在化学键的作用下自发地吸附在固/液或固/气界面上, 从而形成的高度取向和紧密排列的单层有序分子膜^[2-3], 在表面修饰、金属防护、生物医学等领域均有广泛的应用^[4-5]。相比于其它的膜构造方法, 自组装单分子层具有较多的优点, 如制造过程中不需外部帮助, 与基底存在强化学键作用等^[1,6]。

肌醇六磷酸($H_{12}IP_6$) 俗名植酸, 它从谷类、小麦等

农作物中提取获得, 对人体无毒且对环境无污染^[7-9]。植酸分子具有能同金属配合的 24 个氧原子、12 个羟基和 6 个磷酸基, 是一种少见的金属多齿螯合剂。在较宽的 pH 范围内, 植酸在金属表面与金属发生配位反应时, 易形成一层致密的单分子保护膜, 有效阻止腐蚀介质等进入, 从而减缓金属腐蚀^[10]。目前, 国内外的研究主要集中在植酸对银、铜及其合金的缓蚀效果及机理方面, 对 316L 不锈钢的缓蚀效果及机理的研究尚未见报道。

为探索一种对人体无毒的防腐蚀手段, 笔者选择植酸为缓蚀组装分子, 研究其在 316L 不锈钢表面的成膜。

[收稿日期] 2013-02-25; **[修回日期]** 2013-03-10

[作者简介] 王海人(1966—), 男, 湖南永州人, 教授, 主要研究方向为材料腐蚀与防护、材料表面技术与工程。

[通信作者] 屈钧娥(1978—), 女, 副教授, 主要研究方向为材料腐蚀与防护。

1 实验

1.1 自组装膜的制备

将 316L 不锈钢(化学成分见表 1)剪裁成 12 mm×12 mm×0.5 mm 的钢片,按以下步骤进行前处理:在 85 ℃的 4%(全文表示含量的分数均为质量分数) NaOH 水溶液中浸泡 10 min,以除油→清洗→冷风吹干→无水乙醇(≥99.7%)超声清洗→冷风吹干。处理好的钢片一部分立即进行组装及腐蚀实验;另一部分先用 30% 硝酸+5% 双氧水化学氧化 20 min,并用无水乙醇与去离子水交替清洗三次,经冷风吹干,再进行组装及腐蚀实验。

表 1 316L 不锈钢的化学成分

Tab.1 Chemical composition of 316L stainless steel

化学元素	C	Si	Mn	P	S
标准含量/%	≤0.08	≤1.00	≤2.00	≤0.035	≤0.030
化学元素	Ni	Mo	Cr		
标准含量/%	10.0~14.0	2.00~3.00	16.00~18.50		

1.2 测试方法

1) 动电位扫描。在 CS-350 型电化学工作站上完成,以研究试样的耐腐蚀性能。采用三电极系统:聚四氟乙烯电极套封装的圆形 316L 不锈钢试片为工作电极,有效面积为 1 cm²;辅助电极为铂电极;参比电极为饱和甘汞电极。动电位扫描范围为 $E_{\text{OCP}}-1000 \text{ mV} \sim E_{\text{OCP}}+1500 \text{ mV}$,扫描速度为 1 mV/s,腐蚀测试液为 25 ℃的 0.9% NaCl 水溶液。

2) SEM 形貌分析。参考 GB/T 17897—1999,将 100 g 分析纯三氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 98%)溶于 900 mL 0.05 mol/L 盐酸溶液中,得到 6% 三氯化铁溶液。将试样浸泡在该溶液中 1 h,取出后,用去离子水清洗并吹干,用 JSM6510LV 型扫描电子显微镜观察基体的腐蚀形貌。

3) 傅里叶漫反射红外光谱测试。采用红外光谱仪(AVATAR360 型)分析化学氧化前后试样组装植酸后的表面情况,其波数范围为 500~4500 cm⁻¹,分辨率为 2 cm⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 组装条件对自组装膜耐蚀性的影响

2.1.1 组装时间的影响

配制 1 mmol/L 且 pH=2.58 的植酸组装液,在 25 ℃下对化学氧化处理前后的试样组装不同时间,测试其极化曲线,结果见图 1,相关电化学参数见表 2。

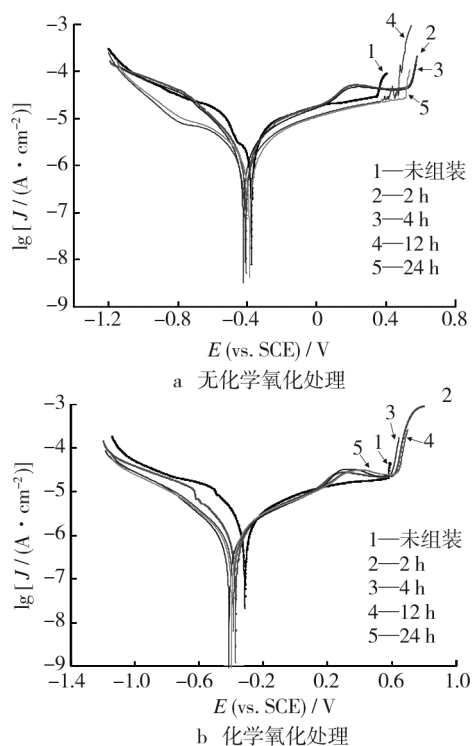


图 1 组装不同时间试样的极化曲线

Fig.1 Polarization curves of self-assembled samples obtained at different assembly time

表 2 组装不同时间试样的极化曲线参数

Tab.2 Polarization electrochemical parameters of self-assembled samples obtained at different assembly time

时间/h	无化学氧化处理		化学氧化处理	
	$J_{\text{corr}}/(\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	$E_{\text{corr}}/\text{mV}$	$J_{\text{corr}}/(\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	$E_{\text{corr}}/\text{mV}$
0	1.880	-376.79	1.019	-315.52
2	1.079	-407.80	0.513	-373.73
4	1.012	-422.69	0.338	-413.07
12	0.712	-412.94	0.406	-388.05
24	0.736	-386.00	0.407	-397.64

由图 1 和表 2 可以看出,在一定的时间范围内,随着组装时间的延长,不氧化处理和氧化处理试样的自腐蚀电流密度均大大降低,并趋于稳定,说明 316L 不锈钢的耐腐蚀性能得到大大提高。其中不氧化处理试样的最佳组装时间为 12 h,氧化处理试样的最佳组装时间为 4 h。植酸在水溶液中电离后,其磷酸基中的氧原子可与 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} 发生络合,形成稳定的螯合物,从而在不锈钢表面形成一层致密的保护膜,提高其耐腐蚀性能。不锈钢试样经过化学氧化后,表面零价态的铁被氧化成 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} ,使得植酸与不锈钢表面反应的几率大大增加,更容易形成自组装膜,故化学氧化处理后组装植酸的最佳时间大大缩短。

2.1.2 pH 值的影响

选择酸性、中性、碱性三种不同的 pH 条件进行对

比分析。配制 1 mmol/L 的植酸组装液,用 0.5 mol/L 的 NaOH 或 0.5 mol/L 的 HCl 调节植酸溶液 pH 分别为 2.58,6.90 和 11.82,在 25 ℃ 下进行组装,无氧化处理试样组装 12 h,氧化处理试样组装 4 h,分别测试其极化曲线,结果如图 2 所示,相关电化学参数见表 3。

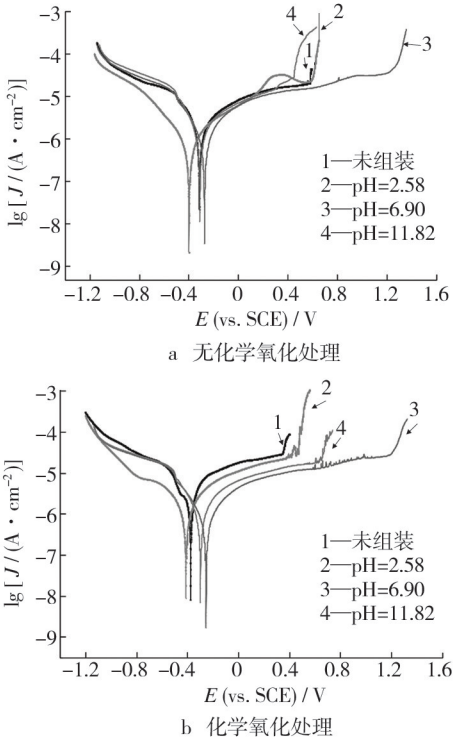


图 2 不同 pH 条件下组装试样的极化曲线
Fig. 2 Polarization curves of self-assembled samples obtained at different pH

表 3 不同 pH 条件下组装试样的极化曲线参数
Tab. 3 Polarization electrochemical parameters of self-assembled samples obtained at different pH

pH	无化学氧化处理		化学氧化处理	
	$J_{\text{corr}} / (\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	$E_{\text{corr}} / \text{mV}$	$J_{\text{corr}} / (\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	$E_{\text{corr}} / \text{mV}$
未组装	1.880	-376.79	1.019	-315.52
2.58	0.712	-412.94	0.338	-413.07
6.90	0.437	-256.74	0.352	-252.13
11.82	0.668	-298.08	0.747	-306.43

分析图 2 与表 3 的数据可知,在三种不同 pH 值的溶液中组装植酸后,无氧化处理和氧化处理不锈钢试样的自腐蚀电流密度均降低,最佳 pH 均为 6.90,表明在中性环境下,植酸组装膜最致密,此时试样的自腐蚀电流密度最小,自腐蚀电位正移,点蚀电位也大大提高。这是因为当溶液 pH 较低时,在强酸性环境下,不锈钢阳极溶解剧烈,阻碍了植酸与金属离子螯合物的形成与沉积;当溶液 pH 较高时,阳极生成的金属离子易形成氢氧化物沉淀,较难与植酸根离子发生络合反

应,得到的自组装膜不致密,耐蚀性不佳。

2.2 SEM 腐蚀形貌分析

图 3 是几种试样经 FeCl₃ 溶液腐蚀后的形貌。其中,无氧化处理组装试样和氧化处理组装试样的组装条件为:在 1 mmol/L, pH=6.90 的植酸溶液中分别组装 12 h 和 4 h。从图 3 可以看出,腐蚀液浸泡后的试样均受到一定程度的腐蚀。对比无氧化处理试样组装前后的腐蚀形貌可知,组装后的蚀孔数量及尺寸明显减小。对比化学氧化试样组装前后的腐蚀形貌,同样观察到组装后的蚀孔数量及尺寸明显减小。此外,与无氧化处理组装腐蚀样相比,氧化处理组装腐蚀样的蚀孔数量更少,蚀孔尺寸更小。这更为直观地证实了电化学测试的结果,即通过浸泡法可以成功地在 316L 不锈钢表面获得植酸自组装膜,该膜对 316L 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,且若不锈钢先经过化学氧化处理,自组装膜的缓蚀性能更强。

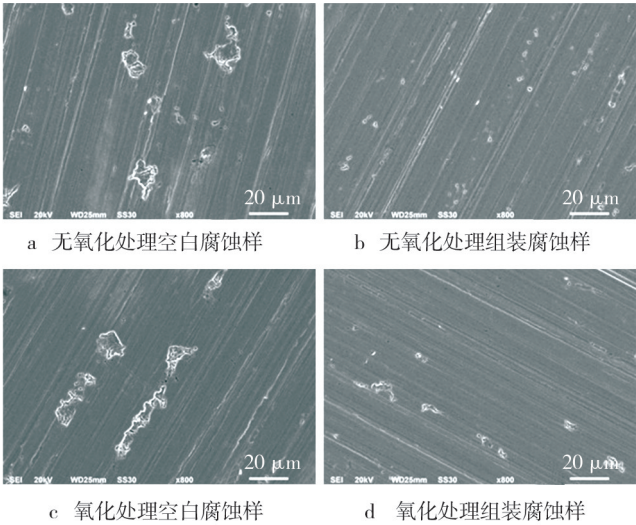


图 3 空白与组装试样腐蚀形貌
Fig. 3 The corrosion topographies of blank and self-assembled samples

2.3 红外光谱分析

将无氧化处理试样和氧化处理试样在 1 mmol/L 且 pH=6.90 的植酸溶液中分别组装 12 h 和 4 h,然后进行表面红外光谱测试,测试结果如图 4 所示,相关参数见表 4。

由图 4 和表 4 可知,无化学氧化处理试样和化学氧化处理试样组装后,自组装膜中均存在 P=O, P—O, P—O—C 等植酸分子结构中所特有的官能团,说明植酸分子已组装在 316L 不锈钢表面,并能通过浸泡法成膜。化学氧化处理试样表面的金属氧化物与金属离子大大增多,螯合强度大大提高,导致 P—O 的变形振动峰发生位移,峰强度也明显增大,进一步证明不锈钢表

面的金属离子与植酸根发生络合反应而形成了致密的自组装膜。

改性以提高其耐腐蚀性,具有充分的可行性。

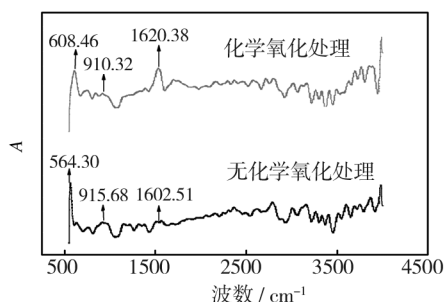


图4 自组装试样的红外光谱图

Fig.4 Infrared spectra of self-assembled samples

表4 自组装试样的红外光谱特征吸收峰参数

Tab.4 Infrared spectrum characteristic absorption peaks parameters of self-assembled samples

无化学氧化处理		化学氧化处理	
特征波数 /cm ⁻¹	特征官能团	特征波数 /cm ⁻¹	特征官能团
564.30	P=O 伸缩振动	608.46	P=O 伸缩振动
915.68	不对称 P—O—C 变形振动	910.32	不对称 P—O—C 变形振动
1602.51	P—O 变形振动	1620.38	P—O 变形振动

3 结论

1) 316L 不锈钢无论是否经过化学氧化处理,植酸都能在其表面自组装成膜,并在一定程度上提高其耐腐蚀能力。经化学氧化处理的不锈钢表面可与更多植酸根离子发生络合反应,生成更为致密的自组装膜,从而获得更优异的耐蚀性能。

2) 对于无化学氧化处理不锈钢,植酸组装的最佳 pH 值为 6.90,最佳时间为 12 h;化学氧化处理不锈钢组装的最佳 pH 值也为 6.90,最佳时间缩短为 4 h。

3) 植酸分子具有较好的生物相容性,本文研究证实,对人体植入 316L 不锈钢材料进行植酸自组装处理

[参 考 文 献]

- [1] APAMA R, ELLEN S G. Self-assembled Monolayers of Alkanoic Acids on the Native Oxide Surface of SS316L by Solution Deposition[J]. Langmuir, 2007, 23(5): 2284—2288.
- [2] 邢媛媛, 焦体峰, 周靖欣, 等. 自组装膜技术及应用研究进展[J]. 电镀与精饰, 2011, 33(3): 13—16.
- [3] YANG H F, YANG Y, YANG Y H, et al. Formation of Inositol Hexaphosphate Monolayers at the Copper Surface from a Na-salt of Phytic Acid Solution Studied by in situ Surface Enhanced Raman Scattering Spectroscopy, Raman Mapping and Polarization Measurement [J]. Analytica Chimica Acta, 2005, 458: 159—165.
- [4] 洪誉鹏, 刘惊, 唐科忠, 等. 自组装膜技术及其在电化学分析中的应用[J]. 表面技术, 2009, 38(3): 72—76.
- [5] ZHANG Z, CHEN S H. A Study of the Inhibition of Iron Corrosion by Imidazole and Its Derivatives Self-assembled Films[J]. Corrosion Sci, 2009, 51(2): 291—300.
- [6] 王伟伟, 郭为民, 张慧霞. 不锈钢深海腐蚀研究[J]. 装备环境工程, 2010, 7(5): 79—83.
- [7] 张华云, 刘治国. 工艺参数对镁合金植酸转化膜的影响[J]. 材料保护, 2009, 42(8): 46—50.
- [8] ZHANG R F, ZHANG S F, DUO S W. Influence of Phytic Acid Concentration on Coating Properties Obtained by MAO Treatment on Magnesium Alloys[J]. Applied Surface Science, 2009, 225: 7893—7897.
- [9] TANG Fu, WANG Xiao-yu, XU Xin-jun, et al. Phytic Acid Doped Nanoparticles for Green Anticorrosion Coatings[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2010, 369: 101—105.
- [10] 张荣发, 巢强花, 赵芳, 等. 植酸在镁合金防护中的应用现状[J]. 材料工程, 2008(11): 71—74.

(上接第 71 页)

- [5] 卢金斌, 马丽. 不锈钢等离子渗碳工艺及渗层组织和性能的研究[J]. 材料保护, 2007, 40(2): 35—37.
- [6] MICHAL G M, ERNST F, HEUER A H. Carbon Paraequilibrium in Austenitic Stainless Steel[J]. Metallurgical and Material Transactions A, 2006, 37A(6): 1819—1824.
- [7] GB/T9451—2005, 钢件薄表面总硬化层深度或有效硬化层深度的测定[S].

- [8] 李炯辉. 金属材料金相图谱下册[M]. 北京: 机械工业出版社, 2006: 1323—1324.
- [9] 安闻讯, 邓春龙, 杜敏, 等. 低合金钢实海腐蚀电化学阻抗谱研究[J]. 装备环境工程, 2009, 6(1): 17—20.
- [10] 曹楚南. 腐蚀电化学原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 161.