

# 不锈钢载波氧化膜/聚噻吩复合膜的制备及耐蚀性能研究

Preparation and Corrosion Resistance of Polythiophene Film/Square Wave Oxide Layer of Stainless Steel

梁成浩<sup>1</sup>, 陈婉<sup>2</sup>, 黄乃宝<sup>1</sup>

(1 大连海事大学 交通运输装备与海洋工程学院, 辽宁 大连 116026;

2 大连理工大学 化工学院, 辽宁 大连 116023)

LIANG Cheng-hao<sup>1</sup>, CHEN Wan<sup>2</sup>, HUANG Nai-bao<sup>1</sup>

(1 Transportation Equipments and Ocean Engineering College, Dalian Maritime University, Dalian 116026, Liaoning, China; 2 School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116023, Liaoning, China)

**摘要:** 采用红外光谱、扫描电镜与原子力显微镜表征了 304 不锈钢载波氧化膜/聚噻吩复合膜, 通过电化学测试技术考察了复合膜的耐蚀性能。结果表明: 通过载波钝化后在 304 不锈钢氧化膜上电沉积聚噻吩(PTH)膜, 制备了 304SS/氧化膜/PTH 的复合膜, 膜层致密。复合膜中的 PTH 层的分子结构按  $\alpha-\alpha'$  规则连接, 并具有良好的电化学氧化还原可逆性。复合膜的电导率在 5~10S/cm 的范围内。304SS/PTH 和 304SS/AV800/PTH, 304SS/AV1020/PTH 复合膜的界面结合强度分别为 0.81, 4.98MPa 和 5.10MPa。在 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中耐蚀性能测试结果, 两种复合膜的腐蚀电位正移 0.80V, 使 304 不锈钢基体保持在钝化状态, 抑制了 304 不锈钢基体的阳极活性溶解, 提高了耐蚀性能。比较而言, 由于 304SS/AV1020 表面多孔性与 PTH 膜形成多孔氧化物的嵌合层, 使得 304SS/AV1020/PTH 复合膜的电化学、电学及界面结合强度均优于 304SS/AV800/PTH 复合膜。

**关键词:** 304 不锈钢; 电化学合成; 聚噻吩; 复合膜; 耐蚀性能

**doi:** 10.3969/j.issn.1001-4381.2013.01.015

**中图分类号:** TG174.44    **文献标识码:** A    **文章编号:** 1001-4381(2013)01-0073-06

**Abstract:** A bilayer coating was prepared by electrodepositing a polythiophene (PTH) film on the surface of 304 stainless steel treated by alternating-potential-step passivation. Its structure was characterized by FTIR spectroscopy, SEM and AFM. Its corrosion resistance was also evaluated by electrochemical methods. The results indicate that it is feasible to prepare compact, uniform composite film on the surface of square wave passivated 304 stainless steel (304SS). The structure of PTH layer is suggested to be composed of  $\alpha-\alpha'$  coupling thiophene units. PTH films owe reversible electrochemical properties. The conductivity of composite film is in 5-10S/cm range. The interfacial shear strength of PTH film is found to be 0.81MPa on 304SS, 4.98MPa on 304SS/AV800 sample, and 5.10MPa on 304SS/AV1020 sample, respectively. The electrochemical properties of composite film in 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution show the bilayer could make corrosion potential move positive 0.80V, provide an effective barrier and keep the metal substrate in a passive state during the immersion time. Comparing with 304SS/AV800 sample, 304SS/AV1020 sample has better characteristic of electrochemistry, electricity and interfacial shear strength since PTH film may grow within the pores which formed on the 304 stainless steel surface after square wave passivation.

**Key words:** 304 stainless steel; electrochemical synthetic; polythiophene; composite film; corrosion resistance

电化学合成的聚噻吩膜具有良好的电化学稳定性, 在催化、电化学传感器、材料保护等领域有着广阔

的应用前景<sup>[1,2]</sup>。多数情况下, 聚噻吩膜是在贵金属上合成, 而在不锈钢、铝、钛等氧化性金属上合成聚噻

吩膜既可以节约成本,又能扩展导电高分子膜的应用范围。然而,与在惰性电极上生成的聚噻吩膜相比,在氧化性金属上形成的膜多疏松且与基体结合力差。这是由于氧化性金属产生阳极溶解活性,且阳极溶解电位低于聚噻吩单体的氧化电位。因此,在电氧化聚合过程中,阳极金属的不稳定性阻滞导电高分子膜在电极上的成核过程,导致氧化形成的高分子膜疏松,与基体结合力欠佳。为解决这一问题,对金属基体进行表面改性是改善高分子膜与基体结合力的一个途径。Ren 等<sup>[3]</sup>将 430 铁素体不锈钢经磷酸钝化,形成微孔表面后,电沉积聚 3-甲基噻吩(PMeT)膜,使不锈钢基体上成功包覆一层结合力良好的 PMeT 膜,并发现未经钝化的金属表面无法沉积 PMeT 膜。对不锈钢可采用多种表面改性方法获得多孔表面,其中,20 世纪 90 年代开发的不锈钢低频载波氧化法<sup>[4,5]</sup>是一种有效的方法。它可通过调节载波条件控制氧化膜的结构、半导体性能及厚度,克服了传统方法使用铬酸盐的缺点,可称之为绿色工艺。

本工作旨在以 304 奥氏体不锈钢为基体,经不同条件载波氧化后,电沉积聚噻吩制备了“氧化层/聚噻吩”的复合膜,并考察了复合膜的耐蚀性能,为导电高分子复合膜的研制提供了一个新的途径。

## 1 实验方法

### 1.1 304 不锈钢的载波钝化

304 不锈钢的载波钝化在 70℃ 的 2.5M  $H_2SO_4$  钝化溶液中进行,载波钝化方法的波形电场示于图 1。 $E_h$  与  $E_l$  分别代表方波高电位和方波低电位, $T$  为脉冲宽度。本实验分别在两种方波高电位下进行载波  $E_h = 1.02V$  (简称 AV1020),  $E_h = 0.8V$  (简称 AV800);方波低电位为  $E_l = -250mV$ ,脉冲宽度为 0.3s,阳极电位与阴极电位时间比例为 2:1,钝化时间为 10min。处理后试样经去离子水洗后干燥待用。

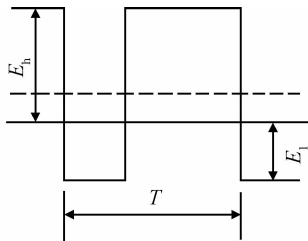


图 1 载波钝化方波电场示意图

Fig.1 Schematic representation of the square wave electric field

### 1.2 聚噻吩膜的电化学沉积

联噻吩(99%),东京化成。乙腈(HPLC)经 4nm 分子筛干燥后加入  $P_2O_5$  回流。支持电解质:六氟磷酸四丁基胺[tetra(n-butyl ammonium) hexafluorophosphate, TBAPF<sub>6</sub>],电化学纯,购于 Fluka 公司。采用恒电流法在 304 不锈钢氧化膜上制备聚噻吩膜(简称 PTH),以玻碳(GC)电极作参照。聚合电流密度控制在  $0.5mA/cm^2$ 。本实验中 PTH 膜厚度控制在  $10\mu m$  以下。电解液为 5mM 联噻吩+0.1M 的 TBAPF<sub>6</sub> 乙腈溶液。聚合反应在单池、三电极体系中进行。辅助电极为铂丝,参比电极为  $Ag/Ag^+$  (0.1M  $AgNO_3$ )。电化学反应前,对加有单体的电解质溶液进行高纯氩气鼓泡处理,实验在氩气保护下进行。

### 1.3 复合膜的测试与表征

采用红外光谱、扫描电镜与原子力显微镜(AFM)对复合膜的结构与形貌进行表征。使用循环伏安法对复合膜的电化学性能进行测试。将制备好的复合膜在乙腈溶液浸泡冲洗后,放入单池,以 Pt 丝为辅助电极,  $Ag/Ag^+$  (0.1M) 为参比电极。在 0.1M 的 TBAPF<sub>6</sub> 的乙腈溶液中进行循环伏安扫描。循环伏安电位范围为  $-0.5 \sim 0.75V$ ,扫描速率为 50mV/s。上述实验前,电解质溶液经氩气鼓泡处理 15min,并在氩气保护下进行测试。

按照 ASTM—F1044—05 标准<sup>[6]</sup>,采用单搭接剪切法测试 PTH 膜与不锈钢的界面结合强度,测试前 304 不锈钢板试样切割成  $50mm \times 10mm \times 2mm$  的长条状,搭接重叠区长度为 10mm,实验前用黏合剂(E-55 环氧树脂与聚酰胺 = 1:1)粘接后,室温下放置 24h。测试仪器为 CSS-2205 型电子万能试验机,拉伸速率为 0.05mm/min。每组取 3 个样本,取平均值。复合膜的电导率采用四探针法进行测试。

### 1.4 耐蚀性测试方法

开路电位测试在 1M 的  $H_2SO_4$  中进行,辅助电极为 Pt 丝,参比电极为 SCE。试样在 1M  $H_2SO_4$  中浸泡 10min 后,以 5mV/s 的扫描速率从腐蚀电位开始进行阳极极化扫描。交流阻抗测试在 1M 的  $H_2SO_4$  中进行,频率范围 100mHz ~ 100kHz,交流振幅(AC)为 10mV。

## 2 结果与讨论

### 2.1 复合膜的制备

在 2.5M 的  $H_2SO_4$  中,经不同载波电位钝化后,304 不锈钢试样的 AFM 图像示于图 2。图 2(a), (b) 分别代表  $E_h = 0.8V$  (AV800) 和  $E_h = 1.02V$

(AV1020)试样。由图2可知,两种载波电位条件下形成的氧化膜形态有明显的不同,AV1020试样的表面出现直径为10~50nm的小孔,而AV800试样表面是均匀无孔的,这与文献报道相一致<sup>[7]</sup>。

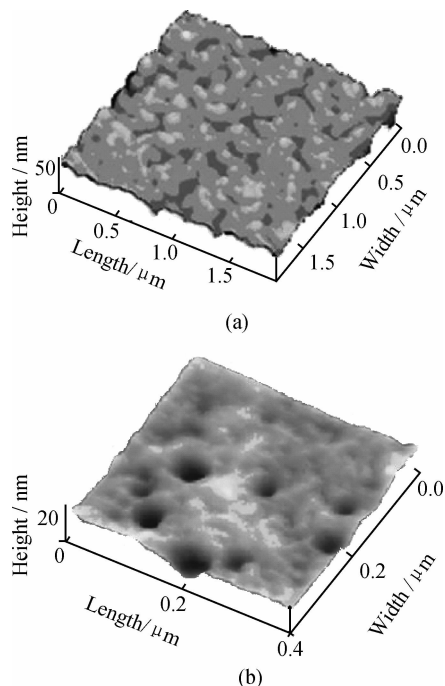


图2 304不锈钢在不同载波钝化电位( $E_h$ )后的AFM图

(a) AV800; (b) AV1020

Fig. 2 AFM maps of 304 stainless steel in 2.5M  $H_2SO_4$  solution at different  $E_h$  after alternating voltage passivation for 10min

(a) AV800; (b) AV1020

图3示出在三种不同基体上采用恒电流法合成PTH膜的电位-时间关系曲线。与在惰性电极Pt及未经处理的304不锈钢上合成PTH膜的曲线不同,在AV1020试样(简称为304SS/AV1020)上的电沉积曲线出现两个峰,峰值电位分别为0.868V(A)与0.876V(B)。与Schultze等<sup>[8]</sup>在规则多孔硅表面电沉积PTH膜的 $E-t$ 曲线相比较,可推测A段为孔内成核区,AB段为孔内生长,B点之后是孔外生长。由于304SS/AV1020钝化膜表面的小孔并不规则,所得两峰都是慢峰,没有明显的孔内与孔外生长的分界点。因此,本实验只考察了B点以后的复合膜电化学性能。

为考察氧化膜形态对电沉积PTH膜的影响,在不同载波条件下形成的304不锈钢氧化膜上用恒电流法合成PTH膜的电位-时间关系曲线示于图4。由图4可知,在反应40s之后,两条曲线均表现出聚合电位随时间趋于稳定,最后恒定在单体的氧化电位约0.85V。这说明在两种氧化膜试样表面都有PTH膜

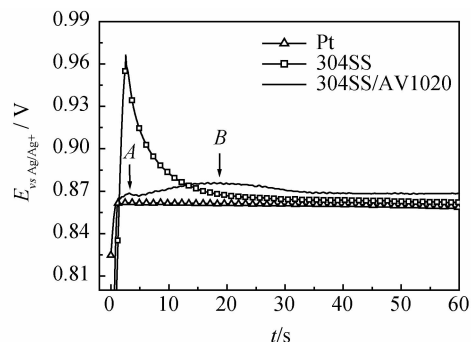


图3 不同电极上电沉积PTH膜的电位-时间关系曲线

Fig. 3  $E-t$  curves of electrodeposition of PTH film on different samples in 5mM bithiophene + 0.1M TBAPF<sub>6</sub> acetonitrile solution

生成。与在304SS/AV1020氧化膜上沉积的曲线不同,304SS/AV800氧化膜上沉积PTH膜的合成曲线在沉积之初出现一个小的电位阶跃后,电位便趋于稳定,这一点与在Pt电极上有些类似。这是由于304SS/AV800氧化膜致密且阳极溶解速率小。上述两条氧化膜合成曲线的比较表明,不同形态的氧化膜对PTH膜的电沉积过程有很大的影响。

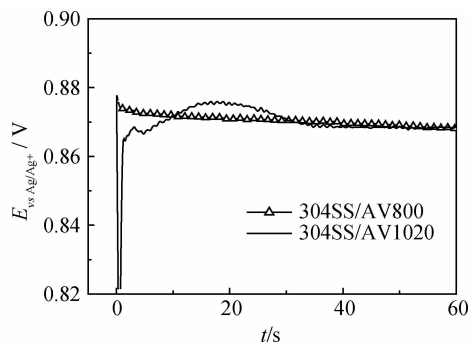


图4 不同的304不锈钢载波钝化膜上电沉积PTH膜的电位-时间关系曲线

Fig. 4  $E-t$  curves of electrodeposition of PTH film on 304SS/AV800 and 304SS/AV1020 samples in 5mM bithiophene + 0.1M TBAPF<sub>6</sub> acetonitrile solution

## 2.2 复合膜的表征

图5示出两种载波条件下,合成电量为20mC/cm<sup>2</sup>的复合膜在0.1M的TBAPF<sub>6</sub>乙腈溶液中的循环伏安曲线。与在相同条件下Pt电极上合成的PTH膜相比,304SS/AV1020/PTH与304SS/AV800/PTH复合膜的循环伏安曲线几乎重叠,且出现一个氧化峰,两个还原峰。氧化峰电位为 $E_{pa}=0.695V$ ,两个还原峰电位分别为 $E_{pc1}=0.642V$ , $E_{pc2}=0.305V$ 。仅在半峰宽上略有不同,依次为0.068, 0.057V和0.060V。这说明在金属氧化物上生成的PTH层的电化学氧化还原性能与Pt惰性电极相一致。

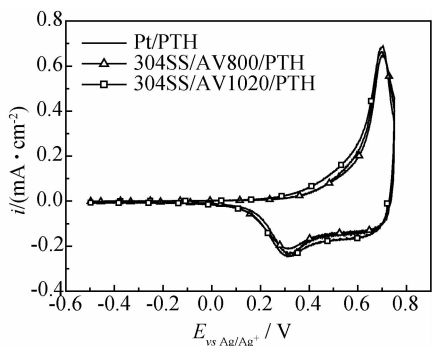


图 5 不同载波条件制备的复合膜在 0.1M TBAPF<sub>6</sub> 乙腈溶液中的循环伏安曲线

Fig. 5 Cyclic voltammograms of different electrodes in monomer-free 0.1M TBAPF<sub>6</sub> acetonitrile solution

电化学合成的 304SS/AV1020/PTH 复合膜的全反射 FTIR 谱示于图 6。曲线(c)在 500~1500cm<sup>-1</sup> 范围内,出现 1330,1200,1120,1025cm<sup>-1</sup> 的四个吸收带为掺杂态特征峰。另外,789cm<sup>-1</sup> 为 2,5-取代的  $\beta$  位的 C—H 面外弯曲振动,690cm<sup>-1</sup> 为 2 取代的 C—H 面外弯曲振动。由于 PTH 膜比较薄,因此复合膜还原态的红外光谱曲线(b)在 1000~1500cm<sup>-1</sup> 范围内,呈现出部分 AV1020 氧化膜的红外光谱峰,但在 789cm<sup>-1</sup> 处出现的聚噻吩 2,5-取代特征峰,验证了 304 不锈钢氧化膜表面上包覆有按  $\alpha$ - $\alpha'$  规则连接的 PTH 膜<sup>[9]</sup>。

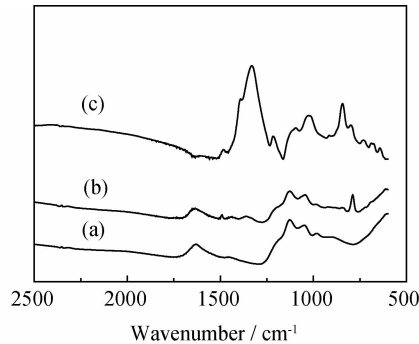


图 6 复合膜的全反射红外光谱分析

(a)304SS/AV1020 氧化膜;(b)304SS/AV800/PTH 复合膜还原态;(c)304SS/AV1020/PTH 复合氧化膜

Fig. 6 FTIR analysis of composite films

(a)304SS/AV1020 film;(b)reductive state of 304SS/AV800/PTH film;(c)oxidation state of 304SS/AV1020/PTH film

PTH 作为导电聚合物,电导率是衡量其性能的重要指标。未经掺杂的无缺陷共轭体系的 PTH 并不具有导电性。经掺杂后,PTH 膜才具有一定的导电性。本实验条件下生成的 PTH 复合膜的电导率在 5~10S/cm 的范围内,具有较好的导电性能,属于导体范畴。

参照 ASTM—F1044—05 进行界面结合强度的测试,不同条件下试样的结合强度列于表 1。由表 1 数据可知,经载波氧化处理后,PTH 膜与基体的结合力都有很大程度的提高。其中,以 304SS/AV1020/PTH 试样的界面结合强度最大。这是由于 304SS/AV1020 氧化膜的多孔性,PTH 膜在电沉积时形成了与多孔氧化物的嵌合层<sup>[10]</sup>,提高了 PTH 膜与基体的界面结合强度。

表 1 PTH 膜与基体的结合强度

| Table 1 Adhesive strength of PTH film to the substrates |                       |
|---|-----------------------|
| Sample  | Adhesive strength/MPa |
| Blank   | 18.2                  |
| 304SS/PTH   | 0.81                  |
| 304SS/AV800/PTH   | 4.98                  |
| 304SS/AV1020/PTH  | 5.10                  |

2.3 复合膜的耐蚀性

304SS/AV800/PTH, 304SS/AV1020/PTH 复合膜与其基底在 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的腐蚀电位-时间曲线示于图 7。304SS/AV800 与 304SS/AV1020 的初始电位分别为 0.357V 与 0.409V,经 10h 后,电位急骤下降,并随着时间的延长基本稳定在 -0.4V,处于活性溶解状态。这说明未经后处理的不锈钢载波氧化膜不能长时间地保护 304 不锈钢基体<sup>[11]</sup>。304SS/AV800/PTH 与 304SS/AV1020/PTH 试样的初始电位分别为 0.677V 和 0.671V,随着浸泡时间的延长开路电位徐徐下降,10h 后,电位进入平台区,表明复合膜层起到有效的屏障作用。经 120h 的浸泡,复合膜的开路电位保持在 0.4V 左右,说明在强酸性介质中,包覆 PTH 复合膜的不锈钢仍在钝化区内,复合膜没有破损,仍有很强的保护作用。需要指出的是,浸泡 120h 后的 304SS/AV800/PTH 试样上 PTH 膜,取出后一擦拭即脱落,而 304SS/AV1020/PTH 试样上的 PTH 膜致密而牢固,取出后擦拭不掉。

图 8 示出 304SS/AV800/PTH,304SS/AV1020/PTH 复合膜与其基底在 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的阳极极化曲线。由图 8 可知,两种复合膜的腐蚀电位分别为 0.467V 与 0.579V,较 304SS 的分别提高约 0.8V 和 0.9V。304SS/AV800/PTH 与 304SS/AV1020/PTH 试样在极化开始就进入钝化区。在阳极极化电位 0.6V 处,两个试样与 304SS 的电流密度分别为 0.73, 0.037, 23 $\mu$ A/cm<sup>2</sup>,这说明复合膜抑制了阳极活性溶解,对 304 不锈钢基体起到有效的保护作用。304SS/

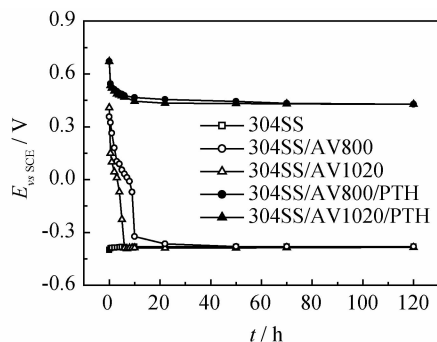


图7 室温 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中 304SS, 304SS/AV800, 304SS/AV1020 与两复合膜的腐蚀电位-时间关系曲线

Fig. 7 The  $E_{\text{ocp}}-t$  curves of 304SS, 304SS/AV800, 304SS/AV1020 and two complex films in 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution at room temperature

AV800 基底的极化电流密度小于 304SS/AV1020 试样, 这表明其耐蚀性优于 304SS/AV1020, 这与其表面氧化膜致密无孔相一致<sup>[12]</sup>。然而, 304SS/AV1020/PTH 却比 304SS/AV800/PTH 试样的过钝化电位正移约 0.2V, 维钝电流密度降低 1 个数量级左右。这一现象是由于 304SS/AV1020 氧化膜的多孔性, 与 PTH 形成界面结合强度高的高分子氧化物嵌合层, 提高了膜的耐蚀性。

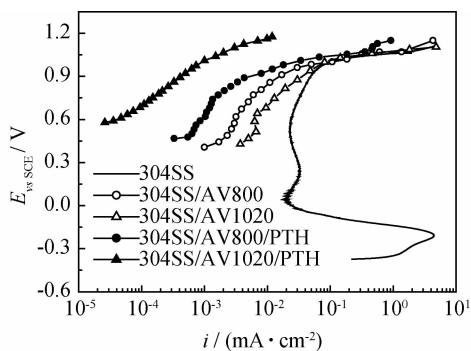


图8 复合膜与 304SS, 304SS/AV800, 304SS/AV1020 试样在 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中的阳极极化曲线

Fig. 8 The anodic polarization curves recorded for 304SS, 304SS/AV800, 304SS/AV1020, 304SS/AV800/PTH and 304SS/AV1020/PTH in 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution at room temperature

为进一步考察复合膜对金属基体的保护作用, 在硫酸溶液中考察了浸泡时间对交流阻抗谱的影响。304SS/AV1020/PTH 试样在 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中浸泡不同时间的 EIS 谱示于图 9。由图 9 可知, 不同浸泡时间对应的交流阻抗谱的变化趋势一致。图 9(a) 的复合膜在曲线的高频端都表现为一个容抗弧, 代表典型的膜/溶液或金属/膜界面电容  $C_{\text{dl}}$  与反应电阻  $R_{\text{ct}}$  并联电路; 低频端则出现电容的行为, 这与有机介质中的

Nyquist 图相近。选用  $R(QR)(Q(RW))$  等效电路进行拟合<sup>[13]</sup>。拟合的 304SS/AV1020/PTH 试样在 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中不同浸泡时间对应的交流阻抗参数示于表 2。随着浸泡时间延长, Nyquist 图高频端的容抗弧半径增大, 反应电阻  $R_{\text{ct}}$  由  $37.2 \Omega \cdot \text{cm}^2$  增大至  $118.6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , 其原因是 PTH 膜随着浸泡时间延长发生脱掺杂反应, 膜还原时, 其导电性下降, 导致反应阻力增加; 而对应 Bode 图中 (图 9(b)) 的相角向低频端移动。浸泡 20h 后, 在频率  $1000 \sim 100 \text{Hz}$  范围内, 相角有升高的现象, 这是因为 PTH 膜还原时, 膜会缩水, 减小表面的微孔<sup>[14]</sup>, 对应极限电容  $Y_A$  呈小幅度的减小。经 120h 的浸泡, 低频端相角值仍很高, 表现为电容行为, 说明复合膜很完整, 没有破损, 此时的开路电位处在 0.4V 左右, 表明不锈钢基体仍维持在钝化状态。

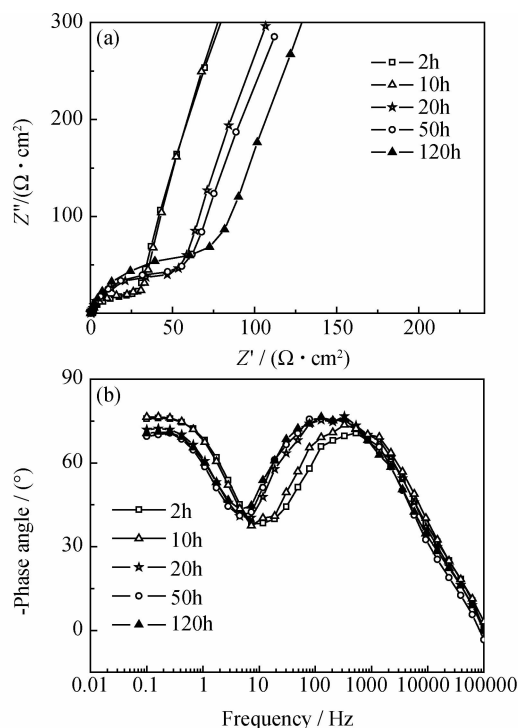


图9 304SS/AV1020/PTH 试样在 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中浸泡不同时间的 EIS 谱 (a)Nyquist 图;(b)Bode 图

Fig. 9 EIS curves for 304SS/AV1020/PTH sample in 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution after various exposure time at room temperature (a)Nyquist;(b)Bode

### 3 结论

(1) 以 304 不锈钢为基体, 通过载波钝化后在其氧化膜上电沉积 PTH 膜, 制备了 304SS/氧化膜/PTH 的复合膜。

表 2 304SS/AV1020/PTH 试样在 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中不同浸泡时间对应的交流阻抗参数

Table 2 Parameters of the EIS diagram for 304SS/AV1020/PTH sample in 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution after various exposure time

| Exposure time/h | $R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$ | $Y_{dl}/(\text{S} \cdot \text{s}^{-n} \cdot \text{cm}^{-2})$ | $n$   | $R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$ | $Y_A/(\text{S} \cdot \text{s}^{-n} \cdot \text{cm}^{-2})$ | $n$   | $R_A/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$ |
|-----------------|----------------------------------|--|-------|-------------------------------------|---|-------|----------------------------------|
| 2               | 0.208                            | $3.77 \times 10^{-4}$  | 0.838 | 37.2                                | $1.38 \times 10^{-3}$                                     | 0.989 | 1953                             |
| 10              | 0.210                            | $3.81 \times 10^{-4}$  | 0.859 | 39.6                                | $1.35 \times 10^{-3}$                                     | 1     | 2030                             |
| 20              | 0.235                            | $3.87 \times 10^{-4}$  | 0.861 | 76.0                                | $1.23 \times 10^{-3}$                                     | 1     | 5720                             |
| 50              | 0.261                            | $3.88 \times 10^{-4}$  | 0.871 | 83.0                                | $1.16 \times 10^{-3}$                                     | 1     | 6050                             |
| 120             | 0.321                            | $3.95 \times 10^{-4}$  | 0.879 | 118.6                               | $1.02 \times 10^{-3}$                                     | 1     | 7968                             |

(2)通过红外光谱与循环伏安法表征了复合膜的分子结构、表面形态与电化学性能。结果表明,复合膜中的 PTH 层的分子结构按  $\alpha$ - $\alpha'$  规则连接,并具有良好的电化学氧化还原可逆性。复合膜的电导率在 5~10S/cm 的范围内。

(3)304SS/PTH 和 304SS/AV800/PTH,304SS/AV1020/PTH 复合膜的界面结合强度分别为 0.81, 4.98MPa 和 5.10MPa。在 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的耐蚀性测试结果,两复合膜的腐蚀电位正移 0.80V,使 304 不锈钢基体保持在钝化状态,抑制了 304 不锈钢基体的阳极活性溶解,提高了耐蚀性能。比较而言,由于 304SS/AV1020 表面多孔性与 PTH 膜形成多孔氧化物的嵌合层,使得 304SS/AV1020/PTH 复合膜的电化学、电学及界面结合强度均优于 304SS/AV800/PTH 复合膜。

参考文献

[1] HU X, WANG G M, WONG T K S. Effect of aqueous and organic solvent ratio on the electropolymerization of bithiophene in the mixed solutions[J]. Synthetic Metals, 1999, 106(3): 145—150.

[2] RONCALI J. Conjugated poly(thiophenes): synthesis, functionalization, and applications[J]. Chemical Reviews, 1992, 92(4): 711—738.

[3] REN S, BARKEY D. Electrochemically prepared poly(3-methylthiophene) films for passivation of 430 stainless steel[J]. J Electrochem Soc, 1992, 139(4): 1021—1026.

[4] ZHANG J X, YUAN J, QIAO Y N, et al. The corrosion and passivation of SS304 stainless steel under square wave electric field[J]. Materials Chemistry and Physics, 2003, 79(1): 43—48.

[5] FUJIMOTO S, TSUJINO K, SHIBATA T. Growth and properties of Cr-rich thick and porous oxide films on type 304 stainless steel formed by square wave potential pulse polarization[J]. Electrochimica Acta, 2001, 47(4): 543—551.

[6] ASTM standard F1044—05, standard test method for shear testing of calcium phosphate coatings and metallic coatings [S].

[7] 张俊喜, 乔亦男, 曹楚南, 等. 不锈钢载波钝化的研究和应用[J]. 上海电力学院学报, 2004, 20(3): 27—34.

ZHANG Jun-xi, QIAO Yi-nan, CAO Chu-nan, et al. The investi-

gation and application of A. V. passivation of stainless steel[J]. Journal of Shanghai University of Electric Power, 2004, 20(3): 27—34.

[8] SCHULTZE J W, JUNG K G. Regular nanostructured systems formed electrochemically: deposition of electroactive polybithiophene into porous silicon[J]. Electrochimica Acta, 1995, 40(10): 1369—1383.

[9] MOREA G, LSABBATINI L, ZAMBONIN P G, et al. Modification of polybithiophene by electrochemical cycling studied by ToF-SIMS and XPS [J]. Macromolecules, 1991, 24(12): 3630—3637.

[10] 金绪刚, 黄承亚, 龚克成. 本征导电聚合物涂层及界面[J]. 化学研究与应用, 1997, 9(4): 332—337.

JIN Xu-gang, HUANG Cheng-ya, GONG Ke-cheng. Intrinsically conducting polymer coatings and interfaces[J]. Chemical Research and Application, 1997, 9(4): 332—337.

[11] KWIATKOWSKI L, MANSFELD F. Surface modification of stainless steel by an alternating voltage process[J]. J Electrochem Soc, 1993, 140(3): 39—41.

[12] 张俊喜, 颜立成, 魏增福, 等. 不锈钢载波钝化膜的生长过程[J]. 金属学报, 2004, 40(4): 404—410.

ZHANG Jun-xi, YAN Li-cheng, WEI Zeng-fu, et al. Formation of passive film on 304 stainless steel under alternating voltage electric field[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2004, 40(4): 404—410.

[13] 梁成浩, 陈婉, 黄乃宝, 等. 惰性电极上电合成聚噻吩膜的分形特征研究[J]. 材料科学与工艺, 2009, 17(1): 8—12.

LIANG Cheng-hao, CHEN Wan, HUANG Nai-bao, et al. Fractal characteristics of electrochemical synthetic polybithiophene on inert electrode[J]. Materials Science and Technology, 2009, 17(1): 8—12.

[14] WESSLING B, POSDORFER J. Corrosion prevention with an organic metal (polyaniline): corrosion test results [J]. Electrochimica Acta, 1999, 44(12): 2139—2147.

基金项目: 国家高技术研究发展计划资助项目(2006AA11A134)

收稿日期: 2012-02-14; 修订日期: 2012-04-05

作者简介: 梁成浩(1951—), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事金属腐蚀电化学, 材料表面改性研究工作, 联系地址: 辽宁大连市凌海路一号大连海事大学交通运输装备与海洋工程学院(116026), E-mail: lchenghao@126.com