

# 铝合金表面抗腐蚀薄膜的制备及性能研究

石阳阳<sup>1</sup>, 程广贵<sup>1</sup>, 张忠强<sup>1</sup>, 丁建宁<sup>1,2</sup>, 郭立强<sup>1</sup>, 张伟<sup>1</sup>, 凌智勇<sup>1</sup>

(1. 江苏大学, 江苏 镇江 212013)

(2. 常州大学, 江苏 常州 213164)

**摘要:** 采用分子自组装方法在铝合金表面制备了 3-氨基丙基三乙氧基硅烷(KH550)膜、KH550/氧化石墨烯(GO)复合薄膜。借助扫描电子显微镜(SEM)、拉曼光谱仪(Raman)和傅里叶红外光谱仪(FTIR)表征了样品表面形貌和微结构, 通过电化学工作站测试了样品腐蚀电位和腐蚀电流密度。结果表明: KH550 的氨基(-NH<sub>2</sub>)与 GO 的羧基(-COOH)发生缩合反应, 使 KH550 与 GO 成功接枝。KH550 硅烷膜和 KH550/GO 复合薄膜与铝合金发生了化学反应, 生成了 Si-O-Al 键, 增加了薄膜粘附力; 同时 2 种薄膜均有效提高了铝合金抗腐蚀性。

**关键词:** 铝合金; 硅烷偶联剂; 氧化石墨烯; 分子自组装; 抗腐蚀性

中图分类号: TG146.2<sup>+</sup>1

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)04-0952-05

铝及其合金密度小、强度高、价格低廉, 在海洋工程结构中具有广泛应用<sup>[1,2]</sup>。但铝及其合金极易与海水发生电化学腐蚀<sup>[3]</sup>, 而降低其使用寿命。为了提高铝合金在海水中的抗腐蚀性能, 产生了很多铝合金表面防腐处理技术。其中硅烷化工艺是近年来出现的最为有效的金属表面处理方法<sup>[4]</sup>。D. O. Flamini 等<sup>[5]</sup>在铝合金表面制备 3-(苯基氨基)丙基三甲氧基硅烷(AnSi)和正辛基三甲氧基硅烷(OcSi)膜作为铝合金漆底的初步缓蚀剂。Monica Trueba 等<sup>[6]</sup>在不同铝合金表面制备不同浓度的 AnSi 硅烷膜和 OcSi 硅烷膜, 用以提升铝合金的抗腐蚀性能, 并探究了铝合金内其他金属对铝合金电化学腐蚀的影响。Hu 等<sup>[7]</sup>通过电化学沉积法在铝合金上制备甲基三甲氧基硅烷(MTMS)、乙氧基三甲氧基硅烷(VTMS)、十二烷基三甲氧基硅烷(DTMS)膜, 硅烷膜与铝基通过化学键相连, 具有很好的抗腐蚀性。将 GO 用于铝电极抗腐蚀的研究也是金属表面处理未来的研究方向之一。Prabakar 等<sup>[8]</sup>在锂电池的铝电极上通过旋涂法制备 GO 膜, 发现抗腐蚀性大幅提升。关于硅烷偶联剂复合薄膜的制备及抗腐蚀应用也越来越广泛, Xiao 等<sup>[9]</sup>先在铝管表面组装一层双-[3-(三乙氧基)硅丙基]四硫化物(BTESPT)硅烷膜, 再在膜上沉积稀土铈转化膜制得硅烷稀土复合薄膜, 测试结果表明其耐蚀性大幅提高。V. Dalmoro 等<sup>[10]</sup>研究发现在铝合金表面制备四乙氧基硅烷(TEOS)/乙二胺四亚甲基磷酸(EDTPO)复合薄膜, 可以减缓铝合金的电化学腐蚀。

本实验以 6063 铝合金为基材, 通过分子自组装方法在铝合金表面制备 KH550 硅烷膜及 KH550/GO 复合薄膜。KH550 一端官能团与铝合金表面通过化学键相连, 另一端官能团通过缩合反应与 GO 结合, 提高了 KH550 硅烷膜、KH550/GO 复合薄膜与铝合金的结合强度和铝合金的抗腐蚀性。

## 1 实验

铝合金基材首先经过机械抛光处理并经丙酮超声清洗 15 min。然后以铝合金为阴极、碳棒为阳极, 在体积比为 1:4 的高氯酸/乙醇混合溶液中, 3 V 直流电压下进行电化学抛光 3 min。取出依次用无水乙醇、去离子水冲洗, 最后放入 0.5 mol/L 的 NaOH 溶液处理 2 min。取出用去离子水冲洗, 氮气吹干备用。按体积比 1:7:13 取 KH550、去离子水和无水乙醇, 先将去离子水与无水乙醇均匀混合, 然后将 KH550 加到混合溶液中, 35 °C 水解 1 h。将 GO 分散液(分散剂为二甲基甲酰胺(DMF), GO 质量分数为 0.5 mg/mL)、KH550 和 DMF 按照体积比 1:17:46 配制, 70 °C 磁力搅拌反应 24 h, 得到 KH550/GO 复合溶液; 取 KH550/GO 溶液和去离子水按体积比 1:2 配制, 35 °C 水解 1 h。将铝合金浸入 2 种水解溶液中, 10 min 后取出, 120 °C 固化 1 h, 制得 KH550 硅烷膜和 KH550/GO 复合薄膜。作为对比, 取 GO 分散液, 旋涂于铝合金表面, 80 °C 烘干 12 h, 得 GO 膜。

收稿日期: 2015-04-04

基金项目: 国家自然科学基金(51005103, 11102074)

作者简介: 石阳阳, 男, 1992 年生, 硕士生, 江苏大学微纳材料科学技术研究中心, 江苏 镇江 212013, E-mail: shiyangyang1992@163.com

## 2 结果与分析

### 2.1 薄膜的表面形貌

采用JSM-7001F扫描电子显微镜观察空白铝合金、KH550硅烷膜及KH550/GO复合薄膜的形貌，如图1所示。

从图1可以看出，图1a中铝合金表面高低不平，是因为铝合金含杂质，电化学抛光时形成的第二相与基体材料的电位不同，导致表面凹坑。图1b中KH550硅烷膜表面较为平整。由于采用的是浸涂法进行自组装，制备过程中铝合金表面溶液分布不均，导致有些位置膜层偏厚。相对于空白铝合金，硅烷膜处理后的铝合金表面光滑了很多。由图1c可以看出KH550/GO复合薄膜表面平整性不如KH550硅烷膜。一是因为自组装时复合溶液分布不均，二是因为加入了GO，GO在复合溶液中分散不均。图中的褶皱表明复合薄膜中存在GO。

### 2.2 薄膜的微结构

采用美国 ThermoFisher 公司 DXR 型激光拉曼光

谱仪(激光波长 532 nm, 功率 8 mW), 测试铝合金表面 GO 膜、KH550 硅烷膜及 KH550/GO 复合薄膜的散射光谱。

图2给出了3组样品的拉曼图谱。GO膜中1348, 1581和2680  $\text{cm}^{-1}$ 分别表示D峰、G峰和2D峰, 这3个峰为GO特征峰<sup>[11,12]</sup>, 表明铝合金表面的物质为GO。未出现与铝相关的吸收特征峰, 说明GO没有与铝合金反应。

KH550 硅烷膜中主要关注 700~3500  $\text{cm}^{-1}$ 和 600~1800  $\text{cm}^{-1}$  2 个波数范围<sup>[13,14]</sup>, 3276 和 3218  $\text{cm}^{-1}$  处为 KH550 中-NH<sub>2</sub> 的 N-H 反对称和对称伸缩振动峰, 1597  $\text{cm}^{-1}$ 附近为 N-H 变形振动峰。859 和 786  $\text{cm}^{-1}$  分别为 Si-C 和 C-C 伸缩振动峰, 2907 和 2890  $\text{cm}^{-1}$  表示亚甲基(-CH<sub>2</sub>)的 C-H 伸缩振动峰。图中未出现 C-O 非对称伸缩振动峰 1077  $\text{cm}^{-1}$ 、Si-O-C 伸缩振动峰 1098  $\text{cm}^{-1}$  及甲基(-CH<sub>3</sub>)的 C-H 反对称和对称伸缩振动峰 2941 和 2839  $\text{cm}^{-1}$ , 是因为 KH550 发生了水解, 水解反应为:

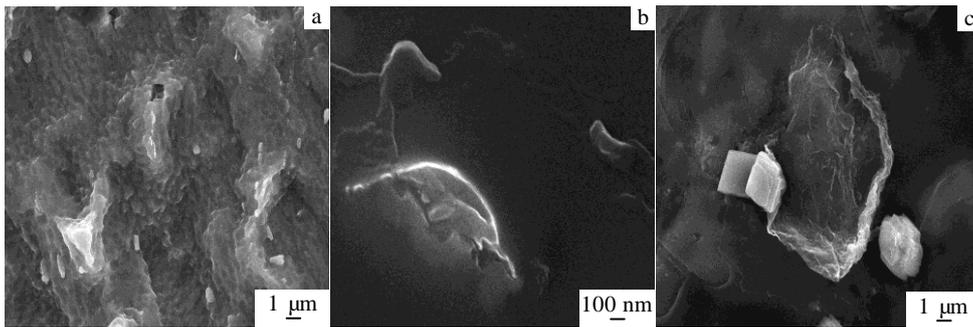
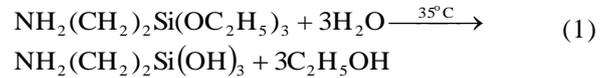


图1 不同样品的SEM照片

Fig.1 SEM images of different samples: (a) bare Al, (b) KH550 film on Al, and (c) KH550/GO film on Al

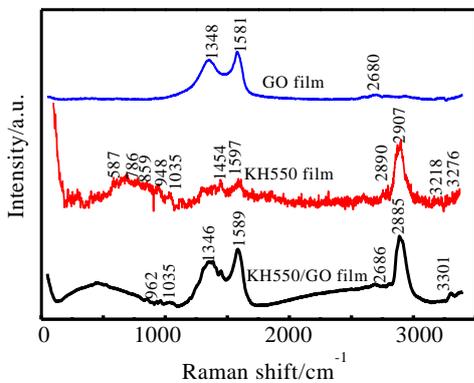
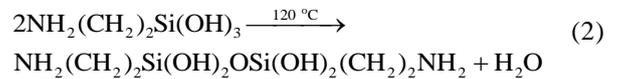


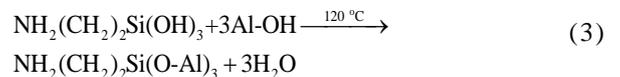
图2 不同薄膜的 Raman 图谱

Fig.2 Raman spectra of different films

所以上述基团均消失, 图中出现的 948  $\text{cm}^{-1}$ 附近吸收峰归属于硅醇基团之间相互缩合形成的 Si-O-Si 桥式伸缩振动和 O-Si-O 伸缩振动, 缩合反应为:



1035  $\text{cm}^{-1}$  归属于硅醇基团和铝基底表面羟基(-OH)缩合形成的 Si-O-Al 中 Si-O 伸缩振动, 同时硅氧基(-SiO<sub>3</sub>)的对称和反对称伸缩振动峰偏移为 666  $\text{cm}^{-1}$  和 587  $\text{cm}^{-1}$ , 表明 KH550 在铝表面成功自组装, 自组装反应为:



KH550/GO 复合薄膜中未出现 C-O 非对称伸缩振动峰 1077  $\text{cm}^{-1}$ 、Si-O-C 伸缩振动峰 1098  $\text{cm}^{-1}$  及-CH<sub>3</sub>

的 C-H 反对称和对称伸缩振动峰 2941 和 2839  $\text{cm}^{-1}$ , 出现的 962  $\text{cm}^{-1}$  附近吸收峰归属于硅醇基团之间相互缩合形成的 Si-O-Si 桥式伸缩振动和 O-Si-O 伸缩振动、1035  $\text{cm}^{-1}$  归属于硅醇基团和铝基底反应生成的 Si-O-Al 中 Si-O 伸缩振动, 表明复合溶液水解成功且复合薄膜在铝表面完成自组装。图中出现的 1346, 1589 和 2686  $\text{cm}^{-1}$  表示 GO 的 D 峰、G 峰和 2D 峰, 表明复合薄膜含有 GO。同时图中只有 -NH<sub>2</sub> 的 N-H 反对称伸缩振动峰 3301  $\text{cm}^{-1}$ , 没有对称伸缩振动峰和变形振动峰, 是因为 KH550 的 -NH<sub>2</sub> 与 GO 的 -COOH 发生了反应。为进一步验证这一推断, 采用傅里叶红外光谱仪分别对 GO、KH550 和水解后的 KH550/GO 溶液进行了分析。

采用 NEXUS 傅里叶变换红外光谱仪(迈克尔逊干涉仪, 硅碳棒作为红外光源, 溴化钾做压片), 测试 GO、KH550 及水解的 KH550/GO 溶液的干涉光谱, 如图 3 所示。GO 中 3403  $\text{cm}^{-1}$  对应氢键 O-H 伸缩振动, 1080  $\text{cm}^{-1}$  属于 C-OH 中 C-O 伸缩振动峰, 1676  $\text{cm}^{-1}$  属于 C=O 吸收特征峰。1286  $\text{cm}^{-1}$  属于 C-O 反对称伸缩振动峰, 920  $\text{cm}^{-1}$  属于羧酸二聚体中 O-H 面外弯曲振动峰。2971  $\text{cm}^{-1}$  附近归属于 C-C 对称和反对称伸缩振动峰, 这表明样品为 GO<sup>[15]</sup>。

KH550 中 3421 和 1575  $\text{cm}^{-1}$  对应 -NH<sub>2</sub> 中 N-H 伸缩和弯曲振动, 1599  $\text{cm}^{-1}$  附近对应 -NH<sub>2</sub> 变形振动。1412 和 1299  $\text{cm}^{-1}$  对应 Si-CH<sub>2</sub> 中 -CH<sub>2</sub> 变形振动和剪切振动, 1474 和 1387  $\text{cm}^{-1}$  对应 -CH<sub>2</sub> 弯曲振动和变形振动<sup>[16,17]</sup>。771 和 643  $\text{cm}^{-1}$  对应 -SiO<sub>3</sub> 中 Si-O 对称和反对称伸缩振动, 1079  $\text{cm}^{-1}$  对应 Si-O-C 反对称伸缩振动<sup>[18,19]</sup>。2974 和 2888  $\text{cm}^{-1}$  对应 -Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 中乙氧基 (-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) 反对称和对称伸缩振动, 1163  $\text{cm}^{-1}$  对应 -Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 中 C-H 摇摆振动, 表明样品为 KH550。

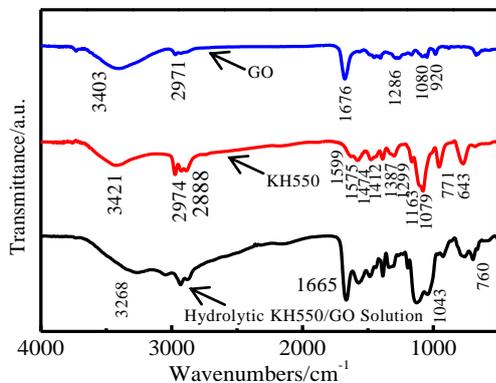
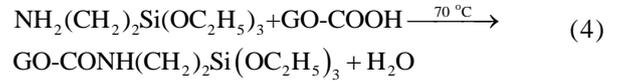


图 3 不同样品的 FTIR 光谱

Fig.3 FTIR spectra of different samples

对比水解的 KH550/GO 溶液与 GO、KH550 可以看出, -NH<sub>2</sub> 中 N-H 伸缩振动峰 3421  $\text{cm}^{-1}$  消失了。-COOH 中 C=O 伸缩振动峰偏移为 1665  $\text{cm}^{-1}$ , 羧酸二聚体中 O-H 面外弯曲振动峰消失。样品中仍含有 O-H 伸缩振动峰 3268  $\text{cm}^{-1}$ , 且 -COOH 与 -NH<sub>2</sub> 反应更强烈, 从而表明 GO 的 -COOH 与 KH550 的 -NH<sub>2</sub> 发生了缩合反应, KH550 与 GO 接枝成功。接枝反应如下:



760  $\text{cm}^{-1}$  属于复合溶液中 Si-OH 弯曲振动峰的一部分<sup>[19]</sup>, 且 -Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 中 -OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> 伸缩振动峰和 Si-O-C 反对称伸缩振动峰消失, 说明 KH550 已水解。1043  $\text{cm}^{-1}$  属于硅醇基团之间相互缩合形成的 Si-O-Si 中 Si-O 反对称伸缩振动峰, 表明部分水解后的 KH550 发生了内部缩合。

### 2.3 抗腐蚀性能

采用电化学工作站测试样品在质量分数为 3.5% NaCl 溶液中的塔菲尔极化曲线(图 4), 实验前用环氧树脂进行试样的表面包裹, 使工作部分与溶液接触面积为 10 mm×10 mm, 采用标准的三电极体系(工作电极、饱和甘汞电极为参比电极、铂为对电极), 灵敏度为 10  $\mu\text{A}$ , 扫描速率 1 mV/s, 扫描范围 -1.0~ -0.65 V。所得不同样品的腐蚀电流密度和腐蚀电位见表 1。

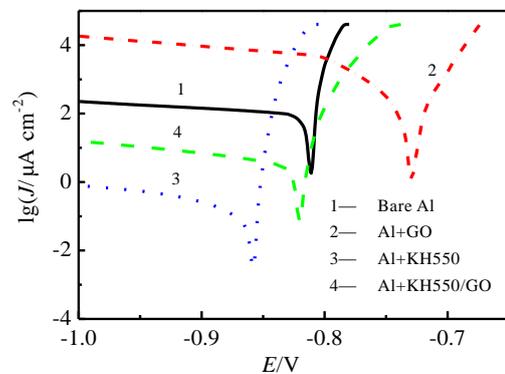


图 4 不同样品的塔菲尔极化曲线

Fig.4 Tafel polarization curves of different samples

表 1 腐蚀电位和腐蚀电流密度

Table 1 Corrosion potential and current density

Sample	$\phi_{\text{corr}}/\text{V}$	$J_{\text{corr}}/\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$
Al alloy	-0.811	33.192
GO film	-0.721	41.686
KH550 film	-0.857	0.0794
KH550/GO film	-0.818	0.5709

由表 1 可以看出, GO 膜的腐蚀电位相对于空白铝合金正移, 表明 GO 膜提高了铝合金耐蚀性。KH550 硅烷膜腐蚀电位相对于空白铝合金负移, 使铝合金耐蚀性降低, 而 KH550/GO 复合薄膜只有微量负移, 对铝合金耐蚀性影响很小。同时, KH550 硅烷膜和 KH550/GO 复合薄膜的腐蚀电流密度相对于空白铝合金下降了 2~3 个数量级, 表明 KH550 硅烷膜和 KH550/GO 复合薄膜有效降低了铝合金的腐蚀速度。对比 KH550 硅烷膜与 KH550/GO 复合薄膜, 前者腐蚀电流密度小于后者, 说明 KH550 硅烷膜的缓蚀性比复合薄膜好, 此时 GO 和部分还原的石墨烯并没有起到进一步降低腐蚀速度的作用<sup>[20]</sup>, 但复合薄膜腐蚀电位高, 耐蚀性好。相对于 KH550 硅烷膜, 引入了 GO 的复合薄膜在不改变铝合金耐蚀性的前提下, 降低了铝合金腐蚀速度, 但腐蚀机理还需深入研究。

### 3 结 论

1) 通过 Raman 光谱测试, 发现 KH550 和 KH550/GO 复合溶液水解且自组装成功, 所得薄膜均在铝表面生成 Si-O-Al, 部分水解的 KH550 以 Si-O-Si 的形式缩合, 且 KH550 的-NH<sub>2</sub> 与 GO 的-COOH 发生了缩合反应。

2) 通过 FTIR 光谱测试, 对比水解后的 KH550/GO 溶液与 GO、KH550 的傅里叶红外光谱图, 表明 KH550 与 GO 接枝成功。

3) 抗腐蚀性能测试表明, 在铝合金表面通过分子自组装制备的 KH550 硅烷膜和 KH550/GO 复合薄膜可以有效提高铝合金的抗腐蚀性能。

#### 参考文献 References

- [1] Davenport A J, Isaacs H S, Kendig M W. *Corrosion Science*[J], 1991, 32(5-6): 653  
 [2] Bethencourt M, Botana F J, Cano M J *et al. Applied Surface Science*[J], 2002, 189(1-2): 162  
 [3] Szklarska-Smialowska Z. *Corrosion Science*[J], 1999, 41(9):

1743

- [4] Zhao J, Xia L, Sehgal A *et al. Surface and Coating Technology*[J]. 2001, 140(1): 51  
 [5] Flamini D O, Trueba M, Trasatti S P. *Progress in Organic Coatings*[J], 2012, 74(2): 302  
 [6] Trueba Monica, Trasatti Stefano P, Flamini Daniel O. *Corrosion Science*[J], 2012, 63: 59  
 [7] Hu J M, Liu L, Zhang J Q *et al. Progress in Organic Coatings*[J], 2007, 58: 265  
 [8] Prabakar S J Richard, Hwang Yun-Hwa, Bae Eun Gyoung *et al. Carbon*[J], 2013, 52: 128  
 [9] Xiao W, Man R L, Miao C *et al. Rare Earths*[J], 2010, 28(1): 117  
 [10] Dalmoro V, Dos Santos J H Z, Armelin E *et al. Corrosion Science*[J], 2012, 60: 173  
 [11] Chen D, Tang L H, Li J H. *Chemical Society Reviews*[J], 2010, 39: 3157  
 [12] Yang Y H, Sun H J, Peng T J *et al. Acta Physico-Chimica Sinica*[J], 2011, 27 (3): 736  
 [13] Shmzu I, Okabayash H, Taga K *et al. Colloid and Polymer Science*[J], 1997, 275(6): 555  
 [14] Chen Hui(陈 惠), Shen Xiaoying(沈晓瑛), Gu Wei(顾 伟) *et al. Spectroscopy and Spectral Analysis*(光学与光谱分析)[J], 2004, 24(5): 543  
 [15] Dreger D R, Park Sungin, Bielawski C W *et al. Chemical Society Reviews*[J], 2010, 39(1): 228  
 [16] Yim H, Kent M S, Tallant D R *et al. Langmuir*[J], 2005, 21(10): 4382  
 [17] Franquet A, Terryn H, Vereecken J. *Thin Solid Films*[J], 2003, 441(1-2): 76  
 [18] Li Y S, Ba Abdul. *Spectrochimica Acta*[J], 2008, 70(5): 1013.  
 [19] Finocchio E, Macis E, Raiteri R. *Langmuir*[J], 2007, 23(5): 2505  
 [20] Dhiraj Prasai, Carlos Tuberquia Juan, Harl Robert R *et al. Nano*[J], 2012, 6(2): 1102

## Preparation and Properties of Anti-corrosion Film on Surface of Aluminum Alloy

Shi Yangyang<sup>1</sup>, Cheng Guanggui<sup>1</sup>, Zhang Zhongqiang<sup>1</sup>, Ding Jianning<sup>1,2</sup>, Guo Liqiang<sup>1</sup>, Zhang Wei<sup>1</sup>, Ling Zhiyong<sup>1</sup>

(1. Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

(2. Changzhou University, Changzhou 213164, China)

**Abstract:** 3-Triethoxysilylpropylamine (KH550) film and KH550/graphene oxide (GO) composite film were prepared on aluminum alloy by Self-Assembly Molecular (SAM). Surface morphology and microstructure of the samples were characterized by SEM, Raman and FITR. Corrosion potential and current density of the samples was also tested by the electrochemical workstation. The results show that a condensation reaction takes place between amino groups (-NH<sub>2</sub>) of KH550 and carboxy groups (-COOH) of GO, which makes success combination of KH550 and GO. The adhesion ability of the film is enhanced due to Si-O-Al linkage generated by the chemical reaction between the film and aluminum alloy. Moreover, the corrosion resistance of aluminium alloy is effectively improved by the two kinds of films.

**Key words:** aluminum alloy; KH550; GO; SAM; corrosion resistance

---

Corresponding author: Cheng Guanggui, Ph. D., Associate Professor, Research Center of Micro/Nano Science & Technology, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, P. R. China, Tel: 0086-511-88791548, E-mail: ggcheng@msn.com