

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2021.07.003

铝合金复合石墨烯薄膜的制备及腐蚀性能研究

张子聪, 郝建军*, 赵荣兴

(沈阳理工大学 环境与化学工程学院, 辽宁 沈阳 110159)

摘要: 为提高铝合金的耐腐蚀性,对经过二次阳极氧化的铝合金氧化膜进行了石墨烯改性处理,得到了硅烷偶联剂KH550/石墨烯复合薄膜。傅里叶红外光谱仪分析表明,电化学剥离制备的石墨烯经过羟基化处理后再经过KH550改性处理,石墨烯的 $-\text{COOH}$ 与KH550的 $-\text{NH}_2$ 发生了缩合反应,说明KH550成功接枝到石墨烯上;该复合膜经过电化学测试后发现,复合膜的腐蚀电流密度明显降低,从阳极氧化膜的 $3.829 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ 减小到 $1.325 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$,而且中性盐雾试验结果(NSS试验)表明,改性后的铝合金阳极氧化石墨烯复合膜耐盐雾时间达到280 h。

关键词: 铝合金;石墨烯改性;硅烷偶联剂;耐腐蚀性

中图分类号: TQ127.11

文献标识码: A

Study on Preparation and Corrosion Performance of Aluminum Alloy Composite Graphene Film

ZHANG Zicong, HAO Jianjun*, ZHAO Rongxing

(School of Environmental and Chemical Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China)

Abstract: In order to improve the corrosion resistance of aluminum alloy, the aluminum alloy oxide film after secondary anodic oxidation was modified with graphene, and a silane coupling agent KH550/graphene composite film was obtained. The analysis of the composite film by Fourier infrared spectrometer showed that the graphene prepared by electrochemical stripping was hydroxylated and then modified by KH550. The $-\text{COOH}$ of the graphene and the $-\text{NH}_2$ of KH550 had a condensation reaction, indicating that the KH550 was successful. Grafted onto graphene; after electrochemical testing of the composite film, it was found that the corrosion current density of the composite film was significantly reduced, from $3.829 \times 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ of the anodized film to $1.325 \times 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$. The results of the neutral salt spray test (NSS test) show that the salt spray resistance time of the modified aluminum alloy anodic oxide graphene composite film reaches 280 hours.

Keywords: aluminum alloy; graphene modification; silane coupling agent; the corrosion resis

铝及其合金以其高强度、低密度、低价格在海洋工程中得到广泛应用^[1-3]。但铝及其合金易发生电化学腐蚀,降低使用寿命。为进一步提高铝及其合金在海水中的耐蚀性,人们研究产生许多铝合金表面处理技术^[4, 5]。其中硅烷偶联剂由于具有不饱和键,可作为无机材料与有机材料链接的桥梁,是近期出现最有效的表面处理方法之一^[6-8]。石墨烯由于

具有优异的物理化学性能和特殊的晶体结构,将其用于提升铝合金的耐蚀性也是未来金属表面处理的研究方向之一。目前常使用的石墨烯制备方法主要有机械剥离法、化学气相沉积法、氧化还原法、电化学剥离法等^[9-11]。其中机械剥离法制备出的石墨烯晶体结构较为完整,但效率较低只适合实验室应用不适合工业上大规模生产;化学气相沉积法适合大

收稿日期: 2020-11-10

修回日期: 2020-12-01

*通信作者: 郝建军, hjj68881@163.com

面积合成石墨烯,但温度和反应时间较难控制;氧化还原法具有价格低廉、操作简便、适合大规模快速生产等优点。

本试验将会采用成本较低、操作更为简单的电化学剥离法来制备石墨烯,以1060铝合金为基材,通过在铝合金基体表面制备硅烷偶联剂KH550(KH550)硅烷膜及硅烷偶联剂KH550/石墨烯(KH550/GO)复合薄膜,研究了其与铝合金结合强度和对铝合金的耐蚀性的影响。

1 实验

实验材料采用1060铝合金,试样尺寸为50 mm×30 mm×2 mm,石墨纸尺寸为50 mm×20 mm。其余试剂均为分析纯。

1.1 改性石墨烯的制备

在电解槽中装入2 mol/L的硫酸溶液200 mL,石墨纸作为阳极,涂层钛电极作阴极,两电极之间距离约30 mm,恒电压5 V进行电解,经过超声、离心、抽滤、烘干得到石墨烯。将定量的石墨烯添加到去离子水中,超声时间30 min,对电解产物进一步分散,并静置8 h。对被离心后的物体利用无水乙醇和去离子水(体积比为5:1)进行清洗除杂,放入高速离心机中用5000 r/s高速离心10 min。对被离心后的物体使用0.4 μm纤维膜作为滤膜进行抽滤,直至抽滤液为中性。将抽滤后的物质放在表面皿上放入烘干机中烘干得到石墨烯。其中石墨纸使用前用80%的乙醇溶液清洗。

按体积比1:5取KH550、去离子水均匀混合,磁力搅拌反应2 h;取2 g水解后的KH550溶解于100 mL,配制成溶液1。2 g水解的KH550溶解在100 mL去离子水,加入20 mg所制备的石墨烯,超声分散30 min,并搅拌24 h,制备得到硅烷改性的石墨烯溶液2。

1.2 阳极氧化复合石墨烯薄膜的制备

将1060铝合金试样经过酸洗、碱蚀、冲洗后进行第一次阳极氧化处理(10%稀硫酸溶液,电压为20 V,温度15~20 °C,阳极氧化1 h)。氧化后的试样浸入褪膜溶液中褪膜处理(褪膜溶液为6%的磷酸和1.8%的铬酸混合溶液,温度75 °C,时间45 min),褪膜后的试样用去离子水冲洗,进行第二次阳极氧化处理(10%稀硫酸溶液,电压为20 V,温度0 °C,阳极氧化1 h),将经过二次阳极氧化的试样放入0.5 mol/L氢氧化钠溶液中羟基化处理(浸泡2 min,去离子水冲洗,80 °C干燥),羟基化处理后的试样分别浸

入溶液1和溶液2两种溶液中,30 min后取出,110 °C固化1 h。

1.3 性能测试

采用NEXUS傅里叶红外光谱仪对石墨烯和KH550/GO溶液进行干涉光谱,确定枝接是否

成功。将试验制备的阳极氧化铝复合石墨烯薄膜样品在3.5%氯化钠溶液中进行电化学工作站测试,分别对Al、KH550硅烷膜、KH550/石墨烯膜表面耐蚀性进行研究。

2 结果与讨论

2.1 石墨烯制备的影响因素分析

表1为不同种类的电解液中石墨纸的剥离实验结果,由表1可以看出,电解后的溶液表面都漂浮着黑色物质。硫酸铵电解液中悬浮的物质较少,溶液几乎透明;硫酸钠电解液中悬浮的物质增多,溶液渐渐变浑浊;硫酸的电解液溶液中悬浮物最多,溶液变成浑浊。并且与电解前的溶液相比,溶液从无色变为黄色。从上述的实验现象来看,电解液选择硫酸电解剥落的效果最好。

表1 不同种类的电解液中石墨纸的剥离现象

Tab.1 The peeling phenomenon of graphite paper in different kinds of electrolytes

电解液 的种类	电压/V	时间/ min	浓度/(mol· L ⁻¹)	剥离效果
硫酸铵	5	60	0.5	少量剥离物产生, 溶液上悬浮物少
硫酸钠	5	60	0.5	剥离物产生,溶液 有悬浮物
硫酸	5	60	0.5	大量剥离物产生, 溶液上悬浮物多

表2为同种类不同浓度的电解液中石墨纸剥离实验结果,由表2可以看出,在0.1 mol/L时石墨纸保持完整;随着电解液的浓度增加,石墨纸的膨胀剥离情况越好,浓度为2 mol/L时石墨纸大部分被剥离脱落,达到最好的剥离状态。从侧面来看,四种浓度下都出现膨胀现象,并且在电解液为2 mol/L时达到最大程度的膨胀。电解液选择硫酸且在电解液浓度为2 mol/L时电解剥落效果最好,剥离物最多。

表3为同种类的电解液中电解不同时间石墨纸剥离实验结果,由表3可以看出,随着时间的增加,石墨纸逐渐地膨胀,电解5 min时石墨纸依旧可以保证它的完整性;电解1 h时石墨纸剥离程度远远大于刚开始,膨胀效果也更好。但是当电解2 h时,石

表 2 同种类不同浓度的电解液中石墨纸剥离现象

Tab.2 Exfoliation of graphite paper in the same type of electrolyte with different concentrations

电解液 的种类	电压/V	时间/ min	浓度/(mol· L ⁻¹)	剥离效果
硫酸	5	60	0.1	较少量剥离物产生, 溶液上悬浮物很少
硫酸	5	60	0.5	少量剥离物产生, 溶液上悬浮物少
硫酸	5	60	1	较多量剥离物产生, 溶液上悬浮物多
硫酸	5	60	2	大量剥离物产生, 溶液上悬浮物很多

墨纸的正面和侧面都进行更深程度的剥落膨胀,而且正面观察会发现石墨纸的完整程度遭到破坏。在电解时间为 5 min 的时候,电解液几乎透明;当电解 2 h 后,溶液由无色变为黄色,剥离物增多。这些现象都表明,只要时间充足,石墨纸可以在电解液为硫酸的情况下完全被剥离。

表 3 同种类的电解液中电解不同时间石墨纸剥离现象

Tab.3 The peeling phenomenon of graphite paper in the same type of electrolyte at different times of electrolysis

电解液 的种类	电压/V	时间/ min	浓度/(mol· L ⁻¹)	剥离效果
硫酸	5	2	0.5	较少量剥离物产生, 溶液上悬浮物很少
硫酸	5	10	0.5	少量剥离物产生, 溶液上悬浮物少
硫酸	5	30	0.5	较多量剥离物产生, 溶液上悬浮物多
硫酸	5	60	0.5	大量剥离物产生, 溶液上悬浮物很多
硫酸	5	120	0.5	大量剥离物, 悬浮物多, 纸损坏严重

2.2 阳极氧化膜盐雾腐蚀测试

表 4 为阳极氧化膜盐雾试验结果,由表 4 可以看出,铝合金基体的盐雾时间为 28 h,经过二次阳极氧化后盐雾腐蚀时间可达 140 h,而 KH550 薄膜和 KH550/石墨烯复合薄膜的盐雾腐蚀时间分别可达 250 h 和 280 h,说明复合膜在阳极氧化铝表面可以起到很好的缓蚀作用。

2.3 傅里叶红外光谱分析

图 1 为石墨烯及石墨烯-KH550 的 FTIR 光谱

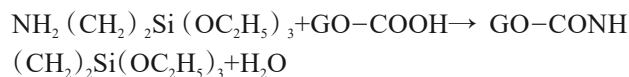
表 4 阳极氧化膜盐雾试验结果

Tab.4 Salt spray test results of anodic oxide film

种类	NSS 盐雾试验锈蚀时间/h
无氧化膜的铝合金	28
阳极氧化膜	140
KH550 薄膜	250
KH550/石墨烯薄膜	280

图,从图 1 可以看出,3450 cm⁻¹对应氢键 O-H 伸缩振动,附近出现了较宽较强的吸收峰,这个峰属于水分子收缩震动,因为制得的样品易受潮且容易受到空气中水分子的影响,故样品中会出现水分子,1080 cm⁻¹属于 C-OH 中 C-O 伸缩振动峰,1600 cm⁻¹属于 C=O 吸收特征峰。1390 cm⁻¹属于 C-O 反对称伸缩振动峰,915 cm⁻¹属于羧酸二聚体中 O-H 面外弯曲振动峰。2860 cm⁻¹和 2930 cm⁻¹附近属于 C-C 对称和反对称伸缩振动峰,这表明样品为 GO。

对比水解的 KH550/GO 溶液与 GO 可以看出, -NH₂ 中 N-H 伸缩振动峰 3470 cm⁻¹ 消失了。-COOH 中 C=O 伸缩振动峰偏移为 1650 cm⁻¹,羧酸二聚体中 O-H 面外弯曲振动峰消失。样本中仍含有 O-H 伸缩振动峰 3470 cm⁻¹,且 -COOH 与 -NH₂ 反应更剧烈,从而表明 GO 的 -COOH 与 KH550 的 -NH₂ 发生了缩合反应, KH550 与 GO 接枝成功。接枝反应如下:



690 cm⁻¹属于复合溶液中 Si-OH 卷曲震动峰的一部分,且 -Si(OCH₂CH₃)₃ 中 -OCH₂CH₃ 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。1080 cm⁻¹属于硅醇基团之间彼此缩合构成的 Si-O-Si 中 Si-O 反对称伸缩振动峰,阐明局部水解后的 KH550 产生了内部缩合。

2.4 电化学表征

图 2 为阳极氧化铝复合石墨烯薄膜极化曲线。由图可知,氧化石墨烯薄膜相对于空白铝合金的腐蚀电位发生了正迁移,说明氧化石墨烯薄膜提高了铝合金的耐腐蚀性能。KH550 硅烷膜相对于铝合金的腐蚀电位呈正向偏移,腐蚀电位从 -0.802 V 正移到 -0.793 V,提升了铝合金的耐腐蚀性能,而 KH550/GO 复合膜的腐蚀电位只有轻微的正向偏移,对铝合金的耐蚀性影响不大。同时,与空白铝合金试样相比, KH550 硅烷膜和 KH550/石墨烯复合膜的腐蚀电流密度明显降低,分别从 3.829×10⁻⁴ A/cm² 减小到 1.346×10⁻⁶ A/cm² 和 1.325×10⁻⁶ A/cm², 减少了

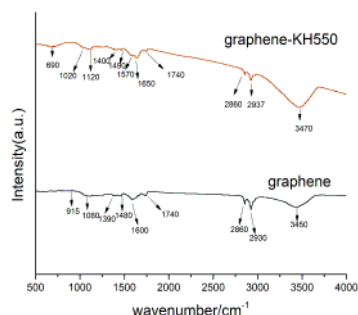


图1 石墨烯及石墨烯-KH550的FTIR光谱图

Fig.1 FTIR spectra of graphene and graphene-KH550

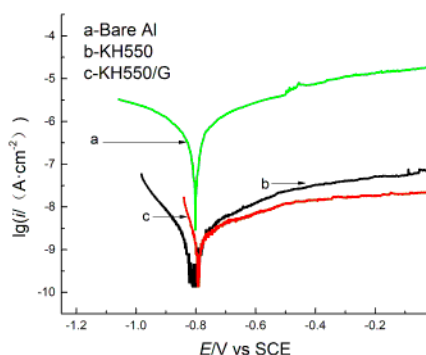


图2 阳极氧化铝复合石墨烯薄膜极化曲线

Fig.2 Polarization curve of anodic aluminum oxide composite graphene film

表5 腐蚀电位与腐蚀电流密度

Tab.5 Corrosion potential and corrosion current density

样品	E_{corr}/V	$I_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
Bare Al	-0.802	3.829×10^{-4}
KH-550	-0.793	1.346×10^{-6}
KH-550/G	-0.812	1.325×10^{-6}

2~3个数量级,由此表明KH550硅烷膜和KH550/石墨烯复合膜有效提高了铝合金的耐腐蚀性。与KH550硅烷膜和KH550/GO复合膜比拟,前者具备较低的腐蚀电流密度,阐明KH550硅烷膜的缓蚀性能优于复合膜。此时,氧化石墨烯和部分还原石墨烯不会进一步降低腐蚀速率。但复合膜具有较高的腐蚀电位和良好的耐蚀性。与KH550硅烷膜相比,加入氧化石墨烯的复合膜降低了铝合金的腐蚀速率。

3 结论

(1)在电压为5 V,电解液为2 mol/L 硫酸,电解时间为2 h的条件下通过电化学剥离制备出石墨烯,经过羟基化处理后再经过KH550改性处理,通过FTIR光谱分析石墨烯的-COOH与KH550的-NH₂发生了缩合反应,说明KH550成功接枝到石墨烯上。

(2)电化学工作站耐腐蚀性能测试表明,与空白铝合金试样相比,KH550硅烷膜和KH550/石墨烯复合膜的腐蚀电流密度分别从 $3.829 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ 减小到 $1.346 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ 和 $1.325 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$,由此表明KH550硅烷膜和KH550/石墨烯复合膜有效提高了铝合金的耐腐蚀性,且中性盐雾试验结果(NSS试验)表明,改性后的铝合金阳极氧化石墨烯复合膜耐盐雾时间达到280 h。

参考文献

- [1] 黄晖. 海洋工程铝合金研究及应用进展[C]. 2019年中国铝加工产业年度大会暨中国(邹平)铝加工产业发展高峰论坛论文集. 中国有色金属加工工业协会, 2019: 105-116.
Huang H. Progress in research and application of aluminum alloys in marine engineering[C]. Proceedings of the 2019 China Aluminum Processing Industry Annual Conference and China (Zouping) Aluminum Processing Industry Development Summit Forum. China Nonferrous Metal Processing Industry Association, 2019: 105-116(in Chinese)
- [2] 侯健, 张彭辉, 郭为民. 船用铝合金在海洋环境中的腐蚀研究[J]. 装备环境工程, 2015, 2:59-63.
Hou J, Zhang P H, Guo W. Corrosion research of marine aluminum alloy in marine environment[J]. Equipment Environmental Engineering, 2015, 2:59-63(in Chinese).
- [3] 罗来正, 肖勇, 陈智君, 等. 航空用2D12铝合金在海洋大气环境中的腐蚀行为研究[J]. 装备环境工程, 2012, 9(4):39-41+51.
Luo L Z, Xiao Y, Chen Z J, et al. Study on the corrosion behavior of aviation 2D12 aluminum alloy in marine atmosphere[J]. Equipment Environmental Engineering, 2012, 9(4):39-41(in Chinese).
- [4] 张高会, 黄国青, 徐鹏, 于明洲. 铝及铝合金表面处理研究进展[J]. 中国计量学院学报, 2010, 21(2):174-178.
Zhang G H, Huang G Q, Xu P, et al. Research progress in surface treatment of aluminum and aluminum alloys[J]. Journal of China Jiliang University, 2010, 21(2): 174-178 (in Chinese).

- [5] 陈小丽,麻彦龙,黄伟九,等. 环保型铝合金阳极氧化表面处理研究进展[J]. 材料导报,2015,29(7):107-112.
Chen X L, Ma Y L, Huang W J, et al. Research progress of environmentally friendly aluminum alloy anodizing surface treatment[J]. Materials Review, 2015, 29(7): 107-112 (in Chinese).
- [6] 罗兆柱. 铝合金阳极氧化膜硅烷改性的研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工程大学,2016.
Luo Z Z. Study on modification of aluminum alloy anodic oxide film with silane[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2016. (in Chinese).
- [7] 窦宝捷. 铝合金微弧氧化膜封闭处理及其耐蚀机理研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工程大学,2017.
Dou B J. Sealing treatment of aluminum alloy micro-arc oxidation film and its corrosion resistance mechanism [D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2017 (in Chinese).
- [8] 冯亮. 铝合金表面硅烷化处理工艺及膜层性能研究 [D]. 秦皇岛:燕山大学, 2015.
- [9] Wang H Q, Wu X X, Dong W L, et al. One-step preparation of single-layered graphene quantum dots for the detection of Fe^{3+} [J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2019, 226: 117626.
- [10] Li Y, Wu F F, Jin X, et al. Preparation and electrochemical properties of graphene quantum dots/biomass activated carbon electrodes[J]. Inorganic Chemistry Communications, 2020, 112: 107718.
- [11] 姜丽丽,鲁雄. 石墨烯制备方法及其研究进展[J]. 功能材料, 2012, 43(23): 3185-3189.
Jiang L L, Lu X. The preparation method and research progress of graphene[J]. Functional Materials, 2012, 43 (23): 3185-3189 (in Chinese).
- [12] 陈莹莹, 宓一鸣, 阮勤超, 等. 石墨烯的制备及应用的研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2015, 34(3): 755-763.
Chen Y Y, Mi Y M, Ruan Q C, et al. Research progress in the preparation and application of graphene[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2015, 34(3): 755-763 (in Chinese).

中国表面工程协会电镀分会教育培训基地 2021 年两期(总 83、84 期)

电镀技术、化验员、电镀废水治理学习班开学通知

中表协电镀分会第七次会员代表大会上为济南浩金表面技术有限责任公司颁发了《中国电镀教育培训基地》的资质证书,授予“中国电镀培训基地”“济南基地”。在中表协电镀分会的直接领导下,与山东省及国内相关高校联合举办电镀技术、化验员、废水治理学习班,系统地讲解基础理论、新技术、新工艺。

一、招生对象及培养目标

初中以上文化水平、具有一定生产知识的技术骨干,通过学习掌握电镀基础知识,常用工艺,电镀液及电镀废水的治理、分析方法,镀层测试技术等,提高分析解决故障的能力,可进行电镀工艺、车间、废水处理站、化验室设计,推广清洁生产技术。

二、开设科目、学习方法、证书颁发及工作推荐

开设《电镀化学基础》、《电化学与电镀原理》、《电镀工艺学》、《电镀液及电镀废水化学分析》、《电镀测试技术》、《镀层质量标准及检测方法》、《电镀废水治理》等 7 门课程。以课堂教学为主,理论联系实际,开设 30~35 个实验,进行生产实习;请专家进行讲座,并组织学员赴国内先进地区参观。学习期满经考试合格者,可颁发中国电镀协会结业证书;也可再次报名,根据考试者条件技能水平,经考核合格者,由机械工业职业技能鉴定指导中心颁发初、中、高、技师、高级技师五个等级职业能力认定证书,作为工作上岗的资格证明,协助推荐工作及赴外研修。

三、开学具体事项

1、学习时间:第 83 期 2021 年 4 月 20 日至 5 月 21 日,第 84 期 2021 年 9 月 20 日至 10 月 2 日,每期 31 天,五一节、国庆节前 10 天开学;(如在生产淡季或企业和个人需要,经协商,暑假 6 月至 9 月 10 日,寒假 11 月至次年 4 月 10 日,皆可举办学习班和个人培训,学习技术项目、时间、人数不限,费用等另行协商!)

2、学习费用:培训费(含实验费、资料费、参观费等)4800 元(不含税),中途退学者不退。

3、食宿安排:食宿自理,由公司协助安排酒店,标准由各单位决定(食宿费一般每天 120 元左右,简易宿舍可洗澡每天 20 元)。

4、联系方式:联系人:济南市历城区唐冶中路 2 号楼 4567 号 1508 室(15 层)

《济南浩金表面技术有限责任公司》石勇石磊石金生。

电话:(0531)88278889 手机:18660813836;13001715085;13006594941。

5、开学时间:第 83 期 2021 年 4 月 20 日全天报到,第 84 期 2021 年 9 月 20 日全天报到,当日晚开学并补课,次日正式上课。参加学习班者请于开学前 15 天电话(或微信)通知给联系人,以便安排学习资料、食宿。来校时请带 1 寸彩色免冠照片 2 张,参加国家机械工业职业技能鉴定指导中心职业资格证书考试者,发给相关文件,请在网上申请报名并带小二寸彩色免冠照片 1 张。

6、报到公交线路:①乘飞机 乘大巴济南长途汽车总站南站换乘 69 路至清联花园站下即到;②由济南火车西站(长途汽车西站)乘 K910 或 BRT1 至三孔桥站下,换乘 69 路至清联花园站下即到;③济南长途汽车总站南站乘 69 路至清联花园站下即到;④由济南火车站乘 4 路长途汽车总站南站下,换乘 69 路至清联花园站下即到。

中国表面工程协会电镀分会教育培训基地
济南浩金表面技术有限责任公司