

新型 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BTESPT}/\text{rGO}$ 复合涂层制备 及长效耐腐蚀性能研究

沈永华¹, 张凯伦¹, 刘湘一¹, 郁大照¹, 张玉平²

(1. 海军航空大学 航空基础学院, 山东 烟台 264001)

(2. 烟台大学 环境与材料工程学院, 山东 烟台 264005)

摘要: 针对 7075Al 铝合金在海水中耐腐蚀性较差的问题, 首先采用阴极液相等离子电解技术制备氧化铝 (Al_2O_3) 涂层, 实现对铝合金基体的整体包覆; 针对 Al_2O_3 涂层存在的微裂纹和微孔洞等缺陷, 通过浸渍提拉和脉冲电沉积技术继续沉积双-[3-(三乙氧基)硅丙基]四硫化物 (BTESPT) 硅烷涂层和还原氧化石墨烯 (rGO) 涂层, 进一步提高 7075Al 铝合金的长效耐腐蚀性能。对沉积涂层的物相组成、表面形貌、电化学性能以及在海水中浸泡后的阻抗值和宏观表面形貌进行了分析。结果表明, 单层 Al_2O_3 涂层包覆的铝合金在海水中浸泡 25 d 后阻抗值仍高达 $4.6 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 远远高于 7075Al 铝合金的 $3.2 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 但 Al_2O_3 涂层中的微裂纹和微孔洞等缺陷为海水中氧离子和氯离子提供了扩散通道, 使铝合金表面形成了腐蚀斑点; 采用脉冲电沉积技术在 0.8 V 制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BTESPT}/\text{rGO}$ 复合涂层均匀、致密的覆盖在 7075Al 铝合金表面, 并填充了 Al_2O_3 涂层表面的微孔洞和裂纹, 复合涂层包覆的 7075Al 铝合金具有最正的腐蚀电位和最小的腐蚀电流密度, 表明其腐蚀倾向和腐蚀速率最小; 在海水中浸泡 105 d 过程中, 其阻抗值在 $5.44\sim 5.71 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 间波动, 复合涂层表面仅出现了轻微的颜色变化, 没有观察到明显的腐蚀痕迹, 表现出优异的长效海水耐腐蚀性能。

关键词: 铝合金; 腐蚀; 氧化铝涂层; 还原氧化石墨烯涂层; 电化学性能; 阴极等离子电解

中图分类号: TG174.44

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2026)06-1480-09

1 引言

7075Al 铝合金具有轻量化、高强度、耐腐蚀等优点, 被广泛应用于海洋装备制造领域^[1-3]。在一般条件下, 铝合金表面通常会生成一层氧化膜, 其耐腐蚀性能较好。但是在一些特殊的环境下, 比如在沿海地区, 由于环境比较潮湿而且空气中的盐分含量较高, 长时间暴露在这种环境下, 氧化膜特别容易与环境中的卤素元素发生反应, 造成氧化膜破坏, 甚至发生应力腐蚀破坏, 极易发生重大事故^[4-7]。

近年来, 阴极液相等离子电解技术因其绿色、高效、涂层与基体结合力好等优势被广泛应用于金属表面改性^[8-10]。阴极液相等离子电解技术是将金属作为阴极, 高场强将电极与溶液界面处的气膜击穿, 从而产生放电现象, 实现涂层在基体表面的快速沉积。Yang 等人^[11]首次采用阴极液相等离子电解技术在不锈钢表面沉积陶瓷涂层。随后, 国内外学者纷纷采用阴极液相等离子电解技术在不同的金属基体表面制备氧化物陶瓷涂层, 进一步发展了该技术^[12-14]。2016年, Zhang 等人^[15-16]通过将待处

理样品置于设计的阴极等离子弧区, 实现了在纤维表面沉积陶瓷涂层, 极大地拓展了阴极液相等离子电解技术在材料表面改性方面的应用。但由于阴极液相等离子电解技术沉积速率快、且伴随有显著的热效应和机械冲击效应, 使得沉积涂层一直存在厚度不均、微缺陷较多等问题, 这大大影响了涂层的性能^[17]。

硅烷偶联剂是近些年来发展起来的一种环保型的金属表面预防护剂, 能够在金属基体表面形成致密的交联网络结构^[18-19]。尽管硅烷膜可以有效地保护金属基体, 并且能够在金属基体与无机物质之间构建良好的“桥梁”, 但是它们的防护效果受到诸如厚度不足、多孔特性等因素的影响^[20-21]。石墨烯为二维层片状结构, 层层结合可以形成较严密的物理屏蔽, 可以起到很好的防护作用, 而且热稳定性和化学稳定性很好^[22-23]。国内外已经对硅烷/石墨烯涂层的耐腐蚀性能做了大量研究工作, 采用电泳沉积技术在钛合金表面制备了氧化石墨烯/羟基磷灰石复合涂层, 研究发现氧化石墨烯的填充增加了涂层的附着力强度^[24]。进一步研究发现, 在钛基体上制备的三元氧化石墨烯/玻尿酸/羟基磷灰石纳米复合涂层

收稿日期: 2025-06-12

基金项目: 山东省自然科学基金 (ZR2023QA098)

作者简介: 沈永华, 男, 1990年生, 博士, 海军航空大学航空基础学院, 山东 烟台 264001, E-mail: shenyh1990@163.com

中,氧化石墨烯的填入提高了沉积速率,抑制了涂层中裂纹的产生以及扩展,有效地提高了钛基体的抗腐蚀性^[25-26]。Dun 等人^[27]在 2024Al 铝合金表面上构建了杂化硅烷-石墨烯薄膜,其较高的交联度和较少的界面促进了薄膜对侵蚀性离子的阻隔,从而提高了其在氯化钠(NaCl)溶液中的耐腐蚀性能。因此,针对单一涂层存在的厚度不均、微缺陷较多等问题,在涂层表面继续沉积硅烷/石墨烯涂层在能够增加涂层厚度的同时、可有效填充涂层表面的裂纹、空洞等缺陷;另外,致密的硅烷/石墨烯涂层因其独特的交联网络二维结构,具有优异的物理隔绝作用,能够极大提升涂层的耐蚀性能。

本实验首先采用阴极液相等离子电解技术在 7075Al 铝合金表面沉积氧化铝(Al_2O_3)涂层,实现对铝合金基体的快速包覆;针对 Al_2O_3 涂层沉积过程中产生的微裂纹和微孔洞等缺陷,继续采用浸渍提拉法和脉冲电沉积技术沉积双-[3-(三乙氧基)硅丙基]四硫化物(BTESPT)硅烷涂层和还原氧化石墨烯(rGO)涂层,分析 BTESPT/rGO 复合涂层对 Al_2O_3 涂层微裂纹和微孔洞等缺陷的填充作用,研究 7075Al 铝合金表面沉积 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BTESPT}/\text{rGO}$ 复合涂层的长效耐腐蚀性能,并揭示其耐腐蚀机理。

2 实验

基体材料选用 7075Al 铝合金,样品尺寸为 $10\text{ mm} \times 25\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ 。为保证样品表面的平整性和清洁度,用 2000#砂纸将样品表面打磨平整,去除所有的尖端;使用抛光机对样品表面进行抛光,消除表面划痕;实验前使用乙醇和丙酮有机溶剂对样品进行超声清洗。

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BTESPT}/\text{rGO}$ 复合涂层的制备研究:分 3 步在 7075Al 铝合金表面制备 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BTESPT}/\text{rGO}$ 复合涂层。首先采用阴极液相等离子电解技术制备 Al_2O_3 涂层,硝酸铝电解液浓度 60 g/L 、沉积电压 160 V 、沉积时间 3 min ;其次采用浸渍提拉法在 Al_2O_3 涂层表面制备硅烷涂层,浸渍溶液为 $2\text{ wt}\%$ BTESPT,浸渍时间 4 min ,浸渍结束后置于 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥箱中固化 40 min 得到硅烷涂层;最后采用

脉冲沉积技术制备石墨烯涂层,氧化石墨烯溶液浓度为 1.0 mg/mL ,沉积温度为 $40\text{ }^\circ\text{C}$,脉冲频率为 1 Hz ,沉积时间为 150 s ,在不同沉积电压(0.4 、 0.6 、 0.8 、 1.0 V)下制备石墨烯涂层,随后,将复合涂层置于 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 的干燥箱中进行 40 min 的固化处理。通过以上 3 个步骤制备得到 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BTESPT}/\text{rGO}$ 复合涂层,制备过程如图 1 所示。

采用日本岛津 SHIMADZU-6000 型 X 射线衍射仪(XRD)($\text{Cu K}\alpha$ 射线,工作电压 40 kV ,电流 30 mA ,测试范围 $10^\circ\sim 80^\circ$,扫描速度 $4\text{ }^\circ/\text{min}$)分析复合涂层的物相组成;采用 JEOL JSM-7610F 型扫描电子显微镜(SEM)对涂层的表面、截面形貌和结构进行分析,观察样品表面与截面形貌、元素分布和物相组成;利用接触角测量仪测试复合涂层的疏水性能。

取中国烟台市黄海浅表层海水作为电解液,采用上海辰华仪器有限公司制造的 CHI660E 型工作站进行测试。测试之前,样品需在海水中预先浸泡 30 min ,确保整个测试体系的稳定性;随后进行电化学阻抗测试(EIS),测试的结果能够有效地反映出电极材料的等效电阻变化,进而分析出电极材料在实际工作过程中表面发生的反应。整个测试在海水中进行,测试体系的参比电极为甘汞电极,提供固定电位;工作电极为待测样品,测试电性能;对电极为铂片,提供电流通路;工作面积为 1 cm^2 。记录样品电化学性能随海水中浸泡时间的变化,并拍照记录其表面形貌变化。

3 结果与分析

3.1 单层 Al_2O_3 涂层耐腐蚀性能研究

采用阴极液相等离子电解技术在 7075Al 铝合金表面沉积 Al_2O_3 涂层,以实现铝合金基体的快速包覆。该部分将对单层 Al_2O_3 涂层包覆的 7075Al 铝合金的涂层形貌、物相组成和耐腐蚀性能进行分析。

3.1.1 单层 Al_2O_3 涂层物相分析

图 2 为单层 Al_2O_3 涂层包覆的 7075Al 铝合金的 XRD 图谱和形貌照片。如图 2a 所示,将样品衍射峰与 XRD 标准卡片对比分析,除基体 Al 的特征峰外,在 37.6° 、

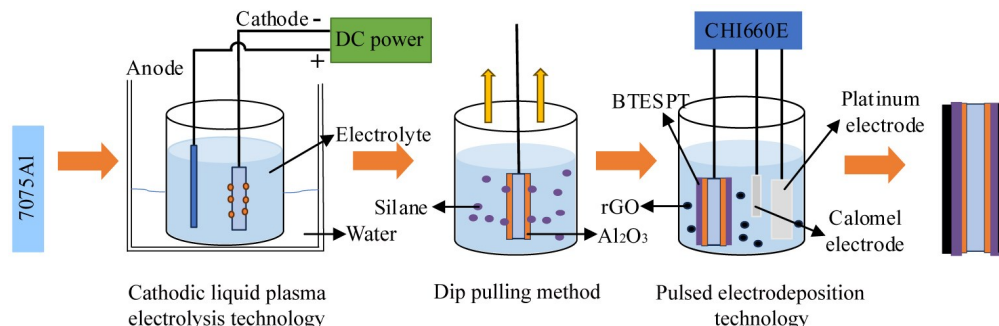


图 1 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BTESPT}/\text{rGO}$ 复合涂层沉积过程示意图

Fig.1 Preparation process of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BTESPT}/\text{rGO}$ composite coatings

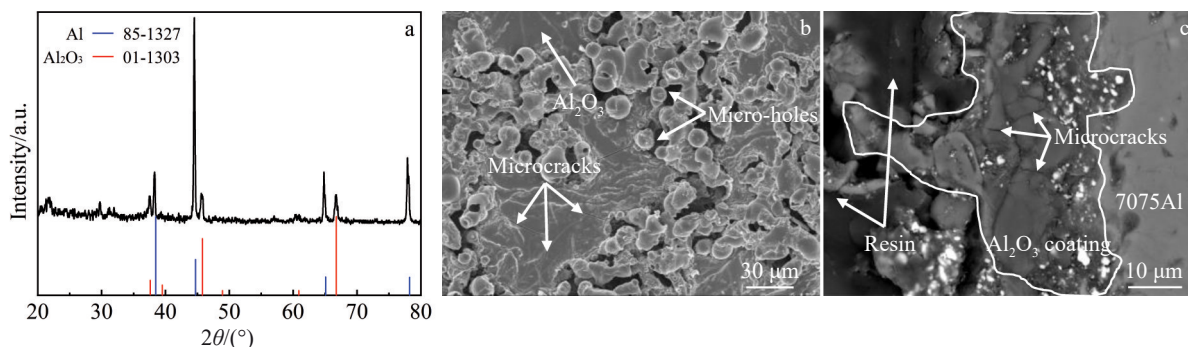


图2 单层 Al₂O₃涂层的XRD图谱和形貌

Fig.2 XRD patterns (a) and morphologies (b-c) of the Al₂O₃ coatings: (b) surface morphology and (c) sectional morphology

39.5°、45.8°、66.7°处的衍射峰对应 Al₂O₃的特征峰,由此可见,采用阴极液相等离子电解技术在 7075Al 铝合金表面制备的涂层为 Al₂O₃陶瓷涂层。图 2b 为单层 Al₂O₃涂层的表面形貌,可以看到铝合金表面沉积有一层 Al₂O₃涂层。此外,涂层表面还存在大量的微裂纹;部分区域的涂层颗粒尺寸较大,表明涂层沉积速率过快,生成了大量的微孔洞。图 2c 为单层 Al₂O₃涂层的截面形貌,中间曲线框内为 Al₂O₃涂层,从图中可以看到涂层与基体的结合较为紧密,涂层的厚度并不均匀,呈现高低起伏状;此外还可以发现若干条贯穿涂层的微裂纹,这与图 2b 中 Al₂O₃涂层表面观察到的微裂纹相一致,这些裂纹将为海水中的氧离子和氯离子提供扩散通道,不利于涂层耐腐蚀性能的提高^[15,17]。

3.1.2 单层 Al₂O₃涂层电化学性能分析

对单层 Al₂O₃涂层包覆的 7075Al 铝合金的耐腐蚀性能进行测试,结果如图 3 所示。图 3a 为 7075Al 铝合金和单层 Al₂O₃涂层包覆的 7075Al 铝合金的动电位极化曲线,可以看到,相较于 7075Al 铝合金,Al₂O₃涂层包覆的 7075Al 铝合金的腐蚀电位明显正移,表明其腐蚀倾向明显减小;腐蚀电流密度明显减小,表明其腐蚀速率更小,说明采用阴极液相等离子电解技术沉积的 Al₂O₃涂层对 7075Al 合金有较好的保护作用。

为了考察单层 Al₂O₃涂层对 7075Al 铝合金的长效防护性能(耐腐蚀性能),分别将 7075Al 铝合金和单层 Al₂O₃涂层包覆的 7075Al 铝合金在中国烟台市黄海浅表层海水中浸泡 25 d,定期观察其表面宏观形貌,并采用电化学工作站测试其电化学阻抗,结果如图 3b 所示。在海水浸泡过程中,7075Al 铝合金的电化学阻抗值先上升后下降,其阻抗值从开始的 3.8 Ω·cm²先升高至 4.8 Ω·cm²而后下降,在浸泡 25 d 后,其阻抗值下降至 3.2 Ω·cm²,并呈现逐渐下降的趋势。在浸入海水初期,铝合金的电化学阻抗有所增长,主要是由于在海水中铝合金表面生成了一层氧化铝钝化膜。

而 Al₂O₃涂层包覆的 7075Al 铝合金的阻抗值在浸泡 25 d 后仍高达 4.6 Ω·cm²,表现出较好的抗腐蚀性能,这与图 2b 和图 3a 的分析一致。但值得注意的是,随着浸泡时间的延长,其阻抗值同样呈现缓慢降低的趋势,这主要是由于 Al₂O₃涂层存在的微裂纹和微孔洞为海水中的氧离子和氯离子提供了扩散通道,使得部分区域发生了腐蚀^[15,17]。

3.1.3 单层 Al₂O₃涂层耐腐蚀性能分析

图 4 展示了 7075Al 铝合金和单层 Al₂O₃涂层包覆的 7075Al 铝合金在浸泡中的表面形貌变化。7075Al 铝合金在浸泡初期表面保持光亮,但随着时间的推移,表面逐

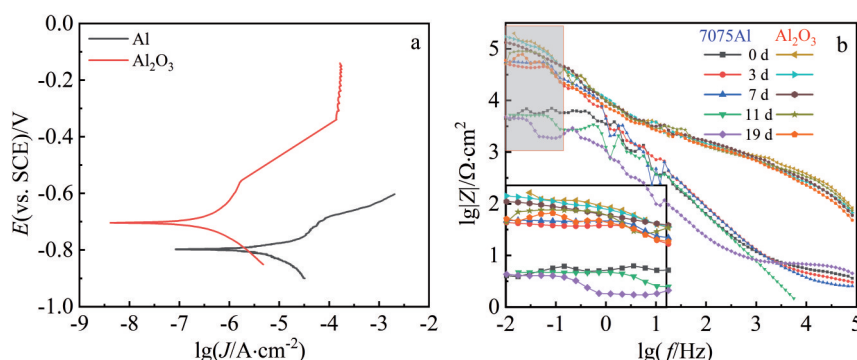


图3 7075Al 铝合金和 Al₂O₃涂层的动电位极化曲线和浸泡过程中的电化学阻抗曲线

Fig.3 Corrosion resistance of 7075Al and Al₂O₃ coatings: (a) potentiodynamic polarization curves and (b) electrochemical impedance curves of the Al₂O₃ coatings in soaking period

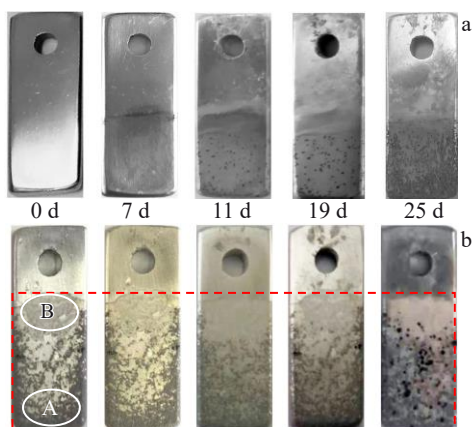


图4 7075Al 铝合金和单层 Al_2O_3 涂层包覆的 7075Al 铝合金在海水中浸泡的宏观形貌变化

Fig.4 Surface topographies of the 7075Al (a) and Al_2O_3 coatings (b) after immersion in seawater for 0, 7, 11, 19 and 25 d

渐出现灰色和麻点,尤其是在浸泡至 11 d 后,铝合金表面出现了黑点状的腐蚀坑,这与图 3b 中 7075Al 铝合金在 11 d 时的阻抗值下降变化相吻合。随着浸泡时间的增加,腐蚀坑不断向四周扩展,腐蚀坑的深度不断增加,如图 4a 所示。

图 4b 为单层 Al_2O_3 涂层包覆的 7075Al 铝合金在海水中浸泡中的表面形貌变化,红色虚线框内为涂层涂覆区和海水浸泡区。由图 4b 可见,中部区域(图 4b 中区域 B)的涂层较为致密,外观较为平整,而底部区域(图 4b 中区域 A)较为粗糙。主要原因如下:一是在阴极液相等离子电解过程中,受样品尖端影响,样品越靠近边缘或者处于尖端位置,等离子放电越剧烈,会产生明显的尖端放电效应,进而生成的微纳米涂层结构越粗糙;相反,越靠近样品中间区域,由于样品较为平整,在阴极液相等离子电解过程中,受尖端放电效应影响较小,涂层较致密,宏观形貌较为平整。相较之下,在长达 25 d 的海水浸泡过程中,除表面颜色发生了明显的变化外,在第 25 d 还观察到表面腐蚀斑点的形成,这主要是由于阴极液相等离子电解技术沉积速率快、且伴随有显著的热效应和机械冲击效应,导致 Al_2O_3 涂层沉积过程中产生了较多的微裂纹和微孔洞,在长时间的浸泡后这些孔洞为海水中的氧离子和氯离子的扩散提供了通道,在涂层表面形成了腐蚀坑,随着浸泡时间的延长,表面的腐蚀将更加严重^[15,17]。

3.2 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BTESPT}/\text{rGO}$ 复合涂层的耐腐蚀性能

上述研究表明,通过阴极液相等离子电解技术能够在 7075Al 铝合金表面快速沉积一层 Al_2O_3 涂层,从而实现对其基体的整体包覆,阻止铝合金基体与海水的直接接触,极大提高其短期防腐能力。但 Al_2O_3 涂层中存在的微裂纹和微孔洞使其阻抗值随着腐蚀时间的增加而缓慢降低,表明其长效耐腐蚀性能逐渐下降。因此,为进一步

提高 7075Al 铝合金耐腐蚀性能的持久性,本部分将尝试利用脉冲沉积技术继续在 Al_2O_3 涂层表面沉积石墨烯涂层,并通过在 Al_2O_3 涂层和石墨烯涂层间引入硅烷偶联剂以增加两者间的结合力,制备 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BTESPT}/\text{rGO}$ 复合涂层,并探究沉积电压对复合材料形貌、结构和耐腐蚀性能的影响,揭示其抗腐蚀机制。

3.2.1 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BTESPT}/\text{rGO}$ 复合涂层物相分析

图 5 为不同沉积电压下制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BTESPT}/\text{rGO}$ 复合涂层包覆的 7075Al 铝合金的 XRD 图谱。不同条件下制备的复合涂层样品呈现出相近的衍射峰型,经过与 XRD 标准卡片的细致比对,发现位于 38.5° 、 44.7° 、 65.1° 、 78.2° 的衍射峰与基体 Al 的标准特征峰相吻合,而 37.6° 、 39.5° 、 45.8° 、 60.9° 、 67.2° 处的衍射峰则与 Al_2O_3 的特征峰相匹配。XRD 图谱中没有检测到 BTESPT 硅烷涂层和 rGO 石墨烯涂层的特征衍射峰,这主要是由于 BTESPT 硅烷涂层和 rGO 石墨烯涂层的厚度较薄、含量较低,导致衍射峰强度太低而无法通过 XRD 分析检测到。

图 6 为不同沉积条件下制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BTESPT}/\text{rGO}$ 复合涂层形貌。图 6a 为单层 Al_2O_3 涂层包覆的铝合金的表面形貌,图 6b~6e 为沉积电压分别为 0.4、0.6、0.8、1.0 V 制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BTESPT}/\text{rGO}$ 复合涂层包覆的 7075Al 铝合金的表面形貌。如图 6a 所示,单层 Al_2O_3 涂层存在大量的疏松结构层,部分区域存在微裂纹和微孔洞,如图 2b 所示。如图 6b 所示,当沉积电压为 0.4 V 时,石墨烯优先在疏松的 Al_2O_3 涂层处沉积,但由于沉积电压较低,石墨烯未完全覆盖 Al_2O_3 涂层;随着沉积电压的增加,片层状的石墨烯涂层开始在致密的 Al_2O_3 涂层处沉积,如图 6c 所示,但大部分 Al_2O_3 涂层仍裸露在外,可以看到致密的 Al_2O_3 涂层处存在大量的微孔洞和微裂纹,表明沉积电压过低,沉积的石墨烯涂层并不能很好的填补涂覆有 Al_2O_3 的铝合金所存在的孔洞和裂纹。随着沉积电压继续增加至 0.8 V,片层状的石墨烯涂层均匀、致密的包覆在 Al_2O_3 涂层表面,表面存在的微观孔洞和裂纹已经消失,整体呈现出较为致密的复合涂层形貌,仅有少量的

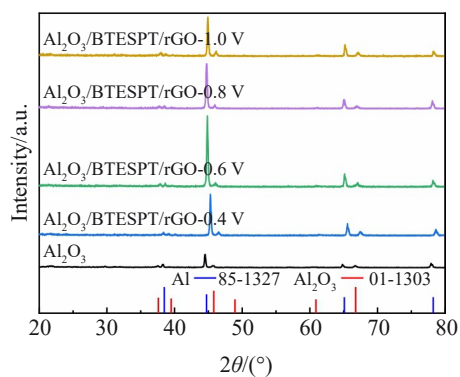


图5 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BTESPT}/\text{rGO}$ 复合涂层包覆的 7075Al 铝合金 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BTESPT}/\text{rGO}$ composite coatings

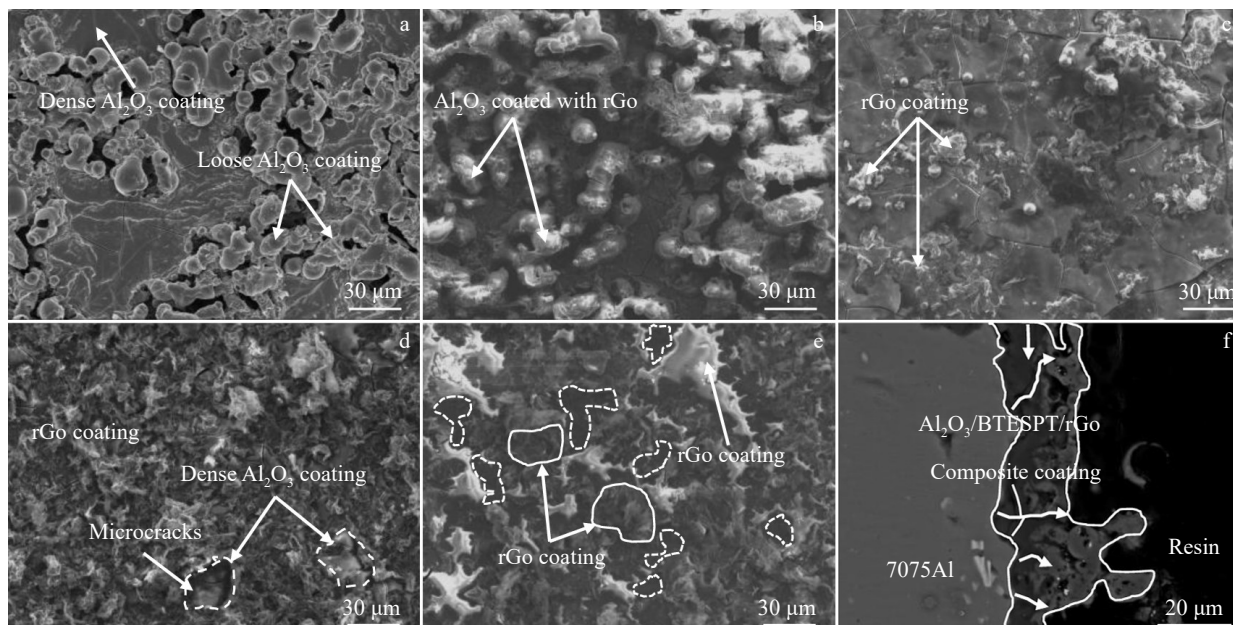


图6 单层 Al_2O_3 涂层包覆的7075Al铝合金表面形貌;0.4,0.6,0.8,1.0 V沉积电压下制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BTESPT}/\text{rGO}$ 复合涂层形貌;0.8 V沉积电压下制备的复合涂层截面形貌

Fig.6 Surface morphologies of Al_2O_3 coatings (a) and $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BTESPT}/\text{rGO}$ coatings deposited at voltage of 0.4 V (b), 0.6 V (c), 0.8 V (d), 1.0 V (e); sectional morphology of the $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BTESPT}/\text{rGO}$ coating deposited at voltage of 0.8 V (f)

Al_2O_3 涂层未覆盖区,并仍能在 Al_2O_3 涂层区域发现少量的微裂纹,如图6d所示;当沉积电压由0.8 V增加至1.0 V时,石墨烯涂层形貌发生了明显变化,石墨烯发生了显著的团簇行为,石墨烯生长不均匀,如图6e箭头所指。石墨烯不均匀沉积使得越来越多的 Al_2O_3 涂层裸露在外。综上所述,沉积电压对石墨烯在 Al_2O_3 涂层表面的沉积行为有显著的影响,当沉积电压为0.8 V时,片层状的石墨烯能够均匀、致密的包覆在 Al_2O_3 涂层表面,填补表面的裂缝和空洞,起到物理隔绝的作用,抑制腐蚀介质对涂层的浸润与渗透进而提高涂层的耐腐蚀性能。图6f为 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BTESPT}/\text{rGO}$ 复合涂层的截面形貌,中间曲线框内为复合涂层区域,与单层 Al_2O_3 涂层的截面形貌(图2c)相比,复合涂层的分布较为均匀且厚度明显增加,进一步观察同样可以发现复合涂层区域内分布有多条细小的微裂纹,如图6f箭头所指。但不同的是,绝大多数微裂纹终止于复合涂层内部,与外界不直接接触,仅有少量的裂纹贯穿整个复合涂层,这避免了海水中的氧离子和氯离子通过微裂纹进入材料内部,提高了 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BTESPT}/\text{rGO}$ 复合涂层的耐腐蚀性。

3.2.2 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BTESPT}/\text{rGO}$ 复合涂层疏水性能

对涂覆 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BTESPT}/\text{rGO}$ 复合涂层的7075Al铝合金与水的接触角大小进行分析,结果如图7所示。接触角随沉积电压的增加先增大后减小,沉积电压0.4 V时接触角仅为 78° ,呈现典型的亲水性表面,如图7a所示;但随着沉积电压的增加,接触角略微增加,在沉积电压为0.6 V时接触角达到 90° ,如图7b所示。接触角在沉积电

压为0.8 V时达到最大,达到 135° ,这是由于 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BTESPT}/\text{rGO}$ 复合涂层中的硅烷偶联剂和石墨烯在铝合金表面构筑了一层低表面能分子层,影响了液滴与铝合金的实际接触状态,从而增大了试样的静态接触角;而当沉积电压为1.0 V时,接触角减小至 108° 。

因此,当沉积电压为0.8 V时,制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BTESPT}/\text{rGO}$ 复合涂层包覆的铝合金的接触角最大,疏水性最佳,材料具有良好的疏水性,可以防止液体或气体在其表面停留与吸附,从而在一定程度上降低对铝合金表面的侵蚀。

3.2.3 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BTESPT}/\text{rGO}$ 复合涂层的电化学性能

通过电化学性能分析研究沉积电压对 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BTESPT}/\text{rGO}$ 复合涂层包覆的7075Al铝合金的耐腐蚀性能的影响。图8为7075Al铝合金、单层 Al_2O_3 涂层和不同沉积电压条件下制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BTESPT}/\text{rGO}$ 复合涂层包覆的7075Al铝合金的电化学性能曲线。

图8a为不同材料的电化学性能波特图,提供了不同材料的阻抗模量等相关信息。由图所知,在7075Al铝合金表面制备耐腐蚀涂层均能大幅度提高其低频阻抗模值;而不同沉积电压条件下制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BTESPT}/\text{rGO}$ 复合涂层的低频阻抗模值又均高于单层 Al_2O_3 涂层,表明 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BTESPT}/\text{rGO}$ 复合涂层对电解质溶液的渗入具有最高的阻挡作用。进一步分析发现,不同沉积电压下制备的复合涂层的低频阻抗模值大小比较为: $0.8\text{ V} > 1.0\text{ V} > 0.6\text{ V} > 0.4\text{ V}$,这与3.2.1部分分析相一致。

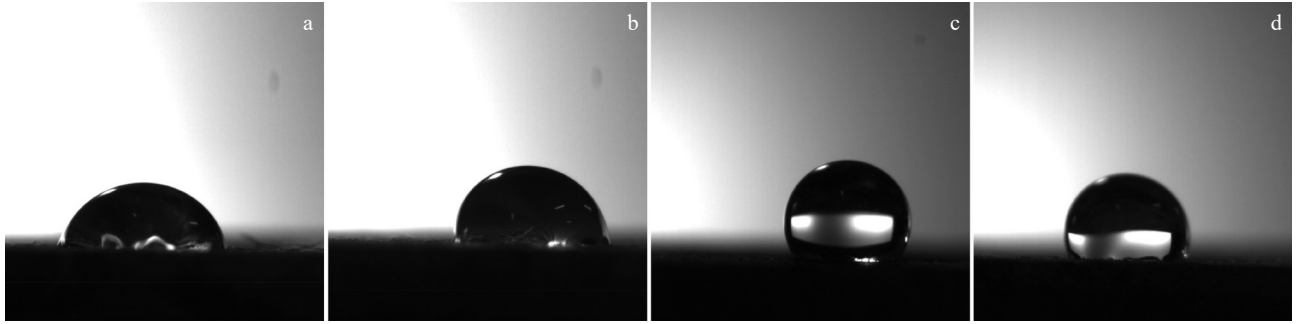


图7 不同沉积电压制备的 Al₂O₃/BTESPT/rGO 复合涂层的接触角

Fig.7 Contact angle of the Al₂O₃/BTESPT/rGO composite coatings prepared at different deposition voltages: (a) 0.4 V, (b) 0.6 V, (c) 0.8 V, and (d) 1.0 V

不同沉积电压制备的复合涂层均具有一个容抗弧, 这些涂层唯一不同的是容抗弧的大小不同, 这与腐蚀过程中的电荷转移有关, 而容抗弧的半径越大, 表明耐腐蚀性能越好。由图8b可知, 在7075Al铝合金表面沉积单层 Al₂O₃ 涂层和 Al₂O₃/BTESPT/rGO 复合涂层均能大幅度提高其容抗弧半径, 而且 Al₂O₃/BTESPT/rGO 复合涂层的容抗弧半径均高于单层 Al₂O₃ 涂层, 表明在 Al₂O₃ 涂层上继续沉积石墨烯涂层能进一步提高涂层的抗腐蚀性能。进一步分析发现, 不同沉积电压下制备的复合涂层的容抗弧半径大小比较为: 0.8 V > 1.0 V > 0.6 V > 0.4 V, 与波特图结果相吻合(如图8a)。

图8c为7075Al铝合金、Al₂O₃ 涂层和不同沉积电压制备的 Al₂O₃/BTESPT/rGO 复合涂层包覆的7075Al铝合金动电位极化曲线。如3.1.2部分和图3a分析可知, 单层 Al₂O₃ 涂层的腐蚀电位明显正移, 腐蚀电流也明显减小, 说明单层 Al₂O₃ 涂层对7075Al合金起到了较好的保护作用。在单层 Al₂O₃ 涂层继续沉积石墨烯涂层后, 涂层的动电位极化曲线又发生了显著的变化, 如图8c所示。当沉积电压为0.4和0.6 V时, 复合涂层的动电位极化曲线基本重合, 表明其抗腐蚀性能变化不大。结合图6复合涂层的形貌分析可知, 当沉积电压过低时, 石墨烯的沉积量

较少且不均匀, 沉积的石墨烯涂层并不能很好的填补涂层覆盖单层 Al₂O₃ 涂层中的孔洞和裂纹, 使得复合涂层的抗腐蚀性能较单层 Al₂O₃ 涂层变化不大。当沉积电压为0.8 V时, 片层状的石墨烯涂层均匀、致密的包覆在 Al₂O₃ 涂层表面, 表面所存在的微观孔洞和裂纹已经消失, 整体呈现出较为致密的复合涂层形貌, 复合涂层具有最正的腐蚀电位, 表明其腐蚀倾向最小; 其腐蚀电流密度也最小, 说明其腐蚀速率最小, 说明沉积电压为0.8 V时制备的 Al₂O₃/BTESPT/rGO 复合涂层对7075Al合金有最好的保护作用。然而, 当沉积电压继续增加至1.0 V时, 相较于沉积电压为0.8 V时, 复合涂层的腐蚀电位负移, 腐蚀电流变大, 表明其抗腐蚀性能变差, 这主要是由于沉积电压过大, 使得石墨烯片层结构发生了团簇化现象, 生长不均匀, 对 Al₂O₃ 涂层的覆盖面积减小, 使得部分带有微裂纹和微孔洞的 Al₂O₃ 涂层裸露在外, 给海水中的氯离子和氧离子提供了通道, 不利于 Al₂O₃/BTESPT/rGO 复合涂层对铝合金基体的抗腐蚀防护。

3.2.4 Al₂O₃/BTESPT/rGO 复合涂层的耐腐蚀性能

为了考察 Al₂O₃/BTESPT/rGO 复合涂层对7075Al铝合金基体的长效防护性能(耐腐蚀性能), 将0.8 V沉积电压制备的 Al₂O₃/BTESPT/rGO 复合涂层包覆的7075Al铝

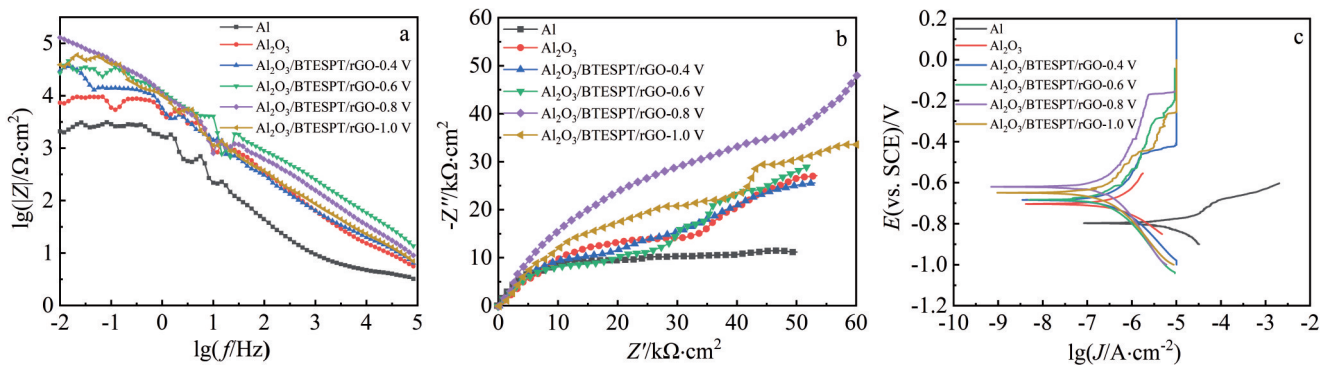


图8 7075Al铝合金、Al₂O₃ 涂层和 Al₂O₃/BTESPT/rGO 复合涂层的波特图、Nyquist 图谱及动电位极化曲线

Fig.8 Electrochemical spectra of 7075 aluminum alloy, Al₂O₃ coating, and Al₂O₃/BTESPT/rGO composite coatings prepared at different deposition voltages: (a) Bode pattern, (b) Nyquist pattern, and (c) dynamic potential polarization curves

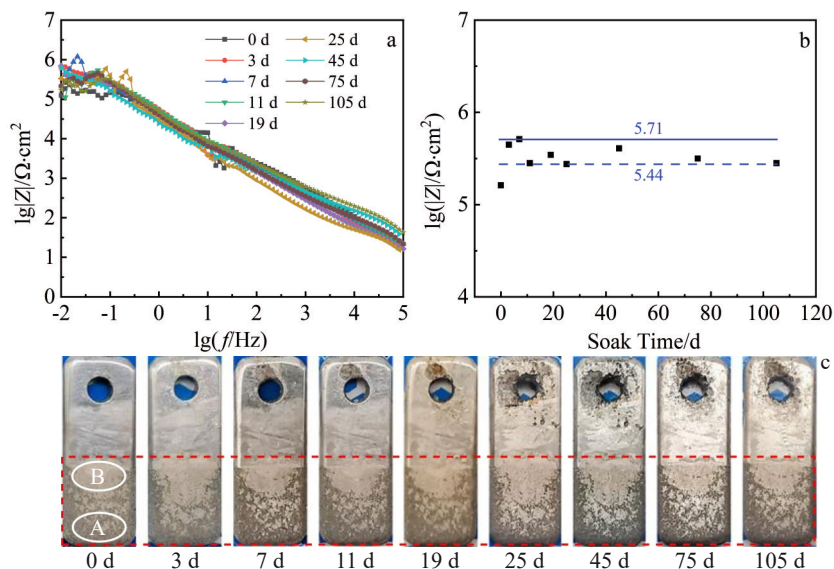


图9 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BTESPT}/\text{rGO}$ 复合涂层包覆的 7075Al 铝合金浸泡过程中的电化学阻抗曲线,低频阻抗值对比及在海水中浸泡 105 d 的表面宏观形貌

Fig.9 Impedance spectra (a), comparison of low frequency impedance values (b) and macro-morphologies (c) of 7075 aluminum alloy coated by $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BTESPT}/\text{rGO}$ composite coatings after immersion in seawater for different time

合金在中国烟台黄海浅表层海水中浸泡 105 d, 定期将样品取出, 观察其表面宏观形貌并采用电化学工作站测试其电化学阻抗值, 结果如图 9 所示。图 9a 和图 9b 分别为 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BTESPT}/\text{rGO}$ 复合涂层包覆的 7075Al 铝合金阻抗图谱和低频阻抗值对比图, 在浸泡过程中, 其阻抗值保持相对稳定, 从开始的 $5.21 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 增加至 $5.71 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 后, 在随后的浸泡期间内阻抗值一直在 $5.44 \sim 5.71 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 范围内波动, 在海水浸泡 105 d 后, 其阻抗值仍保持在 $5.45 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。由此可见, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BTESPT}/\text{rGO}$ 复合涂层对 7075Al 铝合金基体有较好的长效耐腐蚀防护效果。图 9c 为 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BTESPT}/\text{rGO}$ 复合涂层包覆的 7075Al 铝合金在浸泡不同时间后的表面宏观形貌, 虚线框内为海水浸泡区域。 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BTESPT}/\text{rGO}$ 复合涂层的中部区域和底部区域呈现较大差异, 这与图 4b 中形成的原因是相同的。图 10 为图 9c 中不同区域的表面形貌, 可以看到中间区域片层状的石墨烯涂层均匀、致密的包覆在 Al_2O_3 涂层

表面, 表面存在的微观孔洞和裂纹已经消失, 整体呈现出较为致密的复合涂层形貌, 仅有少量的 Al_2O_3 涂层未覆盖区。而在试样底部, 由于尖端放电效应较为明显, 形成的 Al_2O_3 涂层结构较为粗糙, 后续沉积的 BTESPT/rGO 复合涂层厚度不足以填充其表面的微纳米沟壑结构, 略粗糙的涂层形貌, 由于衬度不同, 拍摄过程中显现出不同的颜色。与 7075Al 铝合金(图 4a)和单层 Al_2O_3 涂层(图 4b)包覆的 7075Al 铝合金相比, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BTESPT}/\text{rGO}$ 复合涂层包覆的 7075Al 铝合金在长达 105 d 的浸泡时间中, 铝合金涂层表面仅出现了轻微的颜色变化, 没有观察到腐蚀坑。综上分析, 通过脉冲电沉积技术在单层 Al_2O_3 涂层沉积均匀、致密的石墨烯能够填充单层 Al_2O_3 涂层表面所存在的微观孔洞和裂纹, 从而使 7075Al 铝合金具有了长效的耐腐蚀性能。

3.2.5 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BTESPT}/\text{rGO}$ 复合涂层耐腐蚀机理

在 BTESPT 层的制备过程中, BTESPT 发生水解, 与硅相连的 3 个 Si-X 基水解成 Si-OH, Si-OH 间脱水缩合成含 Si-OH 的低聚硅氧烷, Si-OH 与石墨烯层表面的 OH 反应形成氢键, 加热固化过程发生脱水缩合反应, 如图 11 所示, 与石墨烯层产生共价键, 形成牢固的结合; 同时, 在电沉积过程中, 氧化石墨烯的二维片层结构在涂层中又层层叠加, 形成了致密的物理隔绝层, 小分子腐蚀介质很难通过这层致密的隔绝层, 氧化石墨烯起到了突出的物理隔绝作用; 石墨烯的层层相接的结构能有效填充单层 Al_2O_3 涂层的孔洞, 同时起到支撑的作用, 极大地提升耐腐蚀性能^[28]。

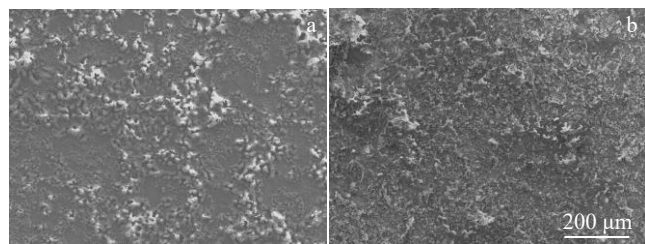
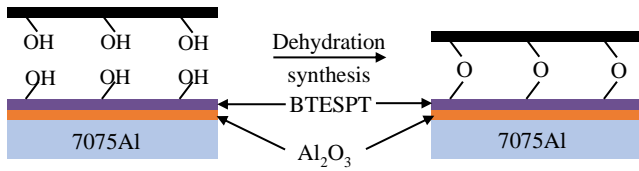


图 10 图 9c 中不同区域的表面形貌

Fig.10 Surface morphologies of different regions in Fig. 9c: (a) region A and (b) region B

图11 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BTESPT}/\text{rGO}$ 复合涂层的沉积机理图Fig.11 Schematic diagram of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BTESPT}/\text{rGO}$ composite coatings deposition mechanism

4 结论

1) 单层 Al_2O_3 涂层能有效提高7075Al铝合金的短期耐腐蚀性能。单层 Al_2O_3 涂层包覆的7075Al铝合金在海水浸泡25 d后其阻抗值仍高达 $4.6 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 远远高于7075Al铝合金基体的 $3.2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。但阴极等离子电解技术沉积速率快、且伴随有显著的热效应和机械冲击效应, 导致 Al_2O_3 涂层表面形成了大量的微裂纹和微孔洞, 在长时间的浸泡中这些孔洞将为海水中的氧离子和氯离子提供扩散通道, 使得单层 Al_2O_3 涂层包覆的7075Al铝合金在海水浸泡25 d后表面形成了腐蚀坑。

2) 采用脉冲电沉积技术在0.8 V沉积电压下制备的石墨烯能够完全填充单层 Al_2O_3 涂层表面所存在的微裂纹和裂纹, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BTESPT}/\text{rGO}$ 复合涂层均匀、致密的覆盖在7075Al铝合金表面, 使其具有了长效的耐腐蚀性能。 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BTESPT}/\text{rGO}$ 复合涂层包覆的7075Al铝合金具有最正的腐蚀电位, 表明其腐蚀倾向最小; 其腐蚀电流密度也最小, 说明其腐蚀速率最小。其在海水中浸泡105 d后, 阻抗值仍保持在 $5.44 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 铝合金涂层表面仅出现了轻微的颜色变化, 没有观察到明显的腐蚀坑产生。

3) 在脉冲电沉积过程中, 氧化石墨烯的二维片层结构在涂层中层层叠加, 形成了致密的物理隔绝层, 小分子腐蚀介质很难通过这层致密的隔绝层, 氧化石墨烯起到了突出的物理隔绝作用; 同时石墨烯层层相接的结构能有效填充单层 Al_2O_3 涂层的微裂纹和孔洞, 同时起到支撑的作用, 极大地提升7075Al铝合金的长效耐腐蚀性能。

参考文献 References

[1] Zhang Yupeng(张宇鹏), Wang Haidou(王海斗), Dong Lihong(董丽虹) et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2024, 34(6): 1893

[2] Li Shuangshuang, Yue Xin, Li Qingyuan et al. *Journal of Materials Research and Technology*[J], 2023, 27: 944

[3] Kang Minglong(康明龙), Deng Yunlai(邓运来), Lei Jinqin(雷金琴). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2024, 53(5): 1252

[4] Zhu M, Zhao B Z, Yuan Y F et al. *Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2020, 29: 4725

[5] Wang Liwei, Liang Jianming, Li Han et al. *Corrosion Science*[J], 2021, 178: 109076

[6] Zhou Huimin(周慧敏), Huang Xuqiang(黄须强), Kong Lingfei(孔令菲) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2024, 53(4): 1170

[7] Hou Yue(侯悦), Tian Yuan(田原), Zhao Zhipeng(赵志鹏) et al. *Surface Technology*(表面技术)[J], 2022, 51(5): 1

[8] Paulmier T, Bell J M, Fredericks P M. *Thin Solid Films*[J], 2006, 515(5): 2926

[9] Yerokhin A L, Nie X, Leyland A et al. *Surface and Coatings Technology*[J], 1999, 122: 73

[10] Xue Jianchao(薛建超), Jia Bo(贾波), Wang Yafei(王亚菲) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2024, 53(12): 3306

[11] Yang Xiaozhan, He Yedong, Wang Deren et al. *Electrochemical and Solid-State Letters*[J], 2002, 5(3): C33

[12] Bahadori E, Javadpour S, Shariat M H et al. *Surface and Coatings Technology*[J], 2013, 228: S611

[13] Liu Peng, Pan Xin, Yang Weihua et al. *Materials Letters*[J], 2012, 70: 16

[14] Deng Shunjie(邓舜杰), He Yedong(何业东), Wang Peng(王鹏) et al. *Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2015, 36(5): 191

[15] Zhang Yuping, Lin Xiang, Chen Weiwei et al. *Applied Surface Science*[J], 2016, 371: 504

[16] Zhang Yuping, Chen Weiwei, Wang Lu. *Chemical Engineering Journal*[J], 2016, 304: 426

[17] Zhang Yuping(张玉平). *Study of Plasma Electrolysis Cathode and Non-Electrode Deposition Ceramic Coating on Carbon Materials*(碳材料等离子电解阴极和非电极沉积陶瓷涂层的研究)[D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2018

[18] Zhu Dandan(朱丹丹), Chen Xinchun(陈新春), Lai Fukun(来福琨) et al. *Engineering Construction*(工程建设)[J], 2024, 56(2): 36

[19] Li Jingqi(李经奇). *Investigation on Silane Treatment of Aluminum Alloy and Corrosion Behavior of Film*(铝合金表面硅烷化处理及膜层腐蚀行为研究)[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2022

[20] Nie Yan, Huang Jianhuang, Ma Shengyan et al. *Applied Surface Science*[J], 2020, 527: 146915

[21] Shi Yangyang(石阳阳), Cheng Guanggui(程广贵), Zhang Zhongqiang(张忠强) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(4): 952

[22] Wu Chenxi(吴晨曦), Zheng Wenyue(郑文跃), Wang Xianzhong(王现中) et al. *Materials Reports*(材料导报)[J], 2023, 37(13): 21080272

[23] Xie Yuming, Meng Xiangchen, Ma Dongxin et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2021, 13(27): 32161

[24] Li Ming, Liu Qian, Jia Zhaojun et al. *Carbon*[J], 2014, 67: 185

[25] Li Ming, Liu Qian, Jia Zhaojun et al. *Applied Surface Science*[J], 2013, 284: 804

[26] Zhang Zhenyue(张振岳). *Fabrication and Corrosion Properties*

- of Silane/Graphene Oxide Composite Film on Stainless Steel Surface*(不锈钢表面硅烷/氧化石墨烯膜层制备及其腐蚀性能研究)[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2015
- [27] Dun Yuchao, Zhao Xuhui, Tang Yuming *et al. Applied Surface Science*[J], 2018, 437: 152
- [28] Zhang Yuping, Zhu Hongzheng, Zhuang Chen *et al. Materials Chemistry and Physics*[J], 2016, 179: 80

Preparation and Long-Term Corrosion Resistance of Novel Al₂O₃/BTESPT/rGO Composite Coatings

Shen Yonghua¹, Zhang Kailun¹, Liu Xiangyi¹, Yu Dazhao¹, Zhang Yuping²

(1. School of Basic Sciences for Aviation, Naval Aviation University, Yantai 264001, China)

(2. School of Environmental and Material Engineering, Yantai University, Yantai 264005, China)

Abstract: To improve the long-term corrosion resistance of 7075Al aluminum alloy, an alumina (Al₂O₃) coating was prepared first by cathodic liquid plasma electrolysis technology to achieve full coverage of the aluminum alloy substrate, and then a bis[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfide (BTESPT) silane coating and reduced graphene oxide (rGO) coating (BTESPT/rGO composite coating) was further prepared on the surface of the Al₂O₃ coating via dip coating and pulsed electrodeposition technology to fill the micro-cracks and micro-holes in the Al₂O₃ coating, further improving the long-term corrosion resistance of 7075Al alloy. The phase composition, surface morphology, electrochemical properties, impedance value and macroscopic surface morphology of the deposited coatings were analyzed. The results indicate that the impedance value of 7075Al coated with a single Al₂O₃ coating is still 4.6 Ω·cm² after immersion in seawater for 25 d, which is significantly higher than 3.2 Ω·cm² of 7075Al alloy. However, several etch pits are formed on the Al₂O₃ coating because the oxygen and chloride ions in seawater enter the interior of 7075Al alloy through the micro-cracks and micro-pores in the Al₂O₃ coating. In contrast, the uniform and dense Al₂O₃/BTESPT/rGO composite coating, prepared by the pulsed electrodeposition technique at 0.8 V deposition voltage, fills the micro-cracks and micro-pores generated in the process of Al₂O₃ coating deposition. The 7075Al alloy coated with the composite coating exhibit the most positive corrosion potential and the lowest corrosion current density, indicating the lowest corrosion tendency and corrosion rate. Throughout the period of immersion in seawater for 105 d, the impedance value of 7075Al coated with Al₂O₃/BTESPT/rGO composite coating varies within the range between 5.44 Ω·cm² and 5.71 Ω·cm². Furthermore, the Al₂O₃/BTESPT/rGO composite coating exhibits only slight color change on its surface, demonstrating excellent long-term corrosion resistance in seawater.

Key words: aluminum alloy; corrosion; alumina oxide coating; reduced graphene oxide coating; electrochemical property; cathode plasma electrolysis

Corresponding author: Shen Yonghua, Ph. D., School of Basic Sciences for Aviation, Naval Aviation University, Yantai 264001, P. R. China, E-mail: shenyh1990@163.com