

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20190416002

飞机结构铝合金 PPy/rGO 复合镀层及其防腐蚀性能

秦文峰, 范宇航, 符佳伟, 王新远, 游文涛

(中国民航飞行学院 航空工程学院, 广汉 618307)

摘要: 为研究氧化石墨烯 (GO) 与聚吡咯 (PPy) 复合镀层的防腐性能, 采用恒电位法在铝合金片上电化学聚合吡咯单体, 形成 PPy 镀层, 再在 PPy 镀层表面电镀 GO 形成聚吡咯/还原氧化石墨烯 (PPy/rGO) 复合镀层。采用 SEM、Raman 以及 FTIR 对镀层的微观形貌与结构成分进行表征, 采用接触角测量仪测试镀层的疏水性能, 通过极化曲线、电化学阻抗谱 (EIS) 分析镀层的防腐蚀性能。结果表明: PPy/rGO 复合镀层表面的 rGO 镀层覆盖 PPy 镀层表面的针孔、凹槽等缺陷, 使复合镀层表面光滑、平整, 屏蔽性能增强; 疏水性能也得到提高。PPy/rGO 复合镀层腐蚀电流密度比 PPy 镀层、铝合金小, 表明其腐蚀速率低。PPy/rGO 复合镀层比 PPy 镀层与铝合金拥有更大的阻抗弧, 说明 PPy/rGO 复合镀层对溶液中电解质离子有更强的阻碍作用。铝合金和 PPy 镀层出现不同程度的腐蚀现象, 而 PPy/rGO 复合镀层并未发生明显的腐蚀现象, 说明 PPy/rGO 复合镀层防腐性能更好。

关键词: 电镀; 铝合金; 石墨烯; 聚吡咯; 防腐蚀性能

中图分类号: TG174.441

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2019)05-0103-08

Corrosion Resistance of PPy/rGO Composite Coating on Aluminum Alloy for Aircraft Structure

QIN Wenfeng, FAN Yuhang, FU Jiawei, WANG Xinyuan, YOU Wentao

(Aviation Engineering Institute, Civil Aviation Flight University of China, Guanghan 618307, China)

Abstract: To study the corrosion resistance of the composite coating between GO and polypyrrole, a polypyrrole (PPy) coating was prepared by electrochemical polypyrrole monomer on Al sheet through potentiostatic method. The polypyrrole/reduced graphene oxide (PPy/rGO) composite coating was then formed by electroplating graphene oxide solution on the surface of the PPy coating. SEM, Raman and FTIR were used to characterize the microstructure and composition of the coating. Hydrophobicity of the coating was tested by using the contact angle measuring instrument. The corrosion resistance of the coating was analyzed by polarization curve and EIS. The results show that the rGO coating covers the defects on the surface of the PPy coating, which makes the surface of composite coating level and smooth. PPy/rGO composite coating shows good hydrophobicity than the PPy coating. The corrosion current density of the PPy/rGO composite coating is smaller than that of the PPy coating and Al, indicating that the corrosion rate is lower. Compared with the PPy coating and Al, PPy/rGO composite coating has larger impedance arc, which indicates the PPy/rGO composite coating has stronger hindrance to electrolyte ion in solution. Al and PPy coatings are corroded to different degrees, however, the PPy/rGO composite coatings has no obvious corrosion Phenomenon. Therefore, the PPy/rGO composite coating has better corrosion resistance.

Keywords: electroplating; aluminum alloy; graphene; polypyrrole; corrosion resistance

收稿日期: 2019-04-16; 修回日期: 2019-09-20

通信作者: 秦文峰 (1976—), 男 (汉), 教授, 博士; 研究方向: 复合材料结构维修与表面技术; E-mail: qwfgrh@126.com

基金项目: 中国民用航空飞行学院研究生科研创新项目 (X2018-3)

Fund: Supported by Civil Aviation Flight University of China Science Innovation Fund for Graduate Students (X2018-3)

引用格式: 秦文峰, 范宇航, 符佳伟, 等. 飞机结构铝合金 PPy/rGO 复合镀层及其防腐蚀性能[J]. 中国表面工程, 2019, 32(5): 103-110.

QIN W F, FAN Y H, FU J W, et al. Corrosion resistance of PPy/rGO composite coating on aluminum alloy for aircraft structure[J]. China Surface Engineering, 2019, 32(5): 103-110.

0 引言

航空铝合金因其强度高、密度小、易加工成形等特性,被广泛应用于飞机结构件^[1-2]。然而,铝合金化学性质活泼容易发生腐蚀现象,使飞机结构件老化、生锈、鼓包甚至脱落,增加飞机的维护成本,甚至导致航空事故,严重影响飞机的经济性与安全性^[3-5]。

导电聚合物镀层可以通过电化学合成的方式将导电高分子材料电镀在铝合金片上,形成一层具有屏蔽功能、防腐蚀的镀层^[6]。Chen 等^[7]采用循环伏安法在碳钢上电化学合成 PPy 与 PPy-MoO₄²⁻镀层,结果发现 PPy 镀层表面粗糙,PPy 呈现花椰菜球状不均匀分布,而掺杂 MoO₄²⁻的复合镀层表面更加光滑、致密,防腐性能更好。PPy 球体的不均匀分布与镀层表面粗糙等缺陷制约着其防腐性能。Hosseini 等^[8]在制备 PPy 镀层的过程中添加金属氧化物纳米离子,金属氧化物纳米粒子填充 PPy 颗粒之间的空隙使镀层更加光滑、致密。同时,金属氧化物纳米粒子能阻碍电荷传输,防止铝合金发生腐蚀。从以上研究可知,电化学合成的 PPy 镀层表面存在粗糙、空隙等缺陷,而通过改性 PPy 镀层或者掺杂纳米材料能弥补其表面的缺陷增强屏蔽性能,提高防腐性能。

二维材料由于其独特的二维层状结构与优异的性能近年来倍受关注,二维材料与导电聚合物的复合及其性能研究成为研究热点。以石墨烯为代表的二维碳纳米材料,呈现层状结构,拥有优异的电学、力学性能^[9]。Aliraza 等^[10]在铜片上采用电泳沉积法制备 rGO 镀层,结果表明 rGO 在铜片上形成均匀、致密的镀层,起到很好的屏蔽作用。Li 等^[11]制备 GO 与吡咯的酸性溶液,采用恒电流法在钢板上电镀单层结构的 PPy-GO 复合镀层,GO 片随机分布在 PPy 镀层内,阻碍腐蚀介质接触基底层,起到隔离的作用,从而增强镀层防腐性能。然而, Li 制备的 PPy-GO 复合镀层为单层结构,镀层表面存在明显的缺陷。

为克服 PPy 镀层表面的缺陷,文中采用恒电位法电镀,先在铝合金表面制备 PPy 镀层(如图 1),再在 PPy 镀层表面电镀氧化石墨烯(如图 2),形成 PPy/rGO 双层复合镀层。研究 rGO 镀层作用于 PPy 镀层表面,对复合镀层表面微观形貌与结构的影响及防腐性能。

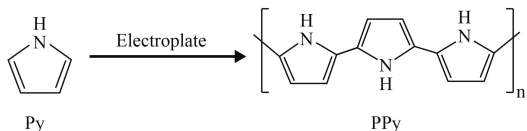


图 1 在铝片上电镀 PPy 的原理图

Fig.1 Schematic diagram of electroplate PPy on aluminium

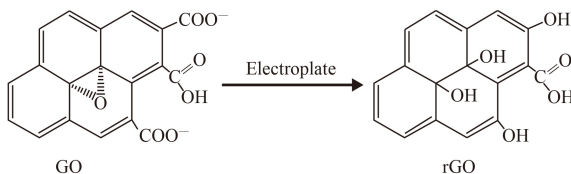


图 2 在 PPy 镀覆铝片上电镀 GO 的原理图

Fig.2 Schematic diagram of electroplate GO on PPy/Al

1 试验

1.1 试剂与材料

基材为 30 mm×10 mm×2 mm 的 2024 航空铝合金片,其主要成分(质量分数)如下:0.07% Si, 0.20% Fe, 4.40% Cu, 0.58% Mn, 1.40% Mg, 0.01% Ni, 0.02% Zn, 0.01% Ti,其余为 Al。所用到的材料还有:吡咯(上海科王实业有限公司,分析纯);H₂SO₄(成都市科隆化学品有限公司,分析纯);少层 GO(苏州恒球科技有限公司)。

1.2 镀层的制备

分别采用 400、800、1000 号的砂纸对铝合金片进行打磨、去离子水清洗后,用丙酮清洗超声 5 min 后,再水洗,在 60 ℃ 下烘干备用。

PPy 镀层的制备过程如下:电镀溶液由 0.4 mol/L 的吡咯与 0.5 mol/L 的 H₂SO₄ 构成。在三电化学工作站上采用恒电位法电镀,工作电极采用铝合金片,辅助电极采用铂片电极,参比电极采用甘汞电极(SCE),电镀时间为 10 min。为了探索更好的电镀工艺,电镀电位取 0.55、0.65 与 0.75 V,分别记为 PPy-0.55 V、PPy-0.65 V 与 PPy-0.75 V。

PPy/rGO 复合镀层的制备过程:电镀溶液由 3 mg/mL 的 GO 溶液构成。在直流电源上采用恒电压法进行电镀,阴极为 PPy-0.65 V 镀层电极,阳极为铂片电极,电压为 20 V,时间为 10 min。试验过程见图 3。在相同试验条件下,制备 rGO 作为试验对照组。

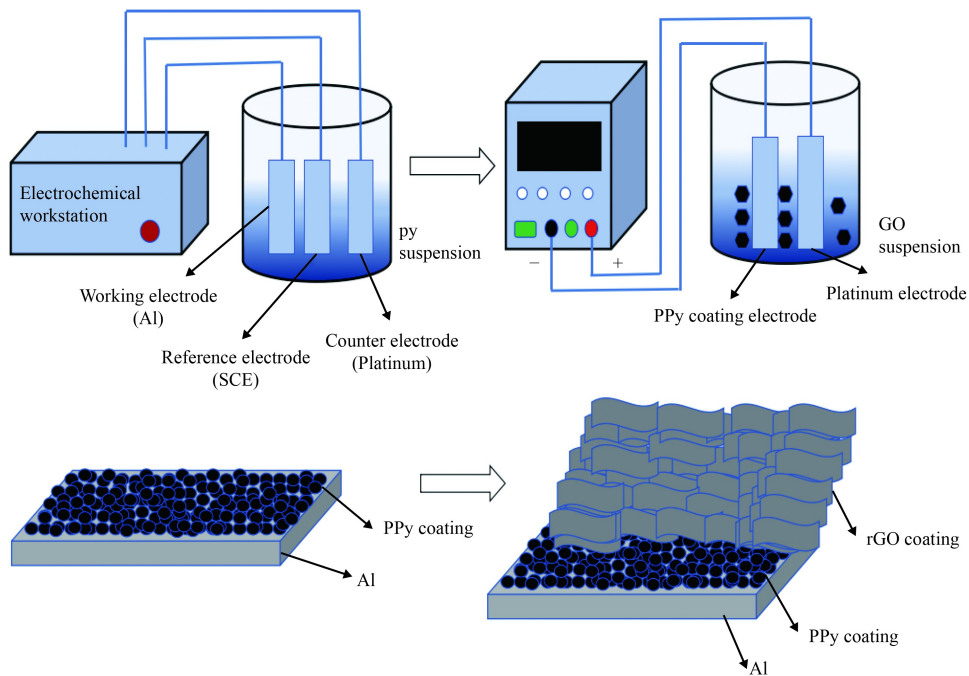


图 3 PPy/rGO 复合镀层制备的试验流程

Fig.3 Experimental process of PPy/rGO composite coating

1.3 性能与表征

采用 FEI Inspect F50(FSEM) 场发射扫描电子显微镜, 观察样品表面微观形貌, 电压 10 KV。采用 Andor SR-500i 共聚焦拉曼光谱仪, 表征样品的拉曼光谱, 采用 532 nm 激发波长, 扫描范围为 50~3500 cm^{-1} 。采用日本岛津 IRTracer-100 型傅里叶变换红外光谱仪, 表征样品红外光谱, 采用压片法测试, 扫描背景为溴化钾, 波数为 400~4000 cm^{-1} 。采用 HARKE-SPCAX1 接触角测量仪, 对镀层疏水性能进行测试, 溶液为蒸馏水, 水滴体积约 0.5 μL 。采用上海辰华 CHI600E 型电化学工作站测试样品的极化曲线与电化学阻抗谱。极化曲线的测试条件是溶液体系为 3.5%NaCl 溶液, 扫描速率为 0.005 V/S, 测试电位为-1.4~-0.3 V。电化学阻抗谱的测试条件是溶液体系为 3.5% NaCl 溶液, 振幅为 0.7 V, 频率范围为 1~10⁶ HZ。

2 结果与分析

2.1 恒电位法制备 PPy 镀层

图 4 为电位为 0.65 V 时, PPy 镀层的 $I-t$ 曲线图。 I 大小随着时间的增加呈现先减小, 后增大, 最终趋于稳定。 $I-t$ 曲线上的 ab、bc 以及 cd 段分别对应 I、II 与 III 区域。在 I 区, 聚吡咯未发生电

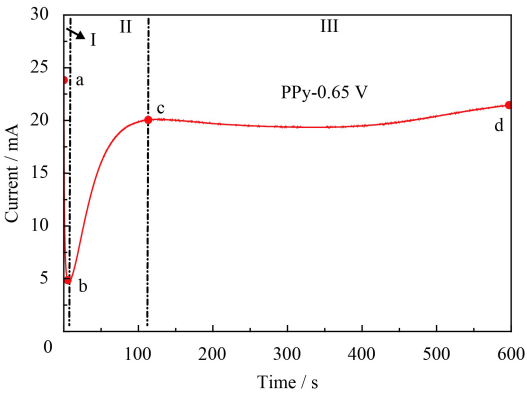
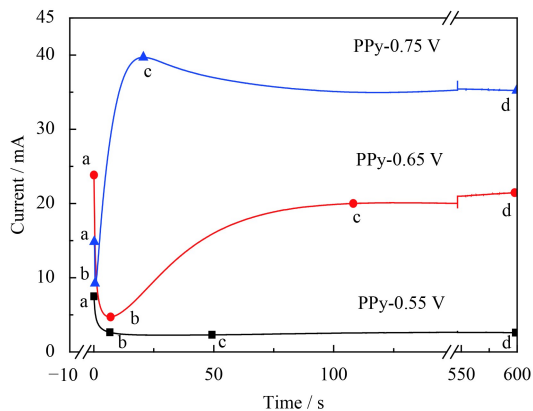


图 4 PPy-0.65 V 镀层的 $I-t$ 图

Fig.4 $I-t$ diagram of PPy-0.65 V coating

化学聚合, 铝合金表面生成钝化膜, 导致电流下降。II 区, 电流逐渐上升, 聚吡咯颗粒发生原位聚合。III 区, PPy 镀层的厚度增加, 电流逐渐趋于稳定。图 5 为电位分别为 0.55、0.65 与 0.75 V 时, PPy 镀层的 $I-t$ 曲线图。当电位为 0.55 V 时, 电位过小导致 b、c、d 处的电流大小基本没有变化, PPy 颗粒成形较少。当电位为 0.75 V 时, PPy-0.75 V 曲线的 bc 段, 电流上升速率过快, PPy 颗粒成形速度快, 会导致 PPy 镀层表面粗糙、缺陷多。而 PPy-0.65 V 曲线 bc 段, 电流上升缓慢, PPy 颗粒沉积速率适中, 得到的镀层致密性较好^[12]。

图5 不同电位下的 PPy 镀层的 $I-t$ 图Fig.5 $I-t$ diagram of PPy coating at different potentials

2.2 微观形貌与结构

图6为 Al、PPy 以及 PPy/rGO 镀层的表面与截面形貌。由图6(a)可知, 铝合金片表面存在微凹坑, Cl^- 侵入凹坑处, 会导致产生点蚀现象。图6(b)显示 PPy 镀层由呈现胞状颗粒的聚吡咯紧密堆积而成, 将铝合金基底层完全包裹。但是, 仍然可以看见 PPy 镀层表面存在针孔、凹槽等缺陷

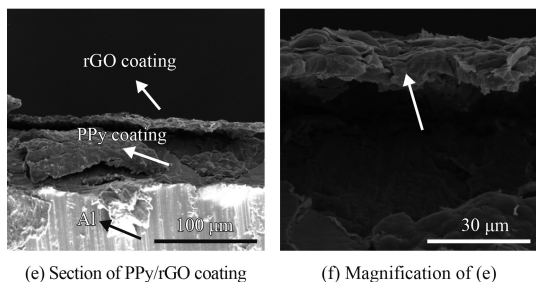
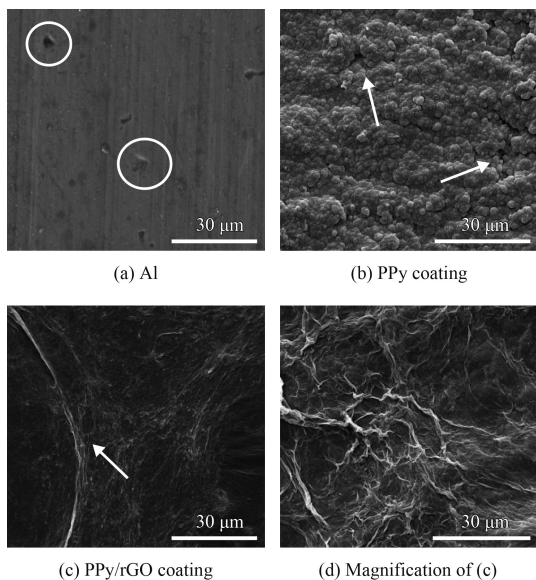


图6 Al、PPy 镀层与 PPy/rGO 镀层的 SEM 形貌

Fig.6 SEM images of Al, PPy coating and PPy/rGO coating

陷(图中箭头所示)。在 PPy 镀层表面电镀氧化石墨烯形成 PPy/rGO 复合镀层如图6(c)所示。rGO 镀层表面平整、光滑, 箭头所指为 rGO 片层堆积形成的褶皱特点(如图6(d)所示)。还原氧化石墨烯将聚吡咯颗粒完全包裹, 覆盖 PPy 镀层表面的缺陷, 防止腐蚀介质通过 PPy 镀层表面的缺陷扩散到铝合金基底层, 有利于增强镀层的屏蔽性能, 提高防腐性能。图6(e)(f)为 PPy/rGO 复合镀层的截面形貌。从图6(e)中可以看出 Al、PPy 以及 rGO 三者紧密贴附。图6(f)为图6(e)的放大图, 可以看出 rGO 镀层截面由 rGO 片堆积而成, 呈现层状分布形貌(图中箭头所示)。

未被还原的 GO 与 rGO 镀层的拉曼光谱如图7所示。可见, rGO 镀层与 GO 的拉曼光谱均呈现石墨烯纳米材料的特征吸收峰, D 吸收峰与的 G 吸收峰。D 吸收峰表征碳原子晶格排列的紊乱程度与缺陷, G 吸收峰表征碳原子的 sp^2 杂化。D 峰和 G 峰的相对强度比值可表征评估石墨烯衍生物的缺陷程度。rGO 镀层的 I_D/I_G 值相对 GO 略微增加, 表明 rGO 表面的部分含氧官能团被还原^[13-14]。

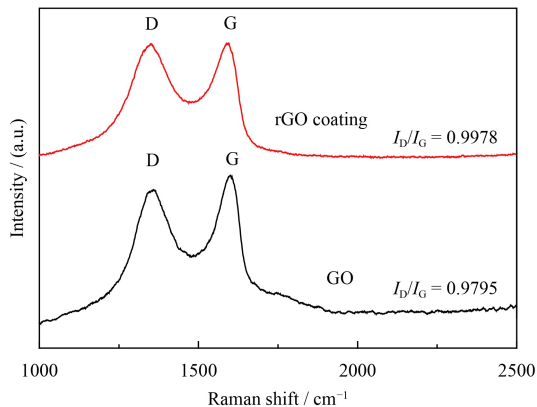


图7 GO 与 rGO 镀层的拉曼光谱

Fig.7 Raman spectra of GO and rGO coating

将 rGO 镀层与 PPy 镀层刮下研磨成粉末, 在相同条件下, 制备对照组 rGO 与 GO 测试红外光谱, 如图8所示。PPy 的红外光谱曲线在波长 1540 cm^{-1} 、 1456 cm^{-1} 处的特征吸收峰对应聚吡咯五元环伸缩振动, 1042 cm^{-1} 、 903 cm^{-1} 分别对应着 C—H 键的面内与面外弯曲振动特征峰, 1290 cm^{-1} 附近的吸收峰对应 N—H 键的面内弯曲振动^[8]。对照组 GO 在 1400 cm^{-1} 附近的峰对应着 C—OH 变形振动, 1628 cm^{-1} 处的吸收峰是由于石

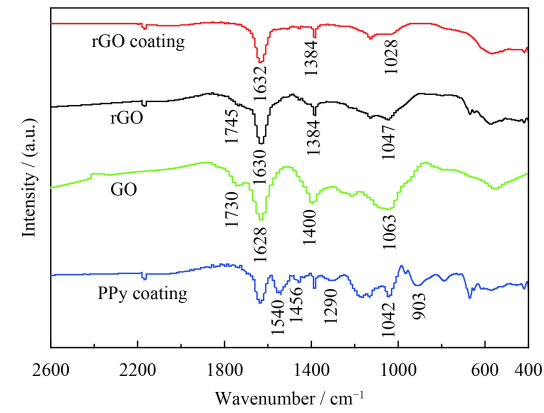


图 8 rGO 镀层、rGO、GO 和 PPy 镀层的红外光谱
Fig.8 FTIR of rGO coating, rGO, GO and PPy coating

墨在氧化的过程中吸收水分。GO 在 1063 cm^{-1} 处对应着氧化石墨烯表面含氧官能团中的 C—O 伸缩振动吸收峰，而 rGO 镀层与对照组 rGO 的该峰强度逐渐减弱，表明在电镀氧化石墨烯的过程中含氧官能团被大量还原。GO 在 1730 cm^{-1} 处对应 C=O 伸缩振动峰。而对照组 rGO 与 rGO 镀层的部分羧基被还原，该峰强度大大削弱，且 rGO 镀层的 C=O 峰明显发生红移，与 1628 cm^{-1} 处的吸收峰叠加后形成 1632 cm^{-1} 处的吸收峰，表明 rGO 镀层表面中的—COOH 与吡咯环中的 N—H 键形成氢键，产生结合力^[11, 15-16]。

2.3 疏水性能

图 9 为铝合金、PPy 以及 PPy/rGO 镀层的接触角。由图可知，铝合金接触角为 55.7° ，小于 90° 表现为亲水性，水分子易附着在铝合金表面微凹坑处，单位体积的水分子与铝合金表面接触面积大，进而导致水分子中的腐蚀介质与铝合金表

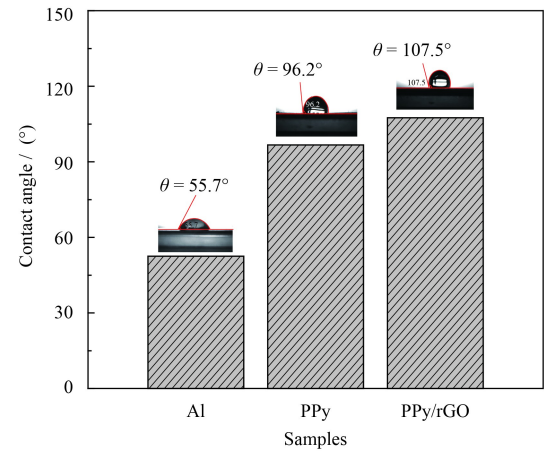


图 9 Al、PPy 镀层以及 PPy/rGO 镀层的接触角
Fig.9 Contact angles of Al, PPy coating and PPy/rGO coating

面直接接触形成原电池，产生腐蚀现象。PPy 镀层的接触角为 96.2° ，接触角大于 90° 表现为疏水性能。而 PPy/rGO 复合镀层比 PPy 镀层的接触角更大，为 107.5° ，疏水性能增强。在电镀的过程中，氧化石墨烯表面的含氧基团被大量还原，亲水基团的大量减少导致复合镀层的疏水性能增强，且 PPy/rGO 复合镀层较 PPy 镀层表面更加光滑、平整，故接触角增大，疏水性能增强。

2.4 防腐性能

图 10 为铝合金、PPy 镀层以及 PPy/rGO 镀层浸泡在 3.5% NaCl 溶液中 168 h 后的 SEM 形貌。如图 10(a) 所示，铝合金明显发生点蚀现象。点蚀腐蚀常发生在有钝化膜的金属表面。NaCl 溶液中的活性阴离子 Cl⁻ 吸附在铝合金片的缺陷处，使其处于活跃状态，然而钝化膜仍然处于钝化状态，形成了腐蚀原电池。铝合金片缺陷处的腐蚀电流密度很大，腐蚀向铝合金基基层的深处发展，这样就形成了点蚀腐蚀。图 10(b) 为 PPy 镀层腐蚀后的 SEM 形貌，PPy 镀层表面仍然出现胞状的聚吡咯颗粒排列，将铝合金基基层紧密包裹，然而 PPy 镀层由于长时间的浸泡吸水后，导致镀层肿胀产生张力，进而出现裂缝 (箭头所示)。图 10(c) 显示 PPy 镀层表面布满结晶后的 NaCl 晶体等腐蚀介质 (圆圈所示)，这些腐蚀介质很可能会扩散到

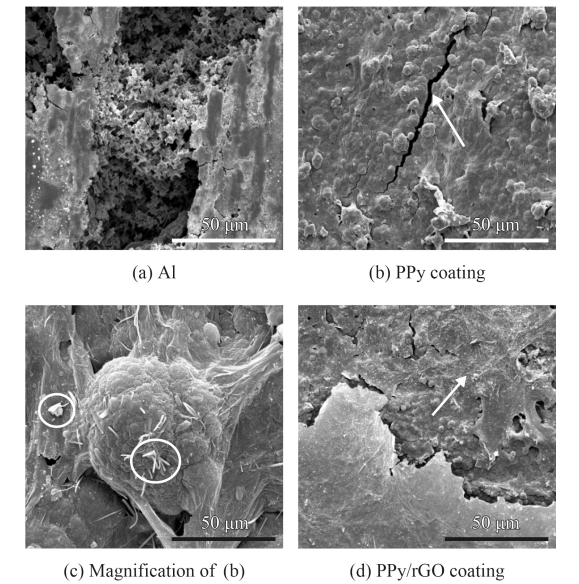


图 10 在 3.5% NaCl 溶液浸泡 168 h 后，Al、PPy 镀层与 PPy/rGO 镀层的 SEM 形貌
Fig.10 SEM images of Al, PPy coating and PPy/rGO coatings after soaking in 3.5% NaCl solution for 168 h

PPy 镀层表面的裂缝内，腐蚀铝合金基层层。
图 10(d) 为 PPy/rGO 镀层腐蚀后的 SEM 形貌，rGO 镀层覆盖住 PPy 镀层，虽然长时间的浸泡使 rGO 镀层出现分层、脱落的现象(箭头所示)。但是，rGO 镀层表面仍然保持平整、光滑，表面未出现裂纹，防腐性能好。

图 11 为铝合金、PPy 镀层以及 PPy/rGO 镀层浸泡在 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线。从图中可以看出 PPy 以及 PPy/rGO 镀层相对于铝合金的极化曲线呈现向右以及向下移动的趋势，腐蚀电压增大，腐蚀电流密度减小。表 1 为 Al、PPy 以及 PPy/rGO 镀层的腐蚀电流密度与腐蚀电压，对铝合金的保护率由公式 (1) 计算：

$$\eta = \frac{I_{\text{corr}} - I_{\text{corr(c)}}}{I_{\text{corr}}} \times 100\%$$

(1)

式中， η 为保护率， I_{corr} 与 $I_{\text{corr(c)}}$ 分别是 Al 与镀层的腐蚀电流密度。

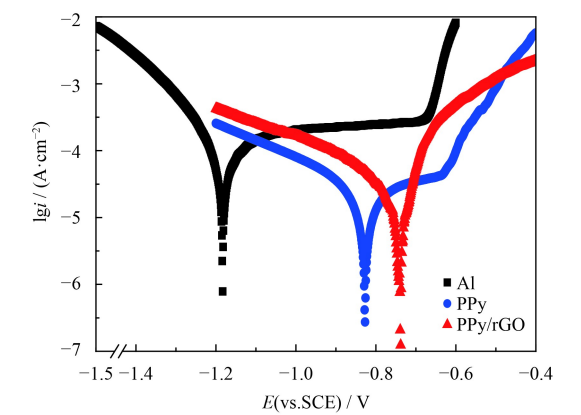


图 11 Al、PPy 镀层以及 PPy/rGO 镀层的极化曲线
Fig.11 Polarization curves of Al, PPy coating and PPy/rGO coating

表 1 Al、PPy 镀层以及 PPy/rGO 镀层的 Tafer 曲线参数
Table 1 Tafer curve parameters of Al, PPy coating and PPy/rGO coating

Simples	$E_{\text{corr}} / \text{V}$	$I_{\text{corr}} / (\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	$\eta / \%$
Al	-1.18	1.24×10^{-4}	
PPy	-0.83	3.20×10^{-5}	73.33
PPy/rGO	-0.74	2.07×10^{-5}	82.5

由表 1 可知，铝合金、PPy 以及 PPy/rGO 镀层的腐蚀电位逐渐增大，腐蚀倾向减小。铝合金的腐蚀电流密度是 $1.24 \times 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ，而 PPy 与 PPy/rGO 镀层的腐蚀电流密度分别下降到 $3.2 \times 10^{-5} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$

与 $2.07 \times 10^{-5} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。根据公式 (1) 可以得知 PPy 与 PPy/rGO 镀层对铝合金的保护率分别是 73.33% 与 82.5%。PPy/rGO 复合镀层表现出更低的腐蚀电流密度和更高的保护率，表明其防腐性能更好。

图 12 为铝合金、PPy 镀层以及 PPy/rGO 镀层电极浸泡在 3.5% NaCl 电解液中的电化学阻抗谱。图中 PPy/rGO 镀层的阻抗谱半径最大，说明其电阻大，展现出对电解质离子扩散更好的阻碍作用。铝合金、PPy 以及 PPy/rGO 镀层的等效电路，如图 13 所示。等效电路由溶液电阻 R_s ，孔隙电阻 R_p ，电荷转移电阻 R_{ct} ，双层电容 C_{dl} ，镀层电容 C_c 组成。采用 ZView 仿真软件拟合电化学阻抗谱得到的数据，如表 2 所示。溶液电阻 R_s 表示溶液相对于电极的电阻值大小，由表可知 PPy 与 PPy/rGO 镀层电极的溶液电阻比 Al 片电极大很多，展现出更好的阻碍腐蚀介质扩散的能力。双层电容 C_{dl} 是溶液中腐蚀介质与镀层表面形成的双层电容。电荷转移电阻 R_{ct} 表征金属与镀层间的电荷转移速率，其值越大表明金属与镀层间的电荷转移速率越低，金属表面发生氧化还原反

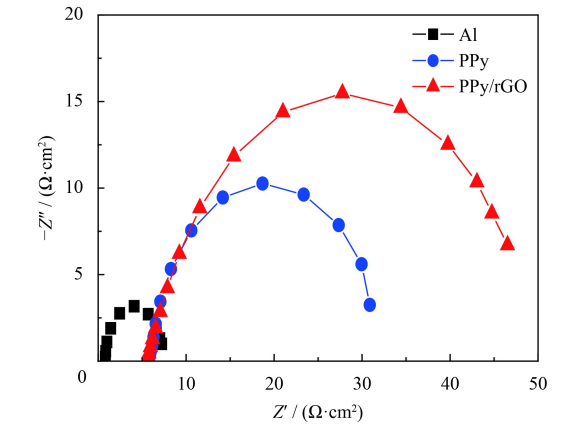


图 12 Al、PPy 镀层以及 PPy/rGO 镀层的电化学阻抗谱
Fig.12 EIS of Al, PPy coating and PPy/rGO coating

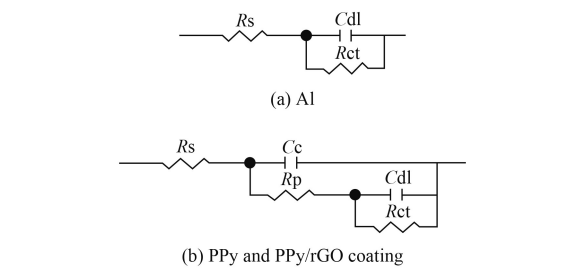


图 13 Al、PPy 镀层以及 PPy/rGO 镀层的等效电路图
Fig.13 Equivalent circuit diagram of Al, PPy coating and PPy/rGO coating

表 2 Al、PPy 镀层以及 PPy/rGO 镀层的 EIS 拟合参数
Table 2 EIS fitting parameters of Al, PPy coating and PPY/rGO coating

Simples	$R_s / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C_c / (\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	$R_p / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C_{dl} / (\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	$R_{ct} / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$
Al	0.70			1.03×10^{-6}	7.70
PPy	5.59	2.63×10^{-5}	13.54	1.75×10^{-4}	11.16
PPy/rGO	6.12	8.15×10^{-6}	15.94	2.82×10^{-5}	23.94

应现象越少。镀层电容 C_c 与孔隙电阻 R_p 分别表征镀层的吸水性以及腐蚀介质向镀层表面缺陷扩散的能力。镀层的吸水性会导致水分向镀层内部渗透, 水分导致镀层表面出现膨胀、裂缝等问题, 腐蚀介质通过镀层表面的裂缝扩散到金属基层, 发生腐蚀现象。镀层电容 C_c 越小, 表明镀层的吸水性能越差, 水分向镀层表面渗透的能力越弱, 孔隙电阻 R_p 越大, 表明腐蚀介质向镀层表面缺陷扩散的能力越弱, 进而腐蚀现象更少。

PPy/rGO 复合镀层的镀层电容 C_c 与孔隙电阻 R_p 分别为 $2.63 \times 10^{-5} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$ 与 $13.54 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 比 PPy 镀层的镀层电容 $2.63 \times 10^{-5} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$ 更小, 孔隙电阻 R_p 为 $13.54 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 更大, 表明 PPy/rGO 复合镀层的吸水性能更差以及腐蚀介质向涂层表面缺陷扩散的能力更弱, 进而发生腐蚀的现象更少, 展现出更好的防腐能力, 这是因为 rGO 镀层覆盖住 PPy 镀层表面的缺陷, 使 PPy/rGO 复合镀层表面更加光滑、平整, 缺陷更少, 屏蔽性能增强, 吸水性能自然降低, 电阻也增大。PPy/rGO 复合镀层有更好的耐腐蚀性能。

3 结 论

(1) 当电位为 0.65 V 时, PPy 颗粒沉积速率适中, 得到的镀层致密性较好。rGO 镀层覆盖 PPy 镀层表面的针孔、凹槽等缺陷, 使 PPy/rGO 复合镀层表面更加光滑、平整, 增强复合镀层的屏蔽性能。rGO 表面的含氧官能团被大量还原, 吡咯环上的 N—H 键与 rGO 表面的羟基形成氢键, 产生结合力。

(2) PPy/rGO 复合镀层与 PPy 镀层的接触角分别为 107.5°与 96.2°, PPy/rGO 复合镀层接触角更大, 疏水性能更好。

(3) PPy 和 PPy/rGO 镀层的腐蚀电流密度分别为 $3.20 \times 10^{-5} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $2.07 \times 10^{-5} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 对铝合金的保护率分别为 73.33% 和 82.5%, PPy/rGO 复合镀层腐蚀电流密度更小, 保护率更高。PPy/rGO

复合镀层拥有比 PPy 镀层与铝合金半径更大的阻抗弧, 表明 PPy/rGO 复合镀层对溶液中的电解质离子有更强的阻碍作用。铝合金表面出现大量点蚀现象, PPy 镀层经过长时间的浸泡出现裂缝, 而 PPy/rGO 复合镀层并没有出现严重腐蚀现象。综上 PPy/rGO 复合镀层具有更好的防腐性能。

参考文献

[1] 刘兵, 彭超群, 王日初, 等. 大飞机用铝合金的研究现状及展望[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(9): 1705-1715.
LIU B, PENG C Q, WANG R C, et al. Recent development and prospects for giant plane aluminum alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(9): 1705-1715.

[2] 刘轩, 刘慧丛, 李卫平, 等. 7075 铝合金不同温度盐水环境中的腐蚀疲劳行为[J]. 航空学报, 2014, 35(10): 2850-2856.
LIU X, LIU H C, LI W P, et al. Corrosion fatigue behavior of 7075 aluminum alloy in saline water environment at different temperatures[J]. Acta Aeronautica Et Astronautica Sinica, 2014, 35(10): 2850-2856.

[3] 吴茂永, 田继强, 曹立新, 等. 铝合金在不同 NaCl 溶液中的电化学腐蚀行为研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2015, 27(1): 25-30.
WU M Y, TIAN J Q, CAO L X, et al. Electrochemical corrosion behavior of tungsten-aluminum alloy in NaCl solutions[J]. Corrosion Science & Protection Technology, 2015, 27(1): 25-30.

[4] HARRISON T J, CRAWFORD B R, LOADER C, et al. Predicting the likely causes of early crack initiation for extruded aircraft components containing intergranular corrosion[J]. International Journal of Fatigue, 2016, 82: 700-707.

[5] 王慧婷, 史娜, 刘章, 等. 6xxx 系铝合金表面腐蚀及其防腐的研究现状[J]. 表面技术, 2018, 47(1): 160-167.
WANG H T, SHI N, LIU Z, et al. Surface corrosion and corrosion prevention of 6xxx-series aluminium alloy[J]. Surface Technology, 2018, 47(1): 160-167.

[6] 程星. 导电聚噻吩、聚吡咯的制备及其防腐性能研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2018.
CHENG X. Research on electrosynthesis and corrosion protection property for conducting polythiophene and

- polypyrrole[D]. Changsha: Hunan University, 2018.
- [7] CHEN Z H, YANG W Z, XU B, et al. Corrosion behaviors and physical properties of polypyrrole-molybdate coating electropolymerized on carbon steel[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2018, 122: 159-169.
- [8] HOSSEINI M, FOTOUHI L, EHSANI A, et al. Enhancement of corrosion resistance of polypyrrole using metal oxide nanoparticles: Potentiodynamic and electrochemical impedance spectroscopy study[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017.
- [9] 侯永刚, 吕生华, 张佳, 等. 氧化石墨烯的制备及形成机理[J]. *精细化工*, 2019, 36(4): 559-567.
- HOU Y G, LU S H, ZHANG J, et al. Preparation and formation mechanism of graphene oxide[J]. *Fine Chemicals*, 2019, 36(4): 559-567.
- [10] RAZA M A, REHMAN Z U, GHOURI F A, et al. Corrosion study of electrophoretically deposited graphene oxide coatings on copper metal[J]. *Thin Solid Films*, 2016, 620: 150-159.
- [11] LI J, ALI S J, LU H B, et al. In-situ electrodeposition of conductive polypyrrole-graphene oxide composite coating for corrosion protection of 304SS bipolar plates[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 770: 35-47.
- [12] ZHANG L L, LIU S J, HAN H C, et al. Studies on the formation process and anti-corrosion performance of polypyrrole film deposited on the surface of Q235 steel by an electrochemical method[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2018: 341.
- [13] 彭伟军, 王承二, 胡宇, 等. 氧化石墨烯还原过程中产生的缺陷表征[J]. *炭素技术*, 2016, 35(3): 12-15.
- PENG W J, WANG C E, HU S X, et al. Characterization of the defects formed in the reduction of graphene oxide[J]. *Carbon Techniques*, 2016, 35(3): 12-15.
- [14] 张凯丽, 堵晴川, 晏超. 多巴胺还原氧化石墨烯气凝胶的制备与吸附性能[J]. *材料导报*, 2017, 31(S2): 219-221, 232.
- ZHANG K L, DU Q C, PENG C. Preparation and adsorption property of dopamine reduced graphene oxide aerogel[J]. *Materials Reports*, 2017, 31(S2): 219-221, 232.
- [15] 周亚倩, 郝璐, 朱凯明, 等. 聚吡咯的合成及其在金属防腐蚀领域的应用[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2018, 30(5): 557-562.
- ZHOU Y Q, HAO L, ZHU K M, et al. Synthesis and application of polypyrrole in corrosion prevention[J]. *Corrosion Science and Protection Technology*, 2018, 30(5): 557-562.
- [16] 石琴, 门春艳, 李娟. 氧化石墨烯/聚吡咯插层复合材料的制备和电化学电容性能[J]. *物理化学学报*, 2013, 29(8): 1691-1697.
- SHI Q, MEN C Y, LI J. Preparation and electrochemical capacitance properties of graphene oxide/polypyrrole intercalation composite[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2013, 29(8): 1691-1697.