doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20200716004

# 自组装膜层微观结构对铝合金表面耐腐蚀性能的影响

李姣姣,刘燕红,李家平,刘燕仪,尚 伟,温玉清 (桂林理工大学广西电磁化学功能物质重点实验室,桂林 541004)

**摘 要:**为了研究具有不同官能团的自组装膜层微观结构对铝合金表面耐腐蚀性能的影响,通过自组装膜技术在铝合金表面分别制备月桂酸、双(γ-三乙氧基硅基丙基)四硫化物(BTESPT)、癸二酸铵这3种自组装膜层。采用 SEM、XRD、FT-IR 对自组装膜层进行结构表征,并分别对3种膜层的电化学性能和耐腐蚀性能进行研究。结果表明,3种分子都在铝合金表面成膜,但 BTESPT 自组装膜最为致密。通过交流阻抗测试和极化曲线测试,3种膜层的阻抗值分别达到了3.3×10<sup>7</sup>、1.1×10<sup>15</sup>和6.8×10<sup>7</sup>Ω·cm<sup>2</sup>,腐蚀电流密度分别为4.5×10<sup>-7</sup>、5.6×10<sup>-8</sup>和9.6×10<sup>-8</sup> A/cm<sup>2</sup>,通过拟合电路分析膜层耐腐蚀机理。盐雾试验结果显示,BTESPT 自组装膜层在第16天才产生腐蚀点,要优于另外2种自组装膜层。分析推导认为 BTESPT 自组装膜的微观致密结构为膜层具有更优的耐腐蚀性能提供了保证。

关键词: 铝合金; 月桂酸; 双(γ-三乙氧基硅基丙基)四硫化物; 癸二酸铵; 自组装膜; 耐腐蚀性能
 中图分类号: TG174.45
 文献标志码: A
 文章编号: 1007-9289(2020)05-0030-10

## Effects of Self-assembled Film Microstructure on Corrosion Resistance of Aluminum Alloy Surface

LI Jiaojiao, LIU Yanhong, LI Jiaping, LIU Yanyi, SHANG Wei, WEN Yuqing

(Guangxi Key Laboratory of Electrochemical and Magnetochemical Function Materials, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China)

**Abstract**: In order to study the influence of the microstructure of self-assembled films with different functional groups on the corrosion resistance of aluminum alloy. Lauric acid, bis( $\gamma$ -triethoxysilylpropyl) tetrasulfide (BTESPT) and ammonium sebacate self-assembled film were prepared on the surface of Al by self-assembled film technology. Scanning electron microscope, X-ray energy spectrometer, contact angle analyzer, and infrared spectrometer were used to characterize the films, the electrochemical and corrosion protection performance of the films were discussed respectively. The results shows that the three self-assembled films all have been successfully prepared, moreover, the BTESPT film structure was densest among the films. The EIS and Tafel plot shows that the impedance values of the three layers have reached 3.  $3 \times 10^7$ ,  $1.1 \times 10^{15}$ ,  $6.8 \times 10^7 \ \Omega \cdot cm^2$ , the corrosion current density reached 4.  $5 \times 10^{-7}$ ,  $5.6 \times 10^{-8}$ ,  $9.6 \times 10^{-8} \ A/cm^2$ . Corrosion mechanism of the film is discussed by the fitting circuit diagram. Salt spray test results shows that the corrosion point appeared on the 16th day of the BTESPT film. A result is obtained that the BTESPT film has the best corrosion resistance due to its dense film structure.

Keywords: aluminum alloy; lauric acid; BTESPT; ammonium sebacate; self-assembled film; corrosion resistance

收稿日期: 2020-07-16; 修回日期: 2020-09-23

通信作者: 温玉清(1976—), 男(汉), 副教授, 博士; 研究方向: 金属表面处理; E-mail: 2006027@ glut. edu. cn

基金项目:国家自然科学基金(51665010);广西自然科学基金项目(2020GXNSFAA159011)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (51665010) and Natural Science Foundation of Guangxi (2020GXNSFAA159011)

引用格式: 李姣姣, 刘燕红, 李家平, 等. 自组装膜层微观结构对铝合金表面耐腐蚀性能的影响[J]. 中国表面工程, 2020, 33(5): 30-39.
 LI J J, LIU Y H, LI J P, et al. Effects of self-assembled film microstructure on corrosion resistance of aluminum alloy surface [J]. China Surface Engineering, 2020, 33(5): 30-39.

# 0 引 言

铝及铝合金以其良好的物理化学性质,已广 泛应用于航天航空、家用餐具、家用电器、交通轨 道和重工业等领域<sup>[1-3]</sup>。然而,铝及铝合金因其 标准电极电位为负值,表面氧化膜不够致密,易 受到腐蚀性离子的侵蚀而发生腐蚀,从而导致其 应用受到了一定的限制<sup>[4-7]</sup>。近年来,由于腐蚀 造成的经济损失和安全问题受到越来越多的关 注,因此,铝及铝合金的耐腐蚀研究逐渐得到了 重视。目前,铝及铝合金的耐腐蚀研究逐渐得到了 重视。目前,铝及铝合金的腐蚀防护技术主要有 阳极氧化、微弧氧化、无铬钝化、有机涂装、化学 镀镍等方法<sup>[8-13]</sup>。然而这些方法存在制备成本 高、工艺复杂,环境污染等缺点。在大力提倡绿 色化学的新形势下,着力开发基于环境友好,工 艺简单、成本低廉、耐腐蚀性能良好的铝及铝合 金表面处理工艺具有重要的意义<sup>[14-17]</sup>。

自组装膜(SAMs)技术是近年来逐渐发展起 来的一种金属表面腐蚀防护技术。其原理是通 过成膜剂在金属表面自发发生化学反应,形成网 状交联膜层,充当金属基体和腐蚀介质之间的屏 障,从而达到腐蚀防护作用<sup>[18-20]</sup>。自组装膜的制 备方法简单、成本低且无污染,为铝合金的腐蚀 防护提供了一种有效的途径。自组装膜按照其 主成膜剂种类的不同,主要分为有机硅烷类、有 机羧酸类、有机膦酸类、醇类、胺类和吡啶类等, 以上自组装膜的形成都可以有效地提高铝合金 表面的耐腐蚀性能<sup>[21-23]</sup>。

随着对自组装膜层逐渐深入的研究,研究者 发现不同种类的自组装膜层的形貌结构差异巨 大,其耐腐蚀性能也不尽相同。为了在不同的金 属基体表面选择合适的自组装膜层,文中通过自 组装膜技术分别在铝合金表面制备了月桂酸自 组装膜、双(γ-三乙氧基硅基丙基)四硫化物 (BTESPT)自组装膜以及癸二酸铵自组装 膜<sup>[6,18]</sup>,重点研究其表面形态结构和化学成份, 并用电化学测试、盐雾试验等手段研究其耐腐蚀 性能,进一步了解不同自组装膜层的形貌结构及 其耐腐蚀性差异,为自组装膜层在铝合金表面腐 蚀防护方面的应用提供了新的思路<sup>[12,24-26]</sup>。

## 1 试验与方法

#### 1.1 材料

6061 铝合金的成分及含量如表 1 所示,试验 所用材料有:月桂酸、无水乙醇、氢氧化钠、硅酸 钠、磷酸钠、氯化钠、双(γ-三乙氧基硅基丙基)四 硫化物(BTESPT)、硝酸、癸二酸铵,其中月桂酸 由上海麦克林生化科技有限公司生产,无水乙 醇、BTESPT 由江西新益农化工有限公司生产,其 余药品均由广东汕头市西陇化工有限公司生产。

表1 6	)61 铝合金的成分及其质量分数
衣 I 0	101 钻合金的成分及具质重分数

	Table 1 Composition and mass fraction of 6061 Aluminum alloy								(w/%)
Element	Cu	Mn	Mg	Zn	Cr	Ti	Si	Fe	Al
Content	$0.15 \sim 0.4$	0.15	0.8~1.2	0.25	$0.04 \sim 0.35$	0.15	$0.4 \sim 0.8$	0.7	Bal

#### 1.2 膜层制备

将铝合金分别用 180、600、1000 和 1500 号的 砂纸打磨后用蒸馏水冲洗干净,放入除油液 (10 g/L 硅酸钠,40 g/L 磷酸钠)中,在 80 ℃条 件下除油 1 min。接着将样品分别放入无水乙醇 和蒸馏水中超声清洗 10 min,将样品记为 Pr-Al。 将 Pr-Al 在 70 ℃条件下浸入 pH=14 的氢氧化钠 溶液中 120 min,随后用蒸馏水冲洗烘干,在 25 ℃条件下浸入 30 g/L 的月桂酸(LA)自组装 液中 60 min,将制备好的样品在 100 ℃条件下干 燥 1 h,取出后记为 LA-Al 并用包装袋封装待测 试。将 Pr-Al 在 50 ℃条件下浸入 40 g/L 的氢氧 化钠溶液中 3 min,用蒸馏水冲洗后烘干再浸入 质量分数 5%的硝酸中 6 min,蒸馏水冲洗,干燥 备用。按照四硫化物(BTESPT):蒸馏水:乙醇= 1:1:18 的体积比配制溶液,在该溶液中滴加乙酸 并调控溶液至 pH 为 4。将配置好的溶液放入磁 力搅拌器在 35 ℃下搅拌 2 h,在室温下超声 3 h 后,再室温水解 48 h,制得 BTESPT 自组装液。将 干燥好的样品在 35 ℃下浸泡在 BTESPT 自组装 液中 60 min。取出用蒸馏水冲洗后在 100 ℃下 干燥 1 h,取出后记为 BTESPT-Al 并用包装袋封 装待测试。将 Pr-Al 在 70 ℃条件下浸入 pH=14 的氢氧化钠溶液中 90 min,用蒸馏水冲洗后烘 干。在 25 ℃下浸入 30 g/L 的癸二酸铵(NA)自 组装液中 30 min,将制备好的样品在 100 ℃干燥 1 h,取出后记为 NA-Al 并用包装袋封装待测试。 具体工艺流程如图 1 所示。



Fig. 1 Schematic illustration of sample preparation

#### 1.3 表征分析

样品表面形貌通过扫描电子显微镜(SU-5000,日本高新科技公司)在5kV加速电压下观察,工作距离5~10μm。样品化学组成采用傅里叶红外光谱仪(TENSOR 27,德国布鲁克光谱仪器公司)测试,波数范围为400~3700 cm<sup>-1</sup>。样品的疏水性通过静态接触角测试仪(XG-CAMA,上

海轩轶创析工业设备有限公司)测定,用微样进 样器将去离子水滴到试样表面,控制水滴体积为 5  $\mu$ L,测试 5 次,取其平均值。用上海辰华 CHI760型电化学工作站测量膜层的电化学阻抗 谱(EIS)和动电位极化曲线,采用三电极体系,样 品为工作电极,暴露面积为 1 cm<sup>2</sup>,铂电极为辅助 电极,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),以质量分 数 3.5% NaCl 溶液为电解液。交流阻抗测试在开 路电位下测量,正弦波扰动电位幅值为 5 mV,扫描 频率为 10<sup>-2</sup>~10<sup>5</sup> Hz,阻抗测试结果用 ZView2 软件 进行电路拟合。极化曲线扫描电位区间为-300~ 300 mV,扫描速率为 1 mV/s。盐雾试验采用盐水 喷雾试验机(AC-60 B,澳程),以质量分数 5% NaCl 溶液作为腐蚀介质,设置温度为 35 °C,喷雾 12 h 后静置 12 h,拍照观察表面腐蚀状态。

## 2 结果及分析

### 2.1 SEM 形貌分析

图 2 为基体和 3 种自组装膜层的表面形貌 SEM 图,其中图 2(a)为铝合金基体的表面微观 形貌图,可以看出,铝合金基体虽然经过前处理,



图 2 不同样品的 SEM 形貌 Fig. 2 SEM morphologies of sample 但是仍然不够平整,表面充满金属纹路,且存在大量的划痕,具有较大的粗糙度,缺陷较多。图2(b) 为样品经过月桂酸自组装溶液修饰后的表面形 貌图,可以看出,表面布满了片状结构物质,呈现 簇状分布,大量的簇状结构聚集在表面形成膜层 并将基体覆盖。图2(c)为样品经过 BTESPT 自 组装溶液修饰后的样品形貌图,可以看出,样品 表面能看见明显的网状结构膜层,而且自组装的 膜层覆盖均匀致密、表面较平坦,几乎没有裂纹, 也没有明显堆积的迹象,表面网状结构的孔 径大小不一,这可能是自组装过程中自组装液中的分子水解不均匀导致的。图 2(d)为样品经过 癸二酸铵自组装溶液修饰后的表面形貌图,可以 看出,自组装分子呈现聚集成颗粒状的膜层分 布,这些颗粒大小不一,表面有一定程度的堆积 和少量裂缝,分布较均匀但不够致密。

## 2.2 EDS 成分分析

图 3 为不同膜层的表面元素分布和相应的 成分分析谱图。图 3(a)显示了月桂酸膜层的表





图 3 不同膜层的 EDS 成分分析

Fig. 3 EDS composition analysis of membrane layers

面成份分布和分析谱图,可以看出,月桂酸中的 C 元素和 O 元素主要分布在簇状结构位置, 且成 分分析谱中有很强的 C 峰和 O 峰,这说明月桂酸 膜层成功构建在铝合金表面,膜层主要呈现簇状 结构。图 3(b)显示了 BTESPT 膜层的表面成分 分布和分析谱图,可以看出,BTESPT 自组装分子 的特征元素 S 和 Si 在铝合金表面分布均匀,没有 明显的缺陷点,且特征元素 S 和 Si 在成分分析谱 图中均有相应的峰出现,这说明 BTESPT 成功覆 盖在铝合金表面,形成了致密的自组装膜层。图 3(c)显示了癸二酸铵膜层的表面成份分布和分 析谱图,可以看出,表面元素分布均匀,但表面有 明显的的裂缝,癸二酸铵中的特征元素 N 在成分 分析谱图中有相应的峰出现,这说明癸二酸铵膜 层也成功构建。上述结果表明,3种膜层均已成 功在铝合金表面上制备。

### 2.3 静态接触角分析

自组装膜层表面的疏水性有助于提高金属 表面的耐腐蚀性能。为此,针对3种自组装膜层 分别测试了它们的静态接触角大小,测试结果如 图4所示。从图中可以看出,铝合金基体的静态 接触角只有25.1°。3种膜层的静态接触角均大 于基体的静态接触角,其中月桂酸膜层的静态接 触角为151°,达到了超疏水状态,这可能是月桂 酸膜层表面的簇状粗糙结构提升了表面疏水性。 BTESPT 膜层静态接触角为102°,处于疏水状态, 这是由于 BTESPT 膜层表面平整,BTESPT 作为低 表面能物质,可提升表面疏水性。癸二酸铵膜层 的静态接触角仅为66°,处于亲水状态。通过比较 分析,认为月桂酸和 BTESPT 这2种自组装膜的疏



Fig. 4 Wetting contact angle of different samples

水性有助于提高铝合金表面的耐腐蚀性能。

#### 2.4 红外分析

图 5 是月桂酸自组装膜吸收红外光谱图,从 图中可以看出,427.50 cm<sup>-1</sup>、512.02 cm<sup>-1</sup> 是 Al-O键的振动峰值,936.57 cm<sup>-1</sup>、1468.05 cm<sup>-1</sup>、 1552.62 cm<sup>-1</sup>处的红外吸收峰值是来自-COO 和 Al 的键合,2051.06 cm<sup>-1</sup>表示的是 C = O 键的振 动峰值,2852.46 cm<sup>-1</sup>、2924.43 cm<sup>-1</sup>分别是-CH<sub>2</sub> 的不对称伸缩振动峰值和-CH<sub>3</sub>的对称振动峰 值,3423.89 cm<sup>-1</sup>、3565.96 cm<sup>-1</sup>是-OH 缔合的伸 缩振动峰值<sup>[27]</sup>。综上可知,月桂酸分子在铝合金 表面形成了自组装分子层。



图 6 为 BTESPT 自组装膜的吸收红外光谱, 从图中可以看出,690 cm<sup>-1</sup> 是 C-O-C 的伸缩 振动峰值,794.97 cm<sup>-1</sup> 为-SiC 的对称伸缩振 动吸收峰值,882.27 cm<sup>-1</sup> 为-SiO 的非对称伸缩 振动峰值,952.28 cm<sup>-1</sup> 是 Al-O-Si 的伸缩振 动峰值,1038.69 cm<sup>-1</sup> 为 Si-O-Si 的振动峰 值,1244.56 cm<sup>-1</sup> 是 Si-O-C 的振动峰值,



1300. 91 cm<sup>-1</sup> 和 1340. 14 cm<sup>-1</sup> 分别是-CH<sub>3</sub> 的不 对称伸缩振动峰值和-SiO<sub>2</sub> 在-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> 的 振 动 峰 值, 1409. 87 cm<sup>-1</sup>、1441. 50 cm<sup>-1</sup>、 1646. 60 cm<sup>-1</sup>、2282. 69 cm<sup>-1</sup>、2348. 70 cm<sup>-1</sup>、和 2925. 93 cm<sup>-1</sup> 均是-CH<sub>2</sub> 的不对称伸缩振动峰 值,3317. 79 cm<sup>-1</sup> 是-OH 的缔合的伸缩振动峰 值<sup>[28]</sup>。这些基团的存在说明 BTESPT 分子能很 好地在铝合金表面成膜。

图 7 为癸二酸铵自组装膜红外吸收光谱,从 图中可以看出,435.67 cm<sup>-1</sup>、458.82 cm<sup>-1</sup> 是 Al-O 键的振动峰值,2101.91 cm<sup>-1</sup> 是-COOR(酯基)键 的振动峰值,2928.19 cm<sup>-1</sup> 是-CH<sub>2</sub> 的不对称伸缩 振动峰值和-CH<sub>3</sub> 的对称振动峰值,1058.38 cm<sup>-1</sup>、 1412.21 cm<sup>-1</sup>、1464.14 cm<sup>-1</sup>、1543.4 cm<sup>-1</sup> 和 3411.57 cm<sup>-1</sup> 均是-OH 缔合的伸缩振动峰值。 以上峰可以看出,癸二酸铵分子在铝合金表面形 成了自组装分子层。由于 BTESPT 分子具有大 量的 C-C 长键、C-O-C 键、Si-O 和 C = S 等化 学键,这些基团的存在能够更好地使 BTESPT 分 子在金属基体表面成膜,有利地增加了自组装膜 致密程度,从而有利于提高铝合金表面的耐腐蚀 性能<sup>[29]</sup>。



图 7 癸二酸铵膜层样品的红外谱图 Fig. 7 FT-IR of ammonium sebacate



图 8 为铝合金基体及 3 种不同自组装膜的 Tafel 极化曲线。通常更小的腐蚀电流密度表示 样品具有更弱的电子传输能力和良好的耐腐蚀 性能<sup>[30-32]</sup>。通过 Tafel 外推法将获得的数据列在 表 2 中,从表中可以看出,铝合金基体具有最大 的腐蚀电流密度,这说明铝合金有很强的腐蚀倾 向。与铝合金基体相比,3 种膜层的腐蚀电流密 度都有不同程度地减小,其中癸二酸铵自组装膜 层的腐蚀电流密度降低了 2 个数量级,BTESPT 和月桂酸自组装膜层的腐蚀电流密度都分别下 降了 3 个数量级左右,但是 BTESPT 自组装膜层 有更小的腐蚀电流密度值。





通过腐蚀抑制效率可以更加直观地评价膜 层的腐蚀防护性能,其表达式如下:

$$\boldsymbol{\eta}_{\mathrm{p}} = \frac{i_{\mathrm{corr}}^{0} - i_{\mathrm{corr}}}{i_{\mathrm{corr}}^{0}} \tag{1}$$

式中: *i*<sup>0</sup><sub>cor</sub> 为基体的腐蚀电流密度, *i*<sub>cor</sub> 为膜 层腐蚀电流密度。

表 2 铝合金基体及三种不同自组装膜的电化学极化曲线参数

Table 2 Electrochemical polarization curve parameters of aluminum alloy substrate and three different self-assembled films

Sample	Corrosion potential/V	Cathodic Tafel slope	Anodic Tafel slope	Corrosion current density/ $(A \cdot cm^{-2})$
Pr-Al	-0.735	5.074	16. 209	$1.424 \times 10^{-5}$
NA-Al	-0. 641	4. 025	30. 139	4. 544×10 <sup>-7</sup>
BTESPT-Al	-0.307	5.035	5.049	5. 610×10 <sup>-8</sup>
LA-Al	-0. 283	7.752	3.000	9. 599×10 <sup>-8</sup>

通过式(1)可计算出 3 种膜层的腐蚀抑制效 率分别为 96.83%、99.61%、99.32%。这说明 3 种膜层都可以提高耐腐蚀性能,但是 BTESPT 自组装膜层有着最佳的腐蚀保护性能。自组装 膜层的耐腐蚀性能与膜层的微结构有关。结合 SEM 图可以看出,3 种自组装分子都在铝合金表 面形成了自组装膜层,它们都能起到阻挡腐蚀介 质的作用,从而提高耐腐蚀性能。通过比较后发 现,在 3 种自组装膜中,BTESPT 自组装膜层致密 且均匀,表面平整无缺陷,因此具有更好的腐蚀 防护性能。

#### 2.5.2 交流阻抗谱分析

为了更好地理解自组装膜层的耐腐蚀行为, 在质量分数 3.5% NaCl 溶液中对上述 4 个样品 进行交流阻抗测量,交流阻抗谱如图 9 所示,其 中 Z'为实部阻抗,Z"为虚部阻抗。并对阻抗数据 进行了等效电路拟合,等效电路图如图 10 所示, 拟合数据见表 3。从能奎斯特图(图 9)中可以看 出,4 种样品的阻抗谱均呈现圆弧状,半圆形有凹 陷存在,这表明样品的电化学行为是非理想电容 行为,因此在等效电路中使用常相位角元件 (CPE)进行建模。在拟合实验数据的等效电路 图(图 10)中,R<sub>1</sub>为铝合金自身电阻,R<sub>s</sub>为溶液电 阻,R<sub>et</sub>为自组装膜层电阻,R<sub>d</sub>为电荷转移电阻,C<sub>et</sub> 为自组装膜层电容,*C*<sub>d</sub>为双电层电容,*L*<sub>1</sub>为感抗。 弥散系数*n*是一个与频率色散有关的因素,*n*<sub>1</sub>为铝 合金和溶液界面的弥散系数,*n*<sub>2</sub>为膜层和溶液界 面的弥散系数,*n*值在0.5~1之间变化,可用来衡 量膜层的不均匀性。随着*n*值的增大, 膜层的不 均匀性降低。根据获得的拟合数据,可以用下式 计算膜层电容量和双电层电容量<sup>[32-34]</sup>:

$$C_{\chi} = \frac{\left(R_{\chi} \cdot R_{n}\right)^{\frac{1}{n}}}{R_{\chi}}$$
(2)

其中, *C* 为电容, *R* 为电阻, 下标 *X* 表示不同 膜层和双电层,  $R_n$  为非理想电容。由于溶液中腐 蚀离子在膜层中起着载流子的作用, 因此自组装 膜层的耐腐蚀性能可能是受到溶液中腐蚀性离 子的影响。通过对比电阻值来评估膜层的腐蚀 防护性能。自组装膜层电阻  $R_{et}$  主要与自组装膜 层对于载流子的抵抗性有关。从表 3 中的数据 可以看出, BTESPT 自组装膜层有着最大的  $R_{et}$ 值,这说明该膜层对载流子有着最大的抵抗作 用,载流子的渗透作用最弱。由 *n* 值可以看出, BTESPT 膜层有着最少的表面缺陷和最好的膜层 均一性, 其电化学行为最接近于理想电容。电荷 转移电阻  $R_{at}$  主要用来评估样品暴露在溶液中载 流子的转移阻力。从表 3 中的数据可以看出基



Fig. 9 Electrochemical impedance graph of aluminum alloy substrate and three different self-assembled films

体的电荷转移电阻仅为 4171  $\Omega$ ,3 种自组装膜层 的电荷转移电阻均大于基体的电荷转移电阻,这 说明 3 种自组装膜层都可以作为基体和腐蚀介 质之间的屏障,从而阻挡腐蚀离子的渗透,提高 耐腐蚀性能。通过对 3 种膜层之间的电荷转移 电阻进行对比,可以看出,BTESPT 膜层有着最大 的  $R_{d}$  值,比其他 2 种膜层的  $R_{d}$  值提高 8 个数量 级。而另外 2 种自组装膜层的  $R_{d}$  值相差不大。 表面膜层腐蚀保护性能通过总电阻  $R_{et}+R_{d}$  衡 量,BTESPT 膜层同样拥有最大值,这说明同其 他膜层相比, BTESPT 膜层具有更好的抗离子传 输性能,更低的腐蚀速率,有助于提高铝合金基 体的耐腐蚀性能。



图 10 等效电路图

Fig. 10 Equivalent circuit diagram

Table 3         Fitting results of electrochemical impedance							
Sample	$R_{\rm s}/(\Omega \cdot {\rm cm}^2)$	$C_{\rm ct}/({\rm F}\cdot{\rm cm}^2)$	$n_1$	$R_{\rm ct}/(\Omega \cdot { m cm}^2)$	$C_{\rm dl}/(\mathrm{F}\cdot\mathrm{cm}^2)$	$n_2$	$R_{\rm dl}/(\Omega \cdot { m cm}^2)$
Pr-Al	10.21				1.1173×10 <sup>-5</sup>	0.914 55	4171
NA-Al	325	2. $2866 \times 10^{-7}$	0.71172	5696	7.6828×10 <sup>-7</sup>	0.788 35	3. $3165 \times 10^7$
BTESPT-Al	16.84	2.2783×10 <sup>-8</sup>	0.958 27	3 617 900	6.0568×10 <sup>-7</sup>	0.61049	1. 146×10 <sup>15</sup>
LA-Al	25 000	5. 216×10 <sup>-10</sup>	0.82235	188 680	1.4279×10 <sup>-7</sup>	0.474 35	6. 8407×10 <sup>7</sup>

表 3 电化学阻抗拟合结果

#### 2.6 中性盐雾试验

图 11 所示为不同样品中性盐雾试验结果是 中性盐雾试验结果。图 11(a)~(d)分别为铝合 金基体、癸二酸铵自组装膜、BTESPT 自组装膜以 及月桂酸自组装膜盐雾腐蚀不同时间的表面形 貌图。从上述图中可以看出:在图 11(a)中,没 有进行盐雾试验之前的铝合金基体表面平整、洁 白,盐雾腐蚀至4d,铝合金基体表面出现了白锈 的腐蚀现象。而有自组装膜样品表面没有任何 的变化。随着盐雾腐蚀试验时间的延长,铝合金 基体表面的白锈增多、增大,说明铝合金表面的 腐蚀进一步严重了。在图 11(b) 中,盐雾腐蚀至 7d,月桂酸自组装膜出现白锈,但膜层总体存 在。在图 11(d) 中,盐雾腐蚀至 13 d,癸二酸铵 自组装膜有黑点出现,但腐蚀现象不明显。随着 时间的增加,癸二酸铵自组装膜和月桂酸自组装 膜的膜层逐渐被破坏。在图 11(c)中, BTESPT 自组装膜经过盐雾试验至16d,膜层才显示出微 小的腐蚀孔,说明该自组装膜层耐腐蚀性能最 好。这是由于自组装膜在铝合金表面起到了机 械隔离腐蚀介质和基体的作用,从而提高了铝合 金的耐腐蚀性能。与月桂酸、癸二酸铵自组装膜 相比,BTESPT 自组装膜的耐蚀性能更好,这可能 是由于 BTESPT 比月桂酸、癸二酸铵能更好地形 成致密的自组装膜层,从而提高了铝合金表面的 耐蚀性能。



图 11 不同样品中性盐雾试验结果



## 3 结 论

(1) 采用 SEM、EDS、WCA、FT-IR 等形貌及成分表征手段分别对月桂酸自组装膜、BTESPT 自组装膜以及癸二酸铵自组装膜进行测试分析, 结果显示 3 种自组装膜层都具有各自的特点,其 中 BTESPT 自组装膜层在铝合金表面呈网状分 布,膜层致密均匀,无缺陷存在,比其他2种膜层 具有更优的微观结构。

(2) 电化学性能测试表明,3 种自组装膜层 对铝合金基体均有一定的腐蚀防护性能,但是 BTESPT 自组装膜的阻抗值最大,腐蚀电流密度 最小,腐蚀防护效率达到 99.61%。通过中性盐 雾试验也表明 BTESPT 自组装膜的耐腐蚀性能 要优于另外两种自组装膜的耐腐蚀性能。

(3)通过对3种自组装分子在金属表面的 自组装膜分析可知,膜层的腐蚀防护性能和膜层 微观形貌有着密切关系,致密且平整的膜层能够 有效地阻挡载流子的渗透和转移,从而达到最好 的腐蚀防护性能。

## 参考文献

- [1] ABBASI S, NOURI M, ROUHAGHDAM A S. A novel combined method for fabrication of stable corrosion resistance superhydrophobic surface on Al alloy [J]. Corrosion Science, 2019, 159:108144.
- [2] LU J Q, WEI G Y, YU Y D, et al. Aluminum alloy AA2024 anodized from the mixed acid system with enhanced mechanical properties [J]. Surfaces and Interfaces, 2018, 13:46-50.
- [3] YU M, DONG H, SHI H B, et al. Effects of graphene oxidefilled sol-gel sealing on the corrosion resistance and paint adhesion of anodized aluminum [J]. Applied Surface Science, 2019, 479:105-113.
- [4] KOSLOWSKI N, SANCTIS S, HOFFMANN R C, et al. Synthesis, dielectric properties and application in a thin film transistor device of amorphous aluminum oxide AlxOy using a molecular based precursor route [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2019, 7(4): 1048-1056.
- [5] CHOI E Y, KIM J H, KIM B J, et al. Development of moisture-proof polydimethylsiloxane/aluminum oxide film and stability improvement of perovskite solar cells using the film
   [J]. RSC Advances, 2019, 9(21): 11737-11744.
- [6] XIA D H, PAN C C, QIN Z B, et al. Covalent surface modification of LY12 aluminum alloy surface by self-assembly dodecyl phosphate film towards corrosion protection [J]. Progress in Organic Coatings, 2020, 143:105638.
- [7] ZHANG X, ZHAO J, MO J L, et al. Fabrication of superhydrophobic aluminum surface by droplet etching and chemical modification [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2019, 567:205-212.
- [8] HAMDY A S, BUTT D P. Novel anti-corrosion nano-sized vanadia-based thin films prepared by sol-gel method for aluminum alloys [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2007, 181(1-3): 76-80.
- [9] ALI I, QUAZI M M, ZALNEZHAD E, et al. Hard anodizing of aerospace AA7075-T6 aluminum alloy for improving surface properties [J]. Transactions of the Indian Institute of Metals, 2019, 72(10): 2773-2781.

- [10] ZHANG X J, LUO X, OU W X. Effect of Er on the characteristics of an oxide coating prepared by micro-arc oxidation on a 7075 aluminum alloy [J]. International Journal of Electrochemical Science, 2020, 15:3445-3452.
- [11] TSAI S Y, LIN C H, JIAN Y J, et al. The fabrication and characteristics of electroless nickel and immersion Au-polytetrafluoroethylene composite coating on aluminum alloy 5052 as bipolar plate [J]. Surface and Coatings Technology, 2017, 313:151-157.
- [12] ZANG J, YU S, ZHU G, et al. Fabrication of superhydrophobic surface on aluminum alloy 6061 by a facile and effective anodic oxidation method [J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 380: 125078.
- [13] 周芝凯,宋丹,王国威,等. 铝合金阳极氧化的研究进展
  [J]. 热加工工艺, 2020, 49(18): 8-11.
  ZHOU Z K, SONG D, WANG G W, et al. Research progress of aluminum alloy anodic oxidation [J]. Hot working technology, 2020, 49(18): 8-11(in Chinese).
- [14] MONDAL J, MARQUES A, AARIK L, et al. Development of a thin ceramic-graphene nanolaminate coating for corrosion protection of stainless steel [J]. Corrosion Science, 2016, 105:161-169.
- [15] SHANG W, CHEN B Z, SHI X C, et al. Electrochemical corrosion behavior of composite MAO/sol-gel coatings on magnesium alloy AZ91D using combined micro-arc oxidation and sol-gel technique [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 474(1-2): 541-545.
- [16] WINKLER D A, BREEDON M, WHITE P, et al. Using high throughput experimental data and in silico models to discover alternatives to toxic chromate corrosion inhibitors [J]. Corrosion Science, 2016, 106:229–235.
- [17] SHANG W, HE C B, WEN Y Q, et al. Performance evaluation of triethanolamine as corrosion inhibitor for magnesium alloy in 3.5 wt% NaCl solution [J]. RSC Advances, 2016, 6(115): 113967-113980.
- [18] MA M M. WEN Y Q, SHANG W, et al. Preparation and corrosion resistance of micro-arc oxidation/self-assembly composite film on 6061 aluminum alloy [J]. International Journal of Electrochemical Science, 2019, 14:11731-11743.
- [19] WANG D H, NI Y H, HUO Q, et al. Self-assembled monolayer and multilayer thin films on aluminum 2024-T3 substrates and their corrosion resistance study [J]. Thin Solid Films, 2005, 471(1-2): 177-185.
- [20] MOFIDABADI A H J, BAHLAKEH G, RAMEZANZADEH B. Fabrication of a novel hydrophobic anti-corrosion film based on Eu2O3/stearic acid on steel surface; Experimental and detailed computer modeling studies [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2020, 114:228 – 240.
- [21] ANSARI K R, QURAISHI M A, SINGH A. Isatin derivatives as a non-toxic corrosion inhibitor for mild steel in 20% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>[J]. Corrosion Science, 2015, 95;62-70.
- [22] LI Y J, GAO W, CI L J, et al. Catalytic performance of Pt nanoparticles on reduced graphene oxide for methanol electrooxidation [J]. Carbon, 2010, 48(4): 1124–1130.
- [23] WEN Y Q, KONG D, SHANG W, et al. Corrosion resistance performance of the self-assembled reduction of gra-

phene/silane composite films [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2019, 562:247– 254.

- [24] KHASKHOUSSI A, CALABRESE L, PROVERBIO E. Superhydrophobic self-assembled silane monolayers on hierarchical 6082 aluminum alloy for anti-corrosion applications [J]. Applied Sciences, 2020, 10(8): 2656.
- [25] SUN R, ZHAO J, LI Z, et al. Preparation of mechanically durable superhydrophobic aluminum surface by sandblasting and chemical modification [J]. Progress in Organic Coatings, 2019, 133:77-84.
- [26] ZHAO X, YUAN S, JIN Z Q, et al. Fabrication of composite coatings with core-shell nanofibers and their mechanical properties, anticorrosive performance, and mechanism in seawater [J]. Progress in Organic Coatings, 2020, 149:105893.
- [27] ZHU G Y, CUI X K, ZHANG Y, et al. Poly (vinyl butyral)/Graphene oxide/poly (methylhydrosiloxane) nanocomposite coating for improved aluminum alloy anticorrosion [J]. Polymer, 2019, 172:415-422.
- [28] CHEN M A, OU Y C, YU C Y, et al. Corrosion performance of epoxy/BTESPT/MAO coating on AZ31 alloy [J]. Surface Engineering, 2015, 32(1): 38-46.
- [29] 陈明安,谢玄,威海英,等. 2A12-T6 铝合金表面双-(γ-三乙氧基硅丙基)四硫化物薄膜的特性 [J].物理化学学 报,2006,22(8):1025-1029.

CHEN M A, XIE X, QI H Y, et al. Characteristics of bis\_ triethoxysilylpropyl\_tetrasulfide film on aluminum alloy surface [J]. Acta Phys. Chim. Sin., 2006, 22(8): 1025-1029 (in Chinese).

- [30] ZHU H Z, YUE L F, ZHUANG C, et al. Fabrication and characterization of self-assembled graphene oxide/silane coatings for corrosion resistance [J]. Surface and Coatings Technology, 2016, 304:76-84.
- [31] SUN J, WANG C, SONG J L, et al. Multi-functional application of oil-infused slippery Al surface: from anti-icing to corrosion resistance [J]. Journal of Materials Science, 2018, 53(23): 16099-16109.
- [32] SUN W, WANG L D, YANG Z Q, et al. Fabrication of polydimethylsiloxane-derived superhydrophobic surface on aluminium via chemical vapour deposition technique for corrosion protection [J]. Corrosion Science, 2017, 128:176-185.
- [33] LU Z, WANG P, ZHANG D. Super-hydrophobic film fabricated on aluminium surface as a barrier to atmospheric corrosion in a marine environment [J]. Corrosion Science, 2015, 91:287-296.
- [34] SHANG W, WU F, WEN Y Q, et al. Corrosion resistance and mechanism of graphene oxide composite coatings on magnesium alloy [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018, 58(3): 1200-1211.