

2008-11-28

Corrosion Inhibition of Magnesium Alloy in 3.5% NaCl Medium by Tungstate

Ling-jie LI

Zhi-ming YAO

Jing-lei LEI

Dong-hai HE

Sheng-tao ZHANG

Fu-sheng PAN

Recommended Citation

Ling-jie LI, Zhi-ming YAO, Jing-lei LEI, Dong-hai HE, Sheng-tao ZHANG, Fu-sheng PAN. Corrosion Inhibition of Magnesium Alloy in 3.5% NaCl Medium by Tungstate[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2008 , 14(4): 427-430.

DOI: 10.61558/2993-074X.1936

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol14/iss4/17>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

钨酸盐对镁合金在 3.5% NaCl 介质中的缓蚀作用

李凌杰^{1,2}, 姚志明¹, 雷惊雷^{1*}, 贺东海¹, 张胜涛¹, 潘复生²

(1 重庆大学化学化工学院, 重庆 400044; 2 重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400044)

摘要: 研究钨酸钠对 AZ61 镁合金在 3.5% NaCl 腐蚀介质中的缓蚀作用. 电化学阻抗谱 (EIS)、Tafel 极化曲线、扫描电子显微镜 (SEM) 等测试表明, 钨酸钠缓蚀剂可有效抑制镁合金在 NaCl 介质中的腐蚀, 当钨酸钠浓度为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 可达到较好的缓蚀效果, 缓蚀效率达 75.5%. 钨酸钠可参与镁合金表面膜的生成, 使表面膜更致密, 从而抑制镁合金的腐蚀; 其缓蚀作用属于阳极抑制型缓蚀机理.

关键词: 镁合金; 腐蚀; 钨酸盐; 缓蚀作用; NaCl 介质

中图分类号: O646.6; TG174.42

文献标识码: A

镁合金具有密度小、比强度高、加工焊接和阻尼性能好、尺寸稳定、价格低廉、可回收等优点, 在汽车、电子、机械、航空航天等多个领域具有广阔的应用前景^[1]. 但镁合金的耐蚀性能甚差, 在潮湿大气或酸性、中性、弱碱性溶液中均易腐蚀^[2], 因此有效抑制镁合金的腐蚀对拓展镁合金的应用非常必要.

铬酸盐被视为有效的镁合金缓蚀剂^[3], 但会造成环境污染. 钨酸盐则是一种环保缓蚀剂, 且对钢铁、铝合金等材料的腐蚀也有较好的缓蚀作用^[4-7], 本文研究了钨酸钠对 AZ61 镁合金在 3.5% NaCl 腐蚀介质中的缓蚀作用, 相关研究迄今未见报道.

1 实验

实验材料为 AZ61 镁合金 (重庆镁业有限公司). 电化学测试试样面积为 1 cm^2 , 非工作面用环氧树脂封装. 试样表面依次经 100#, 300#, 600#, 1000#, 1400# 水砂纸逐级打磨、整平, 然后在丙酮中超声清洗 3 min, 经蒸馏水冲洗、烘干备用.

电化学阻抗谱与极化曲线测试使用 CHI660B 电化学工作站 (上海辰华). 三电极体系, 研究电极为 AZ61 镁合金电极, 参比电极为饱和甘汞电极, 辅助电极为大片铂电极, 电解液为无添加或添加钨

酸钠 (缓蚀剂, 分析纯) 的腐蚀介质 (3.5% NaCl 溶液), 镁合金电极在电解液中恒温 30°C 搁置 1 h 后, 分别测其电化学阻抗谱 (开路电位下、频率范围 $10^{-2} \sim 10^5 \text{ Hz}$ 交流信号幅值 $\pm 5 \text{ mV}$) 和 Tafel 极化曲线 (扫描速率 0.5 mV/s).

使用 VEGA II LMU 扫描电子显微镜 (SEM、捷克 TESCAN、配能量色散谱探头) 观察样品形貌及表征成分.

2 结果与讨论

2.1 电化学阻抗谱 (EIS)

图 1 示出 AZ61 镁合金在含不同浓度钨酸钠的 3.5% NaCl 介质中的阻抗谱图及其拟合曲线. 如图, 对不含钨酸钠缓蚀剂的介质, 其阻抗谱由高频区容抗弧和低频区感抗弧组成; 添加 $0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 钨酸钠后, 谱图主要特征没有变化, 但高频区容抗弧增大; 进一步增加钨酸钠浓度, 则低频区感抗弧消失, 并出现 2 个容抗弧. 通常, 高频区容抗弧与电荷传递反应有关, 反映试样的耐蚀性能; 低频区容抗弧可归因于离子在膜内的传质弛豫^[8]. 据图可知, 随缓蚀剂浓度增加, 电荷传递电阻增大, 镁合金腐蚀受抑制作用越大; 且缓蚀剂浓度增加使镁合金表面的缓蚀保护膜更致密, 传质弛豫越明显.

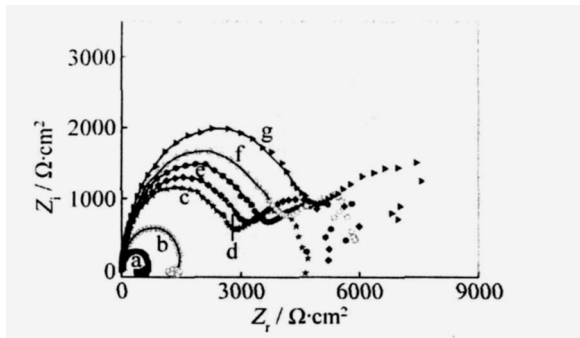


图 1 AZ61 镁合金在钨酸钠-3.5% NaCl 介质中的阻抗谱

钨酸钠浓度 / mol·L⁻¹: a) 0, b) 0.005, c) 0.01, d) 0.02, e) 0.03, f) 0.04, g) 0.05; 点和线分别代表实验和拟合结果

Fig 1 Impedance spectra of AZ61 magnesium alloy in NaCl medium with inhibitor Na₂WO₄ at different concentrations / mol·L⁻¹

a) 0, b) 0.005, c) 0.01, d) 0.02, e) 0.03, f) 0.04, g) 0.05, the dots represent the experimental results and the lines are fitting curves

借助由溶液电阻 R_s 和 RC 组元串联组成的等效电路拟合图 1 高频区容抗弧谱图, 结果如表 1 所列. 其中, R_t 表示电荷传递电阻、 CPE_{dl} 为双电层电容 (考虑“弥散效应”^[9], 以常相位角元件 CPE_{dl} 代表双电层电容). 如表可见, 加入缓蚀剂后, 电荷传递电阻 R_t 明显增大. 可根据电荷传递电阻 R_t , 计算缓蚀效率 (η)^[9]:

$$\eta = \frac{R_t - R_{t0}}{R_t} \times 100\%$$

式中, R_{t0} 、 R_t 分别表示无添加及添加缓蚀剂后体系的电荷传递电阻. 表 1 示明缓蚀效率随缓蚀剂钨酸钠浓度增加而提高, 钨酸钠浓度为 0.01 mol·L⁻¹ 时缓蚀效率达 75.5%; 继续增加钨酸钠浓度, 缓蚀效率略有提高, 钨酸钠浓度为 0.05 mol·L⁻¹ 时缓蚀效率达 85.6%; 进一步增加钨酸钠浓度, 缓蚀效率已

无明显变化. 以上表明, 钨酸钠可对镁合金发挥很好的保护作用, 可能是在镁合金表面形成了较完整的缓蚀防护层. 实际应用中, 需兼顾缓蚀效率与成本, 据此, 选用 0.01 mol·L⁻¹ 钨酸钠为宜.

2.2 Tafel 极化曲线

图 2 示出 AZ61 镁合金在无添加及添加 0.01 mol·L⁻¹ 钨酸钠的 3.5% NaCl 介质中的 Tafel 极化曲线. 从图看出, 添加钨酸钠后, 镁合金的自腐蚀电位明显正移, 阳极电流显著下降, 而阴极电流则变化不大.

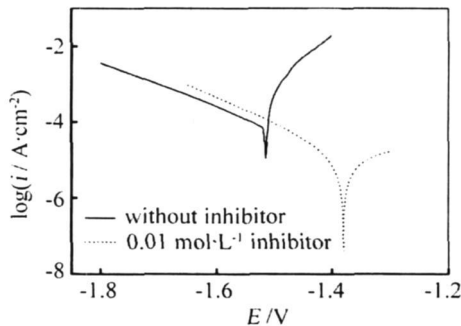


图 2 AZ61 镁合金在无添加及添加 0.01 mol·L⁻¹ 钨酸钠的 3.5% NaCl 介质中的 Tafel 极化曲线

Fig 2 Tafel polarization curves of AZ61 magnesium alloy in 3.5% NaCl medium without or with 0.01 mol·L⁻¹ inhibitor Na₂WO₄

据图 2 极化曲线可推测: 钨酸钠对镁合金在 NaCl 介质中腐蚀的抑制作用属阳极抑制型缓蚀机理, 钨酸钠使镁合金试样形成致密的表面膜, 从而减少 Cl⁻ 与基体镁合金的接触, 抑制镁合金的腐蚀. 能量色散谱 (EDS) 分析证实, 经钨酸钠腐蚀介质浸泡后的镁合金电极, 其表面确实存在 W 元素, 说明钨酸钠可参与镁合金表面膜的形成.

表 1 拟合图 1 阻抗谱所得的 AZ61 镁合金腐蚀参数

Tab 1 Parameters obtained by fitting EIS in Fig 1

C _{inhibitor} / mol·L ⁻¹	0	0.005	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05
R _t / Ω·cm ²	648	1424	2647	2920	3374	3827	4502
CPE _{dl} -T / μF·cm ⁻²	12.781	10.004	9.355	9.135	9.493	9.918	9.427
CPE _{dl} -P	0.910	0.926	0.933	0.938	0.930	0.921	0.927
η / %	0	54.5	75.5	77.8	80.8	83.1	85.6

CPE_{dl}-T: admittance of CPE_{dl}, CPE_{dl}-P: dispersion effect index of CPE_{dl}.

2.3 SEM 观察

图 3 为 AZ61 镁合金在无添加及添加 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 钨酸钠的 3.5% NaCl 介质中经浸泡 9 h 后其表面形貌 SEM 照片. 如图, 介质无缓蚀剂钨酸钠时 (a), 试样表面出现一些蚀孔, 部分甚至发展成小缝隙. 而对添加 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 钨酸钠的介质 (b), 试样表面几乎无蚀孔、缝隙存在. 再次证实钨酸钠确能有效抑制镁合金在 NaCl 介质中的腐蚀.

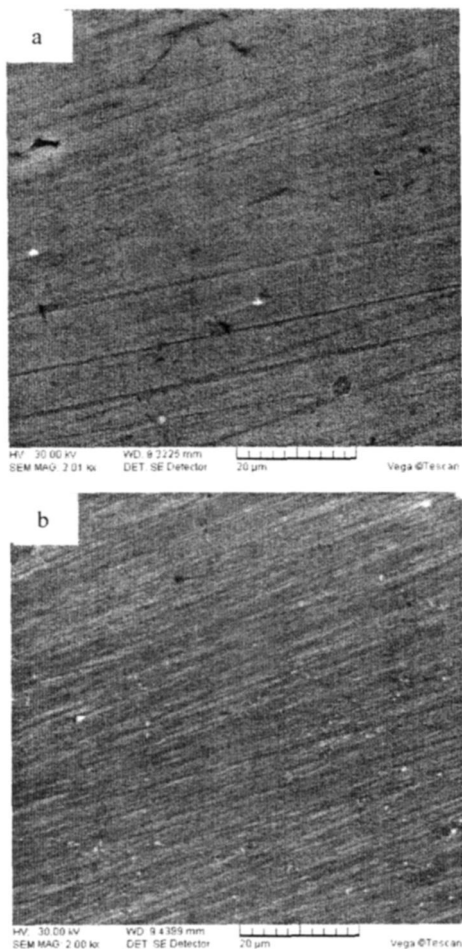


图 3 AZ61 镁合金在不含 (a) 和含有 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 钨酸钠缓蚀剂 (b) 的 3.5% NaCl 介质中经 9 h 浸泡后的表面形貌 SEM 照片

Fig 3 Surface morphologies of AZ61 magnesium alloy exposed to 3.5% NaCl medium without (a) and with $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ inhibitor Na_2WO_4 (b) for 9h

的腐蚀, 添加 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 钨酸钠可达到较佳的缓蚀效果, 缓蚀效率为 75.5%.

2) 钨酸钠可参与镁合金试样表面膜形成使其更致密, 从而减少 Cl^- 与基体镁合金的接触, 较好地抑制镁合金的腐蚀; 其缓蚀作用属于阳极抑制型缓蚀机理. 本研究对镁合金缓蚀剂的选择与实用具有积极意义.

致谢:

本研究工作得到了重庆大学大型仪器设备开放基金项目资助.

参考文献 (References):

- [1] Zhang Jin (张津), Zhang Zong-he (章宗和). Magnesium alloys and applications [M]. Beijing Chemical Industry Press 2004. 47-50.
- [2] Song Guang-ling (宋光铃). Corrosion and protection of magnesium alloys [M]. Beijing Chemical Industry Press 2006. 18-19.
- [3] Schmutz P, Guillaumin V, Lillard R S et al. Influence of dichromate ions on corrosion processes on pure magnesium [J]. Journal of the Electrochemical Society 2003, 150(4): B99-B110.
- [4] Alentejano R C, Aoki V I. Localized corrosion inhibition of 304 stainless steel in pure water by oxyanions tungstate and molybdate [J]. Electrochimica Acta 2004, 49: 2779-2785.
- [5] Mu Guannan, Li Xianghong, Qu Qing et al. Molybdate and tungstate as corrosion inhibitors for cold rolling steel in hydrochloric acid solution [J]. Corrosion Science 2006, 48, 445-459.
- [6] Silva JW J, Codaro E N, Nakazato R Z et al. Influence of chromate, molybdate and tungstate on pit formation in chloride medium [J]. Applied Surface Science 2005, 252: 1117-1122.
- [7] Deyab M A, Abd El-Rehim S S. Inhibitory effect of tungstate, molybdate and nitrite ions on the carbon steel pitting corrosion in alkaline formation water containing Cl^- ion [J]. Electrochimica Acta 2007, 53: 1754-1760.
- [8] Slavcheva E, Petkova G, Andreev P. Inhibition of corrosion of AZ91 magnesium alloy in ethylene glycol solution in presence of chloride anions [J]. Materials and Corrosion 2005, 56: 83-87.
- [9] Cao Chunan (曹楚南), Zhang Jianqing (张鉴清). Introduction of electrochemical impedance spectroscopy [M]. Beijing Science Press 2002: 26, 176.

3 结 论

1) 钨酸钠能有效抑制镁合金在 NaCl 介质中

Corrosion Inhibition of Magnesium Alloy in 3.5% NaCl Medium by Tungstate

LI Ling-jie^{1,2}, YAO Zhiming¹, LEI Jing-lei^{1*}, HE Dong-hai¹,
ZHANG Sheng-tao¹, PAN Fu-sheng²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China;

2. College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: Electrochemical impedance spectroscopy (EIS), Tafel polarization curves and scanning electron microscopy (SEM) were used to study the corrosion inhibition of AZ61 magnesium alloy in 3.5% NaCl medium with tungstate. Results showed that tungstate demonstrates strong inhibition to the corrosion of AZ61 magnesium alloy. At the concentration of 0.01 mol/L, tungstate has a high inhibition efficiency 75.5%. Tungstate is an anodic inhibitor that mainly inhibited the anodic reactions of magnesium alloy through forming a compact protective layer that covered the magnesium alloy surface active sites.

Key words: magnesium alloy; corrosion; tungstate; inhibition; NaCl medium