

钨酸钠的缓蚀作用及其复配协同效应研究

杨秦欢^{1a,2}, 熊中平^{1b}

(1. 四川理工学院 a. 材料与化学工程学院; b. 化学与制药工程学院, 四川 自贡 643000;

2. 材料腐蚀与防护四川省重点实验室, 四川 自贡 643000)

摘要:用开路电位测试、Tafel极化曲线测试和失重法研究了模拟海水中钨酸钠对AZ31镁合金的缓蚀作用。研究表明,当钨酸钠浓度为0.03 mol/L时具有较好的缓蚀效果,缓蚀效率为60%。钨酸钠通过与镁合金腐蚀产物共同成膜而起到保护作用。将钨酸钠与有机型缓蚀剂六次甲基四胺进行复配,其缓蚀性能仍主要由钨酸钠决定,缓蚀性能没有显著提升。

关键词:镁合金;缓蚀剂;钨酸钠;复配

中图分类号:TG174.1

文献标志码:A

引言

镁合金具有密度小、屈服强度大、弹性模量高的特点。用镁合金做结构件可以减轻零件重量,且在同样受力条件下,可消耗更大的变形功,具有降噪、减振功能,可承受较大的冲击震动负荷。因此镁合金在交通工具、通讯器材和航空航天等具有轻量化需求的领域有着广泛的应用潜力和发展空间。但是镁合金的耐磨性和耐腐蚀性较差,特别是易腐蚀的性质特点,影响其结构性能和安全性,从而阻碍了镁合金的推广应用^[1-2]。

改善镁合金耐蚀性的常见方法有:对镁进行的合金化处理、去除镁合金中的杂质元素、镁合金表面形成致密的转化膜。当镁合金在液态环境中使用时,可以开发合适的缓蚀剂,这种方法能够得到较好的缓蚀效果,但是,缓蚀剂也具有独特的针对性,一种缓蚀剂对于合金的种类和溶液体系都有匹配性或选择性^[3-9]。钨酸钠(Na_2WO_4)是一种无毒无害的无机缓蚀剂,其对碳钢、铜等金属缓蚀作用有较多的研究^[10-13],而对镁合金的缓蚀性能则鲜见报道。基于此,本文将考察钨酸钠在模拟海水中对AZ31镁合金的缓蚀性能,并研究钨酸钠与六次

甲基四胺复配的协同作用效应,以探索钨酸钠对镁合金的缓蚀性能。

1 试验部分

试验所用原料为工业品AZ31镁合金,元素名义组成为wt%:3Al、1Zn、0.2Mn,余量为Mg;空白电解液为3.5wt% NaCl溶液。钨酸钠和六次甲基四胺为分析纯。

镁合金研究电极的制作:将合金打磨成均匀条形,置于一塑料筒中,再用环氧树脂填充包裹,留出测试面(面积为 10 mm^2)。采用三电极体系进行测量,石墨棒作辅助电极、饱和甘汞电极(SCE)为参比电极。测试仪器为CHI660D工作站(上海辰华)。

电化学测试方法为开路电位测试和Tafel极化曲线测试。测试前研究电极经400、600、800、1000目水砂纸逐级打磨、蒸馏水冲洗后,放入电解液中进行测试。Tafel极化曲线测试扫描速度为 10 mV/s ,测试后利用软件读出平衡电位(E_{eq})和极化电阻(R_p)。

自腐蚀速率用失重法测量。首先准确测出待测样的面积(S)和初重(m_0),将其悬挂在含200 mL溶液的250 mL烧杯中。浸泡一定时间后将试样取出、清洗,再

放入 65 °C 的 250 g/L 的铬酸溶液中浸泡约 15 分钟,取出后蒸馏水清洗、热风吹干后称重(m_1)。

自腐蚀速率计算:

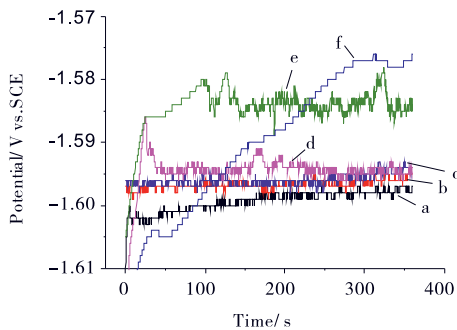
$$j = \frac{(m_0 - m_1)}{t \times S} \quad (1)$$

其中, j 为自腐蚀速率($\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{d}$), m 为质量(mg), t 为时间(d), S 为面积(cm^2)。

2 结果与讨论

2.1 Na_2WO_4 对 AZ31 镁合金的缓蚀作用

图 1 为 AZ31 镁合金在含不同浓度 Na_2WO_4 的 3.5% NaCl 溶液体系中的开路电位曲线。由图 1 可知,在初始的 0~30 s 浸泡过程中,AZ31 镁合金具有较负的开路电位,表明镁合金在 NaCl 溶液中比较活泼,发生较为剧烈的腐蚀反应过程,腐蚀产物则附着在镁合金电极的表面,并对镁合金起到一定的保护作用,所以在后续测试过程中,开路电位基本保持恒定值。 Na_2WO_4 的加入对初始浸泡阶段没有显著影响,但是在浸泡后期, Na_2WO_4 的加入则使稳定阶段的开路电位正移,说明在镁合金表面形成的腐蚀产物膜层的耐蚀性能更好。这一测试结果也表明, Na_2WO_4 提高镁合金耐蚀性的途径是通过参与腐蚀产物成膜,改变腐蚀产物膜层结构来实现,而不是如常规的有机缓蚀剂是通过吸附在金属表面的特定位置,阻碍阳极或阴极反应过程的进行而达到缓蚀的目的。值得注意的是, Na_2WO_4 的浓度并非越大越好。当其添加值达到 0.05 mol/L 时,在初始的测试阶段电位较负,达到稳定值所需的时间较长。

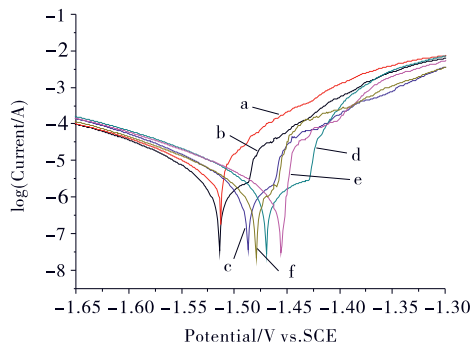


Na₂WO₄ 浓度:(a)0 mol/L, (b)0.002 mol/L, (c)0.005 mol/L, (d)0.010 mol/L, (e)0.030 mol/L, (f)0.050 mol/L

图 1 AZ31 镁合金在不同体系中的开路电位测试曲线

图 2 为 AZ31 镁合金在含有不同浓度 Na_2WO_4 的 NaCl 溶液中的 Tafel 极化曲线,从扫描结果得到平衡电位(E_{eq})和极化电阻(R_p)如图 3 所示。在动电位扫描过程中, Na_2WO_4 的加入使平衡电位正移,极化电阻增大。这表明 AZ31 镁合金在 NaCl 溶液中耐蚀性得以提

高是通过抑制阳极溶解过程来实现,而这种抑制过程则是由于镁合金表面阳极溶解产物的阻隔作用而实现。通过 Tafel 极化曲线测得的开路电位变化趋势与开路电位扫描测得的电位变化趋势一致,即随浓度的增加,开路电位先增加后减小,其缓蚀效果亦如此变化, Na_2WO_4 浓度为 0.03 mol/L 时具有较好的缓蚀效果。



(a)0 mol/L, (b)0.002 mol/L, (c)0.005 mol/L, (d)0.010 mol/L, (e)0.030 mol/L, (f) 0.050 mol/L

图 2 AZ31 镁合金在不同体系中的 Tafel 极化曲线

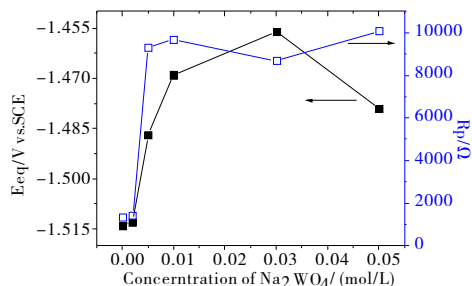


图 3 Tafel 极化曲线中平衡电位 E_{eq} 、极化电阻 R_p 与 Na_2WO_4 浓度的关系

将 AZ31 镁合金试片浸泡于空白 NaCl 溶液和含 0.03 mol/L Na_2WO_4 的 NaCl 溶液中做失重测试,浸泡时间均为 48 小时,相关数据见表 1。由表 1 可知,在 Na_2WO_4 存在时,镁合金的自腐蚀速率为 $0.776 \text{ mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{d}$,而空白 NaCl 溶液中的自腐蚀速率为 $1.95 \text{ mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{d}$, Na_2WO_4 的缓蚀效率为 60%,说明添加 Na_2WO_4 有效的提高镁合金的抗蚀能力。

表 1 AZ31 合金在 3.5% NaCl 溶液中自腐蚀速率 (温度:25 °C)

溶液	样品面积 / cm^2	初重 / mg	末重 / mg	失重 / mg	自腐蚀速率 / $(\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{d})$
3.5% NaCl	10.90	2282.7	2240.1	42.6	1.95
3.5% NaCl + 0.03 mol/L Na_2WO_4	10.12	2115.8	2100.1	15.7	0.77

2.2 钨酸钠与六次甲基四胺的复配性能

六次甲基四胺(HMTA)是一种常见的、对镁合金具有缓蚀性能的有机缓蚀剂。根据文献结论,HMTA 发挥

缓蚀作用的浓度范围内,合金电极的开路电位正移,即 HMTA 对腐蚀过程阳极反应的抑制作用明显大于阴极反应的抑制作用,或仅对腐蚀过程的阳极反应有抑制作用而对阴极反应没有作用甚至起加速作用,因此 HMTA 属于阳极型缓蚀剂,他与 Na_2WO_4 具有不同的缓蚀机理^[14-15]。本文考察 AZ31 镁合金在这两种类型缓蚀剂同时存在条件下的自腐蚀情况。

表 2 为在 3.5% NaCl 溶液中,固定 HMTA 浓度为 0.001 mol/L,依次改变 Na_2WO_4 的浓度为 0.002 mol/L、0.005 mol/L、0.010 mol/L、0.030 mol/L、0.050 mol/L,所得到镁合金的自腐蚀数据。由表 2 可知,随着钨酸钠的浓度增大,其自腐蚀速率不断减小。但是自腐蚀速率

与仅含 0.03 mol/L Na_2WO_4 溶液中的自腐蚀速率 0.776 mg/cm²·d 相当,说明 0.001 mol/L HMTA 的存在不能显著改善镁合金的耐蚀性能。

表 3 为在 3.5% NaCl 溶液中,固定 Na_2WO_4 浓度为 0.030 mol/L,依次改变 HMTA 的浓度按 0.0005 mol/L、0.001 mol/L、0.005 mol/L、0.010 mol/L、0.030 mol/L 所得到镁合金的自腐蚀数据。可以看出,在这一系列溶液体系中所得到自腐蚀速率变化较小,与仅含 0.03 mol/L Na_2WO_4 溶液中的自腐蚀速率 0.776 mg/cm²·d 相当。结合表 2 的结果可知,在 HMTA 和 Na_2WO_4 复配的溶液体系中,镁合金的缓蚀效果决定于 Na_2WO_4 ,两种不同类型的缓蚀剂不能起到良好的协同作用。

表 2 系列浓度 Na_2WO_4 溶液中复配 0.001 mol/L HMTA 后的自腐蚀数据
(温度:25 °C,浸泡时间:48 小时)

编号	复配浓度 Na_2WO_4 /(mol/L)	样品面积/cm ²	初重/mg	末重/mg	失重/mg	自腐蚀速率/(mg/cm ² ·d)
1	0.002	11.98	2544.2	2518.1	26.1	1.09
2	0.005	11.49	2459.5	2435.1	24.4	1.06
3	0.010	9.84	1992.1	1974.6	17.5	0.89
4	0.030	11.61	2455.0	2441.9	13.1	0.56
5	0.050	12.56	2700.6	2688.3	12.3	0.49

表 3 系列浓度 HMTA 中复配 0.030 mol/L 的 Na_2WO_4 的后的自腐蚀数据
(温度:25 °C,浸泡时间:48 小时)

编号	复配浓度 HMTA/(mol/L)	样品面积/cm ²	初重/mg	末重/mg	失重/mg	自腐蚀速率/(mg/cm ² ·d)
1	0.0005	11.08	2318.9	2301.0	17.9	0.81
2	0.001	11.61	2455.0	2441.9	13.1	0.56
3	0.005	11.25	2365.7	2351.5	14.2	0.63
4	0.010	10.22	2118.3	2105.2	13.1	0.64
5	0.020	9.83	1971.7	1955.9	15.8	0.80

3 结束语

在 3.5% NaCl 溶液中,无机盐 Na_2WO_4 的加入对 AZ31 镁合金具有良好的缓蚀作用。 Na_2WO_4 浓度为 0.030 mol/L 时,其缓蚀效率达到 60%,该数值与 Na_2WO_4 对黄铜的缓蚀效率相当。 Na_2WO_4 通过参与腐蚀产物在镁合金表面的成膜过程、改善膜层结构而起到缓蚀作用。在 Na_2WO_4 与吸附型阳极缓蚀剂六次甲基四胺共存的条件下,二者不能起到良好的协同作用,其缓蚀效果主要由 Na_2WO_4 决定。

参考文献:

- [1] 刘倩,单忠德.镁合金在汽车工业中的应用现状与发展趋势[J].铸造技术,2007,12:1668-1671.
- [2] 刘正,张奎,曾小勤.镁基轻质合金理论基础及其应用[M].北京:机械工业出版社,2002.

- [3] Martin H J,Horstemeyer M F,Wang P T. Structure-property quantification of corrosion pitting under immersion and salt-spray environments on an extruded AZ61 magnesium alloy[J].Corrosion Science,2011,53: 1348-1361.
- [4] Jr S F,Maffiotte C,Galván J C,et al. Atmospheric corrosion of magnesium alloys AZ31 and AZ61 under continuous condensation conditions[J].Corrosion Science,2011, 53:1865-1872.
- [5] 周玲伶,易丹青,邓姝皓,等.镁合金环保型阳极氧化工艺研究[J].中国腐蚀与防护学报,2006,26(3):176-179.
- [6] Hu R G,Zhang S,Bu J F,et al.Recent progress in corrosion protection of magnesium alloys by organic coatings [J].Progress in Organic Coatings,2012,73:129-141.

- [7] Lin C S, Lin H C, Lin K M, et al. Formation and properties of stannate conversion coatings on AZ61 magnesium alloys[J]. Corrosion Science, 2006, 48: 93-109.
- [8] 张丁非, 沟引宁, 杨惠, 等. Al_2O_3 纳米粒子对镁合金阳极氧化的影响研究[J]. 功能材料, 2013, 44(14): 2018-2022.
- [9] 许淳淳, 何海平. 钨酸钠与十二烷基苯磺酸钠协同缓蚀作用研究[J]. 表面技术, 2005, 34(3): 33-35.
- [10] 黄琳, 徐想娥, 汪万强. 钨酸钠及其复配缓蚀剂在模拟海水中对碳钢的缓蚀性能[J]. 表面技术, 2014, 43(1): 25-29.
- [11] 朱律均, 徐群杰, 曹为民, 等. 聚天冬氨酸与钨酸钠复配对白铜 B10 的缓蚀作用[J]. 物理化学学报, 2008, 24(5): 805-805.
- [12] 徐群杰, 邓先钦, 李文, 等. 三乙醇胺和钨酸钠复配对模拟冷却水中黄铜的缓蚀作用[J]. 腐蚀与防护, 2013, 34(1): 30-32.
- [13] 司玉军, 熊中平, 陈昌国, 等. 十二烷基苯磺酸钠对 AZ31 镁合金缓蚀作用研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(12): 2244-2247.
- [14] 封雪松, 司玉军, 熊中平, 等. 六次甲基四胺对 AZ31 镁合金的缓蚀作用研究[J]. 表面技术, 2009, 38(3): 87-89.

Study on the Corrosion Effect of Sodium Tungstate and Its Compounding Synergistic Effect

YANG Qinhan^{1a,2}, XIONG Zhongping^{1b}

(1a. School of Materials and Chemical Engineering; 1b. School of Chemistry and Pharmaceutical Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China;

2. Material Corrosion and Protection Key Laboratory of Sichuan Province, Zigong 643000, China)

Abstract: The corrosion effect of sodium tungstate (Na_2WO_4) on AZ31 magnesium alloy is investigated by open circuit potential test, Tafel polarization curves test and weight loss method. The results show that the best inhibition effect is obtained at a concentration of 0.03 mol/L of Na_2WO_4 and the inhibition efficiency is 60%. The film is consisted of sodium tungstate and the corrosion product of magnesium alloy, so it can play a role in protection. The sodium tungstate is also combined with hexamethylenetetramine. But the corrosion inhibition is still mainly decided by sodium tungstate, and not improves significantly.

Key words: magnesium alloys; inhibitor; sodium tungstate; compounding