

MoO₄²⁻ 与 Zn²⁺ 对镁合金在 NaCl 溶液中的协同缓蚀作用

于湘, 俞志东, 程丽华, 李燕

(广东石油化工学院 化工与环境学院, 茂名 525000)

[摘 要] 采用动电位极化曲线法, 结合腐蚀后的表面微观形貌及 EDS 能谱分析, 研究了 MoO₄²⁻ 与 Zn²⁺ 对 AZ31 镁合金在 3.5% NaCl 溶液中的协同缓蚀性能。结果表明: 0.005 mol/L Zn²⁺ 与 0.05 mol/L 钼酸钠联合作用, 可有效抑制镁合金在 NaCl 溶液中的腐蚀, Zn²⁺ 促进 MoO₄²⁻ 在合金表面的吸附, 缓蚀效果优于单一的钼酸盐缓蚀剂。缓蚀机制是: 钼酸盐与 Zn²⁺ 协同作用, 使镁合金表面形成更为致密的钝化膜, 从而抑制镁合金的腐蚀。

[关键词] 镁合金; 钼酸盐; Zn 离子; 缓蚀作用

[中图分类号] TG174.42

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2013)01-0035-04

Corrosion Inhibition Performance of Magnesium Alloy by MoO₄²⁻ in Combination with Zn²⁺ in NaCl Solution

YU Xiang, YU Zhi-dong, CHENG Li-hua, LI Yan

(College of Chemical and Environmental Engineering, Guangdong University of Petrochemical Technology, Maoming 525000, China)

[Abstract] The inhibition performance and mechanism of molybdate in combination with Zn²⁺ as inhibitors for magnesium alloy were studied in 3.5% NaCl solution by using potentiodynamic polarization curves. The results show that the synergistic inhibition by 0.05 mol/L molybdate in combination with 0.005 mol/L Zn²⁺ demonstrates strong inhibition to the corrosion of AZ31 magnesium alloy exposed to NaCl solution. The adsorption acting of MoO₄²⁻ is promoted on the alloy surface by Zn²⁺, what hold better resistance performance than that of single molybdate corrosion inhibitor. The mixture consisting of molybdate and Zn²⁺ is an inhibitor through forming a compact protective layer that covered the magnesium alloy surface.

[Key words] magnesium alloy; molybdate; zinc ion; corrosion inhibitor

镁及镁合金作为一种新型环保材料, 具有许多优良的性能, 在航空、航天、化工、运输等领域有着广阔的应用前景^[1]。但镁及其合金的化学活性很高, 极易发生腐蚀, 特别是在含强侵蚀性 Cl⁻ 的介质中, 耐蚀性能极差, 这限制了它们的应用领域^[2-3]。添加缓蚀剂是一种便捷且有效的减缓金属腐蚀的方法, 目前已经开发的无机盐体系缓蚀剂主要有钼酸盐、钒酸盐、磷酸盐、铬酸盐等^[4-7]。钒酸盐在酸性环境下的缓蚀效果较好^[5], 但成本较高; 磷酸盐和铬酸盐对环境的污染较大, 其应用已逐渐减少; 钼酸盐与 Zn²⁺ 组合使用, 是人们感兴趣的典型双组分混合缓蚀剂之一, 已作为阳离子-阴离子混合型缓蚀剂用于冷却水和油漆中的金属防腐^[8-9], 但其对镁合金的防腐蚀效果尚未见报道。文中研究 Zn²⁺ 与钼酸盐复配对 AZ31 镁合金在 NaCl 腐蚀介质中的缓蚀作用, 并讨论其缓蚀机制, 对拓展混合

型缓蚀剂在金属防腐中的应用以及开发新型缓蚀防腐材料具有一定的意义。

1 实验

1.1 电解液及缓蚀液

电解液 I: 3.5% (质量分数, 全文同) 的 NaCl 溶液, pH 值 7.0±0.2。

电解液 II: 含 0.005 mol/L Zn²⁺ 的 3.5% NaCl 溶液, pH 值 7.0±0.2。

电解液 III: 含 0.1 mol/L Zn²⁺ 的 3.5% NaCl 溶液, pH 值 7.0±0.2。

电解液 IV: 含 0.05 mol/L MoO₄²⁻ 的 3.5% NaCl 溶液, pH 值 7.5~8.5。

电解液 V: 含 0.05 mol/L MoO₄²⁻ 和 0.005 mol/L

[收稿日期] 2012-10-08; **[修回日期]** 2012-11-06

[基金项目] 超轻材料与表面技术教育部重点实验室开放基金(20111009); 广东石油化工学院自然科学基金(510009)

[作者简介] 于湘(1974—), 女, 吉林扶余人, 博士, 讲师, 主要研究方向为功能材料、金属腐蚀与防护。

Zn^{2+} 的 3.5% NaCl 溶液, pH 值 7.5 ~ 8.5。

缓蚀液 I : 含 0.005 mol/L Zn^{2+} 的 Na_2MoO_4 溶液 (0.05 mol/L MoO_4^{2-}), pH 值 7.5 ~ 8.5。

缓蚀液 II : 0.05 mol/L Na_2MoO_4 溶液, pH 值 7.5 ~ 8.5。

pH 值在 7.5 ~ 8.5 时, 溶液中钼酸盐的离子状态为 MoO_4^{2-} 。配制电解液、缓蚀液的用水均为去离子水, 所用试剂均为分析纯。

1.2 表征与测试

用 JSM-6480A 型 SEM-EDS 联用仪 (日本 JEOL 公司) 观察镁合金的腐蚀形貌及分析成分。

用 CHI604D 型电化学工作站 (上海辰华仪器公司), 在室温下进行动电位极化曲线测试。三电极体系组成如下: 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE); 辅助电极为铂片; 工作电极为经预处理的 AZ31 镁合金试片, 工作面积 1.02 cm^2 。以开路电位为基础, 在负移 100 mV 至正移 900 mV 的电位区间内进行动电位扫描, 扫速 0.5 mV/s。通过仪器自带的拟合软件得到试样的自腐蚀电位和自腐蚀电流密度。

2 结果与讨论

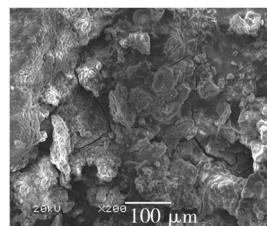
2.1 Zn^{2+} 对镁合金的缓蚀作用

图 1a 为镁合金在电解液 I (单纯 NaCl 溶液) 中浸泡 4 h 后的表面腐蚀形貌, 可见清除腐蚀产物后, 出现了大面积较深的腐蚀坑, 并且有块状脱落, 说明镁合金受到严重的局部腐蚀。

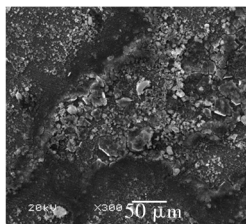
图 1b 为镁合金在电解液 II (含 0.005 mol/L Zn^{2+} 的 NaCl 溶液) 中浸泡 4 h 后的腐蚀形貌, 可见腐蚀坑较浅, 有白色坚硬的难清除腐蚀产物生成, 能谱 (EDS) 分析表明此为锌的不溶盐。有文献报道^[10], 镁合金发生腐蚀时, 阴极反应生成的 OH^- 会与 Zn^{2+} 反应生成不溶的 $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}_4\text{CO}_3(\text{OH})_6$, $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2$ 等, 并覆盖于镁合金表面, 阻止腐蚀向基体深处蔓延。另外, 在一些微阳极区域, 溶液中的锌离子被还原成单质锌, 沉积在镁合金表面, 使镁合金的电极电位提高, 从而提高其耐蚀性^[11]。由此可见, Zn^{2+} 在一定程度上可以抑制镁合金的腐蚀。

图 1c 为镁合金在电解液 III (含 0.1 mol/L Zn^{2+} 的 NaCl 溶液) 中浸泡 4 h 后的腐蚀形貌, 可见表面腐蚀坑深浅不一, 腐蚀程度较 Zn^{2+} 浓度为 0.005 mol/L 时严重。这是由于溶液中 Zn^{2+} 浓度增加会消耗掉更多的 OH^- , 加速了 H_2O 的电解, 使腐蚀加速。由此可见, Zn^{2+} 的用量不宜过多。

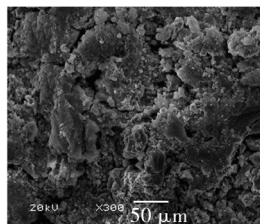
在电解液 I 及 II 中对镁合金进行动电位极化曲线



a 电解液 I



b 电解液 II

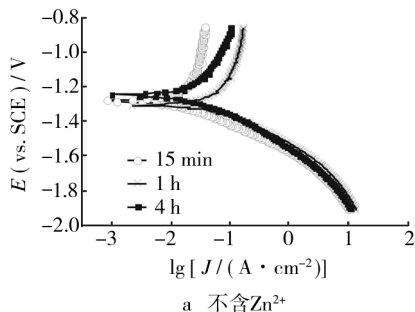


c 电解液 III

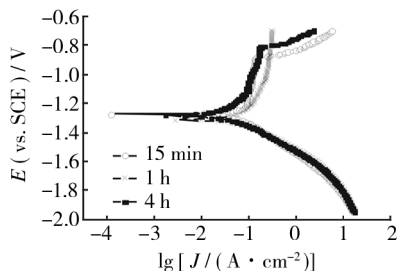
图 1 镁合金表面腐蚀形貌

Fig. 1 Surface corrosion morphology of Mg alloy

测试的结果如图 2 所示, 拟合参数见表 1。镁合金在电解液 I 中, 1 h 时的自腐蚀电位相对于 15 min 时的负移, 自腐蚀电流密度急剧升高, 从 13.55 μA 增加至 44.21 μA , 表明镁合金在电解液 I 中的腐蚀速率快; 4 h 时, 由于有大量的腐蚀产物生成并覆盖在镁合金表面, 使腐蚀速度降低, 此时镁合金表面出现深的腐蚀坑 (图 1a)。镁合金在电解液 II 中, 随着时间的延长, 自腐蚀电流密度呈下降趋势, 从 15 min 时的 72.40 μA 下降至 4 h 时的 33.45 μA ; 自腐蚀电位则是先负移, 再正移, 从 1 h 至 4 h, 正移了 60 mV; 表明微量 Zn^{2+} 可以在一定程度上降低镁合金的腐蚀速率。



a 不含 Zn^{2+}



b 含 0.005 mol/L Zn^{2+}

图 2 镁合金在电解液 I 和 II 中的动电位极化曲线

Fig. 2 Polarization curves of Mg alloy expose in electrolyte I 和 II

表 1 图 2 拟合参数
Tab.1 Fitted results of Fig. 2

时间 / h	不含 Zn ²⁺		含 0.005 mol/L Zn ²⁺	
	E_{corr}/V	$J_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	E_{corr}/V	$J_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
0.25	-1.29	13.55	-1.30	72.40
1	-1.30	44.21	-1.33	66.38
4	-1.25	18.83	-1.27	33.45

2.2 MoO₄²⁻与 Zn²⁺复配对镁合金的缓蚀作用

在电解液 I , IV 和 V 中对镁合金进行动电位极化曲线测试的结果见图 3,拟合参数见表 2。从图 3 可以看出,缓蚀剂 MoO₄²⁻的存在使镁合金的自腐蚀电位正移,自腐蚀电流密度降低。微量 Zn²⁺(0.005 mol/L)的存在使镁合金的自腐蚀电流密度迅速减小,说明 Zn²⁺在含 MoO₄²⁻的 NaCl 溶液中对镁合金的阳极溶解反应、阴极析氢反应产生了抑制,使镁合金腐蚀速率降低。表 2 数据显示,同时添加两种缓蚀剂时的镁合金自腐蚀电位(-1.31 V)较未添加缓蚀剂时的(-1.41 V)正移,自腐蚀电流密度则由 49.47 μA/cm²减小到 10.69 μA/cm²,这表明 Zn²⁺与 MoO₄²⁻共同作用对镁合金的缓蚀效果显著,比使用单一 MoO₄²⁻时好。

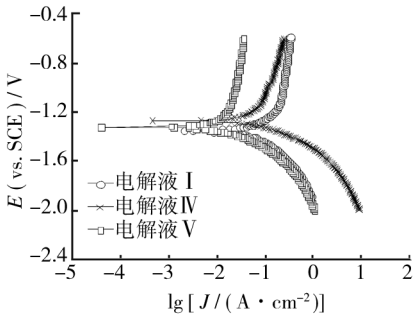


图 3 镁合金在电解液 I , IV 和 V 中的动电位极化曲线对比
Fig. 3 Polarization curves of Mg alloy expose in electrolyte I , IV and V

表 2 图 3 拟合参数

Tab.2 Fitted results of Fig. 3

电解液	E_{corr}/V	$J_{\text{corr}}/(\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
空白	-1.41	49.47
含 0.05 mol/L MoO ₄ ²⁻	-1.32	45.82
含 0.005 mol/L Zn ²⁺ + 0.05 mol/L MoO ₄ ²⁻	-1.31	10.96

图 4 给出了镁合金暴露在缓蚀液 I 和 II 中 24 h 后的微观形貌及能谱分析结果。有微量 Zn²⁺存在时, Mo 和 Zn 在镁合金表面的沉积量较大,见图 4a;没有 Zn²⁺存在时, Mo 更易沉积在镁合金表面缺陷处(见图 4b),削弱基体的点蚀发展,且 Mo 在镁合金表面的沉积量低于有微量 Zn²⁺存在时的沉积量。对比可见,微

量 Zn²⁺促进了钼酸盐在镁合金表面的沉积,Zn²⁺的存在提高了 MoO₄²⁻的缓蚀效果。

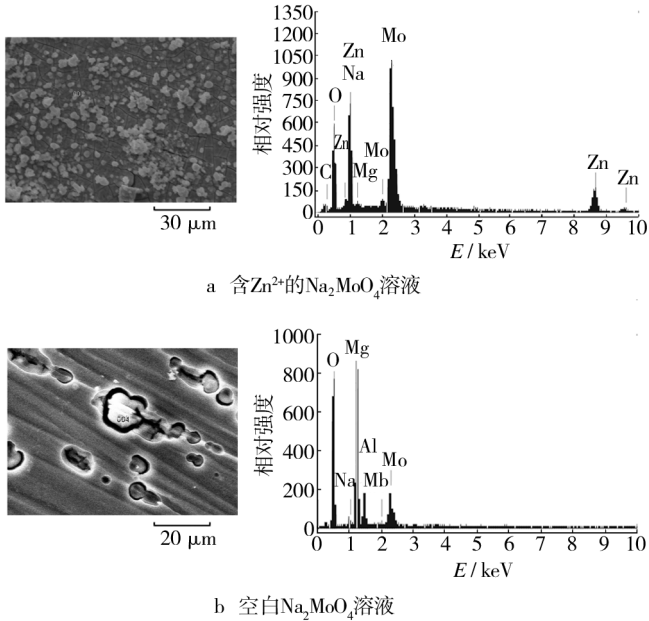
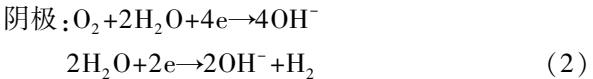
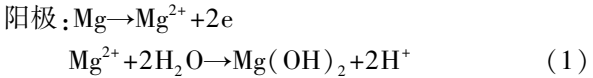


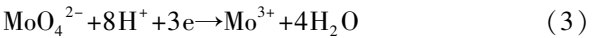
图 4 镁合金在缓蚀液 I 和 II 中浸泡后的 SEM 及 EDS 图
Fig. 4 SEM-EDS images of the Mg alloy plate immersed in inhibitor solution I and II

2.3 缓蚀机制

在 3.5% NaCl 电解液中,镁合金极易腐蚀^[1-2],其腐蚀从 Mg 基相开始,电化学阳极、阴极反应式为:



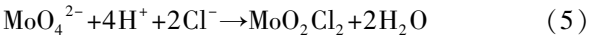
缓蚀剂 MoO₄²⁻在镁合金表面吸附成膜,可能发生(3)式的反应,生成的 Mo(III)消耗镁合金阴极腐蚀反应产生的 OH⁻,转变为 Mo(OH)₃ 沉淀。Mo(OH)₃ 相当不稳定,继续消耗 OH⁻生成稳定的 Mo(OH)₄ 或 MoO₃ 沉淀,覆盖在镁合金表面^[12]。



MoO₄²⁻还可以与镁合金阳极腐蚀产物 Mg²⁺发生(4)式的反应,生成的 [Mg²⁺...MoO₄²⁻] 与阳极腐蚀产物 Mg(OH)₂ 一起在基体表面形成钝化膜,修复基体腐蚀缺陷^[13]。

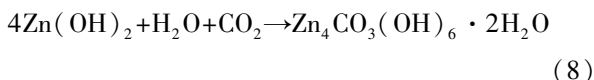


在含有腐蚀性 Cl⁻的环境中,MoO₄²⁻在基体表面缺陷处与 Cl⁻竞争吸附,削弱 Cl⁻对基体的点蚀。另外,MoO₄²⁻与 Cl⁻发生(5)式的反应,生成 MoO₂Cl₂ 化合物,消耗 Cl⁻^[14]。



加入微量 Zn²⁺, Zn²⁺可与(2)式生成的 OH⁻发生

(6) 式的反应^[8-10], 当生成的 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 遇到 MoO_4^{2-} , CO_2 或 CO_3^{2-} , 会进一步反应生成 $\text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{MoO}_4$ 及 $\text{Zn}_4\text{CO}_3(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 如(7)和(8)式所示。



生成的 Zn^{2+} 不溶盐在阴极区沉积, 与 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 $[\text{Mg}^{2+} \cdots \text{MoO}_4^{2-}]$ 共同在镁合金表面形成吸附层, 使镁合金表面的钝化膜更致密。致密的保护膜可以堵塞金属离子的扩散通道, 也可以阻止腐蚀介质向基体内扩散, 显示了双组分缓蚀剂间的互补性, 能更为有效地抑制镁合金的腐蚀, 缓蚀作用远比单一的钼酸盐吸附层强。

3 结论

1) 微量 Zn^{2+} 可一定程度上抑制镁合金在 3.5% NaCl 溶液中的腐蚀, 但 Zn^{2+} 过量会消耗更多的 OH^- , 加速镁的阴极腐蚀反应。

2) Zn^{2+} 与 MoO_4^{2-} 组成的双组分混合型缓蚀剂可有效抑制镁合金在 3.5% NaCl 溶液中的腐蚀, 缓蚀效果优于单一的钼酸盐缓蚀剂。

3) Zn^{2+} 与 MoO_4^{2-} 混合型缓蚀剂的作用机制是: MoO_4^{2-} 可能会以多种形式吸附在镁合金表面; Zn^{2+} 消耗 OH^- , CO_2 或 CO_3^{2-} , 生成不溶盐在阴极区沉积, 加之 Zn^{2+} 的存在促进了钼酸盐在镁合金表面的沉积, 使镁合金表面膜更致密, 有效地阻止 Cl^- 与镁合金基体接触。

【参考文献】

[1] 宋光铃. 镁合金腐蚀与防护[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 4—9.

[2] ZHANG T, SHAO Y W, MENG G Z, et al. Electrochemical Noise Analysis of the Corrosion of AZ91D Magnesium Alloy in Alkaline Chloride Solution[J]. *Electrochimica Acta*,

2007, 53(2): 561—568.

[3] 肖葵, 董超芳, 李晓刚, 等. 在污染大气环境中 NaCl 对镁合金的协同作用[J]. *装备环境工程*, 2006, 6(3): 26—29.

[4] 李凌杰, 姚志明, 雷惊雷, 等. 钨酸盐对镁合金在 3.5% NaCl 介质中的缓蚀作用[J]. *电化学*, 2008, 14(4): 427—430.

[5] 于湘, 王君, 杨黎晖, 等. $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ 柱撑纳米水滑石在 AZ3 镁合金有机防腐涂层中的应用[J]. *电镀与涂饰*, 2007, 27(9): 50—53.

[6] DEYAB M A, ABD EI-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(4): 1754—1760.

[7] ZIN I M, LYON S B, POKHMURSKII V I. Corrosion Control of Galvanized Steel Using a Phosphate/Calcium Ion Inhibitor Mixture[J]. *Corrosion Science*, 2003, 45(4): 777—788.

[8] 周文娟, 许立坤, 王佳, 等. 缓蚀剂对硅烷锌铝涂层性能的影响[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2008, 20(4): 292—294.

[9] AMO B Del, ROMAGNOLI R, VETERE V F. Performance of Zinc Molybdenum Phosphate in Anticorrosive Paints by Accelerated and Electrochemical Tests[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1999, 29(12): 1401—1407.

[10] ROCCA E, CAILLET C, MESBAH A, et al. Intercalation in Zinc-layered Hydroxide: Zinc Hydroxyheptanoate Used as Protective Material on Zinc[J]. *Chemistry of Materials*, 2006, 18(26): 6186—6193.

[11] ASSAFA F H, ABD EI-REHIM S S, ZAKY A M. Pitting Corrosion of Zinc in Neutral Halide Solutions[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 1999, 58(1): 58—63.

[12] MU G N, LI X H, QU Q, et al. Molybdate and Tungstate as Corrosion Inhibitors for Cold Rolling Steel in Hydrochloric Acid Solution[J]. *Corrosion Science*, 2006, 48(2): 445—459.

[13] 李凌杰, 雷惊雷, 于生海, 等. 钼酸盐对镁合金在模拟冷却水中腐蚀的抑制作用[J]. *化工学报*, 2008(5): 1223—1227.

[14] ILEVBAR G O, BURSTEIN G T. The Inhibition of Pitting Corrosion of Stainless Steels by Chromate and Molybdate Ions[J]. *Corrosion Science*, 2003, 45(7): 1545—1569.

(上接第 31 页)

[8] IKEDA A, UEDA M, MUKAI S. CO_2 Corrosion Behaviour and Mechanism of Carbon Steel and Alloy Steel[C]//Corrosion. Houston: NACE, 1983: 45.

[9] UEDA M, IKEDA A. Effect of Microstructure and Cr Content in Steel on CO_2 [C]//Corrosion. Houston: NACE, 1996.

[10] KIMURA M, SAITO Y, NAKANO Y. Effect Alloying Elements on Corrosion Resistance of High Strength Linepipe

Steel in Wet CO_2 Environment[C]//Corrosion. Houston: NACE, 1994: 18.

[11] 王新荣. 残余应力对包装机械腐蚀开裂的影响及对策研究[J]. *包装工程*, 1998, 15(2): 23—25.

[12] 穆山, 李军念, 王玲, 等. 海洋大气环境电子设备腐蚀控制技术[J]. *装备环境工程*, 2012, 15(8): 59—63.