

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2020.04.004

环保型无机缓蚀剂对 AZ91D 镁合金的缓蚀效果

王丽, 顾威, 郭荣, 付文

(广东石油化工学院 化学工程学院, 广东 茂名 525000)

摘要: 本文采用微弧氧化工艺对镁合金进行预处理, 然后研究了磷酸氢二钠、四硼酸钠、四硼酸钠/磷酸氢二钠等环保缓蚀剂对微弧氧化镁合金的缓蚀效果。用电子显微镜对微弧氧化样品及添加缓蚀剂浸泡样品的腐蚀形貌进行分析, 用 XRD 对浸泡腐蚀样品表面成分进行分析。结果表明, 室温下, 1.2 g/L 磷酸氢二钠、四硼酸钠、四硼酸钠/磷酸氢二钠的缓释率分别达到 28.07%、45.41% 和 74.13%, 四硼酸钠/磷酸氢二钠复配缓蚀剂缓释效果优于单一缓蚀剂。添加缓蚀剂样品表面形成偏硼酸镁及磷化物层, 表面裂纹减少, 浸泡腐蚀与电化学腐蚀结果一致。

关键词: 镁合金; 磷酸氢二钠; 四硼酸钠; 缓释剂

中图分类号: TG174.45

文献标识码: A

Inhibition Effect of Environmental Protection Inorganic Corrosion Inhibitor on AZ91D Magnesium Alloy

WANG Li, GU Wei, GUO Rong, FU Wen

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

Abstract: In this paper, the magnesium alloys was pretreated by micro-arc oxidation process, and then the corrosion inhibition effects of environmental protection inhibitors of Na_2HPO_4 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ and $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ on micro-arc oxidation magnesium alloys were studied. The corrosion morphology of micro-arc oxidation samples and corrosion inhibitor-impregnated samples were analyzed by electron microscopy, and the surface composition of corrosion samples was analyzed by XRD. The results showed that the slow release rates of 1.2 g/L Na_2HPO_4 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ and $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ reached 28.07%, 45.41% and 74.13% respectively at room temperature. The corrosion inhibition effect of $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ composite inhibitor was better than that of single inhibitor. Magnesium metaborate and phosphide layers were formed on the surface of the samples with corrosion inhibitors, and the surface cracks were reduced. The results of immersion corrosion were consistent with those of electrochemical corrosion.

Keywords: magnesium alloy; disodium hydrogen phosphate; sodium tetraborate; corrosion inhibitor

收稿日期: 2019-03-28

修回日期: 2019-08-11

作者简介: 王丽(1983-), 女, 博士, 副教授, 主要从事金属腐蚀防护及其应用研究, Email: wanglihaha@126.com

通讯作者: 付文(1983-), 男, 博士, 副教授, 主要从事功能材料的制备及应用研究, Email: a449192213@163.com

基金项目: 广东省自然科学基金(2017A030310663, 2018A030307018, 2018A0303070003); 广东省教育厅育苗工程(702/517053); 广东省非常规能源工程技术研究中心(GF2018A005)。

镁合金因性质活泼在环境中容易腐蚀,国内外对镁合金防腐蚀的研究较为活跃。目前,镁合金缓蚀剂研究领域相对广泛,根据化学成分不同,可分为有机型缓蚀剂、无机型缓蚀剂和复合缓蚀剂^[1-2]。有机型缓蚀剂常用的有苯甲酸钠^[2]、十二烷基苯磺酸钠^[3-4]、乙二醇^[3-4]、油酸钠^[5]、六次甲基四胺^[6]等。江珊等^[3]分析了AZ91D镁合金在乙二醇介质中添加不同缓蚀剂的缓释效果,得出AZ91D在含水量为50%的乙二醇溶液中,缓蚀剂十二烷基 $C_{12}H_{25}SO_3Na$ 中的阴离子基团会以物理吸附的形式附着在AZ91D表面,缓蚀剂苯并三唑体现出 π 键的附着影响,缓蚀剂氟化钠中的二价镁离子与氟离子反应生成了氟化镁,上述三种情况均增强了AZ91D的钝化,进而缓解了AZ91D镁合金被侵蚀的程度。Semiletov等^[5]研究了在pH=7.4硼酸盐缓冲溶液中,高价羧酸钠盐对镁合金的缓释作用,结果表明油酸钠对镁合金具有较好的缓释效果。

无机型缓蚀剂目前研究的有硅酸钠、焦磷酸钠、磷酸钠等^[7-12]。周勇等^[7]研究了磷化液中加入焦磷酸钠的缓释效果,结果表明镁合金表面磷化膜的结构更加致密和规整,腐蚀电位正移,腐蚀电流降低,缓释效果增强。邵文婷等^[8]研究了镁合金微弧氧化体系中四硼酸钠的作用机理,分析了四硼酸钠在镁合金微弧氧化过程中对膜层生长过程影响,但未研究四硼酸钠对镁合金的缓释效果。而四硼酸钠、四硼酸钠及其复配缓蚀剂对AZ91D镁合金的缓释效果目前还未见文献报道。

本文选用环保型无机盐磷酸氢二钠及四硼酸钠,先用微弧氧化工艺对镁合金进行预处理,采用电化学工作站中的极化曲线分析法及浸泡腐蚀试验,对环保型缓蚀剂磷酸氢二钠、四硼酸钠及四硼酸钠/磷酸氢二钠在1.2 g/L浓度下对微弧氧化镁合金的缓蚀效果进行研究,并通过电子显微镜观察样品腐蚀形貌,XRD分析样品成分,佐证缓蚀剂缓释效果。

1 实验

1.1 基材预处理

基材选用AZ91D镁合金(其中Al 8.5wt.%(下同),Zn 0.9015%,Mn 0.4012%,Si<0.05%,其余为Mg)。样品以不同细度砂纸逐级打磨至2000#、丙

酮超声清洗、水洗、干燥后置于干燥器中备用。样品处理尺寸为10 mm×10 mm×5 mm。

将样品用微弧氧化工艺进行预处理,处理电解液为1 mol/L KOH溶液,添加2%乙二醇溶液调节电解液电导率防止尖端放电发生。控制电解液温度为28±5℃,实验开始后,快速升压至70±5 V,处理时间为60 s。

1.2 电化学测试

基体溶液选择3.5% NaCl溶液,研究微弧氧化镁合金在该基体溶液中(标记为A)、以及分别在基体溶液中添加1.2 g/L磷酸氢二钠(标记为B)、四硼酸钠(标记为C)及四硼酸钠/磷酸氢二钠(标记为D)缓蚀剂的缓释效果。

电化学测试采用三电极体系在CHI660E电化学工作站上进行,其中样品为工作电极,铂电极为对电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极。采用动电位极化曲线研究样品在3.5% NaCl溶液中的电化学行为,扫描电位为开路电位±300 mV。所有电化学测试均在25±5℃下进行,所有电位均为相对于饱和甘汞电极,试样测试面积均为0.5 cm²,其余部分用环氧树脂密封。用CHI660E自带的拟合软件拟合动电位极化曲线,得到各样品腐蚀电流密度。由腐蚀电流密度计算缓释率,公式如式(1)所示。

$$\epsilon = \frac{i_{0\text{corr}} - i_{\text{corr}}}{i_{0\text{corr}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: ϵ 为缓释率; i_{corr} 为样品的腐蚀电流密度; $i_{0\text{corr}}$ 为不添加缓蚀剂的样品的腐蚀电流密度。

1.3 浸泡腐蚀试验

将经微弧氧化预处理的镁合金分别放置于A、B、C、D溶液体系中96 h后取出,用丙酮、乙醇、纯水依次清洗干净后吹干,称重并标记为 m_1 。浸泡腐蚀结束后先用软毛刷在流水下把表面的腐蚀产物清洗干净,再在纯水中浸泡半小时后吹干,称重并标记为 m_2 。则样品腐蚀失重由式(2)计算。

$$\Delta m = m_1 - m_2 \quad (2)$$

式中: Δm 为腐蚀失重,g; m_1 为样品原重,g; m_2 为样品腐蚀后的重量,g。

1.4 样品腐蚀形貌与物相表征

采用TMTM3030日本日立电子显微镜(SEM)观察浸泡腐蚀样品腐蚀形貌;用D/max-3A型X射线衍射仪(XRD)分析浸泡样品的物相组成。

2 结果及讨论

2.1 开路电位分析

图1为微弧氧化镁合金在未添加缓蚀剂(A)及分别添加1.2 g/L的磷酸氢二钠(B)、四硼酸钠(C)、四硼酸钠/磷酸氢二钠(D)复配缓蚀剂的溶液中的开路电位曲线图。一般而言,开路电位越大,说明腐蚀倾向越大。由图1可知,开路电位大小为: $A > B > C > D$,说明添加缓蚀剂后样品的腐蚀倾向减小。其中,添加四硼酸钠/磷酸氢二钠复配缓蚀剂的溶液中样品腐蚀倾向最小。

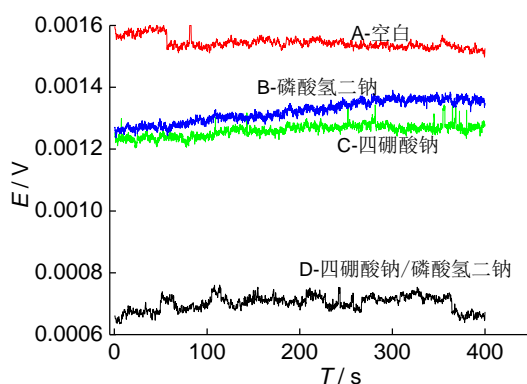


图1 三种缓蚀剂下样品的开路电位图

Fig.1 Open circuit potentials of micro-arc oxidation magnesium alloys under three corrosion inhibitors

2.2 电化学腐蚀实验研究

图2为微弧氧化镁合金在未添加缓蚀剂(A)及分别添加1.2 g/L的磷酸氢二钠(B)、四硼酸钠(C)、四硼酸钠/磷酸氢二钠(D)溶液中的动电位极化曲线图。

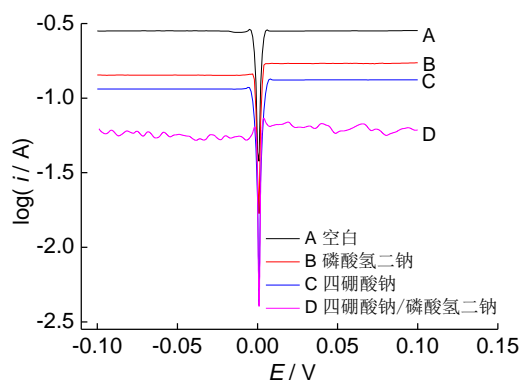


图2 三种缓蚀剂下样品的动电位极化曲线图

Fig.2 Potentiodynamic polarization curves of samples under three corrosion inhibitors

线图。一般而言,腐蚀电流越小,腐蚀倾向越小。由此可见,添加缓蚀剂的样品腐蚀电流均降低,说明添加缓蚀剂的样品腐蚀倾向减小。由图2根据极化曲线的分析原理,计算得到样品腐蚀电位 E_{corr} 和腐蚀电流密度 i_{corr} ,并按照公式(1)计算出缓蚀效率 ε ,结果如表1所示。

表1 三种缓蚀剂下样品的缓蚀效果

Table 1 Corrosion inhibition effect of three corrosion inhibitors on the samples

样品	E_{corr}/V	$\lg i/\text{A}$	i_{corr}/A	缓蚀率 $\varepsilon/\%$
A	0.000216	-0.602579	0.249701	0
B	0.000617	-0.975971	0.105689	28.07
C	0.000621	-0.865505	0.136299	45.41
D	0.001564	-1.188321	0.064815	74.13

由图2和表1可以看出,1.2 g/L磷酸氢二钠、四硼酸钠、四硼酸钠/磷酸氢二钠复配对AZ91D镁合金都具有缓蚀效果,按大小排列为 $\varepsilon(A) < \varepsilon(B) < \varepsilon(C) < \varepsilon(D)$,1.2 g/L的四硼酸钠/磷酸氢二钠溶液的缓蚀效果最好,缓蚀效率达到74.13%,腐蚀电位为0.001564 V。极化曲线结果与开路电位实验结果一致。前期研究表明,未经任何表面处理的AZ91D镁合金基体的腐蚀电位为-0.55 V,腐蚀电流密度为23.1 A/m²。^[9]由此可见,经过短时间的微弧氧化预处理的镁合金以及添加缓蚀剂测试的微弧氧化预处理镁合金腐蚀电位正移,且腐蚀电流密度降低约3个数量级。可见,在节约能耗的情况下,结合微弧氧化预处理并在腐蚀介质中添加缓蚀剂可以在一定程度上提高AZ91D镁合金的耐腐蚀性能。

2.3 浸泡腐蚀研究

样品在未添加缓蚀剂(A)及分别添加1.2 g/L的磷酸氢二钠(B)、四硼酸钠(C)、四硼酸钠/磷酸氢二钠(D)溶液中的浸泡腐蚀结果如表2所示,可以看出,添加缓蚀剂后样品的腐蚀失重较未添加任何缓

表2 三种缓蚀剂下样品的浸泡腐蚀结果

Table 2 Immersion corrosion results of samples under three corrosion inhibitors

样品	m_1/g	m_2/g	腐蚀失重(Δm)/g
A	2.1485	1.4623	0.6862
B	2.1485	1.5379	0.6106
C	2.1485	1.6348	0.5137
D	2.1485	2.1083	0.0402

蚀剂的样品小,说明在浸泡腐蚀中也起到缓释作用。其中四硼酸钠/磷酸氢二钠复配缓蚀剂的腐蚀失重最小为0.0402 g,四硼酸钠次之为0.5137 g,其次是磷酸氢二钠为0.6106 g。浸泡腐蚀实验中三种缓蚀剂的缓释效果与电化学腐蚀结果一致。

2.4 样品浸泡腐蚀前后形貌

图3为微弧氧化镁合金在未添加缓蚀剂(A)及分别添加1.2 g/L的磷酸氢二钠(B)、四硼酸钠(C)、四硼酸钠/磷酸氢二钠(D)缓蚀剂的浸泡液中浸泡96 h后的形貌。由图3(A)可以看出,未加缓蚀剂的样品表面腐蚀严重,腐蚀产物可见,表面腐蚀裂痕较深,而添加了三种不同缓蚀剂的样品形貌(图3(B)、3(C)、3(D))表面腐蚀裂痕有所缓解,表面腐蚀形貌较均匀。这说明添加了缓蚀剂对AZ91D镁合金有一定的缓释效果。其中,添加四硼酸钠/磷酸氢二钠缓蚀剂的缓释效果最佳。分析缓蚀剂缓释原因,磷酸氢二钠在水溶液中水解电离时呈现弱碱性,而硼酸钠为强碱弱酸盐,在水溶液中水解而呈现较强的碱性,在电化学测试时,磷酸根离子、磷酸氢根离子、磷酸二氢根离子、 $B(OH)_4^-$ 在电场作用下吸附到镁合金基体表面与 Mg^{2+} 形成磷化物及偏硼酸盐^[11-12]。

2.5 浸泡腐蚀样品成分分析

图4为未添加缓蚀剂及添加三种缓蚀剂的浸

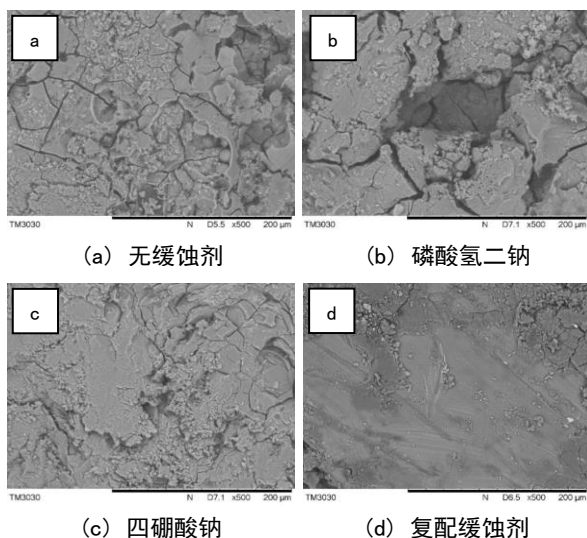


图3 样品腐蚀形貌

Fig.3 Corrosion morphology of micro-arc oxidation magnesium alloys

泡腐蚀样品的XRD谱图,由图可见,未添加缓蚀剂样品表面除了有少量MgO外,大部分为基体镁合金中的成分。而添加缓蚀剂的样品XRD谱图发生较大变化,基体镁合金成分衍射峰减少且减弱。添加缓蚀剂磷酸氢二钠的样品新增了磷化物组分,还有少量MgO组分(图4(B));添加四硼酸钠的样品新增了偏硼酸镁组分,还有少量MgO(图4(C));添加四硼酸钠/磷酸氢二钠复配缓蚀剂样品,同时可见磷化物、偏硼酸镁及MgO的组分(图4(D))。由此说明,添加缓蚀剂后,镁合金在浸泡过程中表面会生成一些物质将镁合金基体与腐蚀介质隔离,使腐蚀介质Cl⁻扩散进入镁合金晶相的时间延长,这就是添加缓蚀剂能起到缓释效果的原因。添加复合缓蚀剂的缓释效果最优的原因与镁合金基体表面生成了相对均匀的磷化物、偏硼酸镁及MgO复合物膜层有关。^[8-9,12]

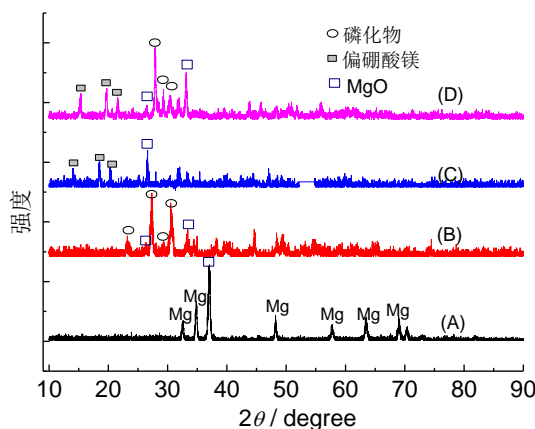


图4 浸泡腐蚀样品XRD谱图

Fig.4 XRD patterns of immersion corrosion samples

3 结论

(1)四硼酸钠/磷酸氢二钠复配缓蚀剂对A91D镁合金的缓释效果最优,缓释率达74.13%,四硼酸钠次之,缓释率达45.41%,而磷酸氢二钠缓释率最小,为28.07%。

(2)添加缓蚀剂的腐蚀样品表面裂纹减少。

(3)缓蚀剂缓释效果与镁合金基体表面生成了磷化物及偏硼酸镁有关。

参考文献

[1] Nick B, Liu R L, Yan Y, et al. Recent developments in

- magnesium alloy corrosion research [J]. *Magnesium Technology*, 2018, 1: 17-17.
- [2] 李凌杰, 贺毓玲, 雷惊雷, 等. 椭圆偏振光谱技术的腐蚀研究应用[J]. *电化学*, 2013, 19(5): 402-406.
- [3] 江珊, 熊金平, 左禹. 乙二醇溶液中AZ91D镁合金的缓蚀剂[J]. *材料保护*, 2011, 44(7): 23-25.
- [4] 任敬, 周勇, 熊金平, 等. Q235碳钢在不同浓度和温度的十二硫醇中的腐蚀行为[J]. *材料保护*, 2017, 50(11): 49-53.
- [5] Semiletov A M, Kuznetsov Y I, Chirkunov A A. Inhibition of magnesium corrosion by salts of higher carbonic acids[J]. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2017, 53(7): 1265-1270.
- [6] 邵忠财, 崔永辉, 李广宇. 缓蚀剂对镁合金化学镀镍的影响[J]. *表面技术*, 2018, 47(4): 120-125.
- [7] 周勇, 胡文娇, 李依旋. 焦磷酸钠对镁合金表面磷化膜结构和耐蚀性的影响[J]. *电镀与精饰*, 2011, 33(8): 5-8.
- [8] 邵文婷, 蒋百灵, 房爱存. 镁合金微弧氧化体系中四硼酸钠的作用机理研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2016, 45(4): 919-922.
- [9] 王丽, 李美书, 李福源. 镁合金上化学转化膜的制备及其对等离子电解氧化陶瓷涂层的影响[J]. *电镀与涂饰*, 2016, 35(15): 793-797.
- [10] 王丽, 付文, 陈砺. 镁合金表面 ZrO_2 涂层的等离子体电解氧化制备及其放电特性[J]. *硅酸盐学报*, 2012, 40(12): 108-112.
- [11] Helal N H, Badawy W A. Environmentally safe corrosion inhibition of Mg-Al-Zn alloy in chloride free neutral solutions by amino acids [J]. *Electrochimica acta*, 2011, 56: 6581-6587.
- [12] Seifzadeh D, Bezaatpour A, Shamkhali A N, et al. Experimental and theoretical studies to examine the inhibition effect of a schiff base against magnesium corrosion [J]. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 2016, 69(8): 1545-1555.