

## 磷酸介质中钼酸盐对镁合金的缓蚀作用

李凌杰<sup>1,2</sup>, 雷惊雷<sup>1</sup>, 屈卫娟<sup>1</sup>, 赵川<sup>1</sup>, 张胜涛<sup>1</sup>, 潘复生<sup>2</sup>

(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]** 采用失重法、自腐蚀电位法研究了钼酸钠对 AZ61 镁合金在磷酸介质中的缓蚀作用及温度的影响, 并对相关腐蚀动力学数据进行了计算。结果表明: 钼酸钠对镁合金在磷酸介质中的溶解有一定的抑制作用, 在试验缓蚀剂浓度范围(0~0.10 mol/L)内, 缓蚀效率与缓蚀剂浓度之间很好地符合线性关系; 缓蚀机理属于阴极型被膜缓蚀作用; 镁合金在不含和含 0.10 mol/L 钼酸钠的 0.50 mol/L 磷酸介质中反应的表现活化能分别为 1092 J/mol 和 2499 J/mol; 升高温度不能提高钼酸钠的缓蚀效率, 但却有助于其较快发挥缓蚀作用。

**[关键词]** 镁合金; 磷酸; 钼酸盐; 缓蚀作用

**[中图分类号]** TG174.42; TG146.2

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2007)01-0016-03

## Inhibition of Molybdate Salt on Dissolution of Magnesium Alloys in Phosphoric Acid

LI Ling-jie<sup>1,2</sup>, LEI Jing-lei<sup>1</sup>, QU Wei-Juan<sup>1</sup>, ZHAO Chuan<sup>1</sup>, ZHANG Sheng-tao<sup>1</sup>, PAN Fu-sheng<sup>2</sup>

(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]** Corrosion inhibition of AZ61 magnesium alloys in phosphoric acid solution by molybdate salt was studied with gravimetric and corrosion potential measurements. Results show that the dissolution of magnesium alloys in 0.50 mol/L phosphoric acid is reduced by the addition of molybdate salt. The inhibition efficiency and the concentration of inhibitor follow linear function within the experimental concentration range. The molybdate salt mainly inhibits the cathodic reactions of magnesium alloy through forming a passive layer and covering the cathodic active sites. The apparent activation energy for AZ61 magnesium alloys in 0.50 mol/L phosphoric acid solution with and without 0.10 mol/L molybdate salt is respectively 2499 J/mol and 1092 J/mol. Increasing the temperature is not helpful to improve the inhibition efficiency while it can fasten the occurrence of inhibition.

**[Key words]** Magnesium alloy; Phosphoric acid; Molybdate salt; Inhibition

## 0 引言

磷酸是工业生产中的重要基础原料及常用生产设备的化学清洗剂。磷酸属于中等强度的无机酸, 对金属材料存在一定的腐蚀作用, 工业上常采用添加缓蚀剂的方法抑制磷酸溶液对金属的腐蚀。对于碳钢、不锈钢、铝、铜、钛等金属及其合金在不同浓度的磷酸溶液中、不同温度条件下的腐蚀特性以及多种缓蚀剂的缓蚀效果已有较多文献报道<sup>[1-3]</sup>, 而对于被誉为“21 世纪绿色工程材料”的镁及其合金在磷酸介质中的腐蚀及缓蚀则鲜见报道。随着镁材料在越来越多领域得到广泛应用, 镁材料在磷酸介质中的腐蚀及缓蚀问题将得到较多关注。

钼酸盐作为一种低毒、无公害的缓蚀剂, 被广泛应用于抑制

钢铁、铜、铝、镍、银、铅等材料的腐蚀<sup>[3-4]</sup>。本文考察了钼酸盐对 AZ61 镁合金在磷酸介质中的缓蚀作用, 并研究了其缓蚀机理, 结果对于指导磷酸介质中镁合金的使用以及缓蚀剂的选择具有积极作用。

## 1 试验

试验材料为 AZ61 镁合金。腐蚀介质为由分析纯磷酸(重庆川东化工集团有限公司化学试剂厂)配置而成的 0.50 mol/L 磷酸溶液; 添加的缓蚀剂为一定量的分析纯钼酸钠(天津市大茂化学试剂厂)。试样在测试前依次经 100#、180#、300#、600#、1000# 水砂纸逐级打磨至平整, 然后在丙酮中超声清洗 3 min, 取出后用蒸馏水冲洗、冷风吹干备用。

失重法测试所用试样为 40 mm × 20 mm × 3.5 mm 的长方形片, 平行试样 3 片, 测试时先将经过前处理的试样用电子天平(德国赛多利斯生产的 BS220 型电子天平, 精度为 ±0.1 mg)精确称重, 然后分别悬挂浸泡于不含缓蚀剂和含缓蚀剂的 0.50 mol/L 磷酸溶液(体积为 120 mL)中恒温(本文中分别恒定为 30℃ 和 50℃)腐蚀 1 h, 取出后用蒸馏水洗涤, 冷风吹干并精确称重。

**[收稿日期]** 2006-10-25

**[基金项目]** 重庆市自然科学基金资助项目(CSTC2005BB4016、CSTC2005BB4019)

**[作者简介]** 李凌杰(1974-), 女, 河北石家庄人, 教授, 博士, 主要从事电化学、金属腐蚀与防护等方面的研究。

电化学测试(自腐蚀电位-时间曲线)采用上海辰华有限公司生产的CHI760B电化学工作站;试验采用三电极体系,以饱和甘汞电极为参比电极,以大铂片为辅助电极,研究电极为 $1.0\text{cm}^2$ 工作面积的圆柱型镁合金试样(非工作面用环氧树脂封装),测试介质为不含缓蚀剂和含缓蚀剂的 $0.50\text{mol/L}$ 磷酸溶液;测试温度分别恒定在 $30^\circ\text{C}$ 和 $50^\circ\text{C}$ ;测试时间 $1\text{h}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 失重法结果

由失重法计算缓蚀效率 $\eta$ (Inhibition Efficiency, IE)的公式如下<sup>[5]</sup>:

$$\eta = \frac{W_0 - W_i}{W_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中, $W_0$ 、 $W_i$ 分别为镁合金试样在不含缓蚀剂和含缓蚀剂 $0.50\text{mol/L}$ 的磷酸溶液中的平均失重。

图1为 $30^\circ\text{C}$ 时缓蚀效率与钼酸钠浓度关系。可以看出,钼酸钠对镁合金在磷酸介质中的溶解有一定的抑制作用;在所用缓蚀剂的物质的量浓度范围内( $0 \sim 0.10\text{mol/L}$ ),缓蚀效率随缓蚀剂的物质的量浓度增大而增大,缓蚀效率与缓蚀剂浓度之间很好地符合线性关系: $\eta = 397.9C$ ( $C$ 为缓蚀剂的物质的量浓度,单位为 $\text{mol/L}$ ,拟合的相关系数为 $0.9975$ )。

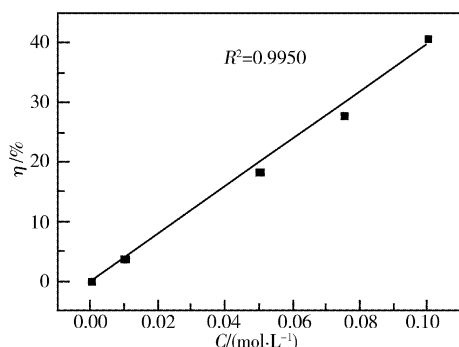


图1  $30^\circ\text{C}$ 时缓蚀效率与钼酸钠的物质的量浓度关系  
Figure 1 Variation of inhibition efficiency with concentration of molybdate salt at  $30^\circ\text{C}$

另外,试验中还观察到在添加钼酸钠的磷酸介质中浸泡后,镁合金表面呈黄色,且钼酸钠添加量越大,镁合金表面的黄色越深。同时,腐蚀介质在镁合金浸泡过程中变为蓝色,且随缓蚀剂的物质的量浓度增大,介质的蓝色越深。

### 2.2 自腐蚀电位-时间曲线

图2为 $30^\circ\text{C}$ 时镁合金在不含缓蚀剂和含不同缓蚀剂浓度的 $0.50\text{mol/L}$ 磷酸介质中的自腐蚀电位-时间曲线。可以看出,在磷酸介质中添加钼酸钠,使镁合金的自腐蚀电位负移;并且钼酸钠添加量越大,镁合金的自腐蚀电位负移越多。

根据缓蚀作用发生的电化学机理,缓蚀剂可以分为阳极抑制型缓蚀剂、阴极抑制型缓蚀剂和混合型缓蚀剂;阴极抑制型缓蚀剂能使阴极过程减慢,使腐蚀电位向负移动<sup>[6]</sup>。结合失重法试验结果、自腐蚀电位-时间曲线及添加缓蚀剂后试样的外观变化,可以推测:钼酸钠对镁合金在磷酸介质中溶解的抑制作用是阴极型被膜缓蚀作用,即添加钼酸钠可使磷酸介质中镁合金试

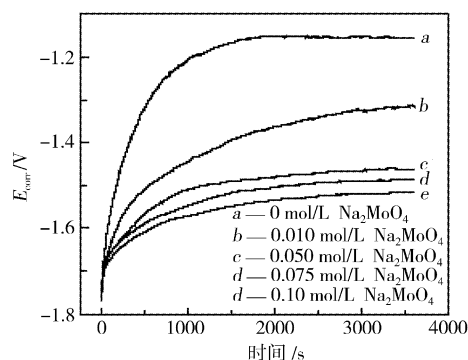


图2  $30^\circ\text{C}$ 时,AZ61 镁合金的自腐蚀电位-时间曲线  
Figure 2 Corrosion potential ( $E_{\text{corr}}$ )-time plot for AZ61 magnesium alloy at  $30^\circ\text{C}$

样表面的阴极活性点逐渐被覆盖,由于阴极活性点的减少,与之共轭的阳极镁合金溶解速率减慢,从而表现出一定的溶解抑制作用;钼酸钠添加量越大,阴极活性点被覆盖得越多,溶解抑制作用就越强。

### 2.3 温度的影响

根据化学反应动力学,温度是影响反应动力学的重要因素。本研究对比考察了 $50^\circ\text{C}$ 时钼酸钠对镁合金在 $0.50\text{mol/L}$ 磷酸介质中的缓蚀作用。

表1列出了在 $30^\circ\text{C}$ 和 $50^\circ\text{C}$ 时镁合金在不含钼酸钠和含 $0.10\text{mol/L}$ 钼酸钠的 $0.50\text{mol/L}$ 磷酸介质中的腐蚀速率 $r$ ,其中腐蚀速率 $r$ 由下式计算得到:

$$r = \frac{W}{S \cdot t} \quad (2)$$

式中, $W$ 为镁合金试样在腐蚀过程中的质量损失, $S$ 为镁合金试样的表面积, $t$ 为腐蚀时间。

表1 不同条件下镁合金的腐蚀速率 $r$

Table 1 Corrosion rate of AZ61 magnesium alloy under different condition

温度	0.50mol/L 磷酸(不含钼酸钠)	0.50mol/L 磷酸(含 0.10mol/L 钼酸钠)中的腐蚀速率 $r/$ $^\circ\text{C}$ 中的腐蚀速率 $r/(\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1})$
30	27.20	16.10
50	27.94	17.12

从表1可以看出,温度升高,镁合金在 $0.50\text{mol/L}$ 磷酸介质中的腐蚀加剧;添加缓蚀剂可以减轻镁合金的腐蚀,但 $50^\circ\text{C}$ 时缓蚀效果略低于 $30^\circ\text{C}$ 时的,这表明升温并不能使钼酸钠对腐蚀的抑制作用增强,反而有轻微减弱。

温度对反应速率的影响可以用阿伦尼乌斯方程来描述<sup>[7]</sup>,在温度变化范围不大时,可以利用下面阿伦尼乌斯方程的定积分式来求算反应活化能:

$$\ln \frac{r_2}{r_1} = -\frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (3)$$

式中, $r_1$ 、 $r_2$ 分别对应于温度为 $T_1 = 303\text{K}$ ( $30^\circ\text{C}$ )和 $T_2 = 323\text{K}$ ( $50^\circ\text{C}$ )时镁合金试样在同一介质中的腐蚀速率,单位为 $\text{mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$ ;  $E_a$ 为反应活化能,单位为 $\text{J/mol}$ ;  $R$ 为气体常数,其值为 $8.3145\text{J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ 。

通过计算可以得出不含和含 $0.10\text{mol/L}$ 钼酸钠的 $0.50\text{mol/L}$ 磷酸介质中反应的表观活化能分别为 $1092\text{J/mol}$ 和 $2499\text{J/mol}$ 。

mol。由此可知:在磷酸介质中添加钼酸钠,增大了反应势垒,因而使腐蚀速率降低,表现出一定的缓蚀作用;但无论是否添加钼酸钠,反应的表观活化能都较低,这说明镁合金在 0.50mol/L 磷酸介质中极易发生腐蚀,添加钼酸钠只能在一定程度上抑制腐蚀。

图 3 为 50℃ 时镁合金在不含和含 0.10mol/L 钼酸钠的 0.50mol/L 磷酸介质中的自腐蚀电位-时间曲线。与图 2 比较可以看出,50℃ 时钼酸钠的添加同样使镁合金的自腐蚀电位负移,这表明温度升高不改变钼酸钠对镁合金在磷酸介质中的阴极型被膜缓蚀机理。对于不含钼酸钠的 0.50mol/L 磷酸介质体系,温度升高,镁合金在其中的自腐蚀电位明显负移,且达到稳定自腐蚀电位的时间缩短,自腐蚀电位在达到稳定后表现出小幅波动,表明升高温度加剧镁合金的腐蚀,这与失重法得出的结果吻合。对于添加 0.10mol/L 钼酸钠的 0.50mol/L 磷酸介质体系,温度升高,达到稳定自腐蚀电位的时间缩短,表明升温有利于钼酸钠较快发挥缓蚀作用。

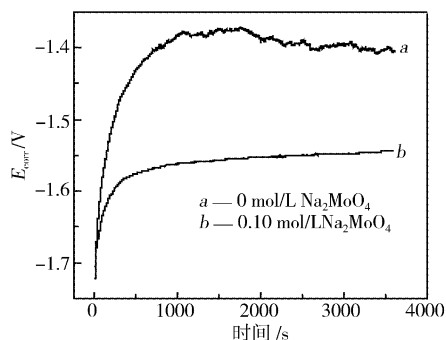


图 3 50℃ 时 AZ61 镁合金的自腐蚀电位-时间曲线

Figure 3 Corrosion potential ( $E_{\text{corr}}$ )-time plot for AZ61 magnesium alloy at 50℃

## 2.4 缓蚀机理讨论

钼酸盐是弱氧化剂<sup>[3]</sup>,在磷酸介质中会被镁还原,生成深蓝色的钼蓝,钼酸钠用量越大,生成的钼蓝就越多,因而腐蚀介质的颜色越深,这与前面 2.1 部分所述的试验现象完全一致。

在磷酸介质中,阴离子会通过镁合金电极表面吸附,并在电极表面形成不易溶于水的多聚钼酸盐和多聚磷钼酸盐而覆盖在镁合金电极表面,使电极表面的阴极活性点减少,从而使共轭的阳极镁合金溶解速率减慢,表现出一定缓蚀作用,这可以解释前面 2.1 和 2.2 部分加入钼酸钠后镁合金表面发黄、自腐蚀电位负移等试验现象。

在磷酸介质中添加钼酸钠后反应的表观活化能增大,但无论添加钼酸钠与否,反应的表观活化能都较低,表明添加钼酸钠只能在一定程度上抑制镁合金在磷酸介质中的腐蚀。这从腐蚀动力学角度解释了钼酸钠对镁合金在磷酸介质中的缓蚀效率较低的试验结果。

## 3 结 论

1) 镁合金在磷酸介质中极易发生腐蚀,钼酸钠对镁合金在磷酸介质中的腐蚀具有一定的抑制作用;在试验缓蚀剂浓度范围(0~0.10mol/L)内,缓蚀效率随缓蚀剂质量浓度增大而增

大,缓蚀效率与缓蚀剂质量浓度之间很好地符合线性关系。

2) 钼酸钠对镁合金在磷酸介质中溶解的抑制作用是阴极型被膜缓蚀作用。

3) 镁合金在不含和含 0.10mol/L 钼酸钠的 0.50mol/L 磷酸介质中反应的表观活化能分别为 1092J/mol 和 2499J/mol。

4) 升高温度不能提高钼酸钠对镁合金在磷酸介质中的缓蚀效率,但有助于其较快发挥缓蚀作用。

## [参 考 文 献]

- [1] 黄魁元. 磷酸的腐蚀特性及缓蚀剂[J]. 化学清洗, 1998, 14(1): 28-29
- [2] 黄魁元. 磷酸的腐蚀特性及缓蚀剂[J]. 化学清洗, 1998, 14(2): 33-39
- [3] 木冠南, 周俊, 李向红, 等. 钼酸钠对铝在磷酸中的缓蚀作用[J]. 清洗世界, 2004, 20(12): 1-3
- [4] 芮玉兰, 柳鑫华, 梁英华, 等. 在自来水中绿色碳钢缓蚀剂的研究[J]. 表面技术, 2006, 35(3): 14-16
- [5] El-Dahan H A, Soror T Y, El-Sherif R M. Studies on the inhibition of aluminum dissolution by hexamine-halide blends (Part I. Weight loss, open circuit potential and polarization measurements) [J]. Materials Chemistry and Physics, 2005, 89: 260-267
- [6] 张天胜. 缓蚀剂[M]. 北京: 化学工业出版社精细化工出版中心, 2002. 6-8
- [7] 天津大学物理化学教研室. 物理化学(下册) [M]. 4. 北京: 高等教育出版社, 2001. 219

## 第十九届中国国际表面处理展 在广州召开

“第十九届中国国际表面处理展”已于 11 月 7 至 9 日在广州国际会议展览中心举行。本届展会共有 330 家来自 18 个国家和地区的公司参展。为期 3 天的展会吸引了 11580 名专业观众出席。

于展会开展前一天,大会举行了一个学术会议:“粉末涂料——发展的方向”,会议上共发表了 11 篇论文,并吸引了 104 位来自 13 个国家和地区的代表出席。

此外,以“辐射固化涂料”及“环保电镀”为题的技术天地与 20 场专题技术讲座也分别于 3 天展期内举行。技术讲座再次成为广受观众欢迎的技术交流活动。本届展会举行期间共举行了 20 场技术讲座,参与人数达 880 人。业内人士均同意“中国国际表面处理展”是一个促进技术交流及提升专业水平的最佳平台。

“第二届中国国际表面处理展”已定于 2007 年 11 月 21 至 23 日在上海市上海新国际博览中心(SNIEC)举行。