

苯甲酸钠浓度对乙二醇-水溶液中 3A21 铝合金 电化学行为的影响

李宇¹, 刘相², 田科¹, 周抗寒², 张俊峰¹

(1.湘潭大学 环境与资源学院, 湖南 湘潭 411100;
2.中国航天员科研训练中心 人因工程重点实验室, 北京 100094)

摘要: **目的** 研究乙二醇-水溶液中苯甲酸钠 (SB) 含量对 3A21 铝合金腐蚀的影响, 为预测长期服役且含苯甲酸钠的乙二醇-水溶液体系的腐蚀变化规律提供数据支撑。 **方法** 以乙二醇质量分数为 36% 的乙二醇-水溶液为基础体系, 通过 SEM 表征 3A21 铝合金腐蚀前后的微观组织结构, 利用开路电位 (OCP)、交流阻抗谱 (EIS) 和动电位极化技术, 研究 3A21 铝合金在苯甲酸钠质量分数为 0~1.80% 的溶液中的电化学腐蚀行为。 **结果** 当苯甲酸钠质量分数为 0~1.80% 时, 随体系中苯甲酸钠含量的增加, 3A21 铝合金的自腐蚀电流密度逐渐减小, 当苯甲酸钠质量分数大于 1.40% 后, 自腐蚀电流密度不再显著降低。当苯甲酸钠质量分数为 0~1.40% 时, 自腐蚀电流密度由 0 时的 409.89 nA/cm² 减小至 1.40% 时的 220.92 nA/cm²; 电荷转移电阻逐渐增大, 由 0 时的 112.45 kΩ/cm² 增加至 1.40% 时的 204.82 kΩ/cm²。对 3A21 铝合金表面形貌 SEM 测试, 苯甲酸钠的加入能有效抑制 3A21 铝合金的腐蚀, 苯甲酸钠质量分数为 1.40% 时, 对 3A21 铝合金的腐蚀抑制效果较好。 **结论** 苯甲酸钠的引入能够降低 3A21 铝合金在乙二醇-水溶液中的腐蚀速率, 在 0~1.40% 范围内, 随着乙二醇-水溶液中苯甲酸钠浓度的增大, 其对 3A21 铝合金的腐蚀抑制效果呈现增强的趋势。

关键词: 苯甲酸钠; 3A21 铝合金; 乙二醇-水溶液; 金属腐蚀; 交流阻抗谱; 极化曲线

中图分类号: TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2023)02-0282-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.02.026

Effect of Sodium Benzoate Concentration on Electrochemical Behavior of 3A21 Aluminum Alloy in Ethylene Glycol Aqueous Solution

LI Yu¹, LIU Xiang², TIAN Ke¹, ZHOU Kang-han², ZHANG Jun-feng¹

(1. College of Environment and Resources, Xiangtan University, Hunan Xiangtan 411100, China;
2. Key Laboratory of Human Factors Engineering, Astronaut Center of China, Beijing 100094, China)

收稿日期: 2021-12-13; 修订日期: 2022-05-1

Received: 2021-12-13; Revised: 2022-05-19

基金项目: 人因工程重点实验室自主研究基金 (SYFD 062004)

Fund: Independent Research Fund of Key Laboratory of Human Factors Engineering (SYFD 062004)

作者简介: 李宇 (1998—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为环境工程。

Biography: LI Yu (1998-), Male, Postgraduate, Research focus: environmental engineering.

通讯作者: 刘相 (1983—), 男, 博士, 助理研究员, 主要研究方向为环控生保技术。

Corresponding author: LIU Xiang (1983-), Male, Doctor, Assistant research fellow, Research focus: environment control and life support system of spacecraft.

通讯作者: 田科 (1988—), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为固废资源化处理。

Corresponding author: TIAN Ke (1988-), Female, Doctor, Associate professor, Research focus: resource recovery of solid waste.

引文格式: 李宇, 刘相, 田科, 等. 苯甲酸钠浓度对乙二醇-水溶液中 3A21 铝合金电化学行为的影响[J]. 表面技术, 2023, 52(2): 282-288.

LI Yu, LIU Xiang, TIAN Ke, et al. Effect of Sodium Benzoate Concentration on Electrochemical Behavior of 3A21 Aluminum Alloy in Ethylene Glycol Aqueous Solution[J]. Surface Technology, 2023, 52(2): 282-288.

ABSTRACT: In order to study the effect of sodium benzoate content in ethylene glycol aqueous solution on the corrosion of 3A21 aluminum alloy, and provide data support for predicting the corrosion change law of ethylene glycol aqueous solution system with long-term service and sodium benzoate. The microstructure of 3A21 aluminum alloy before and after corrosion was characterized by SEM based on ethylene glycol aqueous solution with ethylene glycol mass fraction of 36wt.%. The electrochemical corrosion behavior of 3A21 aluminum alloy with sodium benzoate mass fraction of 0~1.80wt.% was studied by open circuit potential (OCP), AC impedance spectroscopy (EIS) and potentiodynamic polarization technology. During 1 h of stabilization, the open circuit potential of 3A21 aluminum alloy shifted toward more positive values at the end of the immersion period. When the mass fraction of sodium benzoate is in the range of 0-1.80wt.%, the change of sodium benzoate mass fraction in ethylene glycol aqueous solution did not change the reaction mechanism of anode and cathode, showing the same corrosion behavior. When the mass concentration of sodium benzoate was small, the adsorption film formed on the metal surface was not complete, with the increase of sodium benzoate mass fraction in the system, the adsorption film gradually became dense and complete, so the inhibition effect was enhanced and the self-corrosion current density was significantly reduced. The self-corrosion potential showed positive and negative shifts, meanwhile, the self-corrosion current density of 3A21 aluminum alloy decreased. From 409.89 nA/cm² at 0 to 220.92 nA/cm² at 1.40wt.%. The change of sodium benzoate concentration in the system did not lead to the change of impedance spectrum shape. There was only one time constant in the impedance spectrum, which showed a semicircular capacitive reactance arc reflecting the resistance capacitance relaxation process composed of charge transfer resistance and electric double-layer capacitance. Because sodium benzoate was adsorbed on the surface active point or the whole surface of the metal matrix, the transfer of charge or substance related to corrosion reaction was hindered. The charge transfer resistance increased with the increase of sodium benzoate mass fraction in the system, from 112.45 kΩ/cm² at 0 to 204.82 kΩ/cm² at 1.40wt.%. SEM test showed that the surface of 3A21 aluminum alloy was relatively flat, but some corrosion problems were also observed. There is only a small amount of local corrosion on the surface of 3A21 aluminum alloy sample. Therefore, the corrosion of 3A21 aluminum alloy in ethylene glycol aqueous solution is mainly uniform corrosion. In addition, the addition of sodium benzoate can reduce the corrosion rate of 3A21 aluminum alloy. Within the selected test concentration range, with the increase of sodium benzoate concentration in ethylene glycol aqueous solution, its corrosion inhibition effect on 3A21 aluminum alloy increased. For the long-term service ethylene glycol aqueous solution system containing sodium benzoate, the corrosion law can be predicted by tracking the attenuation change of sodium benzoate concentration.

KEY WORDS: sodium benzoate; 3A21 aluminium alloy; glycol-water solution; metal corrosion; AC impedance spectroscopy; polarization curve

乙二醇液冷系统以乙二醇-水溶液为冷却介质, 因其冰点低、传热性好等优点, 常应用于雷达、汽车以及航天系统的冷却回路^[1-3]。实际使用条件下, 尤其是航天设备的液冷回路中使用了大量的铝合金, 由于基于乙二醇的溶液在氧气的情况下很容易引起酸性氧化过程, 逐步生成乙醇酸和乙酸等腐蚀介质^[4-6]。因此, 在冷却回路中已经观察到一些腐蚀问题, 但这种腐蚀机制可以通过在这些冷却剂中添加缓蚀剂来抑制或抵消。

目前, 苯甲酸钠 (SB) 作为一种典型的非氧化型羧酸盐缓蚀剂, 应用广泛, 其作用像是一种阻断剂, 主要依靠在材料表面吸附, 形成保护屏障, 来抑制腐蚀的发生, 且吸附过程通常满足 Freundlich 吸附模型^[7-8]。苯甲酸钠作为一类羧酸盐缓蚀剂, 具有良好的水溶性以及高的安全系数, 其防护作用与接触材料密切相关。Kaseem 等^[9]研究了苯甲酸钠对 6061 铝合金腐蚀性能的影响, 发现同未添加苯甲酸钠的样品相比, 添加了苯甲酸钠的样品膜层中 α -Al₂O₃ 的比例更高, 且

生成的膜更致密。董荣芬等^[10-11]证明苯甲酸钠在乙二醇-水溶液体系中对铸铝也有明显的缓释作用, 而且体系中苯甲酸钠浓度越大, 对铸铝的缓释作用更明显。Asadikiya 等^[12]研究了 88 °C 下乙二醇-水溶液中苯甲酸钠缓蚀剂对 3303 铝合金的腐蚀影响, 发现对极化曲线的阳极和阴极的 Tafel 斜率影响不大, 这意味着苯甲酸钠的存在与否并不改变阳极和阴极发生的反应机制, 且自腐蚀电流密度 J_{corr} 随着苯甲酸钠的存在而增加。

目前针对苯甲酸钠的缓释作用主要集中在非乙二醇-水溶液体系^[13-14], 而针对苯甲酸钠在乙二醇-水溶液中对接触材料的腐蚀特性, 却少见报道。因此, 乙二醇-水溶液中苯甲酸钠缓蚀剂含量对材料的腐蚀影响并不明确。本文以乙二醇-水溶液为基础体系, 采用了一系列电化学测试技术, 包括开路电位、电化学阻抗谱和极化曲线, 研究了乙二醇-水溶液中苯甲酸钠含量对 3A21 铝合金腐蚀行为的影响, 为研究乙二醇-水溶液中苯甲酸钠缓蚀剂含量对铝合金腐蚀的

影响提供数据参考,为预测含苯甲酸钠的乙二醇-水溶液体系的使用寿命提供数据支撑。

1 试验

1.1 材料

金属材料为 3A21 铝合金,化学成分见表 1。试样尺寸为 10 mm×10 mm×2.5 mm,一面焊接上铜线,用环氧树脂将除工作面外的其他面封住。在测试前用 400#、800#、1200#和 2000#砂纸将工作面逐级打磨光亮,用无水乙醇冲洗后,放入超纯水中超声清洗 10 min,而后取出用风机冷风快速吹干。

表 1 3A21 铝合金的化学成分
Tab.1 Composition of 3A21 aluminum alloy

wt. %							
Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	Al
0.61	0.71	0.16	1.50	0.05	0.15	0.15	Bal.

1.2 乙二醇-水溶液介质

乙二醇-水溶液由乙二醇、去离子水和苯甲酸钠组成,乙二醇质量分数为 36%,苯甲酸钠的质量分数为 0~1.80%,其余为去离子水。利用氢氧化钠调节溶液的 pH, pH 范围为 8.0~8.5。

1.3 测试方法

1.3.1 电化学测试

利用 CS 350 电化学工作站进行电化学测试,其中饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极,铂电极为辅助电极,被测试样为工作电极。测试工作电极在含不同浓度苯甲酸钠的冷却液中浸渍 3 600 s 期间的开路电位值。开路电位测试完成后进行电化学交流阻抗谱 (EIS) 的测试。测试频率范围为 100 kHz~0.01 Hz,交流扰动电压幅值为 10 mV,采用 ZsimpWin 3.5 软件对电化学阻抗曲线进行拟合。在电化学阻抗测试结束后,开始动电位扫描,扫描速率为 0.3 mV/s,扫描电压范围为-0.25~0.5 V (vs. SCE) [4]。将极化曲线通过 Tafel 外推得到自腐蚀电流密度 J_{corr} 和自腐蚀电位 E_{corr} 。

1.3.2 SEM 形貌分析

通过 SEM 对腐蚀产物形貌进行分析,观察含不同苯甲酸钠质量分数的乙二醇-水溶液中浸泡 20 d 后铝合金 3A21 基体的腐蚀形貌,放大倍数为 500。

2 结果与讨论

2.1 3A21 铝合金电化学测试

图 1 为在苯甲酸钠质量分数为 0~1.80%的乙二醇-

水溶液中稳定 1 h 期间 3A21 铝合金的开路电位。从图 1 可以看出,在浸泡初期,开路电位的上升速率较快,浸泡 1 h 后均趋于稳定。当开路电位稳定时,未添加苯甲酸钠的开路电位值约为-0.92 V,而在苯甲酸钠存在的情况下,3A21 铝合金测量结束时的开路电位明显正移,均大于-0.9 V。开路电位的正移动可能由于苯甲酸钠吸附在 3A21 铝合金表面的活性位点 [15],在铝合金电极表面有膜不断形成 [16],抑制了 3A21 铝合金的腐蚀,且在浸泡初期膜形成的速率较快。

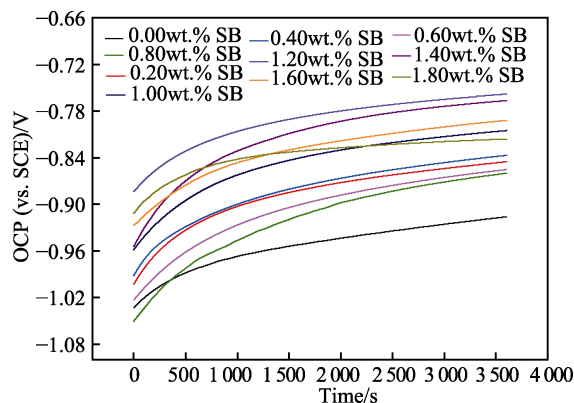


图 1 不同苯甲酸钠质量分数下 3A21 铝合金
稳定 1 h 的开路电位

Fig.1 Open circuit potential diagram of 3A21 aluminum alloy stabilized for 1 h obtained at different sodium benzoate mass fraction

图 2 为 3A21 铝合金在含苯甲酸钠质量分数为 0~1.80%的乙二醇-水溶液中的极化曲线。从图 2 中可以看出,在 0~1.80%内,测得的极化曲线均表现出 Tafel 型行为,乙二醇-水溶液中苯甲酸钠质量分数的改变并未引起极化曲线形状的变化,而且各曲线存在明显的钝化区,这意味着乙二醇-水溶液中苯甲酸钠质量分数的变化并不改变阳极和阴极发生的反应机制,呈现相同的腐蚀行为 [17]。从极化曲线来看,相较于未添加苯甲酸钠,自腐蚀电位出现明显的正移,这表明乙二醇-水溶液中苯甲酸钠的含量对 3A21 铝合金的腐蚀有影响,苯甲酸钠作为吸附型缓蚀剂,可以吸附在金属表面,以抑制 3A21 铝合金的腐蚀 [18]。但随着苯甲酸钠质量分数的增大,自腐蚀电位并不呈现单一的正移,这可能意味着体系中苯甲酸钠质量分数的变化对阴、阳极反应均有影响。其中,阴、阳极极化曲线具有明显的线性 Tafel 区域,且阴极斜率整体上明显大于阳极的斜率。

对图 2 中的极化曲线进行拟合,所得的拟合参数如表 2 所示。其中 E_{corr} 为自腐蚀电位, J_{corr} 为自腐蚀电流密度, β_a 和 β_c 分别为阳极和阴极的斜率。从表 2 可以看出,乙二醇-水溶液中苯甲酸钠质量分数为 0~1.40%时,3A21 铝合金的自腐蚀电流密度 J_{corr} 为 200~410 nA/cm²。未添加苯甲酸钠时,其自腐蚀电流密度为 409.89 nA/cm²。相较于无苯甲酸钠,在苯甲

酸钠存在的情况下, 3A21 铝合金的自腐蚀电流密度明显降低, 均小于 400 nA/cm^2 。随着苯甲酸钠含量的增加, 其自腐蚀电流密度逐渐减小, 当苯甲酸钠质量分数为 $1.40\% \sim 1.80\%$ 时, 自腐蚀电流密度变化不明显。当体系内苯甲酸钠质量分数为 1.40% 时, 自腐蚀电流密度最小, 为 220.92 nA/cm^2 。当苯甲酸钠质量浓度较小时, 金属表面形成的吸附膜不完整, 自腐蚀电流密度降低不明显, 而随着浓度的增加, 吸附膜逐渐变得致密完整, 因此缓蚀效果增强, 自腐蚀电流密度明显降低。当体系内苯甲酸钠质量分数大于 1.40% 时, 自腐蚀电流密度出现小幅度的增大, 但增大不明显。自腐蚀电流密度的大小与金属的腐蚀速率相对应, 自腐蚀电流密度越小, 3A21 铝合金腐蚀速率越小^[7]。在这意味着当乙二醇-水溶液中存在苯甲酸钠时, 能有效地降低 3A21 铝合金的腐蚀速率, 乙二醇-水溶液中苯甲酸钠质量分数为 $0 \sim 1.40\%$ 时, 3A21 铝合金的腐蚀速率随着体系中苯甲酸钠含量的增加而逐渐降低。

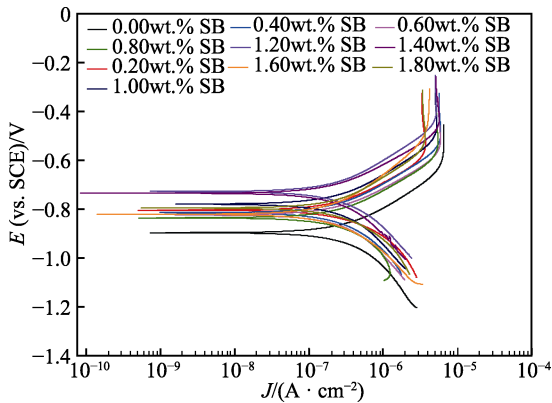


图 2 不同苯甲酸钠质量分数下 3A21 铝合金的极化曲线
Fig.2 Polarization curve of 3A21 aluminum alloy obtained at different sodium benzoate mass fraction

表 2 在含不同质量分数的苯甲酸钠的乙二醇-水溶液中 3A21 铝合金极化曲线参数拟合结果

Tab.2 Fitting results of polarization curve parameters of 3A21 aluminum alloy in ethylene glycol-water solution containing sodium benzoate with different mass fractions				
Mass fraction of SB/wt. %	E_{corr}/V	$J_{\text{corr}}/(\text{nA} \cdot \text{cm}^{-2})$	$b_a/(\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1})$	$b_c/(\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1})$
0.00	-0.89	409.89	234.78	-316.52
0.20	-0.80	377.12	238.62	-243.79
0.40	-0.81	354.02	225.38	-319.59
0.60	-0.82	352.70	204.74	-341.39
0.80	-0.83	339.77	240.16	-344.16
1.00	-0.77	271.69	243.01	-320.20
1.20	-0.70	264.51	246.46	-300.13
1.40	-0.73	220.92	201.34	-305.16
1.60	-0.80	227.38	230.24	-260.58
1.80	-0.78	238.75	189.25	-260.15

EIS 测量不破坏吸附层可以精确地、快速地提供电化学过程动力学信息, 从而更好地了解发生在电极/溶液界面的腐蚀机理^[19]。为进一步分析 3A21 铝合金表面的电化学动力学过程, 对其进行了阻抗谱测试。图 3 为 3A21 铝合金在苯甲酸钠质量分数为 $0 \sim 1.80\%$ 的乙二醇-水溶液中的阻抗谱数据及阻抗谱拟合曲线。苯甲酸钠的加入和浓度变化并未改变阻抗谱的形状, 显示只有 1 个电容回路, 仅存在 1 个时间常数, 说明电荷转移是主要的控制因素^[20]。尽管苯甲酸钠的加入和浓度的变化未导致阻抗谱形状的改变, 但其阻抗半径各不相同, 这意味着它们的极化电阻存在差异。阻抗半径随着苯甲酸钠质量分数的改变而产生明显差异。

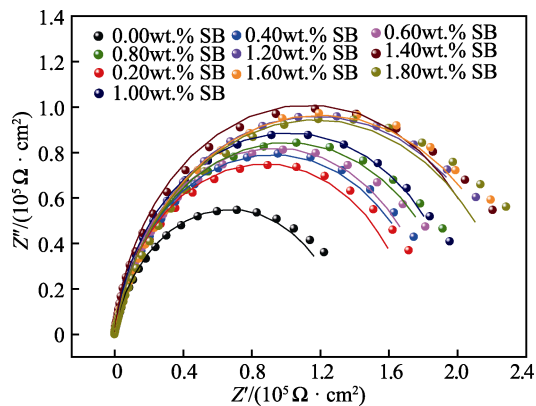


图 3 不同苯甲酸钠质量分数下 3A21 铝合金的电化学阻抗谱数据及阻抗谱数据拟合曲线
Fig.3 Electrochemical impedance spectrum and fitting curve of 3A21 aluminum alloy under different mass fraction of sodium benzoate

苯甲酸钠在 3A21 铝合金表面的吸附使阻抗值增加, 从而使得 3A21 铝合金到了更多的保护^[21]。为更好地分析理解阻抗谱, 采用图 4 所示的等效电路图对阻抗谱进行拟合。阻抗谱拟合结果见表 3。其中 R_s 为溶液阻抗, R_{ct} 为电荷转移电阻, C_{dl} 为双电层电容。

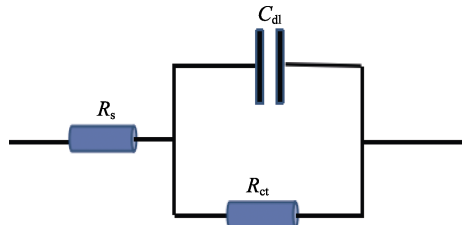


图 4 3A21 铝合金的电化学阻抗谱等效电路图
Fig.4 Equivalent circuit diagram of electrochemical impedance spectroscopy of 3A21 aluminum alloy

从表 3 可以看出, 在 $0 \sim 1.80\%$ 范围内, 相较于未添加苯甲酸钠, 在苯甲酸钠存在的情况下, 3A21 铝合金的电荷转移电阻明显增大, 溶液电阻降低。其中, 溶液电阻的降低, 可能是由于加入苯甲酸钠后增加了乙二醇-水溶液电导率增加, 而电荷转移电阻的增大,

表 3 3A21 铝合金阻抗谱数据拟合结果
Tab.3 Fitting results of impedance spectrum
data of 3A21 aluminum alloy

Mass fraction of SB/wt. %	$R_{sol}/(\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$	$R_{ct}/(\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$	$C_{dl}/\mu\text{F}$
0.00	68.37	112.45	15.49
0.20	43.27	155.12	11.15
0.40	47.11	161.25	13.57
0.60	45.8	167.19	14.33
0.80	44.92	172.73	11.19
1.00	42.09	180.74	13.04
1.20	41.78	193.52	9.80
1.40	40.46	204.82	8.09
1.60	45.53	200.82	8.15
1.80	44.95	198.34	8.33

主要归因于吸附在 3A21 铝合金表面的苯甲酸钠形成了保护膜层,抑制了电荷转移,导致更大的电荷转移电阻。当体系内不含苯甲酸钠时,电荷转移电阻仅为 $112.45 \text{ k}\Omega/\text{cm}^2$,随乙二醇-水溶液中苯甲酸钠质量分数的增大,电荷转移电阻逐渐增大,当苯甲酸钠质量分数大于 1.40% 时,电荷转移电阻变化不明显。这与自腐蚀电流密度的变化趋势一致。当体系内苯甲酸钠质量分数为 1.40% 时,电荷转移电阻最大,为 $204.82 \text{ k}\Omega/\text{cm}^2$,相较于不含苯甲酸钠情况,增大了 82%。当苯甲酸钠质量分数为 0.20%~0.80% 时,电荷转移电阻变化不大,这可能是由于体系内苯甲酸钠质量浓度较低,保护膜的成膜能力差异不大,对金属材料的保护能力并未有显著提高,因此电荷转移电阻的变化并不

明显。当苯甲酸钠质量分数为 1.40%~1.80% 时,电荷转移电阻略微降低,变化不明显,这可能是由于体系内苯甲酸钠质量浓度较高,形成胶束,导致苯甲酸钠形成保护膜的能力有所降低^[11]。

2.2 SEM 形貌分析及成分分析

2.2.1 SEM 形貌分析

图 5 是 3A21 铝合金试样初始形貌和在含不同质量分数苯甲酸钠的乙二醇-水溶液中浸泡 20 d 后的形貌。由图 5a 可知,腐蚀前铝合金表面有轻微的划痕,但表面整体光洁,无明显的蚀坑等腐蚀痕迹。从图 5 可以看出,浸泡 20 d 后,通过 SEM 测试发现,3A21 铝合金表面腐蚀不明显,仅存在少量的腐蚀点位。对比添加苯甲酸钠前后试样的腐蚀形貌可知,加入苯甲酸钠后能有效地降低 3A21 铝合金的腐蚀。这也为电化学测试的结果提供了直观的证据,在乙二醇-水溶液中加入苯甲酸钠可以抑制 3A21 铝合金的腐蚀。对比图 5b—e 可以看出,体系中苯甲酸钠的含量对 3A21 铝合金的腐蚀抑制效果有一定影响,苯甲酸钠质量分数为 1.40% 时,对 3A21 铝合金的腐蚀抑制效果较好。

2.3 机理讨论

针对 3A21 铝合金材料,一般情况下,当存在氧气时,溶液中的溶解氧向铝电极表面扩散,铝电极氧化溶解生成 Al^{3+} ,在阴极处发生还原反应产生 OH^- ,两者结合形成具备优异的耐腐蚀性的 Al_2O_3 膜^[22]。此外冷却液介质中的乙二醇和铝合金还会形成醇-铝膜。因此,3A21 铝合金腐蚀的主要反应如下^[23-24]。

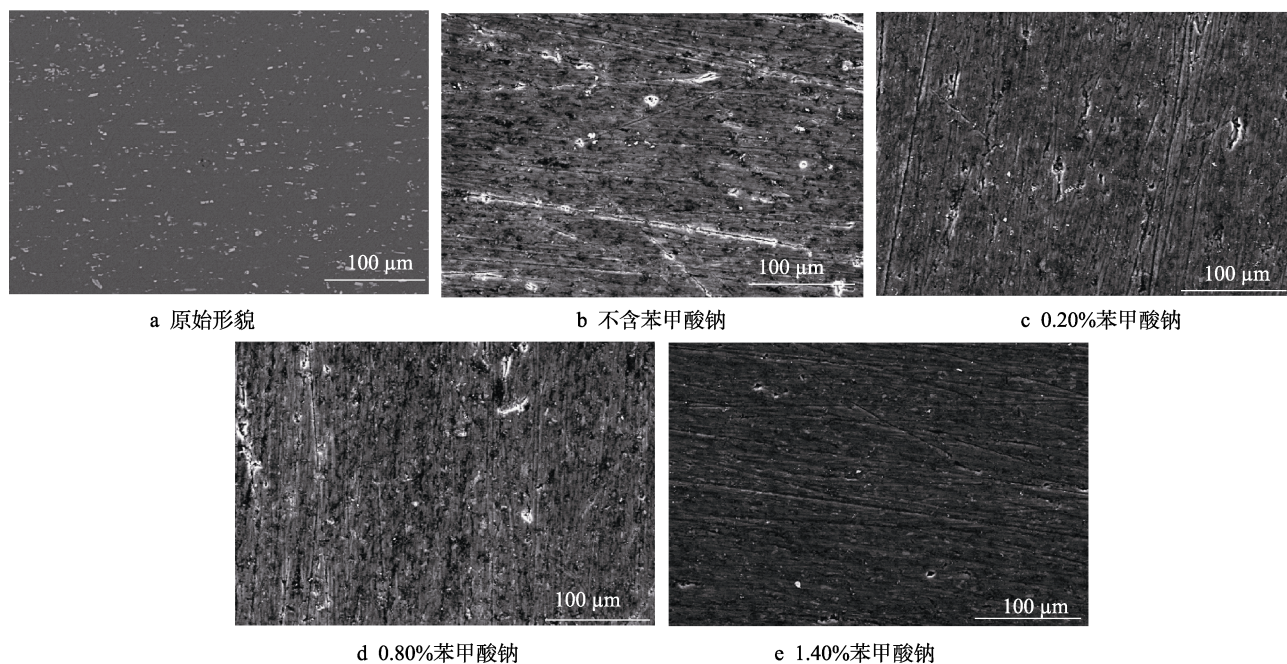


图 5 含不同苯甲酸钠质量分数的乙二醇-水溶液中 3A21 铝合金的腐蚀形貌

Fig.5 SEM images of 3A21 aluminum alloy before (a); after immersion in EG-water solution with 0 sodium benzoate (b); with 0.20wt.% sodium benzoate (c); with 0.80wt.% sodium benzoate (d); with 1.40wt.% sodium benzoate (e)

阳极: $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$

$2\text{Al}^{3+} + 6\text{OH}^- \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$

$\text{Al}^{3+} + 3\text{OHCH}_2\text{CH}_2\text{O}^- \rightarrow \text{Al}(\text{OHCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3$

阴极: $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$

$\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OH})_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{O}^- + \text{H}$

苯甲酸钠作为一类有机非氧化缓蚀剂, 缓蚀作用主要依靠其在金属表面形成的吸附膜。苯甲酸钠离子中的羧基是极性基团, 可以吸附于金属基体的表面活性点或整个表面, 在金属表面形成一层吸附层, 进而

起到隔离金属基体和腐蚀介质的作用^[25]。虽然苯甲酸钠在材料表面的吸附和阻碍材料腐蚀的过程和机理复杂, 但可以提出一种相对简单的吸附机制来阐明。如图 6 所示, 苯甲酸钠离子中羧酸根离子的氧原子含有未成键电子对, 使得苯甲酸钠很容易在金属表面吸附。此外, 吸附的苯甲酸钠缓蚀剂分子具备非极性基团-苯基, 还可以在材料表面形成一层疏水性保护膜, 进一步阻碍与腐蚀反应有关的电荷或物质的转移, 降低材料的腐蚀速率。

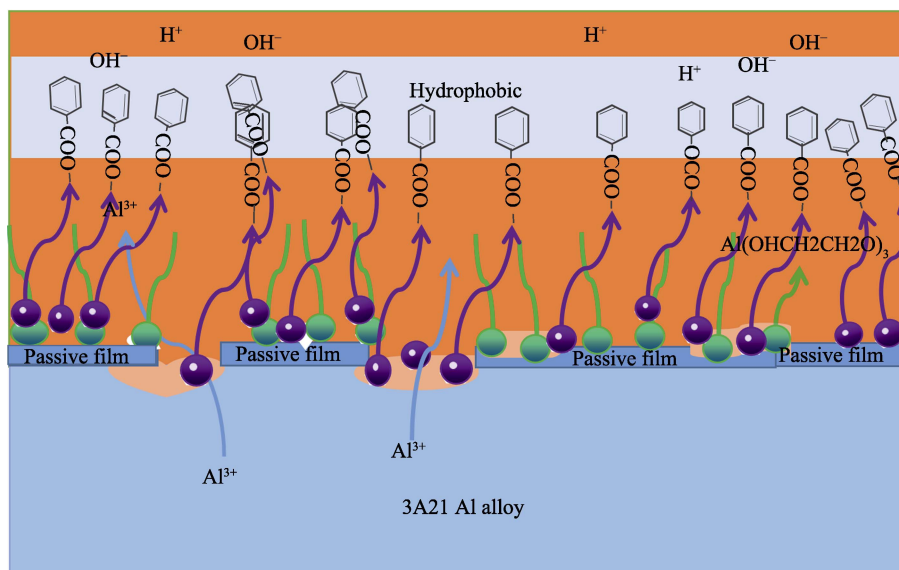


图 6 苯甲酸钠缓蚀保护机理图

Fig.6 Sodium benzoate corrosion inhibition protection mechanism

3 结论

1) 苯甲酸钠的加入能明显降低 3A21 铝合金的自腐蚀电流密度和增大电荷转移电阻, 有效地降低 3A21 铝合金在乙二醇-水溶液中的腐蚀速率。在所选浓度范围内, 乙二醇-水溶液中苯甲酸钠质量分数增大, 对 3A21 铝合金的腐蚀抑制效果逐渐增强。苯甲酸钠质量分数为 0~1.40% 时, 自腐蚀电流密度随乙二醇-水溶液中苯甲酸钠质量分数的增大而减小, 由 0 时的 409.89 nA/cm² 减小至 1.40% 时的 220.92 nA/cm²; 电荷转移电阻随苯甲酸钠质量分数的增大而增大, 由 0 时的 112.45 kΩ/cm² 增加至 1.40% 时的 204.82 kΩ/cm²。苯甲酸钠质量分数大于 1.40% 时, 自腐蚀电流密度和电荷转移电阻不再显著变化。

2) 乙二醇-水溶液中苯甲酸钠质量分数为 0~1.40% 时, 苯甲酸钠的引入能有效抑制 3A21 铝合金腐蚀的发生。

3) 针对长期服役且含苯甲酸钠的乙二醇-水溶液体系, 可通过追踪苯甲酸钠浓度的衰减变化, 预测其服役过程中的腐蚀规律。

参考文献:

- [1] 赵天亮, 张梁娟, 钱吉裕, 等. 3A21、5A05 和 6063 铝合金在低电导率乙二醇冷却液中的腐蚀行为[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2017, 29(5): 507-514.
ZHAO Tian-liang, ZHANG Liang-juan, QIAN Ji-yu, et al. Corrosion Behavior of Al-Alloys 3A21, 5A05 and 6063 in Lowconductive Ethylene Glycol Coolant[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2017, 29(5): 507-514.
- [2] ZHANG G A, XU L Y, CHENG Y F. Mechanistic Aspects of Electrochemical Corrosion of Aluminum Alloy in Ethylene Glycol-Water Solution[J]. Electrochimica Acta, 2008, 53(28): 8245-8252.
- [3] 李斌, 董丽虹, 王海斗, 等. 航空航天铝合金腐蚀疲劳研究进展[J]. 表面技术, 2021, 50(7): 106-118.
LI Bin, DONG Li-hong, WANG Hai-dou, et al. Research Progress on Corrosion Fatigue of Aerospace Aluminum Alloy[J]. Surface Technology, 2021, 50(7): 106-118.
- [4] 范金龙, 龚敏, 侯肖, 等. 3A21 铝合金在乙二醇水溶液中的腐蚀行为[J]. 腐蚀与防护, 2014, 35(11): 1116-1121.
FAN Jin-long, GONG Min, HOU Xiao, et al. Corrosion Behavior of 3A21 Aluminum Alloy in Ethylene Glycol-Water Solution[J]. Corrosion & Protection, 2014, 35(11): 1116-1121.

- 1116-1121.
- [5] LIU Y, CHENG Y F. Characterization of Passivity and Pitting Corrosion of 3003 Aluminum Alloy in Ethylene Glycol-Water Solutions[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2011, 41(2): 151-159.
- [6] WEON J I, WOO H S. Corrosion Mechanism of Aluminum Alloy by Ethylene Glycol-Based Solution[J]. *Materials and Corrosion*, 2013, 64(1): 50-59.
- [7] 梁焕喜. 有机酸型发动机冷却液缓蚀剂的研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2016.
LIANG Huan-xi. A Study on the Organic Acid Inhibitors for Engine Coolants[D]. Qingdao: Qingdao University of Science & Technology, 2016.
- [8] KAHRAMAN R. Inhibition of Atmospheric Corrosion of Mild Steel by Sodium Benzoate Treatment[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2002, 11(1): 46-50.
- [9] KASEEM M, KAMIL M P, KWON J H, et al. Effect of Sodium Benzoate on Corrosion Behavior of 6061 Al Alloy Processed by Plasma Electrolytic Oxidation[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2015, 283: 268-273.
- [10] 田兆庆, 董荣芬, 姜效军, 等. 杂原子化合物对铸铝的缓蚀作用研究[J]. *西部资源*, 2014(3): 150-152.
TIAN Zhao-qing, DONG Rong-fen, JIANG Xiao-jun, et al. Inhibition Effect of Benzotriazole and Benzoate for Cast Aluminum[J]. *Westrn Resources*, 2014(3): 150-152.
- [11] 董荣芬, 吴宝珠, 陈涛. 防冻液中苯并三氮唑与苯甲酸钠对多种金属的缓蚀作用[J]. *辽宁科技大学学报*, 2012, 35(3): 230-234.
DONG Rong-fen, WU Bao-zhu, CHEN Tao. Corrosion Behaviour of Metal in Antifreeze Fluid Containing Sodium Benzoate and Benzotriazole[J]. *Journal of University of Science and Technology Liaoning*, 2012, 35(3): 230-234.
- [12] ASADIKIYA M, ZHONG Yu, GHORBANI M. Corrosion Study of Aluminum Alloy 3303 in Water-Ethylene Glycol Mixture: Effect of Inhibitors and Thermal Shocking[J]. *International Journal of Corrosion*, 2019, 2019: 1-6.
- [13] 吕向阳. 3.5%NaCl 溶液中铝及其合金缓蚀剂的电化学研究[D]. 重庆: 西南大学, 2009.
LYU X Y. Study on the Electrochemical Behavior of Corrosion Inhibitors of Aluminium and Its Alloys in 3.5% NaCl Solution[D]. Chongqing: Southwest University, 2009.
- [14] ROSLIZA R, WAN NIK W B, SENIN H B. The Effect of Inhibitor on the Corrosion of Aluminum Alloys in Acidic Solutions[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2008, 107(2-3): 281-288.
- [15] SIMONOVIĆ A T, TASIĆ Ž Z, RADOVANOVIĆ M B, et al. Influence of 5-Chlorobenzotriazole on Inhibition of Copper Corrosion in Acid Rain Solution[J]. *ACS Omega*, 2020, 5(22): 12832-12841.
- [16] MEDHASHREE H, SHETTY A N. Synergistic Inhibition Effect of Trisodium Phosphate and Sodium Benzoate with Sodium Dodecyl Benzene Sulphonate on the Corrosion of Mg-Al-Zn-Mn Alloy in 30% Ethylene Glycol Containing Chloride Ions[J]. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2019, 33(5): 523-548.
- [17] GAO Shu-lun, YU Mei, LIU Jian-hua, et al. Effects of Cupric Ions on the Corrosion Behavior of Aluminum Alloy 5A02 in Ethylene Glycol-Water Solution[J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 2017, 24(4): 423-431.
- [18] ZUO Han-yang, GONG Min, ZHENG Xing-wen, et al. Corrosion Behavior of 3A21 Aluminum Alloy in Ethylene Glycol Solution under Different Atmospheres[J]. *Materials Research Express*, 2020, 7(2): 026523.
- [19] YIN Cheng-xian, KONG Min-jian, ZHANG Juan-tao, et al. Influence of Hydroxyl Groups on the Inhibitive Corrosion of Gemini Surfactant for Carbon Steel[J]. *ACS Omega*, 2020, 5(6): 2620-2629.
- [20] AFSHARI V, DEGHANIAN C. Inhibitor Effect of Sodium Benzoate on the Corrosion Behavior of Nanocrystalline Pure Iron Metal in Near-Neutral Aqueous Solutions[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2010, 14(10): 1855-1861.
- [21] TAO Zhi-hua, HE Wei, WANG Shou-xu, et al. Electrochemical Study of Cyproconazole as a Novel Corrosion Inhibitor for Copper in Acidic Solution[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(50): 17891-17899.
- [22] NIU Lin. Electrochemical Characterization of Metastable Pitting of 3003 Aluminum Alloy in Ethylene Glycol-Water Solution[J]. *Journal of Materials Science*, 2007, 42(20): 8613-8617.
- [23] 刘德庆, 何潇, 郭新良, 等. 铝合金在乙二醇溶液中的腐蚀研究进展[J]. *热加工工艺*, 2019, 48(2): 36-40.
LIU De-qing, HE Xiao, GUO Xin-liang, et al. Research Progress of Corrosion of Aluminum Alloys in Ethylene Glycol Solution[J]. *Hot Working Technology*, 2019, 48(2): 36-40.
- [24] CHEN Xin, TIAN Wen-ming, LI Song-mei, et al. Effect of Temperature on Corrosion Behavior of 3003 Aluminum Alloy in Ethylene Glycol-Water Solution[J]. *Chinese Journal of Aeronautics*, 2016, 29(4): 1142-1150.
- [25] 杨群英. 电化学方法评价缓蚀剂性能的可行性研究[D]. 西安: 西安石油大学, 2010.
YANG Qun-ying. Relating to Electrochemistry Evaluation of Effectiveness of Inhibitors[D]. Xi'an: Xi'an Shiyou University, 2010.

责任编辑: 万长清