

木质素磺酸钠对 3.5%NaCl 溶液中 AZ31 镁合金的缓蚀作用

肖 涛, 党 宁, 侯利锋, 卫英慧, 郭春丽, 杜华云

(太原理工大学, 山西 太原 030024)

摘 要: 采用失重法, 极化曲线, 电化学阻抗谱和扫描电子显微镜研究木质素磺酸钠(SLS)在质量分数为 3.5%NaCl 溶液中对 AZ31 镁合金的缓蚀作用。结果表明:在 298 K 时 SLS 可有效抑制 AZ31 在 NaCl 介质中的腐蚀。当 SLS 为 4.0 g L⁻¹ 时,缓蚀率可达到最大。提高浓度后,其缓蚀率会下降。SLS 是阴极型缓蚀剂,并且 SLS 在 AZ31 表面的吸附符合 Langmuir 吸附模型。由吸附自由能 ΔG^0 及 Arrhenius 活化能 E_a 可知, SLS 在 AZ31 镁合金表面是化学吸附。

关键词: 镁合金; 木质素磺酸钠; 缓蚀剂; NaCl 溶液

中图分类号: TG174.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)06-1600-05

镁合金具有比强度高, 导热性好, 价格低廉, 无毒等特点, 广泛应用于航空航天、汽车、电子工业等领域。但由于其化学性质活泼, 极易发生腐蚀, 特别在含 Cl⁻的介质中, 耐蚀性极差^[1], 严重限制了其应用。添加缓蚀剂是抑制金属腐蚀的一种简单有效的方法^[2], 常用的缓蚀剂如铬酸盐、金属氰化物等, 能够有效抑制金属的腐蚀, 但对环境造成很大的污染。因此, 寻找环保、高效、能降解的绿色型缓蚀剂非常的必要和迫切。

木质素磺酸钠(SLS)是一种阴离子型表面活性剂, 其化学结构如图 1。它是生产纸浆的副产物, 若能充分利用起来, 不仅可以避免资源的浪费, 还能节约成本。又由于其无毒, 对环境无污染, 易降解等作用, 是一种很有潜力的绿色缓蚀剂, 且其易溶于水, 不受 pH 变化影响, 广泛应用于工业中。但对其抑制镁合金在含 Cl⁻介质中腐蚀在国内外尚未见报道。本实验利用失重法, 电化学方法及扫描电子显微镜 (SEM) 等表征手段, 研究 SLS 对 AZ31 镁合金在质量分数为 3.5%NaCl 介质中的缓蚀作用及缓释机理。

1 实 验

研究材料为 AZ31 镁合金 (重庆镁业有限公司), 用水砂纸(600#, 1000#, 1500#, 2000#)逐级打磨光滑, 丙酮中超声清洗 5 min, 离子水清洗, 冷风吹干备用。失重法采用浸泡法, 把镁合金浸泡于 3.5%的 NaCl 溶液中 8 h, 称量浸泡前后镁合金质量, 计算差重。极化

曲线和电化学阻抗测量使用 CS350 电化学工作站 (武汉科思特), 采用三电极体系, 研究电极为 AZ31 镁合金电极, 参比电极为饱和甘汞电极, 辅助电极为铂电极, 测试扫描速度 1 mV/s, 电解液为无添加或添加木质素磺酸钠 (天津光复精细化工研究所, 缓蚀剂, 分析纯) 的腐蚀介质 (即由分析纯 NaCl 和蒸馏水配成的质量分数为 3.5%的 NaCl 溶液)。电化学测试面积为 1.0 cm², 非工作面用环氧树脂封装。使用 VEGA II LMU 扫描电子显微镜观察样品形貌。

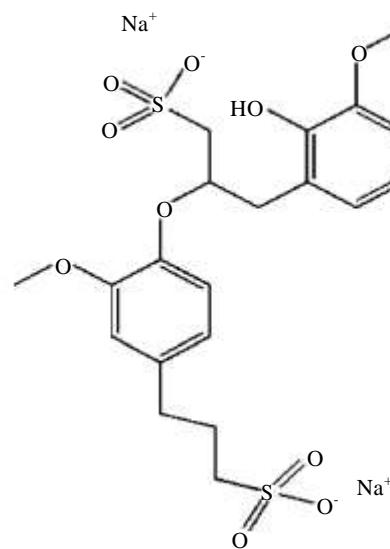


图 1 木质素磺酸钠的化学结构

Fig.1 Chemical molecular structure of sodium lignosulphonate

收稿日期: 2015-06-19

基金项目: 国家自然科学基金 (51001079, 21201129, 51374151); 山西省自然科学基金 (2011011020-2)

作者简介: 肖 涛, 男, 1987 年生, 硕士, 太原理工大学材料科学与工程学院, 山西 太原 030024, 电话: 0351-6018685, E-mail: houlifeng78@126.com

2 结果与讨论

2.1 极化曲线

图 2 是 AZ31 镁合金在含不同浓度缓蚀剂的 3.5%NaCl 溶液中的极化曲线。

通过式(1)可计算其缓蚀率：

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

式中， i_{corr}^0 为不加缓蚀剂的自腐蚀电流密度， A cm^{-2} ；

i_{corr} 为添加缓蚀剂的自腐蚀电流密度， A cm^{-2} 。通过 Tafel 外推法拟合出的自腐蚀电位、腐蚀电流密度及缓蚀率计算结果见表 1。

由图 2 和表 1 可知：缓蚀剂浓度增大时，缓蚀率增大，当浓度为 4.0 g L^{-1} 时，缓蚀率达到最大，为 75.4%。这是因为 SLS 是一种阴离子表面活性剂，能吸附在镁合金基体上，在镁合金表面形成有机分子膜层，对金属起到保护作用。但继续增大 SLS 浓度时，缓蚀效率

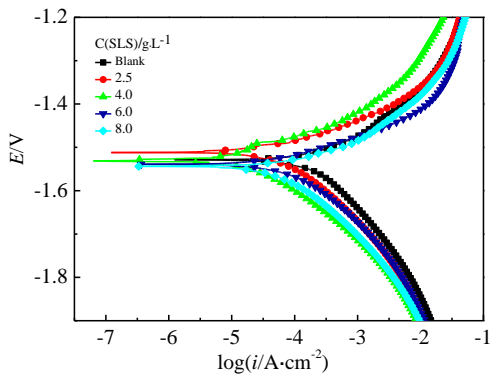


图 2 AZ31 镁合金在含不同浓度缓蚀剂的 3.5%NaCl 溶液中的极化曲线

Fig.2 Polarization curves for AZ31 magnesium alloy in 3.5% NaCl solution with various concentrations of SLS

表 1 AZ31 镁合金在含不同浓度 SLS 的 3.5% NaCl 溶液中腐蚀的动电位极化参数

Table 1 Potentiodynamic polarization parameters for the corrosion of AZ31 magnesium alloy in 3.5% NaCl solution with different concentrations of SLS

$C(\text{SLS})/\text{g L}^{-1}$	E_{corr}/V	$i_{\text{corr}}/\times 10^{-5} \text{A cm}^{-2}$	$\eta/\%$
0.0	-1.539	18.69	0
2.5	-1.521	5.830	68.8
4.0	-1.525	4.602	75.4
6.0	-1.539	7.771	58.4
8.0	-1.535	6.197	66.8

下降，这是因为 SLS 有很强的分散性^[3]，当达到一定浓度时，会影响缓蚀剂分子在金属表面的吸附，从而扰动吸附层。从极化曲线可以看出，SLS 抑制了阴极过程，加快了阳极过程。因此，SLS 是一种阴极型缓蚀剂。

2.2 电化学阻抗谱

图 3 为 AZ31 镁合金在含不同浓度缓蚀剂的 3.5%NaCl 溶液中的阻抗谱。阻抗谱容抗弧代表电荷传递电阻及双电层组成的阻容弛豫过程，反映腐蚀阻力的大小，容抗弧越大，表示腐蚀阻力越大，缓蚀效果越好。

对阻抗谱进行拟合的等效电路见图 4。 R_s 表示溶液电阻， R_t 和 CPE_{dl} 分别表示溶液转移电阻和双电层电容（由于“弥散效应”，采用一常用相位角元件 CPE_{dl} 表示双电层电容^[4]）

通过式(2)计算拟合后的缓蚀率：

$$\eta = \frac{R_t - R_t^0}{R_t} \times 100\% \quad (2)$$

式中， R_t 为加缓蚀剂时的极化电阻， $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ； R_t^0 为不加缓蚀剂时的极化电阻， $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。

阻抗谱拟合结果见表 2。从图 3 及表 2 可以看出：加入 SLS 后，转移电阻 R_t 增大，说明 SLS 对 AZ31 镁合金的腐蚀具有抑制作用；增加 SLS 浓度，缓蚀率增大，当其浓度达到 4.0 g L^{-1} 时缓蚀率达 75.26%，继续增加 SLS 浓度，缓蚀率变小。由于缓蚀剂浓度过高或过低时，镁合金表面的缓蚀剂分子不是均匀吸附，其表面未形成稳定的吸附膜层，同时由于镁合金本身有很高的化学活性及其腐蚀产物膜较差的保护性，故极化曲线和阻抗谱以所得缓蚀率有所误差。

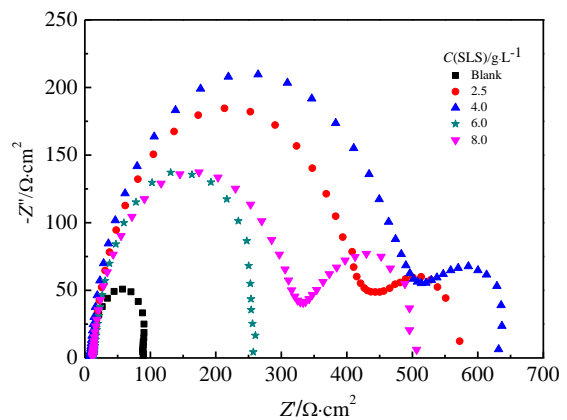


图 3 AZ31 镁合金在含不同浓度缓蚀剂的 3.5%NaCl 溶液中的阻抗谱

Fig.3 Nyquist diagrams for AZ31 magnesium alloy in 3.5% NaCl solution with various concentrations of SLS

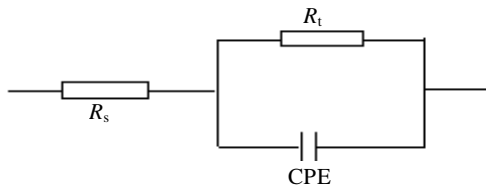


图 4 EIS 等效电路

Fig.4 Equivalent circuit model of EIS

表 2 AZ31 镁合金在含不同浓度 SLS 的 3.5% NaCl 溶液中腐蚀的阻抗参数

Table 2 Impedance parameters for the corrosion of AZ31 magnesium alloy in 3.5% NaCl solution with different concentrations of SLS

C (SLS)/g L ⁻¹	R _t /Ω·cm ²	CPE-T/×10 ⁻⁶ F cm ²	CPE-P	η/%
0.0	135.4	6.05	1.0210	-
2.5	460.6	1.64	0.9034	70.60
4.0	547.2	20.2	0.8935	75.26
6.0	255.4	9.76	0.9525	46.98
8.0	396.2	2.75	0.8609	65.82

2.3 吸附模型

缓蚀剂 SLS 与镁合金表面作用机理可以通过吸附等温线进行研究。假设 SLS 在 AZ31 镁合金表面的吸附符合 Langmuir 吸附模型，则应有式(3)：

$$\frac{c}{\theta} = \frac{1}{K} + c \quad (3)$$

式中，*c* 为缓蚀剂浓度，*K* 为吸附平衡常数，*θ* 为表面覆盖度，*θ* 通过式(4)得出^[5]：

$$\theta = \frac{W - W'}{W} \quad (4)$$

式中，*W* 为无 SLS 时的腐蚀速率，*W'* 为添加 SLS 时的腐蚀速率。

表 3 是通过失重得到的腐蚀参数。由表 3 可以看出：在 298 K 时，缓蚀率随 SLS 浓度增大而增大，当浓度为 4.0 g L⁻¹ 时，缓蚀率最大。当温度为 328 K 时，缓蚀率明显增大，随着缓蚀剂浓度的增大而增大，当浓度为 8.0 g L⁻¹ 时，缓蚀率可达到 88.66%，说明升高温度有利于 SLS 吸附在镁合金基体上。其原因是随着温度的升高，SLS 吸附在基体上的活化能降低，能让更多的 SLS 分子吸附在基体上，形成更致密的保护膜。

对 298, 328 K 时的 *c/θ* 与 *c* 线性处理，如图 5 所示，计算结果列于表 4。

从图 5 可以看出，298 和 328 K 时 *c/θ* 与 *c* 较好的符合线性关系。表 4 为 *c/θ* 与 *c* 线性拟合结果以及通过式(5)所得的吉布斯自由能 Δ*G*⁰ [6]。

表 3 3.5%NaCl 溶液中 AZ31 镁合金在不同温度及不同浓度 SLS 的腐蚀参数

Table 3 Corrosion parameters AZ31 magnesium alloy in 3.5% NaCl solution with different concentrations of SLS and at different temperatures

T/K	C (SLS)/g L ⁻¹	W/mg cm ⁻² h ⁻¹	η/%	θ
298	0.0	0.87	-	-
	2.5	0.339	61.04	0.6104
	4.0	0.317	63.55	0.6355
	6.0	0.323	62.83	0.6283
	8.0	0.319	63.38	0.6338
328	0.0	7.966	-	-
	2.5	1.969	75.28	0.7528
	4.0	1.169	85.33	0.8533
	6.0	1.053	86.86	0.8686
	8.0	0.903	88.66	0.8866

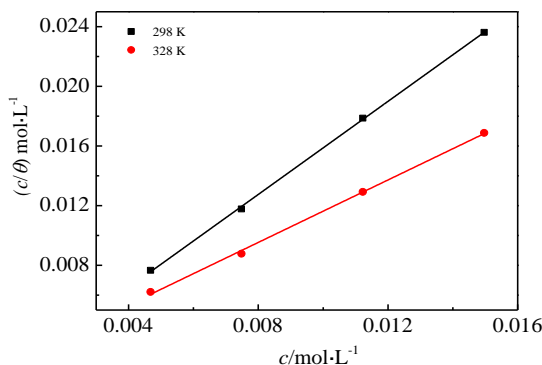


图 5 AZ31 镁合金在 298 和 328 K 时添加 SLS 的 3.5%NaCl 溶液中的 Langmuir 吸附模型

Fig.5 Langmuir adsorption isotherm of SLS on the AZ31 magnesium alloy in 3.5% NaCl solution at 298 and 328 K

表 4 *c/θ* 与 *c* 的线性拟合参数

Table 4 Parameters of the linear regression between *c/θ* and *c*

T/K	<i>K</i>	Slope	<i>R</i> ²	Δ <i>G</i> ⁰ /kJ mol ⁻¹
298	3703.88	1.56	0.9995	-29.39
328	862.07	1.04	0.9982	-30.31

$$K = \left(\frac{1}{55.5}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT}\right) \quad (5)$$

根据 E. Khamis^[7]，当 Δ*G*⁰ 为 20 kJ mol⁻¹ 或更小时，带电的分子与金属之间由静电相互作用吸附在金属表面，为物理吸附。当 Δ*G*⁰ 达到 40 kJ mol⁻¹ 左右或者更小时，由于电子的转移或者共用形成共价键，为化学吸附。计算得 SLS 在 298, 328 K 时吸附自由能分别为 -29.39、-30.31 kJ mol⁻¹，故 SLS 与镁合金基体之间的吸附为化学吸附。又吸附自由能 Δ*G*⁰ 小于零，故 SLS

在镁合金表面的吸附为自发过程。

为了进一步确认 SLS 与镁合金之间的吸附为化学吸附, 根据式(6)得出腐蚀速率与温度之间的关系, 通过直线的斜率可算出 Arrhenius 活化能 E_a , 如图 6 所示。

$$\ln(W) = \frac{-E_a}{RT} + A \quad (6)$$

式中, W 为腐蚀速率。 R 为普适气体常数, 为 $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, A 为常数。

文献[8]中指出, 当加入缓蚀剂后, 所得的活化能值小于未添加缓蚀剂的活化能值时, 则缓蚀剂在金属上的吸附为化学吸附, 反之为物理吸附。计算后得知, 加入 SLS 后, 活化能为 $34.99 \text{ kJ mol}^{-1}$, 小于空白溶液的活化能 $56.22 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。故 SLS 在 3.5% 的 NaCl 溶液中的吸附为化学吸附。加入 SLS 后活化能的减小及温度对缓释效率的显著影响也说明了 SLS 在镁合金表面的吸附是化学吸附^[9]。

2.4 表面形貌

图 7a、7b 分别为 AZ31 镁合金在 3.5%NaCl 溶液中添加 4.0 g L^{-1} SLS 前后经 8 h 浸泡后其表面 SEM 形貌: 无 SLS 时, 试样表面腐蚀严重, 有较多的蚀孔。而添加 SLS 后, 试样表面基本无腐蚀迹象, 隐约可见打磨留下的痕迹, 还可见 SLS 吸附在试样表面。这说明 4.0 g L^{-1} 的 SLS 能吸附在镁合金表面形成较为致密的保护膜, 有效阻止 Cl^- 与基体接触, 有效抑制了 AZ31 镁合金在 NaCl 介质中的腐蚀。

2.5 缓蚀机理

在 3.5%NaCl 介质中, AZ31 镁合金极易腐蚀。其腐蚀从 Mg 的基相开始^[2], 腐蚀反应式为:

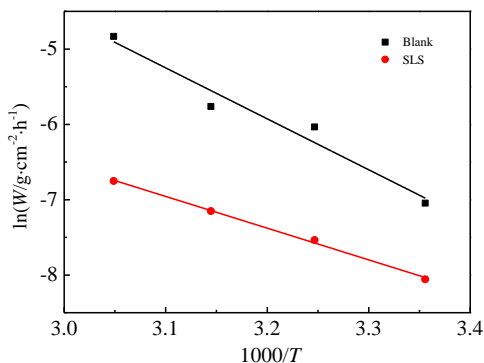


图 6 AZ31 镁合金在 NaCl 溶液中未添加及添加 4.0 g L^{-1} SLS 的 Arrhenius 曲线

Fig.6 Arrhenius plots for AZ31 magnesium alloy in 3.5% NaCl solution in the absence and the presence of 4.0 g L^{-1} SLS

从反应式知, 镁合金腐蚀会产生 OH^- 而导致 pH 值增大。当 pH 值达到一定值时, 腐蚀产生的 Mg^{2+} 和 OH^- 会生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀沉积于镁合金表面, 对镁合金基体有一定的保护作用。但因 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 组成的腐蚀产物膜的疏松性, 对基体的保护作用有限。

由图 1 可知 SLS 分子含疏水性的芳香基团及亲水性的磺酸根, 而其中的木质素芳香基团之间具有 π - π 键相互作用^[10]。而 SLS 在盐溶液中的吸附非常复杂, 根据 Goring 等^[11]提出的微凝胶模型, SLS 仅在表面有自由电荷, 而内部由疏水性芳香基团在 π - π 键相互作用下组成, 虽然 NaCl 对 SLS 有屏蔽作用, 使其与二价镁离子之间的库仑力减小, 当 NaCl 浓度达到一定程度时 (如 1 mol L^{-1} NaCl), 其影响可以忽略。NaCl 仅使 SLS 产生自由电荷的表面收缩, 并不影响内部 π 键与镁离子之间的相互作用力。故在 3.5% 的 NaCl 溶液中, 镁阳离子与 π 键之间的相互作用是 SLS 吸附在镁合金表面主要因素。又由吸附 ΔG^0 及 E_a 知, SLS 在镁合金表面的吸附是化学吸附, 也证明了 SLS 主要是靠镁阳离子- π 键的相互作用吸附在镁合金表面。

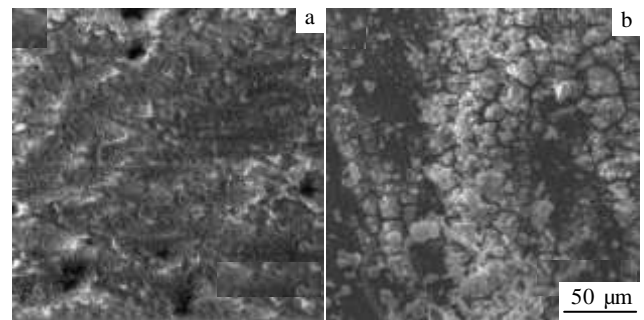


图 7 AZ31 镁合金浸泡在未添加及添加 4.0 g L^{-1} SLS 的 3.5%NaCl 溶液中 8 h 后的 SEM 照片

Fig.7 SEM micrographs of AZ31 magnesium alloy after 8 h of immersion: (a) in 3.5% NaCl solution and (b) in 3.5% NaCl solution with 4.0 g L^{-1} SLS

3 结 论

1) SLS 能有效抑制 AZ31 镁合金在 3.5%NaCl 介质中的腐蚀, SLS 浓度为 4.0 g L^{-1} 时缓蚀效果最好, 可达到 75.4%。继续增大缓蚀剂浓度, 缓蚀效率降低。

2) SLS 抑制了阴极极化过程, 是一种阴极型缓蚀剂。同时 SLS 在镁合金表面的吸附符合 Langmuir 吸附模型, 且是化学吸附。

3) 镁离子与 SLS 中 π 键的相互作用及库仑力使 SLS 吸附在镁合金表面上, 形成了不溶性的保护膜。

参考文献 References

- [1] Li Lingjie(李凌杰), Yu Shenghai(于生海), Lei Jinglei(雷惊雷) *et al. Electrochimica Acta*(电化学)[J], 2008,14(1): 95
- [2] Liu Xia(刘 瑕), Zhen Yugui(郑玉贵). *Acta Physico-Chimica Sinica*(物理化学学报)[J], 2009, 25(4): 713
- [3] Anna-Kaisa Kontturi. *J Chem SOC Faraday Trans I*[J], 1988, 84(11): 4033
- [4] Cao Chunan(曹楚南), Zhang Jianqing(张鉴清). *Introduction to the Electrochemical Impedance Spectroscopy*(电化学阻抗谱导论)[M]. Beijing: Science Press, 2002: 26
- [5] Sayed A El. *J Appl Electrochem*[J], 1997, 27: 193
- [6] Zarrouk A, Hammouti B. *Der Pharma Chem*[J], 2011, 2: 263
- [7] Khamis E, Bellucci F, Latanision R M. *Corrosion*[J],1991, 47: 677
- [8] Szauer T, Brandt A. *Electrochim Acta*[J],1981, 26(9): 1257
- [9] de Souza F S, Spinelli A. *Corros Sci*[J], 2009, 51(3): 642
- [10] Selles C, Benali O, Tabti B *et al. J Mater Environ Sci*[J], 2012, 3(1): 206
- [11] Goring D A I, Vuong R, Gancet C *et al. J Appl Polymer Sci* [J], 1979, 24(4): 931

Inhibiting Effect of Sodium Lignosulphonate on the Corrosion of AZ31 Magnesium Alloy in NaCl Solution

Xiao Tao, Dang Ning, Hou Lifeng, Wei Yinghui, Guo Chunli, Du Huayun

(Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: The inhibition effects of sodium lignosulphonate (SLS) on corrosion of AZ31 magnesium alloy in 3.5% NaCl have been studied by a mass loss method, potentiodynamic polarization, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and scanning electron microscopy (SEM). The results show that SLS can inhibit effectively the corrosion of AZ31 magnesium alloy in 3.5% NaCl solution at 298 K. When SLS concentration is 4.0 g L^{-1} , the inhibition efficiency is up to the highest, 75.4%. However, further increase in SLS concentration will decrease the inhibition efficiency. SLS is an anion inhibitor; the adsorption of SLS on the AZ31 magnesium alloy surface obeys the Langmuir adsorption isotherm, which is chemical adsorption based on the adsorption free energy ΔG^0 and the Arrhenius active energy E_a .

Key words: magnesium alloy; sodium lignosulphonate (SLS); corrosion inhibitor; NaCl solution

Corresponding author: Hou Lifeng, Associate Professor, College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, P. R. China, Tel: 0086-351-6018685, E-mail: houlifeng78@126.com