

原位椭圆偏振光谱法研究 镁合金在模拟冷却水中的腐蚀

李凌杰^{1,2}, 雷惊雷¹, 贺东海¹, 徐辉¹, 张胜涛¹, 潘复生²

1. 重庆大学 化学与化工学院, 重庆 400044; 2. 重庆大学 材料科学与工程学院, 重庆 400044

摘要:采用原位椭圆偏振光谱法研究镁合金在模拟工业冷却水中的腐蚀及添加钼酸钠对腐蚀的抑制作用,利用单层膜模型解析椭圆偏振光谱实验数据,得到“电极—介质”界面层厚度及光学常数的动态变化规律,由此将镁合金在模拟冷却水中的腐蚀分为3个阶段:自然氧化膜溶解、吸附膜形成、腐蚀产物沉积,添加钼酸钠使腐蚀过程中自然氧化膜溶解减弱、吸附膜和沉积膜变得致密,从而有效抑制镁合金腐蚀。

关键词:椭圆偏振光谱法; 镁合金; 模拟冷却水; 腐蚀

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2009)03-0236-03

STUDY ON CORROSION OF MAGNESIUM ALLOY IN SIMULATED COOLING WATER BY MEANS OF IN SITU SPECTROSCOPIC ELLIPSOMETRY

LI Ling-jie^{1,2}, LEI Jing-lei¹, HE Dong-hai¹, XU Hui¹, ZHANG Sheng-tao¹, PAN Fu-sheng²

1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044;

2. College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044

Abstract: In situ spectroscopic ellipsometry was employed to investigate the corrosion behavior of AZ40 magnesium alloy in a simulated cooling water without and with molybdate inhibitor. By deconvoluting the ellipsometric data with a one-layer model, the evolution of the refractive indices and the thickness of the interface layer of “electrode-medium” were obtained. Based on the deconvolution results, three regimes, which were dissolution of native oxide film, formation of adsorption film and precipitation of corrosion products, were proposed for the corrosion process of magnesium alloys in the simulated cooling water. The addition of molybdate weakened the dissolution of the native oxide film and made the adsorption film and the precipitated film much compact, which was responsible for the effective inhibition of molybdate on corrosion of magnesium alloys in the simulated cooling water.

Keywords: spectroscopic ellipsometry; magnesium alloy; simulated cooling water; corrosion

冷却水作为工业生产中的一种重要介质,由于其中含有Cl⁻等强腐蚀离子,极易对金属设备产生腐蚀并造成严重后果。因此,随着镁合金在工业领域应用的增多,其在工业冷却水中的腐蚀及其抑制问题特别值得关注。

常规的腐蚀研究方法有电化学方法及失重法等,这些方法的不足之处是难以获得腐蚀过程中“电极—介质”界面的微观动态信息。椭圆偏振光谱法(Spectroscopic ellipsometry, SE)对金属表面膜或吸附层的测定十分灵敏,可以检测0.1~

0.01 nm厚度的变化,因而能获得电极表面相当于单分子层厚度变化的信息,并且具有可以原位测试、不干扰测试体系等优点^[1-3]。椭圆偏振光谱记录的是椭圆偏振参数 Δ 和 Ψ 随波长的变化,解析椭圆偏振光谱数据可以得到表面/界面层的厚度及光学性质,进而可推测表面/界面层所发生的化学变化^[4,5]。

本文采用原位椭圆偏振光谱法研究镁合金在模拟工业冷却水中的腐蚀及环境友好型缓蚀剂钼酸钠对其腐蚀的抑制作用,通过建立单层膜模型解析椭圆偏振实验光谱数据,分析不同腐蚀阶段的动力学和相应界面的性质和性能,并解释钼酸钠的缓蚀作用机理。

1 实验方法

实验材料为圆柱型AZ40镁合金,非工作面用环氧树脂封装,只露出面积为1.0 cm²的工作面。测试前工作面依次经300、600、1000、1800#水砂纸打磨至镜面平整,然后在丙酮中超声清洗3分钟,取出用蒸馏水冲洗、冷风吹干备用。

收稿日期:2008-09-01

基金项目:国家杰出青年科学基金(50725413),国家自然科学基金(20803097),教育部留学回国人员科研启动基金(教外司留[2007]1108-6),重庆市科委自然科学基金(CSTC, 2008BB4174)。

作者简介:李凌杰(1974-),女,博士,教授,研究方向为金属腐蚀与防护。

Tel: 023-60851192 E-mail: lili@cqu.edu.cn

因为本文重点考察工业冷却水中强腐蚀 Cl^- 离子引起的腐蚀及其抑制,所以模拟冷却水为由分析纯 NaCl 及蒸馏水配制而成的 0.02mass% NaCl 溶液. 根据本课题组前期研究,缓蚀剂钼酸钠的最佳用量为 0.1mass% [6]. 模拟冷却水及添加 0.1mass% 钼酸钠的模拟冷却水的折射率由阿贝折光仪测得,分别为 1.3324 和 1.3328.

开路电位的测量在上海辰华有限公司生产的 CHI660B 电化学工作站上进行;实验采用三电极体系,以饱和甘汞电极为参比电极,以大铂片为辅助电极,工作电极为 AZ40 镁合金电极,测试介质分别为不含及含 0.1mass% 钼酸钠的模拟冷却水,实验温度为室温.

在测量开路电位的同时,利用美国 Woollam 公司生产的 M-2000U 自动椭圆仪采集镁合金电极-测试介质界面的椭圆偏振光谱,入射角固定在 70° ,入射光波长范围为 390 ~ 780 nm. 数据解析利用仪器自带的 WVASE32 软件.

2 结果与讨论

图 1 示出 AZ40 镁合金在空气中的椭圆偏振实验光谱(如空心点所示). 利用图 2 所示单层膜模型即“空气—自然氧化膜—镁合金基底”模型解析图 1 所示实验光谱,得出 AZ40 镁合金表面覆盖的自然氧化膜厚度约为 40.0 nm. 图 1 同时用线示出解析所得椭圆偏振光谱,实验结果与解析结果吻合很好.

图 3(a) 给出 AZ40 镁合金在不含及含钼酸钠的模拟工业冷却水中浸泡时开路电位 (Open circuit potential, OCP) 的变化. 两种情况下,镁合金与介质接触后 OCP 均迅速正移约 120 mV, 然后基本稳定;含钼酸钠时的 OCP 始终正于不含的情况. 图 3(b) 和图 3(c) 分别示出上述过程中相应椭圆偏振参数 Δ 和 Ψ 的变化 ($\lambda = 670.0 \text{ nm}$). 两种情况下,参数 Δ 均呈增大趋势,但含钼酸钠时 Δ 增大更明显. 不含钼酸钠时,参数 Ψ 的变

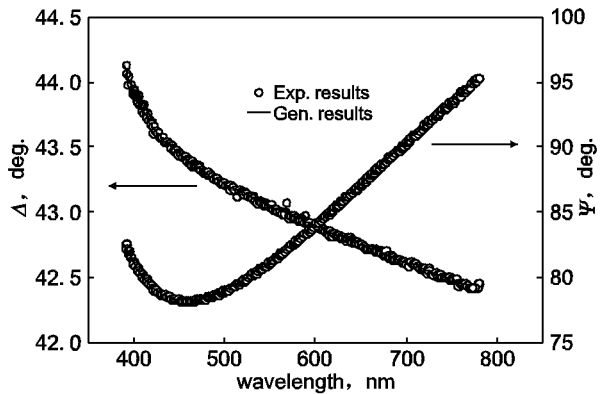


Fig. 1 Ellipsometric spectra of AZ40 magnesium alloy in air

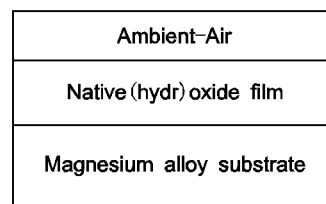


Fig. 2 Optical model for deconvoluting ellipsometric spectra of AZ40 magnesium alloy in air

化呈增大、减小再增大的变化趋势;含钼酸钠时,参数 Ψ 的变化则呈减小、增大再减小的变化趋势. Δ 、 Ψ 的上述变化反映了镁合金电极分别与不含及含钼酸钠的模拟工业冷却水形成的腐蚀界面层和缓蚀界面层的性质差异,对上述过程中不同时刻时的椭圆偏振光谱(参数 Δ 和 Ψ 随波长的变化)进行解析,可以获得腐蚀界面和缓蚀界面的厚度变化及光学性质变化,从而有助于深入理解腐蚀和缓蚀的细节及机理.

为简化数据处理,本文忽略腐蚀界面和缓蚀界面的复杂性,将其等效为一层均匀膜,利用图 4 所示单层膜模型即“溶

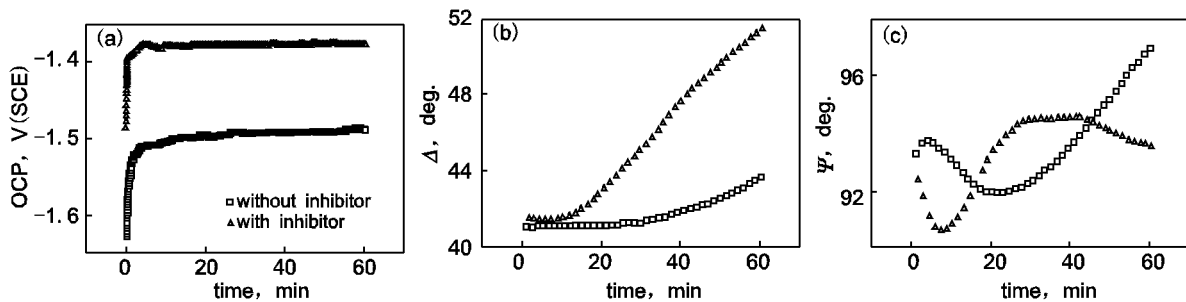


Fig. 3 Evolution of (a) OCP, (b) and (c) ellipsometric spectra ($\lambda = 670.0 \text{ nm}$) during immersion process without and with inhibitor

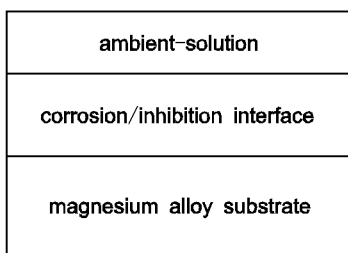


Fig. 4 Optical model for deconvoluting experimental ellipsometric spectra during immersion processes

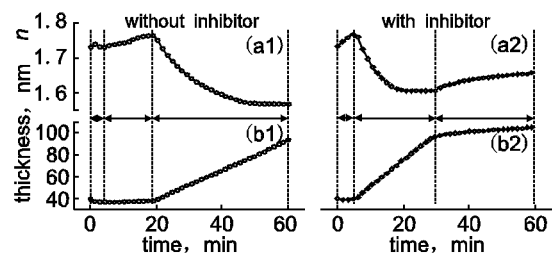


Fig. 5 Evolution of thickness and refractive index ($\lambda = 670.0 \text{ nm}$) of corrosion/inhibition interfaces during immersion processes

液介质—腐蚀/缓蚀界面—镁合金基底”模型解析上述浸泡过程中不同时刻时的椭圆偏振实验光谱,得到图 5 的结果。

图 5(b1)、图 5(b2)分别示出腐蚀界面层和缓蚀界面层厚度随浸泡时间的变化。图 5(a1)、图 5(a2)分别示出腐蚀界面层和缓蚀界面层折射率 $n(\lambda = 670.0 \text{ nm})$ 随浸泡时间的变化。通常认为,表面膜/界面层的厚度及折射率的变化与表面膜/界面层性质和性能的变化密切相关,如厚度变小一般对应表面膜溶解,厚度增大常常表明有吸附膜或沉淀膜形成,厚度随时间线性增长意味着表面膜/界面层的防护性能较差,而厚度随时间的变化符合对数规律则表明表面膜/界面层的防护性能较好;折射率 n 较大常意味着表面膜/界面层的密度较大,防护性能较好。

结合前期 SEM、EDS 研究结果^[6],分析腐蚀和缓蚀机制如下:镁合金在模拟工业冷却水中的腐蚀过程可以分为如图 5 所示的 I、II、III 共 3 个阶段:

阶段 I:从试样接触腐蚀介质开始、持续约 4 分钟。这一阶段界面层厚度及折射率 n 变化较小,推测这一阶段主要为自然氧化膜的溶解。

阶段 II:发生时间约为 4 ~ 19 分钟。这一阶段界面层折射率 n 略有增大,厚度出现微小增长,推测这一阶段主要包括镁合金溶解以及溶解产生的 OH^- 、 Mg^{2+} 在镁合金表面吸附形成吸附膜。

阶段 III:发生在浸泡 19 分钟之后。这一阶段界面层折射率 n 减小,厚度呈线性规律增长,厚度 d 与浸泡时间 t 的线性关系可描述如下:

$$d = 1.3386t + 12.631 \quad (R^2 = 0.9997) \quad (1)$$

推测这一阶段主要包括吸附膜中的 OH^- 、 Mg^{2+} 生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀沉积于镁合金表面 ($\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的溶度积常数 $\text{p}K_{\text{sp}}$ 为 11.25^[7])。

添加钼酸钠情况下,腐蚀过程可以分为如图 5 所示的 I'、II'、III' 共 3 个阶段:

阶段 I':从试样接触介质开始、持续约 5 分钟。这一阶段界面层厚度变化很小,折射率 n 略有增大;推测主要包括自然氧化膜的微小溶解、镁合金溶解、缓蚀剂离子聚合生成的 $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ 、 $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ 等聚钼酸根离子^[8]以及溶解过程产生的 OH^- 、 Mg^{2+} 在镁合金表面吸附形成吸附膜。

阶段 II':发生时间约为 5 ~ 30 分钟。这一阶段界面层折射率 n 不断减小并逐渐趋于稳定,界面层厚度 d 随浸泡时间 t 按下式描述的线性规律增长:

$$d = 2.3786t + 27.559 \quad (R^2 = 0.9998) \quad (2)$$

推测这一阶段主要包括镁合金腐蚀、吸附膜中的 OH^- 、 Mg^{2+} 以及聚钼酸根离子发生沉积而析出生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 以

及聚钼酸镁沉淀沉积于镁合金表面。

阶段 III':发生在浸泡 30 分钟之后。这一阶段界面层折射率 n 持续小幅增大,界面层厚度 d 随浸泡时间 t 按下式描述的对数规律增长:

$$d = 81.605 + 6.1962 \ln(t - 16.802) \quad (R^2 = 0.9995) \quad (3)$$

推测对应沉积于镁合金表面的沉淀膜逐渐变得致密,对基底镁合金产生较强的保护作用。

比较图 5(a1)和图 5(a2)可以看出,浸泡一段时间后,缓蚀界面层折射率大于腐蚀界面层折射率,说明浸泡过程中形成的缓蚀产物膜比腐蚀产物膜致密,可对基底镁合金提供较好的防护。

3 结论

1. 原位椭圆偏振光谱法可以提供镁合金在模拟工业冷却水中腐蚀/缓蚀界面动态变化的微观细节及动力学,是研究腐蚀及缓蚀机理的强有力工具。

2. 镁合金在模拟工业冷却水中的腐蚀可以分为 3 个阶段,这些阶段涉及自然氧化膜溶解、吸附膜形成、腐蚀产物沉积等细节,不同腐蚀阶段的动力学行为及相应界面的性质不同。添加钼酸钠使腐蚀过程中自然氧化膜溶解减弱、吸附膜及沉淀膜变得致密,从而有效抑制镁合金腐蚀。

参考文献:

- [1]阿查姆 R M A, 巴夏拉 N M, 梁民基, 尹树百. 椭圆偏振测量术和偏振光[M]. 北京: 科学出版社, 1986. 261.
- [2]Vedam K. Spectroscopic ellipsometry: a historical overview[J]. Thin Solid Films, 1998, 313-314:1.
- [3]Fujiwara H. Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications[M]. John Wiley & Sons, Inc., 2007. 5.
- [4]Lei J L, Li L J, Kostecki R, et al. Characterization of the SEI layer on LiMn_2O_4 cathode with in situ spectroscopic ellipsometry[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2005, 152(4):A774.
- [5]Li L J, Lei J L, Yu S H, et al. In situ ellipsometric studies of formation kinetics of rare earth metal conversion coatings on magnesium alloys[J]. Physica Status Solidi (c), 2008, 5(5):1308.
- [6]李俊杰, 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, 59(5):1223.
- [7]Dean J. Lange's Handbook of Chemistry (15th edition) [M]. McGRAW-HILL, INC, 1999. 8, 15.
- [8]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.