

表面分析技术在钨酸盐缓蚀机理研究中的应用

李 燕 陆 柱

(华东理工大学防腐蚀中心 上海 200237)

摘 要 钨酸盐单独使用及与其它组分复配使用时均有缓蚀作用。本文简要介绍了钨酸盐作为缓蚀剂的主要应用领域,综述了表面分析技术(包括椭圆偏振法、Auger 能谱、XPS 及卢瑟夫背散射能谱)在钨酸盐缓蚀作用机理研究中的应用,并对分析结果及存在的问题进行了讨论。

关键词 钨酸盐 缓蚀机理 表面分析

APPLICATION OF SURFACE ANALYSIS TECHNOLOGY IN STUDY ON CORROSION INHIBITION MECHANISM OF TUNGSTATE

Li Yan Lu Zhu

(Center of Corrosion Prevention, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract Tungstate can be used as a corrosion inhibitor alone or with other additives. This paper briefed the application of tungstate as a corrosion inhibitor. Several methods of surface analysis, including ellipsometric measurements, AES, XPS and Rutherford backscattering spectroscopy, used to study corrosion inhibition mechanism of tungstate are reviewed. The results gained by surface analysis showed that the films formed on the surface of iron and carbon steel were mainly composed of O, Fe and W elements. The film formed on aluminium in solution containing tungstate appeared to be relatively porous, so that transport of hydroxyl anions and aluminium was not easily restricted.

Keywords Tungstate Corrosion inhibition mechanism Surface analysis

1 引 言

研究金属缓蚀剂的传统方法是金属失重法和电化学极化法。随着表面分析技术的发展及分析方法的完善,有关缓蚀剂的作用机理研究经常采用电化学研究与表面分析技术相结合的方法。特别对于表面可形成钝化膜的金属材料,在研究缓蚀剂对它们的缓蚀作用时,由于缓蚀机理通常与形成的钝化膜性质有关,可以利用表面分析法研究钝化膜的成膜条件和膜的组分、结构及其缓蚀性能的关系。

钨酸盐属于钝化膜型缓蚀剂。由于它的氧化能力比铬酸盐要低,所以只有在水中存在溶解氧的情况下才会有良好的缓蚀作用。钨酸盐首次用作缓蚀剂是用于有机抗冻液中^[1],之后又陆续开发了在其他方面的应用,拓展了钨酸盐缓蚀剂的应用领域。钨酸盐作缓蚀剂可用于淡水冷却水^[2]、海水冷却水^[3]、石油开采中的油田回注水^[4]、熔融盐^[5]、水冷式内燃机抗冻液^[6]、吸附型致冷机循环液^[7]以及用于水煤浆^[8]中防止水煤浆输送管道的腐蚀。也可以添加入防锈涂料^[9]和模具树脂材料^[10]中起缓蚀作用。国内外一些学者用表面分析法对钨酸盐溶液中金属表面

生成的钝化膜进行了研究。他们研究了钝化膜的组成、结构、厚度及致密程度等,并结合电化学方法的研究结果,找出钝化膜成分、结构及其缓蚀性能之间的关系,使缓蚀机理的研究更加深入。

2 单一钨酸盐缓蚀剂的机理研究

纯铁电极浸入钨酸钠浓度为 $2.5 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 、pH8.5 的溶液中,表面会生成保护膜。用椭圆偏振法测定膜厚度,同时测定铁电极的自腐蚀电位^[11]。实验结果表明,在自腐蚀条件下,膜厚度和自腐蚀电位均随浸入时间的增加而增大,并与时间的对数成正比(见图 1)。说明钝化膜以对数形式增长,膜厚度越大,自腐蚀电位也越高;在阳极极化条件下的成膜过程分两个阶段:在开始的 0.5~15s(取决于阳极极化电位的高低)内,膜是以对数形式增长,当厚度达到 0.1nm 时,进入快速增长阶段,100s 时厚度最大达到 25nm,之后不再增加。电极表面的俄歇能谱分析表明,自腐蚀条件下纯铁在钨酸钠中性水溶液中形成的膜与阳极极化条件下形成的膜的组成不同(见图 2):自腐蚀条件下生成的膜外侧钨含量较高、膜内侧钨的含量很低(曲线 4);氧的含量曲线有一

个肩峰(曲线 2),肩峰左面的氧含量与膜中钨的存在有关,说明膜的外层是由铁与钨酸根形成的;肩峰右面的氧主要是氧化铁中的氧。900mV 阳极极化条件下形成的膜中氧的余量特别高(曲线 1),考虑到膜中共存的钨元素,可以推测铁电极外表面层是由铁和钨酸根形成的;另外,氧含量随刻蚀深度不断降低,但整个膜中钨的含量基本不变(曲线 3)。

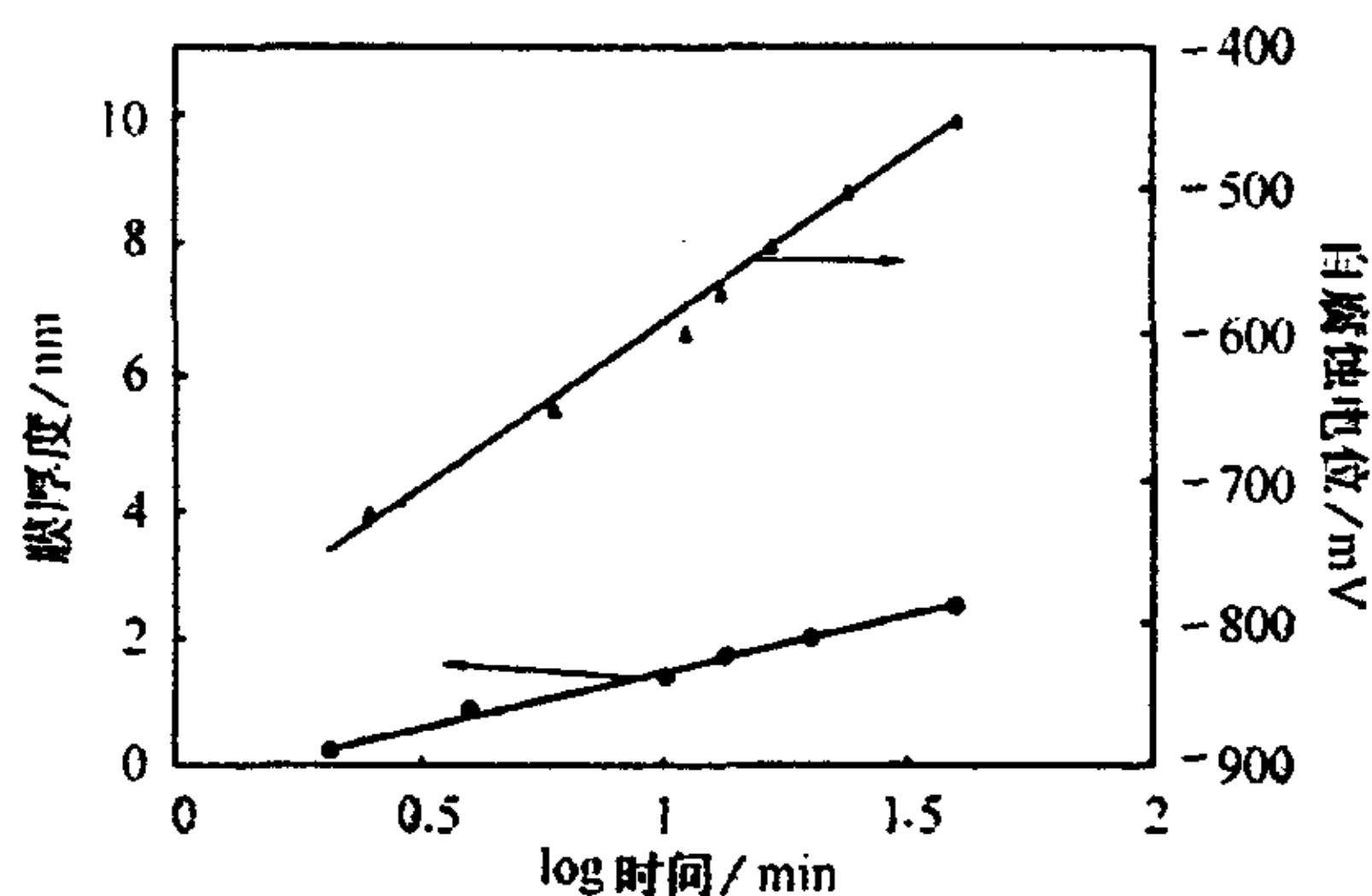


图 1 纯铁在 0.025mol/L 钨酸钠溶液中成膜厚度与自腐蚀电位随时间的变化

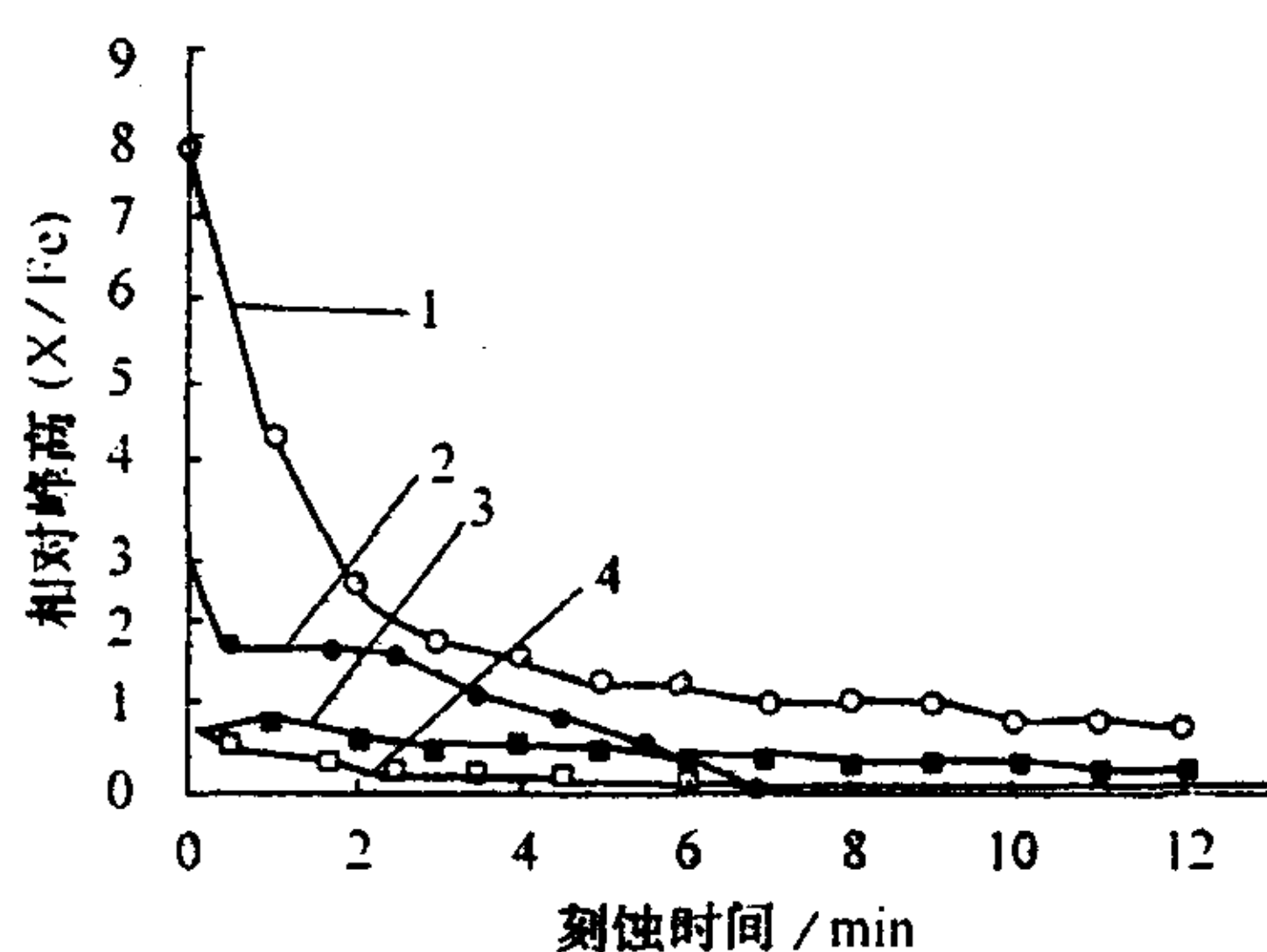


图 2 纯铁表面膜的 Auger 能谱刻蚀图

1. 900mV 下形成的表面膜中氧
2. 自腐蚀条件下形成的表面膜中氧
3. 900mV 下形成的表面膜中钨
4. 自腐蚀条件下形成的表面膜中钨

水煤浆中钨酸钠浓度为 10^{-2} mol/L 时,对 AISI1010 钢的缓蚀率为 87%^[8]。将钢表面刻蚀 1min(约 1.5nm)后,表面的 XPS 和 AES 分析表明,钢样表面的钝化膜中存在 6 价钨;钝化膜厚度因浸入溶液时间和缓蚀剂浓度的不同,介于 10~40nm 之间,XPS 和 AES 的分析结果非常接近,进一步说明了钝化膜主要是钨酸盐膜。

水煤浆系统中加入钨酸钠也可抑制 20# 碳钢的腐蚀和磨蚀^[12]。SEM 形貌图表明,未加缓蚀剂的金属表面上产生很深的冲击沟纹和疏松的腐蚀产物;而加了钨酸钠缓蚀剂后,金属表面比较均匀,说明加

入钨酸钠防止了腐蚀的发生、抑制了磨蚀的产生。碳钢表面的 AES 分析表明:钝化膜中有钨元素存在,但钨的含量较低。用 XPS 结合刻蚀技术分析钝化膜的成分,结果也说明钝化膜含有的主要元素为铁和氧,钨的含量仅有 0.8%。图 3、4 分别为 20# 碳钢表面的 AES 和 XPS 能谱图。XPS 表明该钝化膜最外层是三价铁和二价铁的混合物(包括钨酸铁、钨酸亚铁、氧化铁和氧化亚铁),膜的中间层主要是二价铁,而靠近本体的一层主要是零价铁。根据以上结果,得出下列推论:钝化膜中钨的含量很低,钨不可能均匀地覆盖于金属表面。所以钨酸钠的缓蚀机理为:钝化膜主要是在空气中形成的氧化铁,但这种氧化物膜存在着缺陷和孔隙;钨酸根离子与 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 生成 $FeWO_4$ 和 $Fe_2(WO_4)_3$,其作用是填充孔隙和修补缺陷以减少腐蚀的活性点,最终与氧化膜一起形成三维立体膜。

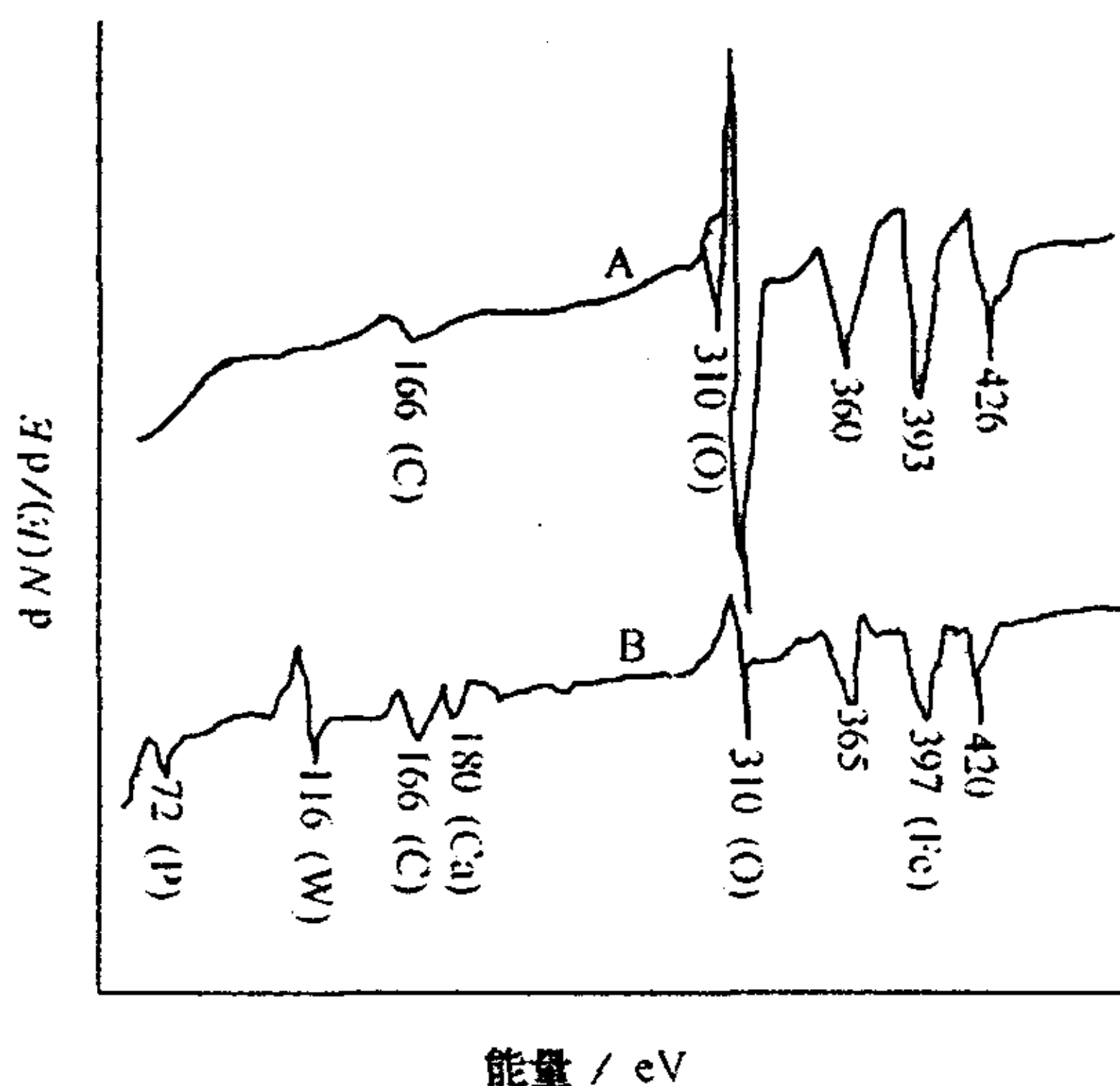


图 3 碳钢表面 Auger 能谱图
A 空白 B 加入钨酸盐缓蚀剂

钨酸钠也可抑制金属的点蚀,由于 WO_4^{2-} 具有氧化性,对铁电极上点蚀核的形成和点蚀蔓延两个过程均有抑制作用^[13]。用极化曲线法、EPMA、XPS 和 SEM 等方法测定钨酸钠对纯铁点蚀的影响发现:点蚀后重钝化膜中有 Cl^- 和 WO_4^{2-} 的聚焦, WO_4^{2-} 的聚集抑制了点蚀的蔓延。铁上钝化膜的 XPS 分析(图 5)表明:钝化膜中主要组分是三价铁的氧化物,外表面层中的钨是 W^{6+} ,而内表面层中的钨主要为 W^{4+} ,可能外表面层中含有 WO_4^{2-} ,而内表面含有 WO_4^{2-} 的还原产物 WO_2 。

卢瑟夫背散射能谱(RBS)是一个简单而又快速的表面分析方法,用来测定发生在铝表面和水介质间的反应,观察表面相的变化情况,该方法对重金

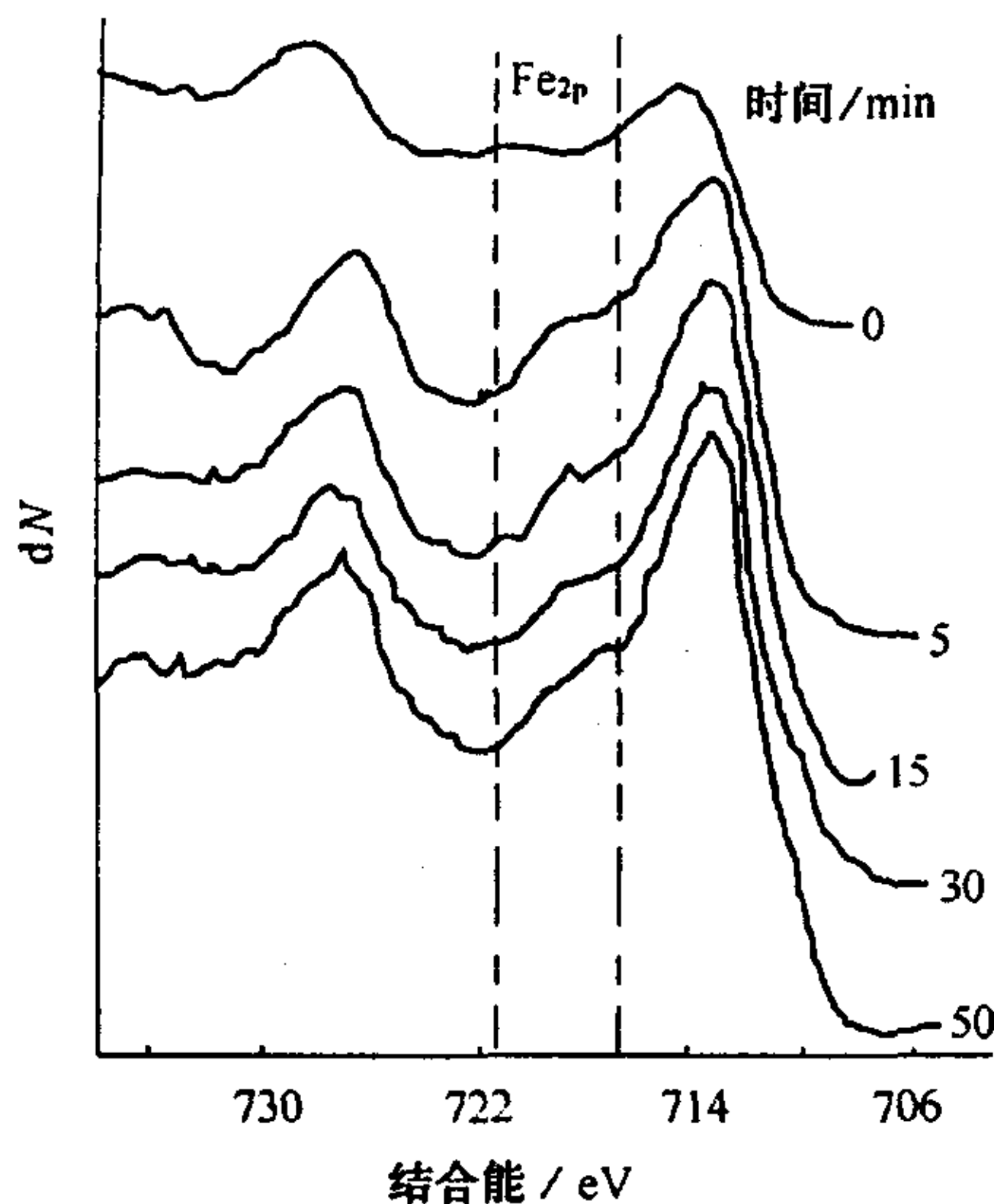


图 4 碳钢表面 XPS 刻蚀图

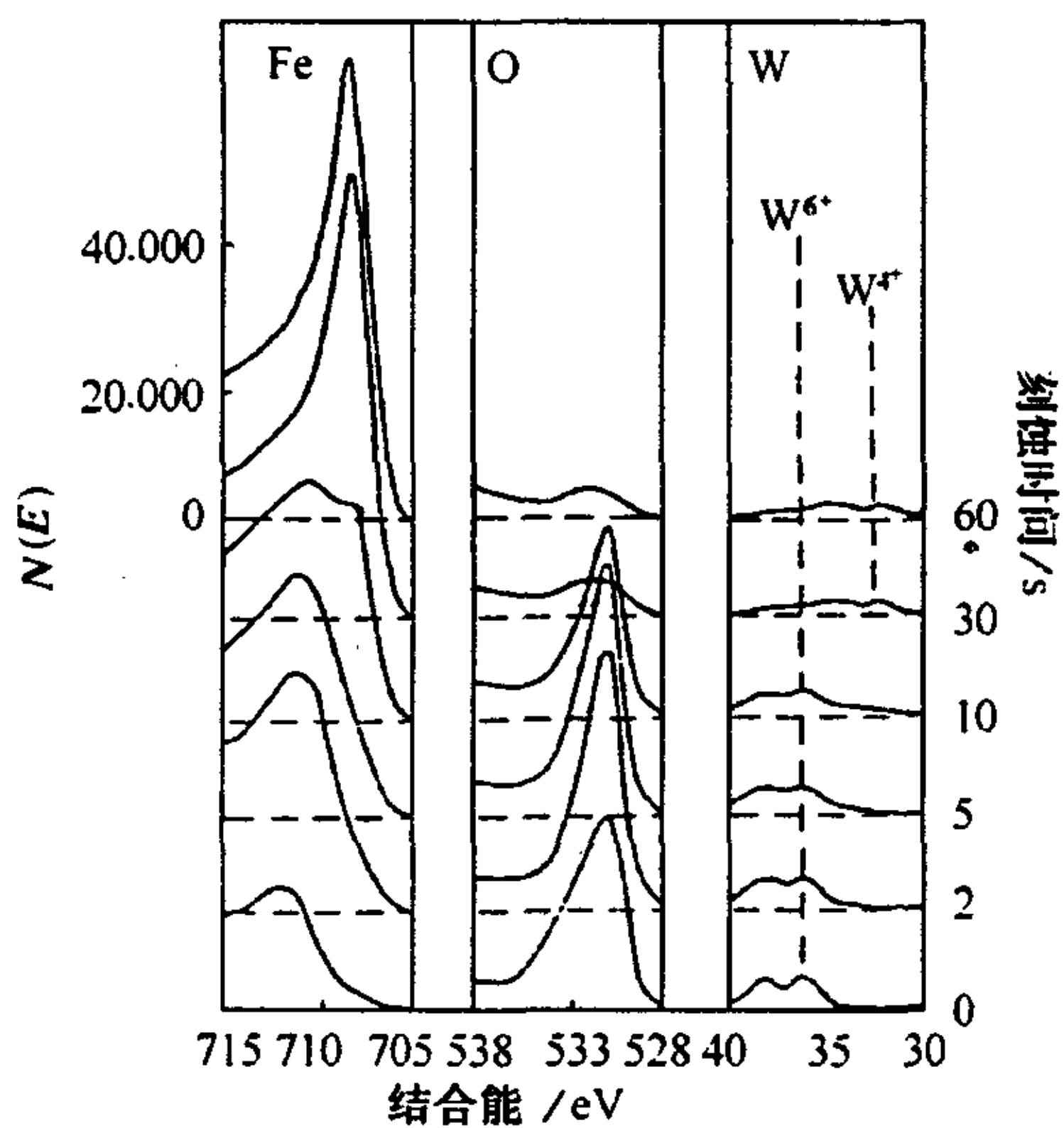


图 5 铁表面 XPS 刻蚀图
[Fe(2P_{3/2}), O(1S_{1/2})和 W(4f_{7/2})峰]

属元素如 W、Mo 的分析灵敏度较高。用卢瑟夫背散射法研究浸入缓蚀剂溶液时间不同在铝表面形成的膜^[14]可以发现:纯水中铝的腐蚀产物主要是水合氧化铝,当水中添加钨酸钠时,经电化学抛光的铝在开始的 10min 内形成钨酸盐沉淀膜;20min 后,水合氧化铝表面层快速增长(见图 6),说明表面的钨酸盐膜相对来说是多孔性的,致密性较差,不能阻挡 OH⁻和 Al³⁺离子的透过,即不能抑制铝在水中的腐蚀。RBS 分析同时还发现,在表面形成的腐蚀产物中也存在钨元素,但其散射峰由尖的高峰变为宽的低峰。

3 钨系复配缓蚀剂的机理研究

由于钨酸盐的低氧化性,使之有一个强氧化性

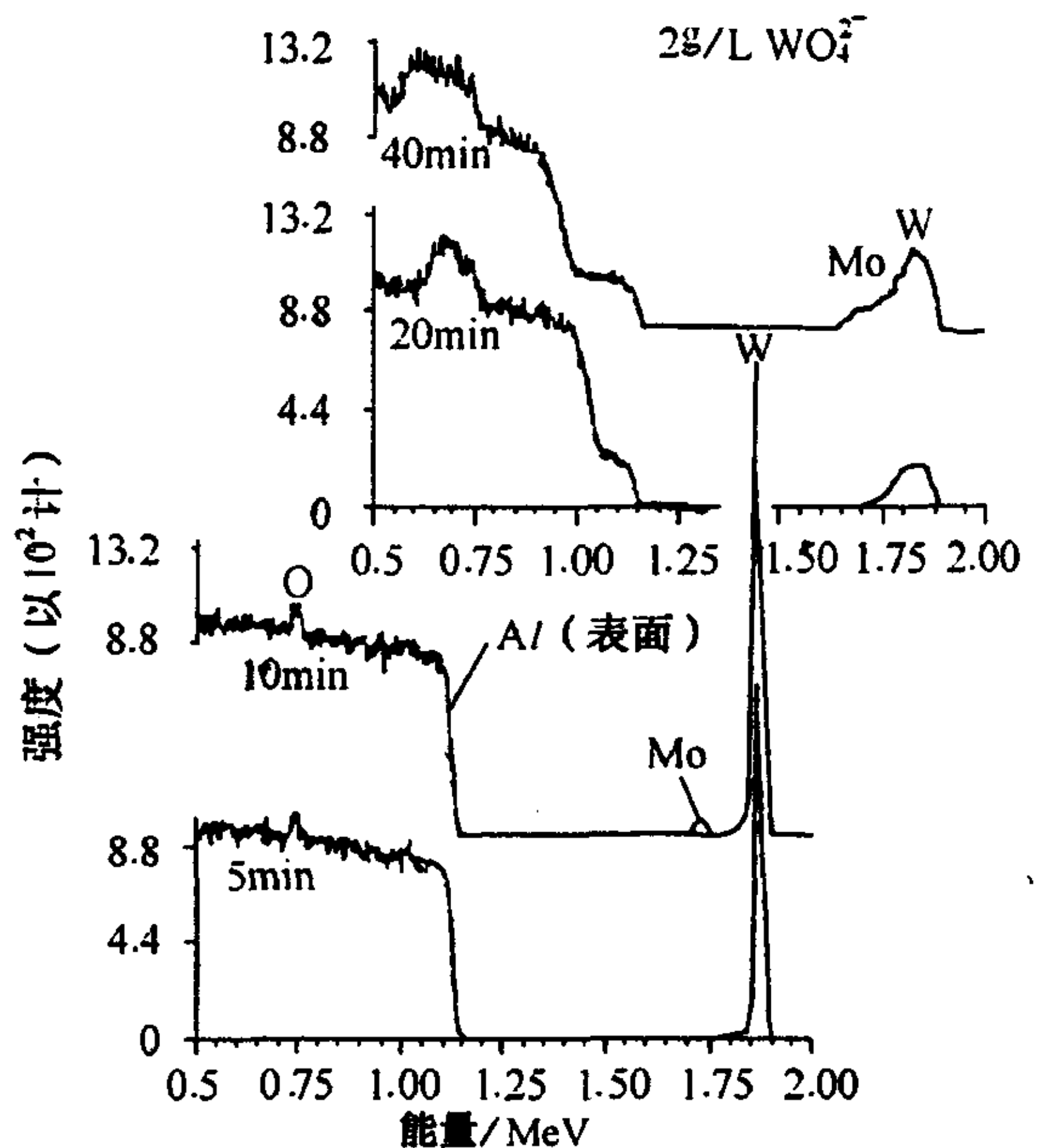


图 6 浸入溶液不同时间铝表面的 RBS 谱图

缓蚀剂所不具备的优势,即可与有机缓蚀剂或其它水处理剂复配使用。复配缓蚀剂的使用还可以解决钨酸盐单独投加浓度高的缺点。随着钨酸盐复合缓蚀剂应用研究的开展,对其复配缓蚀机理的研究也受到重视。

含有钨酸钠、葡萄糖酸钠、聚丙烯酸和锌盐的复配水处理剂对中性、弱碱性水中的碳钢具有缓蚀作用。动电位极化曲线表明:该复合水处理剂主要为阳极型缓蚀剂,添加阴极型缓蚀剂后具有协同增效作用。碳钢表面的 AES 分析表明碳钢上形成的钝化膜厚度约为 5μm,其中钨含量约 1%,成膜元素除 W 外,还有 O、Fe、Ca、Zn、Na 等。

另一以钨酸盐为主缓蚀剂的水处理剂包括葡萄糖酸钠、聚马来酸酐、硫酸锌和苯甲酸钠^[16],电化研究表明该复配缓蚀剂主要是阳极型缓蚀剂。XPS 结合 Ar 离子刻蚀分析发现:在整个膜层中均有钨的出现,证明了钨是参与成膜的,但在刻蚀 10min 时,钨的含量达到最高;锌在刻蚀 40min 时出现最高值,且含量比钨为高,苯甲酸钠的 1s 特征峰主要出现在外表面层。以上实验事实说明膜最外层是苯甲酸根的吸附膜,中间为 FeWO₄、WO₃ 和 Fe₂O₃ 的混合物,由于锌有易成膜及成膜快的特点,所以在保护膜的最内层含有 Zn(OH)₂。

硅钨杂多酸盐与 Zn²⁺及葡萄糖酸钠复配缓蚀剂是阳极型缓蚀剂,AES 结果表明碳钢表面含有 W、Si、O、Fe、Zn 等元素,说明各组分在碳钢表面均有一定的成膜作用。在碳钢的表面和次表面上出现

WO₄²⁻的特征峰,次表面上出现 Si⁴⁺的特征峰,表明硅钨杂多阴离子作为缓蚀剂时,不仅在碳钢表面成膜,也在次表面上形成性能优良的膜,具有一定的穿透能力。表面出现 Zn²⁺的特征峰说明 Zn²⁺在复配缓蚀剂中的主要作用是在表面,表面富集的 Zn²⁺起到快速成膜的作用,复配物间存在着明显的协同作用。所以 Na₈SiW₁₁O₃₉-Zn²⁺复配缓蚀剂的作用可能为:溶解氧将 Fe²⁺部分氧化为 Fe³⁺,Zn²⁺与阴极生成的 OH⁻结合形成 Zn(OH)₂沉淀于金属表面,而 Fe³⁺与硅钨杂多阴离子形成的钝化膜在金属表面及次表面均匀成膜,它们之间的协同作用大大提高了复配缓蚀剂的缓蚀性能^[17]。

4 结 论

根据以上研究结果可以看出:与铬酸盐的缓蚀机理不同,钢铁由于钨酸盐的缓蚀作用而在表面形成的钝化膜,其主要成分并不是铁的氧化物和钨的氧化物,而是铁的钨酸盐膜。这是由于钨酸盐的氧化性比铬酸盐要弱得多,本身不易被还原,而且钨酸盐可与铁离子形成难溶盐覆盖在金属表面。但也有实验发现有部分 WO₄²⁻被还原为 WO₂后进入表面层。此外,表面分析技术还发现除铁离子参与形成钝化膜外,膜中还发现有其他金属阳离子,说明在钨酸盐作缓蚀剂时,腐蚀介质中的共存金属离子可能会对钝化膜的形成有影响。

钨酸根离子在铝表面形成的钨酸铝膜不能对铝在水中的腐蚀起到有效的抑制作用,说明膜是多孔性的,Al³⁺和 OH⁻容易透过膜扩散。

表面分析技术可以提供表面的化学、形貌、物理性能与物质结构信息,为金属腐蚀研究及缓蚀剂的缓蚀机理研究提供了有力的支持。随着表面科学技术的发展,可利用的表面信息和获取信息的手段越来越多,使研究者对问题的理解也越来越深入。可以预料,随着表面分析仪器及分析方法的进一步改进和完善,它在腐蚀研究中的应用将会更加广泛。

参 考 文 献

- 1 U. S. Patents, U. S. 2,147,409. 1939-02-14
- 2 Kurita Water Industries Ltd. Corrosion inhibitors for metals. Jpn. Kokai Tokkyo Koho, JP 58, 164, 796 [83, 164, 796]. 1983-09-29
- 3 Yuyi Hideaki. Corrosion prevention in seawater of heat-exchanger apparatus made of stainless steel. Jpn. Kokai Tokkyo Koho, JP 02, 197, 587 [90, 192, 587]. 1990-08-06
- 4 Sumitomo Metal Industries Ltd. Corrosion inhibitors for an acidizing solution for petroleum or natural gas wells. Jpn. Kokai Tokkyo Koho, JP 59, 228, 591 [84, 228, 591]. 1984-12-21
- 5 Oryshich I V. Investigation of Sulfide Corrosion of Nickel Superalloys. Zashch Met, 1992, 28(4): 631~636
- 6 Wilson J C, Hirozawa S T, Conville J J, et al. Aqueous liquids containing metal cavitation-erosion corrosion inhibitors. U. S. Patent, U. S. 4, 440, 721. 1984-04-03
- 7 Showa Denko K K. Alkali Metal tungstate corrosion inhibitors. Jpn. Kokai Tokkyo Koho, JP 58, 224, 183 [83, 224, 183]. 1983-12-26
- 8 Sastri V S, Packwood R H, Brown J R, et al. Corrosion inhibition by some oxyanions in coal-water slurries. Br Corros J, 1989, 24(1): 30~35
- 9 Haishi Hidchiko, Enomoto Tadashi, Ito Isao. Process for Cationic Electro. deposition Coating. Jpn. Kokai Tokkyo Koho, JP 06, 340, 831 [94, 340, 831]. 1994-12-13
- 10 Yasuda Yeizo, Shigemori Yoshihiro, Yuki Manami. Anti corrosion fluoro resin compositions. Jpn. Kokai Tokkyo Koho, JP 63, 89, 558 [88, 89, 558]. 1988-04-20
- 11 Lumsden J B, Szklarska Smialowska Z. The properties of films formed on iron exposed to inhibitive solution. Corrosion, 1978, 34(5): 169~176
- 12 贾能铀, 陆 柱. 水煤浆系统钨酸盐的缓蚀作用. 华东化工学院学报, 1990, 16(30): 309~313
- 13 Fujioka E, Nishihara H, Aramaki K. The inhibition of pit nucleation and growth on the passive surface of iron in a borate buffer solution containing Cl⁻ by oxidizing inhibitors. Corros, Sci, 1996, 38(11): 1915~1933
- 14 McCune R C. A study of film formation on aluminum in aqueous solutions using Rutherford backscattering spectroscopy. Corros. Sci, 1982, 22(11): 1049~1065
- 15 陆 柱, 郑士忠, 朱迎春等. 钨酸盐-有机酸盐缓蚀阻垢剂的研究. 华东化工学院学报, 1982, (3): 403~409
- 16 陆 柱, 李晓东. 钨系水处理剂及缓蚀机理的研究. 中国腐蚀与防护学报, 1988, 8(2): 127~133
- 17 刘士荣, 方孔润. 硅钨杂多化合物的复配缓蚀剂及其缓蚀机理研究. 腐蚀与防护, 1998, 19(5): 214~216, 229

收到修改稿日期: 2000-05-05

新 书 征 订

由国防工业出版社出版的《现代表面工程设计手册》已经出版, 全书 180 万字, 售价每册 128 元。需要者请与上海材料研究所科技期刊杂志社发行中心联系 联系人: 王敏 书款请从邮局邮汇 邮编: 200437 地址: 上海市邯郸路 99 号 需邮书者另加 15% 邮费。