

Inhibition of Triethanolamine for Magnetic Refrigeration Material $\text{LaFe}_{11.0}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.3}$ in Distilled Water

Min Zhang, Yi Long

University of Science and Technology Beijing, School of Material Science and Engineering, Beijing, China, 100083

Email: zhm9459@gmail.com

Abstract: The inhibition behavior of triethanolamine for magnetic refrigeration material $\text{LaFe}_{11.0}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.3}$ in distilled water at room temperature has been investigated. Potentiodynamic polarization curves were applied to study the alloy corrosion behavior in the absence or presence of different concentrations of inhibitor. Results revealed that the inhibition efficiency increased with increasing the inhibitor concentration and the inhibitor worked as anodic inhibitor. The solution with 20 mL/L triethanolamine has the best inhibition efficiency reaching the values of inhibition efficiency ($\epsilon\%$) up to 69.9%. Corrosion inhibition mechanisms for inhibitors were proposed in this work.

Keywords: Magnetic refrigeration material; Inhibitor; Potentiodynamic polarization;

三乙醇胺在蒸馏水中对 $\text{LaFe}_{11.0}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.3}$ 磁致冷材料的缓蚀作用

张敏，龙毅

材料科学与工程学院，北京科技大学，北京，中国，100083

Email: zhm9459@gmail.com

摘要：采用动电位极化曲线的方法研究了三乙醇胺在蒸馏水中对 $\text{LaFe}_{11.0}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.3}$ 磁制冷材料的缓蚀作用。结果表明：缓蚀效率随着缓蚀剂浓度的增大而提高，三乙醇胺的浓度为20 mL/L时，缓蚀效果最好。三乙醇胺对 $\text{LaFe}_{11.0}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.3}$ 磁制冷材料是一种阳极型缓蚀剂。

关键词：磁制冷材料；缓蚀剂；动电位极化曲线

1 引言

La-Fe-Co-Si 合金是一种具有大磁熵变的新型磁制冷材料，由于其具有出色的磁卡效应，目前被广泛关注和研究^[1-5]。La-Fe-Co-Si 磁制冷材料属于金属间化合物，在长期运行条件下，如果不采取保护措施，材料将会发生严重腐蚀，从而影响磁制冷机的工作稳定性，降低其制冷效率及使用寿命。目前，对磁制冷材料腐蚀行为的研究主要集中在Gd^[6-8]，其他磁制冷材料的腐蚀行为研究很少。在溶液中添加缓蚀剂是一种有效的防腐蚀方法。本文采用动电位极化曲线法研究了三乙醇胺对蒸馏水中 $\text{LaFe}_{11.0}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.3}$ 磁制冷材料的缓蚀作用。

2 实验方法

采用纯度高于99.99%的 La、Fe、Co、 Si (wt) 作

为原料配制，采用中频感应炉冶炼制备合金，水冷铜模浇注成锭。然后，将铸锭放入石英管中抽真空达 10^{-3}Pa 后密封，再放入退火炉中在 (1323 ± 5) K保温1200h，采用冰水淬火，获得具有NaZn13结构的磁致冷材料。采用线切割将原始材料切割成 $10 \times 10 \times 3$ (mm) 的块状试样。工作面为试样的一个侧面，面积为 1cm^2 ，其余部分用环氧树脂密封。实验前采用600# ~ 1200# 的砂纸逐级打磨样品至光亮，用去离子水冲洗干净后，再用乙醇清洗，最后自然风干备用。试剂为分析纯，溶液采用去离子水配制。

电化学测试采用三电极体系，铂为辅助电极，饱和甘汞电极为参比电极。测试仪器为273A型电化学工作站，电位扫描范围为-0.8V~0.6V，极化曲线的扫描速率为1 mV/s。

3 结果与讨论

图 1 是在添加不同浓度三乙醇胺的蒸馏水中的极化曲线测试结果，相应的电化学参数列于表 1。

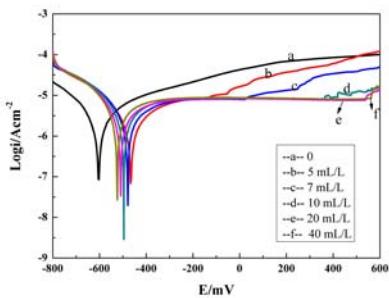


Figure 1, Potentiodynamic polarisation curves for $\text{LaFe}_{11}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.3}$ alloy in distilled water containing different concentration of triethanolamine.

图 1 添加不同浓度三乙醇胺溶液中的极化曲线($25\pm1^\circ\text{C}$)

Table 1 Electrochemical parameters obtained from figure 1

表 1 图 1 所得电化学参数

$(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ mL/L	I_{corr} (A/cm^2)	E_{corr} (V vs SCE)	$\epsilon\%$
0	3.522E-6	-0.604	
5	2.826E-6	-0.466	19.8
7	2.542E-6	-0.479	27.0
10	2.081E-6	-0.496	40.9
20	1.061E-6	-0.509	69.9
40	1.545E-6	-0.524	56.1

从图中可以明显看出，缓蚀剂的加入主要降低了阳极的腐蚀电流，提高了合金的腐蚀电位，表明三乙醇胺是阳极型缓蚀剂。从极化曲线的阳极部分可以看出，随着三乙醇胺浓度的增加，钝化区扩大，钝化电流密度的数量级为 $10^{-5}\text{A}/\text{cm}^2$ ，表明在合金表面生成了一层钝化膜，阻止了合金的进一步溶解。从表 1 中可以看出，加入缓蚀剂后腐蚀电流密度降低，并且随着缓蚀剂浓度的增加，腐蚀电流密度减小，缓蚀效率提高。溶液中三乙醇胺的含量为 20 mL/L 时，缓蚀效果最好，缓蚀效率达到了 69.9%。缓蚀剂的含量再增加时，钝化电流稍微增高，钝化区扩大不明显，缓蚀效

率降低。

三乙醇胺($\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$)是有机缓蚀剂，有机缓蚀剂分子由极性基与非极性基组成，在水溶液中，极性基牢固的吸附在金属表面，非极性基有效地覆盖在金属表面达到缓蚀的目的。在蒸馏水中， $\text{LaFe}_{11.0}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.3}$ 电极表面带正电^[9]，三乙醇胺分子的极性基通过配位键络合在金属表面，覆盖在合金表面的活性点上，阻挡了反应物和反应产物的传输过程，从而提高了合金的腐蚀电位、抑制了阳极反应，最终降低了合金的腐蚀速率。随着三乙醇胺浓度升高，形成的膜层逐渐完整，缓蚀效率提高。

4 结论

三乙醇胺作为缓蚀剂对蒸馏水中 $\text{LaFe}_{11.0}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.3}$ 合金的腐蚀有一定的抑制作用。三乙醇胺是阳极型缓蚀剂，在合金表面形成了保护膜，抑制了合金的腐蚀。随着缓蚀剂浓度的增大，缓蚀效率提高。三乙醇胺的浓度为 20 mL/L 时，缓蚀效果最好。

References (参考文献)

- [1] Max Ilyn, A.M. Tishina, F.X. Hu, et al. Magnetocaloric properties of the $\text{LaFe}_{11.7}\text{Si}_{1.3}$ and $\text{LaFe}_{11.2}\text{Co}_{0.7}\text{Si}_{1.1}$ systems[J]. Journal of magnetism and magnetic materials, 2005, 290-291: 712-714.
- [2] F.X. Hu, X.L. Qian, J.R. Sun, et al. Magnetic entropy change and its temperature variation in compounds $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{11.2}\text{Si}_{1.8}$ [J]. Journal of applied physics, 2002, 92(7): 3620-3623.
- [3] X.B. Liu, Z. Altounian. Effect of Co content on magnetic entropy change and structure of $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{11.4}\text{Si}_{1.6}$ [J]. Journal of magnetism and magnetic materials, 2003, 264: 209-213.
- [4] E.C. Passamani, C. Larica, J.R. Proveti, et al. Magnetic and magnetocaloric properties of $\text{La}(\text{Fe},\text{Co})_{11.4}\text{SP}_{1.6}$ compounds ($\text{SP}=\text{Al}$ or Si)[J]. Journal of magnetism and magnetic materials, 2007, 312: 65-71.
- [5] F.X. Hu, J. Gao, X.L. Qian, et al. Magnetocaloric effect in itinerant electron metamagnetic systems $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{11.9}\text{Si}_{1.1}$ [J]. Journal of applied physics, 2005, 97: 10M303-1-10M303-3.
- [6] Y. Yang, W. Wu, X.Q. Zheng. Effect of Magnetron Sputtered Coatings on Corrosion Behavior of Gd in Water[J]. Journal of Materials Protection, 2006, 39(9): 7-9 (Ch). 杨勇，吴卫，郑小秋。表面溅射保护膜对Gd腐蚀行为的影响[J].材料保护, 2006, 39(9): 7-9 .
- [7] Z.Y. Zhang, Y. Long, R.C. Ye, et al. Effect of inhibitors on corrosion of gadolinium in water[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2005, 23(4): 400-404 (Ch). 张泽玉，龙毅，叶荣昌。缓蚀剂对金属钆在水介质中腐蚀行为的影响[J]. 中国稀土学报, 2005, 23(4): 400-404 .
- [8] Z. Y. Zhang, Y. Long, D. Wen, et al. Corrosion behavior of commercial magnetic refrigerant gadolinium in water[J]. Journal of Rare Earths, 2004, 22 (1): 99-102.
- [9] M. Zhang, R.C. Ye, Y. Long, et al. Inhibition of La-Fe-Co-Si alloy Corrosion in distilled water by sodium molybdate and disodium hydrogen phosphate[J]. Journal of Rare Earth(accepted).