硫脲对非调质钢在 HCl 酸洗溶液中的缓蚀作用

肖金华，赵晴，王帅星，杜楠

（南昌航空大学 轻合金加工科学与技术国防重点学科实验室，南昌 330063）

摘　要：目的 研究硫脲（TU）对非调质钢在 HCl 溶液中的缓蚀作用。**方法** 通过动电位极化曲线、电化学阻抗谱研究硫脲对非调质钢在 HCl 溶液中的缓蚀效应，采用 KH-7700 型三维视频显微镜观察非调质钢的腐蚀形貌。**结果** 非调质钢在不含缓蚀剂的 HCl 溶液中的自腐蚀电位（E_{corr}）为–0.566 V，自腐蚀电流密度(J_{corr})为 12.57 mA/cm^2。随着 HCl 溶液中硫脲浓度的增加，非调质钢的自腐蚀电流密度(J_{corr})逐渐减小，反应电阻（R_{ct}）逐渐增大，界面双电层电容 C_{dl} 降低，缓蚀效率逐渐增加，阴极极化曲线几乎重合，而阳极极化曲线逐渐正移。当 HCl 溶液中加入 5 g/L 硫脲时，缓蚀效率达 91.17%，效果好于市售酸洗缓蚀剂 AS-30，能够有效消除非调质钢在 HCl 酸洗液中的腐蚀麻点。**结论** 硫脲对非调质钢在 HCl 溶液中具有明显的缓蚀效应，能够有效消除非调质钢酸洗过程中的腐蚀麻点。

关键词：非调质钢；硫脲；缓蚀剂；HCl 溶液；麻点；腐蚀形貌；EIS；极化曲线

中图分类号：TG174.42　　**文献标识码：**A　　**文章编号：**1001-3660(2016)06-0186-06

DOI：10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.06.028

Corrosion Inhibition Effect of Thiourea on Non-quenched and Tempered Steel in HCl Cleaning Solution

XIAO Jin-hua, ZHAO Qing, WANG Shuai-xing, DU Nan

(National Defence Key Discipline Laboratory of Light Alloy Processing Science and Technology Institute, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

ABSTRACT: **Objective** To study the inhibition effect of thiourea on corrosion of Non-quenched and tempered steel in HCl solution. **Methods** The polarization curves and electrochemical impedance were measured by electrochemical workstation. The corrosion morphology of Non-quenched and tempered steel was observed by three-dimensional video microscope. **Results** The corrosion potential of non-quenched and tempered steel in HCl solution without corrosion inhibitor was –0.566 V, and the corrosion current density was 12.57 mA/cm^2.With increasing concentration of thiourea in HCl solution, the corrosion current density of Non-quenched and tempered steel gradually decreased, the interfacial electric double layer capacitor (C_{dl}) gradually decreased, the reaction resistance and inhibition efficiency gradually increased, the cathodic polarization curves almost coincided and the anodic polarization curves gradually shifted positively. When the concentration of thiourea was 5 g/L in HCl cleaning solution, the corrosion inhibition efficiency reached up to 91.17%. The corrosion inhibition effect of thioureai was better than that of the commercial inhibitor AS-30. Thiourea could eliminate the emerging of pitting in HCl solution. **Conclusion** Thiourea had ob-

收稿日期：2016-01-06；修订日期：2016-05-12

Received：2016-01-06；**Revised**：2016-05-12

作者简介：肖金华（1989—），男，硕士，主要研究金属材料的腐蚀与防护。

Biography：XIAO Jin-hua(1989—), Male, Master, Research focus: corrosion and protection of metallic materials.

通讯作者：赵晴（1957—），女，教授，主要研究金属材料的腐蚀与防护。

Corresponding author：ZHAO Qing (1957—), Female, Professor, Research focus: corrosion and protection of metallic materials.

vious inhibition effect for non-quenched and tempered steel in HCl solution and could effectively eliminate the corrosion pitting.

KEY WORDS: non-quenched and tempered steel; thiourea; corrosion inhibitor; HCl solution; corrosion pitting; corrosion morphology; EIS; polarization curve

非调质钢的微合金元素主要是 Ti、V、Nb，且质量分数不超过 0.2%，有铁素体-珠光体型、贝氏体型和马氏体型等组织，具有高强度和高韧性，目前已经广泛应用在汽车液压缸零件和工程机械方面[1—2]。为了提高非调质钢零件的使用寿命，通常需要对其进行磷化和电镀等表面防护处理。在进行表面防护处理前，需要对非调质钢进行酸洗，通常使用的酸洗溶液为盐酸溶液。然而在盐酸溶液中酸洗活化后，非调质钢零件表面出现了肉眼可见的麻点，导致电镀后镀层质量的降低。

为了减缓金属腐蚀，通常往酸中加入缓蚀剂。缓蚀剂种类繁多，有乌洛托品、硫脲及其衍生物、三乙醇胺、甲基苯并三氮及其衍生物和咪唑啉及其衍生物等。然而由于氮原子上存在孤对电子，三乙醇胺具有弱碱性，能够与无机酸或有机酸反应生成盐。甲基苯并三氮及其衍生物主要作为铜和铜合金缓蚀剂。咪唑啉及其衍生物具有强碱性，在油田开采中广泛使用。乌洛托品和硫脲常用作黑色金属防锈及酸洗时的缓蚀剂[3]。

硫脲及其衍生物含有 S 和 N 元素，常用作金属缓蚀剂[4—5]。许多研究者[6—11]认为硫脲及其衍生物对铁在酸性溶液中的腐蚀具有缓蚀作用。Priyanka Singh[8]和 Mahendra Yadav[9]认为硫脲及其衍生物的浓度和温度对铁在酸性溶液中的腐蚀有影响，且缓蚀剂的吸附遵循 Langmuir 吸附等温模型。本文研究了硫脲对非调质钢在 HCl 溶液中的缓蚀作用及缓蚀机理，解决了非调质钢零件在盐酸溶液中活化后出现麻点的问题。

1　试验

1.1　试验材料及溶液

实验材料为非调质钢，主要化学成分（以质量分数计）为：C 0.380%，Si 0.580%，Mn 1.47%，P 0.020%，Mo 0.005%，Nb 0.0970%，Ti 0.012%，Cr 0.140%，S 0.015%，V 0.080%，Fe 余量。将非调质钢线切割成 15 mm×15 mm×5 mm 的试样作为工作电极，与铜导线焊接后，用环氧树脂涂封，留出 1 cm^2 工作面积。实验前试样用 500#、800#、1200# 砂纸依次打磨，经无水乙醇、去离子水清洗后，吹干备用。

酸洗介质为 0.65 mol/L HCl 溶液，添加质量浓度为 0.5、2、5、10 g/L 的硫脲。同时，对比硫脲与市售酸洗缓蚀剂 AS-30（安美特，40 g/L）对非调质钢在 HCl 溶液中的缓蚀效果。根据钢铁酸洗工艺参数，浸泡时间定为 1 min，浸泡温度为 25 ℃。

1.2　测试方法

利用 CHI604D 电化学分析仪进行动电位极化曲线和电化学阻抗测试。采用三电极体系，工作电极为非调质钢（有效面积为 2.25 cm^2），辅助电极为铂片，参比电极为饱和甘汞电极（SCE），文中所有电位均为相对于 SCE 电位。极化曲线扫描范围为–1.0 ~ 0.1 V，扫描速率为 5 mV/s，试验温度为 28 ℃。电化学阻抗谱测试是在开路电位下施加 10 mV 的正弦波电位扰动，扫描频率 0.01 Hz ~ 100 kHz，试验温度为 28 ℃，试验后用 Zsimpwin 软件拟合等效电路。使用 KH-7700 型三维视频显微镜观察非调质钢试样的腐蚀形貌。

2　结果与讨论

2.1　动电位极化曲线

在 0.65 mol/L HCl 溶液中添加 40 g/L 的 AS-30 和不同浓度的硫脲，测得非调质钢的动电位极化曲线，如图 1 所示。由图 1 可知，在不同浓度的硫脲中，非调质钢的阴极极化曲线几乎重合，而阳极极化曲线随硫脲浓度的增加逐渐正移，说明硫脲对非调质钢阴极析氢过程无影响。随着硫脲浓度的增加，非调质钢表面吸附的硫脲增多，从而增加了电极的极化，抑制了非调质钢阳极溶解过程。此外，不同浓度硫脲的阴极极化度均比 AS-30 的大。

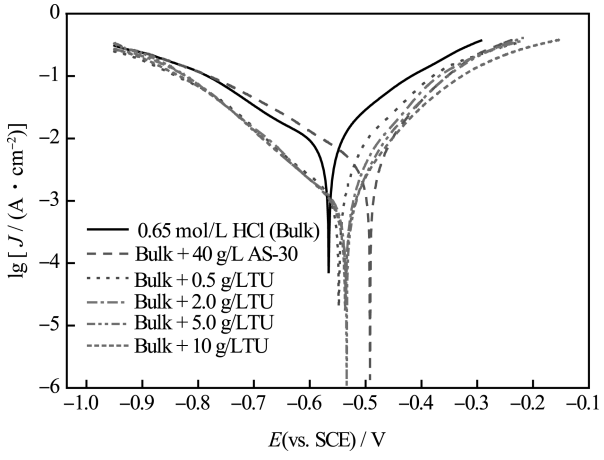


图 1　非调质钢在 HCl 溶液中的极化曲线

Fig.1 Polarization curves of non-quenched and tempered steel in HCl solution

表 1 为非调质钢在不同酸性介质中极化曲线拟合结果。由表 1 可知，非调质钢在不含缓蚀剂的 HCl 溶液中的自腐蚀电位（E_{corr} ）为–0.566 V，自腐蚀电流密度（J_{corr}）为 12.57 mA/cm^2。HCl 溶液中加入硫脲后，非调质钢的 E_{corr} 明显提高，J_{corr} 大幅减小，且随着硫脲浓度增加，E_{corr} 逐渐正移，J_{corr} 逐渐降低。这表明硫脲的加入降低了非调质钢在 HCl 溶液中的腐蚀速率，即硫脲对非调质钢在 HCl 溶液中具有明显的缓蚀效果。此外，对比发现，非调质钢在含硫脲的 HCl 溶液中的 J_{corr} 明显低于其在含 AS-30 的 HCl 溶液中的 J_{corr}，说明硫脲对非调质钢在 HCl 溶液中的缓蚀效果好于 AS-30。

表 1　非调质钢在 HCl 溶液中极化曲线拟合结果

Tab.1 Fitting results of polarization curves for non-quenched and tempered steel in HCl solution

System	E_{corr} (vs. SCE)/V	J_{corr}/（mA · cm^{-2}）	η/%
0.65 mol/L HCl (Bulk)	–0.566	12.57	
Bulk+ 40 g/L AS-30	–0.492	4.596	63.44
Bulk+ 0.5 g/L TU	–0.548	2.289	81.80
Bulk+ 2.0 g/L TU	–0.535	1.391	88.93
Bulk+ 5.0 g/L TU	–0.534	1.110	91.17
Bulk+ 10 g/L TU	–0.533	1.042	91.71

缓蚀剂的保护效果通常用缓蚀效率 η 表示，缓蚀效率 η 的表达式如下[5]：

$$\eta=\frac{v-v'}{v}\times 100\%=\frac{J-J'}{J}\times 100\% \quad (1)$$

式中：v 和 v' 分别为未加与添加缓蚀剂后的金属腐蚀速度；J 和 J' 分别为未加与添加缓蚀剂后的金属腐蚀电流密度。

图 2 为硫脲缓蚀效率 η 与硫脲浓度的关系曲线。由图 2 可知，随硫脲浓度的增加，缓蚀效率逐渐增大，且当硫脲质量浓度≥5 g/L 时，缓蚀效率增加缓慢。此外，AS-30 的缓蚀效率为 63.44%（表 1），硫脲的缓蚀效率（80%~92%）明显高于 AS-30 的缓蚀效率。

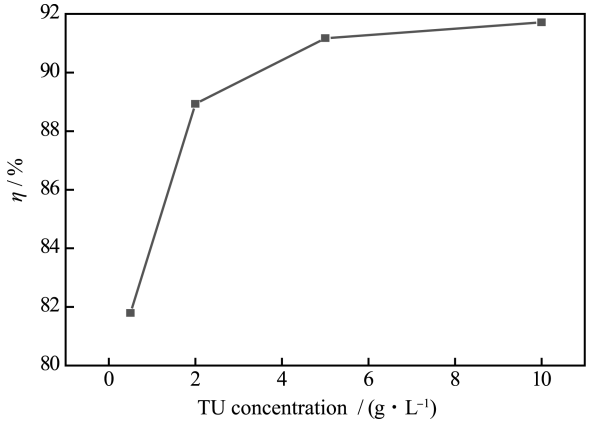


图 2　缓蚀效率 η 与硫脲浓度的关系曲线

Fig.2 Relationship between corrosion inhibition efficiency η and thiourea concentration

2.2　电化学阻抗谱

图 3 为非调质钢在不同 HCl 溶液中的 Nyquist 图。由图 3 可知，非调质钢在 HCl 溶液中的 EIS 呈现出容抗弧特征，加入硫脲或 AS-30 后，EIS 仍表现为容抗弧特征，但容抗弧半径明显增大。一般认为，容抗弧表示电化学反应，其半径代表反应阻力。由此可知，非调质钢在 HCl 溶液中的腐蚀受电荷转移过程控制，硫脲或 AS-30 的加入未改变非调质钢在 HCl 溶液中的腐蚀机理，但是极大地降低了腐蚀反应速率。

分析认为，未添加缓蚀剂时，钢与 HCl 溶液直接接触并迅速发生溶解，容抗弧半径较小。加入缓蚀剂后，缓蚀剂吸附于电极表面，形成一层吸附膜，该吸附膜一方面改变了电极表面荷电状态及界面性质，增加了腐蚀反应活化能；另一方面，该吸附膜将金属表面和腐蚀介质有效隔开，阻碍了电荷及物质的转移，导致反应电阻增大，表现为容抗弧半径增大。此外，随着缓蚀剂浓度的增加，电极表面缓蚀剂覆盖度增大，反应电阻增大，容抗弧半径逐渐增大，腐蚀速率降低。

基于以上分析，采用图 4 的等效电路拟合 EIS 谱。其中，R_s 代表溶液电阻，C_{dl} 表示反应界面双电层电容，R_{ct} 为电化学反应电阻。拟合结果见表 2。通常，R_{ct} 可以反映腐蚀速率的大小，R_{ct} 大，腐蚀速率小[12]。由表 2 可知，加入硫脲或 AS-30 后，非调质钢在 HCl 溶液中的 R_{ct} 明显增大，说明腐蚀速率明显降低，且在含硫脲溶液中的 R_{ct} 均高于含 AS-30 的，说明非调质钢在含硫脲的盐酸溶液中的腐蚀速率均低于含 AS-30 的盐酸溶液中的腐蚀速率。此外，随着硫脲浓度的增加，非调质钢的 R_{ct} 增大，C_{dl} 降低，腐蚀速率呈逐渐减小趋势。根据

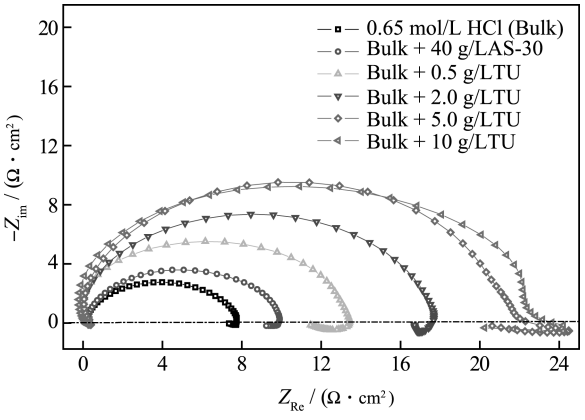


图 3　非调质钢在 HCl 溶液中腐蚀的 Nyquist 图

Fig.3 Nyquist plots for non-quenched and tempered steel in HCl solutions

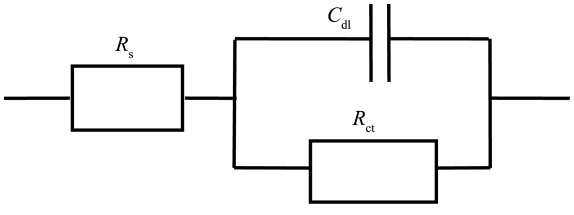


图 4　非调质钢在 HCl 溶液中 EIS 谱的等效电路图

Fig.4 Equivalent circuit diagram for EIS of non-quenched and tempered steel in HCl solution

表 2　非调质钢在不同介质中交流阻抗谱的拟合结果

Tab.2 Fitting results of EIS for non-quenched and tempered steel in HCl solution

System	R_s / (Ω · cm²)	C_{dl}/ (μF · cm^{-2})	R_p/ (Ω · cm²)
0.65 mol/L HCl(Bulk)	0.27	187.9	7.16
Bulk+ 40 g/L AS-30	0.23	171.7	9.15
Bulk+ 0.5 g/L TU	0.23	118.1	12.49
Bulk+ 2.0 g/L TU	0.29	92.96	16.78
Bulk+ 5.0 g/L TU	0.33	84.62	21.58
Bulk+ 10 g/L TU	0.45	93.43	23.00

公式（2），C_{dl} 降低意味着双电层厚度增加或接触面积减小。由此可以推断，硫脲吸附于非调质钢表面，改变了钢/溶液界面结构，且随着溶液中硫脲浓度的增加，钢表面吸附的硫脲增多，钢/溶液界面的接触面积减小。

$$C_{dl}=\frac{\varepsilon S}{d} \tag{2}$$

式中：C_{dl} 为钢/溶液界面双电层电容；ε 为介质介电常数；S 为钢/溶液界面的接触面积；d 为界面双电层厚度。

2.3　腐蚀形貌

图 5 为非调质钢在不同 HCl 溶液中浸泡 1 min 后的表面 OM 形貌。由图 5 可知，在未加缓蚀剂的 HCl 溶液中，非调质钢表面分布着大量腐蚀麻点，且存在腐蚀产物层（见图 5a）。加入 AS-30 后，非调质钢在 HCl 溶液中的腐蚀减轻，但仍存在明显的腐蚀麻点，且腐蚀点周围分布着褐色的腐蚀产物（图 5b）。在含硫脲的 HCl 溶液中浸泡 1 min 时，非调质钢表面腐蚀均匀，无明显麻点，且随着硫脲浓度的增加，非调质钢表面的麻点及腐蚀产物均逐渐减少（图 5c、5d、5e、5f）。由此可知，硫脲及 AS-30 均能减缓非调质钢在 HCl 溶液中的腐蚀，但硫脲的缓蚀效果更好。此外，硫脲能够有效解决非调质钢在 HCl 酸洗液中的腐蚀麻点问题，可为后续电镀提供均匀一致、活化的表面。

2.4　缓蚀作用分析

许多研究表明，钢在 HCl 溶液中腐蚀的阴极过程只有析氢反应（见式（3）），但阳极反应较为复杂，R J Chin[13]认为钢在 HCl 溶液中的阳极反应历程如式（4）—（7）所示。

$$2H^++2e\rightarrow H_2 \tag{3}$$

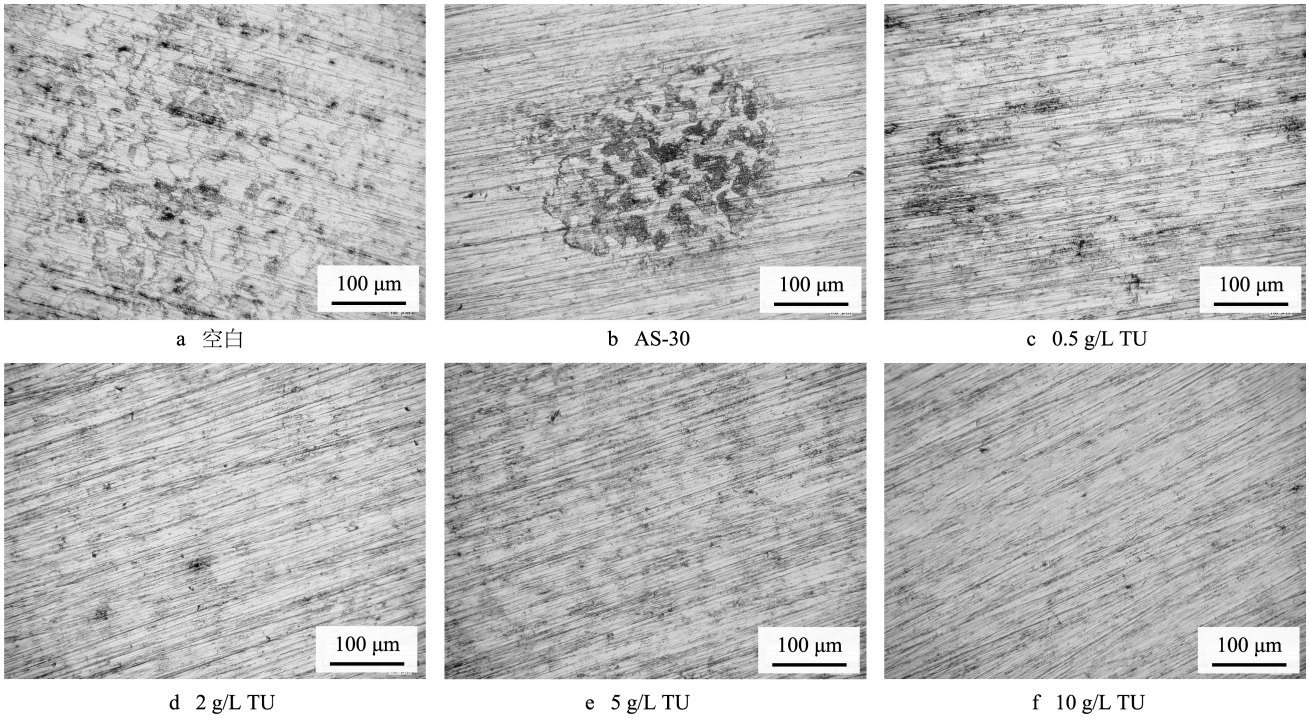
$$Fe+Cl^-+H_2O\rightarrow [FeClOH]^-_{ads}+H^++e \tag{4}$$

$$[FeClOH]^-_{ads}\rightarrow [FeClOH]_{ads}+e \tag{5}$$

$$[FeClOH]_{ads}+H^+\rightarrow Fe^{2+}+Cl^-+H_2O \tag{6}$$

$$Fe(nH_2O)_{ads}+(TU)_{sol}\rightarrow Fe(TU)_{ads}+(nH_2O)_{sol} \tag{7}$$

由于硫脲中的 S 与 Fe 原子 d 轨道之间的静电力作用[4]，溶液中的硫脲吸附于非调质钢表面阳极活性点上，形成连续或者不连续的吸附层[3]，隔绝了溶液与金属的接触。硫脲在非调质钢表面的覆盖度 θ 近似等于缓蚀效率 η。从硫脲的缓蚀效率 η 可



a 空白　b AS-30　c 0.5 g/L TU

d 2 g/L TU　e 5 g/L TU　f 10 g/L TU

图 5　非调质钢在含不同缓蚀剂的 HCl 溶液中的腐蚀形貌

Fig.5 Corrosion morphology of non-quenched and tempered steel in HCl solution with different corrosion inhibitors: a) bulk, b) AS-30, c) 0.5 g/L TU, d) 2 g/L TU, e) 5 g/L TU, f) 10 g/L TU

知，硫脲是均匀覆盖在金属表面，且随着溶液中硫脲浓度的增加，非调质钢表面吸附的硫脲增多，导致阳极中间产物$[FeClOH]^-_{ads}$的覆盖率逐渐下降[15—16]，腐蚀速率降低，表现为非调质钢的自腐蚀电流密度J_{corr}逐渐降低（见图 2 及表 1），电化学反应电阻R_{ct}逐渐增加（见图 3 及表 2），缓蚀效率η逐渐增大，腐蚀明显减轻。

3　结论

1）硫脲对非调质钢在 HCl 溶液中具有明显的缓蚀效应，其缓蚀效果好于市售酸洗缓蚀剂 AS-30，能够有效消除非调质钢在 HCl 酸洗液中的腐蚀麻点。

2）随着 HCl 溶液中硫脲浓度的增加，非调质钢的自腐蚀电流密度（J_{corr}）降低，电化学反应电阻（R_{ct}）增加，缓蚀效率逐渐提高，当 HCl 溶液中加入 5 g/L 硫脲时，缓蚀效率达 91.17%。

3）硫脲主要通过活性位置覆盖效应实现缓蚀作用。

参考文献

[1] 董成瑞, 任海鹏, 金同哲. 微合金非调质钢[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2000.
DONG Cheng-rui, REN Hai-peng, JIN Tong-zhe. Micro-alloyed Non-quenched and Tempered Steel[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2000.

[2] 谢维立, 沈正元, 吴慧琴, 等. 非调质钢的力学性能及其应用[J]. 热处理, 2013(4): 1—7.
XIE Wei-li, SHEN Zheng-yuan, WU Hui-qin, et al. Mechanical Properties and Applications of Non Quenched and Tempered Steels[J]. Heat Treatment, 2013(4): 1—7.

[3] 许斌, 刘春明, 郝建军, 等. 酸洗缓蚀剂对冷轧钢板磷化处理的影响[J]. 表面技术, 2010, 39(5): 48—50.
XU Bin, LIU Chun-ming, HAO Jian-jun, et al. The Influence of Corrosion Inhibitor for Pickling on Phosphating of Coid-roll Steel Sheets[J]. Surface Technology, 2010, 39(5): 48—50.

[4] 聂金艳, 司云森, 余强, 等. 酸性介质中 N,N-二苯基硫脲和硫脲对 A3 钢的缓蚀作用对比研究[J]. 表面技术, 2010, 39(1): 51—55.
NIE Jin-yan, SI Yun-sen, YU Qiang, et al. Contrast Study on the Inhibitive Effect of N,N-diphenyl Thiourea and Thiourea on the Corrosion of A3 Steel in Acid Medium[J]. Surface Technology, 2010, 39(1): 51—55.

[5] 韩倩倩. 硫脲在 0.5 mol/L 硫酸溶液中对 A3 钢缓蚀作用的电化学研究[J]. 表面技术, 2009, 38(4): 36—38.
HAN Qian-qian. Study on the Effect of Thiourea on the Inhibition of A3 Carbon Steel in 0.5 mol/L H_2SO_4 Solution with Electrochemical Methods[J]. Surface Technology,

2009, 38(4): 36—38.

[6] ZHANG Zhe, TIAN Ning-chen, ZHANG Ling-zhi, et al. Inhibition of the Corrosion of Carbon Steel in HCl Solution by Methionine and Its Derivatives[J]. Corrosion Science, 2015, 98: 438—449.

[7] HOSSEINI S M A, SALARI M, GHASEMI M. 1-Methyl-3-pyridine-2-yl-thiourea as Inhibitor for Acid Corrosion of Stainless Steel[J]. Materials and Corrosion, 2009, 60(12): 963—968.

[8] AL-SABAGH A M, MIGAHED M A, ABD EL-RAOUF M. Corrosion Inhibition of Carbon Steel during Acid Cleaning Process by a New Synthesized Polyamide Based on Thiourea[J]. Chemical Engineering Communications, 2012, 199(6): 737—750.

[9] PRIYANKA S, QURAISHI M A, EBENSO E E. Thiourea-Formaldehyde Polymer a New and Effective Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution[J]. Int J Electrochem Sci, 2014, 9: 4900—4912.

[10] MAHENDRA Y, SUSHIL K, INDRA B, et al. Corrosion Inhibitive Effect of Synthesized Thiourea Derivatives on Mild Steel in a 15% HCl Solution[J]. Int J Electrochem Sci, 2014, 9: 6529—6550.

[11] ASIFUL H S, MOHAMMAD R K. Corrosion Inhibitory Effect of Thiourea on Recrystallized E-34 Microalloyed Steels in Acidic Media[J]. Anti-corrosion Methods and Materials, 2015, 62(4): 212—219.

[12] 孙彦伟, 陈吉, 朴楠, 等. 离子渗氮对 X80 管线钢在碱性土壤模拟溶液中腐蚀行为的影响[J]. 表面技术, 2015, 44(2): 93—98.
SUN Yan-wei, CHEN Ji, PIAO Nan, et al. The Effect of Plasma Nitriding on the Corrosion Resistance of X80 Pipeline Steel in Alkaline Soil Simulation Solution[J]. Surface Technology, 2015, 44(2): 93—98.

[13] CHIN R J, NOBE K. The Corrosion of Iron in Hydrochloric Acid [J]. J Electrochem Soc, 1972,119(9): 1457—1465.

[14] 李正奉. 用阻抗法研究硫脲对稀盐酸中铁的缓蚀作用[J]. 武汉水利电力大学学报, 1994, 27(6):713—719.
LI Zheng-feng. Inhibition Effect of Thiourea on Iron in Dilute Hydrochloric Acid by Impedance Method[J]. Journal of Wuhan University of Hydraulic and Electric Engineering, 1994, 27(6): 713—719.

[15] PILLAI K C, NARAGAN R. Anodic Dissolution of Mild Steel in HCl Solutions Containing Thioureas[J]. Corrosion Science, 1983, 23(2): 151—166.