

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 thiourea 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 cm² 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 cm²），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。

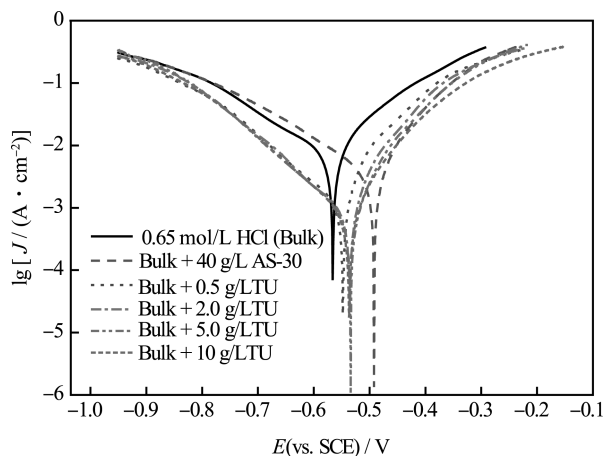


图1 非调质钢在HCl溶液中的极化曲线

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

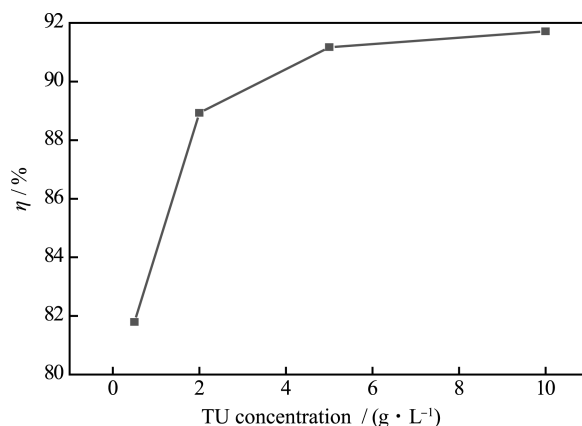
System	E_{corr} (vs. SCE)/V	J_{corr} / ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)	η / %
0.65 mol/L HCl (Bulk)	-0.566	12.57	
Bulk+ 40 g/L AS-30	-0.492	4.596	63.44
Bulk+ 0.5 g/L TU	-0.548	2.289	81.80
Bulk+ 2.0 g/L TU	-0.535	1.391	88.93
Bulk+ 5.0 g/L TU	-0.534	1.110	91.17
Bulk+ 10 g/L TU	-0.533	1.042	91.71

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 $\geq 5\text{ g/L}$ 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

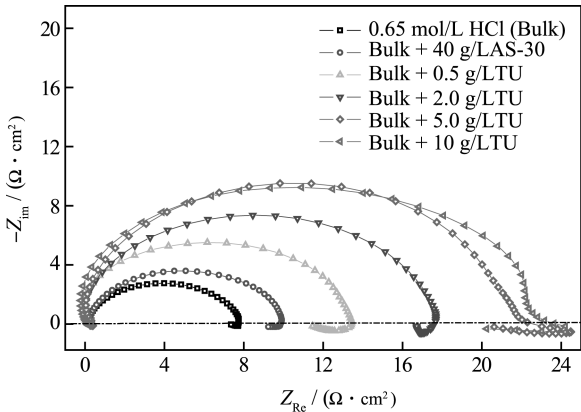


图 3 非调质钢在 HCl 溶液中腐蚀的 Nyquist 图
Fig.3 Nyquist plots for non-quenched and tempered steel in HCl solutions

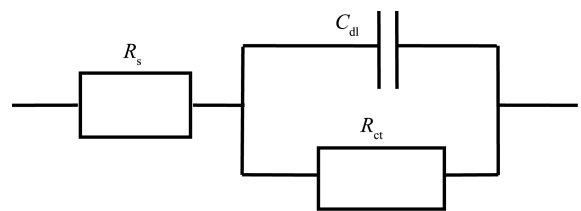


图 4 非调质钢在 HCl 溶液中 EIS 谱的等效电路图
Fig.4 Equivalent circuit diagram for EIS of non-quenched and tempered steel in HCl solution

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	$R_s /$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$C_{dl} /$ ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	$R_p /$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
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。

$$C_{dl} = \frac{\epsilon S}{d}$$

(2)

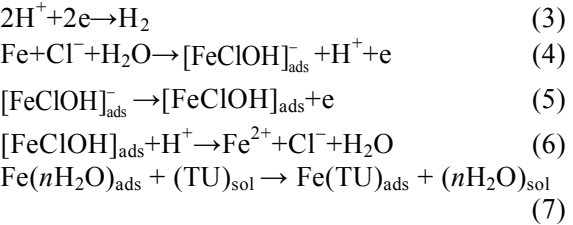
式中: C_{dl} 为钢/溶液界面双电层电容; ϵ 为介质介电常数; S 为钢/溶液界面的接触面积; d 为界面双电层厚度。

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。



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

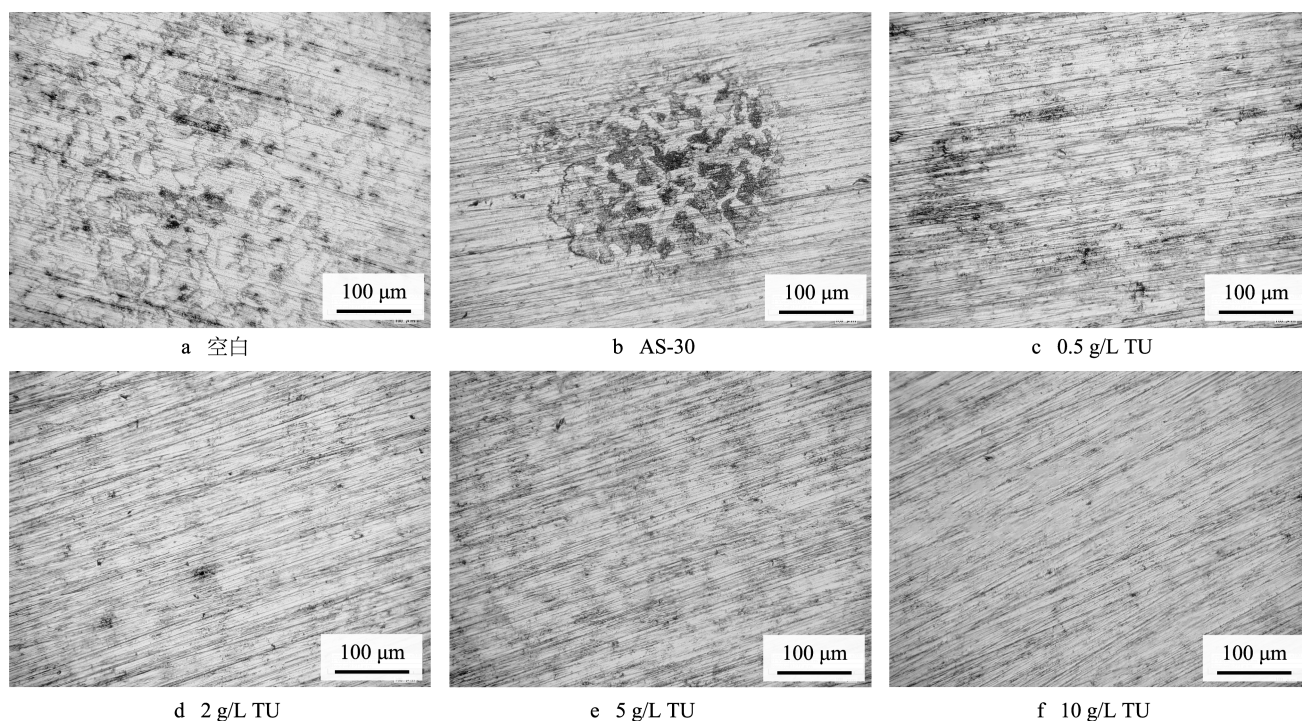


图 5 非调质钢在含不同缓蚀剂的 HCl 溶液中的腐蚀形貌

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 $[\text{FeClOH}]_{\text{ads}}^-$ 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 Cold-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.