

1999-05-28

Effect of Inhibitor on Electrochemical Behavior of 1Cr18 Stainless Steel in Acidic Solution under Friction

Jinping Xiong

Recommended Citation

Jinping Xiong. Effect of Inhibitor on Electrochemical Behavior of 1Cr18 Stainless Steel in Acidic Solution under Friction[J]. *Journal of Electrochemistry*, 1999 , 5(2): Article 19.

DOI: 10.61558/2993-074X.3182

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol5/iss2/19>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

研究简报 ·

摩擦条件下硫脲对 1Cr18 不锈钢 电化学行为的作用

熊金平*

(北京化工大学应用化学系 北京 100029)

孙冬柏 杨德钧

(北京科技大学材料科学与工程学院 北京 100083)

控制金属材料的腐蚀或磨损有三种方法:1)合理选用耐蚀金属材料(包括开发新材料或对材料进行适宜的表面强化处理);2)改善金属材料服役的介质环境(包括合理使用缓蚀剂);3)采取电化学保护措施。由于在腐蚀介质中工作的各种摩擦副往往受腐蚀与磨损的协同作用而发生材料流失,以上方法是否可有效控制材料的磨损腐蚀,一直是人们所关心的问题。文献表明电化学保护只能适用于一定的范围^[1,2],添加剂则是一种减轻金属材料腐蚀或磨损简单易行,而费用又低的有效办法^[3~4]。硫脲是一种广泛使用的添加剂,在摩擦条件下研究硫脲对金属材料电化学的作用,将有利于深入了解摩擦与有机物质吸附对金属材料表面的作用^[5],促进抗蚀耐磨添加剂的研制开发^[6,7],达到控制或减轻金属材料磨损腐蚀的目的。

1 实验方法

1.1 试样

对摩试样分为上试样和下试样,上试样和下试样作相对往返滑动摩擦,下试样固定于有机玻璃极上,规格为 2 × 20 mm 的条形 1Cr18 不锈钢,通过有机玻璃夹具将下试样固定于电解池中。上试样为固定于加载杆一端 $\varnothing 6$ mm Si_3N_4 陶瓷圆柱。

1.2 实验装置和实验条件

采用自行研制的往复式摩擦电化学实验装置^[12]。

实验介质为分析纯的硫脲、硫酸和一次蒸馏水配制的 0.2 mol/L H_2SO_4 和 0.2 mol/L $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.1$ g/L $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ 溶液。

1.3 摩擦条件下的电化学过程

在摩擦过程中,研究试样和 Si_3N_4 陶瓷圆柱作相对摩擦运动,在 Si_3N_4 陶瓷磨头的摩擦作

本文 1998-05-25 收到,1998-10-14 收到修改稿

* 通讯联系人

用下,1Cr18 不锈钢试样表面膜在剪切力作用下被去除,暴露出新鲜表面,从而产生相应的响应电流,图1示出一次往返摩擦时的响应电流曲线.当研究试样和陶瓷磨头相对摩擦运动一定时间后,摩擦副已“跑合”正常,响应电流基本上趋于稳定.为了使试验结果具有较好的重现性和准确性,以响应电流基本上趋于稳定时的峰电流作为摩擦电化学过程中的溶解电流.

2 结果与讨论

图2示出1Cr18 不锈钢在添加和不添加硫脲的硫酸溶液中的动电位扫描极化曲线,扫描速率10 mV/s.如图:硫脲的加入使得1Cr18 不锈钢的自腐蚀速度明显降低.这可能是硫脲分子在1Cr18 不锈钢表面活性点处吸附,阻抑了1Cr18 不锈钢的进一步溶解所致;其次,当有硫脲存在时,1Cr18 不锈钢钝化区变窄,表明在一定电位下硫脲的存在将不利于1Cr18 不锈钢表面钝化膜的形成;最后,从图2还可得知,1Cr18 不锈钢在加与不加硫脲的硫酸溶液中的维钝电流相差不大.

2.2 摩擦作用下硫脲对1Cr18 不锈钢电化学行为的影响

图3是摩擦作用下1Cr18 不锈钢在加与不加硫脲的硫酸溶液中,其溶解电流与外加电位间的关系.由图3可见,摩擦作用下于硫酸溶液中加入硫脲后,一方面使1Cr18 不锈钢的钝化区范围变窄;另一方面又使1Cr18 不锈钢的腐蚀速率下降,但在加与不加硫脲时,其维钝电流相差不大.与无摩擦时的情况相似,表明摩擦对硫脲的电化学行为影响较小.

又比较图2与图3可知:不论有无摩擦作用,1Cr18 不锈钢在硫酸溶液中的电化学行为都很相似;差别仅在有摩擦时,相应的溶液电流和维钝电流比无摩擦时要大得多而已.这表明由于摩擦加速了1Cr18 不锈钢在硫酸介质中的流失速度;所以,一般所采用的阳极保护法在摩擦条件下已不适用.

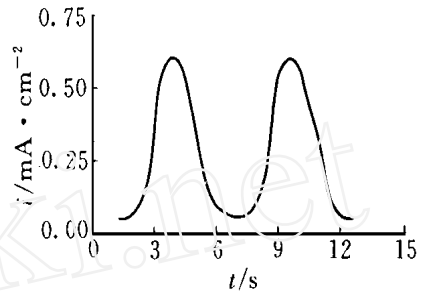


图1 往复摩擦下1Cr18 不锈钢在0.2 mol/L H_2SO_4 溶液中的电流响应曲线

Fig. 1 Transient Current of 1Cr18 SS in 0.2 mol/L H_2SO_4 under reciprocating friction at load, 3N; speed, 0.02 m/s; potential, 250 mV (vs. SCE)

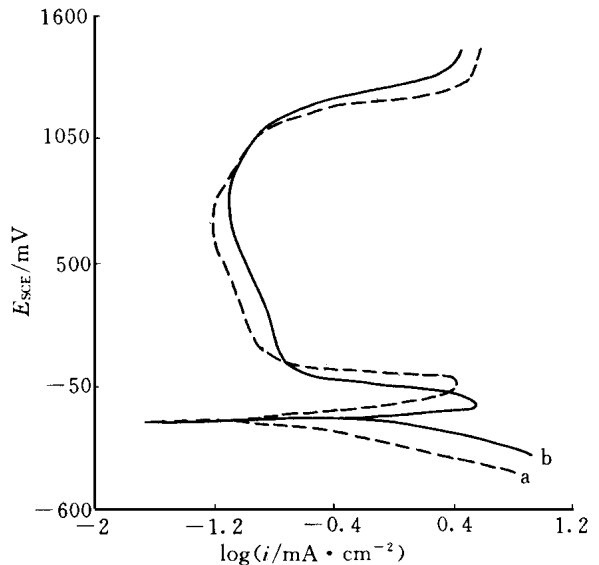


图2 1Cr18 不锈钢在硫酸介质中的动电位极化曲线

Fig. 2 The potentiodynamic polarization curves of 1Cr18 SS in sulphuric acid media
a) 0.2 mol/L H_2SO_4 ; b) 0.2 mol/L H_2SO_4 + 0.1 g/L $(NH_2)_2CS$

2.3 表面分析

1) SEM 分析 将 1Cr18 不锈钢试样置于硫酸溶液中,在电位 - 100 mV (SCE)、载荷 3 N 和 0.02 m/s 下试验半小时后,用 SEM 观察试样表面上的磨痕. 由图 4 可见,在不加硫脲的硫酸介质中,1Cr18 不锈钢的磨痕沟槽十分清晰,且沟槽边沿不平整,这是 Si₃N₄ 陶瓷磨头划破甚至刮去钝化膜以及腐蚀产物在局部区域堆集(图 4a)的象征. 由于硫酸溶液中硫脲分子在 1Cr18 不锈钢表面的吸附成膜,钢的腐蚀被部分抑制(见图 3)(这可能是吸附膜具有减摩润滑作用),腐蚀产物局部堆积明显减少,磨痕犁沟变得浅而平(见图 4b).

表 1 列出 1Cr18 不锈钢摩擦表面的成份分析,可知:在加硫脲的硫酸溶液中,摩擦表面铁元素含量比不加硫脲时低,而铬元素的含量则正好相反. 这说明当有硫脲存在时,钢材的腐蚀要轻微一些,由此导致了表面状况的差异,从而影响了摩擦作用下的电化学行为.

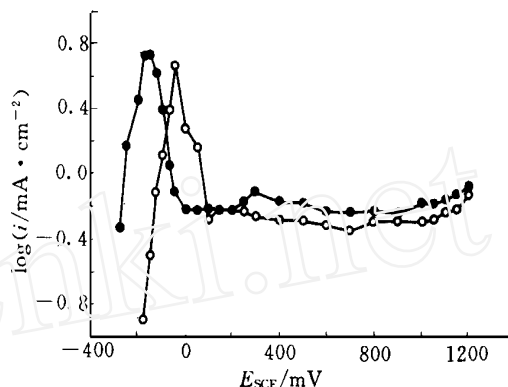


图 3 摩擦条件下 1Cr18 不锈钢在硫酸介质中的溶解电流与外加电位的关系

Fig. 3 Dependence of current density on potential for 1Cr18 SS in sulphuric acid media under reciprocating friction load, 3N, friction speed, 0.02 m/s
 — —0.2 mol/L H₂SO₄ — —0.2 mol/L H₂SO₄ + 0.1 g/L (NH₂)₂CS

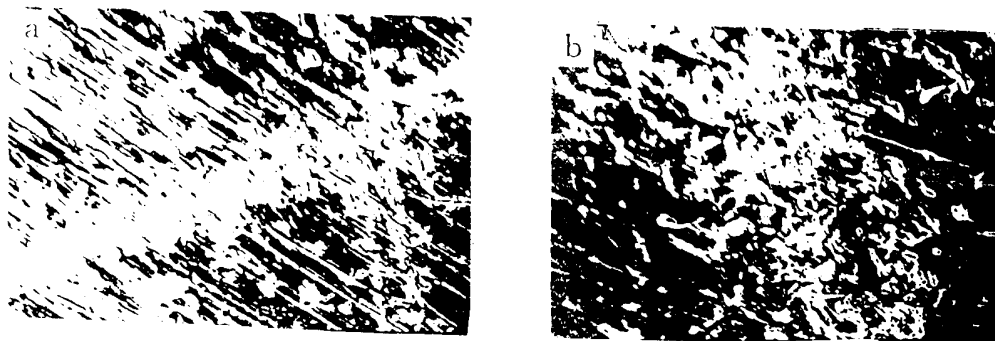


图 4 硫酸介质中 1Cr18 不锈钢的磨痕形貌(SEM 图)

Fig. 4 SEM micrographs of 1Cr18 SS in sulphuric acid media after reciprocating friction at load, 3N; friction speed, 0.02 m/s; potential, - 100 mV (SCE)
 a) 0.2 mol/L H₂SO₄ b) 0.2 mol/L H₂SO₄ + 0.1 g/L (NH₂)₂CS

表 1 不同条件下 1Cr18 不锈钢摩擦表面主要元素的含量的 SEM 分析

Tab. 1 Composition of main elements of friction surface of 1Cr18 SS in sulphuric acid media after reciprocating friction by SEM analysis at load, 3N; friction speed, 0.02 m/s; potential, -100 mV(vs. SCE)

media	Content of elements/ wt %		
	Fe	Cr	S
0.2 mol/L H ₂ SO ₄	79.39	19.58	1.03
0.2 mol/L H ₂ SO ₄ + 0.1 g/L (NH ₂) ₂ CS	77.70	22.19	0.11

2) XPS 分析 XPS 分析结果示于表 2 和表 3. 由表中数据可知:摩擦作用下在加硫脲的硫酸介质中 1Cr18 不锈钢除了腐蚀程度轻微一些外(与 SEM 分析吻合),其摩擦表面还没有发现高价 Cr()的存在,说明硫脲抑制了 Cr³⁺ 的进一步氧化,含高价 Cr()的钝化膜难以形成,这可认为是硫脲的存在使 1Cr18 不锈钢钝化区范围变窄的原因.

表 2 不同条件下 1Cr18 不锈钢摩擦表面主要元素的含量的 XPS 分析

Tab. 2 Composition of main elements of friction surface of 1Cr18 SS in sulphuric acid media after reciprocating friction by XPS analysis at load, 3N; speed, 0.02 m/s; potential, -100 mV(vs. SCE)

media	Content of elements/ wt %				
	Fe	Cr	S	O	C
0.2 mol/L H ₂ SO ₄	4.82	5.38	1.22	51.1	37.5
0.2 mol/L H ₂ SO ₄ + 0.1 g/L (NH ₂) ₂ CS	4.78	5.51	1.64	50.59	37.48

表 3 不同条件下 1Cr18 不锈钢摩擦表面主要元素的价态(XPS 分析)

Tab. 3 Valence of main elements of friction surface of 1Cr18 SS after reciprocating friction in sulphuric acid media at load, 3N; speed, 0.02 m/s; potential, -100 mV(vs. SCE)

media	valence of main elements
0.2 mol/L H ₂ SO ₄	Fe ³⁺ 、Cr ³⁺ 、Cr ⁶⁺ 、S ⁶⁺
0.2 mol/L H ₂ SO ₄ + 0.1 g/L (NH ₂) ₂ CS	Fe ³⁺ 、Cr ³⁺ 、S ⁶⁺

3) IR 分析 图 5 是在电位 -100 mV(SCE)、载荷 3N 和摩擦速度 0.02 m/s 条件下往复摩擦 3 次后的 1Cr18 不锈钢试样摩擦表面的红外光谱图. 从图 5 可看出:在加与不加硫脲的硫酸溶液中,试样摩擦表面均在 1630 cm⁻¹和 600 cm⁻¹处出现了 Fe()—O 的伸缩振动吸收峰;在 1380 cm⁻¹和 500 cm⁻¹处出现 Cr()—O 的伸缩振动吸收峰;在 1140 cm⁻¹和 1080 cm⁻¹处出现 SO₄²⁻ 离子的特强吸收伸缩振动峰^[8],由此可见:上述试样表面除有 Fe₂O₃、Cr₂O₃ (或是氢氧化铁、氢氧化铬)外,还有硫酸盐的存在. 然而,在不加硫脲的硫酸溶液中,于 800 cm⁻¹处出现了 CrO₄²⁻ 离子强吸附特征峰^[8],而在加硫脲的硫酸溶液中,该峰并不出现;却于

1 560 cm^{-1} 、1 480 cm^{-1} 和 720 cm^{-1} 处出现硫脲分子的特征吸收峰,这表明硫脲分子在 1Cr18 不锈钢表面吸附成膜,抑阻了 Cr^{3+} 的进一步氧化,使含铬酸盐或高价态铬元素的钝化膜难以形成,导致 1Cr18 不锈钢钝化区变窄,也进一步证实了 XPS 和 SEM 分析结果.

3 结 论

1) 无论有无摩擦作用,硫脲均能使 1Cr18 不锈钢在硫酸溶液中的腐蚀速度下降.

2) 在硫酸溶液中无论是否添加硫脲,有摩擦作用时 1Cr18 不锈钢的溶解电流,特别是维钝电流比无摩擦作用时要大得多.因此,一般条件下使用的阳极保护法在摩擦条件下便不适用.

3) 硫脲分子在 1Cr18 不锈钢表面吸附成膜,抑制了 Cr^{3+} 的进一步氧化,阻碍了含高价铬钝化膜(或腐蚀产物)的形成,导致了 1Cr18 不锈钢表面状态的差异,使其电化学钝化区范围变窄,从而对摩擦条件下 1Cr18 不锈钢的电化学行为起作用.

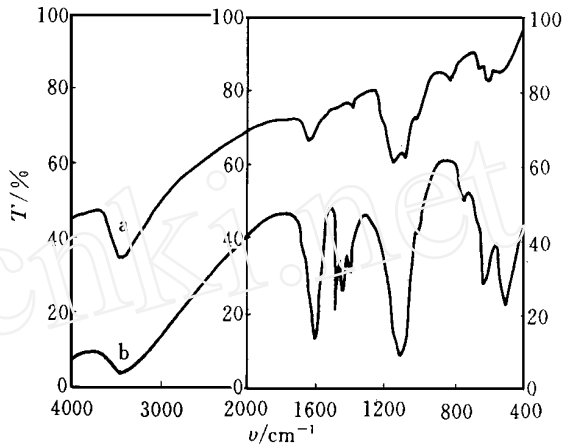


图 5 不同条件下 1Cr18 不锈钢摩擦表面红外光谱图
 Fig. 5 Infrared spectra of friction surface of 1Cr18 SS after reciprocating friction in sulphuric acid media at load, 3N; speed, 0.02 m/s; potential, -100 mV(SCE)
 a) 0.2 mol/L H₂SO₄ b) 0.2 mol/L H₂SO₄ + 0.1 g/L (NH₂)₂ CS

Effect of Inhibitor on Electrochemical Behavior of 1Cr18 Stainless Steel in Acidic Solution under Friction

Xiong Jinping *

(Dept. of Applied Chem., Beijing Univ. of Chem. Tech., Beijing 100029)

Sun Dongbai Yang Dejun

(School of Material Sci. and Eng., Univ. of Sci. and Tech. Beijing, Beijing 100083)

Abstract The electrochemical behavior of 1Cr18 stainless steel had been studied using a reciprocating triboelectrochemical equipment under friction in 0.2 mol/L H₂SO₄ solution with and without addition of thiourea, the frictionized surface of 1Cr18 stainless steel had been examined by the SEM, XPS and IR. The results showed that the loss rate of 1Cr18 stainless steel in

the solution could be reduced by addition of thiourea. The adsorption of thiourea on the surface of 1Cr18 stainless steel prohibited the oxidization of Cr^{3+} to form $\text{Cr}(\)$ and formation of passive film consisting of CrO_4^{2-} or/and $\text{Cr}(\)$, and make the passive range to narrower.

Key words Electrochemistry, Friction, Stainless steel, Inhibitor

References

- 1 李诗卓等. 18 - 8 不锈钢在不同极化电位下的磨损行为. 中国腐蚀与防护学报, 1988, 8(4) :267
- 2 熊金平. 钝性金属材料的摩擦电化学行为: [博士学位论文]. 北京: 北京科技大学, 1996
- 3 曾兆民. 实用金属防锈技术. 北京: 新时代出版社, 1986
- 4 Xiong Jinping et al. Effect of inhibitor on repassivation mechanism of 304 stainless steel in chloride solution. In: proceeding of the international conference on surface science and engineer. Beijing: International Academic Publishers, 1985, 346
- 5 S. N. Postnikov. Electrophysical and electrochemical phenomena in friction, cutting and lubrication. Moscow: Van Nostr and Reihold Company, 1978
- 6 D. H. Buckley. Surface effects in adhesion, Friction, Wear and Lubrication. Amsterdam-Oxford-new York: Elsevier scientific publishing company, 1981
- 7 E. Rabinowice. Friction and wear of materials. New York: Academic press, 1980
- 8 Kazuo, Nakamoto. Infrared spectra of inorganic and coordination compounds, New York, London: Jhon Wiley & Sons, Inc., 1963
- 9 熊金平等. 1Cr18 不锈钢的摩擦电化学行为. 腐蚀科学与防护技术, 1998, 10(3) :155
- 10 张剑峰. 摩擦磨损与抗磨技术. 天津: 天津科技翻译出版公司, 1993
- 11 李诗卓. 添加剂对碳钢腐蚀磨损的影响. 中国腐蚀与防护学报, 1990, 10(3) :245
- 12 姜晓霞等. 腐蚀磨损中添加剂的作用机理初探. 中国腐蚀与防护学报, 1991, 11(3) :285