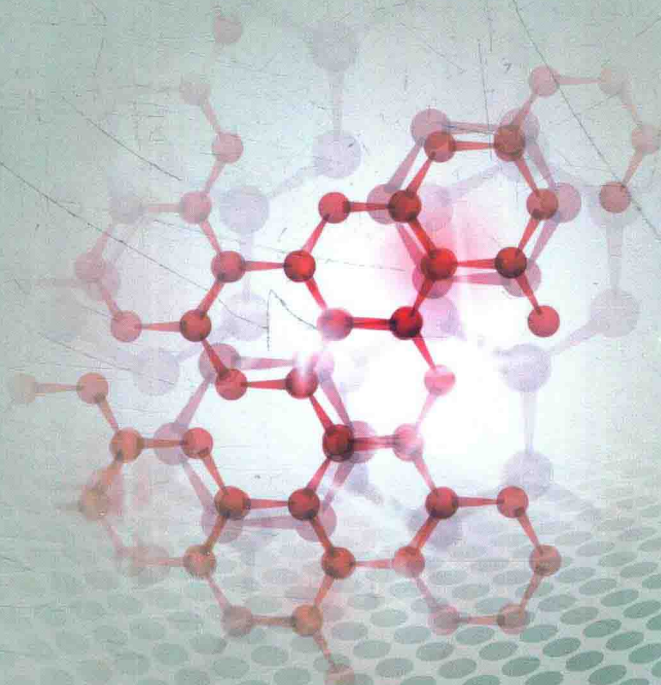


中国腐蚀状况及控制战略研究丛书

新型缓蚀剂 合成与评价

李伟华 著



科学出版社

中国腐蚀状况及控制战略研究丛书

新型缓蚀剂合成与评价

李伟华 著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书以酸性、中性两种金属腐蚀环境为主线,贯穿新型缓蚀剂材料的有机合成和性能评价研究。全书共四部分:第1章,缓蚀剂概述;第2章,酸性介质缓蚀剂的合成及缓蚀性能评价;第3章,中性介质缓蚀剂的合成及缓蚀性能评价;结语,缓蚀剂的前景与展望。

本书可供缓蚀剂及相关领域的生产技术人员、使用人员以及从事新产品开发的研究人员阅读使用,也可供相关专业的大专院校师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

新型缓蚀剂合成与评价/李伟华著. —北京:科学出版社,2015.10
(中国腐蚀状况及控制战略研究丛书)
ISBN 978-7-03-046092-9

I. ①新… II. ①李… III. ①缓蚀剂-化学合成-评价 IV. ①TQ047.6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 252786 号

责任编辑:顾英利 宁 倩 / 责任校对:赵桂芬

责任印制:肖 兴 / 封面设计:陈 敬

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

新科印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2015年10月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2015年10月第一次印刷 印张:20

字数:380 000

定价:98.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

“中国腐蚀状况及控制战略研究”丛书 顾问委员会

主任委员：徐匡迪 丁仲礼

委员（按姓氏笔画排序）：

丁一汇	丁仲礼	王景全	李 阳	李鹤林	张 偲
金翔龙	周守为	周克崧	周 廉	郑皆连	孟 伟
郝吉明	胡正寰	柯 伟	侯立安	聂建国	徐匡迪
翁宇庆	高从堦	曹楚南	曾恒一	缪昌文	薛群基
魏复盛					

“中国腐蚀状况及控制战略研究”丛书 总编辑委员会

总 主 编：侯保荣

副总主编：徐滨士 张建云 徐惠彬 李晓刚

编 委（按姓氏笔画排序）：

马士德	马化雄	马秀敏	王福会	尹成先	朱锡昶
任小波	任振铎	刘小辉	刘建华	许立坤	孙虎元
孙明先	杜 敏	杜翠薇	李少香	李伟华	李言涛
李金桂	李济克	李晓刚	杨朝晖	张劲泉	张建云
张经磊	张 盾	张洪翔	陈卓元	欧 莉	岳清瑞
赵 君	胡少伟	段继周	侯保荣	宫声凯	桂泰江
徐玮辰	徐惠彬	徐滨士	高云虎	郭公玉	黄彦良
常 炜	葛红花	韩 冰	雷 波	魏世丞	

丛 书 序

腐蚀是材料表面或界面之间发生化学、电化学或其他反应造成材料本身损坏或恶化的现象,从而导致材料的破坏和设施功能的失效,会引起工程设施的结构损伤,缩短使用寿命,还可能导致油气等危险品泄漏,引发灾难性事故,污染环境,对人民生命财产安全造成重大威胁。

由于材料,特别是金属材料的广泛应用,腐蚀问题几乎涉及各行各业。因而腐蚀防护关系到一个国家或地区的众多行业和部门,如基础设施工程、传统及新兴能源设备、交通运输工具、工业装备和给排水系统等。各类设施的腐蚀安全问题直接关系到国家经济的发展,是共性问题,是公益性问题。有学者提出,腐蚀像地震、火灾、污染一样危害严重。腐蚀防护的安全责任重于泰山!

我国在腐蚀防护领域的发展水平总体上仍落后于发达国家,它不仅表现在防腐蚀技术方面,更表现在防腐蚀意识和有关的法律法规方面。例如,对于很多国外的房屋,政府主管部门依法要求业主定期维护,最简单的方法就是在房屋表面进行刷漆防蚀处理。既可以由房屋拥有者,也可以由业主出资委托专业维护人员进行防护工作。由于防护得当,许多使用上百年的房屋依然完好、美观。反观我国的现状,首先是人们的腐蚀防护意识淡薄,对腐蚀的危害认识不清,从设计到维护都缺乏对腐蚀安全问题的考虑;其次是国家和各地区缺乏与维护相关的法律与机制,缺少腐蚀防护方面的监督与投资。这些原因就导致了我国在腐蚀防护领域的发展总体上相对落后的局面。

中国工程院“我国腐蚀状况及控制战略研究”重大咨询项目工作的开展是当务之急,在我国经济快速发展的阶段显得尤为重要。借此机会,可以摸清我国腐蚀问题究竟造成了多少损失,我国的设计师、工程师和非专业人士对腐蚀防护了解多少,如何通过技术规程和相关法规来加强腐蚀防护意识。

项目组将提交完整的调查报告并公布科学的调查结果,提出切实可行的防腐蚀方案和措施。这将有效地促进我国在腐蚀防护领域的发展,不仅有利于提高人们的腐蚀防护意识,也有利于防腐技术的进步,并从国家层面上把腐蚀防护工作的地位提升到一个新的高度。另外,中国工程院是我国最高的工程咨询机构,没有直属的科研单位,因此可以比较超脱和客观地对我国的工程技术问题进行评估。把这样一个项目交给中国工程院,是值得国家和民众信任的。

这套丛书的出版发行,是该重大咨询项目的一个重点。据我所知,国内很多领域的知名专家学者都参与到丛书的写作与出版工作中,因此这套丛书可以说涉及

了我国生产制造领域的各个方面,应该是针对我国腐蚀防护工作的一套非常全面的丛书。我相信它能够各领域的防腐蚀工作者提供参考,用理论和实例指导我国的腐蚀防护工作,同时我也希望腐蚀防护专业的研究生甚至本科生都可以阅读这套丛书,这是开阔视野的好机会,因为丛书中提供的案例是在教科书上难以学到的。因此,这套丛书的出版是利国利民、利于我国可持续发展的大事情,我衷心希望它能得到业内人士的认可,并为我国的腐蚀防护工作取得长足发展贡献力量。

徐匡迪

2015年9月

丛书前言

众所周知,腐蚀问题是世界各国共同面临的问题,凡是使用材料的地方,都不同程度地存在腐蚀问题。腐蚀过程主要是金属的氧化溶解,一旦发生便不可逆转。据统计估算,全世界每 90 秒钟就有一吨钢铁变成铁锈。腐蚀悄无声息地进行着破坏,不仅会缩短构筑物的使用寿命,还会增加维修和维护的成本,造成停工损失,甚至会引起建筑物结构坍塌、有毒介质泄漏或火灾、爆炸等重大事故。

腐蚀引起的损失是巨大的,对人力、物力和自然资源都会造成不必要的浪费,不利于经济的可持续发展。震惊世界的“11·22”黄岛中石化输油管道爆炸事故造成损失 7.5 亿元人民币,但是把防腐蚀工作做好可能只需要 100 万元,同时避免灾难的发生。针对腐蚀问题的危害性和普遍性,世界上很多国家都对各自的腐蚀问题做过调查,结果显示,腐蚀问题所造成的经济损失是触目惊心的,腐蚀每年造成损失远远大于自然灾害和其他各类事故造成损失的总和。我国腐蚀防护技术的发展起步较晚,目前迫切需要进行全面的腐蚀调查研究,摸清我国的腐蚀状况,掌握材料的腐蚀数据和有关规律,提出有效的腐蚀防护策略和建议。随着我国经济社会的快速发展和“一带一路”战略的实施,国家将加大对基础设施、交通运输、能源、生产制造及水资源利用等领域的投入,这更需要我们充分及时地了解材料的腐蚀状况,保证重大设施的耐久性和安全性,避免事故的发生。

为此,中国工程院设立“我国腐蚀状况及控制战略研究”重大咨询项目,这是一件利国利民的大事。该项目的开展,有助于提高人们的腐蚀防护意识,为中央、地方政府及企业提供可行的意见和建议,为国家制定相关的政策、法规,为行业制定相关标准及规范提供科学依据,为我国腐蚀防护技术和产业发展提供技术支持和理论指导。

这套丛书包括了公路桥梁、港口码头、水利工程、建筑、能源、火电、船舶、轨道交通、汽车、海上平台及装备、海底管道等多个行业腐蚀防护领域专家学者的研究工作经验、成果以及实地考察的经典案例,是全面总结与记录目前我国各领域腐蚀防护技术水平和发展现状的宝贵资料。这套丛书的出版是该项目的一个重点,也是向腐蚀防护领域的从业者推广项目成果的最佳方式。我相信,这套丛书能够积极地影响和指导我国的腐蚀防护工作和未来的人才培养,促进腐蚀与防护科研成果的产业化,通过腐蚀防护技术的进步,推动我国在能源、交通、制造业等支柱产业上的长足发展。我也希望广大读者能够通过这套丛书,进一步关注我国腐蚀防护技术的发展,更好地了解和认识我国各个行业存在的腐蚀问题和防腐策略。

在此,非常感谢中国工程院的立项支持以及中国科学院海洋研究所等各课题承担单位在各个方面的协作,也衷心地感谢这套丛书的所有作者的辛勤工作以及科学出版社领导和相关工作人员的共同努力,这套丛书的顺利出版离不开每一位参与者的贡献与支持。

侯保荣

2015年9月

序

金属腐蚀危害极大,缓蚀剂是以适当的浓度和形式存在于环境介质中,防止或减缓金属腐蚀的一种化学物质或复合物,又称腐蚀抑制剂或阻蚀剂。它的用量很小(0.1%~1%),但效果显著。

由于缓蚀剂保护技术具有经济、高效和通用性强等优点,已成为防腐技术中应用最广泛的方法之一。尤其在海洋油气田管道、化学清洗、机械仪表制造以及石油产品加工过程中,缓蚀剂保护技术已成为最主要的防腐手段。根据近年中国腐蚀调查报告结果,缓蚀剂保护技术的使用每年可为国家挽回腐蚀经济损失 2000 多亿元。新型工业缓蚀剂除了需要满足稳定、高效的缓蚀性能和安全、便捷的使用方法要求以外,还应满足生产和应用过程的绿色环保要求。因此,高性能绿色环保的金属缓蚀剂技术已经成为当今缓蚀剂科学领域的前沿研究热点和发展趋势。

此书系统论述了缓蚀剂分子组成和结构特性在不同腐蚀介质中对金属缓蚀效率的影响,对量子化学构效关系在“缓蚀剂开发云数据库建立”工作中的应用进行了深层次的探讨,将分子设计指导绿色高效缓蚀剂有机合成与萃取筛选的方法体系化。书中还提出了缓蚀性能快速预测评价的可靠手段,完善了缓蚀剂与金属作用机理的微观原位研究方法,所提出的缓蚀剂三维热力学吸附行为的研究方案,使缓蚀剂与金属表面反应产物的实时性原位追踪表征成为可能,具有重要的科学理论价值。

此书是基于作者大量的原创性实验研究数据,将不同种类新型缓蚀剂在不同应用领域研究成果进行了归纳、整合和提炼,深化了环境友好型高效缓蚀剂的理论,为工业装备防腐和维护提供了科学理论指导和新的技术途径,具有重要学术价值和实际应用意义。

侯保荣

2015 年 9 月

前 言

缓蚀剂保护技术因具有工艺简捷、成本低廉、高效节能、适用性强等特点,在机械、化工、能源、交通和国防等各部门行业得到广泛采用,是防止金属在环境介质中发生腐蚀的有效方法之一。

本书将从介绍缓蚀剂的定义、特征和发展历史开始,系统阐述缓蚀剂的分类、选用原则、缓蚀理论和研究方法,归纳与整合不同种类的新型缓蚀剂在不同应用领域研究成果。着重论述缓蚀剂分子组成和结构特性在不同腐蚀介质中对金属缓蚀效率的影响规律,深入探讨和总结绿色高效缓蚀剂的量子化学构效关系,将分子设计指导绿色高效缓蚀剂筛选和开发的方法体系化,并对缓蚀剂性能评价方法做全面、系统和科学的阐述。

本书是在作者研究团队多年来大量原创性实验研究数据基础上,结合当前缓蚀剂的研究与应用技术编著而成的。从实验构思、方法设计到数据处理、结果讨论和理论集成,形成完整的研究链条,能够使读者获得自下而上的体验式阅读经历。本书旨在对缓蚀剂的各方面内容进行比较系统和全面的介绍。如果本书能为从事相关工作的同行提供一点点参考和借鉴,作者将感到非常欣慰。

本书编撰过程得到了侯保荣院士的指导和支持,谨此表示衷心的感谢和谢意!作者的研究团队成员田惠文、闫颖、麻福斌、曹琨、郑海兵、宋立英、何桥、胡李超、陶志华、毕方晓、白永玲等参与了本书缓蚀剂研究方面的工作,中国科学院海洋研究所刘珊珊老师对本书内容提出了宝贵建议并在校稿方面付出辛勤工作,在此一并表示衷心的感谢。感谢国家自然科学基金委员会和山东省自然科学基金委员会提供的课题支持。

由于作者的能力和水平有限,难免有疏漏、不足之处,敬请同行和广大读者批评指正。

李伟华

2015年9月

目 录

丛书序

丛书前言

序

前言

第1章 缓蚀剂概述	1
1.1 缓蚀剂的定义及特点	1
1.2 缓蚀剂的发展简史	1
1.3 缓蚀剂的分类	3
1.3.1 按对电极过程影响分类	3
1.3.2 按改变金属表面状态的情况分类	3
1.3.3 按形成保护膜类型分类	3
1.3.4 按化学组成分类	4
1.3.5 其他分类方法	5
1.4 缓蚀剂的选用原则	5
1.5 有机缓蚀剂的缓蚀理论	8
1.5.1 有机缓蚀剂极性基团的物理吸附	8
1.5.2 有机缓蚀剂极性基团的化学吸附	9
1.5.3 有机缓蚀剂的吸附和络合(螯合)作用	9
1.5.4 有机缓蚀剂的 π 键吸附	10
1.5.5 有机缓蚀剂非极性基团的屏蔽效应	10
1.5.6 缓蚀剂的协同效应和拮抗效应	11
1.5.7 有机缓蚀剂的覆盖效应和负催化效应	12
1.6 有机缓蚀剂的研究方法	12
1.6.1 腐蚀产物分析法	13
1.6.2 电化学分析法	13
1.6.3 缓蚀剂吸附热力学	14
1.6.4 量子化学计算法	16
1.6.5 谱学法和表面分析技术	17
参考文献	19

第2章 酸性介质缓蚀剂的合成及缓蚀性能评价	23
2.1 嘌呤类化合物的合成及缓蚀性能评价	23
2.1.1 嘌呤类化合物的筛选依据及结构特点	23
2.1.2 失重实验	23
2.1.3 动电位极化曲线测试	25
2.1.4 电化学阻抗谱测试	28
2.1.5 腐蚀形貌分析	32
2.1.6 吸附等温模型	33
2.1.7 量子化学计算及缓蚀机理讨论	35
2.1.8 嘌呤类化合物在碳钢表面的吸附行为	39
2.1.9 小结	45
2.2 新型席夫碱-三唑类化合物的合成及缓蚀性能评价	46
2.2.1 席夫碱-三唑类化合物分子的合成	46
2.2.2 失重实验	49
2.2.3 动电位极化曲线测试	50
2.2.4 电化学阻抗谱测试	53
2.2.5 腐蚀形貌分析	57
2.2.6 吸附等温模型	59
2.2.7 量子化学计算及缓蚀机理讨论	60
2.2.8 小结	76
2.3 新型硫脲-三唑类化合物合成及缓蚀性能评价	77
2.3.1 硫脲-三唑类化合物分子的合成	77
2.3.2 失重实验	79
2.3.3 动电位极化曲线测试	80
2.3.4 电化学阻抗谱测试	81
2.3.5 腐蚀形貌分析	84
2.3.6 吸附等温模型	85
2.3.7 量子化学计算及缓蚀机理讨论	86
2.3.8 小结	94
2.4 含脲基三氮唑类化合物的合成及缓蚀性能评价	95
2.4.1 含脲基三氮唑类化合物的合成	95
2.4.2 失重实验	96
2.4.3 动电位极化曲线测试	97
2.4.4 电化学阻抗谱测试	99
2.4.5 吸附等温模型	102

2.4.6 腐蚀形貌分析	105
2.4.7 量子化学计算	106
2.4.8 小结	109
2.5 均三唑环三氮唑类化合物的合成及缓蚀性能评价	110
2.5.1 均三唑环三氮唑类化合物的合成	110
2.5.2 失重实验	112
2.5.3 动电位极化曲线测试	113
2.5.4 电化学阻抗谱测试	115
2.5.5 吸附等温模型	117
2.5.6 量子化学计算	119
2.5.7 小结	122
2.6 含二氢吡唑基三氮唑类化合物的合成及缓蚀性能评价	123
2.6.1 含二氢吡唑基三氮唑类化合物的合成	123
2.6.2 动电位极化曲线测试	124
2.6.3 电化学阻抗谱测试	126
2.6.4 失重实验和吸附等温模型	129
2.6.5 腐蚀形貌分析	133
2.6.6 量子化学计算	133
2.6.7 小结	136
2.7 新型杂环化合物的合成及缓蚀性能评价	137
2.7.1 新型杂环化合物的合成	137
2.7.2 新型杂环化合物在稀盐酸中的缓蚀性能评价	142
2.7.3 新型杂环化合物在稀硫酸中的缓蚀性能评价	158
2.7.4 小结	168
参考文献	169
第3章 中性介质缓蚀剂的合成及缓蚀性能评价	172
3.1 噻二唑类化合物的合成及缓蚀性能评价	172
3.1.1 噻二唑类化合物的合成	172
3.1.2 失重实验	179
3.1.3 电化学阻抗谱测试	182
3.1.4 动电位极化曲线测试	206
3.1.5 吸附等温式拟合	214
3.1.6 腐蚀形貌分析	217
3.1.7 小结	220
3.2 三氮唑类化合物的合成及缓蚀性能评价	220

3.2.1	三氮唑类化合物的合成	220
3.2.2	浓度对缓蚀性能的影响	224
3.2.3	pH 对缓蚀性能的影响	239
3.2.4	温度对缓蚀性能的影响	246
3.2.5	缓蚀作用的持久性	254
3.2.6	量子化学计算	260
3.2.7	不同化合物的缓蚀性能比较	262
3.2.8	小结	264
3.3	壳寡糖及壳寡糖香草醛席夫碱的合成及缓蚀性能评价	266
3.3.1	壳寡糖及壳寡糖香草醛席夫碱的合成	266
3.3.2	失重实验	267
3.3.3	动电位极化曲线测试	268
3.3.4	电化学阻抗谱测试	270
3.3.5	腐蚀形貌分析	273
3.3.6	量子化学计算	274
3.3.7	小结	275
3.4	羧甲基壳寡糖香草醛席夫碱类化合物的合成及缓蚀性能评价	276
3.4.1	羧甲基壳寡糖香草醛席夫碱类化合物的合成	276
3.4.2	失重实验	278
3.4.3	动电位极化曲线测试	279
3.4.4	电化学阻抗谱测试	282
3.4.5	腐蚀形貌分析	287
3.4.6	吸附等温式拟合	288
3.4.7	量子化学计算	290
3.4.8	小结	291
3.5	其他羧甲基壳寡糖席夫碱类化合物的合成及缓蚀性能评价	291
3.5.1	其他羧甲基壳寡糖席夫碱类化合物的合成	291
3.5.2	动电位极化曲线测试	292
3.5.3	电化学阻抗谱测试	294
3.5.4	量子化学计算	296
3.5.5	小结	298
	参考文献	298
	结语 缓蚀剂的前景与展望	302

第 1 章 缓蚀剂概述

1.1 缓蚀剂的定义及特点

在美国材料与试验协会(American Society for Testing and Materials, ASTM)《关于腐蚀和腐蚀试验术语的标准定义》中,定义缓蚀剂是“一种以适当的浓度和形式存在于环境(介质)中时,可以防止或减缓材料腐蚀的化学物质或几种化学物质的混合物”^[1]。一般来说,缓蚀剂是指只需加入微量或少量即可在金属表面起防护作用的物质,这类化学物质可使金属材料在介质中的腐蚀速率明显降低,同时还能保持金属材料原来的物理机械性能不变。添加缓蚀剂后由于缓蚀效果突出,常可以用廉价金属材料代替价格昂贵的耐腐蚀金属材料。

当今的防腐措施主要有:合理选用耐腐蚀材料(根据条件、类型、环境和要求)、采取阴极保护、采取阳极保护、进行介质处理(去除有害成分、调节 pH)、使用缓蚀剂、采用表面覆盖层、进行氧化处理等^[2]。缓蚀剂主要用于中等或较轻腐蚀程度金属系统的长期保护(如用于水溶液、大气和酸性气体介质),以及对某些强腐蚀介质的短期保护(如化学清洗介质),与其他防腐方法相比,使用缓蚀剂有如下特点^[3]:

- (1) 基本上不改变腐蚀环境,就可获得良好的效果。
- (2) 基本上不增加设备投资,就可达到防腐蚀的目的。
- (3) 缓蚀剂的效果不受设备形状的影响。
- (4) 对于腐蚀环境的变化,可以通过改变缓蚀剂的种类或浓度来保持防腐蚀效果。
- (5) 同一配方有时可以同时防止多种金属在不同环境中的腐蚀。

近年来,合理使用缓蚀剂已成为防止金属及其合金在环境介质中发生腐蚀的有效方法。缓蚀剂技术由于具有良好的缓蚀效果和较高的经济效益,已成为防腐技术中应用最广泛的方法之一。尤其在化学清洗、大气环境、工业用水、仪器仪表制造以及石油化工生产过程中,缓蚀剂技术已成为最主要的防腐手段^[4]。

1.2 缓蚀剂的发展简史

1860 年,英国公布了“酸洗铁板用缓蚀剂”这一世界上首项缓蚀剂专利^[5],这份专利提供的缓蚀剂是糖浆与植物油的混合物,从此宣告了人们研究、应用缓蚀剂

时代的开始。

19 世纪 70 年代起,人们开始用糠、骨胶、明胶、糊精等作为酸洗缓蚀剂,早期使用的酸性缓蚀剂较多为动植物原料及其加工产品。

20 世纪初,缓蚀剂的研究和应用开始活跃起来。缓蚀剂的有效组分逐渐从天然植物转向矿物原料加工产品(如煤焦油),从而使缓蚀剂的品种进一步增加。

1900 年,Robinson 和 Sutherland 公布了淀粉作为酸性介质缓蚀剂的专利。20 世纪 30 年代,各国科技人员注意了有机缓蚀剂的开发研究,并开始从煤焦油中分离含氮、硫、氧有机化合物(蒽酮、吡啶、喹啉、硫脲、醛等)的实验,考察它们的缓蚀性能,并论证作为工业缓蚀剂的可行性。

1920 年,甲醛开始作为酸性介质中钢的有机缓蚀剂。

1929 年,Fager 指出单宁酸对锅炉水防腐蚀的作用。

20 世纪 30 年代中期,人工合成有机缓蚀剂获得成功,被认为是缓蚀剂技术的一次重大突破。

1935 年以后,大批有机化合物如蒽、硫脲、喹啉、吡啶、噻唑及其衍生物被用于酸性介质中抑制金属腐蚀。此后各国均重视含氮、硫、氧有机物的缓蚀性能及用于缓蚀剂开发的可能性。

20 世纪 50 年代初期,苯并三唑(benzotriazole, BTA)对铜系金属的优异缓蚀性能引起科技界的广泛重视,并迅速开发应用于中性及弱碱性溶液中的铜及铜合金的缓蚀剂。苯并三唑作为铜的缓蚀剂,应用至今,久盛不衰。为了适应在酸性介质中铜、铝、钢铁等金属的耐腐蚀要求,又相继成功研制出硝基苯并三唑(BTA-NO₂)、羧基苯并三唑(BTA-COOH)、氨基苯并三唑(BTA-NH₂)、甲基苯并三唑(BTA-CH₃)、巯基苯并噻唑(mercaptobenzothiazole, MBT)等苯并三唑的衍生物。

20 世纪 80 年代,苏联在石油工业中使用了环戊基苯酚缩合物作为碳钢在浓盐酸中的缓蚀剂,使用硫脲衍生物(二邻甲苯硫脲)加入表面活性剂可控制氨基磺酸对 20[#] 碳钢的腐蚀。80 年代初期,Salch 等探索从天然植物中提取缓蚀剂有效成分,实验取得初步成功。

随着缓蚀剂的广泛应用,很多环境问题也随之出现,如无机的铬酸盐、亚硝酸盐有毒^[6],有些有机磷缓蚀剂的排放会造成环境的富营养化^[7]。因此,寻找新型绿色缓蚀剂的诉求显得非常迫切,其中研究从自然资源(如植物)中提取天然化合物作为有缓蚀作用的物质受到广泛的关注。基于环境保护和可持续发展战略的需要,工业缓蚀剂不仅要求具有稳定高效的缓蚀效果和安全方便的管理使用方法,而且在应用开发过程中要适应绿色化学的要求,降低产品的环境负荷。绿色化学包括从化学制品的原料、生产、废弃、回收等环节减少对人类健康和环境产生危害的全部技术和方法。因此,基于绿色化学概念,围绕性能和经济目标的提升,开发对环境不构成破坏作用的环境友好型缓蚀剂成为未来缓蚀剂行业发展的重要方向^[8-10]。

1.3 缓蚀剂的分类

1.3.1 按对电极过程影响分类^[11]

1. 混合型缓蚀剂

这类缓蚀剂对阴极反应和阳极反应的影响差别不大,添加缓蚀剂后腐蚀电位与未添加缓蚀剂的溶液相比无明显的变化,又称混合抑制型缓蚀剂。例如,含氮(如胺类、咪唑啉类、季铵盐类和有机胺的亚硝酸盐等)、含硫(硫醇、硫醚和环状含硫有机化合物等)、既含氮又含硫(如硫脲及其衍生物等)的有机化合物、琼脂、生物碱等。

2. 阳极型缓蚀剂

这类缓蚀剂的加入主要是抑制阳极反应,添加缓蚀剂后腐蚀电位显著向正方向移动,又称阳极抑制型缓蚀剂。例如,铬酸盐、硝酸盐、亚硝酸盐、正磷酸盐、硅酸盐等。该类缓蚀剂在添加时,若用量不足,则不能完全覆盖阳极表面,这样便形成了大阴极小阳极的腐蚀原电池,反而加速了金属的腐蚀。因此,该类缓蚀剂又有“非界稳性缓蚀剂”之称。

3. 阴极型缓蚀剂

这类缓蚀剂的加入主要是抑制阴极反应,添加缓蚀剂后腐蚀电位明显向负方向移动,又称阴极抑制型缓蚀剂。例如,聚磷酸盐、硫酸锌、酸式碳酸钙、砷离子、铋离子等。该类缓蚀剂在使用时,如果用量不足不会加速金属的腐蚀,因此,阴极型缓蚀剂又有“界稳性缓蚀剂”之称。

1.3.2 按改变金属表面状态的情况分类^[12-15]

1. 成膜型缓蚀剂

成膜型缓蚀剂又称“相界型”缓蚀剂,即化合物通过参与电极反应或与腐蚀的产物化合成难溶的化合物而在金属表面形成新的相。

2. 吸附型缓蚀剂

吸附型缓蚀剂又称“界面型”缓蚀剂,即缓蚀剂在金属表面形成一层连续的或不连续的吸附层。

1.3.3 按形成保护膜类型分类

根据缓蚀剂在金属表面形成的保护膜性质,可以将其分为以下三类。