

金属的缓蚀剂

И.Н.普契洛娃

〔苏〕С.А.巴列津 著

В.П.巴兰尼克

化学工业出版社

本书叙述水和酸、碱、盐的水溶液中的金属缓蚀剂；以及大气条件下的和非水液态介质中的缓蚀剂。除了实用上的知识和很多试验研究的结果之外，本书也论述了关于缓蚀剂作用机理的理论概念，并且阐述了它们的分类。

本书供各工业部门（化学、金属加工、石油等工业）的广大工程技术人员在解决一系列保护金属免遭腐蚀破坏的实际问题时作参考。

И. Н. ПУТИЛОВА, С. А. БАЛЕВИЧ, В. П. БАРАНИК

ИНГИБИТОРЫ

КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ

ГОСХИМИЗДАТ (МОСКВА • 1958)

金屬的緩蝕劑

方一鶴 譯

化学工业出版社出版 北京安定門外和平北路

北京市书刊出版业营业許可証出字第092号

化学工业出版社印刷厂印刷 新华书店发行

开本：850×1168公厘 1/32 1959年12月第1版

印张：4 $\frac{25}{32}$

1959年12月第1版第1次印刷

字数：120千字

印数：1—2800

定价：(10) 0.77元

书号：15063·0580

目 录

序	3
引言	5
参考文献	10
第一章 緩蚀剂的分类及其作用规律	11
緩蚀剂的分类	11
緩蚀剂浓度对金属腐蚀速度的影响	15
緩蚀剂混合物的作用	18
腐蝕減緩剂与激发剂混合物的作用	23
温度对緩蚀剂作用的影响	25
介质运动速度对腐蚀速度及緩蚀剂作用的影响	30
参考文献	36
第二章 关于緩蚀剂保护作用机理的概念	38
保护作用的吸附理論	40
过电位理論	41
保护作用的成膜理論	45
参考文献	60
第三章 酸的水溶液中的緩蚀剂	63
硫酸溶液中的緩蚀剂	67
盐酸溶液中的緩蚀剂	70
硝酸溶液中的緩蚀剂	74
金属酸洗过程中的緩蚀剂	83
清除金属锈皮时緩蚀剂的应用	88
酸洗时氢往金属中的扩散	91
参考文献	99
第四章 碱的水溶液中的緩蚀剂	101
鋁的緩蚀剂	101
鋅的緩蚀剂	106
鉄的緩蚀剂	108

参考文献	110
第五章 水及鹽的水溶液中的緩蝕劑、大氣腐蝕緩蝕劑	111
水及鹽的水溶液中的無機緩蝕劑	112
亞硝酸鹽	112
鉻酸鹽與重鉻酸鹽	114
磷酸鹽	118
矽酸鹽	122
其他無機緩蝕劑	123
中性水溶液中的有機緩蝕劑	123
大氣腐蝕緩蝕劑	127
参考文献	136
第六章 非水液態介質中的緩蝕劑	139
含醇與苯酚的介質中的緩蝕劑	140
鹵代烴中和 $AlCl_3$ 的苯溶液中的緩蝕劑	141
液態碘氫化合物中的緩蝕劑	142
参考文献	147
附錄	148
附錄 I 4M酸洗添加劑的應用	148
附錄 II 應用緩蝕劑的鋼製品化學去銹	148
附錄 III 應用鹽酸以溶解鍋爐水垢	151
附錄 IV 金屬的膏劑去銹和鈍化	153
附錄 V 應用浸漬緩蝕劑的紙防止金屬遭受大氣腐蝕	154

序

由于工业和新技术的发展，防止金属遭受腐蚀破坏的问题越发显得重要了。现代的科学和技术拥有各种各样防止腐蚀的方法。但是，由于工程上日益增多地利用各种侵蚀性介质、高温与高压，以及尺寸应满足高精度度要求的金属制品，创造和运用新的、更加有效的金属保护方法仍然是一项具有现实意义的课题。

在很多情况下，各种复盖层(金属的、油漆的)及其他保护金属的方法显得不够完善或不适用(例如，在防止精密量具及仪器等的锈蚀时)，这时应用缓蚀剂(阻蚀剂)则是适宜的。利用缓蚀剂不仅可避免几十万吨的黑色金属及有色金属遭受破坏，而且经常还可大为改善劳动条件和提高劳动生产率。

工业上应用缓蚀剂已有的经验，在技术文献上应该获得比较广泛的阐明，因为用缓蚀剂防止金属腐蚀的问题愈来愈引起各种不同职业和专业的工作者的注意。

在 Гохимиздат(苏联国家化学文献科学技术出版社)1948年出版的“酸腐蚀缓蚀剂的应用 (Применение ингибиторов кислотной коррозии)”小册子中，我们曾经在较窄的范围内研究了在硫酸及盐酸的水溶液中，应用黑色金属的缓蚀剂的问题。在这一小册子出版之后的这段时期内，在工业上应用缓蚀剂方面积累了丰富的经验，并且合成了新的、不仅能减缓在酸中的、而且也能减缓在水介质及中性电解液中的腐蚀的缓蚀剂，以及大气腐蚀的缓蚀剂。也成功地研究了与研究缓蚀剂作用机理有关的理论问题；目前，在很多情况下已可有理论根据针对一系列介质对金属作用的具体条件选择适当的缓蚀剂。因此，我们认为现在将应用缓蚀剂的理论与实践领域内的已有资料，加以有系统地整理和总结(虽然并不完整)是合适而适时的。本书阐述了各研究者的很多工作的结果(参看每一章末的参考文献表)；而且也列出了作者在研究和实际工作过程中获得的资

料。

书中未叙述腐蚀理论的一般问题，因为作者设想读者已经熟悉腐蚀过程和现象的理论基础，而且这些在很多易懂的参考书中已相当完整而通俗地加以叙述了(例如，可参看 Н. Д. Томашев, Теория коррозии металлов, Металлургиздат, 1952*; С. А. Балежин, Коррозия металлов и борьба с ней, изд. "Знание", 1952*; Отчего и как разрушаются металлы, Учпедгиз, 1956)。

由于本书是总结关于应用缓蚀剂的理论和实践问题的资料的初次尝试，作者将对一切旨在消除本书可能存在的缺点的批评和意见，表示谢忱。同时，我们深深感谢 С. Г. 维姜金(Веденкин)教授，他在审查本书的手稿时给予了宝贵的指示。

作者

* 列出的参考书中头两本有中译本，分别为：

金属腐蚀理论，Н. Д. 托马舍夫著，余伯年、华保定等译，科学出版社，1957年，]

金属腐蚀及其防止办法，徐荣达译，火时中校，人民交通出版社，1954年。

引 言

所謂緩蝕劑或阻蝕劑(腐蝕抑制劑)(來自拉丁詞inhibere——抑制),是一種能抑制,而在很多情況下實際上能完全停止金屬在侵蝕性介質中的破壞過程的物質。這類物質可看成是特殊的、腐蝕過程的負催化劑^{1、2}。

長期以來,緩蝕劑只應用在液態介質中,目前已成功地嘗試應用於氣態介質中(揮發性的大氣腐蝕緩蝕劑),以及固態及半液態介質中(在油漆膜、包裝材料、保護塗脂中添加緩蝕劑)。

還在不久以前,緩蝕劑僅用以減緩黑色金屬的腐蝕,最近幾年它已開始用以保護有色金屬鎂、鋁、鋅、錫與銅,及其合金電子合金(Электрон)、硬鋁(Дуралюминий)、黃銅等。

簡史 在中世紀,酸腐蝕的緩蝕劑就已為人所知曉。兵工匠師在酸洗鋼製品以除去氧化鐵皮(鐵鱗)時,在酸中添加各種有機物——面粉、糠皮、酵母等以減緩金屬的溶解和防止酸洗脆性的產生。

應用阻蝕劑領域內的第一個專利權,大概是波爾都因(Болдуин)³獲得的,他提議用糖漿及植物油的混合物作為酸洗鐵板時的附加物(添加劑)。1900年羅賓遜(Robinson)與塞特蘭(Sutherland)⁴取得了含淀粉的緩蝕劑的專利權。1907年,Ч.Е.拉浮蒂(Laverty)與А.Ф.拉浮蒂⁵建議使用碳氫化合物(其中包括焦油及油類)作緩蝕劑。二十年代末,在蘇聯和其他國家廣泛地應用了福格爾(Фогель)⁶研究出的各種添加劑。

1928年,在蘇聯開始了探尋和製造合成緩蝕劑的工作。在卡爾波夫(Карпов)研究所里研究出了一種酸洗添加劑“安特拉(Антра)”,系由蔥或蔥油經磺化而製成。1929年А.И.基泊里阿諾夫(Кирианов)⁸提出了被他稱為ТМ添加劑的添加劑,它是分餾煤焦油時獲得的重油。

在30年代，开始使用植物中含有的各种物质做为酸洗添加剂。列宁格勒某工厂酸洗车间的技师伯兰德(Бранд)在1931年试验过用白屈菜(学名 *chelidonium majus*) 与其他植物的干燥的茎和叶作为加入硫酸中的酸洗添加剂。几乎在同一时期，卡尔波夫(Карпов)工厂(莫斯科)开始出产 Ж-1 牌酸洗添加剂，这是一种粉碎的渣饼——植酸钙镁(фитин)生产中的废料。以后，Б. И. 埃里金(Элькин)，В. П. 巴兰尼克(Бараник)及И. Н. 普契洛娃(Путилова)在莫斯科大学胶体化学试验室中进行的研究⁹指出，植物提取物中的缓蚀剂本身一般是生物碱及其他含氮有机碱，以及碳水化合物、蛋白质和这些物质的酸性水解产物。在作者们前一段时间出版的一本小册子¹⁰中，叙述了在酸溶液中用化学方法清理金属(除锈，等等)时应用的、自植物中提取出的缓蚀剂。

动物类蛋白质(肉类及乳类加工工业的废料)经浓硫酸溶液处理后能够起减缓酸腐蚀的作用。这类物质用作 КС 酸洗添加剂(斯捷潘诺夫 Степанов 与契莫兴 Тимохин¹¹ 提出的)和“сульфошлям”(索洛维契克 Соловейчик 与塞尔盖耶夫 Сергеев¹² 提出的)中的缓蚀剂。

此后(40年代)，盐酸溶液中的酸腐蚀缓蚀剂不但开始用于钢材的酸洗(除氧化铁皮)，同时也用于其他目的——用于从位于碳酸盐岩层中的油田开采石油、除去锅炉的水垢、清除金属的锈层、等等。从1942年开始，在作者们¹³⁻¹⁶的参与下，研究并制出了酸腐蚀缓蚀剂“乌尼可尔”(Уникол)、ПБ-4、МН、ЧМ 等。

现在，工业上生产着 ПБ-5 缓蚀剂及 ЧМ 酸洗添加剂。ПБ-5 缓蚀剂仅用于抑制金属在盐酸中的腐蚀(减缓钢、铝合金及锌的腐蚀)。此外，ПБ-5 缓蚀剂也可加入成品盐酸中，这种盐酸被称为缓蚀盐酸(ингибированная соляная кислота)(参看73页)。ЧМ 添加剂用以抑制黑色金属在硫酸溶液中的腐蚀；而且，添加剂中含有的缓蚀剂也可有效地抑制在盐酸中的腐蚀。

大约在半世纪以前，为了减缓在水及中性电解质水溶液中的腐蚀过程，开始在其中添加无机缓蚀剂(亚硝酸盐、铬酸盐、磷酸盐等)，这些物质在文献中经常也被称为钝化剂(пассиватор)¹⁷。近年来，在这一方面特别广泛地应用亚硝酸钠及重铬酸钾¹⁸⁻²¹。

不久以前曾經確定^{22, 23}，某些有机物如苯甲酸鹽(苯甲酸钠、苯甲酸鉍等)、某些胺及胺的亚硝酸盐是阻止鋼在水、鹽的水溶液及抗冻剂中銹蝕的高效率的緩蝕剂。以后又查明，具有高蒸气压的有机緩蝕剂——揮发性緩蝕剂——能溶解于放在潮湿大气中的金属表面上的水膜中，从而抑制了大气腐蝕。

是否可以減緩某些金属在碱中的腐蝕，这一問題也是很有意思的。已知的这类緩蝕剂大部分用以抑制鋁的腐蝕。也有关于阻止鋅及鉄在碱中溶解的緩蝕剂的資料。至今为止，碱中的緩蝕剂在工业上应用得还比較少。

在近代技术上应用的对金属有侵蝕作用的液态介質中，有很多是完全不含水，或者只含有少量水。在这些介質中的腐蝕过程，其速度有时也可能是相当大的，在很多情况下，这种腐蝕过程的速度甚至会超过在水溶液中的腐蝕过程的速度²⁵。在我們称为非水溶液的这类系統中应用緩蝕剂，是一种保护遭受这类介質作用的金属的有效而經濟上合算的方法。

下面列举出属于不含水、或除水之外尚含有較多数量其他液态組份的液态系統：

1. 醇及醇水混合物，例如，用做防冻剂的乙二醇溶液；
2. 液体燃料汽油、煤油等；
3. 內燃机油；
4. 用以防止金属在保存条件下腐蝕的涂料；
5. 漆膜；
6. 氯有机溶剂——二氯乙烷、三氯甲烷等；
7. 用于有机合成过程中的氯化鋁的苯溶液。

緩蝕剂在实际上已被用作各种添加在燃料、油、防冻剂及其他液体中的添加剂。

中性介質中的有机緩蝕剂，尤其是大气腐蝕緩蝕剂开始广泛地用于苏联的工业上。例如，采用揮发性緩蝕剂碳酸单乙醇胺去浸漬包裝紙，就可以預防小型金属制品腐蝕。将这种緩蝕剂加入涂脂中，并用这种涂脂保护金属制品，就可以大大地降低制品的腐蝕程度。

近来，在苏联及其他国家，正在进行着很多制造及研究緩蝕剂的工作。在科学技术杂志中，愈来愈多地发表关于緩蝕剂作用的物理化学规律的研究結果，其中研究了与緩蝕剂作用的分子机理有关的问题。毫无疑问，最近几年内，緩蝕剂的应用会愈益普遍起来的。

評定緩蝕剂的作用的方法 研究緩蝕剂时，几乎不管研究的特点为何，定量地評定緩蝕剂对腐蝕过程的作用效率都是重要的。甚至于为了說明該物质是否是緩蝕剂这一问题，也需要进行很多次腐蝕速度的測定，然后再来比較在同一介质中含有緩蝕剂时的腐蝕量(ρ)与不含緩蝕剂时的腐蝕量(ρ_0)。只有在相当大量地測定了在該条件下的 ρ 及 ρ_0 值的基础上，才可能做出正确的結論*。

測定腐蝕速度时最常应用重量法——測定金属試样在引起腐蝕的侵蝕性介质中停留 τ 时间后的重量損失 Δp 。 ρ 值由下式算出：

$$\rho = \frac{\Delta p}{\tau s}$$

式中 s ——試样的表面积。

腐蝕速度 ρ 以1米²表面在1小时中損失的克数(克/米²·小时)或1厘米²表面在1小时中損失的克数(克/厘米²·小时)及其他重量单位表示。其次，腐蝕速度用腐蝕过程的透入金属的深度 $[\rho]$ (毫米/年或微米/年)表示。

当腐蝕产物残留在金属表面时(例如，当鋼銹蝕时)，緩蝕剂的保护作用則是在用机械方法或化学方法除去腐蝕产物后測定的(按試样重量的改变)。

如果腐蝕时放出氢或吸收氧，那么腐蝕过程的速度可由一定时间内放出(或吸收)的气体体积的改变来評定。在很多情况下，特别是在酸及碱中腐蝕时(其速度經常都是很大的)，这一体积法是有优点的，因为用它确定腐蝕速度与时间的关系： $\rho = f(\tau)$ 。

如果由于加入緩蝕剂延长了感应期(至开始明显的腐蝕之前的一段时间)，那么緩蝕剂的效率就根据未看到腐蝕的这段时间来評定²⁶。

* 最少的測定次数应为三次。若試驗的重現性(воспроизводимость)不好，測定次数应增加至10次或更多些。

大部分研究者在評定緩蝕劑的作用結果時，都是比較 ρ 及 ρ_0 的算術平均值。但是，這樣的比較法遠非在任何情況下都是最合理而正確的評定緩蝕劑性能的方法，有時這還可能得出在實用方面很危險的結論。我們認為，根據腐蝕速度值 ρ 及 ρ_0 的極大值來評定緩蝕劑是比較正確的。這一方法特別應該推薦用於整理用重量法或體積法測定表面積比較小的試樣的腐蝕量時所獲得的試驗數據。

但是，在很多情況下，如果有局部深腐蝕的危險時，這一評定方法仍然是很不充分的。例如，在應用所謂危險的緩蝕劑時（15頁及其後），由於它的存在總的腐蝕量雖然比較小，但金屬卻可能發生局部的破壞——所謂針孔腐蝕（пикетинг）。

為了評定這類緩蝕劑是否可在實際上應用，絕對需要測定表面各部分的腐蝕破壞的深度 δ 。 δ 值可以用顯微鏡並配合以測定 ρ 及 ρ_0 的算術平均值的方法加以測定。在這一情況下，建議採用比較 Π 值的方法來評定緩蝕劑， Π 值——在含有及不含有緩蝕劑時腐蝕破壞透入金屬的深度。

$$\Pi = [\rho] + \delta_{\text{最大}}$$

式中 $[\rho]$ 及 $\delta_{\text{最大}}$ 以微米/年表示。

緩蝕劑的作用效率很常用相對值——抑制系數或抑制效率 r 與保護作用 z （%）表示：

$$r = \frac{\rho_0}{\rho}, \quad z = \frac{\rho_0 - \rho}{\rho_0} \times 100$$

z 值指出了在含有緩蝕劑的該介質中腐蝕速度降低了百分之幾²⁷。

值 r 與 z 之間的關係以下式表示：

$$r = \frac{100}{100 - z}, \quad z = 100 \left(1 - \frac{1}{r} \right)$$

緩蝕劑的抑制系數及保護作用與遭受腐蝕的金屬的組成有重大的關係。例如，鋼的含碳量就對它的腐蝕過程有重大的影響。本書中鋼牌號均按照ГОСТ 380—50的規定標明（如Ст.1、Ст.2等相當於ГОСТ 380—41中規定的10號鋼、20號鋼等）。

参考文献

1. Бейли, Торможение химических реакций, Госхимиздат, 1940
2. H. Fischer, Z. Metallkunde, 46, 5, 350 (1955)
3. Англ. пат. 2327.
4. Пат. США 640491 и 650095, 1900 г
5. Пат. США 856644, 1907 г.
6. О. Фогель, сов. пат. 3808, 1929 г.; O. Vogel, герм. пат. 509264, 346530, 558023, 1932 г.; пат. ФРГ 805341, 1951 г.; англ. пат. 158768, 188713; швейц. пат. 90310; австрийск. пат. 91893; пат. США 1433579, 1460395.
7. Сов. пат. 8741, 1929 г.
8. А. И. Киприанов, Препараты для травления железных изделий, Труды Украинского института прикладной химии, Харьков, 1930.
9. В. П. Баранник, И. Н. Путилова, Ученые записки МГУ, вып. 78 (1945).
10. И. Н. Путилова, С. А. Балезин, В. П. Баранник, Защита металлов от разъедания кислотами, Госхимиздат, 1945.
11. Сов. авт. свид. 40127, 1934 г.
12. Сов. авт. свид. 35523, 1934 г.
13. В. П. Баранник, И. Н. Путилова, Хим. пром., 9, 266 (1948).
14. И. Н. Путилова, Материалы технической конференции по оформлению и покрытиям металлоизделий, Гизместром, 1948.
15. В. П. Баранник, И. Н. Путилова, Хим. пром., 4, 103 (1949).
16. С. А. Балезин, В. П. Баранник, И. Н. Путилова, Применение ингибиторов кислотной коррозии металлов, Госхимиздат, 1948.
17. И. Л. Розенфельд, Замедлители коррозии в нейтральных средах, Изд. АН СССР, 1953.
18. G. Bauvais, Sci. et vie, 83, 424 (1953); Chem. Age, № 1557, 725 (1949).
19. А. Е. Романушкина, В. П. Баранник, Хим. пром., 4, 116 (1953).
20. В. О. Милявская, Сообщения Института технико-экономической информации, 1949.
21. N. Haskerman, B. Markides, Ind. Eng. Chem., 3, 523 (1954).
22. Chem. Trade J., 124, 3234, 609 (1949).
23. F. Wormwell, A. Mercer, J. Appl. Chem., 1, 2 (1953).
24. С. А. Балезин, В. П. Баранник, сов. авт. свид. 99903, 1952 г
25. Л. Г. Гиндин, В. А. Казакова, И. Н. Путилова, ДАН СССР, 80, 5, 277 (1951).
26. Л. Г. Гиндин, И. Н. Путилова, ДАН СССР, 86, 5, 973 (1952).
27. С. Д. Бесков, С. А. Балезин, Ученые записки Московского государственного педагогического института им. Ленина, 44, 3 (1947)

第一章

緩蝕剂的分类及其作用規律

尽管在利用緩蝕剂来防止腐蚀这一领域中获得了显著的成就，但是理論問題，特别是关于緩蝕剂作用的物理-化学实质的概念，仍然还是探討得比較少的。緩蝕剂的研究，对于发展化学反应抑制的一般理論和了解具有电化学特征的多相过程动力学都是很重要的。

由于緩蝕剂的化学性质及其应用条件格外繁复，因此，非常迫切需要探討緩蝕剂的合理分类法¹。最简单的是按照它們在各种侵蝕性介质中的应用，把所有已知的緩蝕剂分成不同类别。但是，为了更加完整地了解緩蝕剂，还需要对它另加說明。

緩蝕剂的分类

有人企图按照化学組成和结构来將緩蝕剂加以分类²⁻⁵。这一原則对于研究合成新緩蝕剂的方法和确定复杂混合物（例如，自然产品）中的緩蝕物质本身时，都是绝对有用的。但是应该指出，用作緩蝕剂的很多物质，实际上只是由于在该介质中或在金属表面上（例如在吸附层中）的化学变化的結果而变成緩蝕剂的。用作緩蝕剂的化合物，經常只是用以生成緩蝕剂本身的原始物质。

腐蚀过程通常分成化学性质的和电化学性质的⁶，緩蝕剂似乎也可这样地来分类。但是，因为极大多数腐蚀过程都具有电化学性质，因此我們已經知道的緩蝕剂大部分都应该归入抑制电化学反应的物质之列。曾經企图根据緩蝕剂所抑制的是腐蚀过程的哪一阶段——阳极、阴极或同时阻滯二者——，进一步把电化学过程的緩蝕剂分成阳极类、阴极类或混合类，但这一嘗試未获得成功。对緩蝕剂的試驗⁷⁻⁹指出，几乎所有的緩蝕剂都同时影响到两个过程，因此，不可能足够精确地把緩蝕剂分成阴极类的和阳极类的。但是，电化学特性还是有益于了解緩蝕剂的作用机理¹⁰的。

选择某一定介质中的缓蚀剂时，重要的是了解它的作用的性质，是在金属表面造成保护膜，甚至是单分子膜(A型缓蚀剂)呢，还是减小介质对金属的侵蚀性(B型缓蚀剂)。

在某一些缓蚀剂存在时，同时在金属表面生成保护膜和减小了介质的侵蚀性(AB混合型缓蚀剂)。一般，这类缓蚀剂的特点是某一保护作用(例如在金属表面上生成膜)占优势(AB型缓蚀剂)。

实际上经常应用A型缓蚀剂。例如，在盐酸及硫酸中的钢的缓蚀剂(所谓酸洗添加剂，第67、70页)就是这类缓蚀剂。很多种在水及盐的水溶液中的金属的缓蚀剂，例如保护水及盐的稀溶液中的钢的亚硝酸钠，也应该列入此类。

B型缓蚀剂可以称为介质的去活化剂。添加入水中以便把溶解于其中的氧结合起来的亚硫酸盐(经常是 Na_2SO_3)是去活化剂的一个例子。尿素也可以作为去活化剂(B型缓蚀剂)的另一例子，在硝酸溶液中添加尿素可大大地降低铜在其中的溶解速度。很多研究论文^{11, 12}指出，铜与硝酸之间的反应速度由于尿素使中间生成的亚硝酸分解而减少。硝酸对铜的腐蚀作用首先是由于混有 HNO_2 而引起的。

实际上很广泛应用着在水溶液及水中添加碱或碱金属的碳酸盐(一般是 NaOH 或 Na_2CO_3)，以防止钢制品腐蚀的方法。碱的保护作用首先是在于，有碱存在使氢离子的浓度降低，因而使介质对钢的侵蚀性降低。此外，有碱存在时，在金属表面上生成了极薄的难溶性的铁的氢氧化物(或碳酸盐)薄膜。因此，碱可以归为BA混合型缓蚀剂，因为其特点是对介质的去活化作用占优势。

A及B型缓蚀剂也可以按照它们对腐蚀过程速度的影响分类。图1中以曲线图表示出在无缓蚀剂(曲线1)与有缓蚀剂(曲线2)的介质中的腐蚀速度 ρ 与时间 τ 的关系[$\rho = f(\tau)$]。

所有A型缓蚀剂均可分成三类。I类缓蚀剂(图1a)仅减小腐蚀过程的速度而不使它完全停止。

有时它们可很有效地阻滞腐蚀过程，使其速度降低至几百分之一，甚至于几千分之一。但是，有这类缓蚀剂存在时的腐蚀速度，虽然很小，但终究有其一定的数值，特别是如果观察比较长时间时

更是如此。Ⅰ类缓蚀剂(ⅠA缓蚀剂)的典型代表是以后要叙述的在硫酸及盐酸溶液中的铜的缓蚀剂。

Ⅱ类缓蚀剂(图16)使腐蚀过程的感应期(也即开始出现可见的

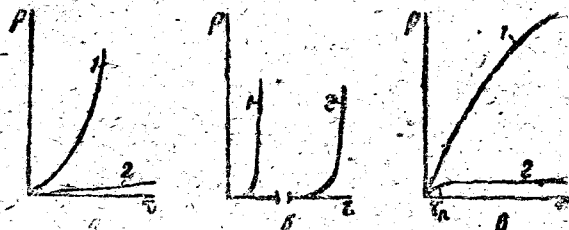


图 1 A型缓蚀剂对腐蚀过程速度的影响

a—Ⅰ类缓蚀剂；б—Ⅱ类缓蚀剂；в—Ⅲ类缓蚀剂；

1—无缓蚀剂的过程；2—有缓蚀剂存在

腐蚀时所经过的时间)延长,因此,使金属对侵蚀性介质的作用具有一种独特的暂时性的抗蚀性(временный иммунитет)。因此Ⅱ类(ⅠA)缓蚀剂可称为金属的抗蚀剂(иммунизатор)。属于抗蚀剂的有在硫的苯溶液中的铜的缓蚀剂。氧化的松节油及醌类这些物质也可作为铜的抗蚀剂。其中最有效的是蒽醌,它可以使铜与硫之间在400天内无明显的反应。

有根据假定,具有感应期的腐蚀过程具有链锁反应性质。抗蚀剂的保护作用看来是很特殊的,这与固体表面上进行的链锁反应的特点有关。

在铜与硫互相反应的条件下,溶于苯中的环状硫分子 S_8 具有比较小的反应能力。可与铜起反应的只是吸附硫的环状硫分子 S_8 断开时在铜表面上生成的单独的原子或链状硫分子 $\cdots -S-S-S-S-\cdots$ 。硫与苯溶液中的铜之间的反应被阻抑的原因大概是,存在蒽醌时不生成活态的硫,或者生成后就立即与蒽醌化合而来不及与金属起作用。

上述解释还有待试验来加以证明,只是多多少少可能的假定¹³。

第三类缓蚀剂(ⅢA缓蚀剂)是由于在金属表面上生成保护膜(一般是多分子的)而使它钝化的物质。这类缓蚀剂——钝化剂的特

点在于：在一定浓度下，经过某一生成保护膜所需的短时间 τ_n （参看图 10）之后，它们实际上使腐蚀过程完全停止。典型的钝化剂是溶解于水的磷酸盐、硅酸盐、亚硝酸盐及其他某些盐类，它们广泛地用以防止钢及其他金属在水溶液中腐蚀。正如一些研究论文中指出的那样，这类物质生成了一般是由氧化物或不溶性的盐组成的薄膜。这层薄膜是把金属和侵蚀性介质隔绝开来的新的固相。因此，薄膜的结构越紧密，其中小孔越少，那么它们就可越完全地完成其屏蔽作用。

钝化剂（ⅡA 类缓蚀剂）浓度过小时不生成完整的保护膜。在这种情况下，腐蚀过程可能发生在金属表面的不大的区域里，这有时会使它遭受很深的破坏。对于某些金属制品（容器等），这种形式的腐蚀是极危险的。因此在某种条件下不在金属表面上生成完整的保护膜的缓蚀剂被称为危险缓蚀剂（参看第 111 页及以下）。

减小介质的侵蚀性的缓蚀剂（B 型）、与第一类型（A 型）缓蚀剂一样，也可以按照它们对腐蚀过程动力学的影响而分类。Ⅰ类（ⅠB）缓蚀剂只抑制腐蚀过程而不使它完全停止（与上述ⅡA 类缓蚀剂相似）；Ⅱ类（ⅡB）缓蚀剂延长了腐蚀过程的感应期。亚硫酸盐可作为Ⅰ类（ⅠB）缓蚀剂的一个例子，它把溶解于水中的氧化合起来从而抑制水溶液中的腐蚀。

与Ⅰ类 A 型缓蚀剂不同，Ⅰ类 B 型缓蚀剂在保护过程中逐渐消耗，因此应该定期地往金属遭受其侵蚀作用的溶液中添加这种缓蚀剂。

Ⅱ类 B 型缓蚀剂一般是防止生成引起金属在该介质中腐蚀的化合物的物质。属于这类缓蚀剂的有阻止碳氢化合物氧化成对一系列金属有极大侵蚀性的有机酸（环烷酸等）这一过程的很多有机物。这类缓蚀剂是典型的氧化过程抑制剂，对它曾经不止一次地从普通化学动力学的观点进行了研究¹⁴。

众所周知，碳氢化合物的氧化是链锁反应。在链的头几节断裂时，依靠游离基根的非活性化作用可以有效地阻止这一反应。

因此，参与阻滞这一反应过程的缓蚀剂自然会逐渐消耗，因而需要往侵蚀介质中添加它以保持必要的缓蚀剂浓度。

定量地評定緩蝕劑作用效率的方法与由它引起的緩蝕性質有极密切的关系。例如,对于ⅠA及ⅠB类緩蝕剂,重要的是指出抑制系数的数值(第9頁)。ⅠA及ⅠB緩蝕剂的重要特性是感应期的延长情况或无緩蝕剂与有緩蝕剂存在时反应的感应期延續時間的比值。

对于鈍化剂,需要确定最宜的浓度和应用这类緩蝕剂有引起局部腐蝕扩大危险的浓度范围。浓度过小时,某些鈍化剂,特别是金属的氧化剂之类的鈍化剂(亚硝酸盐、铬酸盐等),不仅不阻止、而且加速了腐蝕或引起出现特别危险的腐蝕形式——深的点状破坏等。实际上应用的術語“危险緩蝕剂”就是指这一类緩蝕剂。

正如И.Л.罗申費尔德(Розенфельд)⁸指出的那样,“危险緩蝕剂”是主要对阳极过程起作用的物质。他发现,在1升含0.030克/升NaCl与0.070克/升 Na_2SO_4 的电解液中含有30~50毫克 NaNO_2 时,鋼試样的腐蝕深度为无 NaNO_2 的同一电解液中的腐蝕深度的3~4倍大。

为了实际上評定这类緩蝕剂(鈍化剂)在腐蝕过程中的作用,應該比較緩蝕剂在完全浸入侵蝕性介质中的金属表面上的和在金属—电解液—空气的分界面(所謂吃水綫)上的性狀。在绝大多数情况下,吃水綫上的腐蝕进行得最激烈。某些緩蝕剂(例如,磷酸盐)能很好地保护浸于侵蝕性介质中的金属表面,而几乎不阻止或甚至加速了吃水綫处的腐蝕。

緩蝕剂浓度对金属腐蝕速度的影响

鋼在酸中的腐蝕速度与有机緩蝕剂浓度的关系,首先由西維尔茨(Sieverts)与刘格(Lueg)¹⁵系統地加以研究。他們确定了,如果在横座标軸上标以緩蝕剂的浓度值,而在纵座标軸上标以抑制系数值,那么,当溫度不改变时表征上述关系的曲綫(图2)具有吸附等溫綫的形状。如果在纵座标軸上标以腐蝕速度,則曲綫具有翻轉 180° 的吸附等溫綫的形状。

这使得西維尔茨和刘格提出了关于酸中的有机緩蝕剂的吸附作用机理的假定。以后这一假說被很多研究者所贊同。实际上,几乎所有的有机类的及很多无机类的緩蝕剂,当它在酸性及中性介