

腐蚀抑制剂 及其 应用技术

【日】间宫富士雄 著

石油工业出版社

腐蚀抑制剂及其应用技术

〔日〕 间宫富士雄 著

陈允中 王志远 译

陈 振 之 校

石 油 工 业 出 版 社

内 容 提 要

本书介绍腐蚀抑制剂的分类、性能、作用机理。论述了腐蚀抑制剂在石油工业、化学洗涤、水处理、涂料、切削油料、防锈油等方面的应用。最后介绍测试防腐性能的各种实验方法。

本书可供防腐专业人员学习。

责任编辑：汪霞倩 封面设计：丰效渔

腐食抑制剤と応用技術

間宮富士雄 著

横 書 店

昭和52年8月

腐蚀抑制剂及其应用技术

〔日〕 間宮富士雄 著

陈允中 王志远 译

陈振之 校

石油工业出版社出版

(北京安定门外外馆东后街甲35号)

妙峰山印刷厂排版印刷

新华书店北京发行所发行

787×1092毫米 32开本 85/8印张 187千字 印1—2,400

1987年2月北京第1版 1987年2月北京第1次印刷

书号：15037·2642 定价：1.70元

科技新书目：139—215

序 言

现代技术日新月异，昨天的技术今天就未必占主导地位。金属的防锈技术也是如此。由于它的正确使用，才有可能提高设备和金属制品的使用价值。据说在维护设备及其金属制品方面，现在已经被认为是不可缺少的技术。虽然象这样的防锈任务已被正确地理解及实施，但是在实际的施工与操作中，仍还有相当成分不能从旧的观念、习惯中解脱出来。为此，我们回想了一下，迄今的研究报告和文献资料等还都是片断、经过科学整理出的、指导性的书籍几乎没有。

此次出版的《腐蚀抑制剂及其应用技术》一书在这方面进行了彻底的、科学的剖析，以众多的资料为基础把腐蚀抑制剂统一地予以理论解析，进而依据实践经验加以论述，可说是一部综合指导性的书籍。

作者间宫富士雄，作为日本防锈协会所属技术学校的讲师担任着对后进的指导工作，同时作为技术人员还在金属生产部门、生产管理部门专门从事研究金属表面技术、防锈包装，是一个有作为的研究者。迫切希望从事防腐技术工作的人员都来阅读本书。

日本技术士会会长

日本防锈技术协会副会长

田 中 宏

前 言

作为一九七六年度的转助事业，从通商产业省工业技术院接受机械振兴费的资助，由社团法人日本防锈技术协会和社团法人腐蚀防腐协会承担联合调查，并设置腐蚀损失调查委员会在我国进行腐蚀损失的调查，于同年三月发表了调查报告。

在报告中，从依据Uhlig方式的生产和制造来看，随着腐蚀抑制剂的使用，腐蚀对策费在一九七六年度用于锅炉水处理为120.4亿日元，用于冷却水处理为37.6亿日元，用于工艺过程生产方面为3.0亿日元，合计为161亿日元。当然，这还不能确定出腐蚀抑制剂的总需要量，但即使这样，也还可以看出腐蚀抑制剂的需要量相当大。

如果看一下最近腐蚀抑制剂的应用范围，用于化学冲洗、冷却水处理、水处理、锅炉水处理、防锈油、切削液及液压油、挥发性防锈剂和涂料等，从石油工业开始，它的使用范围正在逐渐扩大。以前，就腐蚀抑制剂而言，我国还没有一本集原理、分类、试验法和应用技术为一体的、合适的参考书及指导性书籍，所以从事腐蚀抑制剂工作的诸位都希望能够出版一本这样的书，但终因事务繁忙而迟迟没有完成。

此次由于槇書店吉田全夫先生的合作并提供出版之机会，实现了很早以前的悬念，该是提笔的时候了。

可是才疏学浅的我只能将至今的体会加以总结，不周之

处一定很多，希望今后得到各位前辈的指教逐次加以修订。
此外要说明，本书引用了众多的著作、论文等，在此一并向
这些作者们表示深深的谢意。

间 宫 富 士 雄

一九七七年八月

目 录

第1章 何谓腐蚀抑制剂	1
第2章 腐蚀抑制剂的分类	3
2.1 按化学成分分类	3
(1)无机系列腐蚀抑制剂 (2)有机系列腐蚀抑制剂	
2.2 按作用机理分类	4
(1)阳极型腐蚀抑制剂 (2)阴极型腐蚀抑制剂	
(3)吸附型腐蚀抑制剂 (4)薄膜型腐蚀抑制剂	
2.3 按状态分类	4
(1)油性抑制剂 (2)挥发性抑制剂 (3)水溶性抑制剂	
2.4 按使用抑制剂介质的pH值分类	5
第3章 腐蚀抑制剂的作用机理	6
3.1 无机系列抑制剂的作用机理	6
(1)阳极抑制型钝化剂 (2)阴极去极化型钝化剂	
(3)阴极型抑制剂	
3.2 有机系列抑制剂的作用机理	9
(1)吸附型抑制剂 (2)基于非极性基作用的吸附型抑制剂	
(3)伴有化学反应的抑制剂	
3.3 挥发性抑制剂的作用机理	12
(1)钢铁用抑制剂 (2)铜及铜合金用抑制剂	
参考文献	14
第4章 腐蚀抑制剂各论	15
4.1 有机系列腐蚀抑制剂	15
(1)羧酸 (2)金属皂 (3)磺酸 (4)胺 (5)磷酸酯	

(6)酯 (7)磺酰胺基羧酸 (8)其他

4.2 无机系列腐蚀抑制剂 34

- (1)磷酸盐 (2)铬酸盐 (3)亚硝酸盐 (4)硅酸盐
(5)硼酸盐 (6)碳酸盐 (7)混合抑制剂 (8)非
铬酸盐系列抑制剂

4.3 挥发性腐蚀抑制剂 42

- (1)钢铁用挥发性腐蚀抑制剂 (2)铜及铜合金用挥发性
腐蚀抑制剂

4.4 非水溶剂介质里的腐蚀抑制剂 54

参考文献 60

第5章 腐蚀抑制剂的应用技术 63

5.1 石油工业 63

- (1)油井用腐蚀抑制剂 (2)储罐用腐蚀抑制剂 (3)油
轮(罐车)用腐蚀抑制剂 (4)常压蒸馏装置的防腐

5.2 化学洗涤 75

- (1)装置酸洗用腐蚀抑制剂 (2)酸浸用腐蚀抑制剂

5.3 冷却水处理 86

- (1)一次冷却水系统的故障及对策 (2)开式循环冷却水
系统的故障及其对策 (3)闭式循环冷却水系统的故
障及其对策 (4)防冻液(阻冻液) (5)散热器用
防腐剂

5.4 用水处理 127

- (1)红水的原因及其防治措施 (2)给水用防锈剂

5.5 锅炉水处理 143

- (1)锅炉给水的预处理 (2)锅炉内处理 (3)清炉剂

5.6 防锈油 164

- (1)防锈油的种类 (2)防锈油的作用机理 (3)防锈油
的氧化污点现象

5.7 切削油剂与液压油 183

- (1)切削油剂的种类 (2)实验室的化学实验 (3)液压

油	
5.8 挥发性防锈剂	194
(1) 挥发性防锈剂的分类 (2) 挥发性防锈剂的使用方法	
5.9 涂料	206
(1) 铅系颜料的抑制作用 (2) 金属皂的抑制作用 (3) 接触对的电位分布和抑制作用	
5.10 其它	214
(1) 由酸性溶液引起的腐蚀抑制 (2) 由碱性溶液引起的腐蚀抑制 (3) 由中性溶液引起的腐蚀抑制 (4) 由醇及其化合物引起的腐蚀抑制	
参考文献	220
第6章 腐蚀抑制剂的试验方法	223
6.1 油性系列抑制剂的试验方法	223
(1) 湿润试验 (JIS Z 0236) (2) 盐水喷雾试验 (JIS Z 2371, 0236) (3) 加速风化试验 (JIS Z 0236) (4) 储存贮藏试验 (JIS Z 0231) (5) 包装存储试验 (JIS Z 0236) (6) 盐水浸渍试验 (JIS Z 0236) (7) 水置换性试验 (JIS Z 0236) (8) 酸中和性试验 (JIS Z 0236) (9) 指纹消除性试验 (JIS Z 0236) (10) 处理防腐性能试验 (JIS Z 0236) (11) 静水下滴试验 (JIS Z 0236) (12) 室外暴露试验 (MIL-C-16173B, MIL-C-11796A, JIS Z 0237) (13) 腐蚀试验 (14) 接触角测定试验	
6.2 水溶性抑制剂的试验方法	236
(1) 冷却水防蚀剂的评价方法 (2) 内燃机用防蚀剂的评价方法	
6.3 挥发性抑制剂试验方法	249
(1) 挥发性防锈剂粉末的防锈试验 (2) 挥发性防锈纸的防锈试验 (3) 挥发性防锈剂粉末的VIA试验 (4) 挥发性防锈纸的VIA试验 (5) 挥发性防锈剂粉	

末排气后的VIA试验 (6)挥发性防锈纸排气后的
VIA试验 (7)挥发性防锈剂粉末与铜的共存性试验
(8)挥发性防锈纸与铜的共存性试验 (9)挥发性防
锈剂粉末的接触腐蚀性试验 (10)挥发性防锈纸的接
触腐蚀性试验 (11)挥发性防锈油的气相防锈性能试
验 (JIS Z 0236)

参考文献	258
参考文献及资料	259
附录 非法定单位与法定单位换算系数表	263

第 1 章 何谓腐蚀抑制剂

按JIS Z 0103防锈术语规定：腐蚀抑制剂是具有抑制金属生锈或腐蚀性质的无机物和有机物化学药品的总称。

某种有机物质有效地吸附在金属表面，往往使金属表面的电化学反应受到很大的影响。根据它的作用机理可分为两类，即一类是控制表面阳极反应；一类是控制阴极反应。无论哪一种都会获得降低腐蚀电流的效果。

为了使这种控制取得最实用的效果，就要用使铁等金属表面清洁的酸洗。

尽管硫酸和盐酸会激烈地腐蚀铁，可是由于在里面添加了适当的腐蚀抑制剂，就可以控制铁的溶解，达到符合要求的程度。用于此种目的的化合物是具有强烈吸附金属表面性质的胺类、含硫化合物等，并按金属对象和酸的种类之不同而具有独特的性质。因为存在这种独特性就提出了种种有趣的理论。关于这些理论将在以后叙述，这里仅限于对电化学作一般的说明。

虽说是存在控制阳极反应型和控制阴极反应型抑制剂，我们知道这种仅吸附在阳极部分或仅吸附在阴极部分的物质实际上是很少见的。

假如吸附整个表面，那么阳极反应和阴极反应，只能程度不同地同时被加以控制。因此，添加腐蚀抑制剂以后，极化曲线的变化如图1所示。其结果，表面腐蚀电位不怎么变化，但是腐蚀电流却显著地下降了，锈蚀有效地被抑制。这

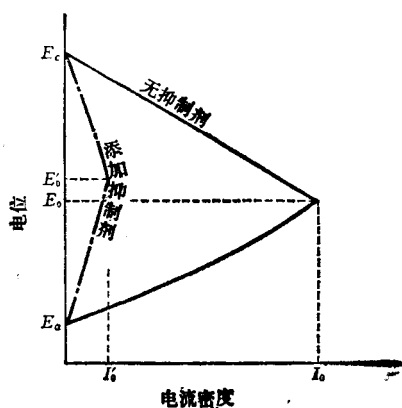


图1 抑制剂作用

就是所谓腐蚀抑制作用。

腐蚀抑制剂的作用还不仅仅这些，它们作为金属溶解控制剂也有颇多的使用价值。亦即，化学研磨、电解研磨、电镀和电解精制中的阳极溶解、腐蚀等等，在这些伴有金属溶解的工业里或是为了抑制过量的溶解，或是为了

了控制局部侵蚀而使其溶解均匀，腐蚀抑制剂都是重要的。另外，电镀工业中的流平剂，从本来的意义讲不属于腐蚀抑制剂的范围，但是它的作用机理（吸附）却同腐蚀抑制剂的作用机理相类似。具有流平性作用的物质同时也有金属腐蚀抑制剂的效果，这种情况是屡见不鲜。因此，由于研究腐蚀抑制剂的作用机理，从而可以获得为全面开发研究腐蚀抑制剂而需要的基本知识，所以非常重要。

最近，虽然非水溶性介质中的腐蚀抑制剂也成为 一个话题，可是有关它的腐蚀机理尚未搞清。但是作为有机合成医药工业、食品工业、发酵工业、油脂化学工业、染料及墨水工业、印刷工业等方面的储藏容器、制造机械及精制器械等等的防腐对策却是一个重要的问题，乃是今后研究的课题。

第2章 腐蚀抑制剂的分类

腐蚀抑制剂采用相当多种类的化合物，但不外是有机物或无机物。历来都是把抑制剂分为无机系列和有机系列。无机系列抑制剂多用于以氧为腐蚀性物质的腐蚀环境，有机系列抑制剂经常用于酸性的腐蚀环境中。这是由于对抑制剂在两种腐蚀环境里的作用加以区分得出的结果。

可是也有象苯甲酸盐那样的在氧系统腐蚀环境里可以有效使用的有机系列抑制剂，也有象碘化物那样的在酸性环境里可以有效使用的无机系列抑制剂。另外，最近由于废水法规的建立，铬酸盐和磷酸盐有难于使用的倾向，所以就出现了使用象磷酸盐那样有机物的趋势。如此，所谓无机系列和有机系列的简单分类就变得不如以往来得方便。以下试就腐蚀抑制剂的分类加以说明。

2.1 按化学成分分类

(1) 无机系列腐蚀抑制剂

此种腐蚀抑制剂主要是使金属表面产生化学变化，引起所谓钝化作用。作为这一类抑制剂的典型代表有聚磷酸盐、硅酸盐、铬酸盐、亚硝酸盐、硼酸盐、亚砷酸盐等等。

(2) 有机系列腐蚀抑制剂

此种腐蚀抑制剂以物理或化学作用吸附于金属表面，阻碍腐蚀性物质与金属表面接触。作为这类抑制剂的典型代表有含氧有机化合物、含氮有机化合物、含硫有机化合物、炔属化合物等等。

2.2 按作用机理分类

(1) 阳极型腐蚀抑制剂

根据腐蚀的电化学理论，为了减慢腐蚀速度可以减慢阳极反应或阴极反应的任一个反应速度。其中，由于优先抑制阳极反应而达到控制腐蚀的物质就是阳极型腐蚀抑制剂，其作用机理也比已经考虑过的表面直接氧化作用还要复杂，因为它的作用机理起因于金属的钝化现象，所以阳极型腐蚀抑制剂也称钝化剂。

(2) 阴极型腐蚀抑制剂

阴极型腐蚀抑制剂是一种在腐蚀环境里由于抑制了阴极反应而减少了腐蚀的物质。阳极型抑制剂易于产生钝化作用，相对而言，阴极型腐蚀抑制剂主要是在金属的活性范围内起着抑制腐蚀反应的作用。

(3) 吸附型腐蚀抑制剂

因为此种类型的腐蚀抑制剂吸附于金属表面，并使金属表面的状态发生变化，从而取得抑制腐蚀的效果，所以这是一种界面活性剂。界面活性剂以含有负电性较大的O、N、S、P等元素的极性基为主，并依靠由C、H组成的非极性基构成。前者属亲水性的，使抑制剂吸附于金属；后者属疏水性的，烃基 C_nH_{2n+1} （用R表示）就是一例。

(4) 薄膜型腐蚀抑制剂

这种类型的抑制剂是在抑制剂之间或是在同腐蚀环境下的其他物质，例如分离出的金属离子反应，从而在金属表面上沉淀形成一密实的薄膜。这类抑制剂包括无机系列及有机系列两类。

2.3 按状态分类

(1) 油溶性抑制剂

油溶性抑制剂，一般都知道它是防锈油的添加剂，其大部分属于有机系列。它添加在防锈油和润滑油等油里使用，其作用机理一般认为是在金属和油的界面处，因极性作用，抑制剂分子吸附在金属表面上，从而把金属从腐蚀环境里隔离出来。

(2) 挥发性抑制剂

所谓挥发性抑制剂当然指的是在常温下就能变成气体的金属抑制剂。因此，要是固体就必须具有升华性，即使是液体也必须具有某种程度以上的蒸气分压。根据是否具有这种特性来同其他水溶性抑制剂相区别。挥发性抑制剂在美国称之为挥发减蚀剂(Volatile Corrosion Inhibitor)，在英国称之为气相腐蚀抑制剂(Vapour Rust Inhibitor)。

(3) 水溶性抑制剂

水溶性抑制剂常作为冷却剂使用，以铸铁、钢、铜、铜合金、铝合金以及这些表面处理材料为对象，对气蚀、空隙腐蚀、异种金属接触腐蚀等等具有防蚀性能及长久的效用。而且，无机系列和有机系列抑制剂两者均有使用。

2.4 按使用抑制剂介质的pH值分类

使用抑制剂的腐蚀情况，除氧化环境（多是近于中性的水溶液）和酸性环境、碱性环境外，还包括有石油等的非水溶性介质的腐蚀环境等等。此时因为需要溶解性，故多采用有机系列的腐蚀抑制剂。另外，用于抑制接触密闭空气的金属腐蚀，其所用的挥发性抑制剂在形式上也多属有机化合物。

第3章 腐蚀抑制剂的作用机理

3.1 无机系列抑制剂的作用机理

(1) 阳极抑制型钝化剂

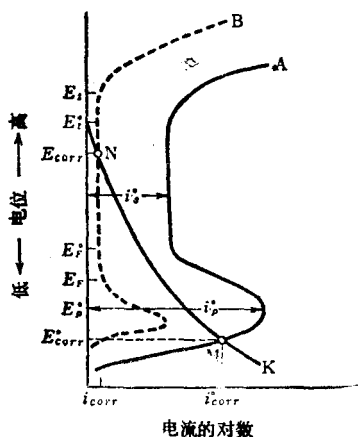


图 2 阳极抑制型钝化剂的作用原理图

对于呈现钝化现象金属的阳极反应和阴极反应的电位与电流的关系，亦即极化曲线如图 2 所示。图中曲线A是难以钝化的腐蚀系统的阳极极化曲线，曲线K为这个系统的阴极极化曲线。正在腐蚀的金属，因阳极电流同阴极电流相等，所以两条极化曲线的交点M表示金属的腐蚀状态。这个交点的电位则为腐蚀电位，对应

这个电位的电流称为腐蚀电流。

溶液中，溶解了的阳极抑制型钝化剂虽然几乎不波及对阴极极化曲线的影响，但是对阳极极化曲线却促使其发生优异的变化。这是因为由于氧化性离子或溶解氧的吸附，或是由于表面氧化作用形成了薄膜，从而抑制了阳极反应的缘故。结果是临界钝化电流 i_p （钝化必须的电流）以及钝态的溶解电流 i_r 要减小，换言之，钝化电位 E_p （或Flade电位 E_F ）

向着低电位移动，而且过钝态电位 E_1 （或钝态薄膜的破坏电位）已经向高电位移动。

对于难以钝化的腐蚀系统，在阳极极化曲线A上，因为 i_p 同 i_c 很大， E_F 在高电位， E_1 在低电位，所以钝态电位区域（ $E_F \sim E_1$ ）自然要狭窄一些。如果在这个区域里添加抑制剂，那么因为曲线A将变化到曲线B， i_p 和 i_c 也要变小。 $E_F \sim E_1$ 的电位区域就要扩大。因此，由于添加了抑制剂，阳极极化曲线同阴极极化曲线的交点就从M点变化至N点，金属则处于钝态，降低了腐蚀速度。

（2）阴极去极化型钝化剂

阴极去极化型抑制剂虽然几乎不影响阳极反应速度，但是由于阴极极化现象减少（这种现象称为去极化）就把整个系统电位移向较钝化电位还要高的方向。使用阴极去极化型抑制剂，其极化曲线如图3所示。

阳极极化曲线在抑制剂添加后也没什么变化，但阴极极化曲线却从 K^0 变化至K。阴极极化曲线表明钝化剂还原反应的特性，这种抑制剂就像能够反应的离子，具有高的氧化还原电位（氧化能力大），极化曲线的梯度是和缓的（容易还原）。假如由于抑制剂还原作用而产生的阴极电流比钝化所需电流大，那么，阳极极化曲线同阴极极化曲线因为要交于钝化区域，所以金属钝化，腐蚀速度便减小。

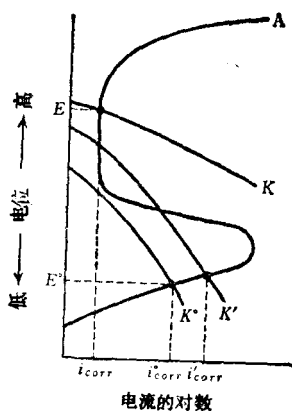


图 3 阴极去极化型钝化剂作用原理图